

複素基底関数法における複素軌道指数最適化

(慶大院) ○松崎 黎, 藪下 聡

Optimization of complex orbital exponents in the complex basis function method

(Keio University) ○Rei Matsuzaki, Satoshi Yabushita

【序】光電子分光は広範な実験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。我々は複素基底関数法[1]を用いて光イオン化の計算に取り組んでいる。複素基底関数法のデメリットとして、微分断面の計算に非常にたくさんの基底関数が必要であることが指摘されてきた[2]。この欠点を克服するために、複素軌道指数まで変分的に最適化することで最良な基底関数セットを構築する手法を開発してきた。その過程で最適な軌道指数を複素平面状にプロットすると特徴的なパターンが現れたので本研究ではその原因を探った。

【理論】光イオン化の断面積は、双極子近似の元で、式(1)の解である一次摂動波動関数 $\Psi^{(1)}$ から計算することができる。ここで、エネルギー ω の光を固有エネルギー E_0 を持つ束縛状態 $\Psi^{(0)}$ に照射したときを考えている。式(1)を汎関数形式に変形すると、式(2)のようになり、汎関数形式を用いると変分原理による計算が可能になる。ここで、丸括弧はブラ側の複素共役をとらない積分を意味する。複素基底関数法では L^2 複素関数の基底関数セットの線形結合を試行関数として用いる。本研究では式(3)で表されるような複素 STO を用いる。線形結合をとった時の展開係数を変分原理によって最適化すると、汎関数は式(4)のように、基底関数に含まれる軌道指数に依存する行列形式で表現される。それぞれの行列およびベクトルは式(5)(6)(7)で表現される。

【計算】本研究では基底関数に含まれる軌道指数 ζ_i を最適化することで、最適な基底関数セットを構築する。式(4)は試行関数の展開係数のみを最適化した結果なので、 ζ_i を最適化するには、さらに式(4)に対して $\partial I / \partial \zeta_i = 0$ なる点を数値的に探せばよい。我々は解析的微分法を用いた Newton-Raphson 法により ζ_i の最適化を行った。

【計算結果】図 1 に基底状態の水素原子の光イオンに対して 5 つの複素 2p-STO を用いて最適化した複素軌道指数の複素平面状での分布を示す。プロットはいくつかの光電子の波数 k に対して行った。図を見ると、実軸付近の ζ_1 は始状態 1s の軌道指数 1 に集積し、虚軸付近では光電子の波数に集積する。また、全体としては円弧の振る舞いをするのがわかる。この振る舞いの原因として基底関数同士の重なりが等しくなるように振る舞うことが原因の一つとして考えられる。つまり STO の場合、軌道指数が等比数列になると基底関数同士の重なりが等しくなるが、今回の計算では軌道指数は複素数なので、その値が複素等比数列に近い形に最適化され複素平面上で円弧を描いていると考えられる。さらに詳しく調べるために、 $I[\zeta_1, \zeta_2, \dots, \zeta_5]$ の解析関数としての性質に注目した。図 2~図 4 に $I[\zeta_1, \zeta_2, \dots, \zeta_5]$ の虚部を一つの引数だけを変数として他の引数を最適点に固定して作った図を載せる。解析関数の性質より、実部および虚部はラプラス方程式を満たすので、一般に関数の安定点は鞍点になるが、今回の計算結果にもそのことが反映されている。また、図 2~4 の凡例をみると、変数を動かした時の関数の敏感さに大きな差があり、実軸に近い軌道指数は敏感であり、虚軸に近くなると鈍感になっていく。I の安定点付近の振る舞いを調べるために、次のような手順で Hessian の固有値解析を行った。 $\zeta_i = x_i + i y_i$, $I = v + i u$ とし、 $d^2u/dx_i dx_j$ および $d^2u/dx_i dy_j$ を成分とする 10×10 の行列の固有値問題を解いたところ、その固有値が $\pm \lambda_i$ ($i = 1, 2, \dots, 5$) の形に得られた。以上の特徴は(4)式の汎関数が、複素軌道指数を変数とする多変数解析関数であることを反映したものである。ポスター発表においてさらに詳しい解析を説明する予定である。

$$(H - E_0 - \omega)\Psi^{(1)} = \mu\Psi^{(0)} \quad (1)$$

$$I[\tilde{\Psi}] = (\tilde{\Psi}|E_0 + \omega - H|\tilde{\Psi}) + 2(\tilde{\Psi}|\mu|\Psi^{(0)}) \quad (2)$$

$$u_i(\mathbf{r}) = r^{n_i-1}e^{-\zeta_i r}Y_{lm} \quad (3)$$

$$I[\zeta_1, \zeta_2, \dots, \zeta_N] = \mathbf{m} \cdot [\mathbf{H} - (E_0 + \omega)\mathbf{S}]^{-1}\mathbf{m} \quad (4)$$

$$(1)$$

$$H_{ij} = (u_i|H|u_j) \quad (5)$$

$$S_{ij} = (u_i|u_j) \quad (6)$$

$$m_i = (u_i|\mu|\Psi^{(0)}) \quad (7)$$

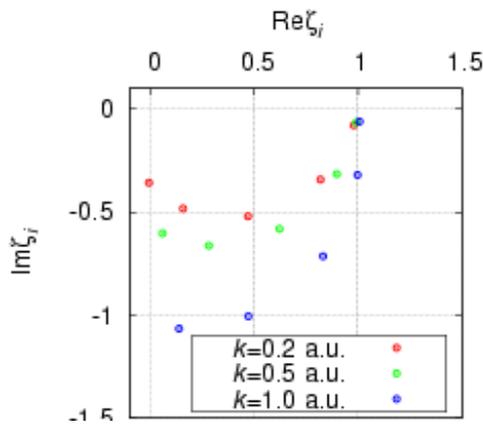


図1. 5つの基底を用いた場合の最適化した ζ_i

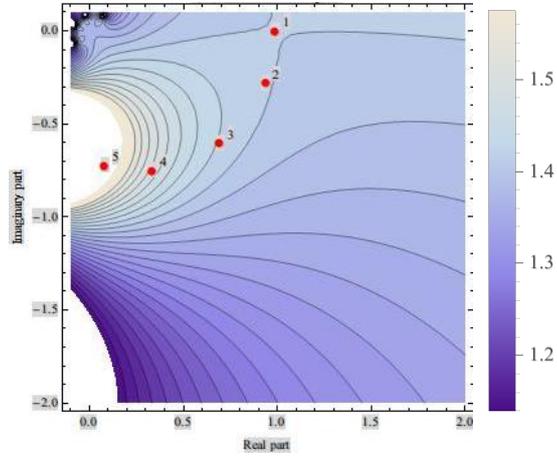


図2. ζ_1 を変数, 他の ζ_i を最適値に固定したときの $\text{Im } I[\zeta_1, \dots, \zeta_5]$

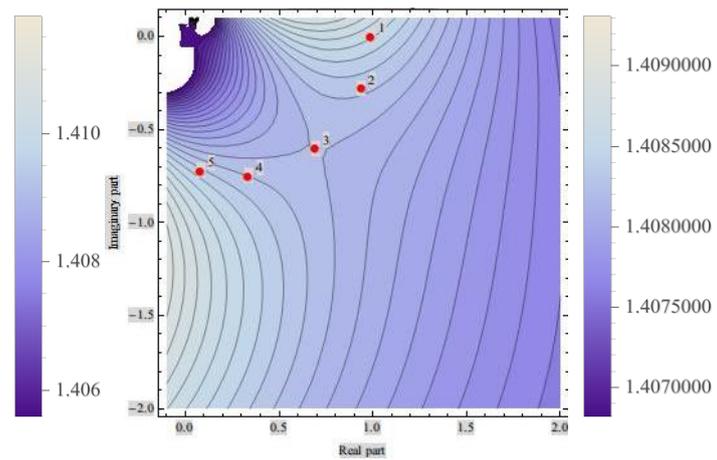
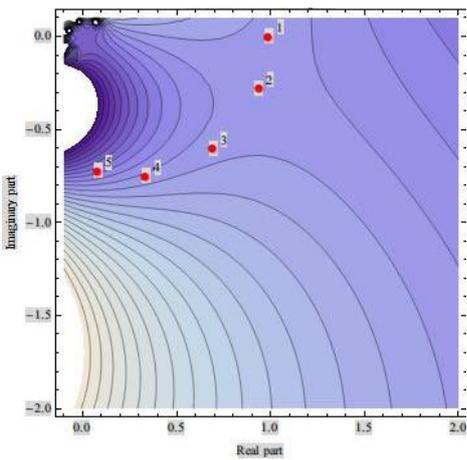


図3. ζ_2 を変数としたとき(左図)と ζ_3 を変数とみなしたとき(右図)の $\text{Im } I[\zeta_1, \dots, \zeta_5]$ 。他の ζ_i は最適値に固定

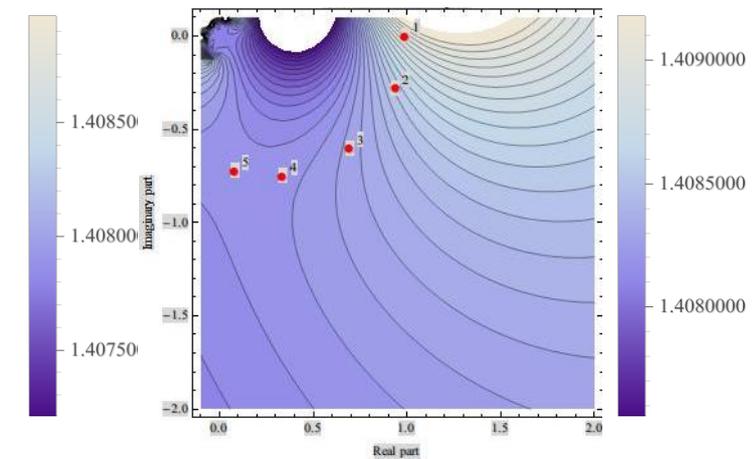
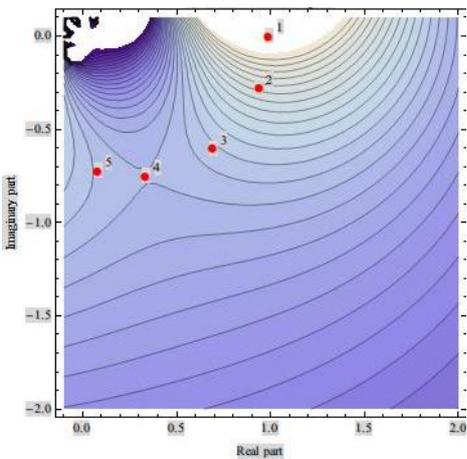


図3. ζ_4 を変数としたとき(左図)と ζ_5 を変数とみなしたとき(右図)の $\text{Im } I[\zeta_1, \dots, \zeta_5]$ 。他の ζ_i は最適値に固定

【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)