

複素基底関数法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】

光イオン化断面積の計算には終状態である連続状態の波動関数に関する情報が必要となる。連続状態の波動関数は、Schrödinger 方程式の固有値問題としてだけではなく境界値も付随して解かれるものであるから、複素 Kohn 法や R-matrix 法のように直接的に漸近領域での境界条件を満足する Coulomb 関数等を連続状態の基底関数に含める方法が考えられる。一方、 L^2 法と呼ばれる自乗可積分な基底関数のみを用いて必要な情報を効率良く抽出しようとする方法もある。 L^2 法は、束縛状態に対する量子化学計算プログラムの利用が容易なことから、電子相関を含む精密な計算も可能である。しかし、 L^2 法も結局は膨大な数の基底関数を必要とするので分子系への応用は簡単な系に限られてきた。

本研究では光イオン化断面積の計算手法として、 L^2 法の 1 つである複素基底関数法を用いた。複素基底関数法は共鳴状態のエネルギー位置と幅を与える方法として有名であるが、そこで用いられた解析接続の操作を振動数依存分極率に対して行えば光イオン化断面積を求めることが可能となる[1]。我々は、これまでに振動数依存分極率の変分的安定性に着目した計算を行い、従来考えられてきたよりも劇的に複素基底関数の数を削減することが可能であることを原子系に対して示してきた。今回、この手法が Feshbach 共鳴などを含む場合や、分子系に対しても有効であることを示す。

【理論及び計算方法】

光イオン化断面積は振動数依存分極率の虚部を用いて以下の式で与えられる(velocity form)。

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

ここで、 ω は光子の角振動数、 H_e は全電子系の Hamiltonian、 ϕ_i と E_i は始状態の波動関数及びそのエネルギーである。また、振動数依存分極率は汎関数の停留点における表現として与えられ、複素座標変換した場合に拡張した汎関数は、

$$\alpha[\chi, \chi'] = -(\mu\phi_i, \chi) - (\chi', \mu\phi_i) + (\chi', (E_0 + \omega - H)\chi) \quad (2)$$

で与えられる。この表式の丸括弧は複素座標変換により生じた複素成分の複素共役は取らないことを意味する。本研究の具体的計算には、複素基底関数法[1]を用いた有限離散和の近似表式

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

を用いた。これの複素軌道指数に対する微分が 0 となる軌道指数値を数値 Newton 法により求め、その値から得られた振動数依存分極率の虚部から光イオン化断面積を計算した。

【結果及び考察】

図 1 に He 原子における $1S \rightarrow 1P$ の光イオン化断面積の計算結果を示した。このイオン化過程では、60eV 付近に 2 電子励起状態からの自動イオン化ピークの Rydberg 系列が現れる。始状態及び 2 電子励起状態を表現するために 18s16p4d1f の実基底関数を用い、連続状態には 1 個の 2p 型複素

基底関数を用いた。この 1 個の複素基底関数を最適化することで直接イオン化と共鳴イオン化を同時に表現することができ、非対称な Fano 線形も再現することができた。従来の複素基底関数法では、狭いエネルギー領域に密集したピークを記述することは難しく、本手法により初めて Gauss 型基底関数のみを用いた計算によりこれらの自動イオン化ピーク列を求めることが出来た。本手法が複素基底関数の削減に寄与するのみではなく、今まで経験的になされてきた基底関数の選択に対する指針を与えることが分かった。

図 2 に多中心ポテンシャルの例として、

H_2^+ の $2^2_g+(1^2_g)^2_u(k_u)$ の光イオン化断面積の計算結果を示した。始状態には、 $10s[7s]3p_z$ を用い、終状態には 1 個の複素 $2p$ 型基底関数を各水素原子核上に置き軌道指数を最適化した。Richards らの解析解[3]と比較して非常に良く一致していることが分かる。本手法が多中心ポテンシャルの問題に対しても有効であり、分子系においても少数の複素基底関数による計算が可能であることが示唆された。そこで分子系への応用として、 H_2 の $1^1_{g^+}1^1_{u^-}, 1^1_{g^+}1^1_u$ の光イオン化断面積を計算し、全断面積を Samson らの実験値[4]と比較した(図 3)。始状態には各水素原子核上に $10s[7s]5p_z$ と分子中心に $5s$ を用い、終状態には 1 個の複素 $2p$ 型基底関数を各水素原子核上に置き軌道指数を最適化した。非常に簡単な計算にも関わらず実験値と良く対応した結果が得られ、本手法が分子系に対しても有効であることが示された。

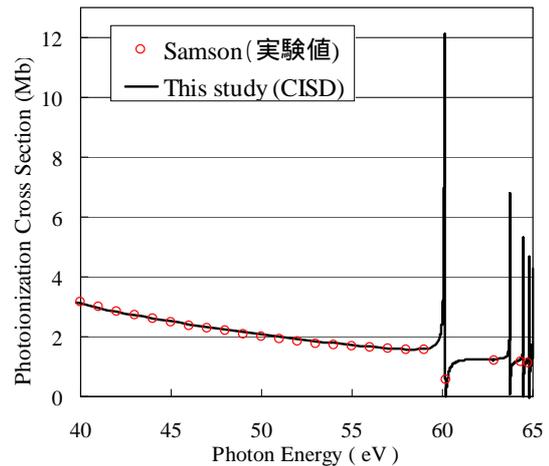


図 1. He 光イオン化断面積 ($1S^1P$)

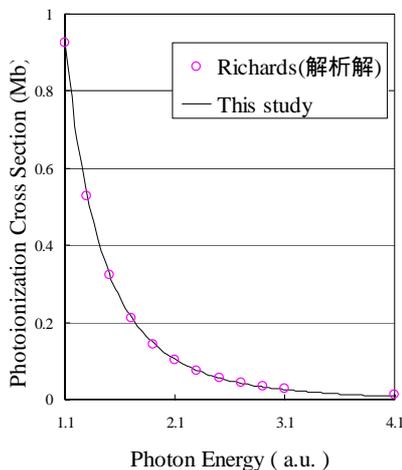


図 2. H_2^+ 光イオン化断面積 ($2^2_g+(1^2_g)^2_u$)

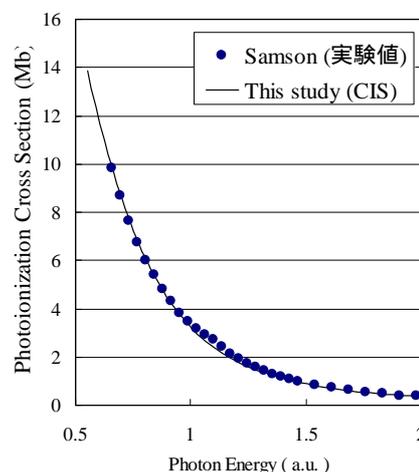


図 3. H_2 光イオン化断面積 ($1^1_{g^+}1^1_{u^-}, 1^1_{g^+}1^1_u$)

【参考文献】

- [1] T. N. Rescigno, C. W. McCurdy, Phys. Rev A **31** 624 (1985)
- [2] J. A. R. Samson, Z. X. He, L. Yin, and G. N. Haddad, J. Phys. B **27** 887 (1994)
- [3] J. A. Richards and F.P. Larkins, J. Phys. B **19** 1945 (1986)
- [4] J. A. R. Samson and G. N. Haddad, J. Opt. Soc. Am. B **11**, 277 (1994)

【謝辞】

本研究は、文部科学省特定領域研究「強レーザー光子場における分子制御」及び 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。