

(室蘭工大) 古賀俊勝・○松山永

【序論】多電子系の電子間相互作用を解明するために、電子間距離 r_{12} と電子間角度 θ_{12} についての情報は有用である。電子間距離のモーメント $\langle r_{12}^k \rangle$ の場合、He から Lr までの原子について Hartree-Fock(HF)近似でその値が計算されている。また、He から Ne までの 9 個の原子の電子相関を考慮した計算も行われている。一方で、 $\langle \cos \theta_{12} \rangle$ に関して、102 個の原子について HF 計算が行われてきたが、電子相関を含んだ計算は He と Li に限られている。

最近になって、電子間角度の期待値 $\langle \theta_{12} \rangle$ の理論的構造が明らかにされると共に、He から Lr までの原子の HF 値が求められた[1]。 $\langle \theta_{12} \rangle$ は次のように定義される。

$$\langle \theta_{12} \rangle = \frac{2}{N(N-1)} \left\langle \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N \theta_{ij} \right\rangle \quad (1)$$

式(1)で、 $\langle \rangle$ は N 電子波動関数 $\Psi(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N)$ についての期待値を意味しており、 $\mathbf{x}_i = (\mathbf{r}_i, s_i)$ は電子 i の位置座標とスピン座標である。また、 θ_{ij} は原子核を原点とした時の電子 i と j の間の角度である。論文[1]において、He から Be までの $\langle \theta_{12} \rangle$ は 90° に等しく、窒素原子でその値が最大値 (93.17°) になることがわかった。

今回の発表では、HF 近似に基づいた $\langle \theta_{12} \rangle$ の理論的構造と He から Lr までの副殻 nl と $n'l'$ の寄与である $\langle \theta_{12} \rangle_{nl, n'l'}$ の計算結果を報告する。ここで、 n と l はそれぞれ主量子数と方位量子数である。この要旨では、紙面の都合上、 $\langle \theta_{12} \rangle$ の理論的構造を述べるに止め、数値的結果は講演当日に発表する。

【電子間角度の理論的構造】論文[1]によれば、式(1)は次のように表される。

$$\langle \theta_{12} \rangle = \frac{1}{N(N-1)} \sum_{k=0}^{\infty} (2k+1) q_k I_k \quad (2a)$$

$$q_k = \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 P_k(\cos \theta_{12}) \Gamma(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \quad (2b)$$

$$I_k = \int_{-1}^{+1} dx \arccos x P_k(x) \quad (2c)$$

ここで、 $P_k(x)$ は Legendre 多項式、 $\Gamma(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ は二電子密度である。また、 k がゼロか奇数の時だけ $I_k \neq 0$ で、これ以外の時には $I_k = 0$ になる。

N 個のスピン軌道 $\psi_i(\mathbf{r})\eta_i(s)$ から成る HF 波動関数について、二電子密度 $\Gamma(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ はスピン軌道対の寄与 $\Gamma_{ij}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ の和となる。

$$\Gamma(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \Gamma_{ij}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \quad (3a)$$

$$\Gamma_{ij}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = |\psi_i(\mathbf{r}_1)|^2 |\psi_j(\mathbf{r}_2)|^2 - \delta_{m_{si} m_{sj}} [\psi_i^*(\mathbf{r}_1) \psi_j(\mathbf{r}_1)] [\psi_j^*(\mathbf{r}_2) \psi_i(\mathbf{r}_2)] \quad (3b)$$

ここで、 m_{si} はスピン関数 $\eta_i(s)$ のスピン量子数である。式(3)より、式(2a)を次のように分割

できる。

$$\langle \theta_{12} \rangle = \frac{1}{N(N-1)} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \langle \theta_{12} \rangle_{ij} \quad (4a)$$

$$\langle \theta_{12} \rangle_{ij} = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{2k+1}{2} q_k^{ij} I_k \quad (4b)$$

$$q_k^{ij} = \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 P_k(\cos \theta_{12}) \Gamma_{ij}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \quad (4c)$$

ここで、式(3b)より $\Gamma_{ii}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = 0$ なので、 $\langle \theta_{12} \rangle_{ii} = 0$ になる。原子の場合、関数 $\psi_i(\mathbf{r})$ が動径関数 $R_i(r) = R_{n_i, l_i}(r)$ と球面調和関数 $Y_{l_i m_i}(\theta, \phi)$ の積であると仮定する。 m_i は磁気量子数、 (r, θ, ϕ) はベクトル $\mathbf{r}$ の極座標である。最初に、式(3b)を式(4c)に代入してから、Legendre 多項式 $P_k(\cos \theta_{12})$ を球面調和関数で展開する。そして、角度変数について q_k^{ij} を積分すると、式(4b)は次のようになる。

$$\langle \theta_{12} \rangle_{ij} = \frac{\pi}{2} - \delta_{m_{si} m_{sj}} |S(i, j)|^2 \sum_{k=|l_i - l_j|}^{l_i + l_j} \frac{2k+1}{2} b^k(l_i m_i, l_j m_j) I_k \quad (5a)$$

$$S(i, j) = \int_0^\infty dr r^2 R_i^*(r) R_j(r) = S^*(j, i) \quad (5b)$$

ここで、記号 $b^k(lm, l'm')$ は Condon-Shortley パラメータ、総和の指数 k はひとつとびの整数である。積分 I_k の性質から、偶数の $l_i + l_j$ の総和への寄与はゼロである。 $m_{si} \neq m_{sj}$ あるいは偶数の $|l_i - l_j|$ の時、式(5a)の第2項がゼロになるので、次のようになる。

$$\langle \theta_{12} \rangle_{ij} = \frac{\pi}{2} \quad (6a)$$

また、 $m_{si} = m_{sj}$ かつ奇数の $|l_i - l_j|$ の時、 $b^k(lm, l'm')$ が正で I_k が負なので、式(5a)は次のようになる。

$$\langle \theta_{12} \rangle_{ij} > \frac{\pi}{2} \quad (6b)$$

このことは、平行なスピンの効果と空間対称性により、電子間角度が $\pi/2$ よりも大きくなることを意味している。副殻対の電子間角度 $\langle \theta_{12} \rangle_{nl, n'l'}$ は次のように定義される。

$$\langle \theta_{12} \rangle_{nl, n'l'} = \frac{1}{N_{nl, n'l'}} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \delta_{m_{ni}} \delta_{l_i} \delta_{n' n_j} \delta_{l' l_j} \langle \theta_{12} \rangle_{ij} \quad (7)$$

ここで、 $N_{nl, n'l'}$ は2つの異なった副殻 nl と $n'l'$ の間の電子対の数である。副殻が同じならば、 $N_{nl, nl}$ は電子対の数の2倍になる。He から Lr までの102個の原子の実験の基底状態では、方位量子数が g 以上の副殻は存在しないので、副殻対は全部で10種類になる。式(6)と(7)より、 ss 、 sd 、 pp 、 pf 、 dd 、 ff 副殻対の電子間角度 $\langle \theta_{12} \rangle_{nl, n'l'}$ は正確に $\pi/2$ に等しい。一方で、 sp 、 sf 、 pd 、 df 副殻対の $\langle \theta_{12} \rangle_{nl, n'l'}$ は常に $\pi/2$ よりも大きくなる。前者の場合、2つの電子の位置ベクトル $\mathbf{r}_i$ と $\mathbf{r}_j$ は（平均して）直行しており、後者の場合、2つの電子は原子核を間にはさんで反対側に存在する傾向を示す。

[1] T. Koga, J. Chem. Phys. 117(23) 10493-10498 (2002).