

解説

原子分子衝突のための量子計算手法とその応用

数納広哉 suno@jamstec.go.jp

海洋研究開発機構 地球シミュレータセンター

平成 23 年 2 月 15 日原稿受付

1. はじめに

筆者は過去 10 年以上にわたり、原子分子衝突および関連する分野で理論研究を行ってきました。本記事は主に計算機上での数値計算に関する研究について解説しますが、筆者は核融合プラズマ中における原子分子素過程の断面積データに関する研究、時間依存密度汎関数法を用いた物質の発光過程に関する研究、そして分子動力学シミュレーションを用いた高分子材料に関する研究も行ってきました。ここにそれぞれ参考文献 [1, 2, 3] として紹介させていただきます。

2. 散乱問題を解く数値計算手法

一般的に述べると、原子分子衝突の量子力学的数値計算は 2 つのステップで行われます。1 つ目のステップは断熱ポテンシャルおよび非断熱カップリング（非断熱結合）の計算です。衝突過程の始状態、終状態で無限大になるべき座標（動径座標）があります。この動径座標を固定して残りの全ての自由度についてシュレーディンガー方程式（断熱方程式）を解くことによって、固有値として断熱固有エネルギーが、固有関数としてチャンネル関数が得られます。動径座標上の多数の点を取って同様の計算を繰り返すことにより得られる、動径座標の関数としての断熱固有エネルギー、これが断熱ポテンシャルです。非断熱カップリングとはチャンネル関数とその動径方向微分の内積、と言うことができます。動径座標以外の自由度についてシュレーディンガー方程式を解くというこのステップは、

固有値問題を解くことに他なりません。量子化学計算ソフトウェアを用いることもありますが、計算量、メモリ共に大規模な計算となる可能性があります。しかし、現在では並列型スーパーコンピュータや PC クラスターの発達に伴い、昔とは比較できないくらい大規模な数値計算ができるようになってきました。量子化学計算ソフトである Gaussian や GAMESS では既に分散メモリ型並列バージョン、共有メモリ型並列バージョンなどが完成しています。また、私は LAPACK ライブラリを用いる機会が非常に多いですが、最近インテル・マス・カーネル・ライブラリ (LAPACK を含む) では共有メモリ型並列計算の機能を実装し、環境変数を設定するだけで、プログラムの書き換えなしに計算を高速に並列実行することができます。また、プログラムの書き換えが必要となりますが、分散メモリ型並列バージョンである ScaLAPACK ライブラリもあります。これらのことから、断熱ポテンシャル・非断熱カップリングの計算は比較的容易になってきているといえます。

原子分子衝突の量子力学的数値計算の 2 つ目のステップは、断熱ポテンシャルおよび非断熱カップリングを取り込んだ動径方向の結合方程式を解くことです。数値計算手法としては R 行列法などがあります。本章では最も素朴と思われる多チャンネル対数微分法 [4]、より複雑な R 行列法 [5]、複素吸収ポテンシャル法 [6] を紹介します。どの手法を用いるにしても、結合方程式から断面積を計算するこのステップは、（よほど多くのチャンネルを扱わない限り）大規模計算にはなりませんが、その代わり定式化が非常に難解であるといえます。以下では、後者の

結合方程式から断面積（またはレート）を計算する手順についていくつかの方法を紹介します。

一般的に言って、系のハミルトニアンは次の形で書かれます（本解説では原子単位系を用います）：

$$H = -\frac{1}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial R^2} + H_{ad}(R; \Omega). \quad (1)$$

ここで μ は換算質量、 R は動径座標、 Ω は動径座標以外の全ての座標を表します。1 つめのステップは次のような断熱方程式を解くことです：

$$H_{ad}(R; \Omega) \Phi_\nu(R; \Omega) = U_\nu(R) \Phi_\nu(R; \Omega). \quad (2)$$

ここで $U_\nu(R)$ は断熱固有エネルギー（断熱ポテンシャル）、 $\Phi_\nu(R; \Omega)$ はチャンネル関数を表します。我々は系の波動関数をチャンネル関数を基底として展開します：

$$\psi(R, \Omega) = \sum_\nu F_\nu(R) \Phi_\nu(R; \Omega) = \mathbf{F} \cdot \Phi. \quad (3)$$

ここで、 $\mathbf{F}$ は $F_\nu(R)$ ($\nu = 0, 1, 2, \dots$) を要素とするベクトル、 Φ は $\Phi_\nu(R; \Omega)$ ($\nu = 0, 1, 2, \dots$) を要素とするベクトルです。式(3)をシュレーディンガー方程式に代入すると、次のような動径結合方程式を得ます：

$$\left[-\frac{1}{2\mu} \frac{d^2}{dR^2} + \mathbf{U} - \frac{1}{2\mu} \left(2\mathbf{P} \frac{d}{dR} + \mathbf{Q} \right) \right] \mathbf{F} = E\mathbf{F}. \quad (4)$$

ここで、 $\mathbf{U}$ は対角行列で、 $U_\nu(R)$ ($\nu = 0, 1, 2, \dots$) をその要素とします。 $\mathbf{P}$ と $\mathbf{Q}$ はそれぞれ一次微分、二次微分に関する非断熱結合で次のように与えられます：

$$[\mathbf{P}]_{\nu\nu'} = \langle \Phi_\nu | \frac{d\Phi_{\nu'}}{dR} \rangle, \quad (5)$$

$$[\mathbf{Q}]_{\nu\nu'} = \langle \Phi_\nu | \frac{d^2\Phi_{\nu'}}{dR^2} \rangle. \quad (6)$$

2.1 多チャンネル対数微分法

動径結合方程式(4)から断面積などの観測量を計算するための最も素朴な方法の一つは、透熱表示への変換後、Johnson による対数微分アルゴリズム [4] を用いて遠距離で波動関数の漸近形に接続することです。透熱表示へ変換のために、新たに動径波動関数 $\mathbf{F}^d$ を次のように定義

します：

$$\mathbf{F}(R) = \mathbf{C}(R) \mathbf{F}^d(R). \quad (7)$$

ここで、行列 $\mathbf{C}$ は

$$\frac{d\mathbf{C}}{dR} + \mathbf{P}\mathbf{C} = 0 \quad (8)$$

の関係を満たします。この変換により、動径結合方程式は、次のようになります：

$$\left[-\frac{1}{2\mu} \frac{d^2}{dR^2} + \mathbf{U}^d - E\mathbf{I} \right] \mathbf{F}^d(R) = 0. \quad (9)$$

ここで $\mathbf{I}$ は単位行列です。 $\mathbf{U}^d$ は透熱表示におけるポテンシャルであり、次の式により得られます：

$$\mathbf{U}^d(R) = \mathbf{C}^{-1}(R) \mathbf{U}(R) \mathbf{C}(R). \quad (10)$$

変換行列 $\mathbf{C}$ は容易に数値計算で得ることができます [7]。動径区間 $[R_0, R_N]$ を $[R_n, R_{n-1}]$ の区間に分割し、区間の長さを $\Delta R_n = R_n - R_{n-1}$ と定義するならば、変換行列は次のように表されます：

$$\mathbf{C}(R_n) \approx e^{-\mathbf{P}(R_n) \Delta R_n} e^{-\mathbf{P}(R_{n-1}) \Delta R_{n-1}} \times \dots e^{-\mathbf{P}(R_1) \Delta R_1} \mathbf{Q}. \quad (11)$$

定数 $\mathbf{Q}$ は変換行列が次の境界条件を満たすように決定されます：

$$\lim_{R \rightarrow \infty} \mathbf{C}(R) = \mathbf{I}. \quad (12)$$

例えば 2 チャンネル問題の場合は、変換行列は次のようになります：

$$\mathbf{C}(R) = \begin{pmatrix} \cos \zeta(R) & \sin \zeta(R) \\ -\sin \zeta(R) & \cos \zeta(R) \end{pmatrix}. \quad (13)$$

ここで、

$$\zeta(R) = \int_R^\infty [\mathbf{P}]_{01}(R') dR' \quad (14)$$

です。

ここで

$$\mathcal{V}(R) = 2\mu[\mathbf{E}\mathbf{I} - \mathbf{U}^d(R)] \quad (15)$$

と書いて、動径結合方程式を次の形で表します：

$$[d^2/dR^2 + \mathcal{V}(R)] \mathbf{F}^d(R) = 0. \quad (16)$$

この方程式を数値的に解くために、Johnson のアルゴリズムに基づいた多チャンネル対数微分法 [4] を用います。対数微分は次のように定義されます：

$$\mathbf{y}(R) = \left[\frac{d\mathbf{F}^d(R)}{dR} \right] [\mathbf{F}^d(R)]^{-1}. \quad (17)$$

R が大となる漸近領域での対数微分を数値計算するために、間隔 h の等間隔格子点 $R_0, R_1, \dots, R_N$ を用意し（これらの格子点は上記の変換行列を求めるために用いたものと同じではありません）、次のような漸化式を考えます：

$$\mathbf{z}_n = (\mathbf{I} + \mathbf{z}_{n-1})^{-1} \mathbf{z}_{n-1} - (h^2/3) w_n \mathbf{u}_n. \quad (18)$$

ここで、

$$\mathbf{u}_n = \begin{cases} \mathcal{V}(R_n), n = 0, 2, \dots, N \\ [\mathbf{I} + (h^2/6)\mathcal{V}(R_n)]^{-1} \mathcal{V}(R_n), \\ n = 1, 3, \dots, N-1, \end{cases} \quad (19)$$

です。 w_n は重みであり、シンプソンの積分公式と同じように、

$$w_n = \begin{cases} 1 & n = 0, N, \\ 4 & n = 1, 3, 5, \dots, N-1, \\ 2 & n = 2, 4, 6, \dots, N-2, \end{cases} \quad (20)$$

で与えられます。漸化式 (18) の初期条件には非常に大きい値（たとえば 10^{20} ）を要素に持つ対角行列を設定します：

$$\mathbf{z}_0 = 10^{20} \mathbf{I}. \quad (21)$$

漸化式 (18) に従って R が小の領域から大の領域まで反復計算を行うことにより、漸近領域での対数微分は次のように近似できるようになります：

$$\mathbf{y}(R_N) \approx h^{-1} \mathbf{z}_N. \quad (22)$$

一方、 $\mathbf{K}$ 行列は波動関数の無限遠での漸近的振る舞いにより次の式で決定されます：

$$\mathbf{F}^d(R) \approx \mathbf{J}(R) + \mathbf{N}(R)\mathbf{K}. \quad (23)$$

ここで、 $\mathbf{J}(R)$ と $\mathbf{N}(R)$ は対角行列です。開いたチャンネル（断熱ポテンシャル曲線の $R \rightarrow \infty$ での値がエネルギー E より小さいチャンネル）については Riccati-Bessel 関数を用いて

$$[\mathbf{J}(R)]_{ij} = \delta_{ij} k_j^{-1/2} \hat{j}_{l_j}(k_j R), \quad (24)$$

$$[\mathbf{N}(R)]_{ij} = \delta_{ij} k_j^{-1/2} \hat{n}_{l_j}(k_j R), \quad (25)$$

と書かれ、閉じたチャンネル（断熱ポテンシャル曲線の $R \rightarrow \infty$ での値がエネルギー E より大きいチャンネル）については第一種、第三種球面 Bessel 関数を用いて

$$[\mathbf{J}(R)]_{ij} = \delta_{ij} (k_j R)^{-1/2} I_{l_j+1/2}(k_j R), \quad (26)$$

$$[\mathbf{N}(R)]_{ij} = \delta_{ij} (k_j R)^{-1/2} K_{l_j+1/2}(k_j R), \quad (27)$$

と書かれます。 k_j はそのチャンネルの波数を表し、その無限遠でのポテンシャル曲線の値 $\mathcal{E}_j$ を用いて、開いたチャンネルに対しては $k_j = [2\mu(E - \mathcal{E}_j)]^{1/2}$ 、閉じたチャンネルに対しては $k_j = [2\mu(\mathcal{E}_j - E)]^{1/2}$ となります。 $R = R_N$ における式 (17) と式 (23) を用いることにより、次の式が得られます：

$$\mathbf{K} = -[\mathbf{y}(R_N)\mathbf{N}(R_N) - \mathbf{N}'(R_N)]^{-1} \times [\mathbf{y}(R_N)\mathbf{J}(R_N) - \mathbf{J}'(R_N)]. \quad (28)$$

$\mathbf{K}$ 行列は閉じた (closed=c) チャンネルと開いた (open=o) チャンネルの間の要素を持っており、次の形で書くことができます：

$$\mathbf{K} = \begin{pmatrix} \mathbf{K}_{oo} & \mathbf{K}_{oc} \\ \mathbf{K}_{co} & \mathbf{K}_{cc} \end{pmatrix}. \quad (29)$$

ここで $\mathbf{K}_{oo}$, $\mathbf{K}_{oc}$, $\mathbf{K}_{co}$, $\mathbf{K}_{cc}$ はそれぞれ、開チャンネル-開チャンネル間、開チャンネル-閉チャンネル間、閉チャンネル-開チャンネル間、閉チャンネル-閉チャンネル間の $\mathbf{K}$ 行列の部分行列を表します。散乱行列 $\mathbf{S}$ は $\mathbf{K}_{oo}$ を用いて次のように表されます

$$\mathbf{S} = (\mathbf{I} + i\mathbf{K}_{oo})^{-1} (\mathbf{I} - i\mathbf{K}_{oo}) \quad (30)$$

閉じたチャンネルの式 (26) で表される関数は指数関数的に増加し、式 (27) は指数関数的に減少します。これは数値計算上の困難な点となる可能性がありますので、そのような場合には、次のように書き直します：

$$[\mathbf{J}(R_N)]_{ii} \rightarrow 1, \quad (31)$$

$$[\mathbf{J}'(R_N)]_{ii} \rightarrow [\mathbf{J}'(R_N)]_{ii} [\mathbf{J}(R_N)]_{ii}^{-1}. \quad (32)$$

また、 $\mathbf{N}$ に関しても同じように書き直します。この数値計算手法の応用例として、低 keV エネルギーでの $\text{H}^+ - \text{CH}_2$ 衝突における電子捕獲過程に関する計算 [9] を第 3 章で紹介します。また、この手法を $\text{H}^+ - \text{NH}_2$ 衝突における電子捕獲過程にも応用しましたが、ここでは参考文献 [10] を紹介するに留めて置きます。

2.2 R 行列法やその他の数値計算手法

上記の多チャンネル対数微分法はシンプソン

求積法に似た素朴な手法でしたが、もっと洗練された方法もあります。ここでは有限要素法 (FEM) と R 行列法を組み合わせた、FEM- R 行列法 [8] を簡単に紹介します。

R 行列法には色々なバージョンが存在しますが、ここで紹介するのは正確には「非反復固有チャンネル R 行列法」と呼ばれる、リッツの変分法に基づく手法 [5] です。 R 行列法は、体積 Ω の実空間で、その表面 Σ の法線方向の波動関数の対数微分 $b = -(\partial\psi/\partial n)\psi$ が一定である、という境界条件でシュレーディンガー方程式を解く手法です。具体的には、 Σ は R = 一定で定義される表面を指します。リッツの変分法を利用して、対数微分は次のように書かれます：

$$b = \frac{\int_{\Omega} 2\mu\psi^*(E - H)\psi dw - \int_{\Sigma} \psi^* \frac{\partial\psi}{\partial n} dS}{\int_{\Sigma} \psi^* \psi dS}. \quad (33)$$

一方、有限要素法は動径領域を多数のセクターに分割し、各セクター内で局所的な基底関数を定義する手法です。各セクターでは 5 次のエルミート多項式をスケール変換させて得られた基底関数が 6 つ定義されます。詳しい定義につきましては参考文献 [8] を参照してください。これらの基底関数を使って動径波動関数が展開されます。その結果、次の様な一般化固有値問題である $\mathbf{R}$ 行列固有方程式にたどり着きます：

$$\mathbf{\Gamma}\mathbf{c} = b\mathbf{\Lambda}\mathbf{c}. \quad (34)$$

各基底関数が表面 Σ でゼロにならないか (open= o) か、ゼロになるか (closed= c) で上式の行列要素を並べ変えることにより、次の式が得られます：

$$\begin{pmatrix} \mathbf{\Gamma}_{cc} & \mathbf{\Gamma}_{co} \\ \mathbf{\Gamma}_{oc} & \mathbf{\Gamma}_{oo} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{c}_c \\ \mathbf{c}_o \end{pmatrix} = b \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & \mathbf{\Lambda}_{oo} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{c}_c \\ \mathbf{c}_o \end{pmatrix}. \quad (35)$$

上式は更に次のように書き換えることができます：

$$[\mathbf{\Gamma}_{oo} - \mathbf{\Gamma}_{oc}\mathbf{\Gamma}_{cc}^{-1}\mathbf{\Gamma}_{co}]\mathbf{c}_o = b\mathbf{\Lambda}_{oo}\mathbf{c}_o. \quad (36)$$

この方程式を解くことにより得られる固有値 b と固有関数 $\mathbf{c}_o$ が Σ におけるシュレーディンガー方程式の解を表わしています。全ての情報は次

のように定義される $\mathbf{R}$ 行列に含まれます：

$$[\mathbf{R}]_{\nu\nu'} = -\sum_{\beta} [\mathbf{Z}]_{\nu\beta} b_{\beta} [\mathbf{Z}^{-1}]_{\beta\nu'}. \quad (37)$$

ここで、行列 $\mathbf{Z}$ の列ベクトルは固有ベクトル $\mathbf{c}_o$ で構成されます。 β は線形独立な解を示す添え字です。 $\mathbf{K}$ 行列は $\mathbf{R}$ 行列を用いて次の式で与えられます：

$$\mathbf{K} = [\mathbf{J}(R) - \mathbf{J}'(R)\mathbf{R}][\mathbf{N}(R) - \mathbf{N}'(R)\mathbf{R}]^{-1}. \quad (38)$$

ここで、 $\mathbf{J}(R)$ および $\mathbf{N}(R)$ は多チャンネル対数微分法の時と同様に式 (24) から (27) で与えられます。また、 $\mathbf{S}$ 行列も同様に式 (30) で得ることができます。

セクターの数が多い時には、要求されるメモリや CPU 時間の点で数値計算は困難となってきます。その様な場合には、動径座標領域をいくつかのボックスに分けてそれぞれのボックスの中で $\mathbf{R}$ 行列固有方程式 (34) を解くという方法もあります。これは、 R 行列伝播法とも呼ばれる手法です。各ボックスで得られた解を組み合わせることにより、1つのボックスで全領域を解いた時と同じ解が得られます。 R 行列伝播法の応用例として、 μK から mK エネルギーにおけるヘリウム原子の 3 体再結合率の計算 [11] を第 4 章で紹介します。また、筆者はヘリウム原子 2 つとアルカリ金属原子 1 つで構成される混合系における 3 体再結合率の計算も行いました。ここで参考文献 [12] として紹介させていただきます。

その他の数値計算手法として複素吸収ポテンシャル法 [6] があります。この手法は、断熱ポテンシャル $\mathbf{U}$ または透熱ポテンシャル $\mathbf{U}^d$ に複素吸収ポテンシャル $-i\mathbf{W}$ を追加する方法です。ここで $\mathbf{W}$ は $W_{\nu}(R)$ をその要素とする対角行列で、 $W_{\nu}(R)$ は漸近領域でのみ非ゼロとなり、 R とともに増加するような関数です。この関数については様々な形が提案されています [6]。この変換により動径結合方程式は複素数の固有エネルギーを持つようになります。離散状態に対応する固有エネルギーは実数のままですが、連続状態に対応する固有エネルギーは複素平面上で下方にシフトします。特に共鳴状態に対応する固有エネルギーは次のようになります：

$$E_n = \epsilon_n - i \frac{\Gamma_n}{2}. \quad (39)$$

ここで ϵ_n は共鳴位置, Γ_n は共鳴幅です. そして散乱行列要素は次のように計算されます:

$$S_{\nu\nu'} = \delta_{\nu\nu'} - i \int \Phi_\nu \mathbf{U}^d \Phi_{\nu'} dR - i \int \Phi_\nu \mathbf{U}^d \mathbf{G}^+ \mathbf{U}^d \Phi_{\nu'} dR. \quad (40)$$

ここで, $\Phi_\nu(R)$ は始状態または終状態の自由散乱波を表します:

$$[\Phi_\nu]_{\nu'}(R) = \delta_{\nu\nu'} \frac{2}{\sqrt{k_\nu}} \sin k_\nu R. \quad (41)$$

また, $\mathbf{G}^+$ は次式で与えられます:

$$\mathbf{G}^+ = (E\mathbf{I} + i\mathbf{W} - \mathbf{H})^{-1}. \quad (42)$$

ここで, $\mathbf{H}$ は動径方向のハミルトニアンです:

$$\mathbf{H} = -\frac{1}{2\mu} \frac{d^2}{dR^2} \mathbf{I} + \mathbf{U}^d. \quad (43)$$

3. 低 keV エネルギーでのイオン-分子衝突における電子捕獲過程

低 keV エネルギーでのイオン-原子衝突における電子捕獲過程に関する理論研究および実験研究が, 過去数十年に渡り活発に行われてきました. 電子捕獲過程は, 原子分子分光学および多体衝突ダイナミクスなどの基礎研究のみならず, 宇宙物理学や核融合科学などの応用研究でも重要な役割を果たしています. イオン-原子衝突に関してはさまざまな種類の入射イオンおよび標的原子を扱った研究がなされてきており [13], 多くの電子捕獲断面積データが生成されてきました. 原子標的を扱った理論研究, 実験研究は多く存在しますが, これと比較して分子標的を扱った研究は, その重要性にかかわらずあまり多くありません. 理論研究での分子の取扱いの複雑さがその理由です.

ここでは H^+ イオンとメチレン (CH_2) 分子間の衝突における 1.5 keV 以下での電子捕獲過程の研究を紹介します. CH_2 はラジカル分子であり, 非常に不安定で素早く他の原子分子と反応します. 通常的环境下では CH_2 分子は存在できませんが, 大気圏や宇宙空間には存在できます.

この分子は環境汚染ガスの副産物であると確認されていますし, 宇宙空間ではさまざまな炭素を含む分子反応のキーを握っていると考えられています. 核融合ダイバータプラズマでは H^+ -炭化水素分子衝突での電荷交換過程は炭化水素輸送に関して重要な役割を果たしており, モデリングではこれらの過程についての知見が必要とされています. H^+ - CH_2 衝突に関しては様々な終状態がありますが, 電子捕獲に関して支配的な過程は次の通りです:



ここで, 始状態の CH_2 は基底状態に, 終状態の CH_2^+ は第 1 励起状態にあり, この過程は発熱反応です. 我々は量子力学に基づいた分子軌道展開法による数値計算を行います. 図 1 に示すように 4 つの分子配置を考慮します: (I) H^+ が $\text{H}-\text{C}-\text{H}$ のなす角の二等分線にそって内側から C に入射する場合, (II) (I) と同じ線上だが正反対の方向から入射する場合, (III) H^+ が $\text{H}-\text{C}-\text{H}$ を含む面で, $\text{H}-\text{C}-\text{H}$ 角の二等分線に直角に C に入射する場合, (IV) H^+ が $\text{H}-\text{C}-\text{H}$ を含む面に垂直に C に入射する場合. これら 4 つの分子配置を考慮することは振動構造や幾何学的緩和について知るためには十分ではないものの, keV 領域の弾性・非弾性過程の断面積の見積もりには十分であると言えます.

断熱ポテンシャル曲線は, MRD-CI 法 [14] に基づく量子化学計算により得られます. 実際の計算では CH_2 分子に関する全ての座標はその平衡原子間距離 $r_{\text{C-H}} = 1.0753 \text{ \AA}$, $\Theta_{\text{H-C-H}} = 134^\circ$ で固定されており, C から見た H^+ の座標 $\mathbf{R}$ だけが変化します. また, 電子捕獲後の CH_2^+ 分子イオンに関しても初期配置と同じ原子間距離で固定されています. 量子化学計算の詳細につきましては参考文献 [9, 14] を参照してください. この MRD-CI 計算は $\mathbf{R}$ を固定してシュレーディンガー方程式を解くことに等しく, 断熱ポテンシャル $U_\nu(\mathbf{R})$ およびチャンネル関数 $\Phi_\nu(\mathbf{R}; \mathbf{r})$ ($\mathbf{r}$ は電子の座標を表します) を与えます. 全波動関数 $\psi(\mathbf{R}, \mathbf{r})$ はチャンネル関数を基底として次のように展開されます:

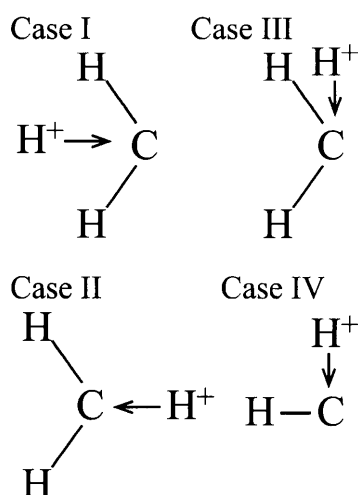


図 1: $\text{H}^+ - \text{CH}_2$ 衝突で考慮する 4 つの分子配置. I から III のケースでは CH_2 分子は紙面に沿って位置しており, IV では CH_2 分子を 2 つの H 原子を結ぶ線に沿って見ている.

$$\psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = \sum_{\nu} F_{\nu}(\mathbf{R}) \Phi_{\nu}(\mathbf{R}; \mathbf{r}). \quad (45)$$

これをシュレーディンガー方程式に代入し, さらに断熱表示から透熱表示に変換することで次の方程式を得ます:

$$\left[-\frac{1}{2\mu} \nabla_{\mathbf{R}}^2 + \mathbf{U}^d - E \mathbf{I} \right] \mathbf{F}^d(\mathbf{R}) = 0. \quad (46)$$

上式を解く一般的な方法は, $\mathbf{F}^d(\mathbf{R})$ をウィグナー関数 $D_{\Lambda M}^J(\hat{\mathbf{R}})$ を基底として展開することです. ここで J は全角運動量, M はその射影, Λ は電子角運動量の $\text{H}^+ - \text{C}$ 軸への射影, $\hat{\mathbf{R}}$ は $\text{H}^+ - \text{C}$ 軸の方向を示す単位ベクトルです. これにより, 次のように書けます:

$$\mathbf{F}^d(\mathbf{R}) = \sum_{JM} (-1)^J \left(\frac{2J+1}{4\pi} \right)^{1/2} \times D_{\Lambda M}^J(\hat{\mathbf{R}}) \frac{\mathbf{f}^J(R)}{R}. \quad (47)$$

ここで $\mathbf{f}^J(R)$ は次の方程式を満たします:

$$\left[\left(-\frac{1}{2\mu} \frac{d^2}{dR^2} + \frac{J(J+1) - \Lambda^2}{2\mu R^2} - E \right) \mathbf{I} + \mathbf{U}^d \right] \times \mathbf{f}^J(R) = 0. \quad (48)$$

実際の計算では $\Lambda = 0$ とします. 多チャンネル対数微分法を用いて方程式 (48) を解くことにより, 部分波毎に散乱行列 $\mathbf{S}^J$ を得ることができます. 式 (47) による方程式 (48) の導出は等方的な断熱ポテンシャルを仮定しており, 厳密には成

り立たないことに注意が必要です. 始状態 i , 終状態 f の微分断面積は次のように書くことができます:

$$\frac{d\sigma_{if}}{d\Omega} = \frac{1}{4k^2} \left| \sum_J (2J+1) (\delta_{if} - \mathbf{S}_{if}^J) P_J(\cos \theta) \right|^2. \quad (49)$$

ここで θ は質量中心系での散乱角を表します. 本計算では $J = 5000$ までの部分波を考慮する必要がありました. 微分方程式を角度について積分することにより断面積を得ることができます. この計算を上にした I から IV までの分子配置に関して繰り返し行います. 実験で得られる断面積と比較する際には, それぞれの分子配置で得られた数値を平均化します. いくつかの平均化する方法がありますがあまり結果は変わらないため, 我々は散乱振幅について足し合わせてその二乗を取る, という方法を取ります. この様に 4 つの特定の分子配置から得られた断面積は厳密には定量的結果と呼べないことに注意が必要です. 本来は可能なあらゆる分子配置を考慮する必要があるからです.

図 2 に断熱ポテンシャル曲線を表します. 上の $\text{H}^+ + \text{CH}_2(^3B_1)$ と記した曲線は初期状態チャンネル, 下の $\text{H} + \text{CH}_2^+(^3B_1)$ と記したチャンネルは終状態チャンネルです. 分子配置の違いにより近距離でのポテンシャル曲線が顕著に異なり, 配向効果を示していることが分かります. また, 遠距離では異なる分子配置のポテンシャル曲線はお互いに近づいていくことが分かります.

全電子捕獲断面積の計算結果は図 3 に示す通りです. 図 3 は I から IV の分子配置に対応する全電子捕獲断面積および, 分子配置に関して平均化した全電子捕獲断面積を示しています. 断熱ポテンシャル曲線が顕著に異なることから容易に類推できるように, 全電子捕獲断面積も顕著に H^+ の入射方向に依存し, 配向効果を示しています. 特に, 高エネルギー側では $\text{H} - \text{C} - \text{H}$ のなす角の二等分線上に沿って入射する 2 方向 (分子配置 I と II) からの電子捕獲が支配的であり, その他 2 つの方向から入射する場合の断面積はオーダーが 1 かそれ以上小さくなります. Janev

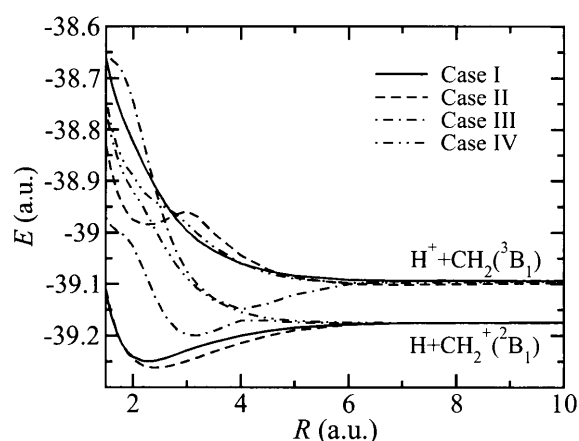


図 2: CH_3^+ 系の原子配置 I から IV までの初期状態チャンネルおよび終状態チャンネルに関する断熱ポテンシャル曲線. $\text{H}^+(\text{H})\text{-C}$ 間の距離 R の関数として表している.

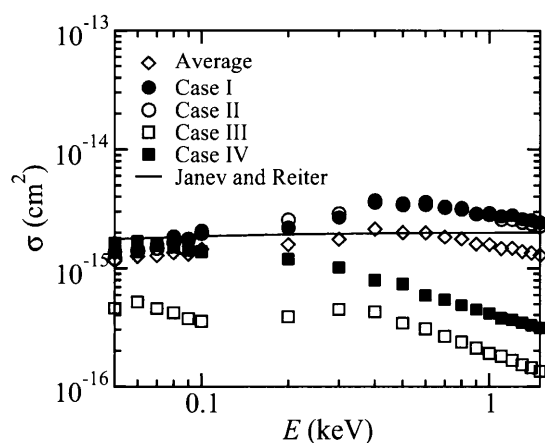


図 3: 4 つの原子配置に対応する全電子捕獲断面積およびそれらを平均化した断面積. 黒丸, 白丸, 黒四角, 白四角はそれぞれ分子配置 I, II, III, IV の結果, 白ダイヤモンドは平均化した結果を表す. Janev と Reiter[15] の理論結果を実線で示してある.

と Reiter[15] は, 最新の実験結果と断面積スケール則に基づき, CH_y 分子および CH_y^+ 分子イオン ($y = 1-4$) の全ての電子衝突・陽子衝突過程の断面積データを提示しています. Demkov モデルに基づく彼らの見積もりも図 3 に示しています. 彼らの結果は様々な仮定に基づいていることを考慮に入れば, 我々の平均化した全電子捕獲断面積と彼らの結果はかなりよく一致していると言えます.

4. μK から mK エネルギーにおけるヘリウム原子の 3 体再結合

本章では R 行列伝播法の応用として, 超冷ヘリウム原子の 3 体再結合に関する研究を紹介します. 3 体粒子系はエフィーモフ (Efimov) 物理 [16] と呼ばれる面白い性質を示す可能性があるため注目されています. エフィーモフ物理による予測によると, 共鳴的な相互作用を持つ粒子の 3 体系の束縛状態が無数に現れるという可能性があります. 共鳴的とは, 2 体の散乱長 a がポテンシャルの特性長 r_0 に比べ非常に大きくなることを意味します. エフィーモフ物理の理論は 1970 年に提唱されましたが [16], フェッシュバハ共鳴を利用して超冷セシウム原子気体中で散乱長を調節することにより初めて 2006 年に実験観測されました [17]. この実験は束縛状態の直接観測ではなく, 3 体再結合速度定数を計測することにより行われました. 従って 3 体再結合はエフィーモフ物理の観測に重要な役割を果たしていると言えます.

ヘリウム原子は大きい散乱長を持つため, ヘリウム 3 原子系はエフィーモフ物理を観測するための有力な候補の 1 つとなってきました. 実際, ヘリウム 3 原子系に関して多くの研究がなされています [18]. この研究では超冷ヘリウム原子の 3 体再結合 $^4\text{He} + ^4\text{He} + ^3,^4\text{He} \rightarrow ^4\text{He}_2 + ^3,^4\text{He}$ を扱い, これらの過程の速度定数を計算します. この計算では超球座標系を用います. 断熱表示法に基づき, 第 2 章で述べた R 行列伝播法を用いて散乱行列 $\mathbf{S}$ を計算することにより, 3 体再結合の速度定数を得ます.

あらゆる 3 体粒子系は 6 つの座標で記述することができます. ここでは Whitten-Smith 超球座標系 $(R, \Omega) \equiv (R, \theta, \varphi, \alpha, \beta, \gamma)$ [19] を用います. R は超半径で 3 体原子系の大きさを表します. 残りの 5 つの座標は超角度で, (θ, φ) は 3 原子分子系の形, (α, β, γ) は系の剛体運動を表します. この座標系の詳しい定義は参考文献 [11] に載っていますので参考にしてください. この座標系を

用いると、系のハミルトニアンは次のように書かれます:

$$H = -\frac{1}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial R^2} + \frac{\hat{\Lambda}^2 + \frac{15}{4}}{2\mu R^2} + V(R, \theta, \varphi). \quad (50)$$

ここで、 μ は 3 体換算質量、 $\hat{\Lambda}^2$ は大正準角運動量演算子、 $V(R, \theta, \varphi)$ は相互作用ポテンシャルを表します。相互作用ポテンシャルは 2 体相互作用ポテンシャルと 3 体相互作用ポテンシャルの和として表されます:

$$V(R, \theta, \varphi) = \sum_{i<j} v(r_{ij}) + w(r_{12}, r_{23}, r_{13}). \quad (51)$$

2 体相互作用には Jeziorska らによるポテンシャル [20], 3 体相互作用には Cencek らによるポテンシャル [21] を用います。この系の保存量は全角運動量 J とその射影 M , および原子核座標の反転に関するパリティ Π です。シュレーディンガー方程式は M にはあらわに依存しないため、3 体系の量子状態は J と Π だけでラベル付けることができます。第一ステップは R を固定して次のような角度部分のシュレーディンガー方程式を解くことです:

$$\left[\frac{\hat{\Lambda}^2 + \frac{15}{4}}{2\mu R^2} + V \right] \Phi_\nu(R; \Omega) = U_\nu(R) \Phi_\nu(R; \Omega). \quad (52)$$

ここで、チャンネル関数はウィグナー回転行列 $D_{KM}^J(\alpha, \beta, \gamma)$ を基底として展開されます (K は全角運動量の分子固定空間での射影を表します)。残りの自由度 θ, φ については 5 次の基本スプライン関数 [22] を基底として展開することにより取り扱われます。また、方程式 (52) を解く際には ARPACK ライブラリ [23] および LAPACK ライブラリ [24] の共有メモリ並列版を用いました。Itanium 2 の 8CPU コアを用いて、単体版よりも 4,5 倍速く計算することができました。方程式 (52) を解くことにより、断熱ポテンシャル $U_\nu(R)$ とチャンネル関数 $\Phi_\nu(R; \Omega)$ が得られます。我々は、式 (3) で示したように、全波動関数をこれらのチャンネル関数を基底として展開し、これをシュレーディンガー方程式に代入することにより、式 (4) に示したような結合方程式を得ます。

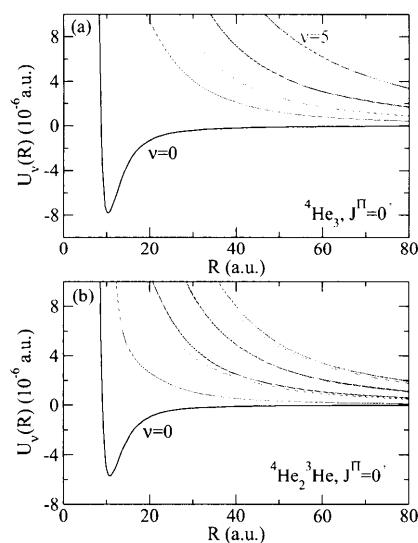


図 4: 低エネルギー側の $J^\Pi = 0^+$ 状態の断熱ポテンシャル曲線。(a) は ${}^4\text{He}_2$ を、(b) は ${}^4\text{He}_2{}^3\text{He}$ を示す。

図 4 は $J^\Pi = 0^+$ 状態の ${}^4\text{He}_3$ と ${}^4\text{He}_2{}^3\text{He}$ の低エネルギー側のポテンシャル曲線を表しています。図 4(a) と (b) のそれぞれで、一番低い曲線は 1 体 2 体チャンネルを表しており、 $R \rightarrow \infty$ の領域で ${}^4\text{He}_2$ 分子と ${}^4,3\text{He}$ 原子が離れている配置に対応しています。その他の上に位置する曲線は 3 体連続状態に対応しているチャンネルです。また、 $J^\Pi = 1^-, 2^+, 3^-, \dots$ でのポテンシャル曲線も似た形をしています。対称性の関係で $J^\Pi = 1^+, 2^-, 3^+, \dots$ での 3 体再結合は禁制ですので、考慮に入れる必要はありませんでした。

第 2 章で紹介した有限要素法 (FEM)- R 行列伝播法を用いることにより、散乱行列 $\mathbf{S}$ が計算されます。その散乱行列要素を用いて、3 体再結合 ${}^4\text{He} + {}^4\text{He} + {}^4\text{He} \rightarrow {}^4\text{He}_2 + {}^4\text{He}$ と ${}^4\text{He} + {}^4\text{He} + {}^3\text{He} \rightarrow {}^4\text{He}_2 + {}^3\text{He}$ の速度定数はそれぞれ次のように書くことができます:

$$K_3 = 3! \sum_{J, \Pi} \sum_{i, f} \frac{32(2J+1)\pi^2}{\mu k^4} |\mathbf{S}_{if}^{J\Pi}|^2 \quad (53)$$

と

$$K_3 = 2! \sum_{J, \Pi} \sum_{i, f} \frac{32(2J+1)\pi^2}{\mu k^4} |\mathbf{S}_{if}^{J\Pi}|^2. \quad (54)$$

上式において全 3 体再結合率 K_3 はそれぞれの対称性 J^Π に関する部分再結合率を足し合わせた形になっています。式 (53) と式 (54) におけ

る右辺の係数 ($3!$ と $2!$) は系に存在する同種原子の数を反映しています。

3体再結合率の計算結果を図5に示します。図5(a) は再結合過程 ${}^4\text{He}+{}^4\text{He}+{}^4\text{He}\rightarrow{}^4\text{He}_2+{}^4\text{He}$ に関する全結合率および対称性 $J^\Pi = 0^+, 1^-, \dots, 7^-$ の部分結合率を示しています。低エネルギー側では部分結合率は一般化したウィグナーしきい則に従います。ここで $J^\Pi = 0^+, 1^-, 2^+, 3^-, 4^+, \dots$ に対して、部分結合率はそれぞれ $K_3^{J^\Pi} \propto E^0, E^3, E^2, E^3, E^4, \dots$ のように振る舞います。低エネルギー側で $J^\Pi = 0^+$ の部分結合率が支配的になり、全結合率はエネルギーの関数としては一定となります。 $E = 1\mu\text{K}$ では $K_3 = 9.93 \times 10^{-28} \text{cm}^6/\text{s}$ です。図5(b) は再結合過程 ${}^4\text{He}+{}^4\text{He}+{}^3\text{He}\rightarrow{}^4\text{He}_2+{}^3\text{He}$ の全結合率および対称性 $J^\Pi = 0^+, 1^-, 2^+, 3^-$ の部分結合率を示しています。ここでも同じように一般化したウィグナーしきい則が成り立ち、 $J^\Pi = 0^+, 1^-, 2^+, 3^-$ に対して部分結合率は $K_3^{J^\Pi} \propto E^0, E^1, E^2, E^3$ のように振る舞います。全結合率は低エネルギー側で一定となり、 $E = 1\mu\text{K}$ では $K_3 = 9.83 \times 10^{-27} \text{cm}^6/\text{s}$ となります。本計算では $10\text{-}100\text{mK}$ エネルギーまでを考慮しましたが、より高エネルギーの結合率の計算にはより高い部分波 (より大きな J の値) を取り扱う必要があります。

5. まとめ

本記事では、原子衝突のための量子力学的数値計算手法として多チャンネル対数微分法と R 行列法について述べ、これらの手法の応用例として、低 keV エネルギーでの $\text{H}^+\text{-CH}_2$ 衝突における電子捕獲断面積の計算および $\mu\text{K}\text{-mK}$ エネルギーでのヘリウム原子の3体再結合率の計算を紹介しました。これらの手法は非常に精密な手法ではありますが、その精密さゆえに適用範囲は小さな分子に限られています。筆者はこのような小さな分子を扱う手法をさらに精緻化するとともに、大きな分子を扱う数値計算手法の発展させることにも興味を持っています。後者

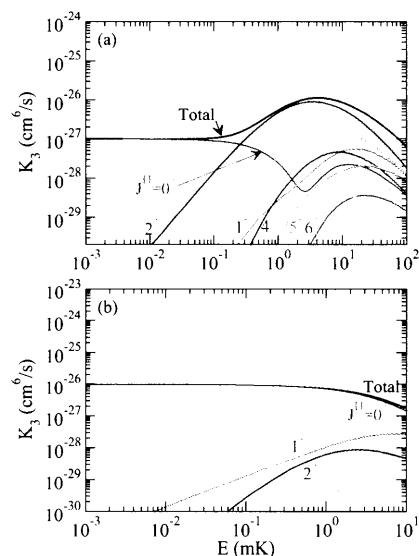


図5: 超冷ヘリウム原子の3体再結合率。(a) は ${}^4\text{He}+{}^4\text{He}+{}^4\text{He}\rightarrow{}^4\text{He}_2+{}^4\text{He}$ を、(b) は ${}^4\text{He}+{}^4\text{He}+{}^3\text{He}\rightarrow{}^4\text{He}_2+{}^3\text{He}$ を表す。

の手法としては、古典的分子動力学シミュレーションや密度汎関数法などを挙げることができます。少数原子系分子と多原子系分子両方のシミュレーション手法の発展により、原子分子衝突についての理解がより進むと期待されます。

参考文献

- [1] H. Suno and T. Kato, Atomic Data and Nucl. Data Tables **92**, 407 (2006)
- [2] 石田ほか, 平成21年度「地球シミュレータ産業戦略利用プログラム」利用成果報告書, 29 (2010).
- [3] 岸本ほか, 同上, 39 (2010).
- [4] B. R. Johnson, J. Comp. Phys. **13**, 445 (1973).
- [5] M. Aymar, C. H. Greene, and E. Luc-Koenig, Rev. Mod. Phys. **68**, 1015 (1996).
- [6] U. V. Riss and H.-D. Meyer, J. Phys. B **26**, 4503 (1993).
- [7] T. G. Heil, S. E. Butler, and A. Dalgarno, Phys. Rev. A **23**, 1100 (1981).
- [8] J.P. Burke, Jr., Ph.D. thesis (University of Colorado, 1999), Chapter 3 と Appendix A, 次の Web サイトで閲覧可能:

- <https://jilawww.colorado.edu/pubs/thesis/burke/> [18] 最近の論文では D. Blume et al., J. Chem. Phys. **113**, 2145 (2000); R. Lazauskas and J. Carbonell, Phys. Rev. A **73**, 062717 (2006); V. Roudnev, Chem. Phys. Lett. **367**, 95 (2003); A. K. Motovilov et al., Eur. Phys. J. D **13**, 33 (2001); W. Sandhas et al., Few-Body Syst. **34**, 137 (2004).
- [9] H. Suno, S. N. Rai, H.-P. Libermann, R. J. Buenker, M. Kimura, and R. K. Janev, Phys. Rev. A **70**, 032703 (2004).
- [10] H. Suno, S. N. Rai, H.-P. Libermann, R. J. Buenker, M. Kimura, and L. Pichl, Phys. Rev. A **74**, 012701 (2006).
- [11] H. Suno and B.D. Esry, Phys. Rev. A **78**, 062701 (2008).
- [12] H. Suno and B.D. Esry, Phys. Rev. A **80**, 062702 (2009).
- [13] M. Kimura and N. F. Lane, *Advances in Atomic, Molecular, and Optical Physics*, edited by D. R. Bates and B. Bederson (Academic, New York, 1989), Vol. 26, p. 79.
- [14] R.J. Buenker and S. D. Peyerimhoff, Theor. Chim. Acta **35**, 33 (1974); **39**, 271 (1976); R. J. Buenker, Int. J. Quantum Chem. **29**, 435 (1986).
- [15] R. K. Janev and D. Reiter, Phys. Plasmas **7**, 4071 (2002).
- [16] V. Efimov, Phys. Lett. **33B**, 563 (1970); V. Efimov, Nucl. Phys. A **210**, 157 (1973).
- [17] T. Kraemer et al., Nature (London) **440**, 315 (2006).
- [19] R. C. Whitten and F. T. Smith, J. Math. Phys. **9**, 1103 (1968).
- [20] M. Jeziorska et al., J. Chem. Phys. **127**, 124303 (2007).
- [21] W. Cencek et al., J. Phys. Chem. A **111**, 11311 (2007).
- [22] C. de Boor, *A Practical Guide to Splines* (Springer, New York, 1978).
- [23] P. B. Lehoucq, D. C. Sorensen, and C. Yang, <http://www.caam.rice.edu/software/ARPACK/>
- [24] E. Anderson, Z. Bai, C. Bischof, S. Blackford, J. Demmel, J. Dongarra, J. Du Croz, A. Greenbaum, S. Hammarling, A. McKenney, and D. Sorensen, LAPACK Users Guide, (SIAM, Philadelphia, 1999), <http://www.netlib.org/lapack/>.