

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 28 年 10 月 14 日現在

機関番号：94309

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2014～2015

課題番号：26810014

研究課題名(和文)原子・分子を構成する粒子の近接極限と無限遠極限におけるシュレーディンガー解の追究

研究課題名(英文)Theoretical study on the solutions of the Schrodinger equation of atoms and molecules in the coalescence and asymptotic regions.

研究代表者

黒川 悠索 (Kurokawa, Yusaku)

特定非営利活動法人量子化学研究協会・研究所・研究員

研究者番号：30590731

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、多粒子の一般化近接条件(GCC)を提案した。GCCは正確な波動関数がカusp領域で満たすべき条件であり、高次の微分係数同士の関係式からなる。高次のGCCを満足すれば、カusp領域において正確な解が得られることを確かめ数値的に実証した。また、Free Complement法を用いて、無限遠領域においても正しい振る舞いをする基底・励起状態における水素分子のポテンシャルカーブを超精密(原子単位で小数点以下5桁程度)に求めた。

研究成果の概要(英文)：In this study, we have derived the General Coalescence Conditions (GCC). The GCC is a condition that must be satisfied by the exact wave function. The GCC is a relation between the first, second, and third etc. derivatives of the wave function. We showed that if a wave function satisfies these relations, it becomes the exact wave function. We have obtained the very accurate potential energy curves of a hydrogen molecule in the ground and excited states. The obtained curves correctly dissociate to the correct states.

研究分野：量子化学

キーワード：一般化近接条件 ポテンシャルカーブ シュレーディンガー方程式

### 1. 研究開始当初の背景

原子・分子の状態や運動はシュレーディンガー方程式(S.E.:  $H = E$ )によって記述され、その解(=波動関数)にその系に関するあらゆる情報が含まれている。従って、シュレーディンガー方程式の解を正確に求めることができたなら、化学現象の解明や理論的予測が可能となるはずである。

2004年に中辻によって提案されたFC(Free Complement)法は、シュレーディンガー方程式の厳密解に限りなく近い波動関数を求めることが可能な理論であり、分子軌道法の中で最高精度にあたる完全CI解の限界を悠に超える理論である。申請者らはFC法を用いて計算し、基底状態におけるヘリウム原子については40桁以上の超高精度で系のエネルギーと波動関数を求めることに成功している。これは現在のところ量子化学計算全体の中で最も精密な計算手法である。また、基底状態の水素分子も超精密に求められている。

これらの研究で得られた解は、全エネルギーの観点から見ればシュレーディンガー解に収束しているが、波動関数そのものをみると必ずしも正確に求まっているとはいえない。例えば、2粒子が衝突するカスプ領域( $r \rightarrow 0$ )と粒子が無限遠に離れる領域( $r \rightarrow \infty$ )においては、本来定数となるべき局所エネルギー  $E_L \equiv H\psi/\psi$  の値が正又は負の無限大に発散してしまうという問題がある(全エネルギーとしては十分な精度で求まっているにも関わらず)。局所エネルギーの発散はFC波動関数特有の問題ではなく、一般に広く使われている量子化学手法全般に当てはまる問題である。

### 2. 研究の目的

#### (1)近接領域について

粒子が近接する領域において局所エネルギーが発散しないための条件として加藤のカスプ条件が知られているが、本研究では、2粒子の時に成り立つ一般化カスプ条件を多粒子に拡張する。そして、その条件式の検証するために、これまでに得られた超高精度な波動関数を適用する。

#### (2)無限遠領域について

粒子が無限遠に離れた状態(解離状態)を分子軌道法で正しく求めることは一般には困難な場合が多い。本研究ではFree Complement法(FC法)を用いて、水素分子の基底・励起状態についてシュレーディンガー方程式を解き、解離極限でも正しく解離するポテンシャルカーブを求める。

### 3. 研究の方法

#### (1)近接領域について

電荷を持った2つの粒子が衝突する領域(カスプ領域)は、局所的にクーロンポテンシャルが $\pm$ に発散するため、その系を正確に取り扱う上で非常に重要であり、これまでにカスプ近傍で波動関数が満たすべき条件と

して、“加藤のカスプ条件”として知られていた。これは、波動関数の0階と1階微分の関係式として、

$$f_{00}^{(1)} - \zeta f_{00}^{(0)} = 0$$

で表される。ここで、 $\zeta \equiv Z_1 Z_2 \mu_{12}$  は、衝突する2粒子の電荷と換算質量の積であり、 $f_{lm}^{(k)}$  は波動関数 $\Phi$ に対し

$$f_{lm}^{(k)} \equiv \frac{1}{(k+l)!} \int_{\theta=0}^{\pi} \sin \theta d\theta \int_{\phi=-\pi}^{\pi} d\phi \left( \lim_{r \rightarrow +0} \frac{\partial^{k+l} \Phi}{\partial r^{k+l}} \right) \bar{Y}_{lm}(\theta, \phi)$$

で定義される。もし波動関数がカスプ条件を満たせばカスプ領域においてクーロンポテンシャルは発散しない。これを拡張し、0階~3階の関係式としたRassolovとChipman(R&C)のカスプ条件

$$f_{00}^{(3)} - \frac{2\zeta}{3} f_{00}^{(2)} + \frac{\zeta^3}{6} f_{00}^{(0)} = 0$$

も知られている。本研究ではこれらをさらに一般化し、波動関数の任意の階数微分したものが満たすべき必要条件を得た。

#### (2)無限遠領域について

FC法(Free Complement, 自由完員関数法)は、原子・分子のシュレーディンガー方程式( $(H-E)\psi=0$ )の厳密解に限りなく近い波動関数を求めることが可能な理論である。本理論では、任意の初期関数 $\phi^{(0)}$ に対し、 $[1+g(H-E)]$ を $n$ 回演算することにより完員関数系 $\{\phi_i^{(n)} | i=1..M_n\}$ を生成する。そしてこれらの線形結合を取ることでorder  $n$ におけるFC波動関数 $\psi^{(n)} = \sum_{i=1}^{M_n} C_i \phi_i^{(n)}$ が得られる。係数 $\{C_i\}$ の決定法としては積分法とLSE法があるが、本研究では積分法を用いた。これまで本方法を用いて、He原子や水素分子の平衡核間距離における基底状態のシュレーディンガー解を超精密に求めてきたが、本研究では、水素分子の励起状態計算に適用し、基底・励起状態の超精密なポテンシャルカーブを求めた。

### 4. 研究成果

#### (1)近接領域について

##### 2粒子の一般化カスプ条件として

$$\frac{2\zeta f_{lm}^{(n)} - [2(l+1)(n+1) + (n+1)n] f_{lm}^{(n+1)}}{2\zeta f_{lm}^{(n+1)} - [2(l+1)(n+2) + (n+2)(n+1)] f_{lm}^{(n+2)}} = \frac{f_{lm}^{(n-1)}}{f_{lm}^{(n)}}$$

を得た。ここで $n, l$ , 及び $m$ は $-|m| \leq l \leq |m|$ を満たす任意の整数であり、 $n=-1, 0$ の時、上式はそれぞれ加藤及びR&Cのカスプ条件と一致し、 $n=1, 2, \dots$ は新しい一般化近接条件である。又、調和振動子や多電子系に対するカスプ条件も同様に得た。これら一般化カスプ条件式が正しいことを検証するために、我々がこれまでに求めてきたFC波動関数を上式に適用した。すると基底状態だけでなく励起状態の波動関数もorderが増えるに従い上式を満たしていくことが確かめられた。

次に多粒子についても同様に一般化近接条件を導出した。3 粒子系であるヘリウム原子の場合、電子-電子の一般化近接条件は、

$$F_{00}^{(0)} \equiv f_{00}^{(1)} - \frac{1}{2} f_{00}^{(0)}$$

$$F_{00}^{(2)} \equiv f_{00}^{(5)} - \frac{23}{90} f_{00}^{(4)} + \frac{53}{180} f_{00}^{(3)} - \frac{13}{144} f_{00}^{(2)} + \frac{1}{18} f_{00}^{(1)} - \frac{1}{45} f_{00}^{(0)}$$

$$F_{00}^{(3)} \equiv f_{00}^{(7)} - \frac{22}{105} f_{00}^{(6)} + \frac{589}{2520} f_{00}^{(5)} - \frac{281}{5040} f_{00}^{(4)} + \frac{199}{5760} f_{00}^{(3)} - \frac{11}{1120} f_{00}^{(2)} + \frac{11}{2520} f_{00}^{(1)} - \frac{1}{630} f_{00}^{(0)} + \frac{\sqrt{5}}{280} f_{20}^{(1)} - \frac{23\sqrt{5}}{25200} f_{20}^{(0)}$$

と導出された。

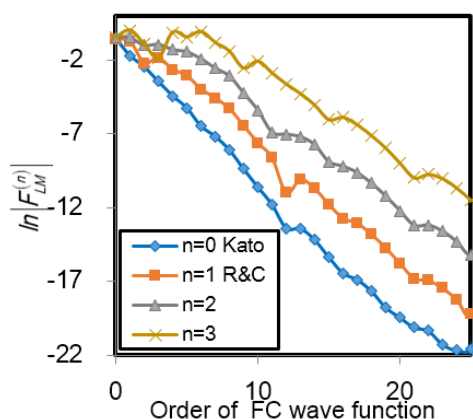


図1 基底状態におけるヘリウム原子の  $(L, M) = (0, 0)$  成分のかスプ値(対数プロット)。“n”はカスプ値のオーダーを表し、x 軸は FC 法におけるオーダー(波動関数の精密さ)を表す。

こうして得られた一般化近接条件を用いて、これまで我々が求めてきたヘリウム原子の超精密波動関数がどの程度近接領域を正しく記述できているか検証した。図1にその結果を示した。x 軸(波動関数の精密さ)が右に行くにしたがって、上式の F の値はゼロに収束していき、一般化近接条件が成立していくことが確かめられた。また、これと同様に、核-電子間の一般化近接条件についても成立していることが確認できた。

上述の通り、一般化近接条件はシュレーディンガー方程式の正確な解が満たすべき必要条件であるが、一方、FC 法で得られる Complement 関数は、その線形結合をとることでシュレーディンガー方程式の正確な解に成り得る十分な条件を備えている。今回我々は、水素原子に対して Complement 関数の線形結合係数を一般化近接条件を満たすように決定することでシュレーディンガー方程式の正確な解が得られることを見いだした。この方法は積分計算を全く行わないで波動関数を求める新しい方法として、注目される。(2) 無限遠領域について: 基底・励起状態における水素分子の精密なポテンシャルカーブ

計算に用いた初期関数  $\phi^{(0)}$  はどの状態も共

通に、

$$\phi^{(0)} = \hat{P}_{spin} \hat{P}_{space} [\exp(-r_{1A} - r_{2B}) + \exp(-r_{1A} - \frac{1}{2} r_{2B})(1 - r_{2B}) + \exp(-r_{1A} - \frac{1}{3} r_{2B})(1 - r_{2B} + r_{2B}^2)] (X_2 + Y_2 i)^A$$

とした。

ここで  $\hat{P}_{spin}$  及び  $\hat{P}_{space}$  はそれぞれスピン及び空間に関する(反)対称化演算子であり、1 重項又は 3 重項状態、及び gerade 又は ungerade 状態を正しく構成する。[ ]内の第1項から第3項は解離極限における二つの水素原子の波動関数の積であり、それぞれ  $H_{1s} - H_{1s}$ ,  $H_{1s} - H_{2s/2p}$ , 及び  $H_{1s} - H_{3s/3p/3d}$  の厳密な解離状態を表現できる。末項は分子軸周りの角運動量を表現しており、状態( $=0$ )又は状態( $=1$ )を表現する。この初期関数を用いることでどの状態も滑らかに正しく解離することが保証される。係数{ $c$ }はハミルトニアン行列の固有ベクトルとして得られるため、異なる状態同士は必ず直交する。

order=3 において得られたポテンシャルカーブを図2に示した。どの状態も  $1 \mu \sim 1m$  hartree 程度の精度で求まっており、特に核間距離が大きくなるにつれてより精密に求まった。また、例えば  $1^1_g$  の第3励起状態( $HH\bar{H}$  状態)はイオン結合が主配置であると言われているが、本方法では初期関数にイオン配置を含めていないにもかかわらず正確に解が得られた。また、水素原子が無遠に離れた領域でも正しく求めることができた。

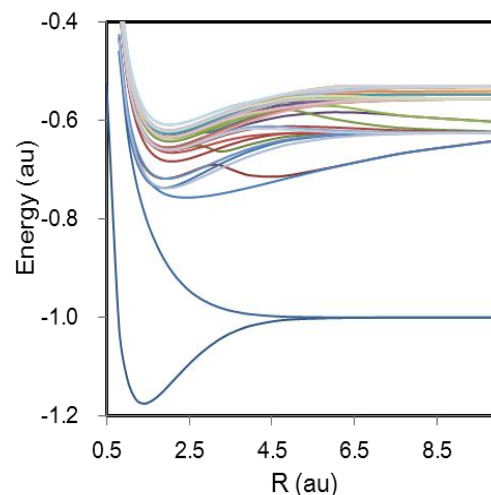


図2 Free Complement 法(order=3)による水素分子のポテンシャルカーブ(1 重項/3 重項、状態/ 状態、gerade/ungerade のそれぞれの対称性での基底・励起状態 合計 46 状態)

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 2 件)

[1] Yusaku I. Kurokawa, Hiroyuki Nakashima, and Hiroshi Nakatsuji, "General coalescence conditions for the exact wave functions. II. Higher-order relations for many-particle systems", The Journal of Chemical Physics 140 巻, 214103-1-11(2014) (査読あり)

<http://dx.doi.org/10.1063/1.4879266>.

[2] Yusaku I. Kurokawa, Hiroyuki Nakashima, and Hiroshi Nakatsuji, "General coalescence conditions for the exact wave functions: Higher-order relations for Coulombic and non-Coulombic systems", Adv. In Quantum Chem. 73 巻, 59-79 (2016). (査読あり)

<http://dx.doi.org/10.1016/bs.aiq.2015.09.001>

〔学会発表〕(計 12 件)

[1] 黒川 悠索, "正確な波動関数の満たすべき条件を求めて-2 粒子近接における波動関数の振舞い-", 第 8 回革新的量子化学シンポジウム, 2014 年 5 月 3 日, キャンパスプラザ京都 (京都市)

[2] 黒川 悠索, 中辻博, "Free Complement 法による水素分子の基底・励起状態のポテンシャルカーブの計算", 第 17 回理論化学討論会, 2014 年 5 月 22-24 日, 名古屋大学 ES 総合間 (名古屋市)

[3] 黒川 悠索, 中辻博, "非直交軌道を用いた初期関数による FC-LSE 計算", 第 8 回分子科学討論会, 2014 年 9 月 21-24 日, 広島大学 東広島キャンパス (広島県東広島市)

[4] Yusaku I. Kurokawa, Hiroyuki Nakashima, and Hiroshi Nakatsuji, "General Coalescence Conditions for the Exact Wave Functions: Higher-Order Relations for Many-Particle Systems" Molecular Electronic Structure Workshop (MES14), (Sep. 1-5, 2014), Amasya (Turkey)

[5] 中嶋浩之, 黒川 悠索, 中辻博, "有機・無機化合物のシュレーディンガー解の計算: 大きな分子の計算に向けて. I", 第 18 回理論化学討論会, 2015 年 5 月 20-22 日, 大阪大学豊中キャンパス大阪大学会館 (大阪府豊中市)

[6] 黒川 悠索, 中嶋浩之, 中辻博, "有機・無機化合物のシュレーディンガー解の計算: 大きな分子の計算に向けて. II", 第 18 回理論化学討論会, 2015 年 5 月 20-22 日, 大阪大学豊中キャンパス大阪大学会館 (大阪府豊中市)

[7] Hiroyuki Nakashima, Yusaku I. Kurokawa, Hiroshi Nakatsuji, "Solving the Schrödinger Equations by the FC-LSE Method: Application to Some Organic Molecules. I", 15th International Congress of Quantum Chemistry (15th ICQC), June 8-13, 2015, Tsinghua University, Beijing (China).

[8] Yusaku I. Kurokawa, Hiroyuki Nakashima, Hiroshi Nakatsuji, "Solving the Schrödinger Equations by the FC-LSE Method: Application to Some Organic Molecules. II", 15th International Congress of Quantum Chemistry (15th ICQC), June 8-13, 2015, Tsinghua University, Beijing (China).

[9] 中辻 博, 中嶋 浩之, 黒川 悠索, 宮原 友夫, "正確なシュレーディンガー解に基づく理論合成化学法-正確な化学理論として", 第 9 回分子科学討論会, 2015 年 9 月 16 日-19 日, 東京工業大学 大岡山キャンパス (東京)

[10] 中嶋 浩之, 黒川 悠索, 中辻 博, "C-LSE 法による分子のシュレーディンガー解の計算: 局所性に基づく理論展開", 第 9 回分子科学討論会, 2015 年 9 月 16 日-19 日, 東京工業大学 大岡山キャンパス (東京)

[11] 黒川 悠索, 中嶋 浩之, 中辻 博, "変分法とサンプリング法の結合による自由完員関数法の展開", 第 9 回分子科学討論会, 2015 年 9 月 16 日-19 日, 東京工業大学 大岡山キャンパス (東京)

[12] Yusaku I. Kurokawa, Hiroyuki Nakashima, Hiroshi Nakatsuji, "Solving the Schrödinger Equation of molecules by the FC-LSE method starting from Hartree-Fock MO's", 6th Japan- Czech- Slovakia International Symposium on Theoretical Chemistry (6th JCS), Oct. 11-15, 2015 Smolenice Castle (near Bratislava) (Slovakia) (invited poster).

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況 (計 0 件)

名称:  
発明者:  
権利者:  
種類:  
番号:  
出願年月日:  
国内外の別:

取得状況 (計 0 件)

名称:  
発明者:  
権利者:  
種類:  
番号:  
取得年月日:  
国内外の別:

〔その他〕  
ホームページ等

<http://www.qcri.or.jp>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

黒川 悠察 (Kurokawa Yusaku)

特定非営利活動法人量子化学研究協会・研究  
所・研究員

研究者番号：30590731

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし

(4) 研究協力者

なし