

1E02

第二、第三周期原子についてのフント第一、第二則の統一的解釈

(東北大金研・工*、北陸先端大・情**) ○小山田隆行*、本郷研太**、川添良幸*、安原洋*

【序】 フント第一経験則「同一電子配置から生じる LS 項において、全スピン角運動量 S のより大きな項が、より安定である」については、交換エネルギーの利得による伝統的解釈が現在でも多くの場合、踏襲されている。フント第二経験則「 S の同じ項が2つ以上ある場合、全軌道角運動量 L のより大きな項が、より安定である」については、従来、あまり解釈が試みられなかった。量子力学の誕生直後にSlaterによって提案された電子間相互作用を一次摂動として取り扱う評価では、運動エネルギー T と原子核電子間引力エネルギー V_{en} は、比較すべき2状態で共通となり、第一、第二経験則ともに全エネルギー $E (= T + V_{en} + V_{ee})$ の低下は、電子間斥力エネルギー V_{ee} の低下に帰着される。しかし、この伝統的な解釈はVirial定理に違反するので誤りである。

Virial定理によれば、クーロン相互作用する任意の多電子系の定常状態において、運動エネルギー T と全ポテンシャルエネルギー $V (= V_{en} + V_{ee} + V_{nn})$ の間に、 $2T + V = 0$ が必ず成立する。即ち定常状態の実現において、 T と V は独立ではなく、1: -2の比率を厳密に保つ[1]。 E の低下は、この比率を堅持して T と V の絶対値を増加させることを意味する($\Delta E = -\Delta T = \Delta V / 2 < 0$)。1960年代後半以降、電子計算機の著しい発展に伴って、量子化学の分野ではVirial定理を順守する自己無撞着な計算が実行可能になり、 S の大きな状態では V_{ee} は寧ろ大きく、 E の低下は V_{en} の低下に原因することが判明した。即ち、フント第一則の伝統的解釈の誤りが指摘され、原子核遮蔽という観点から第一則の新たな解釈が示された。HF近似の範囲では、Virial定理を満足する自己無撞着な計算から、第二則の要因も V_{en} の低下によることが確かめられている。本研究では、量子モンテカルロ法による第一則の研究[2-7]に引続き、Virial定理をより高精度で順守する手法を用いて、フント第一、第二経験則の解釈と関連の役割について、詳細な研究を行った。

【計算方法】 Hatree-Fock (HF)法と関連を高精度で含むMulti-configuration HF (MCHF)法の双方により、第二、第三周期原子の基底配置から生じる全ての LS 項について、Virial定理を高精度で順守する自己無撞着計算を行った。特に、フント第一、第二経験則を統一的に解釈し、関連の役割を詳細に解析した。フント則に関連した計算対象は、C, Si原子の(ns^2np^2)配置から生じる $^3P, ^1D, ^1S$ 項、N, P原子の(ns^2np^3)配置から生じる $^4S, ^2D, ^2P$ 項、およびO, S原子の(ns^2np^4)配置から生じる $^3P, ^1D, ^1S$ 項である。ここで、 $n = 2\sim 3$ であり、各原子の基底配置の表記では閉殻は省略されている。

【結果と考察】 図は、HF法とMCHF法による炭素原子の計算結果について、エネルギー各項の差を示す。ここで $\Delta_{1st} \equiv {}^3P - {}^1D$, $\Delta_{2nd} \equiv {}^1D - {}^1S$ と定義した。HF法とMCHF法の双方で、以下の関係式を得た。

$$E({}^3P) < E({}^1D) < E({}^1S) < 0$$

$$V_{en}({}^3P) < V_{en}({}^1D) < V_{en}({}^1S) < 0$$

$$V_{ee}({}^3P) > V_{ee}({}^1D) > V_{ee}({}^1S) > 0$$

$$T({}^3P) > T({}^1D) > T({}^1S) > 0$$

従って、フント第一、第二則は以下のように解釈される。第一、第二則はともに内殻電子密度分布の膨張を伴う、最外殻電子密度分布の収縮によってもたらされる V_{en} の低下に起因する。その際、 T と V_{ee} の増加という代償が払われる。この収縮の原因は、第一則ではスピン角運動量を揃えた状態における交換孔による核遮蔽の低下、第二則では軌道角運動量を揃えた状態において、電子が核を挟んで互いに避けあって分布することによる核遮蔽の低下に起因する。同様の不等式が、N, O, Si, P, S原子についても成立する。これらの不等式は相関を考慮しても不変である。

次に相関の役割を解析する。自己無撞着な計算からVirial定理は、HF法では8~9桁、MCHF法では7~8桁で順守される。その結果、相関エネルギーに関するVirial定理 $2T^{corr} + V^{corr} = 0$ が4~5桁の精度で確かめられた。相関は次の役割を演ずる： $E^{corr} < 0$, $V_{en}^{corr} < 0$, $V_{ee}^{corr} < 0$, $T^{corr} > 0$ 。相関は各電子の周囲にクーロン孔を形成し、また交換孔を深めることによって、 V_{ee} をHF値に比べて低下させる。相関はHartree核遮蔽を短電子間距離で弱め、収縮を更に促進することによって、 V_{en} をHF値に比べて低下させる。この相関による更なる収縮から、電子が空間的に狭い領域に閉じ込められることと、相関による複雑な相互回避運動の双方が波動関数の曲率を増加させるために、 T は増加する。本研究では第一、第二則の解釈における相関の役割についての詳細な解析を行った。図中の破線は実験による全エネルギー差 ΔE である。図より分かるように、各定常状態間の ΔE は、相関を考慮することでHF法による過大評価が大幅に改善され、実験との定量的一致が得られた。また、N, O, Si, P, S原子についても、相関を考慮することで実験と良い一致が得られた。

相関をMCHF法によって正確に考慮した本研究の計算結果から、フント第一、第二則は最外殻電子密度分布の収縮に伴う V_{en} の低下に起因するもので、相関はHF法による解釈を変えないことが確認された。第一および第二則では、電子密度分布の収縮の原因となる核遮蔽の低下は共通するが、それを引き起こす機構が異なる。なお、相関の上記の役割については、フント則の解釈を超えて、第二、第三周期の全ての原子について成立することが本研究の高精度計算から確認された。

[1] 安原洋、本郷研太、川添良幸、固体物理、**39**, 46 (2004).

[2] K. Hongo, *et al.*, J. Chem. Phys. **121**, 7144 (2004).

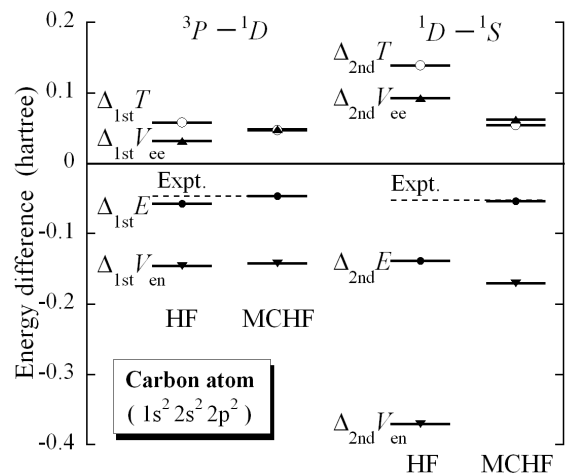
[3] 本郷研太、小山田隆行、川添良幸、安原洋、日本物理学会誌、**60**, 799 (2005).

[4] T. Oyamada, *et al.*, J. Chem. Phys. **125**, 014101 (2006).

[5] 川添良幸、本郷研太、小山田隆行、丸山洋平、安原洋、ナノ学会会報、**5**, 3 (2006).

[6] K. Hongo, *et al.*, J. Magn. Magn. Mater. **310**, e560 (2007).

[7] K. Hongo, *et al.*, Mater. Trans. **48**, 662 (2007).



図：HF法とMCHF法による炭素原子の 3P , 1D , 1S 項に関するエネルギー各項の差。図中の破線は実験による ΔE 。(単位:hartree)