

## 1C02 電子状態理論における重心運動の取り扱いに関する一考察

(早大理工) 袖山慶太郎, 宮本開任, 星野稔, 中井浩巳

**【緒言】** 当研究室では、電子と原子核の波動関数を同時に決定することのできる *ab initio* NOMO 法の開発を行ってきた[1-4]。Ab initio NOMO 法では、電子と原子核の軌道を Gauss 関数で表現している。Gauss 関数は、振動・並進・回転という原子核の運動のうち、振動状態の記述に有利であるが、並進・回転運動を正確に記述することが困難であり、従来の NOMO 法では定量的な結果を得ることが出来ない。これまで我々は、重心の位置を原子核のみから近似的に求めることで並進運動の分離を行ってきたが、今回の発表では、より厳密に重心の位置を電子および原子核を含む全粒子から求めた場合についても検討する。これらの方法をそれぞれ *ntf*-NOMO 法および *tf*-NOMO 法と呼ぶ。さらに Born-Oppenheimer (BO) 近似に基づく従来の MO 法における重心運動の取り扱いに関しても考察する。本研究では、現在最も高精度に測定されている観測量の一つである Rydberg 定数に対して上記3つの方法を適用し、それぞれの物理的意味について考察する。

**【方法】** 並進運動を分離する前の電子および原子核の運動エネルギー項をそれぞれ  $T_e, T_n$  とすると、並進運動を分離する操作をした後の運動エネルギー項  $T_e', T_n'$  は以下ようになる。

$$\text{NOMO 法:} \quad \hat{T}_e' = \hat{T}_e, \quad \hat{T}_n' = \hat{T}_n \quad (1)$$

$$\text{tf-NOMO 法:} \quad \hat{T}_e' = \left(1 - \frac{m_e}{M_T}\right)\hat{T}_e, \quad \hat{T}_n' = \left(1 - \frac{M_Z}{M_T}\right)\hat{T}_n \quad (2)$$

$$\text{ntf-NOMO 法:} \quad \hat{T}_e' = \hat{T}_e, \quad \hat{T}_n' = \left(1 - \frac{M_Z}{M_{nT}}\right)\hat{T}_n \quad (3)$$

$$\text{MO 法:} \quad \hat{T}_e' = \hat{T}_e, \quad \hat{T}_n' = 0 \quad (4)$$

ここで  $m_e, M_Z$  はそれぞれ電子および原子番号  $Z$  である原子核の質量、 $M_T, M_{nT}$  は全粒子および全原子核の質量の和である。式(3)で原子の計算をする場合、 $M_Z$  と  $M_{nT}$  は等しくなるため  $T_n' = 0$  となる。H から  $\text{Ne}^{9+}$  までの一電子系原子に対して *ntf*-NOMO/HF 法及び *tf*-NOMO/HF 法を適用した。基底関数は、電子に cc-pVQZ の指数に対応した原始関数を用い、原子核に(17s) ( $1.0 \times 10^3 \times 1.0 \times 10^{11} \text{ cm}^{-1}$ )[2]を用いた。

**【結果と考察】** 並進運動を分離しない NOMO/HF 法、*ntf*-NOMO/HF 法および *tf*-NOMO/HF 法の、MO/HF 法からの全エネルギー差を Table 1 に示す。NOMO/HF 法では、原子番号の増加につれて MO/HF 法との差が大きくなり、 $\text{Ne}^{9+}$  において 0.84 hartree になっている。これは原子核の大きな並進運動が混入することによる誤差である。また式(3)より、*ntf*-NOMO/HF

Table 1. NOMO/HF, *ntf*-NOMO/HF および *tf*-NOMO/HF 法による、一電子系原子の全エネルギー [hartree] (括弧内は MO/HF 法との差を示す。)

	NOMO/HF	<i>ntf</i> -NOMO/HF	<i>tf</i> -NOMO/HF	MO/HF
H	-0.466206 (0.033741)	-0.499947 (0.000000)	-0.499307 (0.000640)	-0.499947
He <sup>+</sup>	-1.928417 (0.071466)	-1.999884 (0.000000)	-1.999233 (0.000651)	-1.999884
Li <sup>2+</sup>	-4.375068 (0.124911)	-4.499979 (0.000000)	-4.499118 (0.000861)	-4.499979
Be <sup>3+</sup>	-7.804116 (0.195857)	-7.999972 (0.000000)	-7.998785 (0.001187)	-7.999972
B <sup>4+</sup>	-12.22145 (0.278513)	-12.499959 (0.000000)	-12.498424 (0.001535)	-12.499959
C <sup>5+</sup>	-17.61222 (0.387720)	-17.999943 (0.000000)	-17.997942 (0.002001)	-17.999943
N <sup>6+</sup>	-24.01038 (0.489548)	-24.499925 (0.000000)	-24.497584 (0.002341)	-24.499925
O <sup>7+</sup>	-31.402790 (0.597113)	-31.999904 (0.000000)	-31.997197 (0.002707)	-31.999904
F <sup>8+</sup>	-39.80534 (0.694539)	-40.499877 (0.000000)	-40.496995 (0.002883)	-40.499878
Ne <sup>9+</sup>	-49.16188 (0.837979)	-49.999854 (0.000001)	-49.996499 (0.003355)	-49.999854

法は MO/HF 法によるエネルギーと理論的に一致するはずだが、実際に  $\text{Ne}^{9+}$  における *ntf*-NOMO/HF 法と MO/HF 法とのエネルギー差は  $1.0 \times 10^{-6}$  hartree となり、両方法の一致が数値的に確かめられた。これに対して *tf*-NOMO/HF 法では、H で  $6.4 \times 10^{-4}$  hartree、 $\text{Ne}^{9+}$  で  $3.4 \times 10^{-3}$  hartree、MO/HF 法の結果よりも高い全エネルギーが得られた。これは non-BO 効果によるものと考えられるが、その大きさが妥当であるか確かめるために *tf*-NOMO/HF 法、*ntf*-NOMO 法および MO 法によって Rydberg 定数を求めた (Fig. 1, Table 2)。

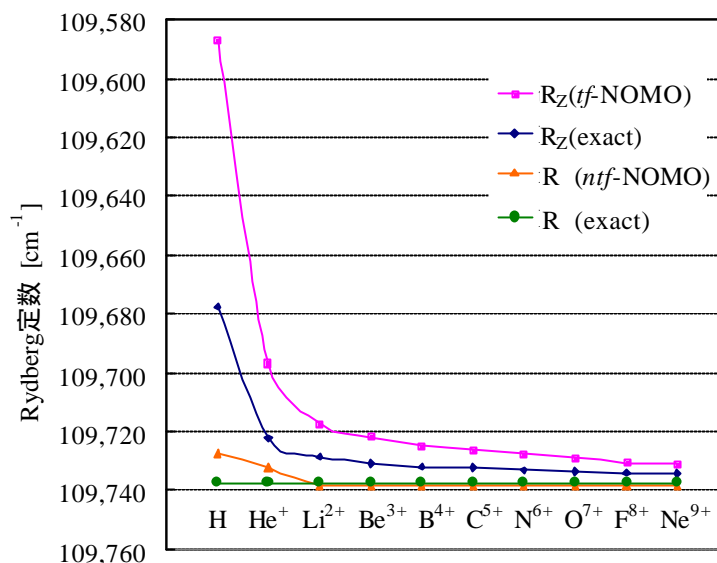


Fig. 1. *tf*-NOMO/HF 法および *ntf*-NOMO 法による一電子系原子の Rydberg 定数

原子核の質量をとしている MO/HF 法では、式(4)より原子核の運動エネルギーはゼロであり、R が得られる。一方、原子の場合、*ntf*-NOMO/HF 法では式(3)より原子核の運動エネルギーがゼロとなり、結果的に MO 法と同様に R が得られる。Table 2 から厳密な R の値と計算値を比較したところ  $1\text{--}10\text{cm}^{-1}$  の誤差の範囲で R の値が求められた。さらに R は本来全ての元素に対して一定値であるが、*ntf*-NOMO/HF 法および MO/HF 法から求めた R のうち、最大値と最小値の差は  $11\text{cm}^{-1}$  となった。*tf*-NOMO/HF 法では式(2)より、電子と原子核両方の運動エネルギーを扱っているため、 $R_z$  が求められる。

MO/HF 法との全エネルギーの差が最大である  $\text{Ne}^{9+}$  において  $R_z$  の厳密解との差は  $3\text{cm}^{-1}$  であり、*tf*-NOMO/HF 法と MO/HF 法から得られる全エネルギーの差は non-BO 効果によることが明らかになった。

Table 2. *tf*-NOMO/HF 法、*ntf*-NOMO 法および MO 法による一電子系原子の Rydberg 定数 [ $\text{cm}^{-1}$ ]

	R			$R_z$	
	<i>ntf</i> -NOMO	MO	exact	<i>tf</i> -NOMO	exact
H	109,727.16	109,727.16	109,737.31	109,586.60	109,677.58
$\text{He}^+$	109,732.39	109,732.39	109,737.31	109,696.70	109,722.27
$\text{Li}^{2+}$	109,738.26	109,738.26	109,737.31	109,717.27	109,728.73
$\text{Be}^{3+}$	109,738.39	109,738.39	109,737.31	109,722.10	109,730.63
$\text{B}^{4+}$	109,738.41	109,738.41	109,737.31	109,724.94	109,731.84
$\text{C}^{5+}$	109,738.42	109,738.42	109,737.31	109,726.22	109,732.29
$\text{N}^{6+}$	109,738.43	109,738.43	109,737.31	109,727.95	109,733.01
$\text{O}^{7+}$	109,738.43	109,738.43	109,737.31	109,729.16	109,733.55
$\text{F}^{8+}$	109,738.43	109,738.44	109,737.31	109,730.63	109,734.14
$\text{Ne}^{9+}$	109,738.44	109,738.45	109,737.31	109,731.09	109,734.30

- [1] M. Tachikawa, K. Mori, H. Nakai, K. Iguchi, *Chem. Phys. Lett.*, **290** (1998) 437.
- [2] H. Nakai, *Int. J. Quantum Chem.*, **86** (2002) 511.
- [3] H. Nakai, K. Sodeyama, M. Hoshino, *Chem. Phys. Lett.*, **345** (2001) 118.
- [4] H. Nakai, K. Sodeyama, *J. Chem. Phys.*, **118** (2003) 1119.