

4P043

no-virtual-pair 近似による He-like イオン原子の相対論的相関エネルギーへの影響

(九大院理, 名市大[†]) 渡辺祥弘, 中野晴之, 舘脇洋[†]

【序】He 原子と等電子を持つ He-like イオン原子の電子相関を調べる．ここでは Schrödinger 方程式または Dirac–Coulomb 方程式の解とそれぞれに対応する Hartree–Fock 近似解との全エネルギー差である，電子相関エネルギーに注目する（図 1）

非相対論的電子相関エネルギーは，Ca¹⁸⁺ 以降，原子番号が大きくなるにつれてほぼ一定の値をとる¹．一方，Pestka, Karwowski による相対論的 Hylleraas-CI (configuration interaction) 計算によると，Er⁶⁶⁺ 以降，電子相関エネルギーは急激に減少することが示された²．

その後，Pestka, Tatewaki, Karwowski による電子配置に $2s, 2p, 3d$ 軌道を含んだ MCDF (multi-configuration Dirac–Fock) 計算³，Tatewaki, Noro の 3 次 Douglas–Kroll を用いた full CI 計算⁴ が行われ，さらに発表者らも 4 成分波動関数を用いた相対論的 CI 計算⁵ を行った．いずれの計算結果からも，原子番号の増加に対して電子相関エネルギーの急激な減少が確認されたが，原子番号の大きな部分では，相対論的 CI 計算の結果が相対論的 Hylleraas-CI 計算の結果よりも大きく減少した．

本研究では，この相対論的 Hylleraas-CI 計算よりも相対論的相関エネルギーが大きく減少している原因を探った．no-virtual-pair 近似 (NVPA) を考慮しない 4 成分相対論的 CI 計算を行ったところ，この原因が NVPA によるものである事が明らかになったので報告する⁶．

【計算方法】NVPA を考慮しない (VPA) 4 成分相対論的 CI 計算を行うため，4 成分 Dirac–Fock–Roothaan 法と相対論的 CI 計算プログラム⁷ を拡張した．原子核モデルには一様荷電球模型を用いて，原子半径 R は Visscher らと同じく

$$R = (2.03952714 A^{1/3} + 1.39058668) \times 10^{-5} \text{ bohrs}$$

(A : 質量数) で与えた．全ての He-like イオン原子の基底関数には，共通に，次の 80 項から成る even-tempered ガウス型基底関数を用いた．

$$\zeta_i = \alpha \beta^{i-1} \quad (\alpha = 0.00588, \beta = 1.493320, i = 1, \dots, 80)$$

厳密な Dirac–Fock (DF) 解として Visscher らの数値解を基準にとる．この基底関数を使用して生じた全エネルギーの誤差は $Z = 116$ の時が最大で 0.03μ hartrees である．

【結果と考察】VPA 計算では負の運動エネルギーを持つスピノールも考慮するため，full CI 計算には膨大な計算量が必要になる．そこで計算簡略化のため，まず，NVPA 計算と VPA 計算，それぞれの計算から求めた電子相関エネルギー CE の差 δ CE に注目し，各対称性 ($spdf$) 毎に電子相関エネルギー差 δ CE(s), δ CE(p), δ CE(d), δ CE(f) を以下の様に定義した．

$$\delta$$
CE = CE(VPA) – CE(NVPA) = δ CE(s) + δ CE(p) + δ CE(d) + δ CE(f) + \dots

$$\delta$$
CE(s) \equiv CE(VPA: s) – CE(NVPA: s)

$$\delta$$
CE(p) \equiv CE(VPA: sp) – CE(NVPA: sp) – δ CE(s)

$$\delta$$
CE(d) \equiv CE(VPA: spd) – CE(NVPA: spd) – δ CE(s) – δ CE(p)

$$\delta$$
CE(f) \equiv CE(VPA: $spdf$) – CE(NVPA: $spdf$) – δ CE(s) – δ CE(p) – δ CE(d)

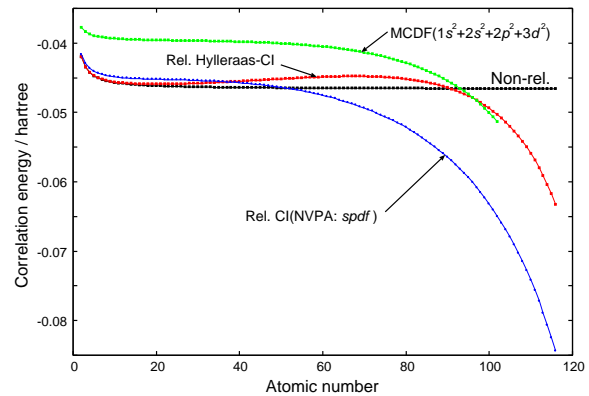


図 1 . 電子相関エネルギー

実際には，以下の擬電子相関エネルギー差 $\delta CE'$ を求めた．

$$\delta CE'(s) = CE(VPA:s) - CE(NVPA:s) = \delta CE(s)$$

$$\delta CE'(p) = CE(VPA:p) - CE(NVPA:p) \sim \delta CE(p)$$

$$\delta CE'(d) = CE(VPA:d) - CE(NVPA:d) \sim \delta CE(d)$$

$$\delta CE'(f) = CE(VPA:f) - CE(NVPA:f) \sim \delta CE(f)$$

3つの式の nearly equal が数値的に成立する (μ hartree 単位) 事は十分に確認した．各対称性毎の電子相関エネルギー差を各対称性の基底関数のみ用いた計算で記述しているため，大幅に計算量が減っている．

${}^2\text{He}$ 原子から ${}_{116}\text{Uuh}^{114+}$ イオン原子まで全ての He-like イオン原子について計算を行い，求めた各対称性毎の電子相関エネルギー差を図2に示す．

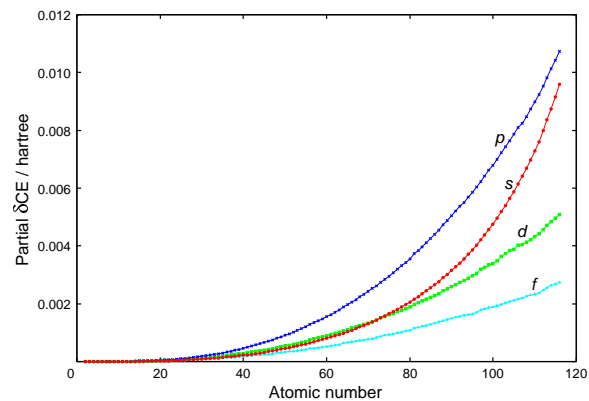


図2．各対称性毎の電子相関エネルギー差

いずれの対称性においても，原子番号の大きくなるにつれてNVPAによる影響が大きくなっている事が確認された．以上の結果から求めたNVPAを考慮しない相対論的電子相関エネルギーを図3に示す．

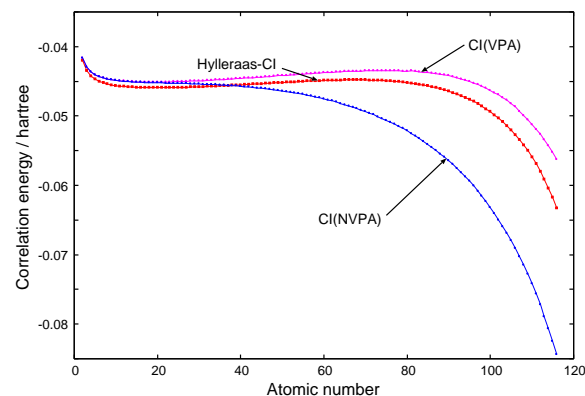


図3．電子相関エネルギー

NVPAを除いた事により，原子番号が大きな部分で大きく減少していた電子相関エネルギーが補正され，相対論的 Hylleraas-CI 計算結果と並行な曲線が得られた．

以上の事から，相対論的 Hylleraas-CI 計算結果の妥当性が確認され，この計算は著者らは明記していないがNVPAを仮定していない計算に対応するものである事が言える．当日は，計算の詳細なども含めて発表する．

¹ J. Midtdal and K. Aashanar, Phys. Norv. **2**, 99 (1967).

² G. Pestka and J. Karwowski, *Explicitly Correlated Wavefunctions in Chemistry and Physics*, 331 (2003).

³ G. Pestka, H. Tatewaki, and J. Karwowski, Phys. Rev. A **70**, 024501 (2004).

⁴ H. Tatewaki and T. Noro, Chem. Phys. Lett. **399**, 480 (2004).

⁵ Y. Watanabe and H. Tatewaki, J. Chem. Phys. **123**, 074322 (2005).

⁶ Y. Watanabe, H. Nakano, and H. Tatewaki, J. Chem. Phys. **126**, 174105 (2007).

⁷ Y. Watanabe and O. Matsuoka, J. Chem. Phys. **116**, 9585 (2002).