

ICI 法による水素分子イオンに対するディラック方程式の解析解

(京大院・工) 石川 敦之、中嶋 浩之、中辻 博

【序】 Schrödinger 方程式は、量子化学における最も基礎的な方程式であるにもかかわらず、多電子系に対するその一般的な解法は現在までに確立されていなかった。しかし、近年中辻によって ICI 法 (Iterative complement interaction) と scaled Schrödinger 方程式 (SSE) が提案され、その後の多くの計算によりこの方法が Schrödinger 方程式に対する正確な解を与える、一般的な解法であることが確認された[1,2,3]。この方法は Dirac 方程式及び Dirac-Coulomb 方程式に対しても適用可能であることが示され、水素及びヘリウム等電子系に対しての応用がすでに報告されている[4]。しかしながら、相対論的 ICI 法の分子への応用はまだなされていない。

そこで、本研究では、相対論的 ICI 法の分子への応用として H_2^+ に関する計算を行なった。水素分子イオン (H_2^+) は化学結合を持つ最も簡単な系であり、この系に対する研究から化学結合の様々な性質が示唆される。このような点から、数多くの研究が H_2^+ に対して行なわれている。今回は、そのような効果の一例として外部磁場の存在下の計算も行なった。

【理論】 正確な波動関数を多電子系においては得ることは非常に困難であると言われてきた。唯一、正確な波動関数を構築する方法とされている Full-CI 法は電子数が多くなると含まれる変数の数が多すぎるため、事実上計算は不可能である。また、電子相関を陽に取り込んだ波動関数は非常に精密な結果を与えるが、その波動関数を構築する一般論は得られておらず、研究者の直感に基づくものが多いといった問題が存在する。中辻によって提案された ICI 法は、これらの方法とは異なり、シンプルかつ非常に応用性の広いものである。

ただし、ICI 法では Hamiltonian の n 乗の期待値を計算する必要がある。この積分は正確な波動関数を用いない限り $n \geq 3$ の場合発散する、ということが知られている。この問題を解決するため、Schrödinger 方程式と等価な scaled Schrödinger 方程式 (SSE) が中辻により考案された。この SSE と連結させることにより、ICI 法の計算は可能となった。

ICI 法においては、ある初期関数に Hamiltonian を作用させることで試行関数を構築する。したがって、試行関数は次のような漸化式で定義することができる。

$$\psi_{n+1} = \psi_n + Cg(\hat{H}\psi_n - E\psi_n)$$

ここで、 g は SSE におけるスケール関数であり、一般的には電子座標の関数である。また、 C は変分パラメーターであり変分原理により決定される。このようにして構築された波動関数は、そのシンプルな構築法にもかかわらず、非常に精密なエネルギーを与えることが示されている。以上のような手法は、相対論的量子力学における基礎方程式である Dirac 方程式や Dirac-Coulomb 方程式にも大きな変更なく応用可能である。

今回対象とした分子である H_2^+ の Dirac 方程式は、過去様々な方法で計算されている。しかしながら、相対論における計算に付随する変分崩壊の問題から、数値的解法を用い

たり、摂動法を用いたりする必要がある。そのため、真に変分的、すなわち、結果が必ず正確なエネルギーの上限となっている、という計算は少ないのが実情である。我々の今回の計算では、Inverse Hamiltonianを用いることにより変分崩壊を回避した[4,5]。

【結果】 表 1,2 に、ICI法により計算した非相対論及び相対論における H_2^+ のエネルギーを示す。また、外部磁場下の H_2^+ についても非相対論的な計算を行なった(表 3)。

表 1 H_2^+ のエネルギー (非相対論)

Iteration	次元	Energy(a.u.)
0	1	-1.079384965831
1	4	-1.100681090164
2	13	-1.102623480966
3	26	-1.102634208390
4	43	-1.102634214492
5	64	-1.102634214495
6	89	-1.102634214495
Ref.[6]		-1.102634214495

表 2 H_2^+ のエネルギー (相対論)

Iteration	次元	Energy(a.u.)
0	4	-0.8904323333
1	11	-1.0729065793
2	47	-1.1012146885
3	95	-1.1024171654
4	159	-1.1025834864
5	239	-1.1026210725
6	335	-1.1026328936
7	447	-1.1026369886
8	575	-1.1026388098
9	719	-1.1026397350
10	879	-1.1026402566
11	1055	-1.1026405775
12	1247	-1.1026407890
13	1455	-1.1026409367
14	1679	-1.1026410443
Ref.[7]		-1.1026415810

表 3 磁場下の H_2^+ のエネルギー (非相対論)

B (G)	R(a.u.)	E_T (a.u.)	Ref.
10^9	1.924	-0.575359	-0.5736 [8]
10^{10}	1.246	0.545151	0.54655 [8]
10^{11}	0.593	17.52143	17.5214 [8]
10^{12}	0.283	204.2016	204.1947 [9]
10^{13}	0.147	2115.148	2109.783 [9]

R:核間距離、 E_T :全エネルギー 磁場は分子軸と平行。ここで、RはRef.の値を用いた。

非相対論においては非常に早い収束が得られることがわかる。相対論においても、非常に精密な結果が得られている。また、弱磁場下においては磁場が存在しない場合の波動関数と同じものを初期関数に用いたにもかかわらず、文献よりも良いエネルギーが得られている。これは、ICI法が外部磁場の存在を全く問題にしないことを示している。

このように、ICI法は原子・分子における Schrödinger 方程式及び Dirac 方程式の一般的解法となることが示された。今後はより電子数の多い系に対して計算を行ない、その応用性を広げていくことが期待される。

- [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] H. Nakatsuji, H. Nakashima, *Phys. Rev. Lett.*, **95**, 050407, (2005). [5] R. N. Hill, C. Krauthauser, *Phys. Rev. Lett.*, **72**, 2151, (1994). [6] G. Hunter, B. F. Gray, H. O. Pritchard, *J. Chem. Phys.*, **45**, 3806, (1966). [7] O. Kullie, D. Kolb, *Eur. Phys. J. D*, **17**, **167**, (2001). [8] U. Wille, *Phys. Rev. A*, **38**, 3210, (1988). [9] A. V. Turbiner, J. C. Lopez Vieyra, *Phys. Rev. A*, **68**, 012504, (2003)