

## 指数積分関数 $Ei(-s)$ を基底関数に用いた Free ICI 法による計算

(京大院工) ○黒川 悠索, 中嶋 浩之, 中辻 博

### 【緒言】

Dirac が 1929 年の論文<sup>1</sup>で述べているように、シュレーディンガー方程式(S.E.)は化学を律する方程式であるが、その複雑さから(特殊な系をのぞき)正確に解くことは出来なかった。そのため多くの研究者達によって S.E. を解く試みが行われてきた。例えば、ヘリウム原子の波動関数を求める試みは 1927 年の Hylleraas<sup>2</sup> に始まり、Kinoshita<sup>3</sup>、Pekeris<sup>4</sup> などによって行われており、Hylleraas 座標  $s \equiv r_1 + r_2$ ,  $t \equiv r_1 - r_2$ ,  $u \equiv r_{12}$  を用いて次のような関数型が提案されている。

$$\psi_{\text{Hylleraas}} = \sum C_{l,m,n} \exp(-\alpha s) s^l t^m u^n, \quad \psi_{\text{Kinoshita}} = \sum C_{l,m,n} \exp(-\alpha s) s^l (u/s)^m (t/s)^n,$$

$$\psi_{\text{Pekeris}} = \sum C_{l,m,n} \exp(-\alpha s) s^l t^m u^n + C'_{l,m,n} \exp(-\alpha s) \ln(s) s^l t^m u^n$$

これまでは C. Schwartz<sup>5</sup> による Pekeris 型の関数( $\ln(s)$ を含む関数)を用いたものが世界で最も低い変分エネルギーを与えていた。現在、世界で最良の変分エネルギーを与える波動関数は Pekeris 型を拡張したものである<sup>6</sup>。

近年中辻によって Free ICI 法が考案され<sup>7</sup>、S.E. を一般的に正確に解く方法が考案された。我々は Free ICI 法をヘリウム原子、水素分子、ヘリウム水素イオンなどに適応し、この方法が有用であることを示してきた<sup>8</sup>。Free ICI 法では初期関数と”g 関数”を与えると自動的に波動関数が生成される。この初期関数として次式で定義される指数積分関数  $Ei(-s)$

$$Ei(-s) \equiv -\int_s^\infty \frac{\exp(-t)}{t} dt$$

を用いて基底状態のヘリウム原子に適用すると、速い収束が得られたので報告する。

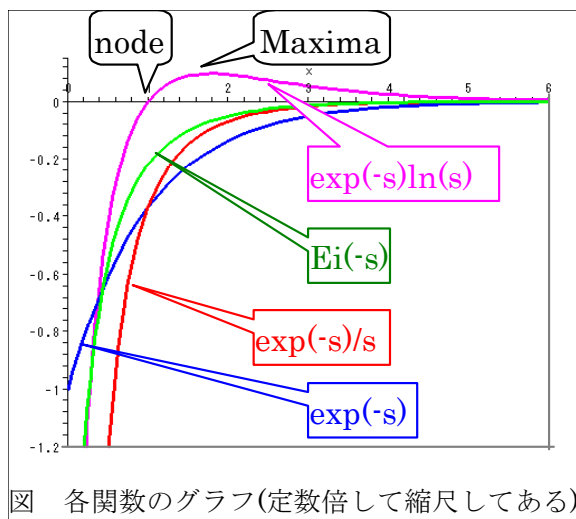
### 【スケールドシュレーディンガー方程式及び Free ICI 法】

スケールドシュレーディンガー方程式は  $g(H-E)\psi=0$  と表され、S.E. と等価な基礎方程式である。ここで g 関数はポテンシャルの発散点を除いて常に正の値をとり、ハミルトニアン H 中のポテンシャル部分の発散をなくすようにとると良い。本研究では  $g=1+\frac{s^2-t^2}{s}+u$  とした。

Free ICI 法は繰り返し法によって正確な波動関数を得る方法であり、Simplest ICI 法を拡張したものである。Simplest ICI 波動関数は任意な初期関数  $\psi_0$  と上で定義した g 関数を用いて、 $\psi_{n+1} = [1 + C_n g(H - E_n)] \psi_n$  と定義される。Free ICI 法ではこれを展開して M 個の線形独立な基底関数が現れたとして、その関数系を  $\{\phi_i | i=1 \dots M\}$  とし、その線形結合をとった、 $\Psi_{n+1} = \sum_i^M C_i \phi_i$  で  $\Psi_{n+1}$  を定義する。この操作を繰り返し行い、収束した時その  $\Psi$  は S.E. の正確な解になる。係数  $C_i$  は変分法に決定する。

### 【指数積分関数 $Ei(-s)$ について】

定義より  $Ei(-\alpha s)$  関数を s で微分すると Kinoshita 型の関数  $\exp(-\alpha s)/s$  となる(定数倍は省略した。以下同じ)。つまり初期関数に  $Ei$  を用いて ICI の繰り返し計算を行うと Kinoshita 型の関数が



自動的に生成される。この他にも、これまで使われてきた  $\exp(-\alpha s)s^l$  という関数も生成されるため、初期関数に  $\exp(-\alpha s)$  を用いたときよりも関数空間が広くとれる。一方  $s \rightarrow 0$  の極限では  $Ei(-\alpha s) \rightarrow -\infty$  と発散するため、*cusp* 条件は満たされない(ただし全空間での積分値は存在する)。図に示したように、 $Ei(-s)$  は、 $s \rightarrow 0$  では Pekeris 型の関数  $\exp(-s)\ln(s)$  と同様の挙動を示し、 $s \rightarrow \infty$  では Kinoshita 型の関数  $\exp(-s)/s$  と同様の挙動を示す。Bessel の公式より

$$Ei(-s) = \gamma + \ln(s) - \exp(-s) \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n!} \left( \sum_{r=1}^n \frac{1}{r} \right) s^n \quad \text{と}$$

書ける。Free ICI 法では繰り返しが進むにつれて  $s$  のべきが掛けられた関数が生成されていくため無限回の繰り返しを行えば  $Ei(-s)$  を用いた場合でも Pekeris 型と同様の波動関数が得られる。しかし  $Ei$  関数一つでは Pekeris 型とは異なり  $s=1$  で *node* を持たず、又極大値も持たない。

### 【結果】

表にヘリウム原子について、初期関数を  $\psi_0 = Ei(-\alpha s)$  とした場合 ( $\alpha=1.7$ ) と、比較のため  $\psi_0 = \exp(-\alpha s)$  とした場合の全エネルギーを示した。これまで広く用いられてきた  $\exp$  型よりも  $Ei$  を用いた方が少ない基底関数でより速く収束していることがわかる。

発表当日は、得られた波動関数の詳細や、別の初期関数を用いて収束を速めた計算結果などについても報告する予定である。

表. Free ICI 法による基底状態におけるヘリウム原子のエネルギー (a. u.)

$n^a$	$M^b$	$E$	$\psi_0 = Ei(-\alpha s)$	$n^a$	$M^b$	$\alpha^c$	$E$	$\psi_0 = \exp(-\alpha s)$
0	1	-2.231 315 943 397 586 805		0	1	1.688	-2.847 656 250 000	
1	7	-2.899 052 601 323 980 794		1	5	1.701	-2.901 437 778 880	
2	22	-2.903 129 277 362 870 662		2	23	1.732	-2.903 660 452 300	
3	61	-2.903 723 503 525 529 823		3	59	1.776	-2.903 721 084 710	
4	111	-2.903 724 355 413 880 203		4	121	1.836	-2.903 724 049 180	
5	188	-2.903 724 376 448 160 729		5	216	1.920	-2.903 724 324 470	
6	310	-2.903 724 377 017 207 091		6	351	1.995	-2.903 724 364 039	
7	505	-2.903 724 377 033 616 200		7	533	2.083	-2.903 724 373 597	
8	697	-2.903 724 377 034 104 536		8	769	2.163	-2.903 724 375 907	
	Exact	-2.903 724 377 034 119 598			Exact		-2.903 724 377 034	

a: Free ICI の繰り返しの回数, b: 生成された基底関数の数, c: 最適な軌道指数

(参考文献) 1. P. A. M. Dirac, Proc. R. Soc. London, Ser. A **123**, 714 (1929), 2. E. A. Hylleraas, Z. Phys. **54**, 347 (1929), 3. T. Kinoshita, Phys. Rev. **105**, 1490 (1957), 4. K. Frankowski and C. L. Pekeris, Phys. Rev. **146**, 46 (1966), 5. C. Schwartz, Int. J. Mod. Phys. E, **15**, 877, (2006), 6. 中嶋浩之、石川敦之、中辻博、分子構造総合討論会2006 ポスター発表3P046, 7. H. Nakatsuji, Phys. Rev. Lett., **93**, 030403 (2004), H. Nakatsuji, Phys. Rev. A **72**, 062110 (2005), 8. Y. Kurokawa, H. Nakashima, and H. Nakatsuji, Phys. Rev. A, **72**, 062502 (2005)