

**Dirac理論に基づく超微細結合定数の解析
—外殻軌道における相対論効果の増幅現象—**

首都大院理工

○砂賀 彩光, 阿部 穰里, 波田 雅彦

**Analysis of hyperfine coupling constant based on Dirac theory
—enhancement phenomenon of relativistic effect in outer orbitals—**

○Ayaki Sunaga, Minori Abe, Masahiko Hada

Department of Chemistry, Tokyo Metropolitan University, Japan

【Abstract】 Relativistic contraction, which contributes to HyperFine Coupling Constant (HFCC), is generally understood as the contraction of atomic inner s and p orbitals. In this work, we find the relativistic effect of HFCC is more enhanced in the outer orbitals than the $1s$ orbital. We show the relativistic effect of the $2s$ - $6s$ orbitals are significantly larger than that of the $1s$ orbital by analyzing the Dirac and Schrödinger solutions of Hydrogen-like atoms. We explain this is due to the dependence of the principal quantum number n underneath N_κ -term in the Dirac solution. Moreover, we find that the same relativistic effects also arise in the HFCC in multi-electronic atoms (Nd and Au cations).

【序】 超微細結合定数(HyperFine Coupling Constant, HFCC)の理論計算は、基底関数依存性が大きく、高次の相対論効果や電子相関効果の寄与が顕著になるため、一般に高い精度で計算することが困難な物理量である。しかしながら近年の相対論的計算手法の発展により、重原子系の HFCC を定量的に予測することが可能となってきた。例えば、Gohr らは、4成分密度汎関数理論(混成汎関数)を用いて、金属錯体の HFCC を 8~9%程度の誤差で計算することに成功している[1]。

計算手法の高精度化が顕著な一方で、相対論効果の解釈については、近年ではあまり目新しい発展はない。HFCC に寄与する電子波動関数の相対論効果として、相対論的収縮効果、スピン-軌道相互作用等が古くから知られている。このうち相対論的収縮効果は、従来、核近傍に密度を持つ s, p 軌道が収縮する、として理解されているに過ぎず、それ以上の知見は得られていなかった。

本研究では、HFCC における $2s$ ~ $6s$ 軌道といった外殻軌道の相対論的収縮効果が、最も内殻に存在する $1s$ 軌道よりも大きいことを明らかにした。この外殻軌道において相対論効果が増幅する効果は、水素様原子の Dirac 解の表式から確認することができるため、HFCC 以外の物理量にも寄与する効果であると考えられる。

【方法】 1電子原子の計算では、水素様原子の Schrödinger 解および Dirac 解を用いた。多電子原子については、Dirac-Hartree-Fock(DHF)計算は ReSpect [2], Hartree-Fock(HF)計算は Gaussian09 を用いて行った。HF 計算では点電荷モデルのみ用い、DHF 計算では、核ポテンシャルに有限核モデル(FN)及び点電荷核モデル(PN)を用いた。基底関数は、全ての計算で、非縮約 Dyall cvqz を使用した。相対論効果 x (%)は、 $x = 100(a_{\text{Rel}} - a_{\text{NR}}) / a_{\text{NR}}$ と定義した。 $a_{\text{Rel}}, a_{\text{NR}}$ は、それぞれ 4成分相対論法、非相対論法を用いて計算した HFCC である。

【結果】 (1) 1 電子原子の解析

水素様原子の HFCC における相対論効果 $x(\%)$ を Fig. 1 に示す。Fig. 1 から、1s 軌道より、2s~6s 軌道 (外殻軌道) の方が相対論効果 x が大きいことが分かる。しかし、外殻軌道は、1s 軌道より外側に分布しているため、強い核引力を受けにくいはずである。Fig. 1 が示す傾向は、内殻電子ほど相対論効果を受けやすいという直感的な解釈が成り立たないことを表している。

Fig. 1 の傾向を説明するため、 2S 状態の水素様原子の Dirac 解を解析した。Dirac 解のうち、原子核からの距離 r に依存する部分を式(1)に示す。

$$P_{n\kappa}(r) \propto r^\gamma e^{-\frac{Z}{N_\kappa a_0} r} \left[(N_\kappa + 1) F_1 - (n-1) F_2 \right], \quad N_\kappa = \sqrt{n^2 - 2(n-1)(1-\gamma)} \quad (1)$$

簡単のため、4 成分スピノルの large 成分のみを示した。 $\gamma = \sqrt{1 - (\alpha Z)^2}$ であり、 a_0 は Bohr 半径、 n は主量子数、 F_1, F_2 は合流型超幾何関数である。式(1)の N_κ は、 $n=1$ のときは $N_\kappa = n$ 、 $n \neq 1$ のときは $N_\kappa < n$ であり、この部分に主量子数 n の特異性が現れていることが分かる。詳細な解析は当日報告するが、式(1)の中の $\exp(-Zr/N_\kappa a_0)$ が、Fig. 1 で示した外殻軌道における相対論効果の増幅現象に主に寄与している。この外殻軌道にのみ寄与する相対論効果は、核近傍領域でより強く発現する。しかし、Dirac 方程式の厳密解である式(1)で露に現れていることから、HFCC 以外の物理量にも寄与する効果であると考えられる。

(2) 多電子原子の解析

Table. 1 に、Nd カチオン ($Z=60$) 及び Hg カチオン ($Z=80$) における相対論効果 x の計算結果を示す。表中の FN (PN) は、DHF 計算で核ポテンシャルに有限核 (点電荷核) を用いたことを示す。Table. 1 から、外殻軌道における相対論効果の増幅現象は、多電子原子の計算でも発現することが分かる。

2s 軌道以降は、主量子数が増加するにつれて相対論効果が減少する傾向にあるが、Nd カチオンにおける 5s 軌道 (Ag-like) 及び Hg カチオンにおける 6s 軌道 (Au-like) では、より大きな相対論効果が発現している。その理由は、4d, 5d 軌道の相対論的膨張効果により、5s, 6s 軌道の収縮効果が増加したためだと考えられる。

【参考文献】

[1] S. Gohr *et al.* *J. Phys. Chem. A* **119**, 12892 (2015).

[2] ReSpect, version 3.4.2 (2015) – Relativistic Spectroscopy DFT program of authors Repisky, M.; Komorovsky, S.; Malkin, V. G.; Malkina, O. L.; Kaupp, M.; Ruud, K., with contributions from Bast, R.; Ekström, U.; Kadek, M.; Knecht, S.; Konecny, L.; Malkin, E.; Malkin-Ondik, I.; Remigio, R. Di. <http://www.respectprogram.org>.

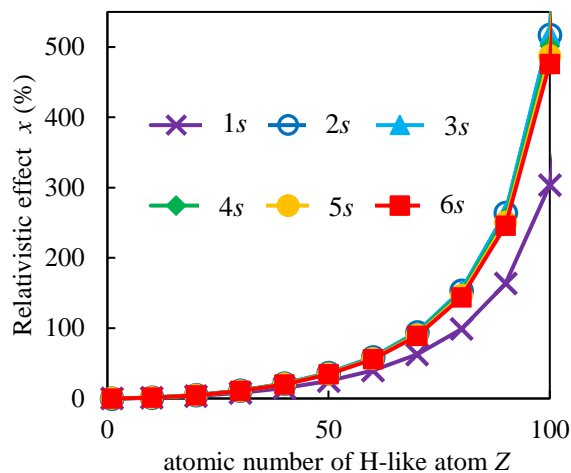


Fig. 1. Comparison of x for 1s ~ 6s orbitals for Hydrogen-like atom.

Table. 1 Relativistic effect of HFCC x (%) in many electron cations.

	Nd cation FN (PN)	Hg cation FN (PN)
1s (H-like)	36 (38)	81 (88)
2s (Li-like)	54 (57)	129 (139)
3s (Na-like)	53 (56)	128 (138)
4s (Cu-like)	52 (55)	125 (135)
5s (Ag-like)	54 (57)	(a)
6s (Au-like)		199 (213)

(a) We do not show the results of Hg⁺³³ (Ag-like) cation, because the contributions of anisotropic terms to a_{Rel} and a_{NR} are large.