

スピン軌道相互作用を含む遷移双極子モーメントの計算

(慶大理工) 畑中 美穂・藪下 聡

【序】遷移双極子モーメントの計算には、座標演算子を用いる方法や、ハミルトニアンと座標演算子の交換子である速度演算子を用いる方法がある。これらの値は、正しい波動関数を用いて計算した時に等しい値を与えるため、両方の方法で数値を計算し比較することは計算精度の確認のために有用である。

重原子系などスピン軌道 (SO) 相互作用が顕著な系では、ハミルトニアンに SO 相互作用項を含める必要があり、その場合は、速度演算子による表式にも、SO 相互作用項と座標演算子の交換子を加える必要がある[1]。座標演算子や速度演算子はスピン依存性を持たないため、スピン保存演算子である。一方 SO 相互作用にもとづく補正項は、スピン依存演算子であるため、異なるスピン多重度を持つ配置間でも行列要素を持つ。このためスピン禁制遷移に対して、従来の配置混合による intensity borrowing とは異なった新たな解釈を与える。本研究では、この SO 相互作用による補正項を評価するプログラムを作成し、その影響について調べる。

【理論】遷移双極子モーメントは、非相対論的なシュレディンガー方程式のハミルトニアンに、光と電子の相互作用を加えるために、電子の運動量 \mathbf{p} を $\mathbf{p} - e\mathbf{A}$ と書き換え、これによって新たに加えられた極小電磁的相互作用項を摂動論的に取り扱うことで求められ、次式の数値演算子を用いて表される。また、これをハミルトニアンと座標演算子の交換関係で表現すると、通常座標演算子を用いた表式になる。

$$\left\langle \Psi_I \left| \sum_{j=1}^N \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_j} \right| \Psi_J \right\rangle = \left\langle \Psi_I \left| \left[\sum_{j=1}^N \mathbf{r}_j, H^{SF} \right] \right| \Psi_J \right\rangle = (E_J - E_I) \left\langle \Psi_I \left| \sum_{j=1}^N \mathbf{r}_j \right| \Psi_J \right\rangle \quad (1)$$

ハミルトニアンに SO 相互作用項が含まれる場合は、遷移双極子モーメントにもその効果の補正が必要となる。そこで、SO 相互作用項を以下のように表し、

$$H^{SO} = \sum_{j=1}^N \sum_{a=1}^{Atom} f(r_{ja}) \mathbf{l}_{ja} \cdot \mathbf{s}_j = \sum_{j=1}^N \sum_{a=1}^{Atom} f(r_{ja}) (\mathbf{r}_{ja} \times \mathbf{p}_j) \cdot \mathbf{s}_j \quad (2)$$

非相対論的なハミルトニアンから遷移双極子モーメントを導出した時と同様に、(2)式を含むハミルトニアンの電子の運動量 \mathbf{p} を $\mathbf{p} - e\mathbf{A}$ と書き換え、極小電磁的相互作用項を摂動論的に取り扱えば、遷移双極子モーメントとして、(3)式の最左辺のような、速度演算子に補正項を加えた式が導かれる。またこの補正項を速度演算子に加えた演算子は、SO 相互作用を含むハミルトニアンと座標演算子の交換子となっており、SO 相互作用を含む正しい固有関数を用いると、(3)式最右辺の座標演算子を用いた表記と等しくなる。座標演算子を用いた表記では、演算子に SO 相互作用による効果を含めた項はなく、SO 相互作用の寄与は波動関数のみが含むので、相対論的な影響を考える時でも、非相対論的計算を行う時と同じ座標演算子を用いることになる。

$$\left\langle \Psi_I \left| \sum_{j=1}^N \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_j} - i \sum_{j=1}^N \sum_{a=1}^{Atom} f(r_{ja}) [\mathbf{r}_{ja} \times \mathbf{s}_j] \right| \Psi_J \right\rangle = \left\langle \Psi_I \left| \left[\sum_{j=1}^N \mathbf{r}_j, H^{SF} + H^{SO} \right] \right| \Psi_J \right\rangle = (E_J - E_I) \left\langle \Psi_I \left| \sum_{j=1}^N \mathbf{r}_j \right| \Psi_J \right\rangle \quad (3)$$

また、配置関数の対称性に注目すると、空間軌道の対称性の積によって、どの成分の行列要素が値を持つか判断でき、スピン軌道の対称性の積によって、遷移双極子モーメントがどの方向成分を持つか判断することができる。例として、基底状態の配置と R_z の対称性を持つ配置を考えると、座標、速度演算子は、 z 方向に成分を有するのに対し、補正項は x 、 y 方向に成分を持つという特徴があることが分かる。

$$\left\langle \Phi_G \left| -i \sum_{j=1}^N \sum_{a=1}^{Atom} f(r_{ja}) [\mathbf{r}_{ja} \times \mathbf{s}_j] \right| \Phi_{EX_{R_z}} \right\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \langle \varphi_k | f(r)y | \varphi_a \rangle \mathbf{e}_x + \frac{1}{\sqrt{2}} \langle \varphi_k | f(r)x | \varphi_a \rangle \mathbf{e}_y \quad (4)$$

【計算方法】 I_2 の基底関数には、Christiansen 等の RECP と [4s,4p,2d,1f] を採用し、数値計算は COLUMBUS を用いて行った。SO 相互作用項としては、Christiansen 等の RECP による方法と、 $f(r_a) = Z_{a\text{eff}} / r_a^3$ の形式を取る半経験的方法を考えた。後者の有効核電荷 $Z_{a\text{eff}}$ は I 原子の SO 分裂エネルギーの実験値から決定した。

【結果】 I_2 の基底状態から、各励起状態への遷移双極子モーメントを計算し、補正項の寄与を調べた。まず、基底状態 $X^1\Sigma_g^+$ から $B^3\Pi_{0+u}$ への遷移について、スピン多重度の異なる配置を混合させない波動関数を用いて、補正項を計算すると、

$$\left\langle X^1\Sigma_g^+ \left| -i \sum_{j,a} f(r_{ja}) [\mathbf{r}_{ja} \times \mathbf{s}_j]_z \right| B^3\Pi_{0+u} \right\rangle = \frac{1}{2} \langle \pi_x | f(r_{ja})x_a | \sigma_u \rangle \quad (5)$$

となり、座標、速度演算子では値を持たないスピン禁制遷移に対しても、値を持つことが分かる。実際に、配置関数を徐々に増やして、 $X^1\Sigma_g^+$ から $B^3\Pi_{0+u}$ への遷移双極子モーメントを半経験的な方法によって計算した結果を表 1 に示す。配置の個数が 2 個の場合は、異なるスピン多重度の配置同士が混合しておらず、座標、速度演算子による値は 0 となっているが、補正項は値を持つことが確認できる。また、配置の個数が増える程、座標、速度演算子による寄与が大きくなることが読み取れる。なお、この状態への遷移双極子モーメントの実験値[2]は、1.0 ~ 1.3[Debye²]であり、補正項を加えることで実験値から差が生じてしまっている。他の分子への応用、大規模 CI 計算の結果については、当日示す。

表 1 配置関数の個数と補正項の遷移双極子モーメントへの寄与

配置の 個数	μ^2 (Debye ²)		
	座標演算子による値	速度演算子による値	補正項を加えた値
2	0	0	0.0431
10	1.601	1.311	0.8483
733	0.9327	1.042	0.6268
5609	0.72633	0.7113	0.3327

【文献】 [1] P. Hafner *et al.* *J. Phys. B*, **11**, 2975 (1978). [2] R. S. Mulliken, *J. Chem. Phys.* **55**, 288 (1971).