

## 2 成分相対論で計算した分子物性の Picture Change 効果

(首都大院・理工<sup>1</sup>、JST CREST<sup>2</sup>) ○上杉 亘<sup>1</sup>、清野 淳司<sup>1</sup>、波田 雅彦<sup>1,2</sup>

## 【緒言】

重原子を含む分子の電子状態は相対論効果が顕著となる。4 成分 Dirac 法は化学現象に於ける相対論効果を十分に記述するが、計算コストが高く、大きな分子系では計算時間が膨大になる。それゆえ、種々の近似的な 2 成分相対論的計算法が考案されてきた。しかし、2 成分波動関数を使って期待値を計算する場合、対応する演算子に対して何らかの変換が必要となる(これは picture change と呼ばれる)。これまで様々な議論がなされ、その対処方法が提案されてきたが<sup>a, b, c</sup>、本研究では、ユニタリー変換に基づく理論に関しては、picture change を完全に考慮することが可能であることを示した。特に、近年考案された Dirac ハミルトニアンを完全にブロック対角化する無限次 Foldy-Woutheyesen (IOFW)法<sup>d</sup>において picture change を考慮する計算プログラムを開発し、Dirac 方程式の解析解より得られる期待値を完全に再現することに成功した。この方法は多くの期待値に適用可能である。

## 【理論】

ユニタリー変換に基づく 2 成分理論は Dirac ハミルトニアンにユニタリー変換  $U$  を施し近似的あるいは完全にブロック対角化する方法である。この方法の下で 4 成分演算子  $\hat{F}$  の期待値を計算する場合、 $\hat{F}$  も同等のユニタリー変換を受ける。それゆえ、期待値の式は以下のようになる。

$$\langle \hat{F} \rangle = \langle \Psi_D | \hat{F} | \Psi_D \rangle = \langle \Psi \ 0_2 | U \hat{F} U^\dagger | \Psi \ 0_2 \rangle \quad (1)$$

ただし、 $\Psi$  は 2 成分法で求めた 2 成分波動関数、 $\Psi_D$  は 4 成分法で求めた対応する 4 成分波動関数、両者の関係は  $\langle \Psi \ 0_2 | U = \langle \Psi_D |$  である。従って、4 成分演算子  $\hat{F}$  の 1,1 ブロックだけを使って計算した期待値  $\langle \Psi | (\hat{F})_{11} | \Psi \rangle$  は picture change を無視したことによる誤差を含むことになる。

IOFW 変換は 2 段階のユニタリー変換  $U = U_1 U_0$  と考えることができる。 $U_0$  は free particle Foldy-Woutheyesen (fpFW) 変換、 $U_1$  は全体を完全にブロック対角化する変換とする。 $\hat{F}$  を  $U = U_1 U_0$  で変換すると、(1)式と等価な期待値である(2)式を得る。

$$\langle \hat{F}_{iofw} \rangle = \langle \Psi_{IOFW} | (U_1 U_0 \hat{F} U_0^\dagger U_1^\dagger)_{11} | \Psi_{IOFW} \rangle \quad (2)$$

また、 $\hat{F}$  を  $U_0$  のみで変換すると(1)式の近似式(3)を与える。

$$\langle \hat{F}_{fpfw} \rangle = \langle \Psi_{IOFW} | (U_0 \hat{F} U_0^\dagger)_{11} | \Psi_{IOFW} \rangle \quad (3)$$

式(3)の計算は式(2)に比べて容易である。比較のため、picture change を施さない(4)式を示す。

$$\langle \hat{F}_{nopic} \rangle = \langle \Psi_{IOFW} | (\hat{F})_{11} | \Psi_{IOFW} \rangle \quad (4)$$

以下、簡単のために、(2)、(3)、(4)式によって得られた結果をそれぞれ iofw、fpfw、nopic と呼ぶ。

[結果]

表1は核磁気遮蔽定数の等方的反磁性項に含まれる演算子 $r^{-1}$ の期待値を計算した結果である。 $r^{-1}$ の期待値はfpfwやnopicでは核電荷が大きくなると誤差が大きくなり、picture changeの効果が大きくなる事が分かる。fpfwはnopicに比べればある程度この効果が考慮されている事が分かる。一方、iofwは超重原子までDirac方程式の解析解と誤差が殆ど無く、完全にpicture changeされている事が分かる。微小な相違は数値計算上の誤差と考えられる。

図1は電荷密度演算子 $\rho(\mathbf{r}) = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i)$ を用いてプロットした電荷密度の動径分布である。nopicでは原子核からの距離が小さいところでは電荷密度を過大に、大きいところでは過小に評価してしまう。fpfwは核電荷が100程度でも有効な補正をしている。それらに対して、iofwは解析解を超重原子までほぼ再現している。

表1 水素類似原子1s軌道の $r^{-1}$ 演算子の期待値(a.u.)

核電荷	nopic	fpfw	iofw	解析解
20	20.405(0.934)	20.243(0.130)	20.216(0.000)	20.216
40	43.253(3.423)	42.118(0.709)	41.821(0.000)	41.821
60	71.633(7.336)	67.963(1.837)	66.737(0.000)	66.737
80	111.280(12.936)	102.112(3.632)	98.534(0.000)	98.534
100	177.162(21.131)	155.651(6.423)	146.256(0.000)	146.257
120	335.660(35.072)	276.775(11.376)	248.463(-0.017)	248.505

\*( )中は誤差を表す 誤差 (%) = ((計算値) - (解析解)) ÷ (解析解) × 100

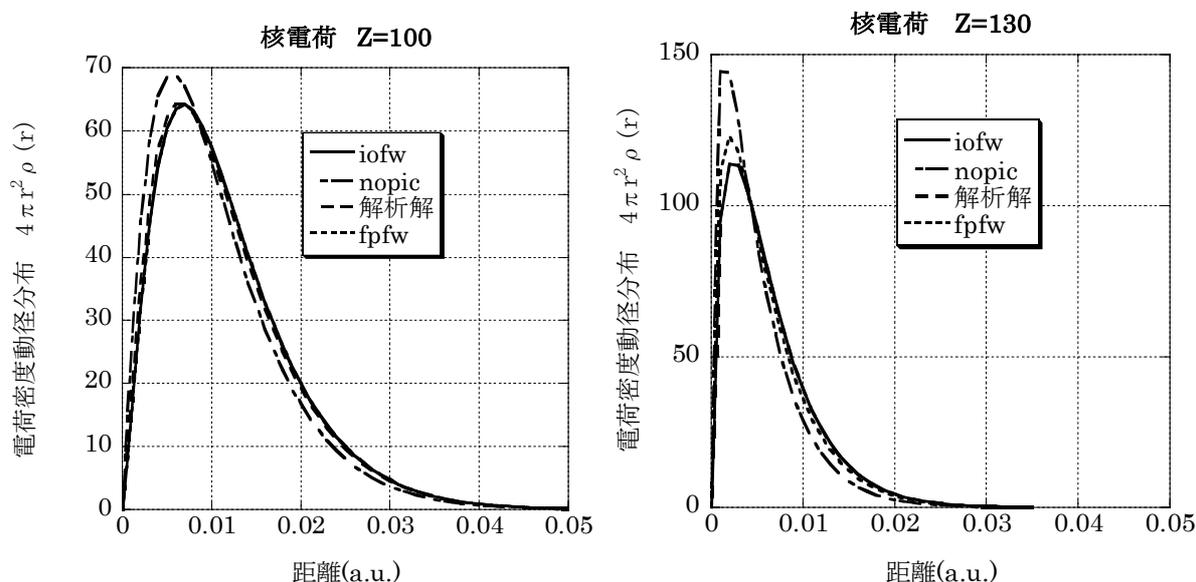


図1 水素類似原子1s軌道の電荷密度の動径分布

- [参考文献] (a) J. Autschbach, W. H. E. Schwarz *Theor. Chem. Acc* **104**, 82-88 (2000)  
 (b) Vladimir Kellö, Andrzej J. Sadlej *J. Mol. Struct(Theochem)*, **547**, 35-53 (2001)  
 (c) Dariusz Kędziera, Maria Barysz, Andrzej J. Sadlej *Struct. Chem.* **15**, 369-377 (2004)  
 (d) M. Barysz and A. J. Sadlej, *J. Chem. Phys.*, **116**, 2696 (2002)