

## 水素分子二電子励起状態の複素座標法計算における基底関数の最適化

(慶大院理工) ○前川智亮、森田将人、藪下聡

tomoaki\_m@sepia.chem.keio.ac.jp

[序]  $\text{H}_2^+$  と電子の衝突や  $\text{H}_2$  の光イオン化等により、 $\text{H}_2$  の二電子励起状態が生成される。この二電子励起状態は、一時的な準束縛状態(共鳴状態)であり、有限の寿命の後に崩壊する。複素座標法を用いた共鳴状態の計算には、 $\text{H}_2^+$  と二電子励起状態を記述する実数基底と、散乱状態を記述する複素数基底が必要である。数値計算が煩雑である複素数基底の数を軽減し、かつ精度を落とさないように複素数基底の最適化の可能性を調べるのが本研究の目的である。

[理論・計算方法] 量子力学的共鳴状態のエネルギー  $E_{res} = E_r - i\Gamma/2$  ( $E_r, \Gamma \in \mathbf{R}$   $\Gamma \geq 0$ ) は、複素数であり、規格化可能な固有関数の固有値として得られないが、複素座標法の適用により通常の基底関数展開法で共鳴状態の固有値問題を解くことが可能となる。

Newton-Raphson 法を用いた基底関数最適化のプログラムを作成し、複素座標法を用いた水素分子の二電子励起状態の計算に用いられる基底関数の複素数基底を、基底関数展開近似による不完全性から生じるエネルギーの  $\theta$  依存性が最小になるように基底関数の最適化を行った。

取り扱った系は、2 電子励起  $^1\Sigma_g^+$  状態の中で最もエネルギーの低い  $(2p\sigma_u)^2$  状態と 2 番目にエネルギーの低い  $(2p\sigma_u)(3p\sigma_u)$  状態、 $^1\Pi_u$  状態の  $(2p\sigma_u)(3d\pi_g)$  状態である。複素数に拡張した配置間相互作用法(CCI)を用いて計算を行った。計算には、CCOLUMBUS プログラムを用いた。

[結果]  $^1\Sigma_g^+$  状態の  $(2p\sigma_u)^2$  状態、 $(2p\sigma_u)(3p\sigma_u)$  状態は、実数基底には Lie-Clementi の  $(8s)/[5s]$  に 1s 型関数を 2 個、2p 型関数を 3 個加えた Gauss 型関数を水素原子核上に置き、複素数基底には、分子重心上に 3d 型関数を 1 個用いた。 $^1\Pi_u$  状態は、実数基底には Dunning の  $(5s)/[3s]$  に 1s 型関数を 2 個、2p 型関数を 7 個、3d 型関数を 3 個加えた Gauss 型関数を水素原子核上に置き、複素数基底として原子核上に 3d 型関数を 1 個置いた。

表 1 共鳴エネルギーの比較

	$(2p\sigma_u)^2$		$(2p\sigma_u)(3p\sigma_u)$		$(2p\sigma_u)(3d\pi_g)$	
	R=2.0(Å)		R=2.0(Å)		R=1.4(Å)	
	$E_r$ (eV)	$\Gamma$ (eV)	$E_r$ (eV)	$\Gamma$ (eV)	$E_r$ (eV)	$\Gamma$ (eV)
This Work	5.313	1.417	9.914	0.1433	16.75	0.007898
Yabushita <sup>1</sup>	5.390	1.445	9.923	0.1513		
Rașeev <sup>2</sup>					16.77	0.007483

複素数軌道指数を最適化する限り、R=2.0(Å)の $^1\Sigma_g^+$ 状態における従来の 10 個の複素数基底を 1 個にしても、R=1.4(Å)の $^1\Pi_u$ 状態における従来の 12 個の複素数基底を 1 個にしても、報告されている共鳴エネルギーとほぼ同程度の精度で計算することが可能であることが分かった。

[参考文献] 1)S. Yabushita and C. W. McCurdy, *J. Chem. Phys.*, **83**,3547 (1985).

2)G. Rașeev, *J. Phys. B: At. Mol. Phys.*, **18**,423 (1985).