

自由完員関数法に基づく正確な Non-BO 計算の展開

○中嶋 浩之¹, 中辻 博¹¹ 量子化学研究協会研究所

h.nakashima@qcri.or.jp

電子と原子核の運動を分離する Born-Oppenheimer (BO) 近似は、原子・分子の良い近似であり、化学研究では通常暗黙に課される仮定である。さらに、BO 近似は、化学反応の理解に欠かせない「ポテンシャル面」の概念を生み出す。しかし、与えられた原子核座標上のみで得られる離散的カーブであるため、人為的なフィッティングを要し、振動解析等の結果はそのやり方に強く依存する。

一方、電子と共に原子核の運動も量子的に扱う Non-Born-Oppenheimer (Non-BO) 計算では、全粒子が量子化された非相対論極限解が得られる。特に、量子効果が際立ちスペクトル精度以上の精密さが要求される宇宙星間分子や、水素結合を扱う生体化学の研究に重要である。しかし、従来の量子化学理論では電子と原子核の運動を同時に記述することが困難であることや、状態が離散化されるためにポテンシャル面の概念が損なわれると考えられていることから、実用的な Non-BO 計算はほとんど行われていない。

1. 自由完員関数法に基づく正確な Non-BO 計算: 本研究では、自由完員関数法 (Free Complement (FC) 法) [1]に基づき、正確な Non-BO 計算理論の構築とその展開を行う。FC 法は、ハミルトニアンに基づき Non-BO に最適な関数群を自動的に生成することができる[2]。さらに、積分計算を要さない Local Schrödinger Equation (LSE) 法を用いることで、任意の一般分子への適用も原理上可能である[3]。表 1 に、FC-LSE 法による H₂ 分子と LiH 分子の Non-BO 計算の結果を示す。我々の Non-BO 計算では、電子・振動・回転状態が一度の対角化で同時に求まる。振動の基底・励起状態は、Adamowicz, Bubin らによる精密計算と十分な精度で一致し、Non-BO 計算による電子励起状態の計算にも初めて成功した。現在、3 原子以上の分子への応用を目指し、方法・計算アルゴリズムを開発している。

表 1. H₂ 分子と LiH 分子の Non-BO 計算

| 電子状態 | 振動状態 ν | H ₂ 分子 | | | LiH 分子 | | |
|---------------------------------|------------|-------------------|------------------------|----------------|---------------|-----------------------|--------------|
| | | エネルギー (a.u.) | ΔE (a.u.) | Ref. [4] | エネルギー (a.u.) | ΔE (a.u.) | Ref. [5] |
| 1 ¹ Σ (基底) | 0 | -1.164 029 84 | -4.81×10^{-6} | -1.164 025 031 | -8.065 903 65 | 5.34×10^{-4} | -8.066 437 1 |
| | 1 | -1.145 043 43 | 2.19×10^{-5} | -1.145 065 372 | -8.060 008 65 | | No ref. |
| | 2 | -1.126 783 17 | 3.95×10^{-4} | -1.127 177 936 | -8.052 061 17 | | |
| 2 ¹ Σ (励起) | 0 | -0.712 335 60 | | No ref. | -7.944 307 21 | | No ref. |
| | 1 | -0.709 753 24 | | | -7.942 709 13 | | |
| | 2 | -0.701 570 90 | | | -7.939 430 86 | | |

2. 解析的ポテンシャルカーブ: 我々は、1 で得られる正確な Non-BO 波動関数から、解析関数としてのポテンシャルカーブを創出する方法を提案した[6]。図 1 に、H₂⁺ 分子の電子基底・励起状態の、Non-BO 波動関数から構築したポテンシャルカーブを示す。このカーブは解析関数として得られ、このスケールで BO 近似のカーブと一致している。このように、原理的に 1 回の Non-BO 計算から、あらゆる R の点で定義される解析関数のカーブが得られ、BO 近似で必要な人為的フィッティングを回避することができる。この方法は、Non-BO 波動関数から電子座標のみ積分する必要があり、現在、その手法の開発を行っている。

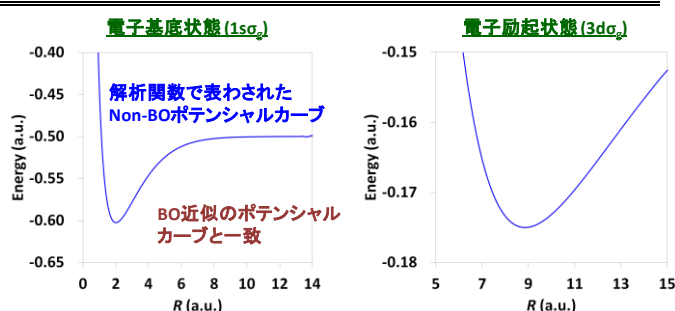


図 1. H₂⁺ 分子の解析的 Non-BO ポテンシャルカーブ

References: [1] H. Nakatsuji, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 030403 (2004). [2] H. Nakashima, Y. Hijikata, and H. Nakatsuji, *Astrophys. J.* **770**, 144 (2013). [3] H. Nakatsuji, H. Nakashima, Y. Kurokawa, and A. Ishikawa, *Phys. Rev. Lett.* **99**, 240402 (2007). H. Nakatsuji and H. Nakashima, *J. Chem. Phys.* **142**, 084117 (2015). [4] S. Bubin, F. Leonarski, M. Stanke, and L. Adamowicz, *Chem. Phys. Lett.* **477**, 12 (2009). [5] S. Bubin, L. Adamowicz, and M. Molski, *J. Chem. Phys.* **123**, 134310 (2005). [6] H. Nakashima and H. Nakatsuji, *J. Chem. Phys.* **139**, 074105 (2013).