

He 原子

0. 補

水素類似原子

He^+ , Li^{2+} , Be^{3+} , B^{4+} , C^{5+} , ... Hg^{79+} , ... のように原子核と 1 個の電子からなる原子を水素類似原子(水素様原子、hydrogen-like atom)と呼ぶ。水素類似原子の Schrodinger 方程式は、

$$\hat{H}\Phi = E\Phi$$

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}, \quad r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$$

(以降全て、原子核の体積、磁氣的相互作用、他の相対論効果、電子双極子能率、重力、etc を無視)。水素原子とは原子核の電荷 Z だけが異なるので、その方程式は水素原子と同様に解ける。エネルギーは、原子番号を Z として、

$$E_n = -\frac{1}{2} \frac{\mu e^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 \hbar^2} \cdot \frac{Z^2}{n^2} \quad (n=1,2,3,\dots)$$

である。水素原子の波動関数を $r_B \rightarrow r_B/Z$ と置き換えると、任意の Z の波動関数を得る。

$$\phi_{100} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left[\frac{Z}{r_B} \right]^{\frac{3}{2}} \exp\left[-\frac{Zr}{r_B}\right].$$

主量子数 n 、方位量子数、磁気量子数。

以下に $Z=1$ (H) と $Z=2$ (He^+) を比較して示す。どちらも 1 電子系の原子。

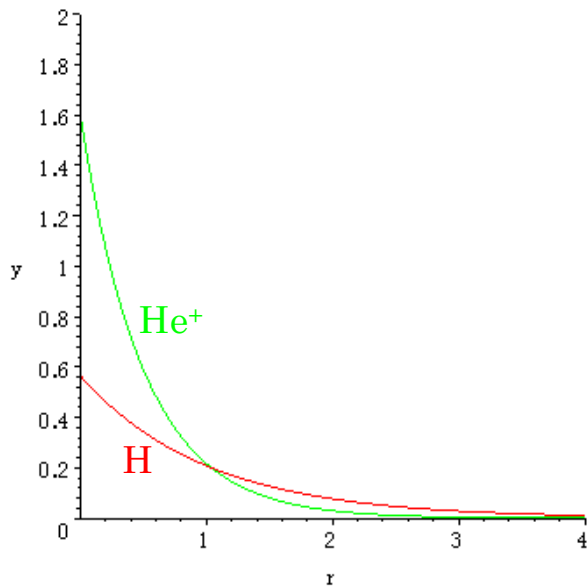


図1. 水素原子 ($Z=1$: 赤) とヘリウム原子イオン ($Z=2$: 緑) 1s軌道の動径成分 (原子単位)。 Z が増加すると軌道は概ね (z^{-1}) に収縮する。

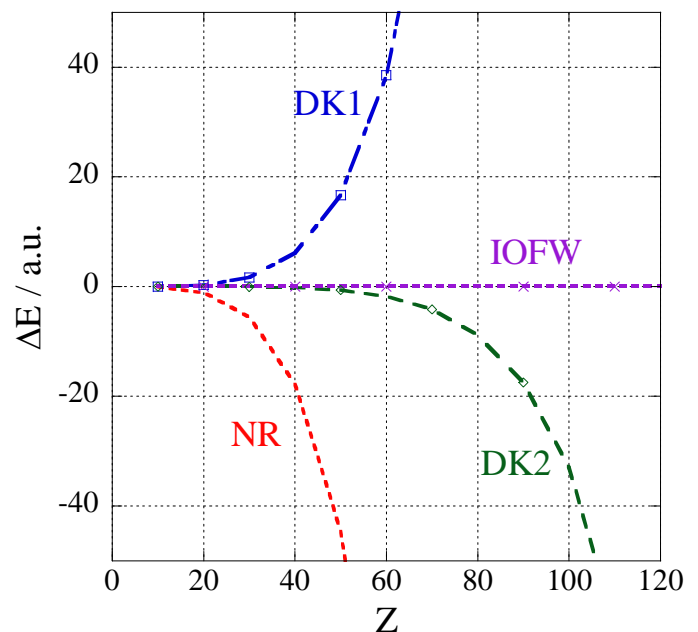


図2. 水素類似原子のエネルギー。相対論を考慮したDirac-Coulomb計算からの差で示す。NRはシュレーディンガー方程式による計算。DK1、DK2は1次、2次の相対論補正を加えた方法による計算。

1. He 原子の波動関数の形

He 原子は 1 個のプロトンと 2 個の電子からなる 3 粒子系。B-0 近似を使えば 2 粒子系。

Pauli の排他律： 電子は(プロトンも)スピンの半整数なのでフェルミ粒子に分類され、同種の粒子が同じ場所で同じ状態をとることができない (**Pauli の排他律**)。

電子スピンとスピン座標： 電子はその内部にスピン座標 σ とそれで定義されるスピン角運動量を持っている。スピン演算子 \hat{S} の z 成分 \hat{S}_z とスピン演算子の 2 乗 \hat{S}^2 に対して次式のように振舞うスピン波動関数 $\alpha(\sigma)$ と $\beta(\sigma)$ を考える。

$$\begin{aligned}\hat{S}_z\alpha(\sigma) &= \frac{\hbar}{2}\alpha(\sigma), & \hat{S}_z\beta(\sigma) &= -\frac{\hbar}{2}\beta(\sigma) \\ \hat{S}^2\alpha(\sigma) &= \frac{1}{2}\left[\frac{1}{2}+1\right]\hbar^2\alpha(\sigma), & \hat{S}^2\beta(\sigma) &= \frac{1}{2}\left[\frac{1}{2}+1\right]\hbar^2\beta(\sigma)\end{aligned}$$

ここでは α と β に具体的な関数形は想定していないが規格直交性を持った関数であると仮定する。

$$\begin{aligned}\int \alpha(\sigma)^* \alpha(\sigma) d\sigma &= 1, & \int \beta(\sigma)^* \beta(\sigma) d\sigma &= 1 \\ \int \alpha(\sigma)^* \beta(\sigma) d\sigma &= 0, & \int \beta(\sigma)^* \alpha(\sigma) d\sigma &= 0\end{aligned}$$

電子の座標： $\mathbf{x} = (\mathbf{r}, \sigma) = (x, y, z, \sigma)$

Schrodinger 方程式： Born-Oppenheimer 近似の Schrodinger 方程式は、

$$\begin{aligned}\hat{H}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)\Phi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) &= E\Phi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) \\ \hat{H}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) &= \left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_1^2 - \frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_1|} \right] + \left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_2^2 - \frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_2|} \right] + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \\ &= \hat{h}(\mathbf{r}_1) + \hat{h}(\mathbf{r}_2) + \hat{G}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)\end{aligned}$$

最早、この方程式の解析的な解 (closed な形で書ける式) はない。

数値的には (卓越した工夫は必要だが) いくらでも正確に解ける。

$$E = -2.903\ 724\ 377\ 034\ 119\ 598\ 311\ 159\ 245\ 194\ 404\ 446\ 696\ 905\ 37$$

この値は京都大学の中辻博 (現：量子化学研究協会研究所長) の計算による。

反対称化波動関数：

フェルミ粒子系の波動関数はその粒子の交換に関して波動関数は反対称。

$$\Phi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = -\Phi(\mathbf{x}_2, \mathbf{x}_1)$$

ハミルトニアン $\hat{H}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ にスピン座標が含まれていないので、2 電子系では波動関数の空間座標部分とスピン座標部分は分離できる。

$$\Phi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)\Theta(\sigma_1, \sigma_2)$$

Solving the Schrödinger equation for helium atom and its isoelectronic ions with the free iterative complement interaction (ICI) method

Hiroyuki Nakashima and Hiroshi Nakatsuji^{a)}

Quantum Chemistry Research Institute, Kyodai Katsura Venture Plaza 106, Goryo Oohara 1-36, Nishikyo-ku, Kyoto 615-8245, Japan and Department of Synthetic Chemistry and Biological Chemistry, Graduate School of Engineering, Kyoto University, Nishikyo-ku, Kyoto 615-8510, Japan

(Received 31 July 2007; accepted 2 October 2007; published online 11 December 2007)

The Schrödinger equation was solved very accurately for helium atom and its isoelectronic ions ($Z=1-10$) with the free iterative complement interaction (ICI) method followed by the variational principle. We obtained highly accurate wave functions and energies of helium atom and its isoelectronic ions. For helium, the calculated energy was **-2.903 724 377 034 119 598 311 159 245 194 404 446 696 905 37** a.u., correct over 40 digit accuracy, and for H^- , it was **-0.527 751 016 544 377 196 590 814 566 747 511** 383 045 02 a.u. These results prove numerically that with the free ICI method, we can calculate the solutions of the Schrödinger equation as accurately as one desires. We examined several types of scaling function g and initial function ψ_0 of the free ICI method. The performance was good when logarithm functions were used in the initial function because the logarithm function is physically essential for three-particle collision area. The best performance was obtained when we introduce a new logarithm function containing not only r_1 and r_2 but also r_{12} in the same logarithm function. © 2007 American Institute of Physics. [DOI: 10.1063/1.2801981]

I. INTRODUCTION

As Dirac noted, the Schrödinger equation (SE) describes accurately the electronic structures of atomic and molecular systems.¹ Hydrogen atom was a brilliant example of the accurate nature of the SE. Next was helium atom and therefore immediately after the SE was born, Hylleraas² applied it to helium atom and published a very important result, which was very accurate, though it was still far from exact. Since then, many people tried to accurately solve the SE of helium atom,²⁻¹⁵ since solving the SE of helium atom might give us a simple but important insight in formulating the exact solutions of the SE for more general systems. This stream of studies may be called an explicitly correlated wave function theory.

Hylleraas considered intuitively that the wave function of helium atom should be expressed to a good approximation as

$$\sum c_{(l,m,n)} s^l t^m u^n \exp(-as), \quad (1)$$

where $\{s, t, u\}$ is a coordinate system defined by

$$\begin{aligned} s &= r_1 + r_2, \\ t &= r_1 - r_2, \end{aligned} \quad (2)$$

$$u = r_{12},$$

which is valid for the S state of helium atom. $\{l, m, n\}$ is a set of integers and $c_{(l,m,n)}$ is a coefficient to be determined by variational principle. This expansion of the wave function

was called Hylleraas expansion. He introduced interelectron distance u ($=r_{12}$) explicitly in the wave function, which was an origin of his remarkably good result in contrast to the results of the orbital-based theory. After Hylleraas's pioneering work, the analytical wave functions including r_{12} explicitly in many different ways have been studied.³⁻¹⁷ Table I is a brief summary of the history of accurate calculations of the ground state of helium atom.

In the original Hylleraas expansion, the integer set was limited to be all non-negative. Kinoshita⁶ found that, when $\{l, n\}$ in Eq. (1) were permitted to be negative, significantly improved results could be obtained. Thakkar and Koga⁸ extended even to half-integers and obtained quite excellent results.

Bartlett, Jr.,³ Gronwall,⁴ Fock,⁵ and others^{7,18} clarified some insufficiency in the Hylleraas function as compared to the exact wave function. They argued that the Hylleraas function was adequate for the description of two-particle cusp conditions¹⁶ but insufficient for the three-particle coalescence region. They suggested that including logarithm singularity in the wave function would be important for this region. Frankowski and Pekeris⁷ performed numerical calculations using such logarithm function and showed a remarkable performance. Their wave function is expressed as

$$\sum c_{(l,m,n,i,j)} s^l t^m u^n (s^2 + t^2)^{i/2} (\ln s)^j \exp(-as), \quad (3)$$

where l runs all integers and $\{m, n\}$, $\{i, j\}$ are non-negative integers. The original logarithm form suggested by Bartlett, Gronwall, and Fock contained the $(\ln[(s^2+t^2)^{1/2}])^j$ term,³⁻⁵ but they modified it to simpler $\ln s$ form for numerically stable calculations. Then, the ground-state energy of the he-

^{a)} Author to whom correspondence should be addressed. Electronic mail: h.nakatsuji@qcri.or.jp

近似波動関数

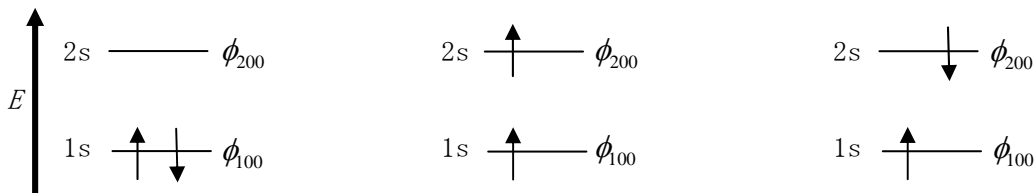
2個の電子がそれぞれ $\phi_{100}(\mathbf{r}_1)\alpha(\sigma_1)$ と $\phi_{100}(\mathbf{r}_2)\beta(\sigma_2)$ の状態であり、何の相互作用も及ぼさずに運動していれば（独立粒子模型、分子軌道近似、平均場近似）、その波動関数は次式になる。

$${}^1\Phi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = \phi_{100}(\mathbf{r}_1)\phi_{100}(\mathbf{r}_2) \times \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(\sigma_1)\beta(\sigma_2) - \beta(\sigma_1)\alpha(\sigma_2)]$$

上式の番号1と2を入れ替えれば符合が異なる関数になることがわかるであろう。 $\sqrt{2}$ は規格化のためにつけてある。つまり次式を成立させるために $\sqrt{2}$ で割ってある。

$$\iint \Phi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2)^* \Phi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 = 1$$

このような近似波動関数は、厳密とは云えないが図で示すことができる。矢印 $\downarrow \uparrow$ は電子スピンを表現している。上式の波動関数は(a)である。



(a) 閉殻一重項 $(1s)^2$

(b) 三重項 $(1s)^1(2s)^1$

(c) 閉殻一重項 $(1s)^1(2s)^1$

エネルギー表現

$$\begin{aligned} E &= \iint {}^1\Phi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) \hat{H}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) {}^1\Phi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \\ &= \int \phi_{100}(\mathbf{r}_1)^* \phi_{100}(\mathbf{r}_2)^* \left[\hat{h}(\mathbf{r}_1) + \hat{h}(\mathbf{r}_2) + \hat{G}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \right] \phi_{100}(\mathbf{r}_1) \phi_{100}(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \\ &= \int \phi_{100}(\mathbf{r}_1)^* \hat{h}(\mathbf{r}_1) \phi_{100}(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 + \int \phi_{100}(\mathbf{r}_2)^* \hat{h}(\mathbf{r}_2) \phi_{100}(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_2 \\ &\quad + \int \phi_{100}(\mathbf{r}_1)^* \phi_{100}(\mathbf{r}_2)^* \hat{G}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \phi_{100}(\mathbf{r}_1) \phi_{100}(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 = 2h + J \end{aligned}$$

波動関数の2乗 $\rho(\mathbf{r}) = \phi_{100}(\mathbf{r})^* \phi_{100}(\mathbf{r})$ を電子密度分布であるとすると次式のように書き換えられる。

$$J = \int \rho(\mathbf{r}_1) \rho(\mathbf{r}_2) \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2$$

変分法

原子番号 Z をあらわに含んだ近似波動関数を試行関数として変分法を実施する。

$$\begin{aligned} \Phi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) &= \phi_{100}(\mathbf{r}_1)\phi_{100}(\mathbf{r}_2) \times \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(\sigma_1)\beta(\sigma_2) - \beta(\sigma_1)\alpha(\sigma_2)] \\ &= \frac{1}{\pi} \left[\frac{Z}{r_B} \right]^3 e^{-Zr_1/r_B} e^{-Zr_2/r_B} \times \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(\sigma_1)\beta(\sigma_2) - \beta(\sigma_1)\alpha(\sigma_2)] \quad (\star) \end{aligned}$$

ここで、核電荷を変分パラメーターとして採用する（Heなら $Z=2$ だが $Z=2$ と考えない）。

エネルギー表現は次式となる。

$$E(Z) = \frac{me^4}{16\pi^2\epsilon_0^2\hbar^2} \left(Z^2 - \frac{27}{8}Z \right)$$

Z で微分してエネルギー E の最小値を求める。

$$\frac{dE(Z)}{dZ} = \frac{me^4}{16\pi^2\epsilon_0^2\hbar^2} \left(2Z - \frac{27}{8} \right) = 0$$

$$\therefore Z = \frac{27}{16}, \quad E_{\min} = - \left[\frac{27}{16} \right]^2 \frac{me^4}{16\pi^2\epsilon_0^2\hbar^2} = -2.8477 \frac{me^4}{16\pi^2\epsilon_0^2\hbar^2}$$

この値が(★)式の形の範囲内で最良の近似エネルギーとなる。 $Z=2$ と考えたときの波動関数を使って計算したエネルギーは、

$$E(Z=2) = \frac{me^4}{16\pi^2\epsilon_0^2\hbar^2} \left(2^2 - \frac{27}{8} \times 2 \right) = -2.75 \times \frac{me^4}{16\pi^2\epsilon_0^2\hbar^2}$$

有効核電荷

He原子を、He原子核と1個の電子が運動する系と考え、もう1個の電子によってHe原子核の電荷の一部分が遮蔽されている(電子から見てHe原子核の電荷が小さくなっている)と考え、He原子は、 $Z=27/16=1.6875$ の1電子系原子(水素類似原子)と見做せる。つまり、一方の電子を考えているときは、他方の電子はHe原子核にへばりついてHe原子核の電荷($Z=2$)を減らす役割をしていると考える。このとき、 $Z=1.6875$ をHeの有効核電荷と呼ぶ。

種々の試行関数

$$\Phi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = A e^{-Zr_1/r_B} e^{-Zr_2/r_B} f(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|) \times \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(\sigma_1)\beta(\sigma_2) - \beta(\sigma_1)\alpha(\sigma_2)]$$