

解析的微分による化学シフトの 相対論的効果の計算

(北見工大) 工藤 慶一, 今西 沙織, 福井 洋之

< 序論 >

化学シフトにおける相対論的効果は、系の相対論的エネルギーを外部磁場と核磁気モーメントで微分することによって得られる。系の相対論的エネルギーは、Dirac 方程式に基づく 4 成分スピノール方程式を用いて求めるのが最も厳密であるが、多大の計算時間を必要とする。そこで本研究では、2 次の Douglas-Kroll-Hess(DKH) の方法^{1,2)}を用いて、Dirac 方程式を 2 成分方程式に変換し、相対論的エネルギーを計算する。DKH 変換の際、福田等の方法³⁾に従い、ベクトルポテンシャル \vec{A} を核引力ポテンシャル V と同様外部ポテンシャルとみなし、変換を行った。その結果得られた 2 成分方程式は、相対論的エネルギーを外部磁場と核磁気モーメントで容易に微分できる形になっており、解析的微分が可能である。

< 理論 >

ベクトルポテンシャル \vec{A} と核引力ポテンシャル V のもとにある 1 電子系の Dirac 方程式は、

$$H_D \psi_D = \varepsilon \psi_D \quad (1)$$

のように書くことができる。ここで、 H_D は Dirac 方程式のハミルトニアンで、原子単位 ($\hbar = 1, e = 1, m_e = 1, 4\pi\epsilon_0 = 1, c = 137.0359895$) では、

$$H_D = c\vec{\alpha} \cdot (\vec{p} + \vec{A}) + (\beta - 1)c^2 + V \quad (2)$$

となる。ここで $\vec{\alpha}$ と β は Dirac のベクトル及びスカラー 4×4 行列である。Dirac 方程式のハミルトニアンの非対角ブロックが 0 になるように変換することができれば、相対論的エネルギーを正のエネルギーに対応する 2 成分方程式の固有値問題として得ることができる。まず、 $\vec{A} = 0, V = 0$ のとき、ハミルトニアンが対角化されるように 1 回目の DKH 変換を行う。次に、非対角ブロックを消去するように 2 回目の DKH 変換を行う。変換後のハミルトニアンの左上 2×2 の対角ブロックを h_+ とする。 h_+ を外部磁場の t 成分 B_{0t} と原子核 M の磁気モーメントの u 成分 μ_{Mu} で摂動展開すると、

$$h_+ = h^{(0,0)} + B_{0t}h_t^{(1,0)} + \mu_{Mu}h_u^{(0,1)} + B_{0t}\mu_{Mu}h_{tu}^{(1,1)} + \dots, \quad (3)$$

$$h^{(0,0)} = -c^2 + ce_p + RVR + Q\vec{\sigma} \cdot \vec{p}V\vec{\sigma} \cdot \vec{p}Q - \frac{1}{2}c \left[\tilde{W}_1^V, \left[\tilde{W}_1^V, e_p \right]_+ \right]_+, \quad (4)$$

$$h_t^{(1,0)} = cR \left[\left(\frac{1}{2} \vec{r}_0 \times \vec{\sigma} \right)_t, \frac{\vec{\sigma} \cdot \vec{p}}{e_p + c} \right]_+ R + \frac{1}{2}c \left[\tilde{W}_1^V, \left[\tilde{W}_1^{A(1,0)}, e_p \right]_+ \right] - \frac{1}{2}c \left[\tilde{W}_1^{A(1,0)}, \left[\tilde{W}_1^V, e_p \right]_+ \right], \quad \vec{r}_0 = \vec{r} - \vec{R}_0, \quad (5)$$

$$h_u^{(0,1)} = cR \left[\left(c^{-2} r_M^{-3} \vec{r}_M \times \vec{\sigma} \right)_u, \frac{\vec{\sigma} \cdot \vec{p}}{e_p + c} \right]_+ R + \frac{1}{2}c \left[\tilde{W}_1^V, \left[\tilde{W}_1^{A(0,1)}, e_p \right]_+ \right] - \frac{1}{2}c \left[\tilde{W}_1^{A(0,1)}, \left[\tilde{W}_1^V, e_p \right]_+ \right], \quad \vec{r}_M = \vec{r} - \vec{R}_M \quad (6)$$

$$h_{tu}^{(1,1)} = \frac{1}{2} \left[\tilde{W}_1^{A(1,0)}, \left[\tilde{W}_1^{A(0,1)}, e_p \right]_+ \right]_+ + \frac{1}{2}c \left[\tilde{W}_1^{A(0,1)}, \left[\tilde{W}_1^{A(1,0)}, e_p \right]_+ \right]_+, \quad (7)$$

$$R = \left[\frac{e_p + c}{2e_p} \right]^{\frac{1}{2}}, \quad (8)$$

$$Q = [2e_p(e_p + c)]^{-\frac{1}{2}}, \quad (9)$$

$$e_p = (c^2 + p^2)^{\frac{1}{2}}. \quad (10)$$

となる。ここで、 \vec{R}_0 はゲージ中心の位置、 \vec{R}_M は原子核 M の位置である。また、 \tilde{W}_1^V , $\tilde{W}_1^{A(1,0)}$, $\tilde{W}_1^{A(0,1)}$ は、 p^2 を対角化するような表示を用いることによって、

$$(\tilde{W}_1^V)_{pp'} = c^{-1}(e_p + e_{p'})^{-1} [Q_p(\vec{\sigma} \cdot \vec{p} V)_{pp'} R_{p'} - R_p(V \vec{\sigma} \cdot \vec{p})_{pp'} Q_{p'}], \quad (11)$$

$$(\tilde{W}_1^{A(1,0)})_{pp'} = (e_p + e_{p'})^{-1} [R_p \left(\frac{1}{2} \vec{r}_0 \times \vec{\sigma} \right)_{t,pp'} R_{p'} - Q_p(\vec{\sigma} \cdot \vec{p} \left(\frac{1}{2} \vec{r}_0 \times \vec{\sigma} \right)_t \vec{\sigma} \cdot \vec{p})_{pp'} Q_{p'}], \quad (12)$$

$$(\tilde{W}_1^{A(0,1)})_{pp'} = (e_p + e_{p'})^{-1} [R_p (c^{-2} r_M^{-3} \vec{r}_M \times \vec{\sigma})_{u,pp'} R_{p'} - Q_p(\vec{\sigma} \cdot \vec{p} (c^{-2} r_M^{-3} \vec{r}_M \times \vec{\sigma})_u \vec{\sigma} \cdot \vec{p})_{pp'} Q_{p'}]. \quad (13)$$

となる。化学シフトは磁気しゃへいテンソルの対角和の3分の1によって与えられる。原子核 M の磁気しゃへいテンソルの (t, u) ($t, u \in x, y, z$) 成分を σ_{tu}^M とすると、 σ_{tu}^M は系の全エネルギー E の2階微分として、

$$\sigma_{tu}^M = \left(\frac{\partial^2 E}{\partial B_{0t} \partial \mu_{Mu}} \right)_{\vec{B}_0=0, \vec{\mu}_M=0} \quad (14)$$

によって与えられる。

< 文献 >

1. M. Douglas and N. M. Kroll, Ann. Phys. (N.Y.) **82**, 89 (1974).
2. B. A. Hess, Phys. Rev. A **32**, 756 (1985).
3. R. Fukuda, M. Hada, and H. Nakatsuji, J. Chem. Phys. **118**, 1015 (2003); **118**, 1027 (2003).