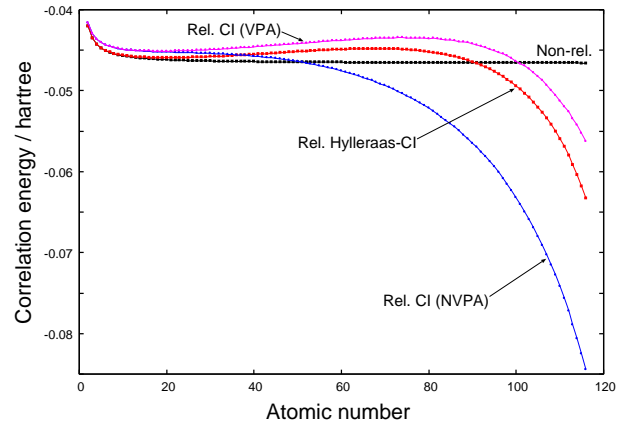


1P131

no-virtual-pair 近似による希ガス原子の相対論的電子相関エネルギーへの影響

(九大院理) 渡辺祥弘, 井上頌基, 戎崎遼, 中野晴之

【序】これまで He 原子と等電子を持つ He-like イオン原子における相対論的電子相関エネルギーについて調査を行ってきた。ここでの電子相関エネルギーとは 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 (HF) 近似解との全エネルギー差を指す。原子番号が増加するにつれて、非相対論的電子相関エネルギーは Ca^{18+} 以降ほぼ一定の値をとる¹のに対して、相対論的電子相関エネルギーはある原子番号以降急激に減少する²(図の黒線と赤線)



図：電子相関エネルギー

Dirac-Coulomb 方程式から、正の運動エネルギーを持った電子と負の運動エネルギーを持った電子についてそれぞれ同じ数の解が得られる。そのため、通常 4 成分相対論計算では、正の運動エネルギーを持った電子解のみを露に扱う no-virtual-pair 近似 (NVPA) が用いられる。

4 成分基底関数を用いた相対論的配置間相互作用 (CI) 計算により He-like イオン原子における相対論的電子相関エネルギーを調査したが、原子番号の増加とともに NVPA による影響が大きくなっている事が分かった (図の青線と紫線)

NVPA を用いず負の運動エネルギーを持った電子解も露に扱った (virtual-pair 近似; VPA) CI 計算による電子相関エネルギーは、CI (NVPA) 計算の結果と比べて絶対値が減少している。この事から、HF 近似から得られる正の運動エネルギーを持った電子の部分空間のみで CI 計算を行った場合、電子相関エネルギーを過大評価する事が分かる。正の運動エネルギーを持った電子の部分空間はハミルトニアンに依存していて、つまり、HF 近似で求めた部分空間は CI 計算での部分空間とは異なっているため、この影響が現れている。

以上の事柄が通常の原子や分子の計算に及ぼす影響を知る事を目的に、本研究では、希ガス分子を対象に NVPA による相対論的電子相関エネルギーへの影響について調査を行ったので、報告する。

【計算方法】電子相関エネルギーの算出には CI 計算を用いた。4 成分相対論的 CI (NVPA or VPA) 計算には、これまで同様 4 成分 Dirac-Fock-Roothaan 法と相対論的 CI 計算プログラムを用いたが、扱う電子数が増えたため CI 空間を制限する必要がある。また同時に内殻から価電子までそれぞれの殻における影響を調査するため、それぞれ

の殻と仮想軌道の組合せによっていくつかの active 空間を設定し，Single and Double excitation CI (SDCI) 計算を行った．

原子核モデルには原子半径を $(2.03952714 A^{1/3} + 1.39058668) \times 10^{-5}$ bohrs (A: 質量数) とした一様荷電球モデルを，4成分基底関数にはKTM³を用いた．

【結果と考察】He–Xeの希ガス原子について調査を行った．殻は *nsnp*, *nd* に分類した．それぞれの殻と仮想空間（仮想空間にはNVPAとVPAの場合）を active 空間とし，SDCI計算を行った．その結果を表に示す．

表．希ガス原子の全エネルギーと電子相関エネルギー差 [hartree]

原子	殻	TE (NVPA)	TE (VPA)	Δ TE (= Δ CE)
He	1s	-2.8747449787	-2.8747449768	0.0000000019
Ne	all	-128.8829672077	-128.8829626220	0.0000045857
	1s	-128.7256430268	-128.7256389395	0.0000040873
	2s2p	-128.8375944929	-128.8375944603	0.0000000326
Ar	all	-528.8883002973	-528.8882497421	0.0000505552
	1s	-528.7147013381	-528.7146596928	0.0000416453
	2s2p	-528.7701202405	-528.7701194511	0.0000007894
	3s3p	-528.7314031726	-528.7314031665	0.0000000061
Kr	all	-2789.7891881985	-2789.7884440756	0.0007441229
	1s	-2788.8917393473	-2788.8912380611	0.0005012862
	2s2p	-2789.0420531010	-2789.0420143832	0.0000387178
	3s3p	-2788.9078490435	-2788.9078482174	0.0000008261
	3d	-2789.0316358855	-2789.0316356197	0.0000002658
	4s4p	-2788.9797141385	-2788.9797141316	0.0000000069
Xe	all	-7447.9320695825	-7447.9283659465	0.0037036360
	1s	-7446.9245362091	-7446.9221714979	0.0023647112
	2s2p	-7447.0494930884	-7447.0492742265	0.0002188619
	3s3p	-7446.9276415903	-7446.9276341998	0.0000073905
	3d	-7446.9741207318	-7446.9741178021	0.0000029297
	4s4p	-7446.9204877640	-7446.9204874696	0.0000002944
	4d	-7446.9649184521	-7446.9649183802	0.0000000719
	5s5p	-7446.9931088665	-7446.9931088626	0.0000000039

内殻の電子を露に扱った場合，NVPAによる相対論的電子相関エネルギーへの影響は大きく，価電子の場合は，影響が小さい．この事は，通常の原子や分子についての相対論計算において，NVPAを用いてもよいという事を示唆している．

更に重い原子（Rn原子など）についての調査結果や，各殻における電子相関エネルギーについての詳細は，当日発表する．

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 T. Koga, H. Tatewaki, and O. Matsuoka, J. Chem. Phys. **115** 3561 (2001).