

無限次 FW 変換法の多電子系への拡張 相対論的 2 電子変換理論の検討

清野 淳司¹、波田 雅彦^{1,2} (¹首都大院理工、²JST, CREST)seino-jivunji@ed.tmu.ac.jp

[序] 周期表を縦断する多様な元素を含む化合物の分子物性や化学反応を均一な化学的精度で予測するためには、相対論的な要請を満たした 4 成分 Dirac 方程式と同等な精度を持ち、計算コストの低い理論が必要であると考え、2 成分相対論的方法に関する精度の検討を進めている。最近、1 電子系(1 電子項)に関しては 4 成分 Dirac 法と等価な 2 成分理論が幾つか提案されたため、多電子系(2 電子項)の精度検討が急務となっている。

[理論および計算方法] 本研究では Barysz-Sadlej によって提案された 2 成分型相対論的電子状態理論、無限次 FW 変換(IOFW)法、を多電子系へ適用した場合の計算精度の検討を行った。IOFW 法の 1 電子項は 4 成分 Dirac 法の 1 電子項と等価である。2 電子項としては、2 電子クーロン反発項 g_C 、最低次(c^{-2})の相対論補正である 2 電子 Breit-Pauli 項 g_{CBP} 、及び、高次 2 電子相対論補正項を含む 2 電子 free-particle Foldy-Wouthuysen(2e-fpFW)項 g_{fpFW} を採用した。本稿では g_C と g_{CBP} の結果のみを示し、 g_{fpFW} の結果は当日に示す。

$$g_C(i, j) = 1/r_{ij} \quad (1)$$

$$g_{CBP}(i, j) = 1/r_{ij} + \frac{1}{4c^2} \left(\mathbf{p}_i^2 \frac{1}{r_{ij}} + \frac{1}{r_{ij}} \mathbf{p}_i^2 - 2\mathbf{p}_i \cdot \frac{1}{r_{ij}} \times \mathbf{p}_i \right) - \frac{1}{2c^2} \left[i \left(\mathbf{s}_i \cdot \left(\mathbf{p}_i \frac{1}{r_{ij}} \times \mathbf{p}_i \right) + \mathbf{s}_j \cdot \left(\mathbf{p}_j \frac{1}{r_{ij}} \times \mathbf{p}_j \right) \right) \right] \quad (2)$$

[結果と考察] 表 1 は希ガス原子の全 SCF エネルギーであり、IOFW 法と g_C 及び g_{CBP} 項を組み合わせた方法(それぞれ IOFW-C、IOFW-BP と記す)、2 次の Douglas-Kroll と g_C を用いた方法(DK2-C)法、4 成分 Dirac-Coulomb(DC)法の結果を比較している。 g_{CBP} は軽原子(He ~ Ar)では有効であり g_C を良好に補正するが、重原子になるに従って誤差が大きくなり、E118 では破綻することが示唆される。DK2-C は 1 電子項の誤差も含むため 2 電子項のみの誤差を正確に議論することが出来ない。スピン 軌道分裂エネルギーや高次相対論補正項である 2e-fpFW 項を用いた結果についても当日に議論する。

表 1 2 電子クーロン反発項(IOFW-C)及び 2 電子 Breit-Pauli 項(IOFW-BP)を考慮した 2 成分 IOFW 法と 2 次の Douglas-Kroll(DK2-C)法、4 成分 Dirac-Coulomb(DC)法による希ガス原子の SCF エネルギーの比較(a.u.)*

原子	原子番号	DK2-C	IOFW-C	IOFW-BP	DC
He	2	-2.8618	-2.8618 (0.001)	-2.8618 (0.000)	-2.8618
Ne	10	-128.6847	-128.6848 (0.006)	-128.6920 (0.000)	-128.69195
Ar	18	-528.6291	-528.6336 (0.010)	-528.6859 (0.000)	-528.6844
Kr	36	-2788.1433	-2788.3767 (0.018)	-2788.9323 (-0.002)	-2788.8715
Xe	54	-7442.9568	-7445.2087 (0.026)	-7447.5904 (-0.006)	-7447.1282
Rn	86	-23567.2027	-23599.3078 (0.042)	-23618.2327 (-0.038)	-23609.2937
E118	118	-54774.9896	-55037.4278 (0.071)	-55344.9479 (-0.488)	-55076.4167

*()内は IOFW 法と DC 法との誤差(%)を示す。 $(E_{DC} - E_{IOFW})/E_{DC} \times 100$