

3P124 Si と C の $^1D^0$ と $^3D^0$ の電子状態について

(名古屋市システム自然科学¹ 中京大学²) 森山浩子¹ 山本茂義² 舘脇洋¹

[初めに]

前回は Si について[19s19p16d6f5g]の Gauss 型関数(GTF)を用い、 $^3D^0$ 状態について $3s^13p^3$ と $3s^23p^1nd^1$ からの 1、2 電子励起をすべて考慮した CI(MRSDCI)計算を行ないその電子状態を報告した。今回は高い Rydberg 状態をさらにくわしく調べることを目的とし、d 型関数を 16 個から 21 個にふやして Si の(3pnd) $^1D^0$ と $^3D^0$ 状態の計算を行なった。C の(2pnd) $^1D^0$ と $^3D^0$ 状態についても同様の計算を行なったが、ここでは紙面の関係で Si の電子状態のみについて説明を行なう。

[基底関数]

(1) $3s^23p^1$ イオン殻の 1s2s2p3s3p 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 軌道そのものをイオン核の基底として使用。

(2)spRydberg 用 primitiveGTF(pGTF) 基底 : 16 個の s 型 pGTF、17 個の p 型 pGTF を使用。

(3)nd Rydberg 用 pGTF 基底 : 6 項展開した 3d GTF の内側 4 項目の GTF の指数因子と、水素原子の 13d と同じ平均距離 $\langle r \rangle$ を与える GTF の指数因子 0.000108 との間を 1.5 で補間し、合計 21 個の d 型 pGTF 基底を使用。

(4)fg correlating 用 pGTF 基底 : 6 個の f 型 pGTF、5 個の g 型 pGTF を使用。

この結果、使用した基底関数は[19s19p21d6f5g]である。

[計算方法]

1.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) $3s^23p^1nd^1$ ($n=3\sim 23$)空間での対角化(21 次元 CI)。

(2) (1)で対角化された $3s^23p^1nd^1$ 空間に $3s^13p^3$ を加えた 22 次元空間での対角化(22 次元 CI) 。

(3)MRSDCI 計算。

d 軌道には(3pnd)を対角化した計算(1)による d 軌道を用い、1~3s、2,3p 軌道には $3s^23p^1$ イオンの SCF 軌道を、他はイオンの MRSDCI 計算による natural orbital を用いた。参照関数は、 $3s^23p^1nd^1(n=3\sim 23)+3s^13p^3+3s^13p^24p^1$ である。

2. (3)の計算で得られたエネルギーを非摂動項とし、spin-orbit interaction を摂動として考えた J 値ごとの小さな CI 計算

[結果] 表 1 に Si の $^1D^0, ^3D^0$ 状態について ATOMCI を使用した 22 次元 CI と MRSDCI の計算による励起エネルギー値を与える。MRSDCI による計算値と実験値との対応は概ね良い。

表 1 Si(3pnd) $^1D^{\circ}$ と (3pnd) $^3D^{\circ}$ の励起エネルギー値(eV)

$^1D^{\circ}$	22 次元 CI	MRSDCI	実験値	$^3D^{\circ}$	22 次元 CI	MRSDCI	実験値
State7	7.462	7.900	7.947	State7	7.486	7.877	7.945
State6	7.408	7.844	7.899	State6	7.442	7.810	7.879
State5	7.328	7.760	7.818	State5	7.283	7.708	7.778
State4	7.201	7.627	7.688	State4	7.126	7.540	7.609
State3	6.980	7.393	7.458	State3	6.843	7.237	7.306
State2	6.550	6.929	6.987	State2	6.269	6.628	6.705
State1	5.571	5.767	5.852	State1	5.122	5.442	5.598

表 2 には 22 次元 CI と MRSDCI による $3s^13p^3$ と主たる $3s^23p^1nd^1$ の重み、及びその他の $3s^23p^1nd^1$ の重みの合計 ($\Sigma 3s^23p^1nd^1$) を与える。

表 2 Si(3pnd) $^1D^{\circ}$ と (3pnd) $^3D^{\circ}$ の重要な電子配置

$^1D^{\circ}$ 主 $3s^23p^1nd^1$	$\Sigma 3s^23p^1nd^1$	$3s^13p^3$	$^3D^{\circ}$ 主 $3s^23p^1nd^1$	$\Sigma 3s^23p^1nd^1$	$3s^13p^3$
22 次元 CI			22 次元 CI		
State7	0.873	0.125	State7	0.856	0.140
State6	0.873	0.124	State6	0.852	0.142
State5	0.874	0.122	State5	0.846	0.144
State4	0.874	0.120	State4	0.833	0.149
State3	0.873	0.115	State3	0.803	0.158
State2	0.875	0.102	State2	0.693	0.190
State1	0.893	0.050	State1	0.264	0.189
MRSDCI			MRSDCI		
State7	0.685	0.247	State7	0.915	0.016
State6	0.687	0.243	State6	0.911	0.017
State5	0.689	0.232	State5	0.904	0.020
State4	0.692	0.232	State4	0.888	0.026
State3	0.696	0.220	State3	0.848	0.040
State2	0.701	0.200	State2	0.702	0.088
State1	0.747	0.100	State1	0.221	0.170

表 2 からわかる通り、 $3s^23p^1nd^1$ ($n=3\sim 23$)で対角化した nd 軌道を用い、 $3s^13p^3$ を加えた 22 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。この計算では、 $^1D^{\circ}$ と $^3D^{\circ}$ 状態とで State3 以降における *perturber* の働きに大きな差はない。ところが MRSDCI 計算を行なうと、従来の研究で $3s^13p^3$ と $3s^23p^1nd^1$ の混じりが大きいとされていた Si の $^3D^{\circ}$ 状態で再混合が小さくなり、純粋な Rydberg 状態であるとみなされていた $^1D^{\circ}$ 状態で Rydberg 状態の再配列が大きくなるのがわかる。すなわち $^1D^{\circ}$ 状態も *perturbed Rydberg series* を構成する。量子欠損、ならびに *spin-orbit interaction*、炭素原子の結果については当日発表する。