

複素基底関数法による光イオン化断面積の理論計算

(慶大院理工) 松崎 黎、 藪下 聡

Theoretical calculation of photoionization cross-section by complex basis function method

(Keio University) Matsuzaki Rei, Yabushita Satoshi

【序】光電子分光法は広範な分野で用いられているが、その理論的解析はいまだに不十分な場合が多い。我々は、これまで複素基底関数を用いて光イオン化の理論計算に取り組んできた。

光電子の光イオン化効率、角度依存性を含む微分断面積 $d\sigma/d\Omega$ 、およびこれを立体角で積分した全断面積 σ で記述される。全断面積 σ は部分断面積 σ_l の和であり、Green 演算子を用いて式(1)のように表現できる[1]。微分断面積は異方性パラメータ β を用いると、 $d\sigma/d\Omega = \sigma/4\pi[1 + \beta P_2(\cos\theta)]$ と表現できる。 β を計算するためには部分断面積 σ_l に加えて、部分波のクーロン位相シフト η_l が必要になる。

複素基底関数法は式(2)のようにGreen 演算子の行列要素を L^2 関数で離散近似する計算手法であるので、全断面積の計算に応用することができる。式(2)において μ は双極子演算子で、 ϕ_0 はエネルギー固有値 E_0 を持つ始状態である。また、丸括弧はブラ側の波動関数の複素共役をとらない電子座標に関する積分である。しかし、この手法は部分断面積や位相シフトなど部分波に関する情報を直接与えないので、微分断面積の計算は難しいと考えられてきた。実際、McCurdy らは β の計算可能性を示すために、50 個以上もの基底関数を用いた[2]。

クーロン位相シフトの計算には、その部分波の漸近領域の振舞いが重要である。光電子の運動量は照射光の振動数 ω に応じて増加するため、ド・ブROI波長は短くなり部分波の振る舞いは大きく変わる。 L^2 基底関数を用いる場合、すべての ω に対して共通の基底関数を用いる場合が多いが、部分波の振る舞いが ω に強く依存することを考えると、 ω ごとに基底関数を最適化すればより少ない基底関数で高精度の計算が実現できると予想される。我々は光照射による一次摂動波動関数に対して、Hylleraasの変分摂動法と解析的微分法を併用して基底関数を最適化し、正則・非正則クーロン関数が精度よく表現できることを示した。[3]

本発表ではこの手法の実用化に向け、 ω ごとに最適化はしないものの、 ω とともに軌道指数が変化する複素 Slater Type Orbital (cSTO) と複素 Gauss Type Orbital (cGTO) のセットを提案し、その部分断面積および位相シフトの計算精度における有用性を議論する。

$$\sigma = \sum_l \sigma_l = -\frac{4\pi}{c\omega} \text{Im} \langle \phi_0 | \mu \frac{1}{E_0 + \omega - H + i\varepsilon} \mu | \phi_0 \rangle \quad (1)$$

$$\langle \phi_0 | \mu \frac{1}{E_0 + \omega - H + i\varepsilon} \mu | \phi_0 \rangle \approx \sum_{ij} (\phi_0 | \mu | u_i) (u_i | (E_0 + \omega - H)^{-1} | u_j) (u_j | \mu | \phi_0) \quad (2)$$

【計算方法】複素基底関数法の枠組みで部分波を得るためには、式(3)のように単一の角度成分を持つ基底関数セットを用いて、計算を行う。すなわち、部分断面積は式(4)で近似される。部分波は式(5)で近似されるが、もし漸近領域まで高精度に計算できるならば、位相シフトの計算も可能である。しかし、このためには[2]の計算のように膨大な基底関数が必要になる。この問題を解決するため、標的の近傍の部分波の振る舞いを WKB 解を用いて、漸近領域まで補外することでクーロン位相シフトを計算した。式(5)を用いて計算した部分波と WKB 解が接続位置 r_0 において滑らかに接続するように、WKB 解に境界条件を与え、漸近点 r_l においてクーロン波動関数の漸近形

$\sin[kr + 1/k \ln 2kr - l\pi/2 + \eta_l]$ と比較し、クーロン位相シフト η_l を計算した。

計算は基底状態水素原子の $1s \rightarrow kp$ 光イオン化に対して行った。用いる基底関数セットは、2p-cSTOで軌道指数を $z_i(\omega) = z_0(-i\sqrt{2(E_0 + \omega)}/z_0)^{(i-1)/N}$, ($i=1, \dots, N$) として計算した。ここで、 z_0 は始状態の軌道指数で、今回の場合は1で、 N は基底関数の数である。この $z_i(\omega)$ の表式は、 $z_i(\omega)$ を解析的微分法により最適化した結果、 $z_1(\omega) = z_0$ 、 $z_N(\omega) \approx -ik \equiv -i\sqrt{2(E_0 + \omega)}$ を満たすような等比級数的分布が得られたことによる。[3]

$$u_i(\mathbf{r}) = \frac{1}{r} v_i(r) Y_{l0}(\hat{\mathbf{r}}) \quad (3)$$

$$\sigma_l \approx -\frac{4\pi}{c\omega} \text{Im} \sum_{ij} (\phi_0 | \mu | v_i)(v_i | (E_0 + \omega - H_l)^{-1} | v_j)(v_j | \mu | \phi_0) \quad (4)$$

$$\psi_M(r) \approx \text{Im} \sum_{ij} v_i(r)(v_i | (E_0 + \omega - H_l)^{-1} | v_j)(v_j | \mu | \phi_0) \quad (5)$$

【計算結果】表 1 に断面積の計算結果を、表 2 に位相シフトの計算結果を載せる。WKB 解とは $r_f=10.0$ bohr で接続し、 $r_f=100000$ bohr で漸近形と比較しクーロン位相シフトを計算した。 ω ごとに軌道指数を変化させる効果を調べるために、 $\omega=0.6$ 用の軌道指数を変化させない場合の結果 (A) とも比較した。断面積の計算結果に対しては基底関数を増やすごとに非常によい収束性を示すことと、位相シフトの計算において ω ごとに軌道指数を変化させる効果が大きいことがわかる。

表 1. 断面積(上)の計算結果。A はすべての ω に対して複素軌道指数として $z_i(0.6)$, ($i=1, \dots, N$) を用いた場合の計算結果である。

ω /a.u.	$N=4$	$N=8$	$N=12$	A	Exact
0.6	3.86 ₁	3.8596884 ₉	3.85968848 ₄	3.85968848 ₄	3.859688482723
0.8	1.7475 ₄	1.7474714 ₈	1.747471474 ₈	1.74747147 ₇	1.7474714742125
1.0	0.931 ₀	0.9313996 ₃	0.931399642 ₄	0.931399 ₇	0.931399642146
1.2	0.552 ₀	0.5521994 ₃	0.552199424 ₂	0.552198 ₇	0.5521994240973

表 2. 位相シフトの計算結果

ω /a.u.	$N=4$	$N=8$	$N=12$	A	Exact
0.6	-1.45 ₈	-1.45 ₈	-1.46 ₀	-1.46031	-1.4614648
0.8	-0.93	-0.65	-0.669 ₃	-0.67	-0.669706
1.0	-0.86	-0.47	-0.47 ₉	-0.62	-0.483758
1.2	-1.3	-0.45	-0.39 ₂	-0.80	-0.395117

【参考文献】

- [1] T.N.Rescigno *et al.*, Phys. Rev. A, 31, 624(1985).
- [2] C.W.McCurdy *et al.*, *ibid.*, 35, 657(1987).
- [3] 松崎ら、第 15 回理論化学討論会、仙台、2012, 2E1b.