

## Free Complement 法による多電子 Harmonium system の研究

○黒川 悠索<sup>1</sup>, 中辻 博<sup>1</sup><sup>1</sup>量子化学研究協会研究所

y.kurokawa@qcri.or.jp

## 1. Introduction

Harmonium 原子はいくつかの電子と核から成っており、そのハミルトニアンは

$$H = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 + \frac{\omega^2}{2} \sum_{i=1}^N r_i^2 + \sum_{j>i=1}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (1)$$

で書け、電子—電子間はクーロンポテンシャル、電子—核間は調和ポテンシャルが働く系である。ここで  $N$  は電子数、 $\omega$  は力の定数である。harmonium は仮想的で人工的なモデルであるが、そのシュレーディンガー方程式が正確に解ける多電子系であるため、研究対象として大変興味深い[1-4]。2 電子系の harmonium ( $\omega=1/2$ ) の正確な解は

$$\psi = \exp(-r_1^2/4) \exp(-r_2^2/4) (1+r_{12}/2) (\alpha\beta - \beta\alpha) \quad (2)$$

で表される[1]。本研究では、シュレーディンガー方程式の厳密解法である Free Complement - Local Schrödinger Equation (FC-LSE) 法[5-7]を用いて、2 電子及び 3 電子系の harmonium について研究した。

## 2. Results and Discussion

まず 2 電子系の harmonium ( $\omega=1/2$ ) について FC-LSE 法を用いてシュレーディンガー方程式の解を求めた。FC 法における初期関数は、 $\phi_0 = A[\exp(-\omega r_1^2/2) \exp(-\omega r_2^2/2) (\alpha\beta - \beta\alpha)]$  とした。この  $\phi_0$  は、(1)式においてクーロン項がない harmonium (独立粒子モデル) における厳密解である。FC 法をこの  $\phi_0$  に apply する。g 関数は  $g = r_{12}$  である。すると、order=1 においてわずか 2 点のサンプリング点を用いるだけで厳密解(2)が得られた。このサンプリング点の座標は任意である。

次に 3 電子系の harmonium について FC-LSE 法を適用した。力の定数  $\omega$  は  $\omega=10, 1, 0.1$  とし、初期関数は上と同様  $\phi_0 = A[\exp(-\omega r_1^2/2) \exp(-\omega r_2^2/2) z_3 \exp(-\omega r_3^2/2) \theta]$  とした。 $\theta$  はスピン関数である。FC-LSE 法によって得られた結果を Table 1 に示した。 $g = r_{12} + r_{13} + r_{23}$  である。order=5 で得られたエネルギーは、どの  $\omega$  についても Cioslowski らの変分法による値と 5 桁以上一致した。また、 $\omega=10$  と  $\omega=1$  では小数点以下 5 桁目で Cioslowski らの値よりも低くなっている。得られた波動関数は、初期関数  $\phi_0$  の係数が最も大きく、次いで  $r_{13}\phi_0, r_{23}\phi_0, r_{12}\phi_0$  の順になり、2

Table 1. The FC-LSE energies of the three-electron harmonium.

order $n$	$M$	$\omega=10$	$\omega=1$	$\omega=0.1$
1	12	61.1362460	7.3433333	1.0758841
2	43	61.1373310	7.3397419	1.0609231
3	119	61.1381907	7.3397329	1.0596357
4	276	61.1384248	7.3397350	1.0594616
5	568	61.1385124	7.3397336	1.0594491
E(Cioslowski) [a]		61.1385255	7.3397411	1.0594492

[a] Ref. [2]

電子系の harmonium と同様に  $r_{ij}$  項が重要であることが明らかとなった。この波動関数形は Cioslowski らは用いていない。発表当日は、さらに詳しい結果について発表する予定である。

**Reference:** N. R. Kestner and O. Sinanoğlu, Phys. Rev. **128**, 2687 (1962). [2] J. Cioslowski, K. Strasburger, and E. Matito, JCP, **136**, 194112 (2012). [3] M. Taut, Phys. Rev. A **48**, 3561 (1993). [4] X. Lopez, J. M. Ugalde, L. Echevarria, and E. Ludena, Ohys. Rev. A. **74**, 042504 (2006). [5] Nakatsuji, Phys. Rev. Lett. **93**, 030403 (2004). [6] H. Nakatsuji, Acc. Chem. Res., **45**, 1480-1490 (2012). [7] Hiroshi Nakatsuji and Hiroyuki Nakashima, J. Chem. Phys., **142**, 084117 (2015)