

相対論効果を考慮した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

○古橋直人, 藪下聡

Theoretical calculations of photoionization cross sections with complex basis function method including relativistic effects

○Naoto Furuhashi, Satoshi Yabushita

Graduate School of Department of Chemistry, Keio University, Japan

【Abstract】 There have been a few theoretical studies that treated inner-shell photoionization cross sections with relativistic and multipole field effects included. In this study, we applied the complex basis function method to solve the inhomogeneous Dirac equation and tried to calculate photoionization cross sections from the imaginary part of the frequency dependent polarizability. Fairly accurate continuum wave functions and the cross sections for the $1s_{1/2} \rightarrow kp_{1/2}$ and $1s_{1/2} \rightarrow kp_{3/2}$ channels of various hydrogen-like atoms were obtained. We investigated the relativistic and multipole field effects on the cross sections. In the case of the $1s_{1/2} \rightarrow kp_{3/2}$ cross section of Hg^{79+} , multipole fields reduced the cross sections significantly. As the photoelectron has a higher velocity, the relativistic wave function largely deviates from the nonrelativistic one. Therefore, as the energy of incident photons increases, the ratio of cross sections of $1s_{1/2} \rightarrow kp_{3/2}$ to $1s_{1/2} \rightarrow kp_{1/2}$ deviates from the nonrelativistic value 2. This interesting result is expected to have a large effect on the angular distribution of the photoelectrons as well.

【序】 分子の内殻からの光イオン化が様々な手法で観測されるようになった。一方、そのような状況で顕著になる、相対論や多重極場の効果に関する理論計算はあまり行われていない。相対論を含む議論において内殻スピノールの大成分と小成分は異なる軌道角運動量とパリティを持つため、光電子の角度分布には顕著な影響が予想される。本研究では、そのような目的意識のもと、時間依存摂動論から導かれる非同次 Dirac 方程式の連続状態の解を、複素数軌道指数を持つ複素基底関数法によって表現し、振動数依存分極率の虚部から光イオン化断面積の計算を試み、多電子系に適用可能な計算手法の開発を目指した。

【理論】 原子・分子への光照射によって誘導される 1 次摂動波動関数 $\Psi^{(1)}$ は、相対論の場合も非相対論の場合と同様に、時間依存の摂動論により

$$(E_0 + \omega - H_0)\Psi^{(1)} = c\mathbf{A} \cdot \nabla \Phi_0 \quad (1)$$

の非同次 Dirac 方程式を満たす。ここで Φ_0 および E_0 は束縛始状態とその固有エネルギー、 \mathbf{A} は電磁場のベクトルポテンシャル、 ω は入射光子のエネルギーである。光イオン化断面積 $\sigma(\omega)$ は振動数依存分極率 $\alpha(\omega)$ を用いて、次式で表される。

$$\sigma(\omega) = (4\pi/\omega c) \text{Im} \alpha(\omega) \quad (2)$$

ここで振動数依存分極率 $\alpha(\omega)$ は、(1) 式の非同次 Hamiltonian の行列要素で表される。

$$\alpha(\omega) = \langle \Phi_0 | c\mathbf{A} \cdot \nabla | \Psi^{(1)} \rangle \quad (3)$$

【計算方法】 1 電子系の水素様原子について、 Φ_0 を表現する基底関数として even-tempered 実数 STO を用い、 $\Psi^{(1)}$ を表現する基底関数として even-tempered 実数 STO と複素 STO を用い、(1) の線形方程式を解き、(2),(3) に基づき $1s_{1/2} \rightarrow kp_{1/2}$, $1s_{1/2} \rightarrow kp_{3/2}$ チ

チャンネルのイオン化断面積を計算した。(3)の計算では、 \mathbf{A} を平面波展開する際に、多重極の効果も取り入れた。

【結果・考察】 Table 1 に Hg^{79+} について得られた断面積を示した。また、多重極場による影響を見積もるために電気双極子のみを考慮した断面積も示した。Exact は比較のために、正確な始状態、終状態の波動関数^{[1][2]}、および Grant による行列要素の計算手法^[3]を用いて評価したものである。全てのエネルギー領域において計算値は Exact と概ね一致した。電気双極子のみを考えたときに比べ、多重極を考慮することで断面積は顕著に減少した。つまり、多重極は遷移を制限することが分かる。Figure 1 に、 $\omega=7000$ a.u.における $\Psi^{(1)}$ に含まれる連続状態を表現する大成分動径波動関数を示した。非相対論的な解析解(NR Exact^[4])との差異は明瞭で、また原点近傍で Exact と良く一致した。例えば $\omega=7000$ a.u.では放出された光電子の速度は光速の 54%にもなり、Lorentz 収縮によりその動径関数は非相対論のものとは比べて原点寄りに収縮する。振動数依存分極率(3)は、束縛始状態と $\Psi^{(1)}$ の内積で表現されるため、始状態関数が有限の振幅を持つ領域で $\Psi^{(1)}$ が正しく評価されていれば、 r の大きい領域の詳細には依存しない^[5]。

Figure 2 に光イオン化断面積の終状態 j 依存性を $1s_{1/2} \rightarrow kp_{3/2} / 1s_{1/2} \rightarrow kp_{1/2}$ の比として示した。非相対論では終状態の縮重度を反映し、この比は 2 になるが、相対論では $kp_{1/2}$ と $kp_{3/2}$ で、大成分の動径関数の振る舞いが異なり、さらに小成分の対称性も異なるため、比は 2 からずれる。特に光電子のエネルギーの増大とともに終状態小成分の振幅は大きくなるため、その断面積の比は 2 から大きくずれることが分かる。

Table 1. Photoionization cross sections for Hg^{79+} atom $1s_{1/2} \rightarrow kp_{3/2}$

Photon energy ω (a.u.)	Cross sections (b) (multipole transition)	Cross sections (b) (electric dipole transition)	Exact ^{[1][2][3]} (b) (multipole transition)	R.E. (%)
4000	264.227	362.875	264.473	-0.093
5000	133.421	195.085	133.383	0.028
6000	74.609	115.574	74.393	0.291
7000	44.573	73.135	44.738	-0.369
8000	28.659	48.999	28.543	0.405
9000	19.084	34.015	19.108	-0.128
10000	13.370	24.550	13.316	0.400

b means barn of the unit and 1 b is equal to 10^{-24} cm². R.E. stands for relative error.

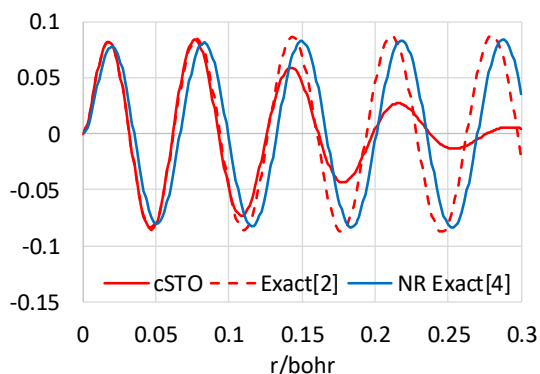


Figure 1. Large component continuum radial wave function of $1s_{1/2} \rightarrow kp_{3/2}$ at $\omega=7000$ a.u.

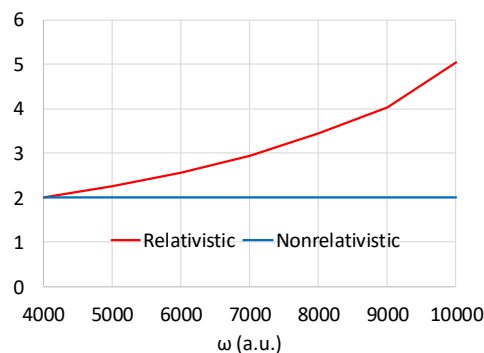


Figure 2. Ratio of photoionization cross sections of $1s_{1/2} \rightarrow kp_{3/2}$ to $1s_{1/2} \rightarrow kp_{1/2}$

【参考文献】

- [1] W. Gordon, *Z. Phys.*, **48**, 11 (1928) [2] M. E. Rose, *Phys. Rev.*, **51**, 484 (1937) [3] Grant I P, *Adv Phys.*, **19**, 747 (1970) [4] H. A. Bathe and E. E. Salpeter, *Quantum Mechanics of One- and Two- Electron Atoms*; Berlin: Springer-Verlag (1957) [5] R. Matsuzaki, S. Yabushita, *J. Comput. Chem.* **38**, 910 (2017)