

運動エネルギー密度による原子の殻構造の計算

(京大院工) 埜崎 寛雄, 市川 和秀, 立花 明知

hiroo.nozaki@kw5.ecs.kyoto-u.ac.jp

Aufbau principle では、原子における電子は殻 (shell) 状構造を形成しているとされる。これは化学において最も重要な原理のひとつである。そして、元素の持つ化学的性質とは、その最外電子殻の電子の状態・およびその配置に強く依存すると言う事が、現在知られている。故に、原子における電子の殻構造を知る事は重要であると言う事が出来る。

しかしながら、殻構造を判別する手段として、分子の表面を決める時のように電子密度に閾値を設定する手法を用いる事は出来ない。これは、電子密度が原子核から離れるにつれ単調に減少するからである。このため、殻構造を判別する手段として、これまでいくつかの方法が考えられてきた。具体的には、動径密度分布関数 $D(r)$ の極大が殻構造に対応すると考える手法 [1] や、electron localization function (ELF) [2-4]、the electron localization indicator (ELI) などをもって定義する手法が存在する。ここで、我々は非相対論と相対論電子状態計算の計算の両方に対し、運動エネルギー密度をもって殻構造の計算を行った。非相対論の計算には Gaussian09 を用い、相対論計算に対しては Dirac10 を用いて計算を行った。ここで、我々が今回使用する運動エネルギー密度 n_T とは、

$$n_T(\vec{r}) = -\frac{\hbar^2}{4m} \sum_i \nu_i [\psi_i^*(\vec{r}) \Delta \psi_i(\vec{r}) + \Delta \psi_i^*(\vec{r}) \psi_i(\vec{r})]. \quad (1)$$

によって与えられる値である。これは非相対論でも相対論でも同じ形となる。このとき m は電子の質量であり、 ψ_i は自然軌道、 ν_i はその占有数である。

運動エネルギー密度のゼロ面は、electronic interface と呼称する。また、この運動エネルギー密度は、定義として負の値をとりうる。運動エネルギー密度が負の領域とは、電子がいわゆるトンネル効果によってしか運動できない領域である。この electronic interface を用いて分子の表面を定義する手法は [5-7] で用いられているが、今回はそれを単原子に応用したものである。

最後に、実際にこの方法によって描画された殻構造を示す。例えば原子番号 8 の酸素の 3 価の陽イオンに対し、運動エネルギー密度は図 1 のようになる。図 1 において赤で示した部分は運動エネルギー密度が正の領域であり、それに対して青は負の領域を示す。即ち、図 1 の中心付近に存在する赤い領域は K 殻であると考え事が出来る。また、中

心付近の赤色と、中心から $0.2 \sim 0.6 \text{ \AA}$ 付近の赤い領域は L 殻と考えられる。ただし、この様に殻構造が明快な系ばかりでない事には注意する必要がある。

発表では、この手法で求めた殻構造が、原子の種類やそのイオン化状態によってどのように変化するかを示す。

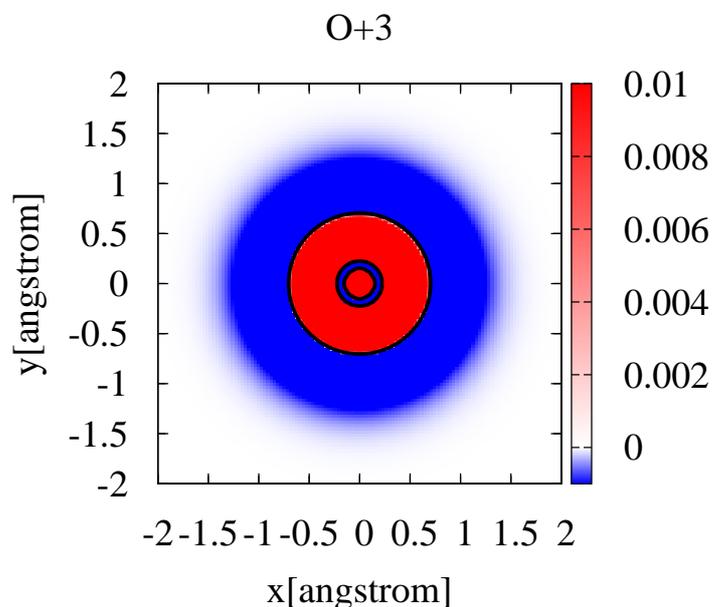


図 1: 酸素原子 (電荷が+3 の場合, 電子配置 $2P$) の運動エネルギー密度と electronic interface. 運動エネルギー密度は赤と青で示され、electronic interface は太い黒線で示される。原子核は図の原点に存在する

参考文献

- [1] L. S. Bartell, L. O. Brockway, Phys. Rev. **90**, 833 (1953).
- [2] A. D. Becke, K. E. Edgecombe, J. Chem. Phys. **92**, 5397 (1990).
- [3] H. J. Bohorqueza, R. J. Boyd, J. Chem. Phys. **129**, 024110 (2008).
- [4] M. Kohout, A. Savin, International Journal of Quantum Chemistry. **60**, 875 (1996)
- [5] A. Tachibana, J. Chem. Phys. **115**, 3497 (2001).
- [6] Nakamura, Doi, Fujitani, Tachibana, PRB **71**, 045332 (2005)
- [7] Szarek, Urakami, Zhou, Cheng, Tachibana, JCP **130**, 084111(2009)