3P110 **原子の電子間角度の上界と下界**

(室蘭工大) 古賀俊勝, ○松山　永

【序】 N (≥ 2) 電子原子の電子間角度の期待値$<\theta_{12}>$は次のように定義される。

$$<\theta_{12}> = (1/M)\int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2\ \theta_{12}\ \Gamma(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2) \tag{1}$$

ここで、$M = N(N-1)/2$ は電子対の数、$\theta_{12} = \arccos[(\mathbf{r}_1/r_1)\cdot(\mathbf{r}_2/r_2)]$ は原子核を原点とする電子の位置ベクトル$\mathbf{r}_1$と$\mathbf{r}_2$の間の角度$(0 \leq \theta_{12} \leq \pi)$である。また、$\Gamma(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2)$は二電子密度で、

$$\Gamma(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2) = M\int ds_1 ds_2 d\mathbf{x}_3 ... d\mathbf{x}_N\ |\Psi(\mathbf{x}_1,...,\mathbf{x}_N)|^2 \tag{2}$$

により定義される。ここで、$\Psi(\mathbf{x}_1,...,\mathbf{x}_N)$ は N 電子波動関数、$\mathbf{x}_i = (\mathbf{r}_i, s_i)$ は電子 i の位置とスピンの座標である。

多電子系の電子間相互作用を解明するための物理量のひとつとして、電子相関を考慮した$<\theta_{12}>$が軽い原子について計算されている。Hartree-Fock(HF)近似では、He から Lr までの原子の$<\theta_{12}>$と副殻対nlと$n'l'$の寄与である$<\theta_{12}>_{nl,n'l'}$が求められている[1]。ここで、nとlはそれぞれ主量子数と方位量子数である。[1]において、He から Be までの$<\theta_{12}>$は$90°$に等しく、窒素原子でその値が最大値$(93.17°)$になることが明らかにされた。

今回の発表では、HF 近似の平均電子間角度$<\theta_{12}>$とその副殻対の寄与$<\theta_{12}>_{nl,n'l'}$がπより小さい上界と 0 より大きい下界を持つことを報告する。この要旨では、$<\theta_{12}>$の上界と下界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。

【$<\theta_{12}>$の上界と下界】HF 近似において、$\Gamma(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2)$は副殻対の寄与$\Gamma_{nl,n'l'}(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2)$の和である。

$$\Gamma(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2) = \sum_{nl,n'l'} \Gamma_{nl,n'l'}(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2) \tag{3}$$

式(3)により、1 電子対当りの副殻対の平均電子間角度$<\theta_{12}>_{nl,n'l'}$は

$$<\theta_{12}>_{nl,n'l'} = (1/M_{nl,n'l'})\int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2\ \theta_{12}\ \Gamma_{nl,n'l'}(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2) \tag{4}$$

で与えられる。ここで、$M_{nl,n'l'}$は副殻nlの電子と副殻$n'l'$の電子との対の数である。式(1)によって定義された平均電子間角度$<\theta_{12}>$を次のように書き換えることができる。

$$<\theta_{12}> = \sum_{nl,n'l'} W_{nl,n'l'} <\theta_{12}>_{nl,n'l'} \tag{5}$$

ここで、$W_{nl,n'l'} = M_{nl,n'l'}/M$ である。$\sum_{nl,n'l'} M_{nl,n'l'} = M$ なので、$\sum_{nl,n'l'} W_{nl,n'l'} = 1$になる。

論文[1]によれば、副殻対の平均電子間角度$<\theta_{12}>_{nl,n'l'}$は次のように求められる。

$$<\theta_{12}>_{nl,n'l'} = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{2k+1}{2} \frac{q_k^{nl,n'l'}}{q_0^{nl,n'l'}} I_k \tag{6a}$$

$$q_k^{nl,n'l'} = \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2\ P_k(\cos\theta_{12})\ \Gamma_{nl,n'l'}(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2) \tag{6b}$$

$$I_k = \int_{-1}^{+1} dx \arccos x\ P_k(x) \tag{6c}$$

式(6b)と(6c)で、$P_k(x)$はk次の Legendre 多項式である。$P_0(x) = 1$であるから、$q_0^{nl,n'l'} = M_{nl,n'l'}$となる。$k = 0$を除いて、$k$が偶数のとき$I_k$はゼロになる。

$q_k^{nl,n'l'}$の計算では、N 個の規格直交なスピン軌道$\psi_i(\mathbf{r})\eta_i(s)$から成る行列式波動関数を仮

定する。ここで、$\psi_i(\mathbf{r})$ は動径関数 $R_i(r) = R_{n_i l_i}(r)$ と球面調和関数 $Y_i(\theta,\phi) = Y_{l_i m_i}(\theta,\phi)$ の積であり、(r,θ,ϕ) はベクトル $\mathbf{r}$ の極座標である。同じ l_i を持つ $R_i(r)$ と $Y_i(\theta,\phi)$ はそれぞれ規格直交系を成す。この場合、$q_k^{nl,n'l'}$ は次のように表される。

$$q_k^{nl,n'l'} = \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^{N} \delta_{nn_i} \delta_{ll_i} \delta_{n'n_j} \delta_{l'l_j} q_k^{ij} \tag{7a}$$

ここで、δ_{ij} は Kronecker のデルタである。スピン軌道対の寄与 q_k^{ij} は次のようになる。

$$q_k^{ij} = a^k(i,j) - \delta_s(i,j) \, |S(n_i l_i, n_j l_j)|^2 \, b^k(i,j) \tag{7b}$$

式(7b)で、二つのスピンが同じ時、$\delta_s(i,j) = \int ds\, \eta_i{}^*(s) \eta_j(s)$ は 1 になり、二つのスピンが異なる時、$\delta_s(i,j)$ はゼロになる。$S(nl,n'l')$ は動径関数の重なり積分である。

$$S(nl,n'l') = \int_0^\infty dr\, r^2 R_{nl}{}^*(r) R_{n'l'}(r) \tag{7c}$$

式(7b)の $a^k(i,j)$ と $b^k(i,j)$ は Condon-Shortley パラメータである。$0 \le k \le \min(2l_i, 2l_j)$ かつ k が偶数の時を除いて、$a^k(i,j)$ はゼロである。また、$|l_i - l_j| \le k \le l_i + l_j$ かつ $k + l_i + l_j$ が偶数の時を除いて、$b^k(i,j)$ はゼロである。

式(6a)の和の多くの項では、I_k と $q_k^{nl,n'l'}$ はゼロになるので、限られた項だけが寄与する。それらをまとめると、副殻対の平均電子間角度 $<\theta_{12}>_{nl,n'l'}$ は次のようになる。

$$<\theta_{12}>_{nl,n'l'} = \frac{\pi}{2} + \Delta_{nl,n'l'} \tag{8a}$$

$$\Delta_{nl,n'l'} = (1 - \delta_{ll'}) \sum_{k=|l-l'|}^{l+l'} \frac{2k+1}{2} \frac{q_k^{nl,n'l'}}{q_0^{nl,n'l'}} I_k \tag{8b}$$

$l + l'$ が偶数ならば、$\Delta_{nl,n'l'} = 0$ なので $<\theta_{12}>_{nl,n'l'} = \pi/2$ となる。$l + l'$ が奇数ならば、$q_k^{nl,n'l'} / q_0^{nl,n'l'}$ と I_k は負なので $\Delta_{nl,n'l'}$ は正となる。$\Delta_{nl,n'l'}$ に含まれる $S(nl,n'l')$ については、厳密な不等式 $0 \le |S(nl,n'l')|^2 \le 1$ が成り立つ。それ故に、副殻対の平均電子間角度 $<\theta_{12}>_{nl,n'l'}$ に関して、以下のような上界と下界が存在する。

$$\pi/2 \quad \le \quad <\theta_{12}>_{nl,n'l'} \quad \le \quad U_{ll'} \tag{9}$$

これは n と n' に依存しない。ここで、$l, l' \le 3$ のとき $U_{sp} = 9\pi/16$、$U_{pd} = 135\pi/256$、$U_{df} = 265\pi/512$、$U_{sf} = 129\pi/256$ となる。$l + l'$ が偶数の時、$U_{ll'} = \pi/2$ である。

式(5)と(9)を組合わせると、1 電子対当りの電子間角度 $<\theta_{12}>$ は次の上界と下界を持つ。

$$\pi/2 \quad \le \quad <\theta_{12}> \quad \le \quad U \tag{10a}$$

$$U = \frac{\pi}{2} + \frac{\pi}{16} W_{sp} + \frac{7\pi}{256} W_{pd} + \frac{9\pi}{512} W_{df} + \frac{\pi}{256} W_{sf} \tag{10b}$$

ここで、$W_{ll'} = \sum_{n,n'} W_{nl,n'l'}$ および $\sum_{l,l'} W_{ll'} = 1$ である。sp 対だけが存在する時、U は最大になり、その値は $U_{sp} = 9\pi/16$ となる。また、全ての副殻対の $l + l'$ が偶数であれば、U は最小になり、その値は $\pi/2$ である。

[1] T Koga, J Chem Phys **117**, 10493 (2002); H Matsuyama, T Koga, Theor Chem Acc **111**, 25 (2004).