

二次元ヘリウム原子におけるフントの規則

(日大理工) 佐甲 徳栄

前期量子論の時代に原子分光学の分野で経験的に導かれた「フントの規則」は、同一の軌道配置を持ち、軌道角運動量およびスピン多重度が異なる状態間のエネルギー順序を予言する三つの規則であり、特にスピン多重度に関する第一規則については、原子系のみならず分子系においても広く成り立つことが知られている [1]. このフントの第一規則の起源については、1929年の Slater の考察に基づく、「スピン多重度の大きい状態ほど電子間反発エネルギーが小さい」ことが原因だとする、いわゆる伝統的な解釈が知られている [2]. 一方、Davidson はハートリー・フォックレベルの量子化学計算によって、He 原子の 1 電子励起状態、 $(nl)^1L$ および $(nl)^3L$ ($n=2, 3, \dots; l=s, p, d, \dots; L=S, P, D, \dots$), について 1 電子演算子および 2 電子演算子の期待値を計算し、Slater の解釈とは逆に、スピン多重度が大きい 3 重項状態の方が 1 重項状態よりも、電子間反発エネルギーが大きいことを示している [3]. すなわち、3 重項状態の方が 1 重項状態よりも低いエネルギー値を持つのは、電子間反発ポテンシャルによるエネルギー増加が小さいからではなく、電子分布がより核付近に収縮することによって、「核引力ポテンシャルによるエネルギー低下の利得が大きいため」であることが示されている [4].

一方、3 重項状態において電子分布が収縮する原因については、「角度相関が大きいため、二つの電子が互いに核の反対側に位置する確率が高い」ためであることが Boyd によって古くから示唆されてきたが [5], 最近 Moiseyev らは、電子状態計算においてフントの多重項則を再現するためには、高次の角運動量関数を基底関数に入れる必要がないこと、すなわち、角度相関が重要ではないことを示している [6]. 著者らは近年、少数の電子をナノスケールの低次元ポテンシャル井戸に閉じ込めた「人工原子」と呼ばれる量子系の電子物性を明らかにするための研究に取り組み、He 原子に対応する 2 電子人工原子について、波動関数の内部構造を可視化することによって、3 重項状態の電子密度分布がコンパクトになる原因を明らかにしている [7]. 本研究では、この波動関数の内部構造を調べるという発想の下に、波動関数の可視化が可能な二次元 He 原子について量子化学計算を行い、未だ統一した見解が得られていない He 原子について、フントの第一規則の起源を解明することを目指した.

本研究で用いた 2 次元 He 原子のハミルトニアンを以下に示す:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_1^2}\right) - \frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2}{\partial x_2^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_2^2}\right) - \frac{2}{\sqrt{x_1^2 + y_1^2}} - \frac{2}{\sqrt{x_2^2 + y_2^2}} + \frac{1}{\sqrt{(x_1 - x_2)^2 + (y_1 - y_2)^2}}. \quad (1)$$

式(1)で表されるハミルトニアンの固有値問題を解くために、2 次元カーテシアンガウス型関数:

$$\chi_a^\alpha(\mathbf{r}) = N(\alpha, \vec{a}) x^{a_x} y^{a_y} \exp[-\alpha(x^2 + y^2)], \quad (2)$$

を用いた 1 電子および 2 電子積分の計算コードの開発を行った. 基底関数としては、通常の 3 次元系の場合と同様に、ユニバーサル基底関数法によって式(2)右辺で表されるガウス関数の指数を広範囲に亘って発生させたものを用い、完全 CI 法によって固有エネルギーおよび波動

関数を求めた。

計算によって得られた2次元Heの励起状態のエネルギー準位構造を図1に示す。緑および赤の準位はそれぞれ、1重項および3重項状態に対応する。第一イオン化限界以下の全ての束縛準位は、1s軌道に対応する 1σ 軌道に一つの電子が入り、もう一方の電子が外殻の軌道に入るため、外殻一電子軌道と項記号とによって状態の帰属を行っている。図中では、この外殻電子の主量子数 n が2, 3, 4の状態が示されている。

図1に示される通り、1重項の第一および第二励起状態は $(2\sigma)^1\Sigma^+$ および $(2\pi)^1\Pi$ 状態あり、それぞれ3次元He原子の $(2s)^1S$ および $(2p)^1P$ 状態に対応する。これらと関連する3重項状態は $(2\sigma)^3\Sigma^+$ および $(2\pi)^3\Pi$ 状態であり、フントの第一規則に従って1重項状態よりも低いエネルギー値をとることが示されている。各状態の束縛エネルギーの値は8[a.u.]以上となっており、3次元He原子の基底状態の値 ~ 2.9 [a.u.]と比べて極めて大きい。これは、2次元クーロンポテンシャルの場合の1電子シュレディンガー方程式の解析解:

$$E_n = -\frac{Z^2}{2(n + \frac{1}{2})^2}, \quad (n = 0, 1, 2, \dots) \quad (3)$$

が基底状態において極めて高い束縛エネルギー値($Z=2$ の場合 $E_0 = 8$ [a.u.])を持つためである。2次元He原子の波動関数の詳細とフントの第一規則との関係は当日議論する。

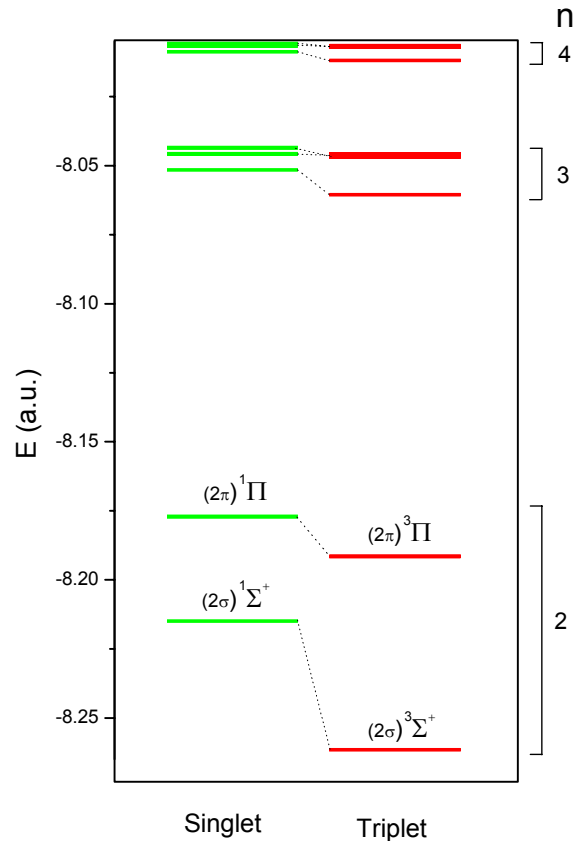


図1. 2次元He原子の励起状態のエネルギー準位. 外殻電子の主量子数が $n=2, 3, 4$ の準位を示す。

[1] G. Herzberg, Atomic Spectra and Atomic Structure (Dover, New York, 1944), p. 135; G. Herzberg, Molecular Spectra and Molecular Structure (Van Nostrand, New York, 1950), 2nd ed., Vol. 1, p. 335.

[2] J.C. Slater, *Phys. Rev.* **34**, 1293 (1929).

[3] E.R. Davidson, *J. Chem. Phys.* **42**, 4199 (1965).

[4] 「フントの規則」改訂版 日本物理学辞典, p.1915 (1992); K. Hongo, R. Maezono, Y. Kawazoe, H. Yasuhara, M.D. Towler, and R. J. Needs, *J. Chem. Phys.* **121**, 7144 (2004).

[5] R. J. Boyd, *Nature (London)* **310**, 480 (1984).

[6] Y. Sajeev, M. Sindelka, and N. Moiseyev, *J. Chem. Phys.* **128**, 061101 (2008).

[7] T. Sako, J. Paldus, and G.H.F. Diercksen, *Phys. Rev. A* **81**, 022501 (2010).