

複素 GTO 基底関数を用いた光イオン化微分断面積の計算手法の検討

(慶大院理工) ○松崎黎、藪下聡

Consideration of calculation method for photoionization differential cross sections with complex GTO basis

(Keio University) ○Rei Matsuzaki, Satoshi Yabushita

[序] 光イオン化断面積に代表される分子の電子連続状態に関わる物理量の第一原理計算は、束縛状態の計算に比べ発展段階にある。一般の分子に適用可能で、電子相関を含み、光イオン化全断面積だけでなく光イオン化微分断面積まで評価できる計算手法の開発が望まれる。光イオン化を含む半衝突過程を扱う方法として、シュレーディンガー方程式に非斉次項を加えた driven 型シュレーディンガー方程式を外向波境界条件の下で解く一連の手法が知られている。複素基底関数法[1]もそのような手法の一つとみなすことが出来る。これまで分子系に対しては、基底関数として、複素数の軌道指数を持つ GTO (複素 GTO) が用いられてきた。複素 GTO を使うことの利点は、通常の量子化学計算とほぼ同じ手法で光イオン化断面積が計算可能なことである。この手法とその変分的安定性を利用して、共鳴エネルギーの幅や光イオン化全断面積の計算がなされてきたが、波動関数の計算精度に関してはほとんど議論されておらず、その結果、光イオン化微分断面積の計算はほとんどなされていない[2]。本研究では、一般の分子に対して光イオン化微分断面積まで計算可能な手法を確立することを目的として、

(I) driven 型シュレーディンガー方程式の解を効率よく与える複素 GTO セット

(II) 複素 GTO のみを用いた光イオン化微分断面積計算手法

の二点を検討した。

[方法 I] 束縛始状態 Φ_i の光イオン化に対する一次摂動波動関数 $\Psi^{(1)}$ は以下の driven 型シュレーディンガー方程式

$$(E_{\mathbf{k}} - H) \Psi^{(1)} = \mu \Phi_i \quad (1)$$

と外向波境界条件を満たす。相互作用領域における $\Psi^{(1)}$ の振舞いは分子系に強く依存するため、この部分を表現するのに even-tempered の実数 GTO を用いた。 $\Psi^{(1)}$ は相互作用領域の外では外向波境界条件を満たすクーロン波になる。そこでこの部分は複素 GTO の軌道指数を外向波クーロン関数にフィットすることで決定した。フィッティングには Huzinaga の方法[2]を複素 GTO に拡張して行った。

[計算 I] このように決定した 15 個の実数 GTO と $E=0.5$ Hartree のクーロン関数にフィットした 5 個の複素 GTO を使い、基底状態の水素原子の $\omega=1.0$ Hartree ($E=0.5$ Hartree) の光イオン化に対して、(1) 式の $\Psi^{(1)}$ を複素基底関数法で計算した。図 1 はこの計算結果をグリッド法による数値解と比較したものである。GTO による計算結果が 15bohr 程度まで正確であることがわかる。

[方法 II] ハミルトニアンを分割し、 $H = H_0 + V$ と表現する。 H_0 は運動エネルギーと単純な遠距離相互作用、例えば点電荷のポテンシャルを含み、 H_0 の連続状態 $\phi_{\mathbf{k}}^0$ に対する位相シフトは既知あるいは容易に計算できるとする。また V は H_0 以外の複雑な近距離相互作用を表現するものとする。光イオン化微分断面積は、双極子近似の下で、束縛始状態 Φ_i から H の連続終状態 $\Phi_{\mathbf{k}}^-$ への遷移モーメント $[D_{ki} = \langle \Phi_{\mathbf{k}}^- | \mu | \Phi_i \rangle]$ により計算される。 $\Phi_{\mathbf{k}}^-$ に対して Lippmann-Schwinger 方程式を適用すると

$$D_{\mathbf{k}i} = \left\langle \phi_{\mathbf{k}}^{0-} \left| \mu \Phi_i + V \Psi^{(1)} \right. \right\rangle \quad (2)$$

と変形される[3]。この変形により複素基底関数法で直接計算が困難な $\Phi_{\mathbf{k}}^-$ の代わりに、 H_0 の固有連続状態で位相シフトが既知の $\phi_{\mathbf{k}}^{0-}$ と、driven 型シュレーディンガー方程式の解 $\Psi^{(1)}$ を用いて遷移モーメントが計算できる。[計算 I] より $\Psi^{(1)}$ は複素 GTO を使って相互作用領域で精度よく計算できているので、0 次の連続状態 $\phi_{\mathbf{k}}^{0-}$ が複素 GTO で計算できれば、複素 GTO のみを用いた遷移モーメントの計算が可能になる。この目的のために、driven 型シュレーディンガー方程式の解の虚部が連続状態の正則解であること[4, 5]を利用する。まず各部分波の driven 型シュレーディンガー方程式

$$(E_{\mathbf{k}} - H_0)\psi_{lm}^0 = \chi(r)Y_{lm}(\hat{\mathbf{r}}) \quad (3)$$

を用意する。非斉次項の動径成分 χ は任意の分子領域に有意の値を持つ実関数とする。式(3)の両辺の虚部を取ると、非斉次項の寄与は0になり、 $\text{Im}\psi_{lm}^0$ は H_0 の連続固有関数すなわち、 $\phi_{\mathbf{k}}^{0-}$ の (l, m) 部分波成分に比例することがわかる。その比例定数は容易に計算でき、結局 $D_{\mathbf{k}i}$ は次式で与えられる。

$$D_{\mathbf{k}i} = \sqrt{\frac{1}{\pi}} \sum_{lm} \frac{i^{-l} e^{im\eta} \left\langle \text{Im}\psi_{lm}^0 \left| \mu \Phi_i + V \Psi^{(1)} \right. \right\rangle}{\sqrt{-\text{Im} \langle \psi_{lm}^0 | \chi \rangle}} Y_{lm}(\mathbf{k}) \quad (4)$$

η_i は $\phi_{\mathbf{k}}^{0-}$ に対する位相シフトであるが、先に述べたように既知あるいは容易に計算できる。以上のようにハミルトニアンを分割を利用して遷移モーメントが driven 型シュレーディンガー方程式の解 $(\Psi^{(1)}, \psi_{lm}^0)$ で表現できた。これらの $\Psi^{(1)}, \psi_{lm}^0$ を複素基底関数法で評価することで、遷移モーメントが計算できる。I の計算結果から明らかのように複素 GTO により波動関数が精度よく計算できるのは相互作用領域に限定されるが、式(4)は波動関数の相互作用領域のふるまいのみを必要とするので、複素 GTO で精度よく計算できると予想できる。

[計算 II] 式(4)を検証するため、I で作成した複素 GTO セットを用いて、基底状態の水素原子の光イオン化に、多電子系における典型的な短距離ポテンシャルとして $V(r) = -\exp[-r]$ を加えたモデルに対して計算した。図2は用いた実数 GTO の数を 10, 15, 20 と変更しながら式(4)の偏角から計算した位相シフトと、そのグリッド法による数値的に正確な解との比較である。用いた複素 GTO は $E=0.5$ Hartree におけるフィッティングの結果であるが、実数 GTO を増やすことでほかのエネルギー領域に対しても正しく遷移モーメントが計算できていることがわかる。

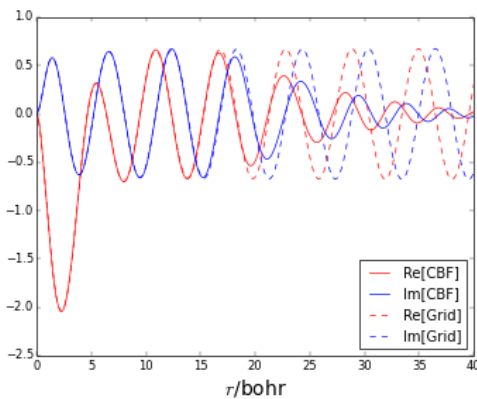


図1. $\Psi^{(1)}$ の cGTO による計算結果(CBF)とグリッド法による計算結果の比較

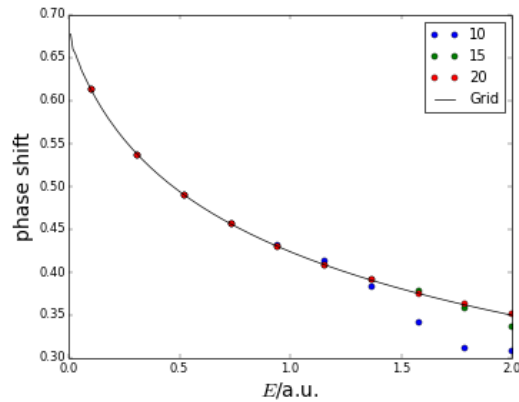


図2. 位相シフトの GTO による計算結果と数値解

- [参考文献] [1]T.N.Rescigno *et.al.* PRA **12**, 522 (1975)[2]C.W.McCurdy *et.al.* PRA **35**, 657(1987)
[3]S.Singer, *et.al.* JCP **77**, 1942 (1982)[4]K.Takatsuka, *et.al.* JCP **74**, 5718 (1981)
[5]C.W.McCurdy, *et.al.* PRA **57**, 3511 (1998)[6]S.Huzinaga, *et.al.* JCP **42**, 1293 (1965)