Dirac 方程式の厳密解の可視化

秦野 甯世^{a*}, 山本 茂義^b, 館脇 洋^{c,d}^a中京大学情報理工学部 〒470-0393 愛知県豊田市貝津町床立 101^b中京大学国際教養学部 〒466-8666 名古屋市昭和区八事本町 101-2^c名古屋市立大学名誉教授^d中京大学人工知能高等研究所 〒470-0393 愛知県豊田市貝津町床立 101

*e-mail: hatano@sist.chukyo-u.ac.jp

(Received: May 25, 2016; Accepted for publication: August 30, 2016; Online publication: December 8, 2016)

水素原子の Dirac 方程式は厳密解が得られている。そのスピノルの形状を知ることが、重元素を含む分子での相対論効果を議論するうえで重要である。s, p, d, f の各スピノルは特徴のある形状をしているが、本論文の目的は電子密度の 3D 等値面図を図鑑にすることで各スピノルの特徴を一望できるようにすることにある。Schrödinger 方程式の厳密解の図も併記しており、相対論では非相対論と比較して節が少なくなっていることが容易に見てとれる。Z = 100 の $\langle r \rangle$ を計算し、その詳細を分析した。相対論的效果で $\langle r \rangle$ が減少するが、その効果は一樣ではなく、 $s_{1/2}$ と $p_{1/2}$ で大きい。描画と計算に用いた *Mathematica* ノートブックは本論文とともに提供しており、改変可能な教材として利用できる。

キーワード: Dirac equation, Exact solution, 3D density plot, Nodes, Contraction, *Mathematica*, Chemical education

1 はじめに

原子分子では Schrödinger 方程式 [1,2] が基礎方程式であり、水素原子の厳密解が教科書 [1,2] に掲載されている。原子軌道の可視化 [3] については本誌 [4] においても関連記事が掲載されている。ランタノイドなどの重元素を含む分子では相対論の効果が顕著になり、基礎方程式は Dirac 方程式 [1,2,5,6] となる。本論文では Dirac 方程式の水素様原子の厳密解を扱う。

水素原子の厳密解は Dirac 本人ではなく、Gordon [7] と Darwin [8] により与えられた。Gordon [7] は解を合流型超幾何関数で表している。これが一般化 Laguerre 関数でも表現できることは Pidduck [9] によって示されていたが、長らく看過されてきた [10,11]。

厳密解の可視化は、我々の知る限り White [12] によるものが嚆矢である。White は電子密度の断面図や電子雲図を提示している。その後、Powell [13] や Szabo [14] が可視化を議論している。Grant の著書 [15] には、角度成分の密度の 3D 等値面図が掲載されているが、動径成分

も含めた 3D 等値面図ではない。

Wolfram *Mathematica* [16] を使えば、比較的簡単に電子密度の 3D 等値面図を描くことができる。s, p, d, f スピノルは特徴のある形状をしており、それらの特徴を把握するには、すべての図を並べるのが最適である。しかしながら、分かりやすい図を得るには、図の大きさ、等高値などのパラメータをスピノルごとに最適なものにする必要がある。そこで、我々はスピノルの図鑑を作成することにした。これが本論文の目的である。

また、Z = 1 と Z = 100 の場合の $\langle r \rangle$ を計算し、スピノルの空間的な広がり进行分析した。収縮に対する相対論効果を調べた。

Mathematica ノートブックを Supplement 3 [30] (電子付録) として提供し、ユーザがコードを改変して発展的に利用できるようにした。教材としても使われることを期待している。*Mathematica* 環境がない場合は、CDF player [17] で閲覧ができる。

Table 1. Quantum numbers and labels.

l	0	1	1	2	2	3	3
j	1/2	1/2	3/2	3/2	5/2	5/2	7/2
κ	-1	1	-2	2	-3	3	-4
Labels	$s_{1/2}$	$p_{1/2}$	$p_{3/2}$	$d_{3/2}$	$d_{5/2}$	$f_{5/2}$	$f_{7/2}$
Labels	s_+	p_-	p_+	d_-	d_+	f_-	f_+

2 固有値と固有関数

水素原子の Dirac 方程式の Hamiltonian は次の 4 行 4 列の行列で与えられる.

$$H = c\boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{p} + (\beta - 1)m_e c^2 - \frac{Z}{r} \quad (1)$$

$$\boldsymbol{\alpha}_i = \begin{pmatrix} 0 & \boldsymbol{\sigma}_i \\ \boldsymbol{\sigma}_i & 0 \end{pmatrix} \quad (i = x, y, z), \quad \beta = \begin{pmatrix} \mathbf{I}_2 & 0 \\ 0 & -\mathbf{I}_2 \end{pmatrix} \quad (2)$$

ここで, c は光速, m_e は電子の質量, Z は核電荷, $\boldsymbol{\sigma}_i$ は Pauli スピン行列

$$\boldsymbol{\sigma}_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \boldsymbol{\sigma}_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \boldsymbol{\sigma}_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (3)$$

であり, $\mathbf{I}_2$ は 2 行 2 列の単位行列である.

H の固有関数を Dyall and Faegri [6] に従って, 次のように書くことにする. u_1, u_2, u_3, u_4 が 4 成分である.

$$\Psi = \frac{1}{r} \begin{pmatrix} P_{n\kappa}(r) \xi_{\kappa, m}(\theta, \phi) \\ i Q_{n\kappa}(r) \xi_{-\kappa, m}(\theta, \phi) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} u_1 \\ u_2 \\ u_3 \\ u_4 \end{pmatrix} \quad (4)$$

ξ は角度成分である. u_1, u_2 は大成分, u_3, u_4 は小成分と呼ばれる. 動径成分の大成分 $g(r)$, 小成分 $f(r)$ は以下の如くである.

$$g(r) = \frac{P_{n\kappa}(r)}{r}, \quad f(r) = \frac{Q_{n\kappa}(r)}{r} \quad (5)$$

軌道角運動量 $\mathbf{l}$ やスピン角運動量 $\mathbf{s}$ は H と可換ではなく, 可換であるのは $\mathbf{j} = \mathbf{l} + \mathbf{s}$ で, この $\mathbf{j}$ が全角運動量量子数 j を与える. なお, 主量子数を n , j_z に対する固有値を m とする. 量子数 κ は Table 1 で与えられる.

角度成分を頭わに書き下すと, 4 成分は以下のようになる. $j = l + 1/2$ に対して,

$$\begin{aligned} u_1 &= g(r) \sqrt{\frac{l+m+1/2}{2l+1}} Y_{l, m-1/2}(\theta, \phi), \\ u_2 &= g(r) \sqrt{\frac{l-m+1/2}{2l+1}} Y_{l, m+1/2}(\theta, \phi), \\ u_3 &= -if(r) \sqrt{\frac{l-m+3/2}{2l+3}} Y_{l+1, m-1/2}(\theta, \phi), \\ u_4 &= if(r) \sqrt{\frac{l+m+3/2}{2l+3}} Y_{l+1, m+1/2}(\theta, \phi). \end{aligned} \quad (6)$$

$j = l - 1/2$ に対して,

$$\begin{aligned} u_1 &= -g(r) \sqrt{\frac{l-m+1/2}{2l+1}} Y_{l, m-1/2}(\theta, \phi), \\ u_2 &= g(r) \sqrt{\frac{l+m+1/2}{2l+1}} Y_{l, m+1/2}(\theta, \phi), \\ u_3 &= if(r) \sqrt{\frac{l+m-1/2}{2l-1}} Y_{l-1, m-1/2}(\theta, \phi), \\ u_4 &= if(r) \sqrt{\frac{l-m-1/2}{2l-1}} Y_{l-1, m+1/2}(\theta, \phi). \end{aligned} \quad (7)$$

$Y_{l', m'}(\theta, \phi)$ は球面調和関数である. その具体的な表式は, たとえば Pauling and Wilson [18] を参照されたい. f_+ までの角度成分の詳細は Table 2 のようになる.

$P_{n\kappa}$, $Q_{n\kappa}$ は次のようになる.

$$\begin{aligned} P_{n\kappa}(r) &= N_{n\kappa} e^{-x/2} x^\gamma \\ &\times N_\rho [(N_\kappa - \kappa) F(-n_r, 2\gamma + 1, x) \\ &- n_r F(-n_r + 1, 2\gamma + 1, x)] \end{aligned} \quad (8)$$

$$\begin{aligned} Q_{n\kappa}(r) &= N_{n\kappa} e^{-x/2} x^\gamma \\ &\times N_\rho [(N_\kappa - \kappa) F(-n_r, 2\gamma + 1, x) \\ &+ n_r F(-n_r + 1, 2\gamma + 1, x)] \end{aligned} \quad (9)$$

ここで, F は合流型超幾何関数,

$$\gamma = \sqrt{\kappa^2 - (\alpha Z)^2}, \quad k = |\kappa|, \quad n_r = n - k, \quad (10)$$

$$N_\kappa = \sqrt{n^2 - 2n_r(k - \gamma)}, \quad \lambda = Z / N_\kappa, \quad (11)$$

$$x = 2\lambda r, \quad (12)$$

$$N_{n\kappa} = \frac{1}{N_\kappa \Gamma(2\gamma + 1)} \sqrt{\frac{Z \Gamma(2\gamma + 1 + n_r)}{2n_r! (N_\kappa - \kappa)}}, \quad (13)$$

Table 2. The angular part of the exact solution of the Dirac equation.*

Labels	$m_j = 1/2$	$m_j = 3/2$	$m_j = 5/2$	$m_j = 7/2$
$s_{1/2} (s_+)$	$\begin{pmatrix} Y_{0,0} \\ 0 \end{pmatrix}$ $\frac{1}{\sqrt{3}} \begin{pmatrix} -Y_{1,0} \\ \sqrt{2} Y_{1,1} \end{pmatrix}$			
$p_{1/2} (p_-)$	$\frac{1}{\sqrt{3}} \begin{pmatrix} -Y_{1,0} \\ \sqrt{2} Y_{1,1} \end{pmatrix}$ $\begin{pmatrix} Y_{0,0} \\ 0 \end{pmatrix}$			
$p_{3/2} (p_+)$	$\frac{1}{\sqrt{3}} \begin{pmatrix} \sqrt{2} Y_{1,0} \\ Y_{1,1} \end{pmatrix}$ $\frac{1}{\sqrt{5}} \begin{pmatrix} -\sqrt{2} Y_{2,0} \\ \sqrt{3} Y_{2,1} \end{pmatrix}$	$\frac{1}{\sqrt{3}} \begin{pmatrix} \sqrt{3} Y_{1,1} \\ 0 \end{pmatrix}$ $\frac{1}{\sqrt{5}} \begin{pmatrix} -Y_{2,1} \\ \sqrt{4} Y_{2,2} \end{pmatrix}$		
$d_{3/2} (d_-)$	$\frac{1}{\sqrt{5}} \begin{pmatrix} -\sqrt{2} Y_{2,0} \\ \sqrt{3} Y_{2,1} \end{pmatrix}$ $\frac{1}{\sqrt{3}} \begin{pmatrix} \sqrt{2} Y_{1,0} \\ Y_{1,1} \end{pmatrix}$	$\frac{1}{\sqrt{5}} \begin{pmatrix} -Y_{2,1} \\ \sqrt{4} Y_{2,2} \end{pmatrix}$ $\frac{1}{\sqrt{3}} \begin{pmatrix} \sqrt{3} Y_{1,1} \\ 0 \end{pmatrix}$		
$d_{5/2} (d_+)$	$\frac{1}{\sqrt{5}} \begin{pmatrix} \sqrt{3} Y_{2,0} \\ \sqrt{2} Y_{2,1} \end{pmatrix}$ $\frac{1}{\sqrt{7}} \begin{pmatrix} -\sqrt{3} Y_{3,0} \\ \sqrt{4} Y_{3,1} \end{pmatrix}$	$\frac{1}{\sqrt{5}} \begin{pmatrix} \sqrt{4} Y_{2,1} \\ Y_{2,2} \end{pmatrix}$ $\frac{1}{\sqrt{7}} \begin{pmatrix} -\sqrt{2} Y_{3,1} \\ \sqrt{5} Y_{3,2} \end{pmatrix}$	$\frac{1}{\sqrt{5}} \begin{pmatrix} \sqrt{5} Y_{2,2} \\ 0 \end{pmatrix}$ $\frac{1}{\sqrt{7}} \begin{pmatrix} -Y_{3,2} \\ \sqrt{6} Y_{3,3} \end{pmatrix}$	
$f_{5/2} (f_-)$	$\frac{1}{\sqrt{7}} \begin{pmatrix} -\sqrt{3} Y_{3,0} \\ \sqrt{4} Y_{3,1} \end{pmatrix}$ $\frac{1}{\sqrt{5}} \begin{pmatrix} \sqrt{3} Y_{2,0} \\ \sqrt{2} Y_{2,1} \end{pmatrix}$	$\frac{1}{\sqrt{7}} \begin{pmatrix} -\sqrt{2} Y_{3,1} \\ \sqrt{5} Y_{3,2} \end{pmatrix}$ $\frac{1}{\sqrt{5}} \begin{pmatrix} \sqrt{4} Y_{2,1} \\ Y_{2,2} \end{pmatrix}$	$\frac{1}{\sqrt{7}} \begin{pmatrix} -Y_{3,2} \\ \sqrt{6} Y_{3,3} \end{pmatrix}$ $\frac{1}{\sqrt{5}} \begin{pmatrix} \sqrt{5} Y_{2,2} \\ 0 \end{pmatrix}$	
$f_{7/2} (f_+)$	$\frac{1}{\sqrt{7}} \begin{pmatrix} \sqrt{4} Y_{3,0} \\ \sqrt{3} Y_{3,1} \end{pmatrix}$ $\frac{1}{\sqrt{9}} \begin{pmatrix} -\sqrt{4} Y_{4,0} \\ \sqrt{5} Y_{4,1} \end{pmatrix}$	$\frac{1}{\sqrt{7}} \begin{pmatrix} \sqrt{5} Y_{3,1} \\ \sqrt{2} Y_{3,2} \end{pmatrix}$ $\frac{1}{\sqrt{9}} \begin{pmatrix} -\sqrt{3} Y_{4,1} \\ \sqrt{6} Y_{4,2} \end{pmatrix}$	$\frac{1}{\sqrt{7}} \begin{pmatrix} \sqrt{6} Y_{3,2} \\ Y_{3,3} \end{pmatrix}$ $\frac{1}{\sqrt{9}} \begin{pmatrix} -\sqrt{2} Y_{4,2} \\ \sqrt{7} Y_{4,3} \end{pmatrix}$	$\frac{1}{\sqrt{7}} \begin{pmatrix} \sqrt{7} Y_{3,3} \\ 0 \end{pmatrix}$ $\frac{1}{\sqrt{9}} \begin{pmatrix} -Y_{4,3} \\ \sqrt{8} Y_{4,4} \end{pmatrix}$

* The upper and lower parts denote the large and small components, respectively.

$$E_{n\kappa} = -\frac{1}{\alpha^2} \left(1 - \sqrt{1 - \left(\frac{\alpha Z}{N_\kappa} \right)^2} \right), \quad (14)$$

$$N_P = \sqrt{2 + E_{n\kappa} \alpha^2}, \quad N_Q = \sqrt{-E_{n\kappa} \alpha^2}. \quad (15)$$

固有値 $E_{n\kappa}$ は式(14)で表され, n, κ に依存する. 換言すると, n, j に依存するが, l には依らない. たとえば, $2s_+$ と $2p_-$ は同じエネルギー値を与える. α は微細構造定

数で, $1/137.03599$ を用いた. 原子単位系では $c = 1/\alpha$ である.

一方, Schrödinger 方程式の厳密解 $\psi_{nlm}(r, \theta, \phi)$ は次式で与えられる.

$$\begin{aligned}\psi_{nlm}(r, \theta, \phi) &= R_{nl}(r) Y_{lm}(\theta, \phi), \\ R_{nl}(r) &= \\ \frac{1}{(2l+1)!} \sqrt{\frac{(n+l)!}{(n-l-1)! 2n}} \left(\frac{2Z}{n}\right)^{\frac{3}{2}} \\ &\times e^{-\frac{Zr}{n}} \left(\frac{2Zr}{n}\right)^l F\left(-n+l+1, 2l+2, \frac{2Zr}{n}\right)\end{aligned}\quad (16)$$

式(8, 9, 16)の中の合流型超幾何関数は、次の関係式を用いて一般化Laguerre関数 $L_n^{(a)}(x)$ で表すこともできる。Dirac方程式の場合、 a は非整数となるので注意されたい。

$$\begin{aligned}L_n^{(a)}(x) &= \frac{\Gamma(n+a+1)}{n! \Gamma(a+1)} F(-n, a+1, x) \\ &= \frac{(a+1)_n}{n!} F(-n, a+1, x)\end{aligned}\quad (17)$$

$\Gamma(x)$ はガンマ関数、 $(a)_n$ はポツホハマー記号(Pochhammer symbol)である。

Dirac方程式の解の規格化密度関数 ρ_{rel} 、Schrödinger方程式の解の規格化密度関数 ρ_{nonrel} はそれぞれ、

$$\rho_{\text{rel}}(r, \theta, \phi) = u_1 u_1^* + u_2 u_2^* + u_3 u_3^* + u_4 u_4^*, \quad (18)$$

$$\rho_{\text{nonrel}}(r, \theta, \phi) = \psi_{nlm} \psi_{nlm}^* \quad (19)$$

で表され、 z 軸に対して対称になる。通常の分子軌道法では、 ψ_{nlm} の角度成分 Y_{lm} を実数化してCartesian座標系で扱うことが多いが、ここでは複素関数のまま扱っている。

3 Mathematicaによるプロット

2節で述べた各種の数学関数は、Mathematicaにすべて用意されている。使用したMathematica関数を列挙する。

○球面調和関数

$$Y_{lm}(\theta, \phi) \rightarrow \text{SphericalHarmonicY}[l, m, \theta, \phi]$$

○合流型超幾何関数

$$F(a, b, x) \rightarrow \text{Hypergeometric1F1}[a, b, x]$$

○ガンマ関数

$$\Gamma(x) \rightarrow \text{Gamma}[x]$$

○ポツホハマー記号

$$(a)_n \rightarrow \text{Pochhammer}[a, n]$$

○一般化Laguerre関数

$$L_n^{(a)}(x) \rightarrow \text{LaguerreL}[n, a, x]$$

Table 3に電子密度のプロットに適用したMathematicaのコードの主要部分を示す。完全なMathematicaノートブックはSupplement 3 [30]に載せている。

4 スピノル図鑑

Figures 1–16に $1s_+ \sim 4f_+$ スピノルの規格化密度関数の yz 面での断面図(左)、3D等値面図(右)を与える。密度は動径成分と角度成分両方の寄与から成る全電子密度である。上段が非相対論、下段が相対論の図である。 α 、 β スピン成分の両方からの寄与があるが、紙面の都合上、大成分での角度成分の寄与が大きい方に対応する非相対論の密度図(l, m)だけを上段に配置した。例えば、 $4f_{7/2, 1/2}$ には α スピン成分から $l=3, m=0$ 、 $4f_{5/2, 1/2}$ には β スピン成分から $l=3, m=1$ を選んでいる。

規格化密度関数の等高線図、3D等値面表示に用いたパラメータはTable 4の通りである。表中の h は表示範囲 $(-h, h)$ (単位はa.u.) c_{max} は等高線のうちの最高密度値、 nc は等高線数、 v は3D等値面図の密度値である。

g スピノルはRydberg状態[19]や励起状態で占有されることがあるが、基底状態は超アクチノイド元素でしか占有されないため、関連図を s - f スピノルの図とともにSupplement 1 [28]に収めた。

$1s_+ \sim 5g_+$ スピノルの動径成分、動径密度関数のグラフはSupplement 2 [29]に収めてある。動径成分の小成分は、 $Z\alpha$ でスケールリングしてある。動径成分は非相対論の動径関数にきわめて近い。なお、Burke and Grant [20]には $Z=80$ の場合の動径密度関数のグラフが掲載されている。

5 節の減少

Schrödinger方程式の解に慣れた化学者にとって、Dirac方程式の解には戸惑う点が幾つかある。その1つが節の減少である。White [12]は、非相対論で見られた動径成分の節の多くが、Dirac方程式においては消失することを指摘した。実際、 $2p_{3/2, 1/2}$ (Figure 4)では節が消失している。 yz 断面図からも節が消失している状況が観取できる。

我々は非相対論において、波動関数の分類に節の数[21]が使えることを示してきたが、相対論ではその利用が制限される。

Table 3. *Mathematica* code for density plot.

<pre>(*fine structure constant*)alpha=1/137.03599; (*radial part of large component=P(r)/r by Dyll and Faegri *) Pbr[n_,kappa_,Z_,r_]:=Module[{nr,gam,k,enk,Nk,lam,Nnk,Np,x}, k=Abs[kappa]; gam=Sqrt[kappa*kappa-alpha*alpha*Z*Z]; nr=n-k; Nk=Sqrt[n*n-2nr(k-gam)]; enk=-(1-Sqrt[1-(alpha*Z/Nk)^2])/(alpha*alpha); lam=Z/Nk;Nnk=1/(Nk*Gamma[2gam+1]) Sqrt[(Z*Gamma[2 gam+1+nr])/(2 (nr)!(Nk-kappa))]; x=2lam*r; Np=Sqrt[2+enk*alpha*alpha]; Np Nnk Exp[-x/2]x^(gam-1) (2 lam) ((Nk-kappa)Hypergeometric1F1[-nr,2gam+1,x]-nr Hypergeometric1F1[-nr+1,2gam+1,x]) (*radial part of small component=Q(r)/r by Dyll and Faegri *) Qbr[n_,kappa_,Z_,r_]:=Module[{nr,gam,k,enk,Nk,lam,Nnk,Nq, x},k=Abs[kappa]; gam=Sqrt[kappa*kappa-alpha*alpha*Z*Z]; nr=n-k; Nk=Sqrt[n*n-2nr(k-gam)]; enk=-(1-Sqrt[1-(alpha*Z/Nk)^2])/(alpha*alpha); lam=Z/Nk;Nnk=1/(Nk*Gamma[2gam+1]) Sqrt[(Z*Gamma[2 gam+1+nr])/(2 (nr)!(Nk-kappa))]; x=2lam*r; Nq=Sqrt[-enk*alpha*alpha]; Nq Nnk Exp[-x/2]x^(gam-1) (2 lam) ((Nk-kappa)Hypergeometric1F1[-nr,2gam+1,x]+(nr)Hyperge ometric1F1[-nr+1,2gam+1,x]) (*total density function by Dyll and Faegri *) (*j=l+1/2*) u2sum[n_,l_,j_,mj_,Z_,r_,t_,p_]:=Module[{kappa,val},val=If[Abs [l-j]==1/2,1,0]; kappa=If[l<j,-(j+1/2),j+1/2]; val*Abs[Pbr[n,kappa,Z,r]]^2*(l+mj+1/2)/(2 l+1)*Abs[SphericalHarmonicY[l,mj-1/2,t,p]]^2+ val*Abs[Pbr[n,kappa,Z,r]]^2*(l-mj+1/2)/(2 l+1)*Abs[SphericalHarmonicY[l,mj+1/2,t,p]]^2+ val*Abs[-l Qbr[n,kappa,Z,r]]^2*(j-mj+3/2)/(2 l+3)*Abs[SphericalHarmonicY[l+1,mj-1/2,t,p]]^2+ val*Abs[l Qbr[n,kappa,Z,r]]^2*(l+mj+3/2)/(2 l+3)*Abs[SphericalHarmonicY[l+1,mj+1/2,t,p]]^2]; (*j=l-1/2*) v2sum[n_,l_,j_,mj_,Z_,r_,t_,p_]:=Module[{kappa,val},val=If[Abs [l-j]==1/2,1,0]; kappa=If[l<j,-(j+1/2),j+1/2]; val*Abs[-Pbr[n,kappa,Z,r]]^2*(l-mj+1/2)/(2 l+1)*Abs[SphericalHarmonicY[l,mj-1/2,t,p]]^2+ val*Abs[Pbr[n,kappa,Z,r]]^2*(l+mj+1/2)/(2 l+1)*Abs[SphericalHarmonicY[l,mj+1/2,t,p]]^2+ val*Abs[l Qbr[n,kappa,Z,r]]^2*(l-mj-1/2)/(2 l-1)*Abs[SphericalHarmonicY[l-1,mj-1/2,t,p]]^2+ val*Abs[l Qbr[n,kappa,Z,r]]^2*(l-mj-1/2)/(2 l-1)*Abs[SphericalHarmonicY[l-1,mj+1/2,t,p]]^2]; (*total density function*) u2tot[n_,l_,j_,mj_,Z_,r_,t_,p_]:=</pre>	<pre>If[j>l,u2sum[n,l,j,mj,Z,r,t,p],v2sum[n,l,j,mj,Z,r,t,p]]; (*density function in Cartesian coordinate*) psiu2[n_,l_,j_,mj_,Z_,x_,y_,z_]:=Module[{t,p,r,kappa,val},val=If [Abs[l-j]==1/2,1,0]; kappa=If[l<j,-(j+1/2),j+1/2]; r=Sqrt[x^2+y^2+z^2];t=ArcTan[z,Sqrt[x^2+y^2]]; p=ArcTan[x,y]; val*(u2tot[n,l,j,mj,Z,r,t,p]) (*-----Plot-----*) (* 2D density plot on yz plane*) contourplotonxyzplaneZu2line[n_,l_,j_,m_,Z_,hrmax_,conlist_]:= Module[{ps2yz},Print["Density on y-z Plane n=",n," l=",l," j=",j," mj=",m," Z=",Z]; Print["conlist=",conlist]; ps2yz=ContourPlot[psiu2[n,l,j,m,Z,0.0,y,z],{y,-hrmax,hrmax},{ z,-hrmax,hrmax},PlotPoints->10,MaxRecursion->5,Contours-> conlist,ContourShading->{White,White,Hue[0,1/6],Hue[0,2/6], Hue[0,3/6],Hue[0,4/6],Hue[0,5/6],Hue[0,6/6],Red,Red,Red,Re d,Red,Red,Red,Red,Red},ContourStyle->{Black,Black,Black,Blac k,Black,Black}]; ps2yz] (*3D contour plot of total density function*) contourplot3dZu2[n_,l_,j_,m_,Z_,rmax_,v_,ngrid_]:=Module[{d x,pcon,listpsi2u2},dx=rmax/ngrid+0.00000000001; listpsi2u2=Table[psiu2[n,l,j,m,Z,x,y,z],{z,-rmax,rmax,dx},{y,-r max,rmax,dx},{x,-rmax,rmax,dx}]; Print["Iso Surface of Density v=",v," n=",n," l=",l," j=",j," mj=",m," Z=",Z]; pcon=ListContourPlot3D[listpsi2u2,Contours->{v},AxesLabel- >{x,y,z},DataRange->{{-rmax,rmax},{-rmax,rmax},{-rmax,rmax} },PlotRange->{{-rmax,rmax},{-rmax,rmax},{-rmax,rmax}},Axes- >True]; pcon] (*parameter setting for plot*)(*Example 2p1/2*)(*principal quantum number*)n=2; (*angular quantum number*)l=1; (*total angular quantum number*)j=1/2; (*projection of j quantum number*)mj=1/2; (*nuclear charge*)Z=1; (*3D plot region (-rmax,+rmax)^3 in au*)rmax=9; (*contour value*)v=0.0003; (*grid number*)ngrid=15; (*display region (-hmax,+hmax) *)hrmax=6; (*contour values*) conlist={0, 0.00034,0.00068,0.00102,0.00136,0.00204}; (*2D density plot on yz plane*) contourplotonxyzplaneZu2line[n,l,j,mj,Z,hrmax,conl ist] (*3D plot of total density*) contourplot3dZu2[n,l,j,mj,Z,rmax,v,ngrid]</pre>
--	--

Figure 1. $1s_+$ density.
 $1s(l = 0, m = 0 \alpha)/1s_+ (j = 1/2, m_j = 1/2)$

Figure 2. $2p_-$ density.
 $2p(l = 1, m = 1 \beta)/2p_- (j = 1/2, m_j = 1/2)$

Figure 3. $2p_+$ density.
 $2p(l = 1, m = 1 \alpha)/2p_+ (j = 3/2, m_j = 3/2)$

Figure 4. $2p_+$ density.
 $2p(l = 1, m = 0 \alpha)/2p_+ (j = 3/2, m_j = 1/2)$

Table 4. Parameters for density plot.

Labels	h	c_{max}	nc	v
$1s$	1	2.04E-1	6	1.E-4
$2p$	6	2.04E-3	6	3.E-4
$3d$	13	2.04E-4	6	3.E-5
$4f$	22	2.64E-5	6	1.E-4
$5g$	40	1.30E-5	6	4.E-6

Figure 5. $3d_-$ density.
 $3d(l=2, m=2 \beta)/3d_- (j=3/2, m_j=3/2)$

Figure 6. $3d_-$ density.
 $3d(l=2, m=1 \beta)/3d_- (j=3/2, m_j=1/2)$

Figure 7. $3d_+$ density.
 $3d(l=2, m=2 \alpha)/3d_+ (j=5/2, m_j=5/2)$

Figure 8. $3d_+$ density.
 $3d(l=2, m=1 \alpha)/3d_+ (j=5/2, m_j=3/2)$

Whiteは、 $p_{1/2,1/2}$ (Figure 2)の密度が真球状であることも指摘している。 $p_{1/2,1/2}$ の大成分の角度部分の α スピン成分(t_1)、 β スピン成分(t_2)Table 2に与えてあるが、 $t_1 t_1^* + t_2 t_2^*$ は $[Y_{1,0} Y_{1,0}^* + 2 Y_{1,1} Y_{1,1}^*]/3 = 1/(4\pi)$ となり、 (θ, ϕ) に依らない。加えて、小成分の角度部分は s 型で、これも (θ, ϕ) に依らない。

節が消失する主要な理由は、大成分・小成分内で同じ l 値を持ち、異なる m 値を持つ角度成分がスピンとの相互作用で混じり、かつ大成分・小成分からの異なった l 値

をもった角度分布成分が混じることである。もう1つの理由は、動径成分の4成分の節の位置が一致しないことである。大成分の節のところに小成分からの寄与のために電子密度が僅かに生じる。これをSzabo [14]は*pseudonode*と呼んでいる。

なお、 $2p_{3/2,3/2}$ (Figure 3)では、零となるのは相対論でも非相対論でも z 軸上のみである。

Figure 9. $3d_+$ density.
 $3d(l=2, m=0 \alpha)/3d_+ (j=5/2, m_j=1/2)$

Figure 10. $4f_-$ density .
 $4f(l=3, m=3 \beta)/4f_- (j=5/2, m_j=5/2)$

Figure 11. $4f_-$ density
 $4f(l=3, m=2 \beta)/4f_- (j=5/2, m_j=3/2)$

Figure 12. $4f_-$ density
 $4f(l=3, m=1 \beta)/4f_- (j=5/2, m_j=1/2)$

6 平均半径に対する相対論的效果

$\langle r \rangle$, $\langle r^2 \rangle$ の表式は Garstang and Mayers [22] によって与えられている. 水素原子と Fm^{99+} ($Z=100$) の厳密解に対して $\langle r \rangle$ を計算し Tables 5–6 にまとめた. Table 6 の中性 Fm 原子 ($[\text{Rn}]5f^{12}7s^2$) の $\langle r \rangle$ は Hartree-Fock 計算 [23–25] に基づく. uncontracted GTF (28s 21p 15d 13f) による計算と相対論的 numerical Hartree-Fock [25] である. 相対論的 Hartree-Fock 計算 [23,25] では, 原子核に対し

て uniform charge distribution [23] または point charge model [25] を適用している. 両者の差はほとんどない. 得られた知見を以下に述べる.

6.1 H 原子

$\langle r \rangle$, $\langle r^2 \rangle$ について, 相対論と非相対論の差はほとんどない.

Figure 13. $4f_+$ density .
 $4f(l=3, m=3 \alpha)/4f_+ (j=7/2, m_j=7/2)$

Figure 14. $4f_+$ density
 $4f(l=3, m=2 \alpha)/4f_+ (j=7/2, m_j=5/2)$

Figure 15. $4f_+$ density
 $4f(l=3, m=1 \alpha)/4f_+ (j=7/2, m_j=3/2)$

Figure 16. $4f_+$ density
 $4f(l=3, m=0 \alpha)/4f_+ (j=7/2, m_j=1/2)$

6.2 Fm^{99+}

- (i) 相対論的効果を取り入れることにより全てのスピノルで収縮が見られる.
- (ii) 収縮の度合いを $((\langle r \rangle_{\text{nonrel}} - \langle r \rangle_{\text{rel}}) / \langle r \rangle_{\text{nonrel}} \times 100)$ とすると、厳密解の場合、収縮の度合いもエネルギーと同様に主量子数 n と角運動量 j で識別される。依存するのは l ではなく、 j である点に注意されたい。Figure 17 に $n=3$, $j=1/2$ (s_+ , p_-), $j=3/2$ (p_+ , d_-),

$j=5/2$ (d_+) に対する収縮の度合いを H から Fm^{99+} まで与えてある。 j による区分けは明瞭である。収縮の度合いは $j=1/2$ つまり s_+ , p_- が他に比べてかなり大きく、 Fm^{99+} ($Z=100$) の $3s_+$ では 16.9%, $3p_-$ で 18.3% である。一方、 $3p_+$ では 6.1%, $3d_-$ で 7.2% である。 $3p_+$ と $3d_-$ の収縮の度合いはほぼ等しい。

(iii) j , n が大きいほど相対論的効果は小さくなる。これはすべての原子について言える。Figure 17 には $n=3$ の場合の $j=1/2$ と $3/2$ が与えてあるが、両者の差は核

Table 5. Expectation values of r for $Z = 1$.

Labels	n	$\langle r \rangle$		$\langle r^2 \rangle$	
		rel	nonrel	rel	nonrel
s_+	1	1.4999734	1.5	2.9999068	3
	2	5.9998835	6.0	41.998496	42
	3	13.499802	13.5	206.99421	207
	4	23.999721	24.0	647.98545	648
	5	37.499641	37.5	1574.9706	1575
	6	53.999561	54.0	3257.9481	3258
p_-	2	4.9998835	5.0	29.998735	30
	3	12.499802	12.5	179.99461	180
	4	22.999721	23.0	599.98601	600
	5	36.499641	36.5	1499.9713	1500
	6	52.999561	53.0	3149.9490	3150
p_+	2	4.999973	5.0	29.999707	30
	3	12.499926	12.5	179.99804	180
	4	22.999884	23.0	599.99430	600
	5	36.499842	36.5	1499.9877	1500
	6	52.999802	53.0	3149.9774	3150
d_-	3	10.499926	10.5	125.99836	126
	4	20.999884	21.0	503.99478	504
	5	34.499842	34.5	1349.9883	1350
	6	50.999802	51.0	2933.9782	2934
d_+	3	10.499973	10.5	125.99940	126
	4	20.999941	21.0	503.99739	504
	5	34.499912	34.5	1349.9936	1350
	6	50.999884	51.0	2933.9874	2934
f_-	4	17.999941	18.0	359.99779	360
	5	31.499912	31.5	1124.9941	1125
	6	47.999884	48.0	2609.9881	2610
f_+	4	17.999973	18.0	359.99899	360
	5	31.499949	31.5	1124.9966	1125
	6	47.999926	48.0	2609.9925	2610

電荷の増大とともに大きくなる。収縮の度合いが5%を超えるのは、 $3s_+$ でCe⁵⁸⁺、 $3p_-$ でBa⁵⁵⁺、 $3p_+$ でU⁹¹⁺である。図には出していないが、収縮の度合いが5%を超えるのは、 $1s_+$ でI⁵²⁺、 $2s_+$ でSb⁵⁰⁺、 $2p_-$ でPd⁴⁵⁺であり、 $3s_+$ 、 $3p_-$ と比較して小さな核荷電を持つ原子イオンとなる。

6.3 Fm原子

(i) 相対論的な計算でも非相対論的計算でもFmの $\langle r \rangle$ は対応するFm⁹⁹⁺の $\langle r \rangle$ より大きく、電子間反発の重要性が分かる。

(ii) Fm⁹⁹⁺と同じく、収縮の度合いは、 $j = 1/2$ つまり s_+ と p_- が他に比べてかなり大きい。Fm⁹⁹⁺との違いは、 s_+ 、 p_- では n が大きくなっても相対論的效果が大きいことである。

(iii) $j = 3/2$ 以降ではFm原子のスピンルの収縮の度合いはFm⁹⁹⁺に比べ小さくなる。 $4d_+$ 以降では相対論的效果

は減少し、 $\langle r \rangle_{\text{rel}}$ は $\langle r \rangle_{\text{nonrel}}$ より大きくなる。電子間反発相互作用の効果(遮蔽効果)が相対論的效果を上回り、スピノルを押し広げている。

(iv) Hg²⁺電子殻($5s^2 5p^6 5d^{10} 4f^{14}$)からの電子反発により、特にFmの $5f$ は非相対論の場合と比べてより大きく押し出されている。

7 おわりに

本論文では、水素原子Dirac方程式の厳密解の規格化密度関数の3D等値面表示を行った。スピノルの形状を表現する方法としては4成分の各成分を表示する方法[26,27]もある。

Table 6. Expectation values of r for $Z = 100$.

Labels	n	Fm ⁹⁹⁺ (exact)			Fm (Hartree-Fock)			
		$\langle r \rangle_{\text{rel}}$	$\langle r \rangle_{\text{nonrel}}$	Cont. (%) ^a	$\langle r \rangle_{\text{rel}}$ ^b	$\langle r \rangle_{\text{nonrel}}$ ^c	Cont. (%) ^a	$\langle r \rangle_{\text{rel-NHF}}$ ^d
s_+	1	0.0118	0.015	21.1	0.0120	0.0151	20.6	0.0120
	2	0.0468	0.060	22.1	0.0495	0.0630	21.5	0.0493
	3	0.1121	0.135	16.9	0.1293	0.1558	17.0	0.1291
	4	0.2076	0.240	13.5	0.2790	0.3265	14.5	0.2786
	5	0.3331	0.375	11.2	0.5716	0.6630	13.8	0.5708
	6	0.4886	0.540	9.5	1.2748	1.5426	17.4	1.2724
	7	0.6741	0.735	8.3	4.1333	4.9329	16.2	4.1226
p_-	2	0.0368	0.050	26.5	0.0396	0.0531	25.5	0.0395
	3	0.1021	0.125	18.3	0.1209	0.1476	18.1	0.1209
	4	0.1976	0.230	14.1	0.2761	0.3247	15.0	0.2761
	5	0.3231	0.365	11.5	0.5895	0.6871	14.2	0.5894
	6	0.4786	0.530	9.7	1.4085	1.7422	19.2	1.4102
p_+	2	0.0472	0.050	5.5	0.0509	0.0531	4.2	0.0509
	3	0.1174	0.125	6.1	0.1411	0.1476	4.4	0.1411
	4	0.2180	0.230	5.2	0.3136	0.3247	3.4	0.3136
	5	0.3488	0.365	4.4	0.6677	0.6871	2.8	0.6678
	6	0.5096	0.530	3.8	1.6989	1.7422	2.5	1.6994
d_-	3	0.0974	0.105	7.2	0.1213	0.1276	4.9	0.1213
	4	0.1980	0.210	5.7	0.3076	0.3182	3.3	0.3076
	5	0.3288	0.345	4.7	0.7329	0.7513	2.5	0.7330
d_+	3	0.1023	0.105	2.6	0.1271	0.1276	0.4	0.1271
	4	0.2040	0.210	2.8	0.3185	0.3182	-0.1	0.3185
	5	0.3361	0.345	2.6	0.7606	0.7513	-1.2	0.7607
f_-	4	0.1740	0.180	3.3	0.3017	0.2998	-0.6	0.3017
	5	0.3061	0.315	2.8	1.0751	1.0043	-7.0	1.0757
f_+	4	0.1773	0.180	1.5	0.3069	0.2998	-2.3	0.3069
	5	0.3098	0.315	1.6	1.1184	1.0043	-11.4	1.1192

^a Contraction ratio, i.e., $(\langle r \rangle_{\text{nonrel}} - \langle r \rangle_{\text{rel}}) / \langle r \rangle_{\text{nonrel}} \times 100$.^b Ref [23].^c Ref [24].^d Numerical Hartree-Fock. Ref [25]. Figure 17. Contraction ratio $(\langle r \rangle_{\text{nonrel}} - \langle r \rangle_{\text{rel}}) / \langle r \rangle_{\text{nonrel}} \times 100$ versus Z .

References

- [1] W. R. Johnson, "Atomic Structure Theory: Lectures on Atomic Physics", Springer, Berlin (2006).
- [2] H. A. Bethe, E. E. Salpeter, "Quantum Mechanics of One- and Two-Electron Atoms", Dover Publ. Inc., Mineola, NY (2008).
- [3] K. Suzuki, O. Kikuchi, "Denshi no Kido", Kyoritsu Shuppan, Tokyo (1984), in Japanese.
- [4] S. Tokita, *J. Comput. Chem. Jpn.*, **15**, A7 (2016). [[CrossRef](#)]
- [5] P. A. M. Dirac, Proc. R. Soc. Lon. Ser.-A 117, 610–624 (1928).
- [6] K. G. Dyall, K. Faegri, Jr., "Introduction to Relativistic Quantum Chemistry", Oxford Univ. Press, New York (2007).
- [7] W. Gordon, *Z. Phys.*, **48**, 11 (1928). [[CrossRef](#)]
- [8] C. G. Darwin, Proc. R. Soc. Lon. Ser.-A 118, 654–680 (1928).
- [9] F. D. Pidduck, *J. Lond. Math. Soc.*, **s1-4**, 163 (1929). [[CrossRef](#)]
- [10] J. Mawhin, A. Ronveaux, *Arch. Hist. Exact Sci.*, **64**, 429 (2010). [[CrossRef](#)]
- [11] R. P. Martínez-y-Romero, *Am. J. Phys.*, **68**, 1050 (2000). [[CrossRef](#)]
- [12] H. E. White, *Phys. Rev.*, **38**, 513 (1931). [[CrossRef](#)]
- [13] R. E. Powell, *J. Chem. Educ.*, **45**, 558 (1968). [[CrossRef](#)]
- [14] A. Szabo, *J. Chem. Educ.*, **46**, 678 (1969). [[CrossRef](#)]
- [15] I. P. Grant, "Relativistic Quantum Theory of Atoms and Molecules", Springer, New York (2007).
- [16] Wolfram Research, Inc., Mathematica, Version 10.3, Champaign, IL (2015).
- [17] <http://www.wolfram.com/cdf-player/>
- [18] L. Pauling, E. B. Wilson, Jr., "Introduction to Quantum Mechanics", Dover Publ. Inc., Mineola, NY (1985).
- [19] S. Yamamoto, H. Tatewaki, *Chem. Phys.*, **295**, 47 (2003). [[CrossRef](#)]
- [20] V. M. Burke, I. P. Grant, *Proc. Phys. Soc.*, **90**, 297 (1967). [[CrossRef](#)]
- [21] N. Takeda, Y. Hatano, S. Yamamoto, H. Tatewaki, *Comput. Theor. Chem.*, **1045**, 99 (2014). [[CrossRef](#)]
- [22] R. H. Garstang, D. F. Mayers, *Proc. Camb. Philos. Soc.*, **62**, 777 (1966). [[CrossRef](#)]
- [23] T. Koga, H. Tatewaki, O. Matsuoka, *J. Chem. Phys.*, **119**, 1279 (2003), See also http://www.nsc.nagoya-cu.ac.jp/~htatewak/uncntrct_rel_gtf.html. [[CrossRef](#)]
- [24] T. Koga, H. Tatewaki, T. Shimazaki, *Chem. Phys. Lett.*, **328**, 473 (2000), We have calculated $\langle r \rangle$ using the HF orbitals given at http://www.nsc.nagoya-cu.ac.jp/~htatewak/uncontracted_gtf.html. [[CrossRef](#)]
- [25] L. Visscher, K. G. Dyall, *At. Data Nucl. Data Tables*, **67**, 207 (1997), See also <http://www.few.vu.nl/~visscher/FiniteNuclei/FiniteNuclei.htm>. [[CrossRef](#)]
- [26] H. Moriyama, H. Tatewaki, S. Yamamoto, *J. Chem. Phys.*, **138**, 224310 (2013). [[Medline](#)] [[CrossRef](#)]
- [27] H. Tatewaki, S. Yamamoto, H. Moriyama, "Low-lying excited states of lanthanide diatomics studied by four-component relativistic configuration interaction methods", in: "Computational methods in lanthanide and actinide chemistry", M. Dolg (Ed.), 89–119, Wiley, UK (2015).
- [28] Supplement 1. 5g_density.and.Figures.zip.
- [29] Supplement 2. radial_density.pdf.
- [30] Supplement 3. Dirac.Hdens.plot.v0d.nb.

Visualization of the Exact Solution of Dirac Equation

Yasuyo HATANO ^{a*}, Shigeyoshi YAMAMOTO ^b, and Hiroshi TATEWAKI ^{c,d}

^a School of Information Sciences and Technology, Chukyo University, Toyota 470-0393, Japan

^b School of International Liberal Studies, Chukyo University, Nagoya 466-8666, Japan

^c Professor Emeritus of Nagoya-City University

^d Institute for Advanced Studies in Artificial Intelligence, Chukyo University, Toyota 470-0393, Japan

*e-mail: hatano@sist.chukyo-u.ac.jp

The exact solution of Dirac equation is schematically shown for the hydrogen atom. It is important to have images of the spinors to study the relativistic effects in molecules containing heavy metals such as lanthanoids. The s , p , d , and f spinors have characteristic shapes. The main purpose of this paper is to make it possible to view them all at once by presenting an *illustrated book* of their 3D density plots. We have also given the 3D density plots of the Schrödinger orbitals. One can easily observe that most of the nodes observed in the nonrelativistic orbitals vanish by comparing the spinors and the corresponding Schrödinger orbitals. We have calculated the mean value of $r(<r>)$ for $Z = 100$. It is well known that $<r>$ is reduced by the relativistic effects, however, we have found that their effects are not uniform. Their effects are largest for spinors of $j = 1/2$, i.e., $s_{1/2}$ and $p_{1/2}$. With this paper, we present *Mathematica* notebooks for plotting and computation, which would be useful also as teaching materials.

Keywords: Dirac equation, Exact solution, 3D density plot, Nodes, Contraction, Mathematica, Chemical education