

量子系における状態遷移理論とボルン・オッペンハイマー断熱近似

II BO 近似と通常ラマン散乱強度

森 和 英*

(2000年1月14日受付, 2000年1月21日改訂)

The Quantum Transition Moment Theory and Born-Oppenheimer Adiabatic Approximation

II. Ordinary Raman Scattering Intensity

KAZUhide MORI*

Synopsis: The theory of ordinary Raman scattering intensity is reconsidered so as to improve its accuracy and extend its validity for exact solution of molecular hamiltonian to the Born-Oppenheimer (BO) adiabatic approximate state functions. The relationship between the length and velocity expressions of the Raman intensity is discussed by considering the non-adiabatic correction on the BO state functions and their corresponding eigen values.

1. は じ め に

分子の固有状態として, 始状態 I から終状態 F への遷移に対応するラマン散乱強度は, 理論的には電磁場と分子の相互作用 (ここでは, AP 項について扱う。) を摂動と考え, 時間に依存した二次の摂動論を用いて議論される。特に, 一般の自由分子に対しては入射光の波長が分子の大きさよりはるかに長いという仮定の下で, 次式を評価する事によって見積られる¹⁾。

$$I_{FI} = \frac{2^3 \pi}{3^2 C^4} I_0(\omega_k) \cdot (\omega_k / \omega_k)^2 \cdot \sum_{\rho\sigma} |(\Omega_{\rho\sigma})_{FI}|^2 \quad (1.0)$$

$$(\Omega_{\rho\sigma})_{FI} = \sum_R \left[\frac{(\vec{T}_{FR})_\rho \cdot (\vec{T}_{RI})_\sigma}{E_R - E_I - \hbar\omega_k} + \frac{(\vec{T}_{FR})_\sigma \cdot (\vec{T}_{RI})_\rho}{E_R - E_F + \hbar\omega_k} \right] \quad (1.1)$$

ここで, $I_0(\omega_k)$ は入射励起光 (角振動数 ω_k) の強度, $\Omega_{\rho\sigma}$ は散乱テンソル Ω の $\rho\sigma$ 成分,

* 情報科学センター

Center for Information Science

早稲田計算科学コンソーシアム

Waseda Computational Science Consortium

E-mail address: ur6k-mr@asahi-net.or.jp

R は種々の中間状態を意味する。また ω_k は散乱光の角振動数であり E_I, E_F, E_R はそれぞれ始状態, 終状態, および中間状態での分子系のエネルギー固有値を意味する。さらに (1.1) 式中の $\vec{T}_{FR}, \vec{T}_{RI}$ は分子の固有状態間の遷移モーメントに関係する行列要素であり, 次式で定義される。

$$\vec{T}^{(V)} = \langle F | \sum_k \frac{e_k}{m_k} \hat{p}_k | I \rangle \quad (1.2)$$

これを \vec{T} の Velocity form と呼ぶ。

ここで e_k, m_k, \hat{p}_k は分子系に含まれる k 番目の荷電粒子の電荷, 質量, および運動量演算子である。

通常の理論計算では, (1.2) 式の \vec{T} の表示中に含まれる微分演算子 \hat{p}_k の取り扱いを簡単化するため, \hat{p}_k を分子系のハミルトニアン \hat{H} と粒子の座標 r_k の交換関係 ($\hat{p}_k = (i/\hbar)m_k[\hat{H}, r_k]$) で置き直した次式を用いることが多い¹⁾。

$$\vec{T}^{(L)} = \frac{E_F - E_I}{\hbar} \cdot i \cdot \langle F | \vec{M} | I \rangle \quad (1.3)$$

これを \vec{T} の Length form と呼ぶ。

ここで, \vec{M} は双極子モーメント演算子で, 電子による項 \vec{M}_e と核による項 \vec{M}_N の和として次式で定義される。

$$\vec{M} = \vec{M}_e + \vec{M}_N, \quad \vec{M}_e = - \sum_{\mu} r_{\mu}, \quad \vec{M}_N = \sum_a Z_a \vec{R}_a \quad (1.4)$$

(1.3) 式中の $\langle F | \vec{M} | I \rangle$ は遷移モーメントと呼ばれている。

本論文では遷移モーメントを広義の意味で解釈し, 振動数因子を含めた形 (1.3) 式および (1.2) 式で表される \vec{T} にこの呼名を用いる事にする。(以下の本文中に現われる“遷移モーメント”は \vec{T} を指すものとする。)

なお, 一般に分子系の固有状態を正確に解くのは極めて困難であるため, \vec{T} は始状態, 終状態, (または中間状態) として様々の近似解を用いて, 対応理論的に評価される。

(1.3) 式を用いる事によって (1.1) 式は次のように書き直す事ができる。

$$(\alpha_{p\sigma})_{FI} = (\omega_k \omega_{k'}) \cdot (\alpha_{p\sigma})_{FI} \quad (1.5)$$

$$(\alpha_{p\sigma})_{FI} = \sum_R^{\neq I, F} \left[\frac{\langle F | \vec{M}_p | R \rangle \cdot \langle R | \vec{M}_\sigma | I \rangle}{E_R - E_I - \hbar \omega_k} + \frac{\langle F | \vec{M}_\sigma | R \rangle \cdot \langle R | \vec{M}_p | I \rangle}{E_R - E_F + \hbar \omega_k} \right] \quad (1.6)$$

$(\alpha_{p\sigma})_{FI}$ は Kramers-Heisenberg-Dirac (K-H-D) の分散式と呼ばれるものである²⁾。ここで, (1.6) 式の導出過程において入射光と散乱光のエネルギーの関係式 $\hbar \omega_k = \hbar \omega_{k'} + E_F - E_I$ を用いている。

ラマン散乱強度に関する従来の理論的取り扱い、ここで得られた K-H-D の分散式に基づいて行われており、大別して次の 2 通りの方法が試みられている。

一つは対応理論的な分子の状態関数として Crude-adiabatic 近似に Herzberg-Teller 展開による振電相互作用を取り込んだ状態関数を採用した方法でありパイブロニック展開法と呼ばれている³¹⁾。

他の一つは Placzek によって提出されたもので(1.6)式のエネルギー分母を電子エネルギー差で近似する事によって K-H-D 分散テンソルは電子的分極率を始状態と終状態の核振動波動関数ではさんだ形で計算でき、分極率法と呼ばれている。これは古典電磁気学から予想されたラマン散乱強度の理論的評価式に対応したものとなっている⁴⁾。

一方、(1.2)式の Velocity form と(1.3)式の Length form が分子系の正しい状態関数 $|I\rangle$, $|F\rangle$ に対してのみ、その同値性が保証される事に着目すると、近似状態関数を用いた対応理論的な遷移モーメントの値は Velocity form と Length form で、その同値性はもはや成立していない事が予想される。

以上の事から、本研究では、以下の 2 つの項目に着目し、(1.1)式で与えられる Ω の具体的な表式の導出を行う。

1) 分子系の状態関数の近似法について

Born-Oppenheimer の断熱近似を採用し、これを保持した形式で Ω の近似的評価式を導出する。

2) \dot{T} の表式について

前で述べたように近似状態関数に対しては \dot{T} の表式(1.2)式と(1.3)式と同値性は成立していないため、この 2 種類の表式について、それぞれに対応する Ω の評価式 $\Omega^{(L)}$, $\Omega^{(V)}$ を提出しその相違点について議論する。

項目 1) に関しては、現在の計算機的能力を考慮した時、現実の分子への適用が可能な限界は 4, 5 原子分子程度までであろう。そのため具体的な数値計算では、この近似のレベルを下げる事が余儀なくされる。しかしながら、これは対象とする分子の大きさによってその取り扱いは変わってくると思われるので本報告では言及しない。(近似法としては、たとえば、Born-Oppenheimer 状態関数の代りにパイブロニック展開法で用いられているような Crude-adiabatic 近似に Herzberg-Teller 展開による振電相互作用を取り込んだ状態関数を用いる方法や、評価式を基準座標で展開し、その低次の項のみを考慮する方法が考えられる。)

項目 2) に関しては、 \dot{T} として(1.3)式の Length form を用いた Ω の表式は明らかに K-H-D の分散式を用いた Ω の表式(1.5)と一致する。また、 \dot{T} として(1.2)式の Velocity form を用いた場合については 3 節で議論するが、後に示す様にこれは外場に含まれる非断熱項を取り込

む事に対応している。

なお、本研究では入射光のエネルギー領域は分子の共鳴領域からはずれたものを仮定しており、共鳴ラマンに対する取り扱いの対象外とする。

2. Length form に基づく散乱テンソルの定式化

始状態と終状態が縮退のない基底電子状態 g である時、BO 法から得られた波動関数 $|\Psi_{gv}\rangle$, $|\Psi_{gv'}\rangle$, $|\Psi_{ru}\rangle$, エネルギー固有値 E_{gv} , $E_{gv'}$, E_{ru} を真の波動関数および固有値に対応させると、

$$\begin{aligned} |I\rangle &\rightarrow |\Psi_{gv}\rangle (\equiv |g\rangle |gv\rangle), E_I \rightarrow E_{gv} \\ |F\rangle &\rightarrow |\Psi_{gv'}\rangle (\equiv |g\rangle |gv'\rangle), E_F \rightarrow E_{gv'} \\ |R\rangle &\rightarrow |\Psi_{ru}\rangle (\equiv |r\rangle |ru\rangle), E_R \rightarrow E_{ru} \end{aligned} \quad (2.1)$$

ここで、 $|g\rangle$, $|r\rangle$ は断熱分離された電子系の波動関数であり、核座標をパラメータとして含んでいる。また、 $|gv\rangle$, $|ru\rangle$ は核振動に関する波動関数であり、そのポテンシャル場は各電子状態 $|g\rangle$, $|r\rangle$ の固有値 $\varepsilon_g(R)$, $\varepsilon_r(R)$ が対応している。 \hat{T} として Length form を採用した場合は K-H-D の分散式を評価する事に他ならないから、(2.1) を (1.6) 式に適応し、K-H-D の分散式を、次の様に書き下す。

$$\begin{aligned} (\alpha_{\rho\sigma})_{FI} = & \langle gv' | \sum_{ru} \left[\frac{\langle g | (\hat{M})_{\rho} | r \rangle \langle ru | \langle r | (\hat{M})_{\sigma} | g \rangle}{E_{ru} - E_{gv} - \hbar\omega_k} \right. \\ & \left. + \frac{\langle g | (\hat{M})_{\sigma} | r \rangle \langle ru | \langle r | (\hat{M})_{\rho} | g \rangle}{E_{ru} - E_{gv'} + \hbar\omega_k} \right] | gv \rangle \end{aligned} \quad (2.2)$$

分子系の状態関数に関して BO 法を用い (2.2) 式を直接評価することは現在の大型計算機をもってしてもかなり小さな分子に限定される。(その大きさに関する考え方には個人差があると思われるが、我々は、理論的に信頼できる計算が実行可能な大きさは 3 原子分子程度までであるという見解をもっている。)

そこで (2.2) 式を以下に示す手順で変形し理論的に評価し易い表式に書き直す。(後で解るように、これは Ω の物理的な解釈においても有用である。)

まず、(2.2) 式中の中間状態に関する和を、 $r=g$ に関する部分と $r \neq g$ に関する部分に分けて、前者を $\Pi^{(L)}$ 項、後者を $\Delta^{(L)}$ 項と置けば、

(肩の (L) は Length form を意味する。)

$$\Pi^{(L)} = \sum_{u \neq r, v'} \left[\frac{\langle gv' | \hat{D}_{\rho} | gu \rangle \langle gu | \hat{D}_{\sigma} | gv \rangle}{E_{gu} - E_{gv} - \hbar\omega_k} + \frac{\langle gv' | \hat{D}_{\sigma} | gu \rangle \langle gu | \hat{D}_{\rho} | gv \rangle}{E_{gu} - E_{gv'} + \hbar\omega_k} \right] \quad (2.3)$$

ここで、 \hat{D} は基底電子状態における分子の双極子モーメントを意味する。

$$\begin{aligned} \Delta^{(L)} = & \langle gv' | \sum_{ru}^{\neq g} \left[\frac{\langle g | (\vec{M})_\rho | r \rangle \langle ru | \langle r | (\vec{M})_\sigma | g \rangle}{E_{ru} - E_{gv} - \hbar\omega_k} \right. \\ & \left. + \frac{\langle g | (\vec{M})_\sigma | r \rangle \langle ru | \langle r | (\vec{M})_\rho | g \rangle}{E_{ru} - E_{gv} + \hbar\omega_k} \right] | gv \rangle \end{aligned} \quad (2.4)$$

今, $\sum_u |ru\rangle\langle ru|$ は完全系をなし, 各波動関数 $|ru\rangle$ は BO 法に基づけば, ポテンシャルとして $\varepsilon_r(R)$ を持つ次の演算子 \hat{F}_r の固有関数であるから,

$$\hat{F}_r = \hat{T}_R + \varepsilon_r(R), \quad \hat{F}_r |ru\rangle = E_{ru} |ru\rangle \quad (2.5)$$

ここで, \hat{T}_R は分子に含まれる核の運動エネルギー演算子を意味する。

これを用いて (2.4) 式は次のように書き直せる。

$$\begin{aligned} \Delta^{(L)} = & \langle gv' | \sum_r^{\neq g} \left[\langle g | (\vec{M})_\rho | r \rangle \{ \hat{F}_r - E_{gv} - \hbar\omega_k \}^{-1} \langle r | (\vec{M})_\sigma | g \rangle \right. \\ & \left. + \langle g | (\vec{M})_\sigma | r \rangle \{ \hat{F}_r - E_{gv} + \hbar\omega_k \}^{-1} \langle r | (\vec{M})_\rho | g \rangle \right] | gv \rangle \end{aligned} \quad (2.6)$$

ここで, 次の変形を行う。

$$\{ \hat{F}_r - E_{gv} - \hbar\omega_k \}^{-1} = \{ (\varepsilon_r - \varepsilon_g - \hbar\omega_k) + (\hat{F}_g - E_{gv}) \}^{-1} \quad (2.7)$$

および

$$\{ \hat{F}_r - E_{gv} + \hbar\omega_k \}^{-1} = \{ (\varepsilon_r - \varepsilon_g + \hbar\omega_k) + (\hat{F}_g - E_{gv}) \}^{-1}$$

さらに, 恒等式 $(A+B)^{-1} \equiv A^{-1} - (A+B)^{-1}BA^{-1} \equiv A^{-1} - A^{-1}BA^{-1} + A^{-1}B(A+B)^{-1}BA^{-1}$ を用いれば, (2.6) 式は次のように整理される。

$$\Delta^{(L)} = \Delta_0 + \Delta_1 + \Delta_2 \quad (2.8)$$

$$\Delta_0 = \langle gv' | \sum_r^{\neq g} \left[\frac{\langle g | (\vec{M})_\rho | r \rangle \langle r | (\vec{M})_\sigma | g \rangle}{\varepsilon_r - \varepsilon_g - \hbar\omega_k} + \frac{\langle g | (\vec{M})_\sigma | r \rangle \langle r | (\vec{M})_\rho | g \rangle}{\varepsilon_r - \varepsilon_g + \hbar\omega_k} \right] | gv \rangle \quad (2.8a)$$

$$\begin{aligned} \Delta_1 = & \langle gv' | \sum_{ru}^{\neq g} \left[\frac{\langle g | (\vec{M})_\rho | r \rangle}{\varepsilon_r - \varepsilon_g - \hbar\omega_k} | gu \rangle \{ E_{gu} - E_{gv} \} \langle gu | \frac{\langle r | (\vec{M})_\sigma | g \rangle}{\varepsilon_r - \varepsilon_g - \hbar\omega_k} \right. \\ & \left. + \frac{\langle g | (\vec{M})_\sigma | r \rangle}{\varepsilon_r - \varepsilon_g + \hbar\omega_k} | gu \rangle \{ E_{gu} - E_{gv} \} \langle gu | \frac{\langle r | (\vec{M})_\rho | g \rangle}{\varepsilon_r - \varepsilon_g + \hbar\omega_k} \right] | gv \rangle \end{aligned} \quad (2.8b)$$

$$\begin{aligned} \Delta_2 = & \langle gv' | \sum_r^{\neq g} \left[\frac{\langle g | (\vec{M})_\rho | r \rangle}{\varepsilon_r - \varepsilon_g - \hbar\omega_k} \{ \hat{F}_g - E_{gv} \} \{ \hat{F}_r - E_{gv} - \hbar\omega_k \}^{-1} \{ \hat{F}_g - E_{gv} \} \frac{\langle r | (\vec{M})_\sigma | g \rangle}{\varepsilon_r - \varepsilon_g - \hbar\omega_k} \right. \\ & \left. + \frac{\langle g | (\vec{M})_\sigma | r \rangle}{\varepsilon_r - \varepsilon_g + \hbar\omega_k} \{ \hat{F}_g - E_{gv} \} \{ \hat{F}_r - E_{gv} + \hbar\omega_k \}^{-1} \{ \hat{F}_g - E_{gv} \} \frac{\langle r | (\vec{M})_\rho | g \rangle}{\varepsilon_r - \varepsilon_g + \hbar\omega_k} \right] | gv \rangle \end{aligned} \quad (2.8c)$$

まず, Δ_0 項については, 電子的分極率テンソル $(\alpha^e)_{\rho\sigma}$ を用いれば, これは次のように書き直せる。

$$\Delta_0 = \langle gv' | (\alpha^e)_{\rho\sigma} | gv \rangle \quad (2.9)$$

ここで,

$$(\alpha^e)_{\rho\sigma} = \sum_r^{\neq g} \left[\frac{\langle g | (\dot{M})_\rho | r \rangle \langle r | (\dot{M})_\sigma | g \rangle}{\varepsilon_r - \varepsilon_g - \hbar\omega_k} + \frac{\langle g | (\dot{M})_\rho | r \rangle \langle r | (\dot{M})_\sigma | g \rangle}{\varepsilon_r - \varepsilon_g + \hbar\omega_k} \right] \quad (2.10)$$

また, Δ_1 項は \hat{F}_g と, 交換関係 $[A, B] = AB - BA$ を用いて中括弧内に, 振動の波動関数を含まない表式に直す事ができる。

$$\Delta_1 = \langle gv' | \sum_r^{\neq g} \left[\frac{\langle g | (\dot{M})_\rho | r \rangle}{\varepsilon_r - \varepsilon_g - \hbar\omega_k} \left[\hat{T}_R, \frac{\langle r | (\dot{M})_\sigma | g \rangle}{\varepsilon_r - \varepsilon_g - \hbar\omega_k} \right] - \left[\hat{T}_R, \frac{\langle g | (\dot{M})_\sigma | r \rangle}{\varepsilon_r - \varepsilon_g + \hbar\omega_k} \right] \frac{\langle r | (\dot{M})_\rho | g \rangle}{\varepsilon_r - \varepsilon_g + \hbar\omega_k} \right] | gv \rangle \quad (2.11)$$

ここで, 次の関係式を用いた。

$$\left[\hat{F}_g, \frac{\langle r | (\dot{M})_\sigma | g \rangle}{\varepsilon_r - \varepsilon_g \pm \hbar\omega_k} \right] = \left[\hat{T}_R, \frac{\langle r | (\dot{M})_\sigma | g \rangle}{\varepsilon_r - \varepsilon_g \pm \hbar\omega_k} \right]$$

さらに, 入射励起光のエネルギー $\hbar\omega_k$ が比較的小さく, (2.4)式中で有効な振動エネルギー $E_{gu} - E_{gv}$ に比べて電子エネルギー差が大きい場合, すなわち $\varepsilon_r - \varepsilon_g \pm \hbar\omega_k \gg E_{gu} - E_{gv}$ (u は有効な振動状態を指す。) が成立する時, (2.8)式中の第3項 Δ_2 は十分小さいと考えられ無視できる。

すなわち, $\Delta^{(L)}$ を次式で近似する。

$$\Delta^{(L)} \doteq \Delta_0 + \Delta_1 \quad (2.12)$$

ここで Δ_1 項を無視すると $\Delta^{(L)}$ は Δ_0 で近似される事になり, これは Placzek らによって導出されたものと同一なものとなり, 古典電磁気論より予想されたラマン散乱強度の算出法に対応しており, 分極率法と呼ばれている。よって, Δ_1 項は分極率法もしくは Placzek により求められた表式の補正項と見なされ, (2.12)式は Placzek らの表式の改良式となっている。

なお, Δ_1 の表式として (2.8b) 式を用いるか (2.11) 式を用いるかは, 具体的な数値計算の仕方によって, その有用性が異なってくると思われるので, 将来この表式を用いた実際の分子系への適用計算を行う時点であらためて議論することにする。

以上の近似的取り扱いを含む計算結果から, 我々は (1.1) 式で定義された散乱テンソルの Length form での近似式として次の表式を提案する。

$$(\Omega_{\rho\sigma})_{FI}^{(L)} \doteq (\omega_k \omega_f) \cdot \{ \Pi^{(L)} + \Delta_0 + \Delta_1 \} \quad (2.13)$$

なお, 入射光のエネルギー $\hbar\omega_k$ が電子的な共鳴領域に近づいた時, 上述の近似は, 有効性

を失う。よって、共鳴ラマン散乱強度に関しては、(2.13)式は適用対象ではない事を強調しておく。

3. Velocity form に基づく散乱テンソルの定式化

Born-Oppenheimer 波動関数を用いた遷移モーメントの Velocity form での表式は次式で与えられる。

$$\vec{T}_{fi}^{(V)} = \begin{cases} (i/\hbar) (E_{iv'} - E_{iv}) \langle iv' | \vec{M}_N | iv \rangle & \{f=i\} \\ (i/\hbar) \langle fv' | (\epsilon_f - \epsilon_i) \langle f | \dot{M}_e | i \rangle | iv \rangle + \langle fv' | \langle f | \hat{p}_N | i \rangle | iv \rangle & \{f \neq i\} \end{cases} \quad (3.1)$$

ここで、

$$\hat{P}_N = \sum_a (Z_a/M_a) \hat{P}_a \quad (3.2)$$

と置いた。

なお、(3.1)式は形の上では Length form を含んでいるが、BO 近似の枠内で Velocity form と同値であるので、我々はこれを遷移モーメントの Velocity form と呼ぶ事にする。

遷移モーメントの評価式として(3.1)式を用いた場合(1.1)式で定義された散乱テンソルの Velocity form $(\Omega_{\rho\sigma})_{fi}^{(V)}$ は次式のように4項の和として書き下せる。

$$(\Omega_{\rho\sigma})_{fi}^{(V)} = \omega_k \omega_k \Pi^{(V)} + \Delta^{(V)} + \Phi^{(V)} + \Theta^{(V)} \quad (3.3)$$

第1項 $\Pi^{(V)}$ は中間状態の電子状態が基底状態に一致する部分であり次式で与えられる。

$$\Pi^{(V)} = \sum_u^{\neq f, i} \left[\frac{\langle gv' | (\dot{M}_N)_\rho | gu \rangle \langle gu | (\dot{M}_N)_\sigma | gv \rangle}{E_{gu} - E_{gv'} - \hbar\omega_k} + \frac{\langle gv' | (\dot{M}_N)_\sigma | gu \rangle \langle gu | (\dot{M}_N)_\rho | gv \rangle}{E_{gu} - E_{gv'} + \hbar\omega_k} \right] \quad (3.4)$$

Length form での対応する項 $\Pi^{(L)}$ (2.3)式との相違点は $\Pi^{(L)}$ 中の双極子演算子 \vec{D} が核のみによる \vec{M}_N に置き換わっている事である。

次に、 $\Delta^{(V)}$ 、 $\Phi^{(V)}$ 、 $\Theta^{(V)}$ 項に関してはそれぞれ以下のように与えられる。

$$\begin{aligned} \Delta^{(V)} &= \frac{1}{\hbar^2} \langle gv' | \sum_{ru}^{\neq g} \left[\frac{(\epsilon_r - \epsilon_g) \langle g | (\vec{M})_\rho | r \rangle \langle ru \rangle \langle ru | \langle r | (\vec{M})_\sigma | g \rangle (\epsilon_r - \epsilon_g)}{E_{ru} - E_{gv'} - \hbar\omega_k} \right. \\ &\quad \left. + \frac{(\epsilon_r - \epsilon_g) \langle g | (\vec{M})_\rho | r \rangle \langle ru \rangle \langle r | (\vec{M})_\sigma | g \rangle (\epsilon_r - \epsilon_g)}{E_{ru} - E_{gv'} + \hbar\omega_k} \right] | gv \rangle \\ \Phi^{(V)} &= \frac{i}{\hbar} \langle gv' | \sum_{ru}^{\neq g} \end{aligned} \quad (3.5)$$

$$\begin{aligned}
 & \times \left[\frac{(\varepsilon_r - \varepsilon_g) \langle g | (\dot{M})_\rho | r \rangle \langle ru | \langle r | (\hat{P}_N)_\sigma g \rangle + \langle g | (\hat{P}_N)_\rho r \rangle \langle ru | \langle r | (\dot{M})_\sigma | g \rangle (\varepsilon_r - \varepsilon_g)}{E_{ru} - E_{gv} - \hbar\omega_k} \right. \\
 & + \left. \frac{(\varepsilon_r - \varepsilon_g) \langle g | (\dot{M})_\sigma | r \rangle \langle ru | \langle r | (\hat{P}_N)_\rho g \rangle + \langle g | (\hat{P}_N)_\sigma r \rangle \langle ru | \langle r | (\dot{M})_\rho | g \rangle (\varepsilon_r - \varepsilon_g)}{E_{ru} - E_{gv} + \hbar\omega_k} \right] \\
 & \times |gv\rangle
 \end{aligned} \tag{3.6}$$

$$\Theta^{(V)} = \langle gv' | \sum_{ru}^{\neq g} \left[\frac{\langle g | (\hat{P}_N)_\rho r \rangle \langle ru | \langle r | (\hat{P}_N)_\sigma | g \rangle}{E_{ru} - E_{gv} - \hbar\omega_k} + \frac{\langle g | (\hat{P}_N)_\sigma r \rangle \langle ru | \langle r | (\hat{P}_N)_\rho | g \rangle}{E_{ru} - E_{gv} + \hbar\omega_k} \right] |gv\rangle \tag{3.7}$$

まず, $\Delta^{(V)}$ 項について前節と同様の展開を行い, 次式で近似する。

$$\Delta^{(V)} \doteq \Delta_0^{(V)} + \Delta_1^{(V)} \tag{3.8}$$

第一項 $\Delta_0^{(V)}$ に関しては, 簡単な変形から前節で定義された Δ_0 を用いて次の様に求まる。

$$\Delta_0^{(V)} = \omega_k^2 \cdot \Delta_0 \tag{3.8a}$$

$\Delta_1^{(V)}$ に関しても, 前節で定義した Δ_1 を用いて次のように表せる。

$$\Delta_1^{(V)} = \omega_k^2 \cdot \Delta_1 + \Delta_1' + \Delta_1'' \tag{3.8b}$$

ここで, Velocity form で新たに生じた項 Δ_1' , Δ_1'' は以下の様に与えられる。

$$\begin{aligned}
 \Delta_1' = \frac{1}{\hbar^2} \langle gv' | \sum_{ru}^{\neq g} [& \langle g | (\dot{M})_\rho | r \rangle \langle gu \rangle \{E_{gu} - E_{gv}\} \langle gu | \langle r | (\dot{M})_\sigma | g \rangle \\
 & + \langle g | (\dot{M})_\sigma | r \rangle \langle gu \rangle \{E_{gu} - E_{gv}\} \langle gu | \langle r | (\dot{M})_\rho | g \rangle] |gv\rangle
 \end{aligned} \tag{3.9a}$$

$$\begin{aligned}
 \Delta_1'' = \frac{1}{\hbar^2} \langle gv' | \sum_{ru}^{\neq g} [& \langle g | (\dot{M})_\rho | r \rangle \langle gu \rangle \{E_{gu} - E_{gv}\} \langle gu | \frac{\langle r | (\dot{M})_\sigma | g \rangle}{\varepsilon_r - \varepsilon_g - \hbar\omega_k} \\
 & + \frac{\langle g | (\dot{M})_\rho | r \rangle}{\varepsilon_r - \varepsilon_g - \hbar\omega_k} \langle gu \rangle \{E_{gu} - E_{gv}\} \langle gu | \langle r | (\dot{M})_\sigma | g \rangle \\
 & + \langle g | (\dot{M})_\sigma | r \rangle \langle gu \rangle \{E_{gu} - E_{gv}\} \langle gu | \frac{\langle r | (\dot{M})_\rho | g \rangle}{\varepsilon_r - \varepsilon_g + \hbar\omega_k} \\
 & + \frac{\langle g | (\dot{M})_\sigma | r \rangle}{\varepsilon_r - \varepsilon_g + \hbar\omega_k} \langle gu \rangle \{E_{gu} - E_{gv}\} \langle gu | \langle r | (\dot{M})_\rho | g \rangle] |gv\rangle
 \end{aligned} \tag{3.9b}$$

Δ_1' , Δ_1'' 項について前節と同様に中括弧内に振動の波動関数を含まない表式も示しておく。

$$\Delta_1' = \frac{1}{\hbar^2} \langle gv' | \sum_r^{\neq g} [[\langle g | (\dot{M})_\rho | r \rangle, [\hat{T}_R, \langle r | (\dot{M})_\sigma | g \rangle]]] |gv\rangle \tag{3.10a}$$

$$\begin{aligned}
 \Delta_1'' = \frac{1}{\hbar^2} \langle gv' | \sum_r^{\neq g} [& \langle g | (\dot{M})_\rho | r \rangle \left[\hat{T}_R, \frac{\langle r | (\dot{M})_\sigma | g \rangle}{\varepsilon_r - \varepsilon_g - \hbar\omega_k} \right] + \frac{\langle g | (\dot{M})_\rho | r \rangle}{\varepsilon_r - \varepsilon_g - \hbar\omega_k} [\hat{T}_R, \langle r | (\dot{M})_\sigma | g \rangle] \\
 & + [\hat{T}_R, \langle g | (\dot{M})_\sigma | r \rangle] \frac{\langle r | (\dot{M})_\rho | g \rangle}{\varepsilon_r - \varepsilon_g + \hbar\omega_k} + \left[\hat{T}_R, \frac{\langle g | (\dot{M})_\sigma | r \rangle}{\varepsilon_r - \varepsilon_g + \hbar\omega_k} \right] \langle r | (\dot{M})_\rho | g \rangle] |gv\rangle
 \end{aligned} \tag{3.10b}$$

次に $\Phi^{(V)}$, $\Theta^{(V)}$ 項について考えてみよう。 $\Phi^{(V)}$, $\Theta^{(V)}$ 項の表式中には次の行列要素 $\langle g | (\hat{P}_N)_\rho | r \rangle$

が含まれ、これは具体的には次式で記述される。

$$\langle g | (\hat{P}_N)_\rho | r \rangle = \frac{i\hbar}{\varepsilon_r - \varepsilon_g} \cdot \langle g | \hat{G}_\rho | r \rangle \quad (3.11a)$$

$$\hat{G}_\rho = \sum_a \frac{Z_a}{M_a} \sum_\mu \frac{(\dot{r}_{a\mu})_\rho}{r_{a\mu}^3} \quad (3.11b)$$

(3.11a)式より、基底電子状態と励起電子状態のエネルギー差が大きな場合は、これを含んだ項は含まない項に比べてその散乱テンソル Ω への寄与はかなり小さくなる事が予想される。そこで、以下の議論においては $\Theta^{(V)}$ 項は無視して考える。さらに、 $\Phi^{(V)}$ 項は $\Theta^{(V)}$ 項に準じて寄与が小さい事が予想されるので展開の第一項のみ考慮して次のように近似する。

$$\Phi^{(V)} \doteq \Phi_0 \quad (3.12a)$$

Φ_0 は具体的には次式の様に書き下される。

$$\begin{aligned} \Phi_0 = & -\langle gv' | \sum_r \left[\frac{\langle g | (\vec{M})_\rho | r \rangle \langle r | \hat{G}_\sigma | g \rangle + \langle g | \hat{G}_\rho | r \rangle \langle r | (\vec{M})_\sigma | g \rangle}{\varepsilon_r - \varepsilon_g - \hbar\omega_k} \right. \\ & \left. + \frac{\langle g | (\vec{M})_\sigma | r \rangle \langle r | \hat{G}_\rho | g \rangle + \langle g | \hat{G}_\sigma | r \rangle \langle r | (\vec{M})_\rho | g \rangle}{\varepsilon_r - \varepsilon_g + \hbar\omega_k} \right] | gv \rangle \end{aligned} \quad (3.12b)$$

以上の近似的取り扱いを含む計算結果から、(1.1)式で定義された散乱テンソル Ω の Velocity form での近似式として次の表式を提案する。

$$(\Omega_{\rho\sigma})_{fl}^{(V)} \doteq \omega_k \omega_k \Pi^{(V)} + \omega_k^2 (\Delta_0 + \Delta_1) + \Delta_1' + \Delta_1'' + \Phi_0 \quad (3.13)$$

Length form での表式(2.13)式と比較すると、第3項から第5項が新たに加わった項である。

4. 散乱テンソル Ω の Velocity form と Length form の比較

Born-Oppenheimer 近似解を用いた散乱テンソル Ω の Velocity form と Length form の相違は式に含まれる遷移モーメントの取り扱いに起因する。すなわち、Velocity form では遷移モーメントは(2.1)式で定義されるが、これは交換関係 ($\hat{P}_k = (i/\hbar)m_k[\hat{H}, \dot{r}_k]$) を利用して次のようにも書ける。

$$\vec{T}^{(V)} = (i/\hbar) \langle fv' | \langle f | [\hat{H}, \vec{M}] | i \rangle | iv \rangle$$

ここで、分子系のハミルトニアン \hat{H} を BO 解を固有関数として持つ断熱項 \hat{H}_0 と非断熱項 \hat{H}_1 に分割し $\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_1$ で表せば、

$$\begin{aligned} & = (i/\hbar) \langle fv' | \langle f | [\hat{H}_0, \vec{M}] | i \rangle | iv \rangle + (i/\hbar) \langle fv' | \langle f | [\hat{H}_1, \vec{M}] | i \rangle | iv \rangle \\ & = \vec{T}_0 + \vec{T}' \end{aligned} \quad (4.1)$$

ここで、

$$\vec{T}_0 = (i/\hbar) \langle f v' | \langle f | [\hat{H}_0, \vec{M}] | i \rangle | i v \rangle \quad (4.2)$$

$$\vec{T}' = (i/\hbar) \langle f v' | \langle f | [\hat{H}_1, \vec{M}] | i \rangle | i v \rangle \quad (4.3)$$

\hat{H}_1 および \vec{T}' は具体的には次式で与えられる。

$$\hat{H}_1 = \sum_{i,j} |i\rangle \hat{A}_{ij} \langle j| \quad (4.4a)$$

$$\hat{A}_{ij} = \langle i | \hat{T}_{RJ} \rangle + \sum_a (1/M_a) \langle i | \hat{P}_{aj} \rangle \hat{P}_a \quad (4.4b)$$

$$\vec{T}' = -(i/\hbar) \langle f v' | \langle j | \vec{M}_i | i \rangle | i v \rangle + \sum_a (Z_a/M_a) \langle f v' | \langle f | \hat{P}_a i \rangle | i v \rangle \quad (4.5)$$

\hat{H}_0 の定義から明らかなように始状態，終状態を表す波動関数 $|\Psi_{fv'}\rangle, |\Psi_{iv}\rangle$ はこの固有関数であるから， \vec{T}_0 は Length form での遷移モーメントに等しく $\vec{T}_0 = \vec{T}^{(L)}$ である。

よって，

$$\vec{T}^{(V)} = \vec{T}^{(L)} + \vec{T}'$$

このことから Length form での遷移モーメントの表式は BO 近似解に対しては外場を形式的に断熱的な項と非断熱的な項に分解し，非断熱項の寄与を無視している事になる。（正確には非断熱項を波動関数の非断熱的な改良の摂動展開の高次項に繰上げた形式をしている。）

ここで， \vec{T}' を外場に含まれる非断熱項による寄与とみなし摂動として扱うと（摂動パラメータを λ とする。）すなわち

$$\vec{T}^{(V)} = \vec{T}^{(L)} + \lambda \vec{T}' \quad (4.6)$$

(1.6)式を用いれば，散乱テンソル Ω の Velocity form と Length form の関係式として次式が得られる。

$$(\Omega_{\rho\sigma})_{FI}^{(V)} = (\Omega_{\rho\sigma})_{FI}^{(L)} + \lambda (\Omega_{\rho\sigma})'_{FI} + \lambda^2 (\Omega_{\rho\sigma})''_{FI} \quad (4.7)$$

ここで

$$(\Omega_{\rho\sigma})'_{FI} = \sum_R \left[\frac{(\vec{T}_{FR}^{(L)})_\rho \cdot (\vec{T}_{RI}')_\sigma + (\vec{T}_{FR}')_\rho \cdot (\vec{T}_{RI}^{(L)})_\sigma}{E_R - E_I - \hbar\omega_k} + \frac{(\vec{T}_{FR}^{(L)})_\sigma \cdot (\vec{T}_{RI}')_\rho + (\vec{T}_{FR}')_\sigma \cdot (\vec{T}_{RI}^{(L)})_\rho}{E_R - E_F + \hbar\omega_k} \right] \quad (4.8a)$$

$$(\Omega_{\rho\sigma})''_{FI} = \sum_R \left[\frac{(\vec{T}_{FR}')_\rho \cdot (\vec{T}_{RI}')_\sigma}{E_R - E_I - \hbar\omega_k} + \frac{(\vec{T}_{FR}')_\sigma \cdot (\vec{T}_{RI}')_\rho}{E_R - E_F + \hbar\omega_k} \right] \quad (4.8b)$$

5. 結 論

2 節，3 節で提出した我々のラマン散乱強度の計算式 (2.13) 式，(3.13) 式はその表式中に励

起電子状態に関する振動波動関数は含まれていない。このことから、従来の Frank-Condon 積分の解析的な評価法に関する労力は削減させる事ができるという利点がある。またこれらの表式は、古典的な分極率法との関係が明確な表式となっており、その改良形でもある。もちろん、本報告に述べた手法を繰返せばさらに高次の補正も可能である。

また、 Δ_0 と Δ_1 項の大きさの比較から分極率法の適用範囲に関する知見を得る事ができる。

一方、Length form と Velocity form の優劣に関する評価は Born-Oppenheimer に基づく非断熱効果に関する摂動展開の収束性と密接な関係がある。これに関してはラマン散乱強度に関する非断熱効果を含んだ理論的研究として、M. Mingardi らがバイブロニック展開法を非断熱効果を考慮する事によって改良した表式を提出している。彼らの導出法は BO 流の断熱近似と Crude-adiabatic+Herzberg-Teller 展開による断熱近似が混在したもので本報告で導出した Velocity form での表式との対応はかなり複雑である。しかしながら、断熱補正の意味から考えても本研究で得られた Velocity form (4.7) は彼らの取り扱いにおける非断熱的な効果の一部を取り込んだ表式となっている。(証明は文献参照)

いずれにせよ、両者とも現象の理解を目的とした理論的近似式として意味をもつものであるので、どちらが優れているかは、現実の現象に対してどちらがより近い結果を導くかで議論すべきものであって、両者の表式に依るより精密な理論計算と注意深い実測技術に基づく観測データの比較によって判断すべきものであると思う。

ここで得られた理論的評価式の具体的な分子への応用は、現在簡単な 2 原子分子に関してその電子状態の計算法も含めて計画を検討している。

その場合電子状態の計算法としては、かなり精度の高いものが要求され、また Length form と Velocity form の同値性が保証されたものが望ましいと思われる。なお、最後に 2, 3 節で用いた仮定 $\epsilon_r - \epsilon_g \pm \hbar\omega \gg E_{gu} - E_{gv}$ は入射光のエネルギーが電子的共鳴領域に近い場合は効力を失う。すなわち共鳴ラマン散乱に関する理論的評価式としては不適当なものである。この場合に関する取り扱いに関しては現在検討中である。

参 考 文 献

- 1) W. Heitler, Quantum Theory of Radiation, Oxford. Univ. Press (1954)
- 2) H. A. Kramers and W. Heisenberg, Zeits. f. Phys., 31, 681 (1925)
Dirac, P. A. M., Proc. Roy. Soc. (London) A114, 710 (1927)
Dirac, P. A. M., "The principles of quantum mechanics", 4th edition, Oxford Univ. Press (1958)
I. Waller, Zeits. f. Physik, 51, 213 (1928)
- 3) A. C. Albrecht, J. Chem. Phys., 34, 1476 (1961)
J. Tang and A. C. Albrecht, 'Developments in the Theories of Vibrational Raman Intensities', In "Raman Spectroscopy", H. A. Szymanski, Ed., Plenum, 2, 33 (1970)

- 4) G. Placzek, “Rayleigh-Streuung und Raman-Effekt”, Handbuch der Radiologie VI, Quantenmechanik der Materie und Strahlung, Molekule, Akademische Verlag (1934)
Teil II, “The Rayleigh and Raman Scattering”, UCRL-Trans-526 (L), Clearinghouse (1959)
L. A. Woodward, “Introduction to the Theory of Molecular Vibrations and Vibrational Spectroscopy”, Oxford University Press (1972)
- 5) M. Mingardi and W. Siebrand, J. Chem. Phys., 62, 1074 (1975)