

Dirac-Fock法による原子の基底状態の電子配置

平成 19 年 2 月 13 日

秋山大樹, 上川暢介

(学籍番号 04380011,04380169)

多電子原子を扱うときは水素様原子の理論が参考になるので、第 1 章では水素様原子について説明する。水素様原子とは即ち、電子が 1 個しかない原子のことである。

まず、水素様原子を非相対論的に取り扱い、Schrödinger 方程式の固有値を求めた。

次に、Schrödinger 方程式を Dirac 方程式に置き換えることにより相対論的效果を取り入れ、Dirac 方程式の固有値を求めた。その後、主量子数や全角運動量によってエネルギー準位が分離する微細構造について論じた。

最後に、第 2 章で扱う多電子原子では動径波動関数の数値解法を用いてエネルギーを求めるので、計算精度を上げるための工夫をし、その精度を確かめた。

第 2 章では多電子原子について説明をする。多電子原子では電子同士の相関が存在するので、第 1 章で扱った水素様原子と同じやり方で解くことはできない。

多電子原子になることでエネルギー準位が主量子数 n だけでなく方位量子数 l によっても変化する。そのため、電子がそれぞれの軌道に詰まっていく順番も複雑になる。また、イオン化エネルギーも電子の配置によって変化している。

これらの現象を、プログラムの計算によって原子のエネルギーを求め、確認する。実際の計算は相対論的な Dirac 方程式に基づいて行うが、説明を分かり易くするためよく知られた非相対論的な Schrödinger 方程式に基づいて説明していく。 N 電子系の波動関数をスレーター行列式というものに限定し、変分問題を考えるという Hartree-Fock 法について説明している。まず、He 様原子 (即ち $N = 2$) の場合について Hartree-Fock 方程式を導いた。一般の N 電子系については導出せずに、 N 電子系の Hartree-Fock 方程式だけ示した。

Hartree-Fock 方程式の交換項と呼ばれる項が非局所ポテンシャルになっており、このままだと数値計算の量が非常に大きくなるので、これを局所ポテンシャルに近似した。

実際の計算は Dirac-Fock 法で行った。これは Schrödinger 方程式を Dirac 方程式に置き換えることで相対論的效果を取り入れたものであり、自己無撞着性に関しては Hartree-Fock 法と Dirac-Fock 法とで本質的な違いは何もない。相対論的效果を取り入れることでスピン軌道交互作用による微細構造が生じるので、 n と l 以外に角運動量 j によってエネルギー準位が 2 つに分かれる ($l = 0$ 以外)。計算を行うときは、この様に分かれたエネルギー準位に電子を配置し、その電子配置に対する自己無撞着解を求めた。

その結果、基底状態の電子配置はすべて実験的な配位と一致した。イオン化エネルギーも実験値をおおむね再現することができた。このことから、Dirac-Fock 法は、高い精度の近似となっていることが分かる。

第 1 章は上川が、第 2 章は秋山が担当した。