

無限次 FW 変換法によるスピン-軌道相互作用の検討

○ 清野淳司、谷村景貴、本田康、波田雅彦

首都大学東京理学研究科化学専攻 (〒192-0397 東京都八王子市南大沢 1-1)

[緒言]

近年、Sadlej らによって無限次 Foldy-Wouthuysen (IOFW) 変換法と呼ばれる 2 成分型相対論的理論が報告された。この方法は Dirac ハミルトニアンをブロック対角化することによって、電子状態と陽電子状態を完全に分離する方法である。このハミルトニアンを用いた電子状態の計算は Dirac 方程式を用いた計算と同等である。本研究では、スピン 軌道相互作用を考慮した IOFW 変換法を用いて、多電子系の原子・分子における、スピン - 軌道相互作用の計算精度を Dirac-Fock 法と比較した。

[理論]

IOFW 法では Dirac ハミルトニアン H_D に 2 段階のユニタリー変換を施す。まず、第 1 段階では Foldy-Wouthuysen 変換 U_0 を施し、次に、その変換後のハミルトニアンを完全にブロックするように決められたユニタリー変換 U_1 を施す。

$$H = U_1^\dagger U_0^\dagger H_D U_0 U_1 = \begin{pmatrix} h_+ & 0 \\ 0 & h_- \end{pmatrix} \quad (1)$$

ここで h_+ と h_- はそれぞれ変換したハミルトニアンの電子部分と陽電子部分である。 U_1 を得るためには運動量空間での連立方程式を解く必要がある。

[結果]

TABLE 1 : SCF energies of Kr, Xe, and Rn atoms (a.u.).

TABLE 1 に spin-free (SF) と spin-orbit (SO) IOFW 法、4 成分 Dirac-Coulomb (DC) 法による、Kr, Xe, Rn 原子の全 SCF エネルギーを示す。この結果は、SO 相互作用の寄与が重原子系において無視できないほど大きいことを示している。また、TABLE 2 にスピン 軌道相互作用を考慮した 2 次の Douglas-Kroll (DK2) 法、IOFW 法と DC 法による Rn 原子の軌道エネルギーを示す。DK2 法の結果に比べて、IOFW 法の結果は DC 法の結果をよく再現しており、特に内殻軌道エネルギーや内殻付近でのスピン 軌道分裂は非常に改善されていることがわかる。

発表では分子系での計算結果も報告する予定である。

	SF-IOFW	SO-IOFW	DC
Kr	-2788.279	-2788.386	-2788.882
Xe	-7443.700	-7445.210	-7447.128
Rn	-23563.593	-23599.499	-23609.294

TABLE 2 : Orbital energies of Rn (a.u.).

	DK2	IOFW	DC
1s	-3621.1645	-3634.2873	-3640.9967
2s	-665.9682	-667.7800	-668.6020
2p _{1/2}	-652.4779	-643.1340	-641.6695
2p _{3/2}	-541.0907	-540.2812	-541.0722
3s	-166.1598	-166.6063	-166.6643
3p _{1/2}	-157.1607	-154.9826	-154.6007
3p _{3/2}	-131.7683	-131.6271	-131.7886
4s	-41.1320	-41.2584	-41.2072
4p _{1/2}	-36.5430	-35.9966	-35.8789
4p _{3/2}	-30.1657	-30.1388	-30.1024