

光イオン化断面積の計算に最適化された複素 GTO の光子エネルギー依存性

(慶大理工¹、分子研²) 森田 将人^{1,2}、藪下 聡¹

【序】 光イオン化の効率を示す光イオン化断面積は、光電子スペクトル等の強度に関係し、電子状態に関する重要な情報を含んでいる。光イオン化断面積の理論計算では、主として、散乱理論に基づいて光子エネルギー毎に連続状態の波動関数を求める方法や、連続状態に対する擬スペクトルから振動数依存分極率の虚部の情報を抽出し、それから断面積を求める方法が用いられてきた。いずれも連続状態用の基底関数の選択が難しく、試行錯誤或いは経験に基づいた検討が必要となる。さらに非常に多くの基底関数が必要であるため、一般の分子で電子相関を精密に含む計算は困難であった。

我々は複素基底関数法^[1]と振動数依存分極率に対する変分的安定性を利用した計算法を開発し、光子エネルギー (ω) 毎に最適化された複素軌道指数を持つ 1,2 個の Gauss 型基底関数(cGTO)により連続状態の情報が効率良く抽出できることを簡単な原子及び分子に対して示してきた^[2]。また、従来の複素基底関数法では困難だった 2 電子励起状態からの自動イオン化ピーク列に関しても、1 個の cGTO を最適化することで高精度な計算が可能であり、その際に複素軌道指数の最適化が特に重要であることを示した^[3]。

得られた最適な複素軌道指数の性質を調べることは、その役割を知るという点で興味深いだけでなく、本方法の一般系に対する応用を効率的に進めていく上で重要になる。本研究では、光子エネルギー(ω)依存性に着目した複素軌道指数の解析を行い、特徴やその原因について議論する。

【理論】 解析接続された振動数依存分極率を有限の複素基底関数を用いて近似し、その虚部を用いて以下の式から光イオン化断面積 $\sigma(\omega)$ を求めた。

$$\sigma(\omega) = (4\pi/c\omega)\text{Im}\alpha^-(\omega) \approx (4\pi/c\omega)\text{Im}\left[\sum_k \frac{(\Phi_0|\mu|\Phi_k)(\Phi_k|\mu|\Phi_0)}{E_k - E_0 - \omega}\right] \quad (1)$$

ここで、 Φ_0 と E_0 は始状態、 Φ_k と E_k は連続状態の波動関数及びそのエネルギーであり、 Φ_k には、光電子の軌道を表現するために複素軌道指数 $\{\zeta_i\}$ を含む複素基底関数が含まれる。丸括弧はブラケットに対して動径成分の複素共役を取らないことを示す。

振動数依存分極率は ω に依存する汎関数

$$\alpha[\chi, \chi'] = (\mu\Phi_0, \chi) + (\chi', \mu\Phi_0) - (\chi', (H - E_0 - \omega)\chi) \quad (2)$$

の停留点における表現として与えられ、 $\{\zeta_i\}$ をパラメータとする変分計算が可能である。実際の計算では ω 毎に Newton-Raphson 法を用いて、 $\partial\alpha^-(\omega, \{\zeta_i\})/\partial\zeta_i = 0$ を満たす $\{\zeta_i^{\text{opt}}\}$ を決定した。

【結果】 He 原子の $1S(1s)^2 \ 1P(1s)1(kp)^1$ の光イオン化断面積を図 1 に示した。基底関数は実数基底として $18s16p4d1f$ を用いて基底状態及び 2 電子励起状態を記述し、これに 1 個の $2p$ -cGTO を加えた。電子状態は Full-CI 法で計算し、 $2p$ -cGTO の複素軌道指数を ω 毎に最適化した(図 2)。最適な軌道指数 $\zeta_{\text{He}}^{\text{opt}}$ は、直接イオン化のみが起こり $\sigma(\omega)$ が緩やかに変化している低光子エネルギー領域 ($\omega < 59\text{eV}$) では、実部、虚部共に ω とともに単調に増加している。 $2p$ -cGTO の動径成分は $\exp(-\text{Re}[\zeta_{\text{He}}^{\text{opt}}]r^2)$ の減衰項と $\exp(-i\text{Im}[\zeta_{\text{He}}^{\text{opt}}]r^2)$ の振動項を含んでおり、実部の増加は光電子の軌道の内側の振幅の変化に対応し、虚部の増加は光電子の運動エネルギー増加による de Broglie 波長の減少に対応している。

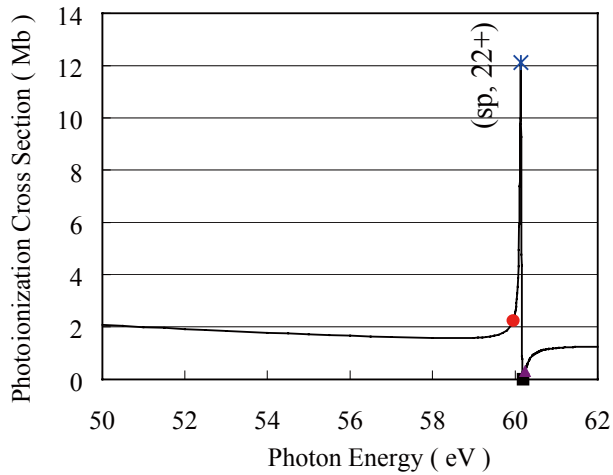


図 1. He: 光イオン化断面積 ($^1S \ ^1P$)

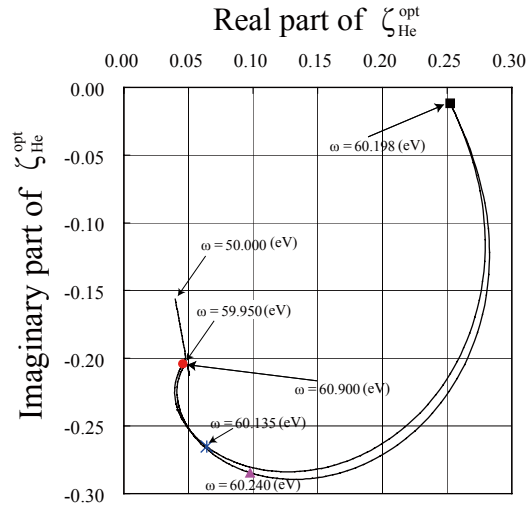


図 2. He: 最適な複素軌道指数の依存性

$^1P(2s)^1(2p)^1$ に対応する 2 電子励起状態(sp,22+)の自動イオン化領域 ($59.9 < \omega < 60.9 \text{ eV}$) で、 $\zeta_{\text{He}}^{\text{opt}}$ は急激かつ大きく変化する。この領域内で(1)の振動数依存分極率に主に寄与するのは、 1P の対称性を持つ全 650 状態の内 3 状態であることが分かった。そのうちの 2 つは連続状態に対応し、残り 1 つは (sp,22+) の共鳴状態 ($\text{Re}[E_{\text{res}}] \approx 60.14 \text{ eV}$) に対応していた。これらの状態に対応する振動数依存分極率の各項の虚部から、光イオン化断面積に対する寄与を求めた(図 3)。図中でエネルギーの実部の低い順に $n=1,2,3$ とし、 $n=3$ が共鳴状態である。

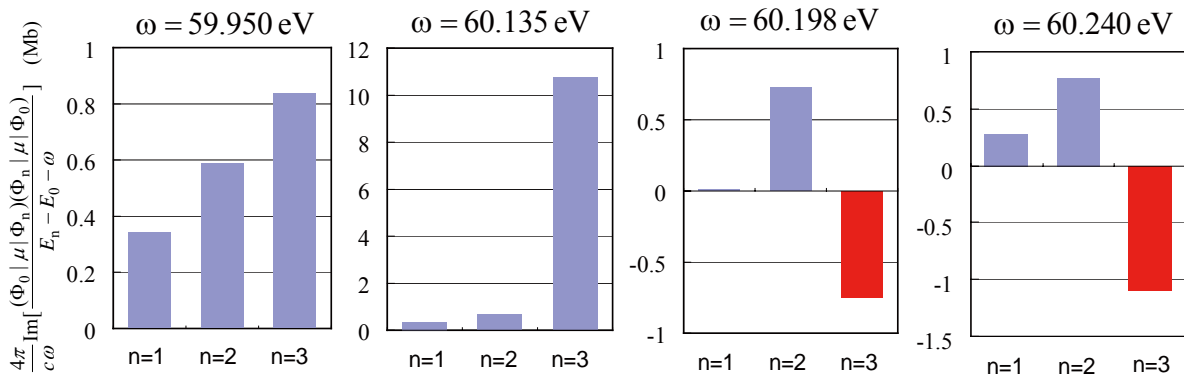


図 3. 共鳴エネルギー付近における振動数依存分極率の主要項の断面積への寄与の変化

ω の変化に伴い各状態からの寄与の割合は大きく変化し、断面積が極大になる $\omega = 60.135 \text{ eV}$ では共鳴状態の寄与が支配的になる。その後、 ω が共鳴エネルギーより大きくなった領域で、この状態からの寄与は負となり、 $\zeta_{\text{He}}^{\text{opt}}$ が最も大きく変化した $\omega = 60.198 \text{ eV}$ では $n=2$ の状態の寄与とほぼ打ち消し合うことで断面積の極小を与えていることが分かった。

また、この領域における $\zeta_{\text{He}}^{\text{opt}}$ の振る舞いの特異性の原因は、(1)の共鳴状態に関する項の分母が極端に小さくなり、特異なエネルギー依存性を持つことによる。発表ではこの関連を議論し、軌道指数の振る舞いの特異性と共鳴幅や複素基底関数の個数との関係などを明らかにする。

【参考文献】 [1] T. N. Rescigno and C. W. McCurdy, Phys. Rev. A **31** (1985) 624.

[2] M. Morita and S. Yabushita, J. Comp. Chem. in press. [3] M. Morita and S. Yabushita, Chem. Phys. **349** (2008) 126.

【謝辞】 本研究の一部は、文部科学省「最先端・高性能汎用スーパーコンピュータの開発利用プロジェクト」の助成によって実施された。謝意を表す。