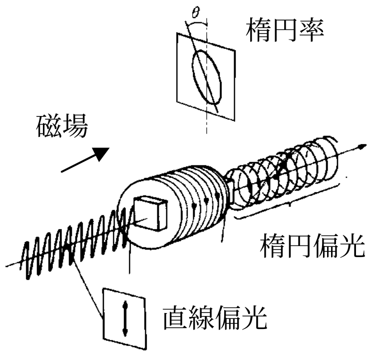
2P092

# 相対論的 Dirac 方程式による磁気円二色性スペクトルの理論的研究

（京大院工）○山本大輔、福田良一、中辻博

[序]

当研究室では以前より、磁場下での分子に対する相対論効果の重要性について研究を行ってきた。四成分系である Dirac 方程式、二成分系である Quasi-relativistic GIAO-GUHF 法による NMR 化学シフトの理論的計算によりその重要性を実証してきた。本研究では磁気的効果の一つである磁気円二色性（MCD）スペクトルに対する相対論効果に注目した。MCD スペクトルは外部磁場存在下における物質の右円偏光、左円偏光の吸光度の違いを測定するものである。MCD スペクトルは通常の吸収スペクトルより多くの情報を含むため、理論的に解析することが非常に重要である。




非相対論的な MCD スペクトルの理論は 1970 年代の Stephens らの研究により確立されている[1,2]。四成分を用いた相対論効果を含めた理論的研究はなされていない。本研究の目的は Stephens らの半古典的な定式化を四成分の相対論へ拡張することである。四成分の Dirac 方程式を用いることにより、MCD スペクトルにおける相対論効果の重要性を明らかにしたい。

[理論]

キラルではない分子の MCD スペクトルは、楕円率 $\theta$ の外部磁場 $H_z$ による一次の微分により表現される。

$$\left(\frac{\partial\theta}{\partial H_z}\right)_{H_z} = -N_a\frac{4\pi^2}{3hc}\left[\left(-\frac{1}{\hbar}\right)\left(\frac{\partial f(\omega_{ja},\omega)}{\partial\omega_{ja}}\right)_0 \mathcal{A}_z + f(\omega_{ja},\omega)\left(\mathcal{B}_z+\frac{\mathcal{C}_z}{kT}\right)\right] \qquad (1)$$

$k$ は Boltzmann 定数、$T$ は絶対温度である。これら $\mathcal{A}$、$\mathcal{B}$、$\mathcal{C}$ term が Faraday term と呼ばれるものである。本研究で(1)式における楕円率を Dirac 方程式より求める。

まず以下に示した波動関数より求めた遷移双極子モーメントをもとに楕円率を決定していく。

$$\hat{H}_{\mathrm{Dirac}}(H_z)\Psi^{SECI}_{j,\mathrm{Rel}}(H_z) = E_j(H_z)\Psi^{SECI}_{j,\mathrm{Rel}}(H_z) \qquad (2)$$

$$\theta = -N_a\frac{4\pi^3}{hc}f(\omega_{ja},\omega)\left\{\left|\left\langle\Psi^{SECI}_{j,\mathrm{Rel}}(H_z)\middle|\hat{\mathbf{m}}_-\middle|\Psi^{SECI}_{a,\mathrm{Rel}}(H_z)\right\rangle\right|^2-\left|\left\langle\Psi^{SECI}_{j,\mathrm{Rel}}(H_z)\middle|\hat{\mathbf{m}}_+\middle|\Psi^{SECI}_{a,\mathrm{Rel}}(H_z)\right\rangle\right|^2\right\} \qquad (3)$$

$$\omega_{ja} = E_j(H_z)-E_a(H_z) \qquad (4)$$

$N_a$ は状態 a の数を表し、$f(\omega_{ja},\omega)$ 関数はスペクトルの形を表現する関数、そして残りの部分は右円偏光、左円偏光それぞれの光に対する遷移双極子モーメントの二乗の差である。次に(3)式の楕円率に関して(1)式で求めたような磁場に一次の部分を選び出してくる。そのようにして求めたものが以下に示す相対論的 Faraday term である。

$$\mathcal{A}_z = \frac{3}{d_a}\sum_{j\leftarrow a}(E^{(1)}_j-E^{(1)}_a)\left\{\left|\left\langle\Psi^{SECI}_{j,\mathrm{Rel}}(0)\middle|\hat{\mathrm{m}}_-\middle|\Psi^{SECI}_{a,\mathrm{Rel}}(0)\right\rangle\right|^2-\left|\left\langle\Psi^{SECI}_{j,\mathrm{Rel}}(0)\middle|\hat{\mathrm{m}}_+\middle|\Psi^{SECI}_{a,\mathrm{Rel}}(0)\right\rangle\right|^2\right\} \qquad (5)$$

$$\mathcal{B}_z = \frac{3}{d_a}\sum_{j\leftarrow a}\Bigg\{\Bigg(\left\langle \frac{\partial \Psi^{SECI}_{j,\mathrm{Rel}}(H_z)}{\partial H_z}\middle|\hat{\mathrm{m}}_-\middle|\Psi^{SECI}_{a,\mathrm{Rel}}(H_z)\right\rangle + \left\langle \Psi^{SECI}_{j,\mathrm{Rel}}(H_z)\middle|\hat{\mathrm{m}}_-\middle|\frac{\partial \Psi^{SECI}_{a,\mathrm{Rel}}(H_z)}{\partial H_z}\right\rangle\Bigg)\left\langle \Psi^{SECI}_{a,\mathrm{Rel}}(H_z)\middle|\hat{\mathrm{m}}^*_-\middle|\Psi^{SECI}_{j,\mathrm{Rel}}(H_z)\right\rangle \tag{6}$$

$$+\left\langle \Psi^{SECI}_{j,\mathrm{Rel}}(H_z)\middle|\hat{\mathrm{m}}_-\middle|\Psi^{SECI}_{a,\mathrm{Rel}}(H_z)\right\rangle\Bigg(\left\langle \frac{\partial \Psi^{SECI}_{a,\mathrm{Rel}}(H_z)}{\partial H_z}\middle|\hat{\mathrm{m}}^*_-\middle|\Psi^{SECI}_{j,\mathrm{Rel}}(H_z)\right\rangle + \left\langle \Psi^{SECI}_{a,\mathrm{Rel}}(H_z)\middle|\hat{\mathrm{m}}^*_-\middle|\frac{\partial \Psi^{SECI}_{j,\mathrm{Rel}}(H_z)}{\partial H_z}\right\rangle\Bigg)$$

$$-\Bigg(\left\langle \frac{\partial \Psi^{SECI}_{j,\mathrm{Rel}}(H_z)}{\partial H_z}\middle|\hat{\mathrm{m}}_+\middle|\Psi^{SECI}_{a,\mathrm{Rel}}(H_z)\right\rangle + \left\langle \Psi^{SECI}_{j,\mathrm{Rel}}(H_z)\middle|\hat{\mathrm{m}}_+\middle|\frac{\partial \Psi^{SECI}_{a,\mathrm{Rel}}(H_z)}{\partial H_z}\right\rangle\Bigg)\left\langle \Psi^{SECI}_{a,\mathrm{Rel}}(H_z)\middle|\hat{\mathrm{m}}^*_+\middle|\Psi^{SECI}_{j,\mathrm{Rel}}(H_z)\right\rangle$$

$$-\left\langle \Psi^{SECI}_{j,\mathrm{Rel}}(H_z)\middle|\hat{\mathrm{m}}_+\middle|\Psi^{SECI}_{a,\mathrm{Rel}}(H_z)\right\rangle\Bigg(\left\langle \frac{\partial \Psi^{SECI}_{a,\mathrm{Rel}}(H_z)}{\partial H_z}\middle|\hat{\mathrm{m}}^*_+\middle|\Psi^{SECI}_{j,\mathrm{Rel}}(H_z)\right\rangle + \left\langle \Psi^{SECI}_{a,\mathrm{Rel}}(H_z)\middle|\hat{\mathrm{m}}^*_+\middle|\frac{\partial \Psi^{SECI}_{j,\mathrm{Rel}}(H_z)}{\partial H_z}\right\rangle\Bigg)\Bigg\}$$

$$\mathcal{C}_z = \frac{3}{d_a}\sum_{j\leftarrow a} E^{(1)}_a\left\{\left|\left\langle \Psi^{SECI}_{j,\mathrm{Rel}}(0)\middle|\hat{\mathrm{m}}_-\middle|\Psi^{SECI}_{a,\mathrm{Rel}}(0)\right\rangle\right|^2 - \left|\left\langle \Psi^{SECI}_{j,\mathrm{Rel}}(0)\middle|\hat{\mathrm{m}}_+\middle|\Psi^{SECI}_{a,\mathrm{Rel}}(0)\right\rangle\right|^2\right\} \tag{7}$$

$$\hat{\mathrm{m}}_\pm = \begin{pmatrix} \hat{m}_\pm & 0 \\ 0 & \hat{m}_\pm \end{pmatrix} \tag{8}$$

$$E^{(1)}_a = \frac{1}{2}\left\langle \Psi^{SECI}_{a,\mathrm{Rel}}(0)\middle|\begin{matrix} 0 & \mathrm{B}\cdot\{(\mathrm{r} - \mathrm{R}_{\mathrm{GO}})\times\sigma\} \\ \mathrm{B}\cdot\{(\mathrm{r} - \mathrm{R}_{\mathrm{GO}})\times\sigma\} & 0 \end{matrix}\middle|\Psi^{SECI}_{a,\mathrm{Rel}}(0)\right\rangle \tag{9}$$

$E^{(1)}_a$ は磁場に一次の摂動エネルギーである。各 term ともに四成分により表現されている。遷移双極子モーメントは対角成分であり、摂動エネルギーは非対角的で磁場により Large 成分と Small 成分が混じり合ってくる。(6)式より示された$\mathcal{B}$ term は磁場を含んだ波動関数により構成される遷移双極子モーメントである。通常は、磁場に一次の摂動で波動関数を Sum-Over-State 法により展開するのであるが、本研究においては有限摂動法を用いる。最後に各 term の等方平均をとることにより、Faraday term が求まる。

[結果]

Table1. 相対論、非相対論的計算による $H_2X$(X=O, Se)分子の励起エネルギー

| $H_2O$ | SECI energy(eV) | | $H_2Se$ | SECI energy(eV) | |
|---|---|---|---|---|---|
| | Nonrelativistic | Relativistic | | Nonrelativistic | Relativistic |
| $^3B_1$ | 9.11 | 9.08 | $^3A_2$ | 5.28 | 5.30 |
| | | 9.09 | | | 5.30 |
| | | 9.10 | | | 5.30 |
| $^1B_1$ | 10.12 | 10.10 | $^1A_2$ | 5.99 | 5.98 |
| $^3A_1$ | 11.09 | 11.07 | $^3B_1$ | 6.46 | 6.28 |
| | | 11.08 | | | 6.29 |
| | | 11.09 | | | 6.29 |
| $^3A_2$ | 11.12 | 11.10 | $^3B_2$ | 7.29 | 7.43 |
| | | 11.10 | | | 7.44 |
| | | 11.11 | | | 7.44 |

Table1 にて非相対論、相対論に基づいて計算した励起エネルギーを示す。計算条件は H[4s, 4p] O[4s, 3p, 1d] Se[6s, 6p, 2d]の基底関数による SECI 法である。重原子を含むにつれ励起エネルギーに対する相対論効果が重要なっているのがわかる。$H_2Se$ の場合相対論を含めることにより安定になる状態、不安定になる状態が存在する。これらの結果をもとに$\mathcal{A}$、$\mathcal{B}$、$\mathcal{C}$ term を決定する。

**References**


[1] P. J. Stephens, J. Chem. Phys. **52**, 3489 (1970)

[2] S. B. Piepho, and P. N. Schatz. *GROUP THEORY IN SPECTROSCOPY With Application to Magnetic Circular Dichroism* (A Wiley-Interscience Publication)