

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 29 日現在

機関番号：94309

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2013

課題番号：24655023

研究課題名(和文) 相対論的量子力学における陽電子空間の不顕化：その物理とメリットの展開

研究課題名(英文) Annihilation of the positron spaces from the relativistic quantum chemistry: its physics and application

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、(間接経費) 930,000円

研究成果の概要(和文)：相対論的量子力学の基礎方程式であるディラック方程式は、例えば1電子系の場合4成分から成る方程式である。4成分のうち陽電子状態を見かけ上取り除き(不顕化)、電子状態だけの方程式に変換するとその複雑さは低減される。本研究では、水素型原子及びH<sub>2</sub><sup>+</sup>イオンについてディラック方程式を不顕化し、Free Complement (FC)法を用いて正確に解いた。また、2粒子が近接する状況において波動関数が満たすべき必要条件として、一般化近接条件の導出を行った。

研究成果の概要(英文)：The Dirac Equation (DE) is one of the most important equations in the relativistic quantum chemistry. The DE for one electron systems is composed of four components. If we can remain only the electron states and annihilate the positron states from the DE, it becomes less complex equation. In this study, we annihilated the positron states from the DEs of the hydrogen-like atoms and hydrogen molecular ion. The annihilated equations were exactly solved with the Free Complement method. We have derived the General Coalescence Conditions, which is the necessary conditions for wavefunctions when two particles come close with each other.

研究分野：化学

科研費の分科・細目：物理化学

キーワード：ディラック方程式 一般化近接条件 発散点 Free Complement

### 1. 研究開始当初の背景

相対論的量子力学の基礎方程式であるディラック-クーロン方程式は、相対論の効果を含み、シュレーディンガー方程式よりもより自然に近い方程式である。長年、ディラック-クーロン方程式のみならずシュレーディンガー方程式でさえも、その正確な解を得ることは不可能であった。しかし近年中辻によって提案された FC (Free Complement) 法を用いるとシュレーディンガー方程式を正確に解くことが可能となった。例えば我々のこれまでの研究では、He 原子のエネルギーは 40 桁以上の精度で求まっており、これは世界中の量子化学計算全体の中でもっとも精密な研究と評価されている。FC 法はディラック-クーロン方程式にも原理上適用可能であり、これまで中嶋らによって 1~2 電子原子に適用されている。その解は系固有の唯一の値として求まるため、一度正しく計算されると将来にわたり普遍の物理定数となる。計算手法や基底関数によって結果が異なる従来の近似手法とはこの点が大きく異なる。もしディラック-クーロン方程式の正確な解と実験値との間に違いが生じれば、それはもはや近似の限界を表しているのではなく、ディラック-クーロン方程式には含まれていない自然現象を表すことになる。そのことでディラック-クーロン方程式の限界を知ることができ、更に先へ進むための踏み台となることが期待される。多電子系のディラック-クーロン方程式は未だ正確に解かれておらず、これを正確に解くこと自体非常に重要なことである。しかし FC 法をそのまま多電子系へ適用すると、波動関数の成分の数が電子数  $N$  に対し  $4^N$  で増加し、一気に取り扱いが困難になる。また、ディラック方程式には mild singularity と呼ばれる発散点が存在し、粒子が衝突する領域での波動関数の振舞は興味深い。このようにディラック方程式は非相対論的シュレーディンガー方程式にはない困難さが存在するため、これらを容易に取り扱う方法の開発が望まれる。

### 2. 研究の目的

本研究では、相対論的ディラック方程式を正確に解く際の困難、すなわち成分の数が急激に増加することを低減する方法を開拓し、ディラック方程式を正確に解くこと、及び、粒子近接領域における粒子の正確な振舞について研究を行う。

### 3. 研究の方法

相対論的ディラック-クーロン方程式を解くうえで存在する困難の一つは、方程式の成分が  $4^N$  で増加することである。これはディラック方程式に陽電子成分 (小成分) と電子成分 (大成分) が含まれていることに起因する。我々の興味は主に電子成分であるため、まずは方程式から陽電子成分を取り除くことで、方程式を簡素化する。この際、近似を用いる

ことなく陽電子状態を方程式全体から取り除く。次に、その不顕化された方程式を Free Complement 法を用いることで正確に解く。また、ディラック方程式には二つの粒子が近づく時に mild singularity が存在し、粒子の振舞は特異的である。本研究では、非相対論の場合において 2 粒子が近接する時波動関数が満たすべき必要条件の導出を行った。

### 4. 研究成果

#### (1) ディラック方程式の不顕化

ディラック方程式、

$$\begin{pmatrix} (c^2+V)I & c\sigma\cdot P \\ c\sigma\cdot P & -(c^2-V)I \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \Psi^L \\ \Psi^S \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} \Psi^L \\ \Psi^S \end{pmatrix}$$

を小成分 ( $\Psi^S$ ) と大成分 ( $\Psi^L$ ) の間の関係式、

$$\Psi^S = \frac{c\sigma\cdot P}{c^2-V+E} \Psi^L$$

を用いて大成分を不顕化すると、

$$\left[ V + c^2 \sigma\cdot P \frac{1}{2c^2 + E^D - V} \sigma\cdot P \right] \Psi^L = E^D \Psi^L$$

が得られる ( $E^D \equiv E - mc^2$ 、 $c$  は高速)。この式は見かけ上小成分を含まない。

#### ① 水素型原子の場合

水素型原子の場合、ポテンシャル  $V$  は  $V = -Z/r$  と書ける。ここで  $Z$  は核電荷である。とある定数  $\lambda$ 、

$$\lambda \equiv \frac{2c^2 + E^D}{2c^2}$$

を用いると、ディラック方程式は

$$\left[ -\frac{Z}{r} + c^2 \sigma\cdot P' \frac{1}{2c^2 + \frac{Z}{r}} \sigma\cdot P' \right] \Psi^L\left(\frac{r}{\lambda}\right) = \frac{2c^2 E^D}{2c^2 + E^D} \Psi^L\left(\frac{r}{\lambda}\right)$$

と書ける [R. van Leeuwen, E. van Lenthe, E. J. Baerends, and J. G. Snijders, J. Chem. Phys. 101, 15 (1994) より引用]。従って、

$$H \equiv -\frac{Z}{r} + c^2 \sigma\cdot P \frac{1}{2c^2 + \frac{Z}{r}} \sigma\cdot P$$

$$E \equiv \frac{2c^2 E^D}{2c^2 + E^D}$$

と置けば、不顕化されたディラック方程式は  $H\Psi = E\Psi$  と書け、非相対論的シュレーディンガー方程式と同じ形に表される。

#### ② Free Complement (FC) 法による解法

初期関数  $\Psi_0$  及び  $g$  関数をそれぞれ、

$$\Psi_0 = \begin{pmatrix} \exp(-\alpha r) \\ 0 \end{pmatrix}, \quad g = \begin{pmatrix} r & 0 \\ 0 & r \end{pmatrix}$$

とおき、FC 法に基づき不顕化された水素型原子のディラック方程式の解を求めた。表 1 及び表 2 に示したのは  $Z=1$  及び  $Z=26$  の時の結果である。基底状態、励起状態とも表の下にいくほど正確な値に収束している。核電荷  $Z$  が大きい方が収束が遅い。これは粒子が近接する領域における波動関数の記述が  $Z$  が大き

い方が悪いと考えられる。

表 1. Free Complement 法による不顕化された水素型原子の Dirac 方程式の解 ( $Z=1$ )。

n	dim1	dim2	E0	E1	E2
0	1	0	-0.375041316492		
1	4	0	-0.491036209596	1.240257014257	
2	8	0	-0.499324264712	0.180823365803	3.68463611967
3	12	0	-0.499960922651	-0.018421271916	0.96038207733
4	16	0	-0.500003912158	-0.082189265831	0.39808881604
5	20	0	-0.500006500720	-0.106889465277	0.18631427278
6	24	0	-0.500006648635	-0.117271529291	0.08495746781
7	28	0	-0.500006656112	-0.121754556263	0.02999025555
8	32	0	-0.500006656577	-0.123677978883	-0.00207871395
9	36	0	-0.500006656589	-0.124481641737	-0.02163949575
10	40	0	-0.500006656593	-0.124805132486	-0.03390014309
11	44	0	-0.500006656594	-0.124930186400	-0.04170999019
12	48	0	-0.500006656595	-0.124976665760	-0.04672820328
13	52	0	-0.500006656596	-0.124993346407	-0.04996282116
16	64	0	-0.500006656596	-0.125001768828	-0.05422226411

表 2. Free Complement 法による不顕化された水素型原子の Dirac 方程式の解 ( $Z=26$ )。

n	dim1	dim2	E0	E1	E2
0	1	0	-271.1038123640		
1	4	0	-335.4090683837	771.2650858445	
2	8	0	-340.8558989060	71.8456311527	1539.04139234
3	12	0	-341.0854601331	-33.5178032906	455.2160250911
4	16	0	-341.0973034952	-65.8125935879	188.6892456783
5	20	0	-341.0978128267	-77.7077736388	83.1065310781
6	24	0	-341.0978360227	-82.3290577936	20.8710147097
7	28	0	-341.0978370411	-84.2779812105	3.7743814319
8	32	0	-341.0978371259	-85.0147558685	-12.2850506787
9	36	0	-341.0978371494	-85.2914586066	-21.3731035104
10	40	0	-341.0978371617	-85.4108411427	-27.7202338094
11	44	0	-341.0978371679	-85.4492680822	-31.5307165200
12	48	0	-341.0978371742	-85.4612916123	-33.6666666088
16	64	0	-341.0978371806	-85.4688743367	-37.2958437733

n: FC 法における order

dim1: 上成分の関数の数

dim2: 下成分の関数の数

E0: 基底状態のエネルギー (au)

E1, E2: 励起状態のエネルギー (au)

### ③FC 法による二核原子 ( $H_2^+$ イオン) の解

次に  $H_2^+$ イオンについてディラック方程式の不顕化を試みた。回転楕円座標系を用いて初期関数は  $\psi_0 = [\phi, 0]^T$  とした。ここで

$$\phi = \exp(-\alpha\lambda - \beta\mu)$$

である。すると FC のオーダーが進むにつれ、

$$\phi = \frac{\exp(-\alpha\lambda - \beta\mu) \lambda^m \mu^n \Lambda^m M^n \exp(j\phi)}{[c^2(\lambda^2 - \mu^2) + \lambda]^p}$$

という形の関数系が生成された。この関数は今までには用いられてこなかった関数形である。得られたエネルギーを表 3 に示した。水素型原子の場合に比べ収束が遅いがこれは、粒子近接付近における波動関数の記述が著しく悪いと考えられる。

表 3. Free Complement 法による不顕化された  $H_2^+$ イオンの Dirac 方程式の解。

n	dim1	dim2	E0 (au)
0	1	0	-0.5793737369
1	11	2	-0.6016987776
2	54	28	-0.6026265770

n: FC 法における order

dim1: 上成分の関数の数

dim2: 下成分の関数の数

### ④ディラッククーロン方程式の不顕化

2 粒子系のディラック方程式は 16 成分からなる方程式であり、

$$\begin{pmatrix} V & c\sigma_2 p_2 & c\sigma_1 p_1 & 0 \\ c\sigma_2 p_2 & V-2c^2 & 0 & c\sigma_1 p_1 \\ c\sigma_1 p_1 & 0 & V-2c^2 & c\sigma_2 p_2 \\ 0 & c\sigma_1 p_1 & c\sigma_2 p_2 & V-4c^2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \psi^{LL} \\ \psi^{LS} \\ \psi^{SL} \\ \psi^{SS} \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} \psi^{LL} \\ \psi^{LS} \\ \psi^{SL} \\ \psi^{SS} \end{pmatrix}$$

と書ける。この式から LL, SS, SL 成分を不顕化することができ、LS 成分のみの方程式

$$c^2 \left[ (1 + \hat{P}_{12}) (\sigma_2 p_2)^2 \right] \frac{(1 - \hat{P}_{12}) \sigma_2 p_2 \psi^{LS}}{(1 - V')} + (1 + \hat{P}_{12}) \sigma_2 p_2 V \psi^{LS} = \left( \frac{2c^2}{E} + 1 \right) (1 + \hat{P}_{12}) \sigma_2 p_2 \psi^{LS}$$

を導出した。これは 4 成分から成る方程式である。ただしここでは各変数を  $E$  倍にスケールしてある。

### (2) 近接領域における 2 粒子の振舞

相対論的ディラック方程式を解く際には粒子が近接した領域の取扱いが重要になることがこれまでの研究から明らかになった。そこで、近接する粒子の正確な振舞についてまずは非相対論の場合について検討した。近接する 2 粒子の振舞は加藤のカस्प条件、

$$(L+1) f_{LM}^{(1)} = \zeta f_{LM}^{(0)}$$

として知られている。ここで  $L$  は角運動量であり、 $f$  は波動関数の微係数であり、

$$f_{lm}^{(k)} \equiv \frac{1}{(k+l)!} \lim_{r_{12} \rightarrow 0} \frac{\partial^{k+l}}{\partial r_{12}^{k+l}} \int d\theta_{12} d\phi_{12} Y_{lm}^*(\theta_{12}, \phi_{12}) \psi$$

によって求まる。すなわち加藤のカस्प条件は、波動関数の 1 階と 0 階の微分に関する関係式である。本研究ではこれを高階の関係式に拡張した。最初に、2 粒子系において粒子が近接する時に波動関数が満たすべき必要条件として、一般化近接条件 (GCC) を導出した。

$$\frac{2\mu_{12} \sum_{a=1}^A C^{(a)} f_{LM}^{(n-a)} - (n+1)(n+2+2L) f_{LM}^{(n+1)}}{2\mu_{12} \sum_{a=1}^A C^{(a)} f_{LM}^{(n-a)} - (n+2)(n+3+2L) f_{LM}^{(n+2)}} = \frac{f_{LM}^{(n-1)}}{f_{LM}^{(n)}}$$

さらにこれを多粒子系へ拡張した。これらの式はすでに知られているカस्प条件を包含したより一般的な条件式となっている。これにより波動関数の高階の微分が満たすべき条件式が得られた。

次に相対論的ディラック方程式についてその近接条件を求めた。水素型原子の不顕化された方程式について、2 粒子が近接する時の条件式として、

$$C_2 = \frac{1}{4c+4c'} (4c^3 + 8c^5 - 8c^4 c' + 4C_1 c^2 c' + 4c^3 C_1 + 2C_1^2 c' + cC_1^2)$$

が得られた。ここで  $C_n$  は不顕化された波動関数の上成分  $\Psi$  に関する微分であり、

$$C_n = \frac{1}{4\pi n!} \lim_{r \rightarrow 0} \left( \frac{\partial}{\partial r} \right)^n \int \psi / r^v d\Omega$$

と表される。また、 $v = -1 \pm \sqrt{1 - (1/c)^2}$ ,  
 $c' = \sqrt{c^2 - 1}$  とおいた。すなわちこれは1階と  
2階の微係数の関係式であり、ディラック方  
程式の厳密解が満たすべき必要条件である。

#### 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: Higher-order  
relations for two-particle systems”, *The  
Journal of Chemical Physics*. 139 巻,  
044114-1-7 (2013) (査読あり)  
<http://dx.doi.org/10.1063/1.4816281>.

[2] 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>.

[学会発表] (計 7 件)

[1] Yusaku I. Kurokawa, Hiroyuki Nakashima,  
and Hiroshi Nakatsuji, “General  
Coalescence Conditions for the Exact Wave  
Functions: Higher-Order Relations for  
Many-Particle Systems”  
5<sup>th</sup> JCS International Symposium on  
Theoretical Chemistry (5<sup>th</sup> JCS), 2013年12  
月2日～6日, Nara (Japan).

[2] 黒川悠索, 中嶋浩之, 中辻博, 「FATM-iExg  
法によるシュレーディンガー解の計算: 含窒  
素有機化合物への応用」  
第7回分子科学討論会, 2013年9月24日～27日,  
京都テルサ (京都).

[3] 石川敦之, 黒川悠索, 中辻博, 「光学  
活性な遷移金属錯体に対するCDスペクトル:  
SAC-CI法による研究」  
第20回記念シンポジウム モレキュラーキラ  
リティー2013, 2013年5月10日～11日, 京都  
大学(京都)

[4] H. Nakashima, A. Ishikawa, Y. Kurokawa,  
and H. Nakatsuji, “Solving the  
Schrödinger and Dirac equations of atoms  
and molecules with massively parallel  
computer”,  
The International Conference for High  
Performance Computing, Networking,  
Storage and Analysis (SC12), 2012年11月12  
日～17日, Salt Lake City (USA)

[5] 黒川悠索, 石川敦之, 中辻博, 「Free  
Complement (FC) 法によって生成される 1電  
子Gauss型完員関数の分子積分」  
第6回分子科学討論会, 2012年9月18日～21日,  
東京大学(東京)

[6] 中嶋浩之, 石川敦之, 黒川悠索, 中  
辻博, 「超並列計算機の利用による原子・分  
子のシュレーディンガー解の計算」  
京コンピュータシンポジウム2012, 2012年6  
月14日～15日神戸

[7] 黒川悠索, 石川敦之, 中辻博, 「シュ  
レーディンガー方程式の FC 法 (自由完員関  
数法) による解法 II. Gauss 型関数の検討」  
第15回理論化学討論会2012 2012年5月24  
日 (木) ～26日 (土) 東北大学(仙台)

[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

研究者番号: 30590731

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし