

ICI 法による核の動きを含んだ計算

(1京大院工・2量子化学研究協会) 土方 優¹, 中嶋 浩之^{1,2}, 中辻 博^{1,2}[hjikota@quanta.synchem.kyoto-u.ac.jp](mailto:hjikata@quanta.synchem.kyoto-u.ac.jp)

1. 緒言

中辻によりシュレディンガー方程式の解を正確に求める目的で提案された ICI 法は、与えられたハミルトニアンに対する正確な解析解を求める方法であり、今までに電子ハミルトニアンに対して多くの成果が得られている[1]。今回、電子だけでなく核も量子化したハミルトニアンを用いる事で non-Born Oppenheimer (nonBO)の計算を試み、BO 近似との比較も行う。nonBO での計算は軽い原子に対して重要であり、軽い分子の例として水素分子イオンに適用した。

2. 結果

核の励起状態に適した関数形を調べるために、ICI 法において異なる 3 種の初期関数での比較を行った。

$$\text{タイプ 1(核用無し): } \psi_0 = e^{-\alpha(r_1+r_2)}$$

$$\text{タイプ 2(Gauss 型): } \psi_0 = \sum (R - R_e)^i e^{-\alpha(r_1+r_2)} e^{-\beta(R-R_e)^2} \quad (i = 0, 1, 2, \dots)$$

$$\text{タイプ 3(Morse 型): } \psi_0 = \sum e^{-\alpha(r_1+r_2)} e^{-ae^{-b(R-R_e)}} e^{-\beta_1(R-R_e)} \quad (v = 0, 1, 2, \dots)$$

パラメータは BO におけるポテンシャルカーブから決定した。結果を以下の表に示す。

(表)各初期関数形による振動のエネルギー準位[a.u.] (BO の基底状態: -0.60263437 [a.u.]

v	タイプ 1 iter12(dim252)	タイプ 2 iter3(dim243)	タイプ 3 iter3(dim247)	BO(調和)	BO(モーソ)	Ref.[2]
0	-0.59199284	-0.59713976	-0.59681908	-0.59889033	-0.59593244	-0.59713932
1	-0.56520495	-0.58715768	-0.58667150	-0.59140226	-0.58326930	-0.58715483
2	-0.53327641	-0.57775279	-0.57705935	-0.58391419	-0.57150210	-0.57775005
3	-0.51118737	-0.56887533	-0.56790378	-0.57642611	-0.56063085	-0.56890573
4	-0.50186272	-0.56024434	-0.55879307	-0.56893804	-0.55065556	-0.56060565
5	-0.49988355	-0.55107743	-0.54889897	-0.56144997	-0.54157621	-0.55283645
6	-0.49949060	-0.54064799	-0.53817474	-0.55396189	-0.53339282	-0.54558772
7	-0.49514709	-0.52876123	-0.52863193	-0.54647382	-0.52610538	-0.53885193
8	-0.47144434	-0.51543883	-0.52045545	-0.53898575	-0.51971389	-0.53262447
9	-0.40472578	-0.50070564	-0.51223015	-0.53149767	-0.51421835	-0.52603880
10	-0.22721727	-0.48455225	-0.50448795	-0.52400960	-0.50961876	-0.52169191

ICI 法は電子・核ともに量子化したハミルトニアンに対しても適用可能であり、正確な vibronic state をあたえることが確認される。ゼロ点エネルギーを考慮した基底状態は、BO 近似のもとで調和振動であると考えた場合のエネルギーよりも 0.00175057 [a.u.]だけ高く得られた。これは核を量子化して扱うことで核の運動も取り込んだ状態を表している事を示している。今回は ICI 法によって振動の励起状態も同時に得ることができ、振動の非調和性も表現されている。詳しい検討は当日発表する。

- [1] H.Nakatsuji, *J. Chem. Phys.* **113**, 2949 (2000); H.Nakatsuji, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 030403 (2004); H.Nakatsuji, *Phys.Rev.A* **72**, 062110 (2005) [2] H.Wind, *J. Chem. Phys.* **43**, 2956 (1965)