

# ヘリウム様原子におけるフントの第一規則の起源

佐甲 徳栄 〈日本大学理工学部一般教育物理教室 274-8501 船橋市習志野台7-24-1 e-mail: sako@phys.ge.cst.nihon-u.ac.jp〉

前期量子論の時代に、フントによって経験的に導かれたフントの規則は、同じ軌道配置を持ちスピンの異なる一群の状態間のエネルギー順序を予測する三つの規則であり、原子構造を理解するための基本法則として、物理・化学を専攻する者ならば、学部の講義において、一度は必ず触れることのある法則である。一方、この規則が成り立つ起源については、数十年に及ぶ議論の歴史にもかかわらず、未だ統一した見解が得られていない。本稿では、例外が少なく、原子のみならず、分子や量子ドットについても成り立つことが知られている第一規則に着目し、これまでの歴史を振り返りつつ、この規則の起源について、著者の最近の研究結果に基づいた解説を行う。

## 1. 歴史背景とこれまでに分かっていること

### 1.1 “伝統的解釈”から“less screening”まで

フントの第一規則は、多電子のスピンの状態に関する規則であり、軌道配置が同じならばスピン多重度が最大の状態が最低エネルギーを持つ、ということを中心としている。例えば、最も単純なHeの一電子励起状態を例として考えると、<sup>\*1</sup> Heの2個の電子のうち一つの電子は1s軌道を占め、もう一方の電子は外側の軌道、例えば2s, 2p, 3s, …, を占有する。この外側の軌道をnlと表すと、与えられた電子配置(1s)(nl)に対して、二電子のスピンの反平行な一重項状態(1s)(nl)<sup>1</sup>Lと平行な三重項状態(1s)(nl)<sup>3</sup>Lが存在し、フントの第一規則によると、スピン多重度が大きい三重項状態の方が低いエネルギーを持つことになる。実際に、非相対論シュレディンガー方程式の範囲で計算したHeの励起状態のエネルギー準位構造(図1)を見てみると、全ての電子配置において、三重項状態は点線で結ばれた一重項状態よりも低いエネルギー値を持ち、確かにフントの第一規則が成り立っていることが分かる。では何故、三重項の方が一重項よりも低いエネルギーを持つのだろうか。この間に、著者なりに答えるのが本稿の目的である。<sup>\*2</sup>

まず、これまでの議論の歴史を振り返ってみると、フント以降、スピン多重度の違いによるエネルギーの序列に統一的な解釈を与えたのは、1929年のスレーターの論文<sup>1)</sup>である。その内容を、He様原子<sup>\*3</sup>の(1s)(nl)配置の場合について要約すると以下ようになる。まず、一重項および三重項状態の軌道部分の波動関数は、単一スレーター行列式による近似の範囲で、次のように表される：

$$\Psi^\pm(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_{1s}(\mathbf{r}_1)\psi_{nl}(\mathbf{r}_2) \pm \psi_{nl}(\mathbf{r}_1)\psi_{1s}(\mathbf{r}_2)]. \quad (1)$$

対称関数が一重項、反対称関数が三重項状態に対応するのはご承知の通りである。<sup>\*4</sup> これらの一重項状態と三重項状態の波動関数を用いて、核電荷Z<sub>n</sub>を持つHe様原子のハミルトニアン<sup>\*5</sup>：

$$\mathcal{H}_Z = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^2 \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^2 \frac{Z_n}{|\mathbf{r}_i|} + \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|}, \quad (2)$$

の期待値を計算すると次のことが分かる。まず、式(2)右辺第一項の運動エネルギー演算子と第二項の原子核電子引力ポテンシャルの期待値(以下これを「一電子エネルギーと呼ぶ)は、一重項・三重項状態間で完全に同じになる。<sup>\*6</sup> よって、一重項と三重項状態のエネルギーの違いを生み出すのは、式(2)右辺の第三項で表される電子間反発ポテンシャルの期待値であることになる。よって、三重項状態が一重項よりも低いエネルギーを持つ理由は、エネルギーを増大させるこの電子間反発が、三重項状態では一重項よりも小さいから、ということになる。この「三重項状態の方が電子間反発が小さい」という主張は直感的にも分かりやすい。というのも、三重項状態では二つの電子は同じスピンを持っているため、パウリ原理によって、二つの電子は同じ場所に来ることができない。すなわち三重項状態の波動関数は、 $\mathbf{r}_1 = \mathbf{r}_2$ となる位置にフェルミ孔を持つ。一方、スピンの異なる一重項状態はこの位置に波動関数の空孔を持たない。よって、このフェルミ孔が存在する位置( $\mathbf{r}_1 = \mathbf{r}_2$ )で電子間反発ポテンシャルが発散することから、三重項の電子はこの発散を原理的に避けることができるために、一重項よりも低いエネルギーを持つ。これが現在でもフント規則が成り立つ理由としてしばしば語られることがある「伝

<sup>\*1</sup> フントの規則は元々は基底状態の電子配置に対して導かれた規則であるが、1929年のスレーターの論文以降、対象とする電子状態に対して「独立粒子モデルに基づく電子配置」という見方が良い描像を与える場合には、励起状態の場合にもしばしば適用される。

<sup>\*2</sup> ここで、一点あえて注意をさせて頂きたいのは、電子スピン同士のダイレクトな磁気相互作用は無関係である、という点である。個々の電子は磁気モーメントを持った微小な磁石であるため、磁石同士が引き付け合ったり、反発したりする相互作用は勿論存在する。そしてそのような相互作用は、相対論効果としてハミルトニアンに現れる。一方、磁性研究に携わる方にとっては常識であるが、このようなダイレクトな磁気相互作用は、原子内のクーロン相互作用を比較して、数千〜数万倍程度も小さいことが知られている。実際に、相対論効果を含んでいるはずのHeの実測のエネルギーを、非相対論の結果である図1に重ねると、この図のエネルギー・スケールでは、両者は完全に一致する。

<sup>\*3</sup> 電子数が二個の原子および原子イオン(例えば、Li<sup>+</sup>, Be<sup>2+</sup>, 等)のことをHe様原子と呼ぶ。

<sup>\*4</sup> 以下本稿では、スピンの依存しない非相対論のハミルトニアンの範囲で議論をし、かつ二電子系のみを扱うため、スピン部分の波動関数については明示しない。

<sup>\*5</sup> 以下本稿では、一貫して原子単位系(a.u.)を用いる。これは、電子の静止質量m<sub>e</sub>、電気素量e、換算プランク定数ħ、およびボーア半径a<sub>0</sub> ≡ 4πε<sub>0</sub>ħ<sup>2</sup>/(m<sub>e</sub>e<sup>2</sup>)を全て1とする単位系であり、式(2)のように原子・分子系のハミルトニアンが簡潔に表される。本稿でのエネルギーの1単位はE<sub>h</sub> ≡ ħ<sup>2</sup>/(m<sub>e</sub>a<sub>0</sub><sup>2</sup>)であり、1 a.u.のエネルギーは約27.21 eVである。

<sup>\*6</sup> これは、式(1)の一重項および三重項の波動関数からそれぞれ電子密度を計算すると、両者が一致することからも分かる。これを確認するためには、式(1)の波動関数Ψ<sup>±</sup>のそれぞれについて、ノルムの自乗をとり、片方の電子座標 $\mathbf{r}_1$ または $\mathbf{r}_2$ のどちらから積分すればよい。

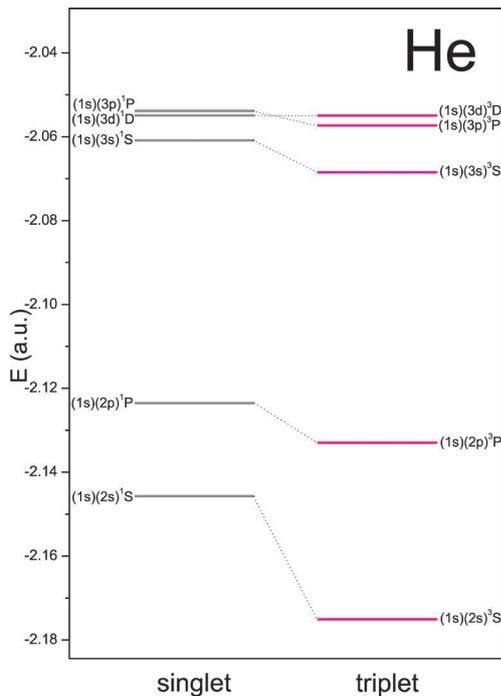


図1 Heの一電子励起状態のエネルギー準位構造。(1s)<sup>2</sup>1S基底状態は遙か下方に位置するため、この図では表示されていない。フント則が成り立つ一重項・三重項状態のペアが点線で結ばれている。

統的解釈」である。

スレーターの後、三十年間以上の間、この伝統的解釈に疑問は呈されなかった。実用的な電子計算機が生まれたのは1960年代であったことから、当時は解析的な考察に頼る他はなかったためと思われる。1964年、デイビッドソン (E. Davidson) によって、Heの一電子励起状態について初めての電子状態計算が行われた。<sup>2)</sup> 結果は驚くべきことに、電子間反発ポテンシャルの期待値は、一重項状態よりも三重項状態の方が大きいことを示していた。伝統的解釈では、「三重項状態の方が電子間反発が小さい」ことがフント則が成り立つ理由であるから、デイビッドソンの計算は伝統的解釈の根拠に真っ向から対立する結果を示したことになる。では何故、三重項状態は一重項状態よりも低いエネルギーを持つことができるのか。実は、三重項状態は一重項状態よりも、「原子核電子引力ポテンシャルによるエネルギー低下が大きい」のである。すなわち、三重項状態は一重項よりも、負の値を持つ原子核電子引力ポテンシャルの絶対値が十分大きいために、電子間反発のエネルギー増加を打ち消して、さらに全エネルギーも低下させるのである。

スレーターの考察においては、式(1)のように、一重項・三重項状態で全く同じ一電子軌道の組  $\psi_{1s}$  および  $\psi_{nl}$  が用いられているから、原子核電子引力ポテンシャルは両者で同じ値を持ってしまう。フントの規則の前提条件として、「同じ電子配置を持つ」一重項・三重項状態を考えるのだから、この前提仮定は一見もっともらしいようにも思える。しかし実際には、デイビッドソンが示したように、一重項状態と三重項状態で別々に一電子軌道を最適化すると、両

者の軌道は全く同じではなく、軌道の広がり異なるのである。三重項状態は、外側の軌道  $\psi_{nl}$  が一重項の場合よりもより核付近に分布するために、全体としてコンパクトな電子密度分布を持ち、その結果、原子核電子引力ポテンシャルによる位置エネルギーの低下によって、全体のエネルギーが低くなる。そしてこのとき、三重項状態の場合の方が一重項の場合よりも二電子間の平均距離が近くなるために、電子間反発が大きくなるのである。デイビッドソン以降、様々な系について、ハートリーフォック近似を超えたより高精度での電子状態計算が行われた。特に、2005年の本誌に掲載された記事「フントの規則の起源は何か？」<sup>3)</sup>にある通り、東北大金属材料研究所のグループは拡散量子モンテカルロ法に基づく非常に信頼性の高い計算を行い、Heよりも電子数の多い他の原子についても、「原子核電子引力ポテンシャルによる位置エネルギーの低下によって、スピン多重度が大きい状態は多重度が小さい状態よりも低いエネルギーを持つ」という理解が、正しいことを示している。<sup>4,5)</sup>

デイビッドソン以降の一連の議論において特に着目を浴びたのが、所謂ピリアル定理である。ピリアル定理そのものによって、フント則が導かれるわけではないが、スレーターに基づく伝統的解釈からの脱却の過程で歴史的に重要な役割を演じているので、この議論に少し触れておこう。良く知られている通り、ハミルトニアンが運動エネルギー  $T$  とクーロンポテンシャル  $V$  (一体力および二体力のどちらからでもよいし、その和でもよい) の和で表される場合には、その期待値に対して、一重項および三重項状態それぞれについて、次の式が成り立つ：

$$\langle T \rangle = -\frac{1}{2} \langle V \rangle. \quad (3)$$

この式(3)より、一重項・三重項状態のエネルギー差  ${}^1E - {}^3E$  は、運動エネルギー演算子の期待値の差、 $-\langle T \rangle_1 - \langle T \rangle_3$  として表されることになる。一方、運動エネルギー演算子は一電子演算子であるから、その期待値は電子密度分布のみによって決定される(脚注6参照)。よって、一重項と三重項でエネルギーが異なるということは、両者の電子密度分布が異なる、ということであり、それはすなわち、両者の一電子軌道が異なる、ということの意味している。つまり、ピリアル定理が成り立つことを出発点とするならば、一重項と三重項について全く同じ一電子軌道を用いたスレーターの議論は、「初めから間違っていた」という言い方も可能かもしれない。<sup>\*7</sup> 但し、ここで注意を

<sup>\*7</sup> この「スレーターは初めから間違っていた」という表現は、70年代にピリアル定理の重要性を指摘し、フント則の起源について重要な貢献をしたカトリエル氏 (J. Katriel) の言葉である。著者は共同研究者を通じてカトリエル氏とメールで議論をしたことがあるが、その中でこのように述べておられた。歴史上の重大スレーターの議論が否定された70年代当時の議論の熱気が伝わってくる表現である。但し、「フントの規則が成り立つ」ということを与件とすれば、ピリアル定理によって、三重項状態は一重項状態よりもコンパクトな電子密度分布を持つことが導かれるのだが、逆にピリアル定理からフントの規則が演繹されるわけではない。

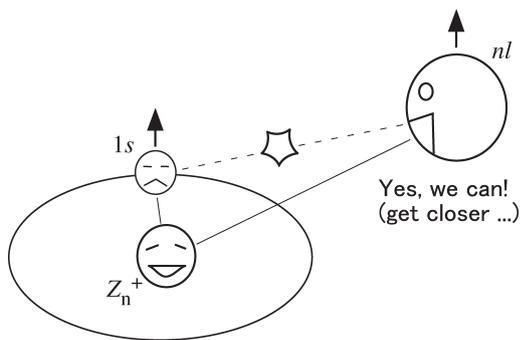


図2 He様原子における“less screening”モデルの概念図。1s電子は外側の $nl$ 電子に対して、核電荷を遮蔽する。三重項状態の場合には、二電子間にフェルミ孔が存在することによって、二電子角度が一重項の場合よりも大きくなり、その結果、この遮蔽が弱く (less screening) なる。

していただきたいのは、ビリアル定理そのものは、各スピン状態に対して運動エネルギーとポテンシャルエネルギーの関係の規定するものであり、異なるスピン状態間のエネルギーの大小について示唆を与えるものではない、ということである。すなわち、「何故三重項状態は一重項状態よりもコンパクトな電子密度分布をもち、それゆえ原子核電子引力ポテンシャルの低下によって、一重項状態よりも低いエネルギーを持つのか」を明らかにするためには、二つの電子の振舞いが一重項と三重項の場合とどのように異なるのかを、より具体的に議論する必要がある。

この問題に真正面から取り組んだのがボイド (R. Boyd) とクールソン (C. Coulson) である。ボイドが1984年のNatureにまとめた論文<sup>6)</sup>を書いているので、その内容を簡単に紹介しよう。ここでボイドは、“less screening”という斬新なアイデアを用いて、二電子系の三重項状態は何故一重項状態よりもコンパクトな電子密度分布を持つのかについて答えている。このアイデアを模式的に表したものを図2に示す。Heの二つの電子は核に近い1s電子と外側の $nl$ 電子とから成るが、外側の電子から核電荷を見たときに、内側の1s電子はこの核電荷を遮蔽するものとして働く。三重項状態と一重項状態の決定的な違いは、三重項はフェルミ孔を持つが、一重項は持たないことである。三重項状態の場合にはこのフェルミ孔の存在によって、図2の二つの電子の間に、これらの電子が同時に来てはいけない場所が存在する。よって、三重項状態は一重項状態よりも、二電子角度 $\angle e-a-e$ が平均的に大きくなる。<sup>\*8</sup>すると、三重項は一重項の場合よりも、1s電子による核電荷の遮蔽が弱くなり、外側の電子はより核に近づくことができる。これが、“less screening”モデルによる説明の概要である。

このNatureの論文では、He原子のみならず、He原子と同じ電子配置を持ち、核電荷が異なる「He様原子」についても考察がなされている。He様原子においても、「原子核電子引力ポテンシャルの絶対値は、一重項状態よりも三重

項状態の方が大きい (すなわち、三重項状態は一重項状態よりもコンパクトな電子密度分布を持つ)」ということは全ての核電荷 $Z_n$ について成り立っている。一方、電子間反発については、少々事情が複雑になっている。まず核電荷 $Z_n$ がHeに近い場合 (例えば $Z_n=3$ ) には、Heと同様に、三重項の方が一重項よりも大きい期待値を持つ。一方 $Z_n$ が大きくなると、元々の伝統的解釈の場合と同様に、三重項の方が電子間反発の期待値は小さくなるのである。これをボイドは次のように解釈している。まず、 $Z_n$ が大きくなると、強力な核引力によって電子雲は全体として核付近に収縮する。すると、電子間の距離が近くなるため、角度相関が強くなる、というのである。つまり、電子間の距離が近くなると、電子間反発により電子はお互い避けようとし、極端な話、一方の電子は相手の電子を避けるために、核の反対側へ回り込もうとする。そしてこの効果は、電子雲がコンパクトな三重項状態の方がより顕著である。そうすると、三重項状態の電子間反発は、一重項の場合よりも確かに小さくなりそうである。余談であるが、著者の共同研究者の一人が偶然ボイド氏の友人でもあるため、フントの規則の起源について、ボイド氏とメールでやり取りをしたことがある。その際ボイド氏は、この“less screening”のアイデアを思いついたとき「宝くじに当たったような気分になった」と述べておられた。ボイドの「見てきたような説明」は魅力的だが、本当にこれでよいのだろうか。

ボイドの説明に対する疑問点としてすぐに気付くことは、核電荷が大きい場合に角度相関が大きくなること<sup>\*9</sup>の理由である。 $Z_n$ が大きくなると、電子雲が収縮するのは事実であるが、すぐ後の式(4)でみるように、 $Z_n$ でスケールした座標空間で見ると、 $Z_n$ に反比例して、電子間反発ポテンシャルは実効的に小さくなる。よって「 $Z_n$ が大きくなると電子同士がより強く避けあう」というのは正しくない。また最近、複素座標法で有名なモワセイエフ (N. Moiseyev) のグループがボイドの解釈に疑問を呈する論文を書いている。<sup>7)</sup>その内容を要約すると、以下ようになる。ボイドの論点によると、三重項状態が一重項状態よりもコンパクトな電子密度分布を持つ原因は、二電子角度 $\angle e-a-e$ の大きさの違いによる。すなわち、三重項状態の方が $\angle e-a-e$ が大きいため、核電荷の遮蔽が弱くなり電子雲が収縮する。一方、一重項・三重項状態間で、このような角度による違いがあるならば、これらの状態を電子状態計算で再現するためには、角運動量が大きい関数を基底関数に含める必要があるはずである。<sup>\*10</sup>しかし、実際モワセイエフらが示したように、これらの高次の関数を入れなくても、一重項と三重項のエネルギー差は、計算によって再現できるのである。

では、“less screening”モデルが正しくないとするならば、

<sup>\*8</sup> Heを構成する三つの粒子：二つの電子と原子核 ( $a$  粒子) はある瞬間に一つの平面を定義する。この平面上における原子核を中心とする二電子間の角度 $\angle e-a-e$ を本稿では二電子角度と呼ぶ。

<sup>\*9</sup> 軌道角運動量が零ではない状態についてはこれ自体は正しい。

<sup>\*10</sup> 例えば、全角運動量が零のS状態の計算においても、一電子軌道を展開する基底関数としては、 $p$ 関数や $d$ 関数が必要になるはずである。

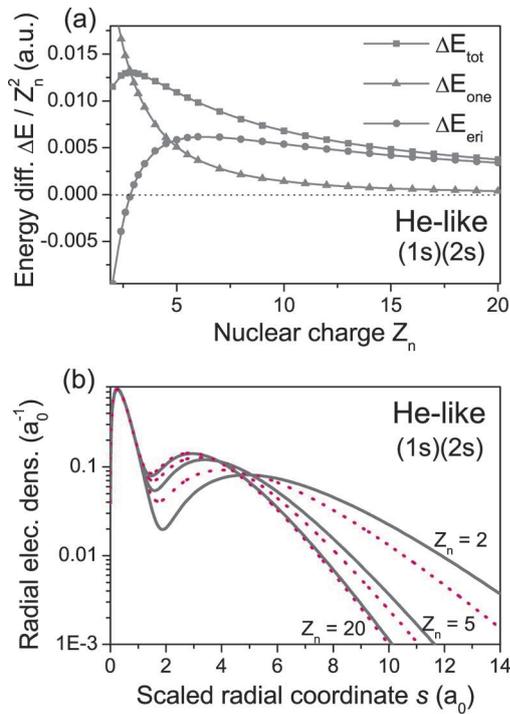


図3 (a) He様原子の(1s)(2s)電子配置における一重項状態と三重項状態のエネルギー差。四角、三角、丸印はそれぞれ、全エネルギー、一電子エネルギー、電子間反発エネルギーの差を表す。(b) He様原子( $Z_n=2, 5, 20$ )の(1s)(2s)電子配置の電子密度分布。実線は一重項、点線は三重項状態を表す。核電荷 $Z_n$ が異なる場合の分布を同じ空間尺度で比較するために、横軸の動径座標は $Z_n$ でスケールしてある(式(4)参照)。

三重項状態は如何にして、一重項状態よりもコンパクトな電子密度分布を持つのだろうか。その解答を次章で解説する前に、次節でHe様原子について明らかにされていることをもう少し詳しくまとめておこう。

## 1.2 He様原子における核電荷依存性の詳細

前節の“less screening”モデルの説明において、He様原子の核電荷依存性についてふれたが、後の議論のために、これを少々詳しく解説し、合わせて、これまでの研究において何が明らかにされていないかをまとめておこう。

まず、式(2)のハミルトニアンにおいて、核電荷 $Z_n$ による依存性を見やすくするために、 $Z_n$ でスケールした座標： $\mathbf{s}_i \equiv Z_n \mathbf{r}_i$  ( $i=1, 2$ )を導入する。式(2)のハミルトニアンをこの座標を用いて書き換えると、

$$\mathcal{H}_Z / Z_n^2 = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^2 \nabla_{\mathbf{s}_i}^2 - \sum_{i=1}^2 \frac{1}{|\mathbf{s}_i|} + \frac{1}{Z_n} \frac{1}{|\mathbf{s}_1 - \mathbf{s}_2|}, \quad (4)$$

のようになる。式(4)は次のように読むことができる。ハミルトニアンを $Z_n^2$ で割ると、一電子部分は $Z_n$ に依存しなくなり、全ての $Z_n$ について共通となる。一方、電子間反発ポテンシャルの部分は、係数 $1/Z_n$ がかかるため、 $Z_n$ が大きくなると実効的に小さくなる。これらを念頭においた上で、He様原子の(1s)(2s)の場合について、一重項状態と三重項状態のエネルギー差の $Z_n$ 依存性(図3(a))を見てみよう。図3(a)では、一重項・三重項状態間の全エネルギー差 $\Delta E_{\text{tot}} \equiv {}^1E - {}^3E$ と、その一電子エネルギーおよび電子間反発エネルギーの内訳、 $\Delta E_{\text{one}}$ および $\Delta E_{\text{eri}}$ をプロット

している。定義より、 $\Delta E_{\text{tot}} = \Delta E_{\text{one}} + \Delta E_{\text{eri}}$ である。

図3は、簡単のため著者が2次元ヘリウムモデル<sup>\*11</sup>を用いて計算した結果を示している。この2次元ヘリウムモデルを用いても、通常の3次元Heとほぼ同様の結果が得られる。図3(a)の $Z_n=20$ の場合を見ると、 $\Delta E_{\text{tot}} = \Delta E_{\text{eri}}$ および $\Delta E_{\text{one}} = 0$ となっており、一重項・三重項状態間のエネルギー差の殆どは、電子間反発の期待値の差に由来することが分かる。すなわち、核電荷が大きい場合には、両者のエネルギー差の原因を電子間反発に求める「スレーターの解釈」が成り立っている、という言い方も可能である。<sup>\*12</sup>一方、 $Z_n$ が小さくなると、電子間反発の寄与 $\Delta E_{\text{eri}}$ は小さくなり、代わりに一電子エネルギーの寄与 $\Delta E_{\text{one}}$ が増大する( $5 \leq Z_n \leq 10$ )。さらに $Z_n$ が小さくなると、 $\Delta E_{\text{eri}}$ は零に近づき、ついには値が正から負に変わる。すなわち、デイビッドソンが示したように、三重項状態の方が電子間反発が大きくなる。

このとき、電子密度分布がどうなっているのかを示したのが図3(b)である。図3(b)では、電子密度を、 $Z_n$ でスケールした動径座標 $s = Z_n r$ の関数としてプロットしている。一重項状態が灰色の実線、三重項状態が赤色の点線である。また、両者の電子密度の僅かな差を強調するために、縦軸は対数で表示してある。まず、核電荷が大きい $Z_n=20$ の場合には、一重項と三重項の電子密度分布は、対数表示にも関わらず殆ど重なっていることが分かる。電子密度がほぼ同じということは、一電子エネルギーが同じになることを意味しており(脚注6参照)、このため、図3(a)に示さ

<sup>\*11</sup> 通常のHeは勿論3次元空間に存在するため、式(2)において $\mathbf{r}_i = (x_i, y_i, z_i)$  ( $i=1, 2$ )であるが、本稿で用いる2次元Heモデルでは、 $\mathbf{r}_i = (x_i, y_i)$ である。2次元モデルを用いる本質的な理由は何もないが、次章で述べる内部空間での確率密度の抽出が容易になるという理由でこれを用いている。この2次元Heモデルから得られるエネルギー準位は、フントの規則を満たすだけでなく、3次元の場合の特徴を全て再現する。特に、図1の一重項に見られる(1s)(3d)<sup>1</sup>Dと(1s)(3p)<sup>1</sup>Pの微細な準位の逆転も再現していることから、この2次元モデルによる解析でも、この本質はつかめるのではないかと考えている。ご関心をお持ちの方は、引用文献8のFig. 1をご覧ください。

<sup>\*12</sup> この「核電荷が大きい場合にはスレーターの解釈が正しい」という言い方について少し補足しておこう。図3(a)の $Z_n=20$ の場合には確かに $\Delta E_{\text{one}} = 0$ であるが、この一電子エネルギーの寄与を運動エネルギーと原子核電子引力ポテンシャルに分割すると、運動エネルギーの寄与は負、核引力ポテンシャルの寄与は正となり、両者がほぼ打ち消し合うために、零に近い値となっていることが知られている。そしてこのとき、原子核電子引力ポテンシャルの正の寄与は電子間反発の寄与 $\Delta E_{\text{eri}}$ よりも大きくなるため、「フント則の起源を電子間反発に求めるスレーターの解釈は、 $Z_n$ が大きい場合でも間違っている」という言い方を好む人々もいる(脚注7のカトリエル氏もこの一人である)。一方、一重項・三重項状態間で原子核電子引力ポテンシャルの期待値が大きく異なるのであれば、両者の電子密度も大きく異なることが期待されるが、実はそうはなっていない。図3(b)の $Z_n=20$ の場合に示されるように、核電荷が大きい場合には、両者の電子密度分布は僅かな違いを示すのみである( $Z_n$ が大きい場合には、電子間反発ポテンシャルの絶対値そのものが小さくなるため、この電子密度分布の僅かな違いによる原子核電子引力ポテンシャルの期待値の差は $\Delta E_{\text{eri}}$ よりも大きくなっているのである)。よって本稿では、電子密度分布の差が小さい場合には一電子エネルギーの寄与 $\Delta E_{\text{one}}$ も小さいことから、「 $Z_n$ が大きい場合にはスレーターの描像が成り立つ」という言い方を便宜的に採用する。以上は、フント則の起源の本質に関する議論ではなく、言い方の問題であるので、本稿ではこれ以上深入りしない。この詳細については、最近の文献<sup>9)</sup>をご覧ください。

れる通り、確かに一電子エネルギーの寄与 $\Delta E_{\text{one}}$ は零に近くなっている。核電荷が小さくなると、図3(a)の $Z_n=5$ の場合に示されるように、一重項・三重項状態間で電子密度に有意な違いが現れ、それに伴い、 $\Delta E_{\text{one}}$ の寄与も大きくなる。 $Z_n$ が更に小さくなると、両者の電子密度の差は顕著になり、 $\Delta E_{\text{one}}$ と $\Delta E_{\text{en}}$ の寄与の大小が逆転するだけでなく、 $\Delta E_{\text{en}}$ の符号まで変化する。この $Z_n$ が小さい領域においては、フント則の起源は、もはやスレーターの解釈とは大きく離れたものになる。

以上がHe様原子の核電荷依存性に関するこれまでの知見のまとめであるが、そこで残された二つの疑問を本稿の後半で説明していく。まず、三重項状態は一重項状態よりも、コンパクトな電子密度分布を持ち、それゆえ原子核電子引力ポテンシャルの絶対値が大きくなるのであるが、この「三重項は何故一重項よりもコンパクトな電子密度分布を持つのか」を明らかにするのが第一点。そして、電子間反発は、核電荷 $Z_n$ が大きい場合には三重項状態の方が小さい値を持ち、 $Z_n$ が小さくなると一重項状態の方が小さくなる。この理由を明らかにするのが第二点である。これらを説明する上で鍵となるのは「共役フェルミ孔 (conjugate Fermi hole)」という概念である。通常のフェルミ孔は、良く知られているように、スピンのそろった三重項の電子が同じ場所に来ないことを主張しており、スピンの反平行な一重項の電子については何も制約をかけていない。ところが、実は一重項の場合にも、二つの電子が近づいたとき、両者が「来てはいけない場所」が存在するのである。

## 2. 共役フェルミ孔の存在とフント則の起源

まず、単一スレーター行列式近似における二電子系の一重項・三重項状態の軌道部分の式(1)から出発しよう。序章で述べたように、電子間反発が存在する通常の場合に、一重項・三重項状態についてそれぞれ一電子軌道を最適化すると、両者は完全に同じものではなく、三重項状態の軌道は一重項よりもコンパクトになる。そのメカニズムを知りたいわけであるが、まず電子間反発が完全に無視できる $Z_n=\infty$ の極限を考え、一重項と三重項状態が式(1)のように厳密に同じ軌道の組で表される場合について波動関数の詳細を調べる。すると、電子間反発が一重項・三重項状態の波動関数に及ぼす影響の違いが見えてくる。

反対称関数 $\Psi^-$ で表される三重項状態において、電子座標 $\mathbf{r}_1$ および $\mathbf{r}_2$ を等しいとおくと、式(1)右辺の第一項と第二項が丁度打ち消しあうため、波動関数の振幅は零になる。よって、二電子の座標空間において、 $\mathbf{r}_1=\mathbf{r}_2$ となる領域の近傍では三重項の確率密度は非常に小さくなる。これが所謂フェルミ孔が存在する理由であり、量子力学を勉強したものならば誰でも知っている話である。一重項状態の方はどうかというと、式(1)の通り対称関数であるため、三重項の場合のような「打ち消し合い」は起こらないように見える。実際、 $\mathbf{r}_1=\mathbf{r}_2$ のときは少なくとも起こらない。一方、

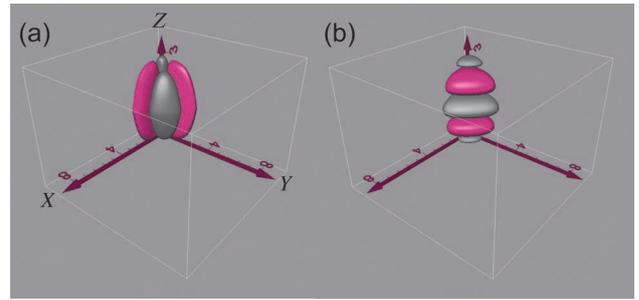


図4 He様原子の内部空間におけるフェルミ孔と共役フェルミ孔。左および右はそれぞれ、 $(1s)(2s)$  および  $(1s)(2p)$  の場合を表す。XおよびY軸は核電荷でスケールされた電子1および2の動径座標 $s_1$ および $s_2$ を表し、Z軸は2電子の相対角 $\phi_-$  ( $-\pi \leq \phi_- \leq \pi$ )を表す。(フルカラー口絵参照)

繰り返し述べているように、同じ軌道の組をシェアしている波動関数 $\Psi^+$ および $\Psi^-$ は同じ電子密度分布を与えるのだから、三重項の波動関数 $\Psi^-$ が二電子の座標空間で空孔を持っているならば、一重項の波動関数 $\Psi^+$ もどこかに「穴」があいていないと辻褃が合わないのである。

具体的に二電子の座標空間のどの位置にこのような「一重項状態の空孔」があるのかをまず見ておこう。図4(a)は2次元He様原子モデルの $(1s)(2s)$ の電子配置の場合、(b)は $(1s)(2p)$ の場合について、フェルミ孔と「一重項状態の空孔」をプロットしたものである。この3次元プロットの座標軸は次のようになっている。まず二電子の内部空間は三個の変数で記述される。電子1および2の $Z_n$ でスケールされた動径座標(式(4)参照)、 $s_1 \equiv |s_1|$ および $s_2 \equiv |s_2|$ 、そして、相対角 $\phi_- \equiv (\phi_1 - \phi_2)/2$ である。<sup>\*13</sup>  $\phi_-$ の定義域は、 $-\pi \leq \phi_- \leq \pi$ である。この $\phi_-$ と双対な角度が $\phi_+ \equiv (\phi_1 + \phi_2)/2$ であり、2電子全体の角運動量に共役な角度変数を表す。これらの3個の変数を、それぞれ、 $s_1$ をX軸、 $s_2$ をY軸、 $\phi_-$ をZ軸に対応させて、式(1)の一重項の波動関数 $\Psi^+$ と三重項の波動関数 $\Psi^-$ の確率密度<sup>\*14</sup>の差をプロットしたものが、図4の曲面である。灰色および赤色の曲面は、それぞれ一重項および三重項の確率密度が大きい領域を表す。<sup>\*15</sup> 一重項・三重項状態の波動関数 $\Psi^\pm$ は、一電子の空間に射影すると同じ電子密度を与えるが、二電子の内部座標空間( $s_1, s_2, \phi_-$ )でみると、両者は局所的に異なる。灰色の領域は、 $|\Psi^+|^2 > |\Psi^-|^2$ となる領域であり、所謂「三重項の電子が来てはいけない」通常のフェルミ孔の場所を表している。一方、赤色で描かれた領域は、 $|\Psi^+|^2 < |\Psi^-|^2$ となる領域であり、反対に「一重項の電子が来てはいけない場所」を表している。そしてこれらの領域は、互いにすぐ近くにある。

図4の見方に慣れていただくために、いくつか補足説明

<sup>\*13</sup>  $\phi_i$  ( $i=1, 2$ ) は電子1および2の2次元極座標による角度(原点は原子核)を表す。この相対角の定義では、係数 $1/2$ が登場しているが、これは単に数式の処理上の都合である。

<sup>\*14</sup> 内部座標空間における確率密度は、 $\Psi^+$ および $\Psi^-$ のノルムの自乗を $\phi_+$ で積分することによって得られる(詳細は原著論文<sup>8)</sup>を参照)。

<sup>\*15</sup> これらの曲面は確率密度の絶対値が0.001となる等密度面を描いている。確率密度の値を変えれば曲面が占める領域の大きさは変化するが、トポロジカルな構造は同じである。

をしたい。まず、 $(1s)(2s)$  の場合には、角度変数を表す  $Z$  軸方向に構造を持たず、 $(1s)(2p)$  の場合には構造を持つ。これは、 $(1s)(2s)$  は角運動量零の状態であり、 $(1s)(2p)$  は角運動量を持っていることから予想できる。二つの電子座標が一致する（すなわち電子間反発が発散する）のは、 $s_1=s_2$  かつ  $\phi_-=0, \pm\pi$  の場合であるから、この図では  $X=Y$  かつ  $Z=0, \pm\pi$  の場所がそれに対応する。実際、 $(1s)(2p)$  の場合を見ていただくと、確かに  $Z=0, \pm\pi$  を中心としてフェルミ孔の灰色の領域が存在している。一方、先ほどから「一重項の電子が来てはいけない場所」と呼んでいる赤色の領域は、そこから少しだけずれた場所にある。では、何故このような赤色の領域が存在するのだろうか。 $(1s)(2s)$  の場合について、これを詳しく説明しよう。図5にHe様原子の零次の  $1s$  および  $2s$  の軌道（水素様原子の  $1s$  および  $2s$  軌道）の確率振幅の2乗を動径座標の関数としてプロットしたものを示す。良く知られているように、 $1s$  軌道は節を持たないが、 $2s$  軌道は節を持つ。図5に矢印で示すように、 $1s$  軌道と  $2s$  軌道が空間的に重なる領域において、この  $2s$  の節点を挟んだ任意の2点  $s_A$  および  $s_B$  をとる。そして、これらの2点を、式(1)の波動関数  $\Psi^\pm$  の電子1および2の座標に代入したもの、

$$\Psi^\pm(s_A, s_B) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_{1s}(s_A)\psi_{2s}(s_B) \pm \psi_{2s}(s_A)\psi_{1s}(s_B)], \quad (5)$$

を考える。<sup>\*16</sup> 先ほど述べたように、 $s_A$  と  $s_B$  は  $2s$  軌道の節点を挟むため、式(5)右辺の  $\psi_{2s}(s_A)$  と  $\psi_{2s}(s_B)$  は異符号を持つ。このため、一重項の場合には、右辺第一項と第二項が打ち消しあう。<sup>\*17</sup> 一方このとき、三重項の波動関数  $\Psi^-$  の場合には、右辺第二項の前に元々マイナスがあるため、 $\psi_{2s}$  軌道の符号の変化をキャンセルする。よって、第一項と第二項は同符号で足しあわされるため、確率振幅は一重項状態よりも必ず大きくなる。この一重項状態に見られる空孔を、著者らは共役フェルミ孔と名付けた。通常のフェルミ孔と同様にパウリ原理に起因<sup>\*18</sup> し、かつ三重項とペアになる一重項状態における波動関数の空孔だからである。

通常のフェルミ孔と共役フェルミ孔の違いをまとめておこう。まず、フェルミ孔および共役フェルミ孔の両方とも、二つの軌道  $\psi_a$  および  $\psi_b$  が空間的に重なる領域に存在する。もし、軌道の重なりがなかったとすると、両者のスピンのどちらを向いても、一重項・三重項状態間でエネルギーに違いは生じない。この「重なり領域」において、三重項の波動関数は電子座標が一致する場所 ( $\mathbf{r}_1=\mathbf{r}_2$ ) の近傍に

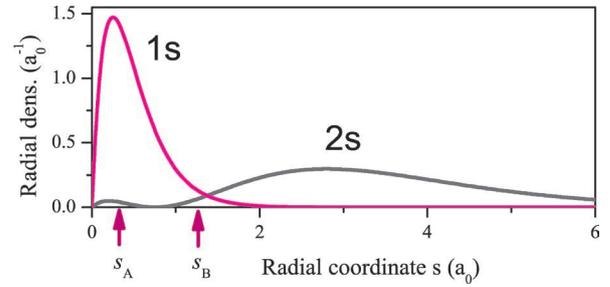


図5 2次元水素様原子の  $1s$  および  $2s$  軌道の動径確率密度プロット。  $2s$  軌道の節点を挟んだ近傍の任意2点 ( $s_A, s_B$ ) の組が二電子の内部空間における共役フェルミ孔の位置を与える。

フェルミ孔を持ち、一重項の波動関数は、二つの電子座標の値が互いに近いものの一致しない領域 ( $\mathbf{r}_1 \neq \mathbf{r}_2$ ) に共役フェルミ孔を持つ。先の定義から分かるように、共役フェルミ孔が存在するためには、少なくとも片方の軌道に節が必要である。一方、通常のフェルミ孔には一見そのような制約はないため、読者の方々は、三重項とペアになる一重項においては、本当にいつも共役フェルミ孔が存在するのか、という疑問をお持ちになるかもしれない。しかし、そもそも三重項状態が存在する電子配置においては、二つの軌道は必ず異なる必要があるため、二つの軌道が直交するためには、少なくとも一つは節が存在することになり、共役フェルミ孔の存在が保障されるのである。

フントの規則の起源を説明するために必要な登場物をもう一つ導入しよう。それは内部空間における電子間反発ポテンシャルである。電子間反発ポテンシャルは、その定義から、フェルミ孔が存在する領域 ( $\mathbf{r}_1=\mathbf{r}_2$ ) で発散し、式(4)で示されるように、核電荷  $Z_n$  が大きいほど実効的に小さくなる。図4で示されるように、フェルミ孔が定義される領域には、三重項の電子の確率密度は勿論存在しないが、一重項の電子の密度は存在する。よって、核電荷が大きい極限から出発し、どんどん核電荷  $Z_n$  を小さくしていくと、フェルミ孔近傍に存在する一重項の確率密度を、電子間反発ポテンシャルが「押し出す」ことになる。この様子を表したものが図6である。図6(a), (b), (c) では、それぞれ  $Z_n=20, 5, 2$  の場合について、 $(1s)(2p)$  電子配置の一重項と三重項の確率密度の差を内部空間 ( $s_1, s_2, \phi_-$ ) でプロットしている。<sup>\*19</sup> 図4と同様に、灰色の領域は一重項の確率密度が大きい領域、赤色は反対に三重項の確率密度が大きい領域を表す。これらの図の横にある (a'), (b'), (c') は、それぞれ、対応する核電荷  $Z_n$  の場合に、式(4)の電子間反発ポテンシャル  $(1/Z_n)(1/|\mathbf{s}_1-\mathbf{r}_2|)$  が  $0.5$  a.u. となる等エネルギー曲面をプロットしたものである。<sup>\*20</sup>

まず、図6の  $Z_n=20$  の場合をみると、確率密度分布の差のプロット (図6(a)) は、電子間反発がない場合 ( $Z_n=\infty$ )

<sup>\*16</sup>  $1s$  および  $2s$  軌道は角度座標への依存性がないため、スカラー量の  $s_A$  および  $s_B$  のみを変数として記している。

<sup>\*17</sup> 完全な打ち消しあい、 $|\Psi^\pm|^2=0$  が起こるのは ( $s_A, s_B$ ) の僅かな部分集合の場合であるが、少なくとも第一項と第二項は異符号で足しあわされるため、 $|\Psi^\pm|^2$  は  $|\Psi^-|^2$  と比べて非常に小さくなる。

<sup>\*18</sup> パウリ原理により、フェルミ粒子である電子の波動関数はスピンも含めて反対称化される。このとき、二電子のスピン部分の波動関数は、一重項は反対称、三重項は対称関数であるため、空間部分の波動関数は、式(1)のように一重項状態は対称、三重項状態は反対称関数となる。この意味で、スピンの異なる一重項状態の空孔も、パウリ原理に基づくといえる。

<sup>\*19</sup> 確率密度は完全CI法によって求めた高精度の波動関数から得られたものである。

<sup>\*20</sup> “0.5 a.u.” という値は、核電荷が異なる場合に違いが良く見えるように恣意的に選んでいる。これらの局面の近傍では、電子間反発エネルギーが高くなるため、電子はこれらの領域を避けようとする。

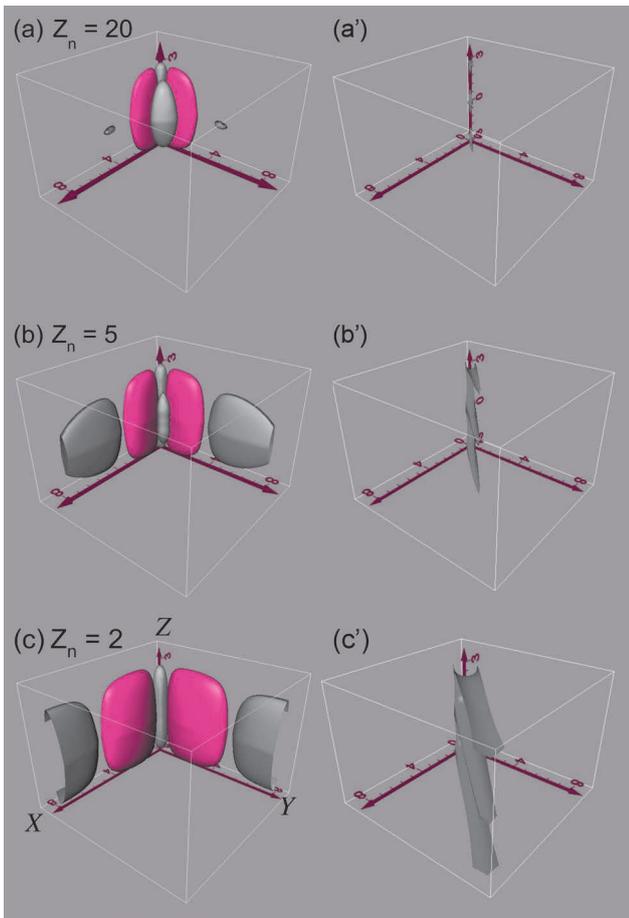


図6 He様原子の(1s)(2s)電子配置における一重項と三重項状態の確率密度の差: (a)  $Z_n = 20$ , (b)  $Z_n = 5$ , (c)  $Z_n = 2$ . 図中の灰色および赤色は、それぞれ一重項および三重項の確率密度が高い領域を表す。(a'), (b'), (c')は核電荷  $Z_n$  でスケールされた電子間反発ポテンシャル (式(4)参照):  $(1/Z_n)(1/s_1 - s_2)$  の値が0.5 a.u. の等エネルギー面を表す。(フルカラー口絵参照.)

の図4(a)と極めて類似していることが分かる。これは、その右の電子間反発ポテンシャルのプロット(図6(a'))が示すように、電子間反発が極めて弱いため、確率密度分布は電子間反発の影響をあまり受けない。図6(a)を詳しく見ていただくと、灰色の「かけら」がXおよびY軸に沿って存在するのが分かると思う。これが電子反発によってフェルミ孔から押し出された一重項の確率密度である。この  $Z_n$  が大きい場合においては、微小な電子反発ポテンシャルの「柱」がフェルミ孔を打ち抜く。フェルミ孔の領域には三重項電子の確率密度は存在せず、一重項電子の確率密度が存在するため、必然的に一重項の電子間反発は大きくなる。一方、わずかながらも押し出された一重項電子の確率密度の「かけら」は、動径座標  $s_1$  または  $s_2$  が大きい領域に分布するため、この分だけ核引力ポテンシャルの位置エネルギーが増大する。核電荷が小さくなると、電子間反発ポテンシャルの「三つの柱」が大きくなり、灰色の一重項の確率密度の有意な部分がフェルミ孔の領域から押し出される。これを示したのが図6(b)および(b')である。こうなると、一重項と三重項では、確率密度の動径分布が有意に異なるため、図3(a)で見たように、両者の一電子エネルギー

の差  $\Delta E_{\text{one}}$  が大きくなる。核電荷がさらに小さくなると、一重項の確率密度のかなりの部分がフェルミ孔から押し出され、 $s_1$  または  $s_2$  が大きい領域に移動する。これらの押し出された確率密度は、電子間反発ポテンシャルの柱から離れているため、一重項の電子間反発エネルギーは、ついには三重項よりも小さくなる。これが図3(a)において、 $\Delta E_{\text{en}}$  の符号が正から負に変化する理由である。

以上から、フントの第一規則の起源は次のように簡単にまとめることができる。まず、核電荷が大きい極限において、二電子の内部空間に、零次の一電子軌道の組  $(\psi_{1s}, \psi_{nl})$  で決定される、フェルミ孔と共役フェルミ孔が定義されている。通常のフェルミ孔の場所には三重項の電子は確率密度を持たないが、一重項の電子は有意な確率密度を持つ。その代わり一重項の電子は、フェルミ孔の近くにある共役フェルミ孔の場所には確率密度を持たない。核電荷が無限大の極限から小さくなっていくと、電子間反発ポテンシャルが、フェルミ孔の領域に元々存在する一重項電子の確率密度を徐々に「押し出す」。押し出された一重項の確率密度は、フェルミ孔の近くに「一重項電子が来てはいけない場所(共役フェルミ孔)」が存在するために、より遠くに飛ばされる。その結果、一重項状態の電子密度は三重項よりも広い分布を持つ。言い換えれば、三重項状態は一重項よりもコンパクトな電子密度分布を持つことになる。もう少し簡潔に言うと、一重項状態は、共役フェルミ孔という「排除体積」を持つために、電子間反発が少しでも存在すれば、その電子分布は必然的に三重項よりも広がるのである。歴史的には、ボイドは「何故三重項の電子密度分布は一重項よりも収縮するのか」という問題設定を行ったが、実際には、「三重項が収縮する」のではなく、「一重項が膨張する」という方が、より真実に近い。そして、遠くに飛ばされた一重項電子の確率密度は電子間反発ポテンシャルが発散する位置から離れているために、核電荷が小さくなるに従い、一重項の電子間反発ポテンシャルの期待値はどんどん小さくなり、ついには三重項よりも小さくなるのである。

### 3. あとがき

本稿の最後に、関連する研究の展望を記してみたい。本稿は、He様原子の一電子励起状態について、フントの第一規則の起源を解説したものである。言い換えれば、第二・第三規則については全く触れていない。特に第二規則については、研究例も少なく、今後の研究展開が待たれているところである。また、He様原子についても、実は「二電子励起状態」においては、第一規則が破れる場合があることが知られている。縮重した軌道(2p, 3p, 3d, ...)に二つの電子が入る場合がこれに該当する。これについては、フント則が成り立つ前提条件である、「同じ軌道配置とは何か」という問題が関係していると思われる。縮重した軌道への電子の入り方は複数あり、それによって、本稿で扱ったような単一の一重項・三重項のペアだけでなく、角運動

量の合成によって三個以上の状態が生じ得る。そのとき、生じた全ての状態を「同じ軌道配置」と呼ぶかどうか。これについては、重心運動の分離が可能であり、それゆえ電子状態のより詳細な帰属が可能な量子ドット<sup>10)</sup>について、最近著者が解析を行っているので、機会があればまたご紹介したい。

また本稿で導入した「共役フェルミ孔」の概念は、原子以外の系にも適用できると思われる。例えば、分子系における化学反応の際に、「電子がどのように動くのか」ということを理解するために役立つかもしれない。従来知られているように三重項の電子対が同じ場所に来ないだけではなく、一重項の電子対も、お互いが接近したときに「来てはいけない場所」が存在する。あるいは、著者は門外漢であるが、フェルミ粒子の集まりである原子核の構造の理解に、何らかの寄与ができるかもしれない。さらに、本稿で取り上げたフントの規則のような歴史的かつ基本的な物理法則が成り立つ由来を、改めて現代的な視点で見直してみるのも面白いと思う。その結果、思わず「宝くじに当たる」ようなことがあるかもしれない。もちろん、宝くじのシステムと同様、当たる確率は決して大きくはないかもしれないが、少なくとも基本的な物理法則に関する理解は深まり、それによって、担当する授業の内容は豊かになるものと思われる。

#### 参考文献

- 1) J. C. Slater: Phys. Rev. **34** (1929) 1293.
- 2) E. R. Davidson: J. Chem. Phys. **41** (1964) 656; *ibid.* **42** (1965) 4199.
- 3) 本郷研太, 小山田隆行, 川添良幸, 安原 洋: 日本物理学会誌 **60** (2005) 799.
- 4) K. Hongo, R. Maezono, Y. Kawazoe, H. Yasuhara, M. D. Towler and R. J. Needs: J. Chem. Phys. **121** (2004) 7144.
- 5) T. Oyamada, K. Hongo, Y. Kawazoe and H. Yasuhara: J. Chem. Phys. **133** (2010) 164113.
- 6) R. J. Boyd: Nature **310** (1984) 480.
- 7) Y. Sajeev, M. Sindelka and N. Moiseyev: J. Chem. Phys. **128** (2008) 061101.

- 8) T. Sako, J. Paldus, A. Ichimura and G. H. F. Diercksen: Phys. Rev. A **83** (2011) 032511.
- 9) T. Sako, J. Paldus, A. Ichimura and G. H. F. Diercksen: J. Phys. B **45** (2012) 235001.
- 10) T. Sako, J. Paldus and G. H. F. Diercksen: Phys. Rev. A **81** (2010) 022501.

#### 著者紹介



佐甲徳栄氏：専門は原子分子物理学、光物質科学。ここ数年は、特に量子ドットや強電磁場中に置かれた原子・分子等、非クーロン場中における多電子問題に関心を持っている。

(2012年12月1日原稿受付)

#### Origin of the First Hund Rule in He-Like Atoms

##### Tokuei Sako

abstract: Empirically derived Hund's rules of pre-quantum-mechanics era that predict the ordering of the energy levels possessing different spin and orbital angular momentum quantum numbers proved to be almost universally valid for atomic and molecular systems. Yet, despite the history of a long standing debate the search for various aspects of their origin persists. With a brief survey of the historical studies related to the subject, this paper explores the origin of Hund's multiplicity rule focusing on the helium-like atoms that represent an ideal system providing a direct fundamental insight into the structure of the internal part of the fully-correlated wave functions. An examination of their probability density distributions indeed reveals the existence of a region in the internal space which we refer to as *conjugate Fermi hole*. In this region the singlet wave function has a smaller probability density than the corresponding triplet one, in contrast to a genuine Fermi hole in which case the triplet has a smaller density than the singlet. Thanks to the presence of this conjugate Fermi hole, the singlet probability density has to migrate far away from the nucleus, rationalizing thus a broader electron density distribution and smaller nuclear attraction and electron repulsion energies of the singlet state than is the case for the corresponding triplet state.