

貴金属における相対論的効果

金が黄金色に見える理由

発表者：立津 慶幸

指導教員：眞榮平 孝裕

金属の性質を調べる際に電子の運動を考えることは重要である。原子番号の大きい原子に対する相対論の影響は次のように解釈される。内殻及び外殻の s 電子は原子核近傍に大きい確率振幅をもち、そこでは核ポテンシャルが深くなっているため、電子の速さは光速に近づいて相対論的効果を生じる。その結果として、非相対論に比べて、 s 電子のエネルギーはより低くなり、その波動関数は核の方に縮む。この相対論的収縮効果は f 電子や d 電子が感じる核ポテンシャルを遮蔽するように働くので、これらの電子のエネルギーは s 電子の場合とは逆に増加し、波動関数はより外側へ広がる傾向をもつ。このように、多電子原子における相対論的な収縮効果（直接効果）や遮蔽効果（間接効果）は非線形的な効果であって、摂動論では定性的にも正しく考慮に入れることのできない効果である。相対論的な収縮効果と遮蔽効果の適切な表現は、ディラックの相対論的一電子波動方程式に基づいて、すべての軌道の波動関数とポテンシャルをセルフコンシステント（自己無撞着）な方法により決定することによって可能である。

水素原子モデルのディラックのハミルトニアンは次の形で書ける。

$$H = \alpha \cdot \hat{p} + m\beta + V(r), \quad V(r) = -\frac{Ze^2}{4\pi r} = -\frac{Z\alpha}{r}, \quad \alpha \approx \frac{e^2}{4\pi} = \frac{1}{137} \quad (\text{微細構造定数})$$

Z は原子番号、 α, β は 4×4 の行列で表される。

次に、相対論的効果が、物質にどのように効くのか貴金属 (Cu, Ag, Au) の色の問題から考察する。これらの物質群を非相対論的量子力学で解いた場合、電子論の立場からは貴金属の色は周期律表の下段に行くに従って白色になるため、白色の Ag より下の Au は白色であるべきが、実際のところ黄金色である。つまり、金の黄金色を説明するには、相対論の効果を取り入れることが重要である。また、貴金属は 1 価金属であるが、これらのフェルミ面の形は単純 1 価金属の様にはならない。こうなる理由はフェルミ面近傍の d 電子が取りうるエネルギー値が原因である。

講演では、ディラック方程式と、Cu, Ag, Au に対する相対論効果について説明する。

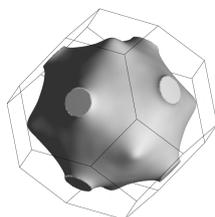


図 1: Au の Fermi surface

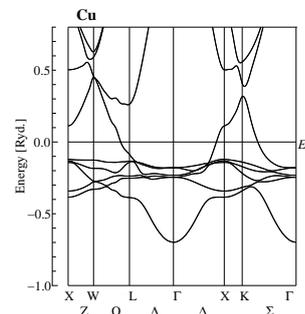


図 2: Cu のバンド