

1P15 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・岩松望・藪下聡

miho@sepia.chem.keio.ac.jp

【序】重原子などを含む、スピン軌道(SO)相互作用が顕著な系における遷移双極子モーメントを計算する場合、原子価電子のみを考慮する相対論的有効内殻ポテンシャル法が用いられている。遷移双極子モーメントには、座標演算子と速度演算子による2種類の表記方法があり、座標演算子を用いた場合、相対論的効果は波動関数にのみ含まれるのに対し、速度演算子を用いた場合には、演算子にも相対論的効果が含まれるため、演算子に相対論的補正項を加える必要がある。これまでの遷移双極子モーメントの計算に関する報告は、ほとんどが座標演算子による表式を用いた計算であり、速度演算子を用いた計算例は少ない。

本研究では、遷移双極子モーメントの速度演算子による表記に相対論的補正項を加え、SO相互作用が顕著な系での影響を調べる。

【理論】遷移演算子 U で表すと、状態 $|i\rangle$ から $|f\rangle$ への遷移確率は、以下のように表される。

$$a_{if} = \frac{1}{c} \left| \frac{k_{if}}{2\pi\hbar} \langle i|U|f\rangle \right|^2 \quad \text{ただし、} k_{if} = |E_i - E_f|/\hbar c$$

遷移演算子 U には、座標演算子と速度演算子を用いた2通りの表記法 $U(\mathbf{r}), U(\mathbf{p})$ がある。ここで、相対論的有効内殻ポテンシャル V^{ps} を含めた有効ハミルトニアンを H^{eff} と表すと、座標演算子及び速度演算子を用いた遷移演算子は、以下のように表すことができる。

$$\text{座標演算子による表記:} \quad U^{eff}(\mathbf{r}) \approx \frac{ie}{\hbar c} \mathbf{A}^{ed} [\mathbf{r}, H^{eff}]$$

$$\text{速度演算子による表記:} \quad U^{eff}(\mathbf{p}) \approx -e\mathbf{A}^{ed} \left(\frac{\mathbf{p}}{mc} - \frac{i}{\hbar c} [\mathbf{r}, V^{ps}] \right)$$

ここで、座標演算子を用いた表記では、演算子に相対論的効果を含めた項はなく、相対論的寄与は波動関数のみが与えるので、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演算子を用いることができる。これに対し、速度演算子を用いた表記では、波動関数だけでなく、第二項のような相対論的効果による演算子も含める必要がある。これまで、速度演算子を用いて遷移双極子モーメントを計算した例はほとんどなかったが、本研究では、速度演算子による遷移双極子モーメントの第二項を計算するプログラムを作成し、SO相互作用が顕著な系での遷移双極子モーメントの計算において、SO相互作用による項がどのような影響を及ぼすかを調べる。