

【序】 N 電子原子 (≥ 2) において、原子核からの電子の平均半径 $\langle r \rangle$ は次のように定義される。

$$\langle r \rangle = \frac{1}{N} \int_0^{\infty} dr r D(r) \quad (1)$$

ここで、 $D(r)$ は一電子動径密度であり、

$$D(r) = Nr^2 \int ds d\Omega dx_2 \dots dx_N |\Psi(\mathbf{x}, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N)|^2 \quad (2)$$

で与えられる。式(2)の Ψ 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、 (r, Ω) は \mathbf{r} の球座標である。式(1)で定義される $\langle r \rangle$ は、全ての電子間相互作用が平均化され、任意のひとつの電子だけに注目した時の半径を意味している。しかし、任意のひとつの電子が同時に考慮される時、電子間反発を減少させるためにふたつの電子の半径は異なった半径、すなわち内半径 $r_{<}$ と外半径 $r_{>}$ 、になると予想される。

今回の発表では、(i)Hartree-Fock 近似での He から Lr までの 102 個の原子の平均内半径 $\langle r_{<} \rangle$ と平均外半径 $\langle r_{>} \rangle$ の原子番号依存性[1]、(ii)二電子原子・イオンの $\langle r_{<} \rangle$ と $\langle r_{>} \rangle$ への電子相関の効果[1]、(iii)Hartree-Fock 近似での He から Xe までの 53 個の原子の副殻の平均内半径と平均外半径と double-zeta Slater 型関数の指数との線形関係[2]を報告する。この要旨では、(i)を述べるに止め、その他については講演当日に発表する。なお、この報告では Hartree 原子単位を使用する。

【平均内半径と平均外半径】 平均内半径 $\langle r_{<} \rangle$ と平均外半径 $\langle r_{>} \rangle$ は

$$\langle r_{<} \rangle = \frac{2}{N(N-1)} \int_0^{\infty} dr_1 \int_0^{\infty} dr_2 r_{<} D_2(r_1, r_2) \quad (3a)$$

$$\langle r_{>} \rangle = \frac{2}{N(N-1)} \int_0^{\infty} dr_1 \int_0^{\infty} dr_2 r_{>} D_2(r_1, r_2) \quad (3b)$$

によって定義される[1]。ここで、 $r_{<} = \min(r_1, r_2)$ 、 $r_{>} = \max(r_1, r_2)$ である。 $D_2(r_1, r_2)$ は二電子動径密度と呼ばれる量であり、

$$D_2(r_1, r_2) = \frac{N(N-1)}{2} r_1^2 r_2^2 \int ds_1 d\Omega_1 ds_2 d\Omega_2 dx_3 \dots dx_N |\Psi(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N)|^2 \quad (4)$$

で与えられる。 $D(r)$ と $D_2(r_1, r_2)$ は $D(r) = [2/(N-1)] \int_0^{\infty} dr_2 D_2(r, r_2)$ の関係で結ばれている。 $r_{<} + r_{>} = r_1 + r_2$ と $r_{<} - r_{>} = |r_1 - r_2|$ が成り立つので、

$$\langle r_{<} \rangle = \langle r \rangle - \frac{1}{2} \langle |r_1 - r_2| \rangle \quad (5a)$$

$$\langle r_{>} \rangle = \langle r \rangle + \frac{1}{2} \langle |r_1 - r_2| \rangle \quad (5b)$$

という関係が導かれる[1]。このことから、任意のひとつの電子を同時に考慮すると、平均半径 $\langle r \rangle$ は $\langle |r_1 - r_2| \rangle$ という間隔で平均内半径 $\langle r_{<} \rangle$ と平均外半径 $\langle r_{>} \rangle$ に分裂することがわかる。

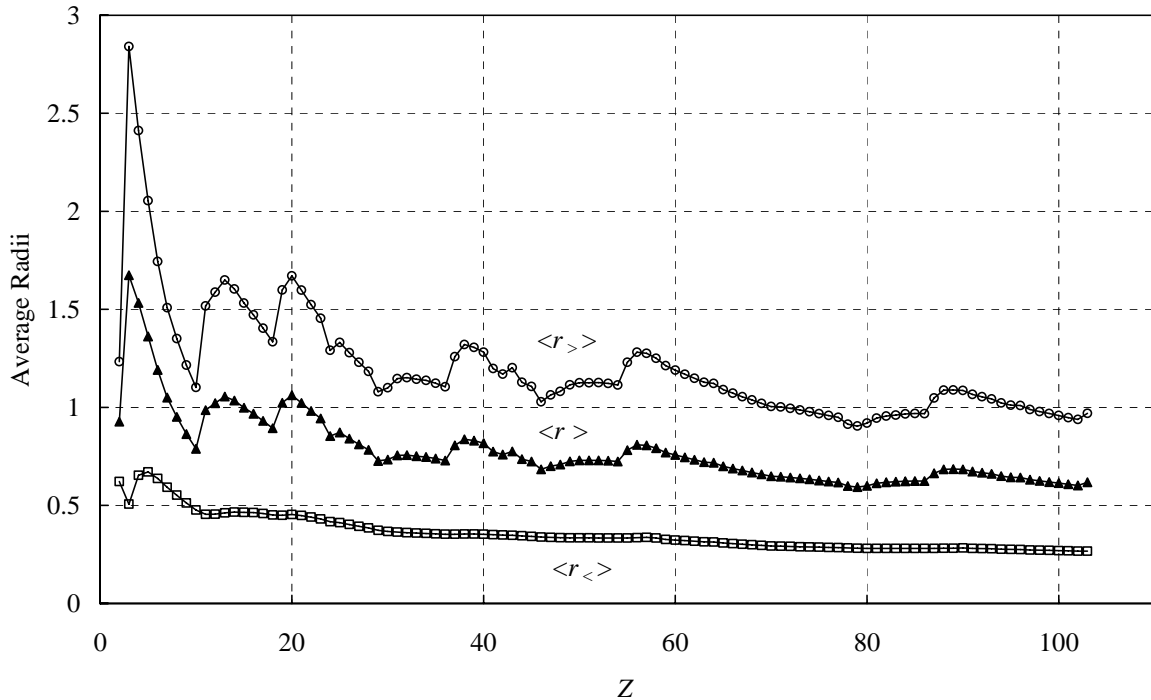


図1 Hartree-Fock 近似の $\langle r_c \rangle$ 、 $\langle r_s \rangle$ 、 $\langle r \rangle$ の原子番号依存性

【数値的な結果と考察】MCHF72 プログラム[3]の修正版を使って、He から Lr までの 102 個の原子の基底状態について、平均内半径 $\langle r_c \rangle$ と平均外半径 $\langle r_s \rangle$ を計算した。図1にその結果を示す。全ての半径、すなわち、 $\langle r_c \rangle$ 、 $\langle r_s \rangle$ 、 $\langle r \rangle$ は原子番号 Z の増加と共に減少する傾向を示す。 $\langle r \rangle$ の $\langle r_c \rangle$ と $\langle r_s \rangle$ への分裂は、He で最も小さく、Li で最も大きくなる。ここで、He と Li の $\langle r_1 - r_2 \rangle$ はそれぞれ 0.611 と 2.334 である。平均内半径 $\langle r_c \rangle$ は 0.267 ($Z = 102$)から 0.671 ($Z = 5$)まで変化している。初めのいくつかの原子を除いて、 $\langle r_c \rangle$ の Z 依存性は滑らかである。一方、 $\langle r_s \rangle$ は 0.905 ($Z = 79$)から 2.840 ($Z = 3$)まで変化している。その変化は原子価電子配置を反映する周期的構造を示している。Li 原子は広く分布している $2s$ 軌道によりかなり大きな $\langle r_s \rangle$ となる。 $\langle r_s \rangle$ の局所的な最大値は $Z = 3$ (Li)、13 (Al)、20 (Ca)、38 (Sr)、56 (Ba)、89 (Ac)で観測される。これらの原子の後では、同じ周期内の 18 族の原子に向かうにつれて $\langle r_s \rangle$ は徐々に減少する傾向を示す。式(5)より $\langle r \rangle$ は $\langle r_c \rangle$ と $\langle r_s \rangle$ の相加平均であるから、 $\langle r \rangle$ の Z 依存性は $\langle r_s \rangle$ の Z 依存性とほぼ平行になっている。

[1] T. Koga, J. Chem. Phys. **121**, 3939 (2004).

[2] T. Koga and H. Matsuyama, J. Chem. Phys. **121**, 7708 (2004).

[3] C. Froese Fischer, Comput. Phys. Commun. **4**, 107 (1972).