

# 1P094 相対論的分子軌道法における負エネルギースピノールの効果

(九大院理) ○井上頌基, 渡邊祥弘, 中野晴之

## Effects of negative energy spinors in relativistic molecular orbital theory

(Kyushu Univ.) Nobuki Inoue, Yoshihiro Watanabe, and Haruyuki Nakano

【緒言】重原子を含む系では相対論効果が重要であり、高精度な分子軌道計算をおこなうには、電子相関効果とともに、この相対論効果を取り込む必要がある。相対論的な電子状態計算では、電子の軌道を定める際に Dirac 方程式を基礎としており、非相対論では対応するものの無い負のエネルギー解をもつ。

通常、この負のエネルギー解は除外して計算している。(No-Virtual-Pair 近似; NVPA). これは主に計算量を減らすための近似であるが、その妥当性については十分な検討をおこなう必要がある。

【理論】相対論的分子軌道法では、まず Dirac 方程式を基礎とした Hartree-Fock 法である Dirac-Hartree-Fock 法によって分子軌道を定め、post-Hartree-Fock 計算により電子相関効果を取り入れる。その際、NVPA では、平均場による近似ハミルトニアンによって求めた陽電子状態との分離が不完全な電子状態を記述する空間を用いて post-Hartree-Fock 計算を実行することになる。この結果を補正し、正しい電子状態を得るには、負エネルギースピノールまで含めた post-Hartree-Fock 計算を行なう必要がある。

負エネルギースピノールの効果を補正した計算(VPA)と補正しない計算の結果(NVPA)を比較することで、分子の全エネルギー、および励起エネルギーに対する、NVPA によって除外される負エネルギースピノールの効果を見積もることができる。

【計算】以下の計算をおこなった。

### (1) 希ガス原子における電子相関エネルギーの差の評価

VPA と NVPA とで post-Hartree-Fock 計算をおこない、希ガス原子(He-Xe)における両者の電子相関エネルギーの差( $\delta CE$ )を求めた。基底関数は 古賀, 舘脇, 松岡による関数<sup>1)</sup>(以下, KTM)に diffuse 関数を加えた基底(以下, KTM+)を用いた。

### (2) 希ガス原子の励起エネルギー

CAS-CI 参照関数に対し、摂動を VPA および NVPA の2通りで加え、基底状態、および  $p-s, p-p$  励起状態のエネルギーを比較した。基底関数は KTM+ を用いた。

【結果と考察】(1)各希ガスに対する2次の摂動論(MP2)による  $\delta CE$  の計算結果を図.1 に示す。 $\delta CE$  の値は原子番号に大きく依存することが分かる。

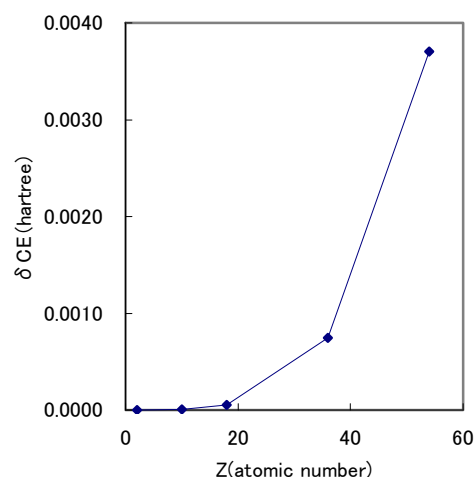


図.1

比較のため，SDCI計算でも希ガス原子(He–Xe)について計算した．殻を $nsnp, nd$  に分類した上で，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，KTM基底を用いてSDCI 計算を行った．その結果を表に示す．(2)の励起エネルギーに関してはVPAとNVPAとでほとんど値の差はなかった．負エネルギースピノールの影響は，全エネルギーにはあらわれるが，励起エネルギーにはほとんど影響しないことが示唆される．結果の詳細は当日報告する．

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)	$\Delta TE (= \delta CE)$
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

<sup>1)</sup> Koga, Tatewaki and Matsuoka. J.Chem.Phys.115 3561-3565 (2001)