

# 1P124 複素 STO/GTO 基底を用いた光イオン化断面積の変分計算

(慶大理工) 森田将人, 藪下聡

【序】原子、分子のイオン化エネルギーは、イオン化される前の束縛状態のエネルギーを反映する。このため、イオン化エネルギーの計算など分光学的実験により得られるスペクトルの帰属に量子化学計算の果たしている役割は大きい。一方、光イオン化断面積の計算には、終状態である連続状態に関する情報も必要となる。しかし連続状態に関する計算手法の確立は、束縛状態計算と比較すると大きく遅れている。原因としては、連続状態波動関数が空間的に広がっていてかつ激しく振動すること、また、束縛状態計算におけるエネルギー変分法の様な汎用性の高い計算原理が存在しないことが考えられる。

本研究では、上記の困難を回避する手段として、複素スケールリング法と振動数依存分極率に対する変分原理を用いた。これにより、光イオン化断面積の計算に必要な連続状態波動関数の情報を変分法と複素基底関数展開により効率良く抽出できた。また、複素スケールリング法を用いた従来の研究で必要だった膨大な数の基底関数を、結果の精度を保ちつつ削減できる可能性を示した。

【理論】複素スケールリング法は、共鳴状態の位置と幅を直接与え、また漸近領域で発散する共鳴状態波動関数を  $L^2$  関数に変換する。この性質により、基底関数展開法を用いて簡便に寿命等の量も得られるため、電子散乱過程の有力な計算手法の1つとなっている。本研究における光イオン化断面積の計算では、複素スケールリング法を振動数依存分極率に適用した<sup>[1]</sup>。

振動数依存分極率  $\alpha^-(\omega)$  と光イオン化断面積  $\sigma(\omega)$  の関係は以下の式で与えられる。

$$\sigma(\omega) = -(4\pi\omega/c) \text{Im} \alpha^-(\omega) = -(4\pi\omega/c) \text{Im} \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \left\langle \phi_i \left| \mu(E_0 + \omega - H_e + i\varepsilon)^{-1} \mu \right| \phi_i \right\rangle \quad (1)$$

上式は、電子系 ( $H_e$ ) に単色光(角振動数  $\omega$ ) が掛けられた場合の1次の摂動論による表式であり ( $\phi_i$ : 始状態波動関数,  $\mu$  双極子演算子)、Green 関数の虚部と状態密度の関係式の1つの表現と言える。また、 $\alpha^-(\omega)$  には変分原理が成立する<sup>[2]</sup>。  $\alpha^-(\omega)$  に対する基底関数展開による離散近似は虚部を与えず無意味であるが、 $\alpha^-(\omega)$  に複素スケールリングを施し離散近似を行うと、ハミルトニアン

$H_e(re^{i\theta})$  の固有ベクトルを  $\psi_n(r)$ 、固有値を  $E_n$  とし、次式を得る。

$$\alpha_{\theta}^-(\omega) \approx \frac{4\pi\omega}{c} \sum_n \frac{(\phi_i(re^{i\theta}) | \mu(re^{i\theta}) | \psi_n(r)) (\psi_n(r) | \mu(re^{i\theta}) | \phi_i(re^{i\theta}))}{E_0 + \omega - E_n} \quad (2)$$

この表式で得られる  $\alpha^-(\omega)$  は虚部を含む。本研究では、さらに、(2) に対して Cauchy の積分定理に基づく複素スケールリング法と同様な同値変換を施して得られる次式を用いた。

$$\alpha_{\theta}^-(\omega)' \approx \frac{4\pi\omega}{c} \sum_n \frac{(\phi_i(r) | \mu(r) | \psi_n(re^{-i\theta})) (\psi_n(re^{-i\theta}) | \mu(r) | \phi_i(r))}{E_0 + \omega - E_n} \quad (3)$$

本研究では、(3) の  $\psi_n(re^{-i\theta})$  の表現に複素軌道指数を持つ複素基底関数を用いた。また、複素軌道指数を変分パラメータとして最適化を行い、極値における  $\alpha^-(\omega)$  の虚部から  $\sigma(\omega)$  を得た。

【方法】水素原子の 1s kp, 2p kd, 2p ks の光イオン化断面積を求めた。

始(束縛)状態  $\phi_i(r)$  に解析解、終(連続)状態  $\psi_n(re^{-i\theta})$  に1個の複素 Slater 型(SZ-STO)基底。

始(束縛)状態  $\phi_i(r)$  に解析解、終(連続)状態  $\psi_n(re^{-i\theta})$  に1個の複素 Gauss 型(SZ-GTO)基底。

始(束縛)状態  $\phi_i(r)$  に Gauss 型基底(STO-nG, n=2-5)、終(連続)状態  $\psi_n(re^{-i\theta})$  に SZ-GTO。

**【結果と考察】** により得られた光イオン化断面積の値を解析解(図 1)と共に示した(図 2)。各イオン化過程について連続状態用に 1 個の STO を用いただけであるにも関わらず、広いイオン化エネルギー領域で解析解と良く一致している。これは、非可算無限個ある連続固有状態の光イオン化断面積に寄与する情報を 1 個の軌道指数の変化だけでグローバルに抽出できる事を示している。これは、束縛状態計算での基底関数の表現能力と異なっており、本方法の大きな利点である。

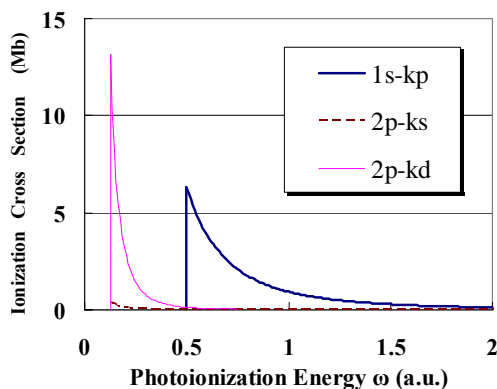


図1. 解析解 by V.M.Stobbe

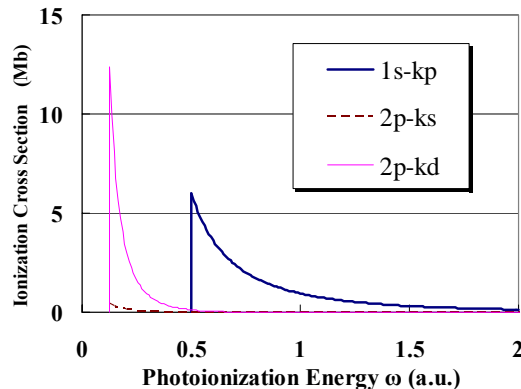


図2. Initial Exact, Final SZ-STO

による 2p kd の光イオン化断面積を図 3 に示した。 の場合と比較しても遜色ない精度を与え、連続状態用に 1 個の GTO を用いても有用な記述を与えることが分かった。このことは、束縛状態の計算における STO の定量的優位性が、本方法による連続状態の取り扱いでは、殆ど見られないという興味深い特徴を示している。

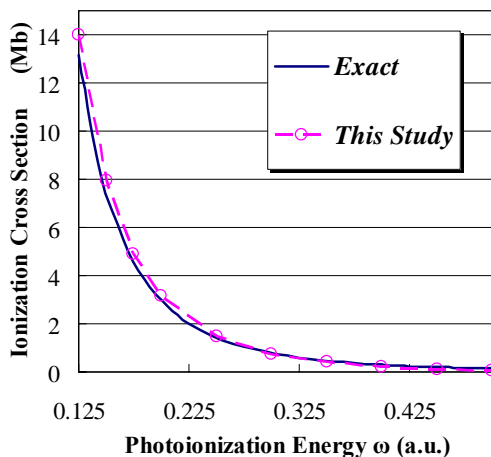


図3. 2p kd Initial Exact, Final SZ-GTO

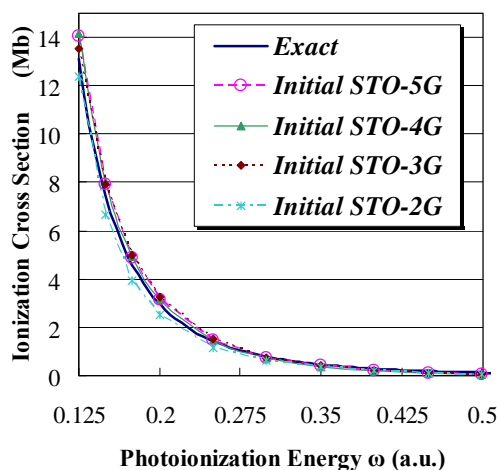


図4. 2p kd Initial STO-nG, Final SZ-GTO

による 2p kd の光イオン化断面積を図 4 に示した。STO-3G 以上の精度で始状態を記述した場合、 とほぼ同一の結果が得られた。これは、始状態・終状態共に GTO による展開近似であり、本方法が一般の分子系において広範囲に適用できる可能性を示すものと考えられる。

**【参考文献】**

[1]T. N. Rescigno, V. McKoy, Phys. Rev A, 12, (1975) 522、 [2]T. N. Rescigno, C. W. McCurdy, Phys. Rev A, 31, (1985) 624

**【謝辞】**

本研究は、文部科学省 21 世紀 COE プログラム「慶應義塾大学・機能創造ライフコンジュゲートケミストリー (LCC)」の助成によって実施された。謝意を表す。