

【序】

ハロゲン二原子分子の光吸収スペクトルや、光解離における分岐比に関する理論研究は、古くから数多くなされてきており、最近ではスピン許容遷移だけでなくスピン禁制遷移についてもかなり定量的な計算が可能となっている[1]。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が、それらの計算値は、計算方法により大きく異なる、あるいは数値的に不安定であるという問題があった。特に、Kokh らは、寄与の小さい配置関数を打ち切った CI 法を用いて、遷移双極子モーメントが CI の次元に非常に敏感であること、このような CI 計算からは、滑らかなポテンシャル曲線が得られないため、非断熱遷移確率から見積もられる異方性パラメーターや光解離における分岐比が定量的に計算できないことを報告していた[2]。

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

“ LF ” “ VF ”

我々はこれまでに、スピン軌道相互作用に由来する VF の補正項の計算プログラムや、Graphical Unitary Group Approach (GUGA) を用いた高効率な遷移密度行列計算プログラムを開発し、ハロゲンやランタノイドなどを含む重原子系化合物の遷移双極子モーメントの LF、VF について、従来よりも高速かつ高精度に計算することを可能にしてきた[3]。そこで、本研究では、これらの方法を用いて、ハロゲン二原子分子の遷移双極子モーメントを従来よりも更に高精度に計算し、遷移双極子モーメントから得られる種々の物理量（光吸収スペクトルや光解離における分岐比等）をより定量的に求めることを目指す。

【計算方法】

本研究では、ハロゲン二原子分子の基底状態 ($^1\Sigma_g^+$) から A 状態 ($^3\Pi_{1u}$)、B 状態 ($^3\Pi_{0^+u}$)、C 状態 ($^1\Pi_{1u}$) への遷移双極子モーメントの LF、VF について比較した。計算方法には、相対論的有効内殻ポテンシャル (RECP) 法、全電子を考慮した非相対論的 HF 法の 2 種類を用いて分子軌道を決定した後、1,2 電子励起を考慮した多参照スピン軌道 (SO) CI 計算を COLUMBUS を用いて行った。RECP 法には、Christiansen らのもの[4]を、全電子を考慮した HF 法には、Sadlej らの基底関数[5]を用いた。また、全電子を考慮した HF 法では、SO

相互作用項に、 Z_{Aeff}/r_A^3 の形式を取る半経験的方法[6]を用い、有効核電荷 Z_{Aeff} は各原子のSO分裂エネルギー($^2P_{3/2}, ^2P_{1/2}$ のエネルギー差)の実験値から決定した。また、遷移双極子モーメントのLF、VFの計算には、COLUMBUSに実装したGUGAによる遷移密度行列計算プログラムを用いた。

【結果】

全電子を考慮したHF法を用いてCl₂の遷移双極子モーメントを計算した結果を以下に示す。

表1：Cl₂の $X^1\Sigma_g^+$ からの遷移双極子モーメントの比較 (Debye)

計算方法*	$A^3\Pi_{1u}$			$B^3\Pi_{0^+u}$			$C^1\Pi_{1u}$		
	LF	VF	VF/LF	LF	VF	VF/LF	LF	VF	VF/LF
FOCI(i)	0.018	0.013	0.7	0.064	0.072	1.1	0.328	0.270	0.8
FOCI(ii)	0.021	0.044	2.1	0.065	0.082	1.3	0.367	0.732	2.0
SDCI(i)	0.007	0.003	0.5	0.061	0.064	1.1	0.118	0.133	1.1
SDCI(ii)	0.020	0.031	1.5	0.062	0.069	1.1	0.321	0.498	1.5
Expt.[7]	0.014			0.077			0.356		

*FOCIは1電子励起のみ考慮したCI、SDCIは、2電子励起まで考慮したCI計算。

*CI(i)は $(\sigma_g\pi_u\pi_g\sigma_u)^{10}$ の状態平均SCFから、CI(ii)は $(\sigma_g^2\pi_u^4\pi_g^4\sigma_u^0)$ から分子軌道を決定した。

表1から、いずれの計算方法を用いた場合でも、平行遷移であるB状態への遷移双極子モーメントやVFとLFの比には、ほとんど差が生じないのに対し、垂直遷移であるC、A状態への遷移双極子モーメントは、 $(\sigma_g\pi_u\pi_g\sigma_u)^{10}$ の状態平均SCF法によって分子軌道を求め、2電子励起まで考慮したCI計算を行った場合(SDCI(i))に、特に過小評価されていることが分かる。本発表では、表1のように、計算方法によって遷移双極子モーメントの値(特に垂直遷移の場合)が敏感に変化する原因を解析する。また、それらの値からハロゲン二原子分子X₂(X = Cl, Br, I)の光吸収スペクトル、光解離における生成物のチャンネル分岐比を求めた結果について報告する。

【参考文献】

[1] Y. Asano *et al.*, JPCA **105**, 9873 (2001). [2] D. B. Kokh *et al.*, JCP **120**, 11549 (2004). [3] M. Hatanaka *et al.*, JPCA (in press). [4] (i)L. A. LaJohn *et al.*, JCP **87**, 2812 (1987). (ii)M. M. Hurley *et al.*, JCP **84**, 6840 (1986). [5] A. J. Sadlej, Theor. Chim. Acta. **81**, 339 (1992). [6] W. R. Wadt, Chem. Phys. Lett. **89**, 245 (1982). [7] (i) J. A. Coxon, in Molecular Spectroscopy, Vol. 1 (Chemical Society, London, 1973), p. 177. (ii) T. Ishikawa *et al.*, Chem. Phys. Lett. **159**, 594 (1989).