

## 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方法

(慶大院理工) 畑中 美穂・藪下 聡

【序】二つの量子準位間の光学遷移確率を与える遷移双極子モーメントは、座標演算子による表式(LF)と速度演算子による表式(VF)によって計算することができる。これらの量は、各状態の波動関数に Schrödinger 方程式の正確な固有関数を用いた時に等しい値を与えるため、両者の値を求め、比較することは、波動関数の精度の評価に有用である。

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

しかし、ハミルトニアンにスピン軌道(SO)相互作用項を加えた場合、LF、VFを導出すると、LFは、SO相互作用項を加えない場合と同じ表式を与えるのに対し、VFは、座標演算子とスピン角運動量演算子の外積を補正項として加える必要がある[1]。

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

そこで我々は、LFとVFの差が補正項に起因する場合を調べるために、補正項計算プログラムを量子化学計算パッケージCOLUMBUSに実装し、その効果について調べてきた。その結果、補正項の相対的重要性は、(a)スピン禁制遷移の場合に高くなること、(b)原子番号が大きくなるにつれて、小さくなることが分かった。(b)は、原子番号が大きくなる程、補正項の絶対値は大きくなるが、intensity borrowingの効果によって速度演算子の項も急激に大きくなるため、VFに対する補正項の寄与は相対的に小さくなったものと考えられる。以上から、SO相互作用に由来するVFの補正項は、特に軽原子系のスピン禁制遷移について大きな影響を及ぼすことが示唆された。

表1: ハロゲン二原子分子の基底状態  $X^1\Sigma_g^+$  からの遷移双極子モーメントのVFに対する補正項の寄与(%)

状態	Cl <sub>2</sub>	Br <sub>2</sub>	I <sub>2</sub>
$A^3\Pi_{1u}$	9.7	2.3	1.6
$B^3\Pi_{0+u}$	2.3	1.1	0.5
$C(B'')^1\Pi_{1u}$	0.0	0.2	0.6

しかし、ランタノイド三八ロゲン化物のf-f遷移の遷移双極子モーメントは、LFとVFの値に大きな差があり、定量的に計算できていないことが示唆されていた[2]。そこで本研究では、ランタノイド系における遷移双極子モーメントの計算方法を再考することとした。

【計算方法】本研究では、相対論的有效内殻ポテンシャル(RECP)法、モデル内殻ポテン

シャル (MCP) 法、全電子を考慮した非相対論的 HF 法を用いて、LF、VF の値の計算方法による違いについて調べた。ランタノイド三ハロゲン化物として PrI<sub>3</sub>、PrBr<sub>3</sub> を取り上げ、テスト計算には Pr<sup>3+</sup> を用いた。RECP 法による計算では、Pr には Cundari らのもの[3]を、ハロゲンには Christiansen らのもの[4]を用い、MCP 法による計算では、Sakai、Miyoshi らのもの[5]を用いた。SOC1 計算は COLUMBUS を用いて行った。

また、SO 相互作用項としては、 $Z_{Aeff} / r_A^3$  の形式を取る半経験的方法を考えた。有効核電荷  $Z_{Aeff}$  は各原子の SO 分裂エネルギーの実験値から決定した。

【結果】まず、Pr<sup>3+</sup> の 4f、5d 間の遷移双極子モーメントを RECP 法、MCP 法、全電子を考慮した非相対論的 HF 法によって計算した結果を以下に示す。

表 2 : Pr<sup>3+</sup> の <sup>3</sup>H<sub>4</sub>(4f<sup>2</sup>) から (4f<sup>1</sup>5d<sup>1</sup>) への励起エネルギー (eV) と遷移双極子モーメント (Debye<sup>2</sup>)

状態	計算方法	E*	LF	VF	VF+補正項	VF/LF
<sup>3</sup> H <sub>5</sub>	RECP 法	7.05	0.1950	2.033	2.037	10.4
	MCP 法	9.37	0.2186	0.2419	0.2421	1.11
	All-electron HF 法	10.96	0.2211	0.2228	0.2229	1.01
<sup>3</sup> G <sub>3</sub>	RECP 法	7.95	32.29	230.1	230.2	7.13
	MCP 法	9.15	21.10	28.16	28.17	1.33
	All-electron HF 法	10.84	21.34	20.88	20.88	0.98

\* E の実験値 [6] <sup>3</sup>H<sub>5</sub> : 8.09[eV]、<sup>3</sup>G<sub>3</sub> : 7.86[eV]

表 2 より、SO 相互作用項に由来する補正項は、ランタノイド系においては、VF の値にほとんど影響しないことが分かった。

また、RECP 法を用いた時は、LF と VF の差が大きいのに対し、MCP 法、全電子を考慮した HF 法を用いた時は、差が非常に小さくなった。RECP 法と、全電子 HF 法、MCP 法の大きな違いは、RECP 法で得られる分子軌道では、全電子 HF 法や MCP 法で得られる分子軌道より、内殻領域の節の個数が少ないという点である。このことから、内殻領域の節構造を全電子計算のものと同しくすれば、LF と VF の差は縮め得ることが分かった。

しかし、PrX<sub>3</sub> について Pr の 4f 軌道からの電子励起のみを考慮した SOC1 計算を行ったところ、MCP 法を用いた時でも、LF と VF の間に大きな差が生じ、ハロゲンからの電子励起も考慮した、より高精度な SOC1 計算によって遷移双極子モーメントを求める必要があることが示唆された。発表では、ユニタリー群を用いる方法 (GUGA) を用いた計算プログラムを作成し、より高精度な SOC1 計算によって LF、VF を計算した結果を報告する。

【参考文献】 [1] P. Hafner *et al.*, *J. Phys. B* **11**, 2975 (1978). [2] 森田将人, 修士論文 2000 年度慶應義塾大学理工学研究科 [3] T. R. Cundari *et al.*, *JCP* **98**, 5555 (1993). [4] (i)L. A. LaJohn *et al.*, *JCP* **87**, 2812 (1987). (ii)M. M. Hurley *et al.*, *JCP* **84**, 6840 (1986). [5] (i)Y. Sakai *et al.*, *J. Mol. Struct. (Theochem)* **451**, 143 (1998). (ii)E. Miyoshi *et al.*, *J. Mol. Struct. (Theochem)* **451**, 73 (1998). [6] J. Sugar, *J. Opt. Soc. Am.* **55**, 1058 (1965).