

【序】 He原子と等電子を持つ He-like イオン原子の電子相関について継続し研究を続けている。ここでの電子相関は 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を指す。

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²を初め、その後の計算^{3,4}によっても、相対論的電子相関エネルギーは、ある原子番号以降、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。発表者らも4成分波動関数を用いた相対論的 CI 計算⁵を行ったが、相対論的 Hylleraas-CI 計算よりも大きく減少する結果を得た。(図1の Rel. CI(NVPA))

先の報告では、この相対論的相関エネルギーが大きく減少している原因が no-virtual-pair 近似 (NVPA) による事を明らかにし、著者らが明記していないが相対論的 Hylleraas-CI 計算は NVPA を仮定していない計算 (VPA) に対応したものである事が解かった。⁶

双方の計算において、用いている原子核モデルに違いがある。本発表では、原子核モデルによる電子相関エネルギーへの影響について報告する。

【計算方法】 4成分相対論的 CI(VPA) 計算を行うため、前回拡張した4成分 Dirac-Fock-Roothaan 法と相対論的 CI 計算プログラム⁷を用いた。原子核モデルには、先の報告の同様荷電球模型と相対論的 Hylleraas-CI 計算と同じ点電荷型を用いた。

[一様荷電球模型 (Uniform Sphere model: US)]

原子半径には Visscher らと同じく $(2.03952714 A^{1/3} + 1.39058668) \times 10^{-5}$ bohrs (A: 質量数) で与え、全ての He-like イオン原子に共通の基底関数として次の80項から成る even-tempered ガウス型基底関数を用いた。

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

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。

[点電荷型 (PointCharge model: PC)]

先ず、いくつかの He-like イオン原子について最適な軌道指数を求め、全ての He-like イオン原子に共通の軌道指数範囲として $1.6 \times 10^{22} \sim 4.0 \times 10^{-2}$ を決定した。DF の全エネルギーとの誤差が US と同じ程度である様に、136項から成る even-tempered ガウス型基底関数を作成した。

$$\zeta_i^{\text{PC}} = \alpha \beta^{i-1} \quad (\alpha = 0.04, \beta = 1.495650, i = 1, \dots, 136)$$

【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 計算の計算量は膨大になる。計算簡略化のため、NVPA 計算と VPA 計算の電子相関エネルギー差 δCE を以下に定義する各対称性 (spdf) 毎の電子相関エネルギー差 $\delta\text{CE}(s)$, $\delta\text{CE}(p)$, $\delta\text{CE}(d)$, $\delta\text{CE}(f)$ の和として求めた。コロンの後の対称性は計算に用いた基底関数の対称性を示す。

$$\delta\text{CE} = \text{CE}(\text{VPA}) - \text{CE}(\text{NVPA}) = \delta\text{CE}(s) + \delta\text{CE}(p) + \delta\text{CE}(d) + \delta\text{CE}(f) + \dots$$

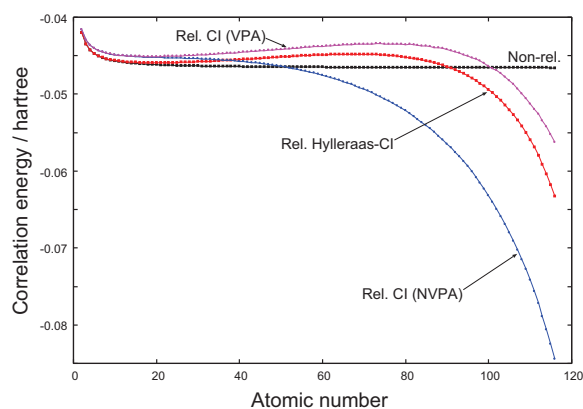


図1. 電子相関エネルギー

$$\delta\text{CE}(s) \equiv \text{CE}(\text{VPA}:s) - \text{CE}(\text{NVPA}:s), \quad \delta\text{CE}(p) \equiv \text{CE}(\text{VPA}:sp) - \text{CE}(\text{NVPA}:sp) - \delta\text{CE}(s)$$

$$\delta\text{CE}(d) \equiv \text{CE}(\text{VPA}:sd) - \text{CE}(\text{NVPA}:sd) - \delta\text{CE}(s)$$

$$\delta\text{CE}(f) \equiv \text{CE}(\text{VPA}:sf) - \text{CE}(\text{NVPA}:sf) - \delta\text{CE}(s)$$

${}^2\text{He}$ 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。

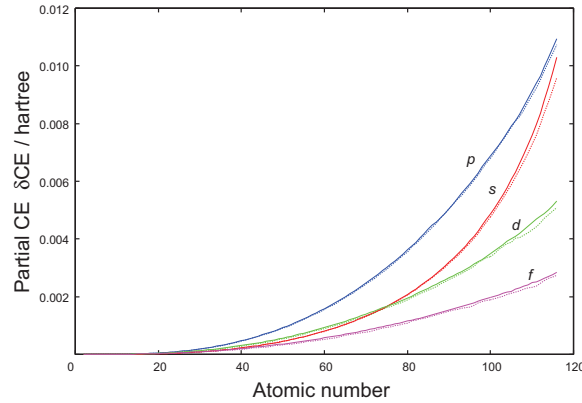


図 2. 各対称性毎の電子相関エネルギー差

破線は US の計算結果で、実線は PC の計算結果である。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。また原子核モデルによる影響はあまりみられていない。以上の結果から求めた相対論的電子相関エネルギーを図 3 に示す。

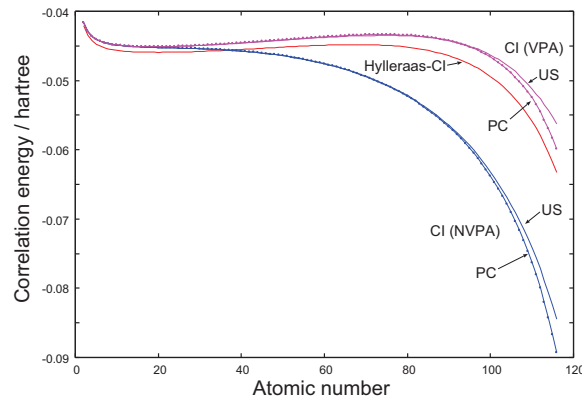


図 3. 電子相関エネルギー

どちらの原子核モデルでも、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 計算結果に近い曲線が得られた。また、原子番号が大きなところで、核モデルの影響がある事が確認された。

相対論的 CI 計算で考慮した対称性は、 f 軌道までである。 g 軌道以降を考慮した場合、PC である相対論的 Hylleraas-CI 計算結果に近い曲線が得られるのは、US の計算であると言える。今回の調査から核モデルの影響がある事が確認されたが、その差は、DF 解を再現するために大きな軌道指数の基底関数を多く用いたために生じた数値計算上の誤差と言えるかもしれない。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).