

分子のフント則の解釈

(東北大金研[†], 北陸先端大情報^{††}, 横浜市大院理^{†††}) 丸山洋平[†], 本郷研太^{††},
立川仁典^{†††}, 川添良幸[†], 安原洋[†]

フント経験則「同一電子配置から生じる多重項の中で、スピン最多重度状態が最安定エネルギーを示す」は、原子、イオン、分子、クラスター、そして固体中の殆ど孤立した部分系について幅広く成立する。この経験則の正しい理解は物質の電子状態の基本的理解に本質的である。物質の任意の定常状態において、全運動エネルギー T に対する全クーロン相互作用エネルギー V の比は -2 であるというビリアル定理は、基本的ハミルトニアン中の全運動エネルギー演算子 \hat{T} と全クーロン相互作用演算子 \hat{V} の各々の空間的スケールリング性から直接導かれる厳密な多体論の結論である。ビリアル定理はパウリの排他原理とは独立な量子多体論の基本的要請である。従来フント則は、交換エネルギーの利得によって説明されてきた。この伝統的説明は、比較すべき基底および最低励起状態の順序を適切に与える。しかし定理に反するので、系の安定化の仕方については本質的な誤謬である。定理によれば、高スピン状態は低スピン状態と比較して、運動エネルギー T の増加 ($\Delta T > 0$) を代償として得られる 2 倍量の全ポテンシャルエネルギー V の減少 ($\Delta V < 0$) を通じて安定化する： $2\Delta T + \Delta V = 0$, $\Delta E = \Delta T + \Delta V = -\Delta T = \Delta V/2$ 。ハートレー・フォック (HF) の計算はビリアル定理とパウリの排他原理を共に満たしフント経験則の正しい解釈を与える：原子分子の高スピン状態の安定性は原子核電子間引力エネルギー V_{en} の低下に原因する。中性の原子分子では電子間斥力エネルギー V_{ee} はそこでは却って高くなる。高スピン状態における多量の交換孔は原子核のハートレー遮蔽を低下させるので、電子密度分布は原子核周辺で収縮する。その結果、 V_{ee} の増加を代償として主要項 V_{en} が低下することによって V が低下する。 V の低下は $\Delta V/2$ の大きさに等しい T の増加 ΔT を伴う。この解釈は中性原子分子に共通する。しかし正の原子分子イオンでは高スピン状態の安定性の要因はやはり V_{en} に起因するが、そこでは V_{ee} が低下する。また相関は HF の解釈を変えない。分子のフント則の解釈については、 $O_2(^3\Sigma_g^-, ^1\Delta_g)$, $NH(^3\Sigma^-, ^1\Delta)$ の基底状態および $H_2(^3\Pi_u, ^1\Pi_u)$, $H_4(^3E_g, ^1E_g)$, $H_6(^3E_{1g}, ^1E_{1g})$, $C_2(^3\Pi_u, ^1\Pi_u)$, $H_2CO(^3A'', ^1A'')$ などの低励起状態に対して、HF および CI による研究が既に行われている。その結果、中性原子の場合と同様に、中性分子の高スピン状態では全て V_{ee} は増加し、その安定性は V_{en} の低下に原因することが報告されている。しかし $CH_2(^3B_1, ^1B_1)$ の基底状態 [1] については、HF および MRCI 計算の結果から、高スピン状態で、 V_{ee} は減少し V_{en} は増加しており、 CH_2 は上記の新解釈の例外であると報告されている。しかしそこではエネルギー差に関するビリアル関係 ($-\Delta V/\Delta T = 2$) が全く満たされておらず、正しい解釈を与える精度には達していない ($-\Delta V^{HF}/\Delta T^{HF} = 18$, $-\Delta V/\Delta T = 5$)。

本研究では、 CH_2 の基底配置から生じる三重項と一重項に対して、ビリアル定理を高精度で満たす HF および MRCI 計算を実行した ($-\Delta V^{HF}/\Delta T^{HF} = 1.999$, $-\Delta V/\Delta T = 2.001$)。これらの高精度計算から、 CH_2 は例外ではなく、高スピン状態では、 V_{ee} は増加し、その安定性は V_{en} の低下に原因することが確認された。また、 CH_2 の等電子異核系列 (BH_2^+ , NH_2^+) に対する計算も行った。

表 I および表 II は、それぞれ、 CH_2 に対する HF および MRCI 計算の結果を示す。比較

のため，Darvesh らの結果 [1] も示した．HF と MRCI に共通して次の不等式が成立する．

$$\Delta E \equiv E(^3B_1) - E(^1B_1) < 0, \quad \Delta V_{\text{en}} \equiv V_{\text{en}}(^3B_1) - V_{\text{en}}(^1B_1) < 0, \quad \Delta V_{\text{nn}} \equiv V_{\text{nn}}(^3B_1) - V_{\text{nn}}(^1B_1) < 0,$$

$$\Delta V_{\text{ee}} \equiv V_{\text{ee}}(^3B_1) - V_{\text{ee}}(^1B_1) > 0, \quad |\Delta V_{\text{en}} + \Delta V_{\text{nn}}| > |\Delta V_{\text{ee}}|, \quad \Delta T \equiv T(^3B_1) - T(^1B_1) > 0.$$

基底状態 (3B_1) の安定性 ($\Delta E < 0$) は不等式 $|\Delta V_{\text{en}} + \Delta V_{\text{nn}}| > |\Delta V_{\text{ee}}|$ に原因する． ΔV_{en} の絶対値は ΔV_{ee} および ΔV_{nn} より 1 桁大きい．基底状態の安定性 ($\Delta E < 0$) は，電子間斥力エネルギーの増加 ($\Delta V_{\text{ee}} > 0$) を代償として得られる原子核電子間引力エネルギーの低下 ($\Delta V_{\text{en}} < 0$) に原因する．原子核間斥力エネルギーの小さい低下 ($\Delta V_{\text{nn}} < 0$) が，安定性に補助的に寄与する．この全クーロン相互作用エネルギーの低下に応じて，運動エネルギーはビリアル定理に従い増加している．

表 III は CH_2 の等電子異核系列 BH_2^- , NH_2^+ に対する HF の結果を示す．Katriel と Pauncz (1977) は，陽イオン原子でも安定化の要因は V_{en} の低下にあるが，中性原子とは違って高スピン状態で V_{ee} が低下することを一般的なスケーリングの議論から導いている [2]．分子 NH_2^+ でもこの傾向が核間距離の収縮を伴って起こることが本計算から確認された．

Table I: The total energy and its components for 3B_1 and 1B_1 states of CH_2 in HF. All energies are given in hartrees.

state	E^{HF}	T^{HF}	V^{HF}	$V_{\text{ee}}^{\text{HF}}$	$V_{\text{en}}^{\text{HF}}$	$V_{\text{nn}}^{\text{HF}}$	$-V^{\text{HF}}/T^{\text{HF}}$
3B_1	-38.9349	38.9317	-77.8666	18.8594	-102.9351	6.2091	2.0001
1B_1	-38.8736	38.8704	-77.7439	18.8408	-102.8123	6.2275	2.0001
$^3B_1 - ^1B_1$ splitting	ΔE^{HF}	ΔT^{HF}	ΔV^{HF}	$\Delta V_{\text{ee}}^{\text{HF}}$	$\Delta V_{\text{en}}^{\text{HF}}$	$\Delta V_{\text{nn}}^{\text{HF}}$	$-\Delta V^{\text{HF}}/\Delta T^{\text{HF}}$
Present study	-0.0613	0.0614	-0.1227	0.0186	-0.1228	-0.0185	1.9992
Darvesh <i>et al.</i> [1]	-0.06624	0.00388	-0.07011	-0.09455	0.16455	-0.14011	18.06959

Table II: The total energy and its components for 3B_1 and 1B_1 states of CH_2 in MRCI. All energies are given in hartrees.

state	E	T	V	V_{ee}	V_{en}	V_{nn}	$-V/T$
3B_1	-39.1259	39.1229	-78.2488	18.5764	-103.0217	6.1965	2.0001
1B_1	-39.0733	39.0703	-78.1436	18.5281	-102.8767	6.2051	2.0001
$^3B_1 - ^1B_1$ splitting	ΔE	ΔT	ΔV	ΔV_{ee}	ΔV_{en}	ΔV_{nn}	$-\Delta V/\Delta T$
Present study	-0.0526	0.0526	-0.1052	0.0483	-0.1449	-0.0086	2.0009
Darvesh <i>et al.</i> [1]	-0.06248	0.01505	-0.07752	-0.07992	0.14251	-0.14011	5.15083

Table III: Energy differences between 3B_1 and 1B_1 states of isoelectronic systems of CH_2 at theoretically optimized geometries (hartree)

	ΔE^{HF}	ΔT^{HF}	ΔV^{HF}	$\Delta V_{\text{ee}}^{\text{HF}}$	$\Delta V_{\text{en}}^{\text{HF}}$	$\Delta V_{\text{nn}}^{\text{HF}}$	$-\Delta V^{\text{HF}}/\Delta T^{\text{HF}}$
BH_2^-	-0.0119	0.0114	-0.0233	0.8387	-0.8062	-0.0558	2.0494
CH_2	-0.0613	0.0614	-0.1227	0.0186	-0.1228	-0.0185	1.9992
NH_2^+	-0.0739	0.0737	-0.1475	-0.0157	-0.1498	0.0180	2.0028

[1] K. V. Darvesh *et al.*, J. Chem. Phys. **87**, 5329 (1987).

[2] J. Katriel and R. Pauncz, Adv. Quantum Chem. **10**, 143 (1977).