



2008年度冬学期

量子化学III

2章 量子化学の応用

2.4. 相対論的效果

2009年1月8日

担当：常田貴夫准教授

相対論の原子に与える影響

水素様原子の1s軌道電子

- ・ 軌道エネルギー $E = -Z^2/2$ (Z は核電荷)
- ・ 運動エネルギー $T = mv^2/2$
- ∴ **ビリアル定理**($E = -T = V/2$)より、 $v = Z$ (原子単位)
- 光速 $c = 137.036 \Rightarrow Z \geq 138$ で1s軌道電子の速度は光速を越える \rightarrow 存在しない

各軌道への相対論の影響
重原子で1s電子が重くなる

\Rightarrow 1s軌道の大きさが収縮
 \Rightarrow 直交性で2s以上のs軌道も収縮

\Rightarrow 核電荷がより遮蔽され、高角運動量軌道の大きさが拡大

p軌道はスピン軌道相互作用でs軌道と混ざり、さほど拡大しない
d, f軌道は拡大し分散

1A ⁺ 1																	8A ⁺ 18		
H ¹ 1.00794	2A 2	Transition metals										3A 13	4A 14	5A 15	6A 16	7A 17	He ² 4.00260		
Li ³ 6.941	Be ⁴ 9.01218	3B 3	4B 4	5B 5	6B 6	7B 7	8B 8	9	10	1B 11	2B 12	B ⁵ 10.811	C ⁶ 12.011	N ⁷ 14.0067	O ⁸ 15.9994	F ⁹ 18.998403	Ne ¹⁰ 20.1797		
Na ¹¹ 22.98977	Mg ¹² 24.305	K ¹⁹ 39.0983	Ca ²⁰ 40.078	Sc ²¹ 44.9559	Ti ²² 47.88	V ²³ 50.9415	Cr ²⁴ 51.9961	Mn ²⁵ 54.9380	Fe ²⁶ 55.847	Co ²⁷ 58.9332	Ni ²⁸ 58.6934	Cu ²⁹ 63.546	Zn ³⁰ 65.39	Ga ³¹ 69.723	Ge ³² 72.61	As ³³ 74.9216	Se ³⁴ 78.96	Br ³⁵ 79.904	Kr ³⁶ 83.80
Rb ³⁷ 85.4678	Sr ³⁸ 87.62	Y ³⁹ 88.9059	Zr ⁴⁰ 91.224	Nb ⁴¹ 92.9064	Mo ⁴² 95.94	Tc ⁴³ (98)	Ru ⁴⁴ 101.07	Rh ⁴⁵ 102.9055	Pd ⁴⁶ 106.42	Ag ⁴⁷ 107.8682	Cd ⁴⁸ 112.411	In ⁴⁹ 114.82	Sn ⁵⁰ 118.710	Sb ⁵¹ 121.757	Te ⁵² 127.60	I ⁵³ 126.9045	Xe ⁵⁴ 131.29		
Cs ⁵⁵ 132.9054	Ba ⁵⁶ 137.327	*La ⁵⁷ 138.9055	Hf ⁷² 178.49	Ta ⁷³ 180.9479	W ⁷⁴ 183.85	Re ⁷⁵ 186.207	Os ⁷⁶ 190.2	Ir ⁷⁷ 192.22	Pt ⁷⁸ 195.08	Au ⁷⁹ 196.9665	Hg ⁸⁰ 200.59	Tl ⁸¹ 204.3833	Pb ⁸² 207.2	Bi ⁸³ 208.9804	Po ⁸⁴ (209)	At ⁸⁵ (210)	Rn ⁸⁶ (222)		
Fr ⁸⁷ (223)	Ra ⁸⁸ 226.0254	*Ac ⁸⁹ 227.0278	104	105	106	107	108	109	110	111	112								
*Lanthanide series			Ce ⁵⁸ 140.115	Pr ⁵⁹ 140.9077	Nd ⁶⁰ 144.24	Pm ⁶¹ (145)	Sm ⁶² 150.36	Eu ⁶³ 151.965	Gd ⁶⁴ 157.25	Tb ⁶⁵ 158.9254	Dy ⁶⁶ 162.50	Ho ⁶⁷ 164.9303	Er ⁶⁸ 167.26	Tm ⁶⁹ 168.9342	Yb ⁷⁰ 173.04	Lu ⁷¹ 174.967			
†Actinide series			Th ⁹⁰ 232.0381	Pa ⁹¹ 231.0369	U ⁹² 238.0289	Np ⁹³ 237.048	Pu ⁹⁴ (244)	Am ⁹⁵ (243)	Cm ⁹⁶ (247)	Bk ⁹⁷ (247)	Cf ⁹⁸ (251)	Es ⁹⁹ (252)	Fm ¹⁰⁰ (257)	Md ¹⁰¹ (258)	No ¹⁰² (259)	Lr ¹⁰³ (260)			

相対論効果の大きさ

$Z > 10 \rightarrow$ 相関エネルギーより大

$Z > 50 \rightarrow$ 交換 //

1~3列 \rightarrow 構造や物性に無効果

4列 \rightarrow 構造や物性に少し効く

5, 6列 \rightarrow // 再現に必要

ディラック方程式



P. A. M. Dirac

相対論的シュレーディンガー方程式=ディラック方程式

$$[c\boldsymbol{\alpha} \cdot \hat{\mathbf{p}} + \beta mc^2] \Psi = i \frac{\partial \Psi}{\partial t}$$

$$\begin{cases} \boldsymbol{\alpha}_{x,y,z} = \begin{pmatrix} \mathbf{0} & \boldsymbol{\sigma}_{x,y,z} \\ \boldsymbol{\sigma}_{x,y,z} & \mathbf{0} \end{pmatrix}, & \beta = \begin{pmatrix} \mathbf{I} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \mathbf{I} \end{pmatrix}, & \mathbf{I} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \\ \boldsymbol{\sigma}_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, & \boldsymbol{\sigma}_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, & \boldsymbol{\sigma}_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \end{cases}$$

$\hat{\mathbf{p}} = -i\nabla$ は空間に対して1次導関数なのでローレンツ不変
ディラック方程式は4次
⇒波動関数 Ψ は4成分

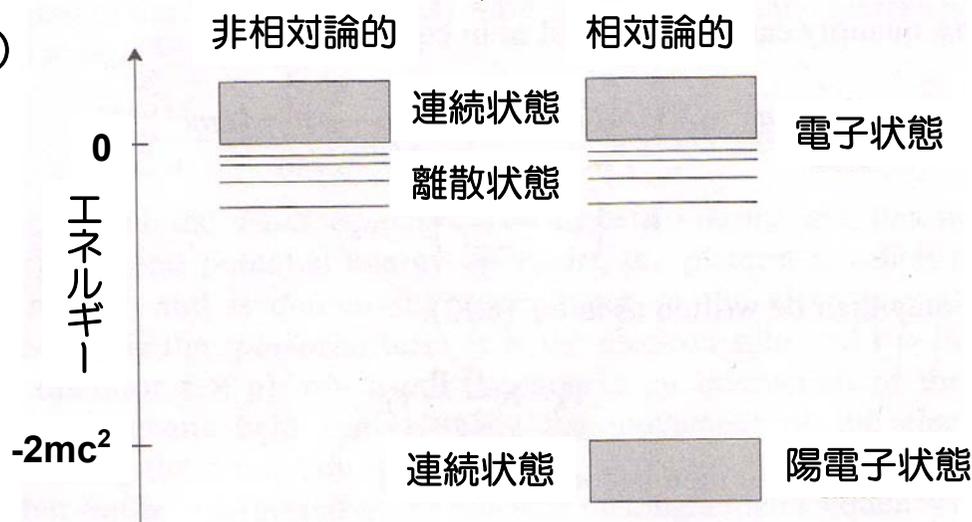
$$\Psi = \begin{pmatrix} \Psi_{L\alpha} \\ \Psi_{L\beta} \\ \Psi_{S\alpha} \\ \Psi_{S\beta} \end{pmatrix} \begin{array}{l} \text{Large成分} \\ \text{電子 } (\alpha, \beta) \\ \text{Small成分} \\ \text{陽電子 } (\alpha, \beta) \end{array}$$

静止エネルギー

$5.11 \times 10^5 \text{ eV} \gg \text{H}_2$ の結合 (13.6 eV)
は β を β' で置き換えればなくなる

$$\beta' = \begin{pmatrix} \mathbf{0} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & 2\mathbf{I} \end{pmatrix}$$

⇒ $E \leq -2mc^2$ に陽電子の連続状態が詰まっていると考える



パウリ方程式とスカラー補正

束縛電子のディラック方程式

$$\left[c\boldsymbol{\alpha} \cdot \hat{\mathbf{p}} + \beta' mc^2 + \hat{V} \right] \Psi = E\Psi$$

2成分波動関数 Ψ_L 、 Ψ_S を使って分解

$$\begin{cases} c(\boldsymbol{\sigma} \cdot \hat{\mathbf{p}})\Psi_S + \hat{V}\Psi_L = E\Psi_L & \dots \textcircled{1} \\ c(\boldsymbol{\sigma} \cdot \hat{\mathbf{p}})\Psi_L + (-2mc^2 + \hat{V})\Psi_S = E\Psi_S & \dots \textcircled{2} \end{cases}$$

②を変形

$$\begin{aligned} \Psi_S &= \left(E + 2mc^2 - \hat{V} \right)^{-1} c(\boldsymbol{\sigma} \cdot \hat{\mathbf{p}})\Psi_L \\ &= (2mc^2)^{-1} \left(1 + \frac{E - \hat{V}}{2mc^2} \right)^{-1} c(\boldsymbol{\sigma} \cdot \hat{\mathbf{p}})\Psi_L \\ &\equiv \hat{K} \cdot \frac{\boldsymbol{\sigma} \cdot \hat{\mathbf{p}}}{2mc} \Psi_L \end{aligned}$$

∴2成分ディラック方程式

$$\left[\frac{1}{2m} (\boldsymbol{\sigma} \cdot \hat{\mathbf{p}}) \hat{K} (\boldsymbol{\sigma} \cdot \hat{\mathbf{p}}) + (\hat{V} - E) \right] \Psi_L = 0$$



W. Pauli

光速 $c \rightarrow \infty$ 極限 \Rightarrow

$$\hat{K} = 1, (\boldsymbol{\sigma} \cdot \hat{\mathbf{p}})(\boldsymbol{\sigma} \cdot \hat{\mathbf{p}}) = \hat{\mathbf{p}} \cdot \hat{\mathbf{p}} + i\boldsymbol{\sigma} \cdot (\hat{\mathbf{p}} \times \hat{\mathbf{p}}) = 0$$

$$\therefore \left[\frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m} + \hat{V} \right] \Psi_L = E\Psi_L$$

\Rightarrow 非相対論的シュレーディンガー方程式

パウリ方程式

$$\hat{K} = \left(1 + \frac{E - \hat{V}}{2mc^2} \right)^{-1} \cong 1 - \frac{E - \hat{V}}{2mc^2} + \dots$$

∴パウリ方程式

ダーウィン項

$$\left[\frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m} + \hat{V} - \frac{\hat{\mathbf{p}}^4}{8m^3 c^2} + \frac{Zs \cdot \mathbf{l}}{2m^2 c^2 r^3} + \frac{Z\pi\delta(\mathbf{r})}{2m^2 c^2} \right] \Psi_L = E\Psi_L$$

質量速度補正項

スピン-軌道相互作用項

$\Psi_L = E\Psi_L$

質量速度+ダーウィン=スカラー補正

磁場中の非相対論的固有方程式

一般化運動量演算子

$$\hat{\pi} = \hat{p} + \mathbf{A}$$

$$\text{磁場 } \mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A}$$

外部磁場がかかったときの
ベクトルポテンシャル

$$\mathbf{A} = \frac{1}{2} \mathbf{B} \times (\mathbf{r} - \mathbf{R}_G)$$

ゲージ中心 (ベクトルポテンシャルの中心) : 通常、質量中心に置く

時間非依存のディラック方程式

$$\left[\frac{1}{2m} (\boldsymbol{\sigma} \cdot \hat{\pi}) \hat{K} (\boldsymbol{\sigma} \cdot \hat{\pi}) + (\hat{V} - E) \right] \Psi_L = 0$$

$c \rightarrow \infty \Rightarrow$

$$\left[\frac{1}{2m} (\hat{\pi} \cdot \hat{\pi} + i\boldsymbol{\sigma} \cdot (\hat{\pi} \times \hat{\pi})) + \hat{V} \right] \Psi_L = E\Psi_L$$

$$\hat{\pi} \times \hat{\pi} = \hat{p} \times \mathbf{A} + \mathbf{A} \times \hat{p}$$

$$(\hat{p} \times \mathbf{A} + \mathbf{A} \times \hat{p}) \Psi = -i\mathbf{B}\Psi$$

$$\therefore \left[\frac{\hat{\pi}^2}{2m} + \hat{V} + \frac{\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{B}}{2m} \right] \Psi_L = E\Psi_L$$

↑ゼーマン相互作用項

$\boldsymbol{\sigma}$ = スピン演算子 $\mathbf{s} \times 2$

$\Rightarrow \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{B} / 2m = \mathbf{s} \cdot \mathbf{B}$ (原子単位)

実際には、量子場ゆらぎにより

$$\frac{\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{B}}{2m} = \frac{g_e e \hbar \mathbf{s} \cdot \mathbf{B}}{2m} = g_e \mu_B \mathbf{s} \cdot \mathbf{B}$$

↑ μ_B ボーア磁子 (原子単位 1/2) g因子 (2.0023)

相対論的運動エネルギー

$$\begin{cases} \hat{\pi}^2 = \hat{p}^2 + \hat{p} \cdot \mathbf{A} + \mathbf{A} \cdot \hat{p} + \mathbf{A}^2 \\ (\hat{p} \cdot \mathbf{A}) \Psi = -i\mathbf{A} \cdot (\nabla \Psi) - i\Psi (\nabla \cdot \mathbf{A}) \\ \mathbf{A} \cdot \hat{p} = \frac{1}{2} \mathbf{B} \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{R}_G) = \frac{1}{2} \mathbf{B} \cdot \mathbf{L}_G \\ \mathbf{A}^2 = \frac{1}{4} (\mathbf{B}^2 \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{R}_G))^2 - (\mathbf{B} \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{R}_G))^2 \end{cases}$$

摂動論的な相対論補正項

一電子演算子項

$$\text{ゼーマン項: } H_e^{\text{Zeeman}} = g_e \mu_B \sum_{i=1}^{N_{\text{elec}}} \left[\mathbf{s}_i \cdot \mathbf{B}_i - \frac{1}{2mc^2} (\mathbf{s}_i \cdot \mathbf{B}_i) \hat{\pi}_i^2 \right]$$

$$\text{質量速度項: } H_e^{\text{mv}} = -\frac{1}{8m^3 c^2} \sum_{i=1}^{N_{\text{elec}}} \hat{\pi}_i^4$$

$$\text{スピン - 軌道相互作用項: } H_e^{\text{SO}} = -\frac{g_e \mu_B}{4mc^2} \sum_{i=1}^{N_{\text{elec}}} [\mathbf{s}_i \cdot \hat{\pi}_i \times \mathbf{F}_i - \mathbf{s}_i \cdot \mathbf{F}_i \times \hat{\pi}_i]$$

$$\text{ダーウィン項: } H_e^{\text{Darwin}} = -\frac{1}{8m^2 c^2} \sum_{i=1}^{N_{\text{elec}}} \nabla \cdot \mathbf{F}_i$$

二電子演算子項

$$\text{スピン - 軌道相互作用項: } \hat{H}_{ee}^{\text{SO}} = -\frac{g_e \mu_B}{2mc^2} \sum_{i=1}^{N_{\text{elec}}} \sum_{j \neq i}^{N_{\text{elec}}} \left[\frac{\mathbf{s}_i \cdot (\mathbf{r}_{ij} \times \hat{\mathbf{p}}_i)}{r_{ij}^3} + 2 \frac{\mathbf{s}_i \cdot (\mathbf{r}_{ij} \times \hat{\mathbf{p}}_j)}{r_{ij}^3} \right]$$

$$\text{スピン - スピン相互作用項: } \hat{H}_{ee}^{\text{SS}} = \frac{g_e^2 \mu_B^2}{2c^2} \sum_{i=1}^{N_{\text{elec}}} \sum_{j \neq i}^{N_{\text{elec}}} \left[\frac{\mathbf{s}_i \cdot \mathbf{s}_j}{r_{ij}^3} - 3 \frac{(\mathbf{s}_i \cdot \mathbf{r}_{ij})(\mathbf{r}_{ij} \cdot \mathbf{s}_j)}{r_{ij}^5} - \frac{8\pi}{3} (\mathbf{s}_i \cdot \mathbf{s}_j) \delta(\mathbf{r}_{ij}) \right]$$

$$\text{軌道 - 軌道相互作用項: } \hat{H}_{ee}^{\text{OO}} = -\frac{1}{4m^2 c^2} \sum_{i=1}^{N_{\text{elec}}} \sum_{j \neq i}^{N_{\text{elec}}} \left[\frac{\hat{\pi}_i \cdot \hat{\pi}_j}{r_{ij}} + \frac{(\hat{\pi}_i \cdot \mathbf{r}_{ij})(\mathbf{r}_{ij} \cdot \hat{\pi}_j)}{r_{ij}^3} \right]$$

$$\text{ダーウィン項: } \hat{H}_{ee}^{\text{Darwin}} = -\frac{\pi}{2m^2 c^2} \sum_{i=1}^{N_{\text{elec}}} \sum_{j \neq i}^{N_{\text{elec}}} \delta(\mathbf{r}_{ij})$$

$$V_{ee}(\mathbf{r}_{12}) = \frac{1}{r_{12}} - \frac{1}{r_{12}} \left[\boldsymbol{\alpha}_1 \cdot \boldsymbol{\alpha}_1 + \frac{(\boldsymbol{\alpha}_1 \times \mathbf{r}_{12})(\boldsymbol{\alpha}_2 \times \mathbf{r}_{12})}{r_{12}^2} \right]$$

ブライト演算子



G. Breit

核-電子項

$$\text{スピン - 軌道相互作用項: } \hat{H}_{ne}^{\text{SO}} = \frac{g_e \mu_B}{2mc^2} \sum_{i=1}^{N_{\text{elec}}} \sum_{A=1}^{N_{\text{nuc}}} Z_A \frac{\mathbf{s}_i \cdot (\mathbf{r}_{iA} \times \hat{\pi}_i)}{r_{iA}^3}$$

$$\text{常磁性スピン - 軌道相互作用項: } \hat{H}_{ne}^{\text{PSO}} = \frac{\mu_N}{mc^2} \sum_{i=1}^{N_{\text{elec}}} \sum_{A=1}^{N_{\text{nuc}}} g_A \frac{\mathbf{I}_A \cdot (\mathbf{r}_{iA} \times \hat{\pi}_i)}{r_{iA}^3}$$

$$\text{核スピン - 電子スピン相互作用項: } \hat{H}_{ne}^{\text{SS}} = -\frac{g_e \mu_B \mu_N}{c^2} \sum_{i=1}^{N_{\text{elec}}} \sum_{j \neq i}^{N_{\text{elec}}} g_A \left[\frac{\mathbf{s}_i \cdot \mathbf{I}_A}{r_{ij}^3} - 3 \frac{(\mathbf{s}_i \cdot \mathbf{r}_{iA})(\mathbf{r}_{iA} \cdot \mathbf{I}_A)}{r_{ij}^5} - \frac{8\pi}{3} (\mathbf{s}_i \cdot \mathbf{I}_A) \delta(\mathbf{r}_{iA}) \right]$$

$$\text{ダーウィン項: } \hat{H}_{ne}^{\text{Darwin}} = -\frac{\pi}{2m^2 c^2} \sum_{i=1}^{N_{\text{elec}}} \sum_{j \neq i}^{N_{\text{elec}}} Z_A \delta(\mathbf{r}_{iA})$$

4成分計算法と化学への相対論効果

ディラック・フォック法

4成分単行列式「スピノル」による波動関数 $\Psi \Rightarrow$
相対論的時間非依存ハートリー・フォック方程式 = **ディラック・フォック方程式**

$$\left[c\boldsymbol{\alpha} \cdot \hat{\mathbf{p}} + \beta' mc^2 + \hat{V} \right] \Psi = E\Psi \Rightarrow \mathbf{FC} = \mathbf{SC}\epsilon$$

陽電子状態を含むので、最安定状態は出せない \Rightarrow 変分法が非成立
 \Rightarrow **Large**成分の基底関数 χ_L と**Small**成分の基底関数 χ_S でバランスをとる

$$\chi_S = \frac{\boldsymbol{\sigma} \cdot \hat{\mathbf{p}}}{2c} \chi_L \quad \begin{array}{l} \text{運動 (エネルギー)} \\ \text{バランス条件} \end{array} \quad \rightarrow \quad \begin{array}{l} \text{large-smallの2電子積分が8倍} \\ \text{small-smallの} \quad \parallel \quad \text{が16倍} \\ \text{全体として積分数は25倍に} \end{array}$$

化学への相対論的效果

相対論的效果を考慮したことによる違い

1. 電子の**速度依存質量**による効果 \rightarrow **s, p軌道を収縮、d, f軌道を拡張**
2. 電子スピンによるハミルトニアン演算子への**新しい (磁氣的) 相互作用**
 \rightarrow **スピン - 軌道相互作用によるスピン軌道モデル (α, β) の崩壊**
3. **陽電子状態**の導入による効果
 \rightarrow 波動関数に**small成分**をもたらし、軌道の形を変える
4. **光速の有限性**によるポテンシャルの修正
 \rightarrow クーロン演算子への**ブライト演算子**の追加