

卒業論文発表会

1月30日, 2008, 福井大学工学部物理工学科

Dirac-Fock 法による原子の基底状態の 電子配置(多電子原子)

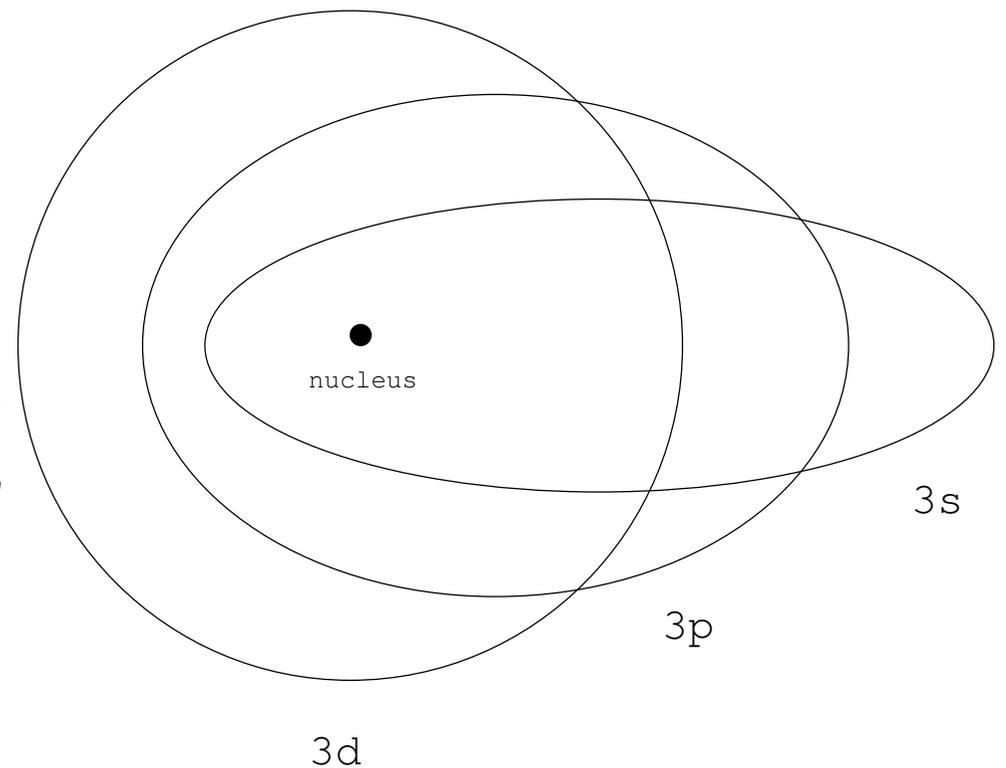
物理工学科 秋山大樹

エネルギー準位	1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f	5s	5p	5d
18Ar	2	2	6	2	6								
19K	2	2	6	2	6		1						
20Ca	2	2	6	2	6		2						
21Sc	2	2	6	2	6	1	2						
22Ti	2	2	6	2	6	2	2						
23V	2	2	6	2	6	3	2						
24Cr	2	2	6	2	6	5	1						
25Mn	2	2	6	2	6	5	2						
26Fe	2	2	6	2	6	6	2						
27Co	2	2	6	2	6	7	2						
28Ni	2	2	6	2	6	8	2						
29Cu	2	2	6	2	6	10	1						
30Zn	2	2	6	2	6	10	2						
31Ga	2	2	6	2	6	10	2	1					
32Ge	2	2	6	2	6	10	2	2					
33As	2	2	6	2	6	10	2	3					
34Se	2	2	6	2	6	10	2	4					
35Br	2	2	6	2	6	10	2	5					
36Kr	2	2	6	2	6	10	2	6					
37Rb	2	2	6	2	6	10	2	6			1		

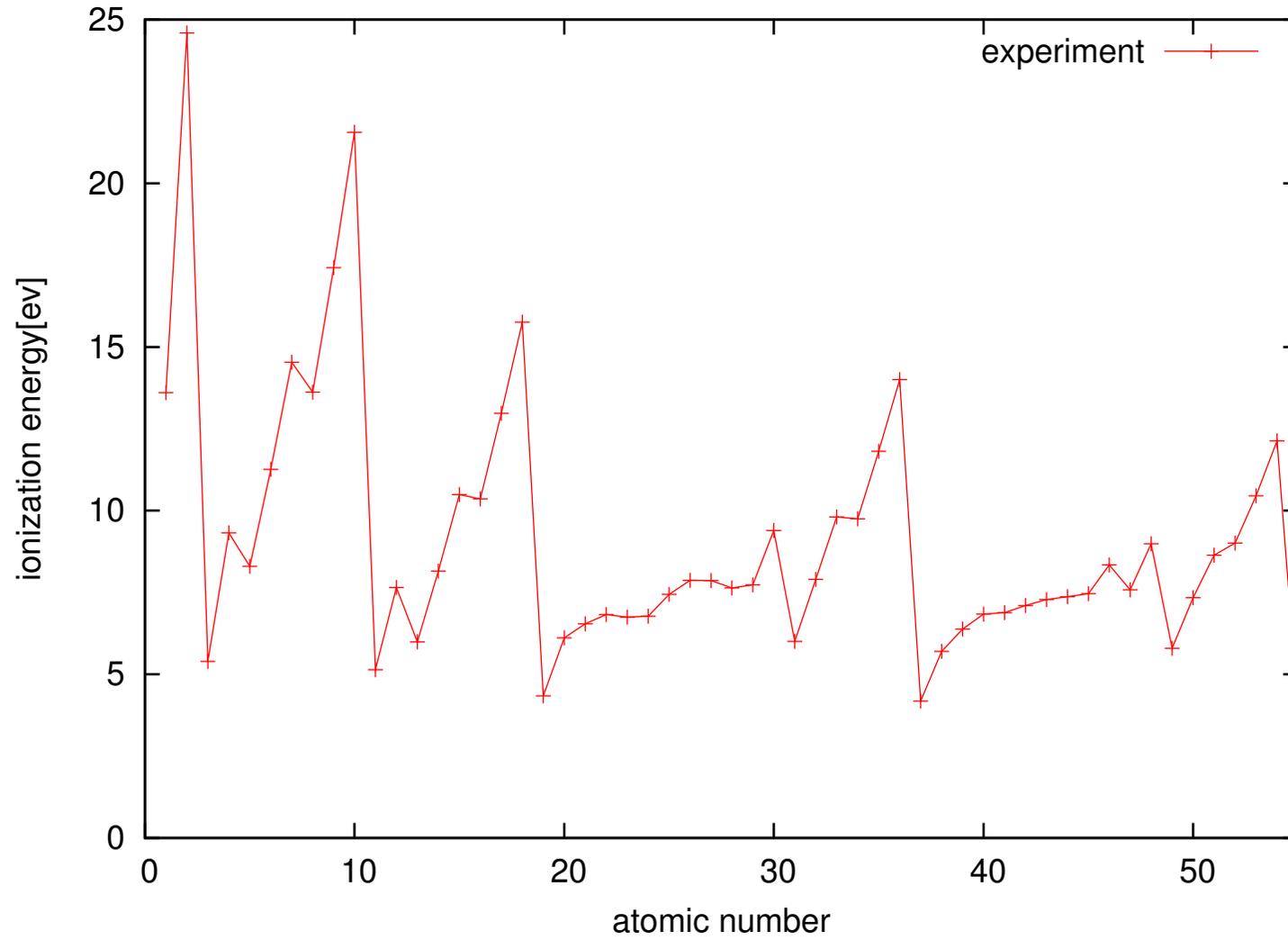
同じ殻に属する副殻のエネルギーのイメージ図

主量子数 $n=3$ の場合

水素様原子の場合は $3s, 3p, 3d$ のエネルギーは同じですが、角運動量によって軌道は変わってくる。 $3d$ 軌道は、円軌道になっているため、多電子原子の場合、内側の電子による遮蔽によってクーロンエネルギーの影響を受けにくく、エネルギーが高い。 $3s$ 軌道は、内側まで入り込みクーロンエネルギーの影響を受けやすいので、エネルギーが低くなる。このため $3s, 3p, 3d$ の順にエネルギーが高くなります。



イオン化エネルギー



多電子系のハミルトニアン (非相対論)

$$H = \sum_{i=1}^N \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} \right] + \sum_{i<j}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}}$$

$$r_{ij} = |\vec{r}_i - \vec{r}_j|$$

Schrödinger 方程式

$$H\Phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = E\Phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$$

Slater 行列式

$$\Phi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(\vec{\tau}_1) & \cdots & \phi_N(\vec{\tau}_1) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_1(\vec{\tau}_N) & \cdots & \phi_N(\vec{\tau}_N) \end{vmatrix}$$

- τ は、スピンと空間、両方の座標を含んだ変数。
- スレーター行列式は、反対称性を備えており、パウリの原理も満たしている。

N電子系の波動関数を、スレーター行列式に限定して、変分問題を解く。

Hartree-Fock 近似

- Hartree-Fock 方程式の正準形 (N 電子系)

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} + \sum_{j=1}^N \int \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r} - \vec{r}'|} |\phi_j(\tau')|^2 d\tau' \right] \phi_i(\tau) - \sum_{j=1}^N \left[\int \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r} - \vec{r}'|} \phi_j^*(\tau') \phi_i(\tau') d\tau' \right] \phi_j(\tau) = \epsilon_i \phi_i(\tau)$$

- $i = 1, 2, 3, \dots, N$
- $\phi(\tau)$ は、規格化されたスピン軌道関数。
- j についての和は、占有されているスピン軌道についての和。

交換項の局所近似 (Slater近似)

- 電子が互いに避け合いクーロン斥力の影響を受けにくくなるので、エネルギーが低くなる。そのため、マイナスの符号が付いている。

非局所ポテンシャル

$$-\sum_{j=1}^N \left[\int \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r} - \vec{r}'|} \phi_j^*(\tau') \phi_i(\tau') d\tau' \right] \phi_j(\tau)$$

⇓

局所ポテンシャル

$$-\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left[\frac{3}{\pi} \rho(\tau) \right]^{\frac{1}{3}} \phi_i(\tau)$$

ρ は、電子密度で、中心のポテンシャルエネルギーは、一様密度の電荷分布の場合、 $\rho^{1/3}$ に比例する。

$$\rho(\tau) = \sum_j \phi_j^*(\tau) \phi_j(\tau)$$

Dirac-Fock 法による計算

- これまでは、説明を非相対論で進めてきたが、実際に行った計算は、相対論の効果を取り入れた **Dirac-Fock** 法で行った。**Schrödinger** 方程式を **Dirac** 方程式に置き換えることで、相対論の効果を取り入れた。

エネルギー準位	1s 1/2	2s 1/2	2p 1/2	2p 3/2	3s 1/2	3p 1/2	3p 3/2	3d 3/2
1H	1							
2He	2							
3Li	2	1						
4Be	2	2						
5B	2	2	1					
6C	2	2	2					
7N	2	2	2	1				
8O	2	2	2	2				
9F	2	2	2	3				
10Ne	2	2	2	4				
11Na	2	2	2	4	1			
12Mg	2	2	2	4	2			
13Al	2	2	2	4	2	1		
14Si	2	2	2	4	2	2		
15P	2	2	2	4	2	2	1	
16S	2	2	2	4	2	2	2	
17Cl	2	2	2	4	2	2	3	

エネルギー準位	3p 3/2	3d 3/2	3d 5/2	4s 1/2	4p 1/2	4p 3/2	4d 3/2
18Ar	4						
19K	4			1			
20Ca	4			2			
21Sc	4	1		2			
22Ti	4	2		2			
23V	4	3		2			
24Cr	4	4	1	1			
25Mn	4	4	1	2			
26Fe	4	4	2	2			
27Co	4	4	3	2			
28Ni	4	4	4	2			
29Cu	4	4	6	1			
30Zn	4	4	6	2			
31Ga	4	4	6	2	1		
32Ge	4	4	6	2	2		
33As	4	4	6	2	3		
34Se	4	4	6	2	4		
35Br	4	4	6	2	5		
36Kr	4	4	6	2	6		

Dirac-Fock 法による計算結果

- 中性原子のエネルギー準位と電子配置

- Cr(24)

経験的に知られた基底状態 $(3p)^6(3d)^5(4s)^1$ のときのエネルギー

$$E = -2.888050861873 \times 10^{-2} [\text{MeV}]$$

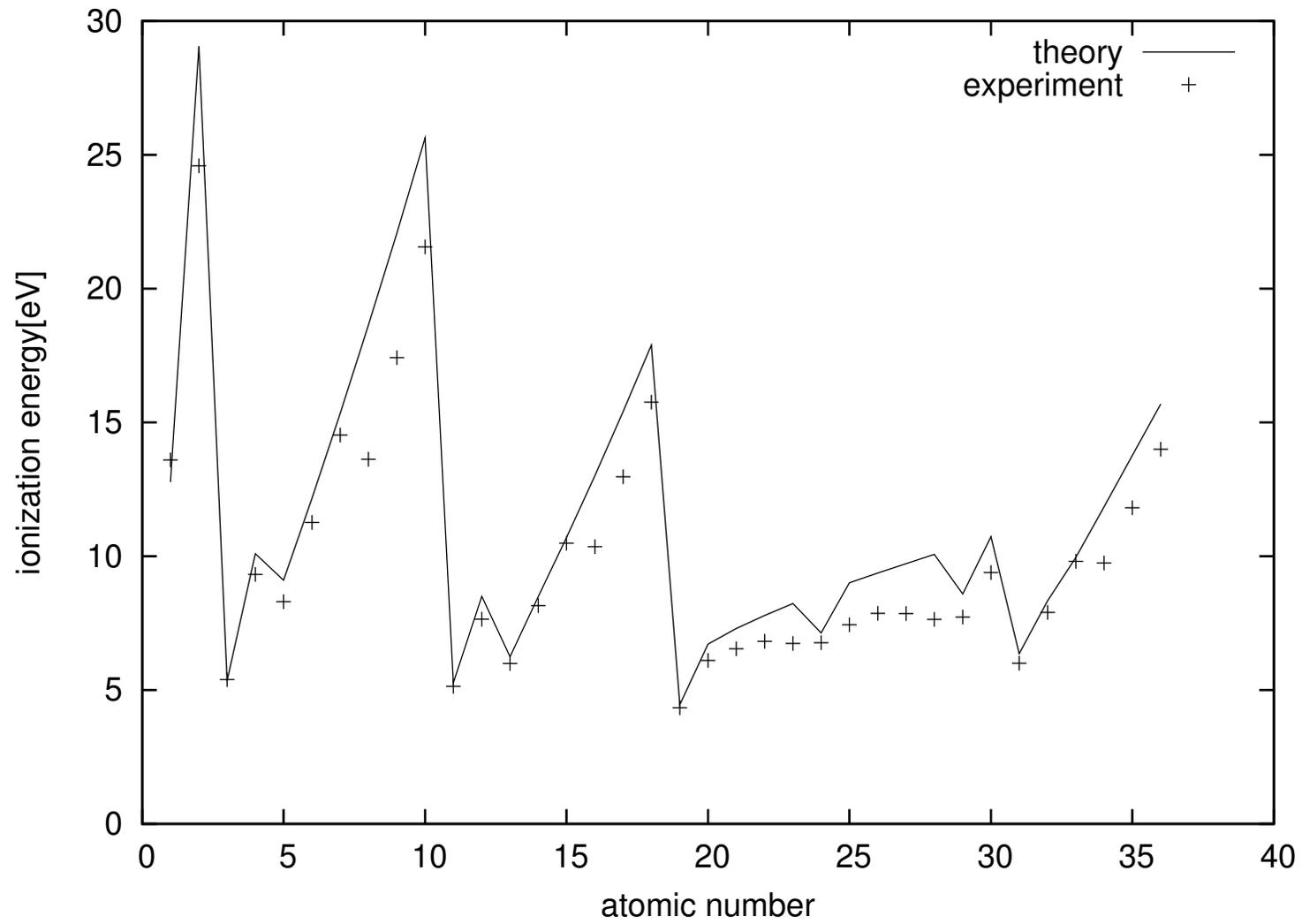
励起した状態 $(3p)^6(3d)^4(4s)^2$ のときのエネルギー

$$E' = -2.887954172999 \times 10^{-2} [\text{MeV}]$$

$$\begin{aligned} E - E' &= -9.6688874 \times 10^{-7} [\text{MeV}] \\ &= -0.97 [\text{eV}] \end{aligned}$$

実験的に知られている基底状態の方が、低いエネルギー状態で安定しているということを、計算から確認することができた。

計算によるイオン化エネルギー



まとめ

- **Dirac-Fock** 法で、原子の基底状態の電子配位とイオン化エネルギーを計算した。
- 実験的な配位とすべて一致した。
- イオン化エネルギーも実験値をおおむねよく再現したが、一部再現できない挙動も見られた。これは、電子相関によると考えられる。