

相対論による He と等電子イオン系の電子相関エネルギー

(名市大院システム自然科学・九大院理) ○館脇洋・渡辺 祥弘

(北大院理) 野呂 武司

(コペルニクス大学物理学研究所) G.Pestka・J. Karwowski

1) はじめに

Xe 以上の重原子では内殻電子の速度が速くなり、電子状態の相対論的な取り扱いが定性的な議論を行う場合にも不可欠のように思われる。重原子を含む分子においても論を待たない。また非相対論的な取り扱いを対象とする原子や分子に対して出来る範囲で正確に行い、相対論による結果と比較し、相対論の効果を確実に抽出しなければいけない。このようなことが、ごく簡単に出来る状態にあるかというところではない。ここでは2電子問題を例に取り相対論的電子相関エネルギーは非相対論的電子相関エネルギーとはまったく異なった振る舞いをしその解釈には格別の注意が必要となることを示す。特殊ではあるが、相対論における、電子状態を議論する場合の一助となる。

2) 非相対論計算方法と相対論的計算方法による He 原子の電子相関エネルギー

非相対論的電子相関エネルギーは下式で与えられる。

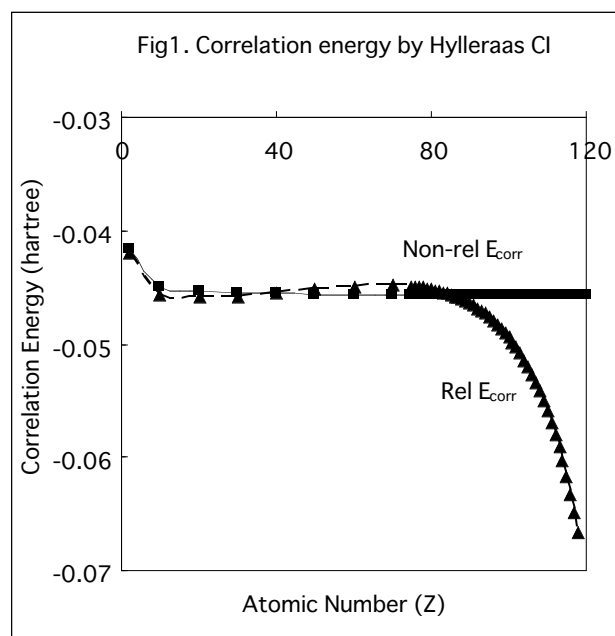
$$E_{\text{corr}}(\text{non-rel}) = E_{\text{Schr}} - E_{\text{HF}}$$

ここで、 E_{Schr} はシュレディンガー方程式の固有値、 E_{HF} は対応するハートリーフォックのエネルギー値である。両者とも高い精度で He 原子から A^{118+} イオンまで求められている。Fig. 1 に見るように非相対論的電子相関エネルギーは He 原子で -0.042 hartree、 Ca^{18+} 以降は -0.045 hartree でほぼ一定である。

一方相対論的電子相関エネルギーは

$$E_{\text{corr}}(\text{rel}) = E_{\text{DC}} - E_{\text{DF}}$$

で与えられる。ここで E_{DC} は Dirac-Coulomb ハミルトニアン固有値であり、 E_{DF} は対応する Dirac-Fock のエネルギー値である。非相対論的電子相関エネルギーは電子間の距離を直接組み入れた Hylleraas 型波動関数によりほぼ完全に求めうる。Pestka と Karwowski¹⁾ は、相対論的 Hylleraas 型波動関数を使用し、相対論的電子相関エネルギーを求めた。予測に反して、 Ca^{18+} で極小値 -0.046 hartree を、 Er^{66+} で極大値 -0.045 hartrees を取りそれ以上の原子では急速に減少する。この原因として Pestka と Karwowski は、Hylleraas 型波動関数は原子核の位置での境界条件を満足していないこと、これに付随して DF では完全に成立している小成分と大成分との関係が近似的にしか成り立たないことを挙げている。すなわちハミルトニアンの固有値が求めうるには1電子系の kinetic balance に対応した2電子系の kinetic balance が成立しなければいけないがこれが正確には成り立たないこと、上述の急激な電子相関エネルギーの減少はこれにより有効数字7桁目に生ずる人為的な誤差のためかもしれないとしている。Numerical-DF 法では境界条件が厳密に課され、かつ小成分と大成分の関係も満たされる。Numerical-MCDF 法は境界条件が満たされる numerical-DF の延長上にあり、もし収斂した解が得



られるのならば Dirac-Coulomb ハミルトニアンの上限值を与えていると期待される。

Fig.2 に MCSCF による電子相関エネルギーを載せる。使用した電子配置は $1s^2+2s^2$ 、 $1s^2+2s^2+2p^2$ 、 $1s^2+2s^2+2p^2+3d^2$ である。この図より電子相関エネルギーの絶対値の急激な増大は電子配置 $2s^2$ により表されることが分かる。詳しい議論は講演にゆずるが、 $2p^2$ と $3d^2$ の電子相関への寄与は $Z=20$ から $Z=66$ までの間で減少し、電子相関エネルギーの絶対値を相対的に減少させる方向に働く。

4成分相対論でも $1s^2$ という電子配置を使用しているが、4成分相対論の軌道関数は s 的な成分を持つ大成分と p 的な性質を持つ小成分から成っている。Table 1 に $Z=60, 80, 100, 120$ $1s^2$ イオン系の大成分と小成分を載せる。非相対論の下では、大成分に対応した電子のみが存在しその個数は2である。ところが相対論の下では、核荷電の増加とともに小成分が急速に増加しているのが分かる。電子相関は電子の避けあいを表すものであり、その避けあいが自己無撞着場であらかじめ取り入れられているとその効果は小さくなる。すなわち小成分が大きくなれば、角度依存性電子相関の効果は小さくなる。これにより $2p^2$ と $3d^2$ による電子相関エネルギーの $Z=20-66$ での絶対値の減少が説明できる。一方相対論の効果は見かけ上の有効核荷電を大きくし原子核からのポテンシャルエネルギーを大きくすることで、系のエネルギーを下げる。すなわちより電子雲を原子核に引き付けることによりエネルギーを下げる。結果として核荷電の大きな系では電子間の距離を小さくし電子相関エネルギーの絶対値を大きくする。核荷電の増加とともに後者が前者を上回る。電子相関エネルギーの絶対値が大きくなる理由が定性的に理解されたことになる。また Pestka と Karwowski により与えられた Hylleraas 型 CI の結果は数値的誤差ではないと理解される²⁾。MCDF でも原子核の位置

での軌道に対する境界条件が満たされているのみであり、不安が残る。そこで、NDF 値を保証する大きな基底関数を用い、十分に大きな CI を行い³⁾、MCDF の結果が正しいことを確かめた。詳細は渡辺による講演 2p051 に譲る。また小成分をハミルトニアン小成分をハミルトニアン演算子の中に組み入れたと考える Douglas-Kroll の方法を用いて、He 原子と同電子を持つイオン系の計算を行った⁴⁾。この方法により計算された電子相関エネルギーは、4成分 MCDF 相対論計算の数倍大きい。核電荷依存性は相似である。従って、Hylleraas 型 CI の結果、MCDF の結果、大きな基底による CI の結果は正しいと理解される。

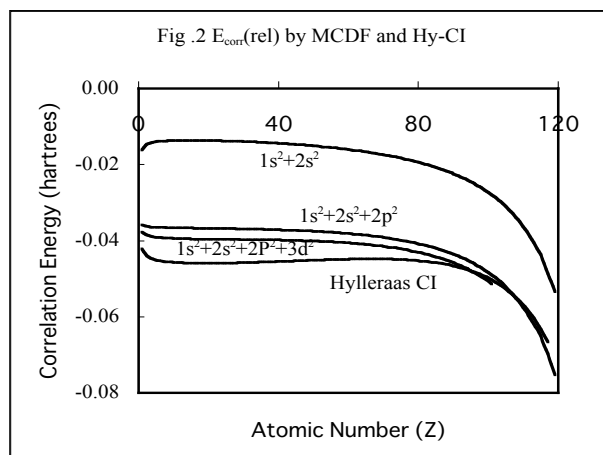


Table 1 small components of the $1s$ -spinor

Z	large	small
60	1.90	0.10
80	1.81	0.19
100	1.69	0.31
120	1.49	0.51

4) 文献

1. G. Pestka Thesis Nicolaus Copernicus University (Torun, Poland 2000) and G. Petska and J. Karwowski, in Explicitly Correlated Wave Functions in Chemistry and Physics, edited by J. Rychlewski (Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 2003).
2. G. Petska, H. Tatewaki and J. Karwowski, Phys. Rev. A. **70**, 024501 (2004).
3. Y. Watanabe and H. Tatewaki, J. Chem. Phys. accepted
4. H. Tatewaki and T. Noro, Chem. Phys. Lett. **399**, 480 (2004).