

## ICI 法によるヘリウム原子の励起状態

(京大院工) 土方 優, 中嶋 浩之, 中辻 博

### 1. 緒言

多電子系の Schrödinger 方程式は解くことができないとされていたが、2000 年に中辻により、Schrödinger 方程式を解く一般的な方法として Iterative Complement Interaction (ICI)法が提案され[1]、scaled Schrödinger 方程式[2,3]にもとづいた ICI 法によって Schrödinger 方程式を正確に解くことが可能となった。ICI 法は一般的な方法であり、基底状態への適用だけでなく励起状態への適用も可能である。今まで、ICI 法では基底状態については多くの成果が得られているが、励起状態についてはあまり適用されていなかった。そこで、今回は多電子系の一番簡単な例としてヘリウムを取り上げ、基底状態と多くの励起状態について ICI 法を用いて計算した。さらに、本研究で用いた Schrödinger 方程式の解と実験値との差を理解するため、核の動きの効果についても考察した。

### 2. 方法

ICI 法では、scaled Schrödinger 方程式を導入して以下のような式に従って繰り返すことで波動関数を自動的に生成し、Schrödinger 方程式の解に収束していく。

$$\psi_{n+1} = [1 + C_n g(H - E_n)] \psi_n \quad (C_n : \text{変分パラメータ}, g : \text{scaled 関数})$$

実際には収束を速くするために free ICI 法を用いて計算を行う。初期関数として用いるのは励起状態を含めたはば広い、以下のような関数を用いることで励起状態の波動関数も同時に求めることができる。

$$\psi_0 = \sum_m e^{-\alpha_1 r_1} e^{-\alpha_m r_2} \quad \alpha_1 = 2.0, \quad \alpha_m = \frac{Z - \sigma_{He}}{m} \quad (m \neq 1) \quad (\text{遮蔽定数} : \sigma_{He} = 0.3125)$$

$$\text{singlet: } 1 \leq m \leq 16 \quad \text{triplet: } 2 \leq m \leq 16$$

さらに、S 対称以外の対称性については  $Y_{L,M}^{l,s}$  (solid spherical harmonics)を用いることで任意の対称性を計算できる。g 関数については以下のような形を用いた。

$$g = 1 + r_1 + r_2 + r_{12}$$

### 3. 結果

Tableでヘリウムの一重項・三重項励起エネルギーの理論値と実験値[4,5]を比較した。理論値は実験値と少数第 4 位まで一致しており 16<sup>3</sup>Sから 20<sup>1</sup>Sまでも正確な値が求められていると考えられるので実験値の予測とした。ICI法によって得られる結果はSchrödinger方程式の正確な解であるはずだが、 $\Delta = |\text{[励起エネルギーの理論値]} - \text{[実験値]}|$ とすると、 $|\Delta| < 10^{-4}$ ではあるが $\Delta \neq 0$ である。通常の量子化学計算では初期関数の選択などによる数値的誤差を生じてしまうために $\Delta \neq 0$ となる。しかしICI法によって得られる値は正確なSEの解であり、 $\Delta$ は誤差ではなく、もとのSchrödinger方程式に含まれていない物理的意味を反映した結果である。そこで、この物理的要因として核の動きの効果や相対論効果について検討した。詳しくは当日発表する。

Table ヘリウムの S 対称の一重項・三重項励起状態の理論値と実験値との比較

State	Schrödinger 方程式の解	理論の 励起エネルギー	実験の 励起エネルギー	
1 <sup>1</sup> S	-2.90372434			
2 <sup>3</sup> S	-2.17522938	<b>0.7283</b> 9510	<b>0.7283</b> 5741	<b>0.0000</b> 3769
2 <sup>1</sup> S	-2.14597404	<b>0.7576</b> 4643	<b>0.7576</b> 1576	<b>0.0000</b> 3067
3 <sup>3</sup> S	-2.06868907	<b>0.8349</b> 2081	<b>0.8348</b> 8825	<b>0.0000</b> 3256
3 <sup>1</sup> S	-2.06127199	<b>0.8423</b> 3687	<b>0.8423</b> 0614	<b>0.0000</b> 3073
4 <sup>3</sup> S	-2.03651208	<b>0.8670</b> 9338	<b>0.8670</b> 6244	<b>0.0000</b> 3094
4 <sup>1</sup> S	-2.03358672	<b>0.8700</b> 1835	<b>0.8699</b> 8816	<b>0.0000</b> 3019
5 <sup>3</sup> S	-2.02261887	<b>0.8809</b> 8469	<b>0.8809</b> 5416	<b>0.0000</b> 3053
5 <sup>1</sup> S	-2.02117685	<b>0.8824</b> 2651	<b>0.8823</b> 9641	<b>0.0000</b> 3010
6 <sup>3</sup> S	-2.01537745	<b>0.8882</b> 2512	<b>0.8881</b> 9482	<b>0.0000</b> 3030
6 <sup>1</sup> S	-2.01456310	<b>0.8890</b> 3936	<b>0.8890</b> 0935	<b>0.0000</b> 3001
7 <sup>3</sup> S	-2.01112992	<b>0.8924</b> 7207	<b>0.8924</b> 4187	<b>0.0000</b> 3020
7 <sup>1</sup> S	-2.01062578	<b>0.8929</b> 7614	<b>0.8929</b> 4621	<b>0.0000</b> 2993
8 <sup>3</sup> S	-2.00842712	<b>0.8951</b> 7449	<b>0.8951</b> 4409	<b>0.0000</b> 3040
8 <sup>1</sup> S	-2.00809362	<b>0.8955</b> 0795	<b>0.8954</b> 7880	<b>0.0000</b> 2915
9 <sup>3</sup> S	-2.00660152	<b>0.8969</b> 9985	<b>0.8969</b> 6945	<b>0.0000</b> 3040
9 <sup>1</sup> S	-2.00636955	<b>0.8972</b> 3178	<b>0.8972</b> 0155	<b>0.0000</b> 3023
10 <sup>3</sup> S	-2.00531079	<b>0.8982</b> 9039	<b>0.8982</b> 5999	<b>0.0000</b> 3041
10 <sup>1</sup> S	-2.00514299	<b>0.8984</b> 5817	<b>0.8984</b> 2807	<b>0.0000</b> 3010
11 <sup>3</sup> S	-2.00436470	<b>0.8992</b> 3636	<b>0.8992</b> 0593	<b>0.0000</b> 3043
11 <sup>1</sup> S	-2.00423942	<b>0.8993</b> 6163	<b>0.8993</b> 3146	<b>0.0000</b> 3017
12 <sup>3</sup> S	-2.00365063	<b>0.8999</b> 5034	<b>0.8999</b> 1959	<b>0.0000</b> 3075
12 <sup>1</sup> S	-2.00355462	<b>0.9000</b> 4632	<b>0.9000</b> 1600	<b>0.0000</b> 3032
13 <sup>3</sup> S	-2.00309847	<b>0.9005</b> 0242	<b>0.9004</b> 7195	<b>0.0000</b> 3047
13 <sup>1</sup> S	-2.00302329	<b>0.9005</b> 7759	<b>0.9005</b> 4773	<b>0.0000</b> 2986
14 <sup>3</sup> S	-2.00266273	<b>0.9009</b> 3810	<b>0.9009</b> 0763	<b>0.0000</b> 3047
14 <sup>1</sup> S	-2.00260276	<b>0.9009</b> 9806	<b>0.9009</b> 6823	<b>0.0000</b> 2983
15 <sup>3</sup> S	-2.00231284	<b>0.9012</b> 8794	<b>0.9012</b> 5733	<b>0.0000</b> 3061
15 <sup>1</sup> S	-2.00226424	<b>0.9013</b> 3653	<b>0.9013</b> 0667	<b>0.0000</b> 2986
16 <sup>3</sup> S	-2.00202764	0.72839510	0.9016----	
16 <sup>1</sup> S	-2.00198771	0.75764643	0.9016----	
17 <sup>3</sup> S	-2.00179212	0.83492081	0.9018----	
17 <sup>1</sup> S	-2.00175892	0.84233687	0.9018----	
18 <sup>3</sup> S	-2.00159538	0.86709338	0.9020----	
18 <sup>1</sup> S	-2.00156746	0.87001835	0.9020----	
19 <sup>3</sup> S	-2.00142934	0.88098469	0.9022----	
19 <sup>1</sup> S	-2.00140565	0.88242651	0.9022----	
20 <sup>3</sup> S	-2.00128792	0.88822512	0.9023----	
20 <sup>1</sup> S	-2.00126764	0.88903936	0.9023----	

Ref.

- [1] H. Nakatsuji, *J. Chem. Phys.* **113**, 2949 (2000)  
[2] H. Nakatsuji, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 030403 (2004)  
[3] H. Nakatsuji, *Phys. Rev. A* **72**, 062110 (2005)  
[4] W. C. Martin, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **34**, 1559 (2005)  
[5] W. C. Martin, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **2**, 257 (1973)