

光イオン化断面積について最適化された複素軌道指数が 共鳴状態に関連して示す特異的な振る舞い

(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 $\sigma(\omega)$ の計算には、連続状態の波動関数の情報が必要となる。一般分子系への応用を考えた場合、この情報を効率良く抽出することが重要になる。我々は複素基底関数法^[1]と振動数依存分極率 $\alpha^-(\omega)$ に対する変分原理を利用し、光子エネルギー ω 毎に最適化された複素軌道指数 ζ を持つ1,2個のGauss型基底関数(cGTO)により、 $\sigma(\omega)$ が精度良く得られることを簡単な原子、分子について示してきた^[2]。また、電子相関を精密に取り扱う必要のある2電子励起状態経路の自動イオン化が起こる共鳴領域における計算でも、1個のcGTOを通常の実基底関数に追加してCI計算することで、自動イオン化に伴う非対称ピーク列が計算できることを示した^[3]。この際、最適化された ζ は、共鳴領域で特異的に大きな ω 依存性を示す場合があった。本研究では、一般系への応用を効率的に進めていくために、この ζ の特異的な振る舞いの特徴について解析を行った。

【理論・計算方法】 解析接続した $\alpha^-(\omega)$ を光電子の軌道を表現するcGTOを含めた離散近似で表現し、その虚部から $\sigma(\omega)$ を求めた。

$$\sigma(\omega) = \frac{4\pi}{c\omega} \text{Im} \alpha^-(\omega) \approx \frac{4\pi}{c\omega} \text{Im} \left[\sum_k \frac{(\Phi_0 | \mu | \Phi_k(\zeta)) (\Phi_k(\zeta) | \mu | \Phi_0)}{E_k(\zeta) - E_0 - \omega} \right] \equiv \frac{4\pi}{c\omega} \text{Im} \sum_k \frac{f_{k0}(\zeta)}{E_{k0}(\zeta) - \omega} \quad (1)$$

Φ_0 , E_0 は始状態, $\{\Phi_k, E_k\}$ は離散近似で得られた終状態の波動関数及びエネルギーを示す。終状態の擬スペクトルには、束縛状態、共鳴状態及び離散化された連続状態が含まれ、 Φ_k と E_k は cGTO の ζ に依存する。また、丸括弧はブラベクトルに対して動径成分の複素共役を取らないことを示す。 $\alpha^-(\omega)$ に対する変分原理から、

$$d\alpha^-(\zeta; \omega)/d\zeta = \sum_k \left[\frac{f'_{k0}(\zeta)(E_{k0}(\zeta) - \omega) - f_{k0}(\zeta)E'_{k0}(\zeta)}{(E_{k0}(\zeta) - \omega)^2} \right] = 0 \quad (2)$$

を満たす最適な ζ を、 ω 毎にNewton-Raphson法により決定した。

【結果及び考察】 図1に、He原子の光イオン化過程 $^1S(1s)^2 \rightarrow ^1P(1s)^1(kp)^1$ に対して、実基底関数18s16p4d1fに1個の2p-cGTOを加え、Full-CI法で 1S 及び 1P を求めた場合の結果を示した((a): $\sigma(\omega)$, (b):最適化された2p-cGTOの ζ)。2電子励起状態($2s^1(2p)^1$)経路の自動イオン化による非対称ピーク(sp,22+)が生じる領域での ζ の振る舞いは、直接イオン化のみが起こる非共鳴領域における単調な振る舞いと大きく異なっている。また、断面積の値が0付近の極小を与える ω に近づく程 ζ が大きく変化する傾向がある。

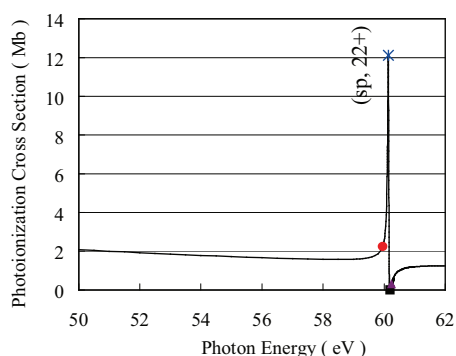
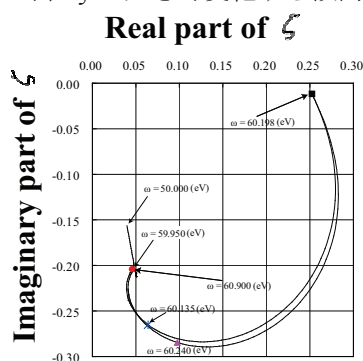


図 1. (a) He: 光イオン化断面積 ($^1S \rightarrow ^1P$)



(b) He: 最適な複素軌道指数の ω 依存性

He の場合、共鳴状態の幅(エネルギーの虚部)が小さいために、(1),(2)の和の中の共鳴状態由来の項($k = \text{res}$)が、 $E_{\text{res}0} \approx \omega$ を満たす領域で、特異的に大きくなり重要な役割を果たすと考えられる。図2で、(sp,22+)に由来する項の寄与を0とした場合と、逆にこの項の寄与のみを考えた場合の最適な ζ を、全状態を考えた図1.(b)の場合と比較した。(sp,22+)の項の寄与を0とすると ζ に特異的な振る舞いは現れず、この項の存在が ζ の特異的な振る舞いを引き起こすことが確認できる。また、(sp,22+)項のみを考え最適化した場合、全状態を考えた時の ζ の振る舞いと比較的良く一致する領域($60.11 < \omega < 60.15 \text{ eV}$)があり、そこでは(sp,22+)由来の項の寄与が顕著で、 ζ の舞いを決定する主要因となっている。

図3.(a)に示したように、実基底関数として22s19p4d1fを用いた場合、 ζ が特異的な振る舞いを示す領

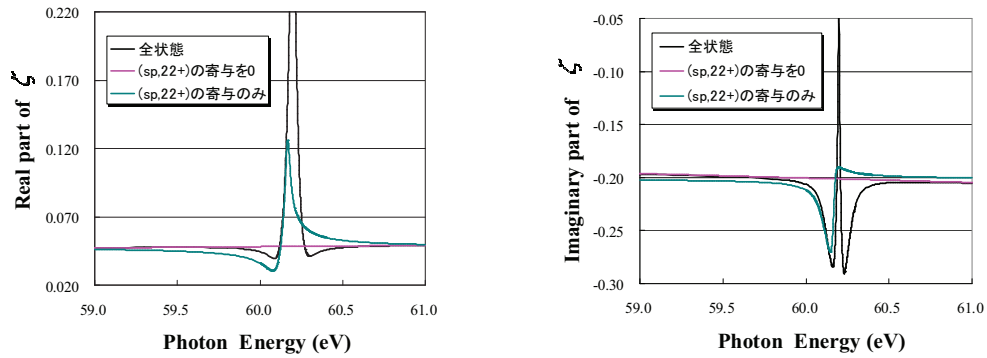


図2. He: 最適な複素軌道指数の ω 依存性 (左:実部、右:虚部)

域は、図1.(b)或いは図2と比較して非常に狭く、 $\sigma(\omega)$ が0に近い領域のみで変化し、実基底関数を増やすことで、特異な振る舞いが生じる領域が狭くなることが分かった(図3.(a): $\text{Re}[\zeta]$ と $\sigma(\omega)$ のMb単位での値を0.01倍した値を示した)。また、励起状態 $(1s)^1(2p)^1$ からの光イオン化に対して、同じ終状態(sp,22+)を経る自動イオン化領域で計算を行うと、今度は $\sigma(\omega)$ が0に近づき極小となる領域が共鳴中心より低エネルギー側に生じるのに応じて、特異な振る舞いを示す領域も変化しており(図3.(b))、この振る舞いは、終状態そのものでなく、始状態と終状態の組み合わせである $\sigma(\omega)$ により特徴づけられることが分かった。

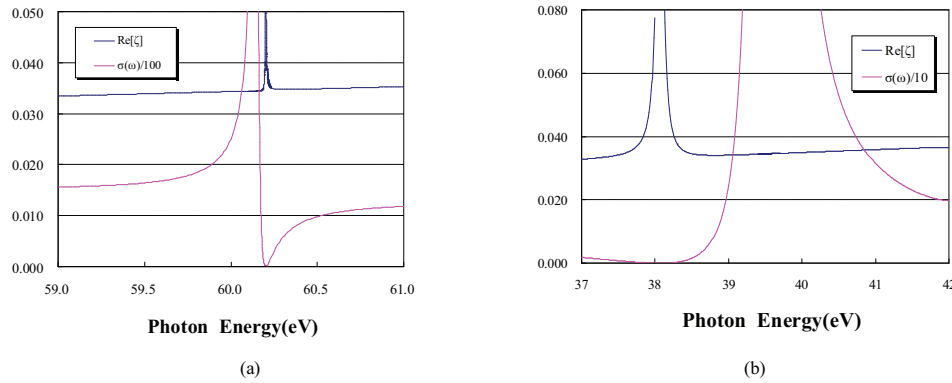


図3. 最適な複素軌道指数の実部と光イオン化断面積の振る舞い: He ($^1S \rightarrow ^1P$) (a) 1S : 基底状態、(b) 1S : 励起状態 $(1s)^1(2p)^1$

$\sigma(\omega)$ が極小となる ω の近傍で、 ζ の最適値における $\alpha^-(\zeta, \omega)$ のHessian $d^2\alpha^-(\zeta, \omega)/d\zeta^2$ を図4.(b)に $\sigma(\omega)$ と共に示した($^1S(1s)^2 \rightarrow ^1P(1s)^1(kp)^1$)。 $\sigma(\omega)$ の値が0に近づくのに対応してHessianの実部、虚部ともに0に近づく。この傾向は励起状態 $(1s)^1(2p)^1$ からの光イオン化の場合にも見られる。これは、 ζ の関数として $\alpha^-(\zeta, \omega)$ が比較的平坦になることを反映しており、 ζ の大きな変化の要因となっている。

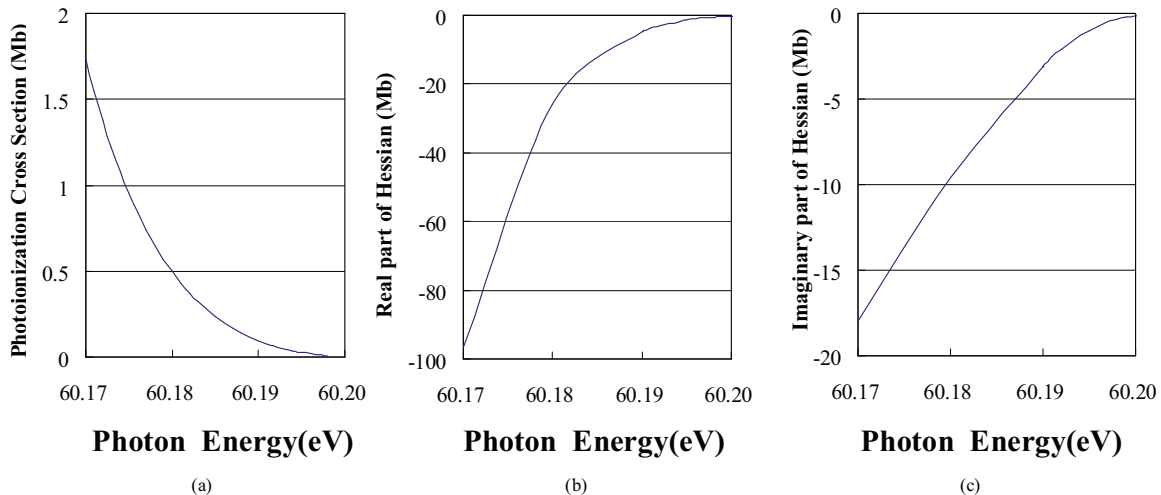


図4. He ($^1S \rightarrow ^1P$, 1S : 基底状態) : (a) 断面積と振動数依存分極率のHessianの実部(b)及び虚部(c)