

3P133

複素基底関数法と自由完員関数法を用いた水素分子自動イオン化状態の 共鳴位置と幅の理論計算

(慶大院・理工) ○伊東 容, 渡邊輝比古, 藪下 聡

An accurate calculation for the autoionizing state parameters of the hydrogen molecule by the combination of the complex basis function method and free-complement method

(Graduate School of Science and Technology, Keio University)

○Yo Ito, Teruhiko Watanabe, Satoshi Yabushita

【序】水素分子の最低二電子励起状態 ($1\sigma_u^2 \ ^1\Sigma_g^+$) は、短い核間距離において、 H_2^+ の基底状態 ($1s\sigma_g$) よりも高いエネルギー状態であるため、電子散乱の連続状態に埋まった有限の寿命で崩壊する自動イオン化状態である。この自動イオン化状態は H_2^+ と低エネルギー電子との衝突による解離性再結合反応の中間体として関心が持たれている。このような背景の下、二電子励起自動イオン化状態 $1\sigma_u^2$ は、様々な手法によって理論計算されてきたが、その共鳴位置と幅には大きなばらつきが見られる。そこで、複素エネルギーとして両方の物理量を直接計算する複素座標法の枠組みで、特に複素基底関数法による正確な計算を試みた。その際、中辻らの自由完員関数法 (FC 法[1]) を、複素対称行列の固有値問題の解法に適用することで、軌道指数を最適化せずに収束させ、軌道指数の選択によらない高精度計算を目指した。自由完員関数法を共鳴状態に適用された例はないため、本研究ではまず、モデルポテンシャルによる共鳴状態の計算を行い、自由完員関数法による計算の振る舞いを調べた後に、水素分子二電子励起状態の計算を行った。

【モデルポテンシャルによる共鳴状態の計算方法】本研究で用いたモデルポテンシャルはそれぞれ(1)と(2)式で表される Bain と Moiseyev のモデルポテンシャルである。

$$V_s(r) = V_0 r^2 \exp(-r) \quad (1)$$

$$V_G(r) = (r^2/2 - J) \exp(-\lambda r^2) + J \quad (2)$$

ただし、 $V_0 = 15/2$ 、 $J = 0.8$ 、 $\lambda = 0.12$ とする。FC 法に従って、ある初期関数 ψ_0 に対して、式(3)のようにハミルトニアンを繰り返し作用し、その中で独立な解析関数を基底関数として選ぶ。

$$\psi_{n+1} = [1 + C_n g(H - E_n)] \psi_n \quad (3)$$

Bain のポテンシャルに対しては $2\sqrt{\alpha^3} r \exp(-ar)$ 、Moiseyev のポテンシャルに対しては $(2\alpha/\pi)^{1/4} \exp(-ar^2)$ を初期関数 ψ_0 として選んだ。そして、軌道指数を $\alpha \rightarrow \alpha e^{-i\theta}$ のように複素スケールした複素基底関数を用いた。すると、共鳴状態のエネルギーは理論上スケーリング角度 θ に依存しない固有値として得られるが、有限個の基底関数展開ではその不完全性により θ に弱く依存するため、停留条件(4)を満たす $E(\theta)$ を最適値とする。

$$dE(\theta)/d\theta = 0 \quad (4)$$

【 H_2 二電子励起状態の計算方法】 $H_2 \ ^1\Sigma_g^+$ の計算で、 $\exp[-\alpha\lambda_1 - \alpha_2\lambda_2]$ ($\alpha_1 > \alpha_2$ とする) を初期関数として用いると、式(5)の形式で表される基底関数が得られる。(ただし、 λ_i 、 μ_i 、 ρ は二中心回

転楕円体座標系で、 $\lambda_i = (r_{ia} + r_{ib})/R$, $\mu_i = (r_{ia} - r_{ib})/R$, $\rho = 2r_{12}/R$ 。 p_{12} は電子交換演算子。))

$$\phi_i = (1 + p_{12}) \exp[-\alpha\lambda_1 - \alpha_2\lambda_2] \lambda_1^{m_i} \lambda_2^{n_i} \mu_1^{j_i} \mu_2^{k_i} \rho^{l_i} \quad (5)$$

$1\sigma_u^2 \ 1\Sigma_g^+$ 配置は自動イオン化領域で、連続状態($1\sigma_g$)($ks\sigma_g$)や($1\sigma_g$)($kd\sigma_g$)と強く配置混合する。そこで、式(5)の中で、 j 、 k が共に奇数または偶数である二つの場合に分け、前者は $1\sigma_u^2$ 状態を表現する実数基底として、また後者は連続状態を表現するために $\alpha_2 \rightarrow \alpha_2 e^{-i\theta}$ のように複素数にスケールして用いた。

【結果】モデルポテンシャルでの共鳴状態のエネルギーを複素エネルギー平面で θ ごとにプロットした θ -トラジェクトリーを示す。

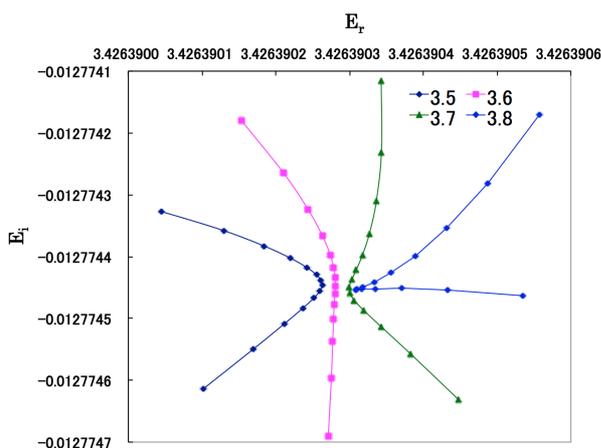


図 1 Bain のポテンシャル

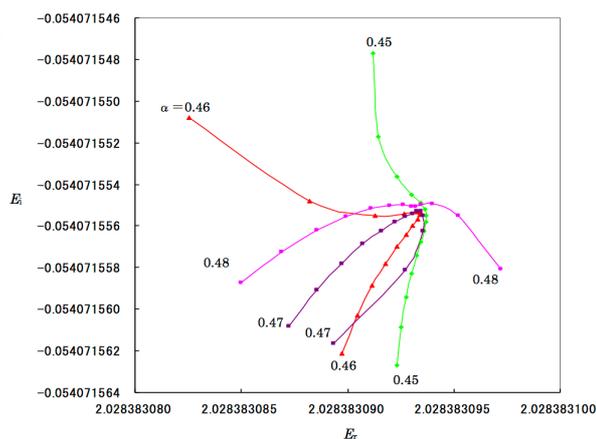
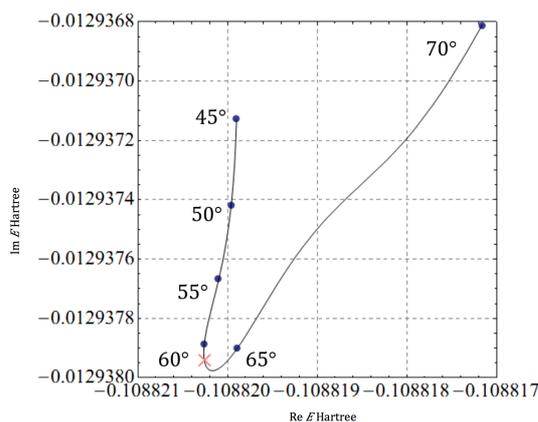


図 2 Moiseyev のポテンシャル

この結果から軌道指数の絶対値 $|\alpha|$ の選び方によらず、共鳴位置と共鳴幅は正確な値に収束していることが分かり、基底関数の選択に依存しない自由完員関数法の特徴が共鳴状態の計算でも確かめられた。 H_2 二電子励起状態の計算結果 (繰り返し回数 $n=6$) を示す。

| Method | $R = 1.4$ | |
|----------------------|------------|---------------|
| | E_r (eV) | Γ (eV) |
| CFC($n=6$) present | 12.55 | 0.704 |
| CCI/cGTO[2] | 12.60 | 0.7402 |
| CMSCSF/cGTO[2] | 12.62 | 0.7347 |
| ECS[3] | 12.74 | 0.714 |
| CAP [4] | 12.56 | 0.617 |



モデルポテンシャルでの結果ほどの収束性は達成していないが、先行例と比べ θ 依存性の少ない結果が得られたと言える。

【参考文献】 [1] H. Nakatsuji, Acc. Chem. Res., **45**, 1480 (2012). [2] S. Yabushita et al., JCP., **83**, 3547(1985). [3] F. Morales et al., Phys. Rev. A., **73**, 014702(2006). [4] Y. Sajeev et al., JCP., **127**, 034105(2007).