

**2P051 4成分相対論的配置間相互作用計算を用いた He-like 原子の相関エネルギー**  
(九大院理・名市大) ○渡辺祥弘・館脇洋

【序】He原子と等電子を持つ簡単なイオン系の電子相関を調べる。それには 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)

非相対論的な電子相関エネルギーは、Ca<sup>18+</sup>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。<sup>1</sup> 一方、Pestka と Karwowski の相対論的 Hylleraas-CI(configuration interaction) 計算によれば、Er<sup>66+</sup>以降、原子番号が大きくなるに従って電子相関エネルギーの絶対値は急激に増大する。<sup>2</sup>

その後、Pestka, Tatewaki, Karwowski<sup>3</sup>は、MCDF(multi-configuration Dirac-Fock) 計算において、電子配置に 2s, 2p, 3d 軌道を順次取り込んだ計算を行い、それぞれの軌道からの電子相関エネルギーへの寄与を調べた。彼らの報告によると、主に 2s<sup>2</sup> 電子配置が、原子番号が大きくなると電子相関エネルギーの絶対値を大きくさせている。2p<sup>2</sup>, 3d<sup>2</sup> 電子配置の電子相関エネルギーへの寄与は、原子番号 20-90 の範囲でやや減少している。<sup>3</sup> また、Tatewaki と Noro によると、3次 Douglas-Kroll(DK3)を用いた full CI 計算は、Pestka らの相対論的 Hylleraas-CI 計算の結果より大きな電子相関エネルギーを与える。<sup>4</sup>

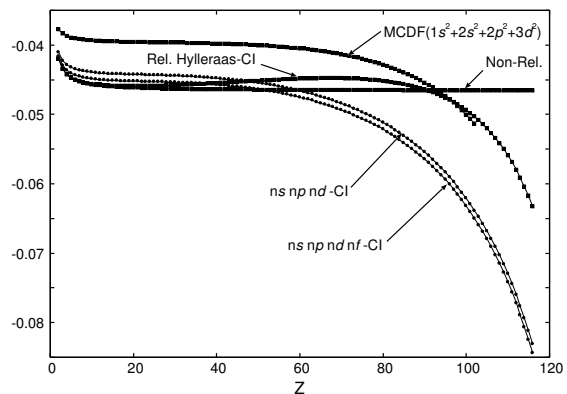


図1

この研究では、4成分相対論的 CI 計算を用いて、より厳密に相対論効果と電子相関を取り扱う事で、各軌道からの電子相関エネルギーへの寄与をより明らかにする。<sup>5</sup>

【計算方法】計算には、4成分 Dirac-Fock-Roothaan 法を用いた相対論 CI 計算プログラム<sup>6</sup>を用いた。原子核モデルには一様荷電球模型を採用し、原子半径  $R$  は Visscher らと同じく

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

(A: 質量数) で与えられるとした。大成分の基底関数には even-tempered ガウス型基底関数を用い、小成分の基底関数にはその大成分基底関数から strict kinetic balance により与えた。

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

$$\zeta_1 = \alpha = \zeta_{\max}, \quad \zeta_m = \alpha\beta^{m-1} = \zeta_{\min}$$

なお、全ての原子について、共通の基底関数を用いた。

【結果と考察】計算は、<sup>2</sup>He原子から <sup>116</sup>Uuh原子までの全ての原子について行った。Visscher らの数値 Dirac-Fock (NDF) 解を厳密な DF 解とし、これら全ての原子において厳密な DF 解を再現する様に、80項から成るガウス型基底関数を決定した。この基底関数を使用して生じた全エネルギーの誤差は、最大で 0.03  $\mu$  hartree である。今回用いた計算プログラムは、全ての 2電子積分をメモリ上に置いて高速に CI 計算を行うように設計されているために、扱える軌道数に制限がある。この制限により全ての軌道を使用した full CI 計算は行えていないが、いくつかのテスト計算から、full CI 計算結果に対応すると思われる全エネルギー値を得ている。

▶ s-型電子配置による電子相関エネルギー

図2に、s-型電子配置のみによる電子相関エネルギーと原子番号との関係を示す。ns-CIは、全ての s 関数を使った full CI 計算の結果を示している。原子番号が大きくなるに従って電子相関が急激に大きくなっている事が分かる。また、MCDF 計算から得られた曲線も同様な振る舞いを示している。図中の ns(10<sup>-1</sup>)-CI は、1s DF 軌道とその DF 軌道の展開係数の絶対値が 10<sup>-1</sup> よりも大きなガウス型基底関数を使用した CI 計算の結果を示している。以下の節で、nl(10<sup>i</sup>)

と記述しているものは、 $l$ -型ガウス型関数に  $1s$  DF 軌道で絶対値が  $10^i$  よりも大きい展開係数を持つ基底関数の指数因子を採用した  $l$ -型ガウス型基底関数を用いた事を意味する。

▶  $p$ -型電子配置による電子相関エネルギー

図3に、 $p$ -型電子配置による電子相関エネルギーと原子番号との関係を示す。これは、 $nsnp$ -CI 計算の全エネルギーと  $ns$ -CI 計算の全エネルギーの差によって求めている。また、 $nsnp$ -CI は、全ての  $s, p$  軌道を使用した full CI 計算に対応すると考えられる計算を指している。原子番号が大きくなるに従い、 $p$ -型電子配置による電子相関エネルギーへの寄与は一旦減少するが、原子番号が更に大きくなった場合には、 $s$ -型電子配置の結果と同様、大きくなっている。 $nsnp(10^{-1})$ -CI は、 $p$  基底関数の数が少ないゆえ、ジグザグな電子相関エネルギーを与えているが、平滑するとこの電子相関エネルギーは MCDF 計算の結果と類似した振る舞いを示している。従って、原子番号が大きくなるに従い MCDF の電子相関エネルギーの絶対値が減少する（右上がりな曲線の）理由は、MCDF での電子配置を  $2p^2$  に限ったためと考えられる。

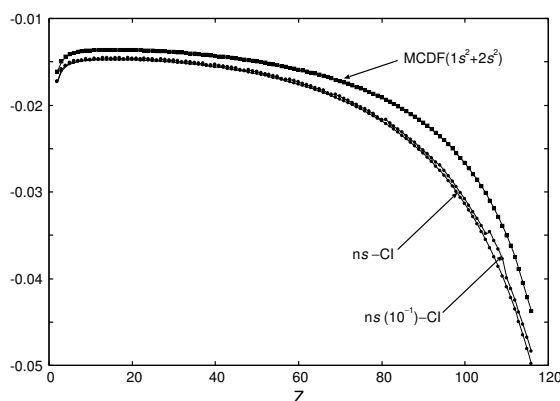


図2

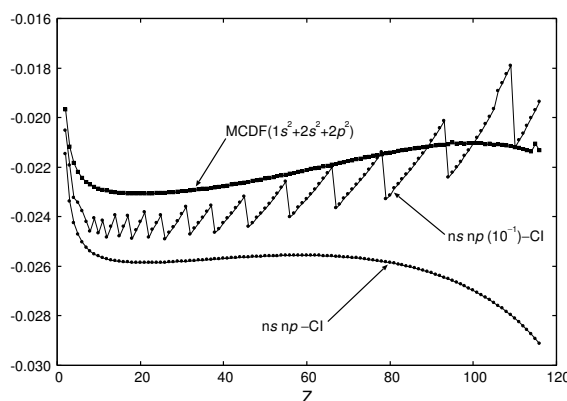


図3

▶  $d$ -型電子配置による電子相関エネルギー

図4に、 $d$ -型電子配置による電子相関エネルギーと原子番号との関係を示す。 $nsnpnd$ -CI 計算の全エネルギーから  $nsnp$ -CI 計算の全エネルギーの差より求めている。先程の  $p$ -型電子配置による寄与と類似した振る舞いが得られている。また、 $nsnpnd(10^{-1})$ -CI 計算と MCDF 計算の計算結果は類似している。MCDF と  $nsnpnd$ -CI による  $d$ -型電子配置による電子相関エネルギーの相違は、主に MCDF における  $nd^2$  電子配置の少なさによると推察される。

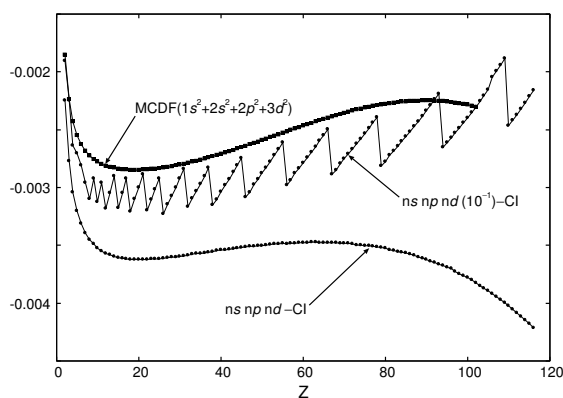


図4

▶  $f$ -型電子配置による電子相関エネルギー

$f$ -型電子配置による電子相関エネルギーについても、 $p$ -、 $d$ -型と類似した結果が得られている。詳細はポスター会場にて発表する。

以上より次の3点が分かった。

- 1) Pestka らの MCDF では考慮すべき電子配置が不十分。
- 2)  $ns^2, np^2, nd^2, nf^2$  電子配置からの電子相関への寄与は原子番号の増加につれて増大する。
- 3) ただし、 $np^2, nd^2, nf^2$  の電子相関への寄与は原子番号 60-80 の間で一旦減少する。

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

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

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

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

<sup>5</sup> Y. Watanabe and H. Tatewaki, J. Chem. Phys. **123**, --- (2005), *in press*.

<sup>6</sup> Y. Watanabe and O. Matsuoka, J. Chem. Phys. **116**, 9585 (2002).