

Si と C の $^3D^o$ の電子状態について(名市大システム自然科学¹ 中京大学²) 森山浩子¹ 山本茂義² 館脇洋¹

[初めに]

Si $^3D^o$ の最も低い二つの状態は実験によるとイオン化状態の下 2.56eV と 1.45eV にあり、 $3s^13p^3$ と $3s^23p^13d^1$ の混じり合いが大きいとされる。 $3s^23p^1nd^1$ ($n=3\sim 18$) で対角化した nd 軌道を用い、 $3s^13p^3$ を加えた 17 次元空間で再対角化を行うと、 $3s^13p^3$ と $3s^23p^1nd^1$ との相互作用により、対角化されていた $3s^23p^1nd^1$ 間の再混合が起こり、 $3s^13p^3$ が *perturber* として働いていることが確かめられる。そこで、今回は Si について [19s19p16d6f5g] の Gauss 型関数(GTF)を用い、 $3s^13p^3$ と $3s^23p^1nd^1$ からの 1、2 電子励起をすべて考慮した CI 計算を行い、 $^3D^o$ 状態を調べた。

[基底関数]

(1)Ne-イオン殻の 1s2s2p 軌道と 原子価 3s3p 軌道用 cGTF 基底：

uncontracted GTF 16s11p (Koga, Tatewaki, & Shimazaki, Chem.Phys.Lett. 2000,328, 473) を用い、 $3s^23p^1$ に対して解いた SCF 軌道そのものを cCGTF として準備。

(2) sp Rydberg 用 primitive GTF (pGTF) 基底：

水素の 10s を記述する指数因子 0.000228、10p を記述する指数因子 0.000231 と Koga 等の最も広がった GTF の指数因子を $\sqrt{3}$ で補間し、16 個の s 型 pGTF、17 個の p 型 pGTF を準備。

(3) nd Rydberg 用 pGTF 基底：

Moriyama & Tatewaki (Mol.Phys.2003,101,53)の 6 項展開した 3d GTF の内側 4 項目の GTF の指数因子と、水素の 10d を記述する GTF の指数因子 0.000237 との間を $\sqrt{3}$ で補間し、合計 16 個の d 型 pGTF 基底を準備。

(4) f&g correlating 用 pGTF 基底：

CC-PV6Z(Mourik & Dunning Int.J.Quantum Chem 2000,76,205)の 4 個の f、3 個の g を基に、even temper 法で大きな指数値と小さな指数値を持つ GTF を 1 個ずつ加え、6 個の f pGTF 基底、5 個の g pGTF 基底を準備。

この結果、使用した基底関数は [19s19p16d6f5g] である。上に述べたようにこの内 1 $\sim$ 3s、2、3p 基底は ion $3s^23p^1$ に対して解いた SCF 軌道である。

[計算方法]

上記の基底関数を用いて、プログラム ATOMCI を使用し、次の計算を行なった。

(1) $3s^23p^13d^1(^3D^o)$ に対する SCF 計算。

(2) $3s^23p^1nd^1$ ($n=3\sim18$) での対角化(16 次元 CI)。

(3) $3s^13p^3$ を加えた 17 次元空間での対角化(17 次元 CI)。

(4) $3s^13p^3$ と $3s^23p^1nd^1$ からの 1、2 電子励起をすべて考慮した CI(SDCI)計算。

(4)では、d 軌道は(2)の計算で対角化した d 軌道を用い、1~3s、2、3p 軌道は(1)の SCF 計算の結果を、他はイオンの SDCI の natural orbital を用いた。

[結果]

表 1 は 4 つの計算法による Term Energy 値である。

$$\text{Term Energy}(n) = \text{Total Energy}(\text{nd Rydberg}) - \text{Total Energy}(\text{ion})$$

SDCI の結果と実験値との対応は良い。問題は nd Rydberg 状態の SDCI 計算では $3s^23p^1nd^1$ ($n=3\sim18$) からの 1、2 電子励起をすべて考慮しているのに対し、イオンの計算では $3s^23p^1$ からの励起のみしか考慮していない所にある。このため、nd Rydberg 状態の SDCI 計算が 25 万次元であるのに対し、イオンの計算ではわずか 4430 次元にすぎない。この点を考慮し、 $3s^2np^1$ ($n=4\sim19$) からの励起を考慮したイオンの計算を行っている。詳細は当日発表する。

表 1 Si の 4 つの計算法による Term Energy 値(eV)

	SCF	16 次元 CI	17 次元 CI	SDCI	exptl
$3s^13p^3$	-1.278		-2.556	-2.645	-2.559
$3s^23p^13d^1$	-1.637	-1.637	-1.386	-1.450	-1.452
$3s^23p^14d^1$		-0.906	-0.808	-0.844	-0.851
$3s^23p^15d^1$		-0.573	-0.525	-0.541	-0.548
$3s^23p^16d^1$		-0.395	-0.367	-0.373	-0.375
$3s^23p^17d^1$		-0.288	-0.271	-0.271	-0.272
$3s^23p^18d^1$		-0.219	-0.207	-0.204	-0.206
$3s^23p^19d^1$		-0.172	-0.163	-0.159	-0.159
$3s^23p^110d^1$		-0.139	-0.133	-0.126	-0.126
$3s^23p^111d^1$		-0.024			

なお SCF、SDCI、exptl によるイオン化エネルギーは 7.653、8.093、8.157eV である。

また、C の $^3D^o$ 状態についても同様の計算を行なったので、当日議論する。