

原子衝突研究協会誌 2011年第8巻第2号

しよとつ

Journal of Atomic Collision Research



The Society for
**ATOMIC COLLISION
RESEARCH**

原子衝突研究協会 2011年3月15日発行
<http://www.atomiccollision.jp/>

原子衝突研究協会賛助会員(五十音順)

アイオーピー・パブリッシング・リミテッド (IOP英国物理学会出版局)

<http://journals.iop.org/>

Institute *of* **Physics**

アステック株式会社

<http://www.astechcorp.co.jp/>

ASTECH
CORPORATION

有限会社イーオーアール

<http://www.eor.jp/>



Electronics Optics Research Ltd.

株式会社オプティマ

<http://www.optimacorp.co.jp/>

Optima Corp.

クリムゾン インタラクティブ プライベート リミテッド

<http://www.enago.jp/>

enago

<http://www.ulatus.jp/>

<http://www.voxtab.jp/>

株式会社サイエンス ラボラトリーズ

<http://www.scilab.co.jp/>



株式会社サイエンス ラボラトリーズ

真空光学株式会社

<http://www.shinku-kogaku.co.jp/>

真空光学株式会社 -Vacuum & Optical Instruments-

スペクトラ・フィジックス株式会社

<http://www.spectra-physics.jp/>

Spectra-Physics

A Newport Corporation Brand

ソーラボジャパン株式会社

<http://www.thorlabs.jp/>

THORLABS

ツジ電子株式会社

<http://www.tsujicon.jp/>



株式会社東京インスツルメンツ

<http://www.tokyoinst.co.jp/>



株式会社東和計測

<http://www.touwakeisoku.ecnet.jp/>



株式会社トヤマ

<http://www.toyama-jp.com/>



株式会社ナビテック
真空機器の未来と歩む

<http://www.navatec.co.jp/>



仁木工芸株式会社

<http://www.nikiglass.co.jp/>



伯東株式会社

<http://www.g5-hakuto.jp/>



株式会社パスカル

<http://www.pascal-co-ltd.co.jp/>



丸菱実業株式会社

<http://www.ec-marubishi.co.jp/>

丸菱実業株式会社

MARUBISHI CORPORATION

株式会社メディア研究所

<http://mediken.jp/>

株式会社 **メディア研究所**



MEDIKEN INC.

株式会社ラボラトリ・イクイップメント・コーポレーション

<http://www.labo-eq.co.jp/>



しょうとつ

第8巻 第2号

目次

(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)	... 5
(シリーズ) 衝突論ノート VI. 複素散乱振幅の位相が断面積を変える —似た者同士の衝突はややこしい—	(島村勲)	... 15
(談話室) ドイツはなぜ原子爆弾をつくらなかったか —ハイゼンベルクの戦い	(俵 博之)	... 20
追悼 宅間宏先生, 思い出話とともに	(大谷俊介)	... 26
原子衝突の新しい風	(井上洋子)	... 31
第59回日本質量分析総合討論会(2011)のお知らせ		... 32
2010年第4回運営委員会報告	(庶務幹事)	... 32
国際会議発表奨励事業に関するお知らせ	(庶務幹事)	... 32
「しょうとつ」原稿募集	(編集委員会)	... 33
今月のユーザー名とパスワード		... 33

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、とすることができます。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多のですが、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、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：

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

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：

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

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

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：

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

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：

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

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、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} ）を要素を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 H^+ - 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 H^+ - 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、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 が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:

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

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 1.5keV 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 $r_{\text{C}-\text{H}} = 1.0753\text{\AA}$, $\Theta_{\text{H}-\text{C}-\text{H}} = 134^\circ$ 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^+ 分子イオンについ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:

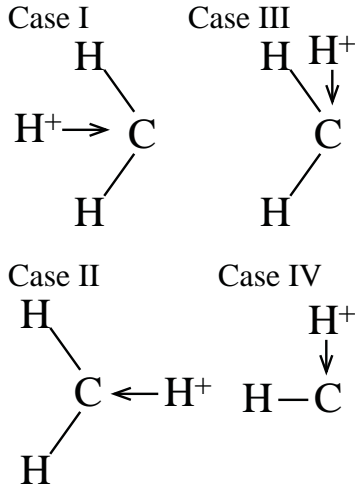


図 1: H^+ - CH_2 衝突で考慮する 4 つの分子配置. I から III のケースでは CH_2 分子は紙面に沿って位置しており, IV では CH_2 分子を 2 つの H 原子を結ぶ線に沿って見ている.

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

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:

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

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 H^+ -C 軸への射影, $\hat{\mathbf{R}}$ は H^+ -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. この計算を上を示した 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

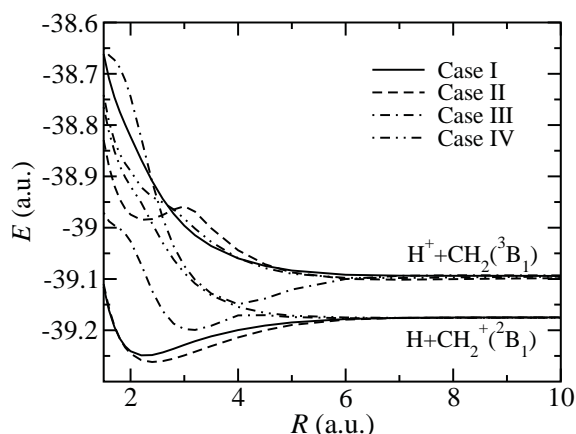


図 2: CH_3^+ 系の原子配置 I から IV までの初期状態チャンネルおよび終状態チャンネルに関する断熱ポテンシャル曲線. $\text{H}^+(\text{H})\text{-C}$ 間の距離 R の関数として表している.

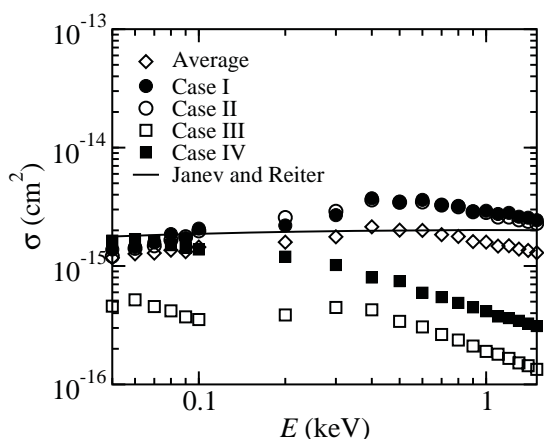


図 3: 4 つの原子配置に対応する全電子捕獲断面積およびそれらを平均化した断面積. 黒丸, 白丸, 黒四角, 白四角はそれぞれ分子配置 I, II, III, IV の結果, 白ダイヤモンドは平均化した結果を表す. Janev と Reiter [15] の理論結果を実線で示してある.

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 [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.

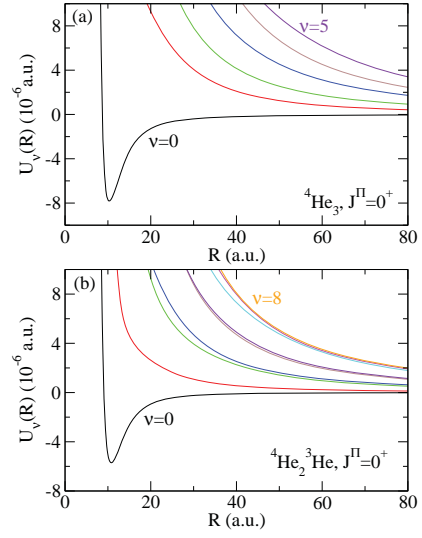


図 4: 低エネルギー側の $J^\Pi = 0^+$ 状態の断熱ポテンシャル曲線. (a) は ${}^4\text{He}_2$ を, (b) は ${}^4\text{He}_2^3\text{He}$ を示す.

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10-100mK 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 H^+-CH_2 衝突における電子捕獲断面積の計算および μK -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

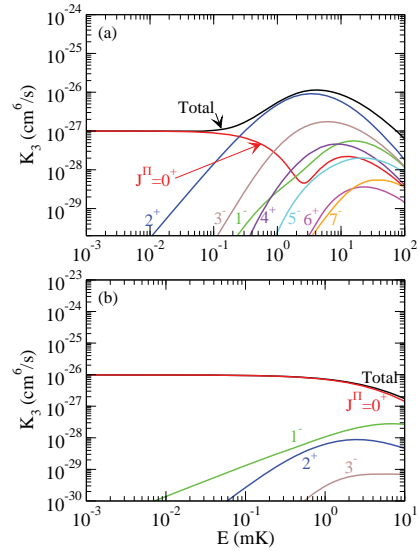


図5: 超冷ヘリウム原子の3体再結合率。(a)は ${}^4\text{He}+{}^4\text{He}+{}^4\text{He}\rightarrow{}^4\text{He}_2+{}^4\text{He}$ を、(b)は ${}^4\text{He}+{}^4\text{He}+{}^3\text{He}\rightarrow{}^4\text{He}_2+{}^3\text{He}$ を表す。

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事ができます。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/>
- [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).
- [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).
- [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/>.

衝突論ノート

VI. 複素散乱振幅の位相が断面積を変える

- 似た者同士の衝突はややこしい -

島村 勲

理化学研究所原子物理研究室

shimamura@ribf.riken.jp

平成 23 年 2 月 7 日 原稿受付

1 クーロン散乱に量子論は必要か

素電荷 e の z 倍と Z 倍の点電荷二つが相対運動エネルギー E で衝突するとき, クーロン散乱振幅 $f_C(\theta)$ (付録参照) により重心系微分断面積は

$$\frac{d\sigma_R(\theta)}{d\omega} = |f_C(\theta)|^2 = \left(\frac{C}{4E}\right)^2 \sin^{-4}\Theta \quad \left(\Theta = \frac{\theta}{2}\right) \quad (1)$$

と表せます. ここで $C = zZe^2$ で, 相互作用ポテンシャルは $V(r) = C/r$ です. これはエネルギーの次元をもつので, それに r/E を掛けた C/E は長さの次元, 式 (1) は面積の次元をもちます.

式 (1) は複素散乱振幅 $f_C(\theta)$ の位相因子 $e^{i\Phi}$ に無関係で, 位相 (偏角) が間違っても絶対値は正しいボルン近似 $f_C^B(\theta)$ (付録) を使っても全く同じです. 一般に, 散乱振幅の位相なんて所詮, 理論屋のお遊び, 現実の物理現象を表す断面積にとり何の意味も無いと思いませんか? とところがどうして, この位相がクーロン散乱の角分布を全く変えてしまうことがあるのです (第 3 節).

式 (1) は量子力学の確立以前, 1910 年代初頭にはすでに金属箔内の何らかの点電荷 (実は原子核) によるアルファ線の散乱を説明するため, ラザフォードが古典力学により導き, 弟子ガイガーとマルスデンがさらに実験的に確認し, ラザフォード公式として知られています [1]. 歴史的業績ですが, ラザフォードには運も味方してくれました. それは, 古典論でも量子論でも同じ角分布 (1) が導ける特殊性のため, 彼の解析には量子論の知識が表面上不要だったことです.

実はもう一つ, 物理学史上恐らく語られない幸運がありました. もしも当時, アルファ粒子ビーム同士の交差実験ができたなら, その結果

に彼は頭を抱えたことでしょう. 金属原子核による散乱とは異なり, アルファ-アルファ衝突の散乱角分布は式 (1) に合わず, 振動するはずだからです (第 3 節). 陽子ビーム同士の衝突でも同じです. そんな高度な実験技術が無くてラザフォードは幸せだったと言えるかも知れません.

アルファ粒子同士, 陽子同士と言っても, 各粒子の電荷分布や強い相互作用が関わるような高エネルギー衝突のことではありません. 私が話すのですから, 粒子を点電荷と見なせるような単純な原子衝突の世界を想定しています.

陽子 (アルファ粒子) がもう一つの陽子 (アルファ粒子) からかなり遠くを通り過ぎるのなら, あいつも荷電粒子か, と少しだけ脇へそれ, 遠方衝突 (小角散乱) は単純なラザフォード公式で表せます. しかし, 近づいて相手も自分と同じ顔と知ると複雑な思いが起き, ふつうの衝突では済まなくなります. 点電荷同士のぶつかり合いぐらい昔ながらの論法で解決できると思えば大間違い, 量子論にそそのかされ, ややこしい粒子関係? を反映して近接衝突 (大角散乱) は異様になり, 式 (1) より もっと面倒なモット公式

$$\frac{d\sigma_M(\theta)}{d\omega} = \left(\frac{C}{4E}\right)^2 [\sin^{-4}\Theta + \cos^{-4}\Theta + 2\gamma \sin^{-2}\Theta \cos^{-2}\Theta \cos\{(C/E)k \log(\tan \Theta)\}] \quad (2)$$

に従うようになります (第 3 節) [2-4]. もちろん, 相互作用は C/r だけとしての話です. アルファ粒子同士の衝突では γ は 1, 陽子同士なら $-1/2$, また k は相対運動の波数です. 遠方衝突なら θ が小さく, 大括弧内で第 1 項だけが他よりはるかに大きく, モットはラザフォードに近づきます.

金属核による散乱と何が違うのでしょうか．衝突相手が同じ顔ならどうだと言うのでしょうか．実は，そこにこそ，式 (1) は再現できる古典論やボルン近似が説明できない量子論の物理が隠されているのです．その物理が今回のテーマです．

2 散乱振幅と断面積の関係を正す

束縛状態でも散乱状態でも，量子論では同種粒子は見分けられません．同種荷電粒子間の純粹クーロン散乱に限らず，内部構造をもつ同種イオン同士，同種中性粒子同士の衝突 $A + A$ でも，入射粒子と標的粒子の識別不能性を考慮した同種粒子衝突論が必要です．ただ，同じ原子同士でも量子状態が違えば区別でき，異種粒子と見なせます．衝突異種粒子同士が同種構成粒子を含めばまた別の配慮が必要です (第5節)．

同種2粒子 (1, 2) の重心上で眺めると，両者が反対方向から対称に近づき，衝突後は反対方向に対称に離れて行きます．空間座標の波動関数 $\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ とスピン波動関数 $\chi^S(1, 2)$ の積である全衝突波動関数は，同種ボーズ粒子同士なら互いの交換に対称，不変です．同種フェルミ粒子同士なら反対称で，全体の符号だけ変えます．

二つの粒子を交換すれば相対距離ベクトル $\mathbf{r} = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2 = (x, y, z) = (r, \theta, \phi)$ は逆向きになり， $-\mathbf{r} = (-x, -y, -z) = (r, \pi - \theta, \phi + \pi)$ となりますから， $\chi^S(1, 2)$ の対称性に応じ， $\psi(\mathbf{r})$ は反転 $\mathbf{r} \rightarrow -\mathbf{r}$ に対称か反対称かどちらかです．ところが，常識的な弾性衝突波動関数の漸近形

$$\varphi(\mathbf{r}) \xrightarrow{r \rightarrow \infty} e^{ikz} + f(\theta, \phi) e^{ikr}/r \quad (3)$$

は対称でも反対称でもありません．こんな漸近形では同種粒子間衝突なぞ表せません．「常識」の前提条件を吟味する必要性の再登場です．

同種粒子を交換してもハミルトニアン $H(\mathbf{r})$ は変わらず， $H(-\mathbf{r}) = H(\mathbf{r})$ です． $\varphi(\mathbf{r})$ がすべての \mathbf{r} で $H(\mathbf{r})\varphi(\mathbf{r}) = \mathcal{E}\varphi(\mathbf{r})$ を満たすなら $\mathbf{r} \rightarrow -\mathbf{r}$ としても満たしますから $H(-\mathbf{r})\varphi(-\mathbf{r}) = \mathcal{E}\varphi(-\mathbf{r})$ です．左辺が $H(\mathbf{r})\varphi(-\mathbf{r})$ に等しいので $\varphi(\mathbf{r})$ と $\varphi(-\mathbf{r})$ は共通のシュレーディンガー方程式を満たし，

$$\begin{aligned} \psi_{\pm}(\mathbf{r}) &= \varphi(\mathbf{r}) \pm \varphi(-\mathbf{r}) \\ &\xrightarrow{r \rightarrow \infty} e^{ikz} \pm e^{-ikz} \\ &\quad + [f(\theta, \phi) \pm f(\pi - \theta, \phi + \pi)] e^{ikr}/r \quad (4) \end{aligned}$$

も同じシュレーディンガー方程式を満たします．また粒子の交換 $\mathbf{r} \rightarrow -\mathbf{r}$ に対し $\psi_{+}(\mathbf{r})$ は対称， $\psi_{-}(\mathbf{r})$ は反対称で我々の望み通りです [2-7]．

式 (4) の意味は，重心系で z 軸の正負方向から等しい振幅で同種粒子の二つの平面波が入射し (対称または反対称な定在波 $\cos kz$, $\sin kz$ とも言えます)，互いに相互作用し合うと，散乱球面波が2成分の重ね合わせの振幅をもって出て行くということです．第1の振幅を直接項，第2の振幅を反跳項と便宜上呼びましょう．それぞれの物理的な意味は図1のように示すことができます．以下，いちいち ϕ を書くのは煩わしいので， ϕ 依存性がない場合を扱います．

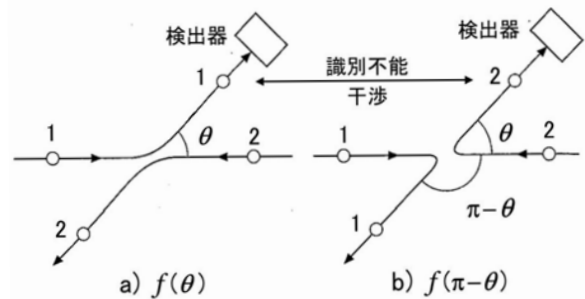


図1. 重心系での同種粒子衝突．a) 直接項．b) 反跳項．古典同種粒子なら両方の微分断面積の和が検出器に捕えられる．原理的に区別できない量子論粒子なら，両散乱振幅の干渉が起こる．

仮に，古典論のように入射粒子1と標的粒子2の運動を別々に追うことが原理的に可能だとします．これを識別可能 (distinguishable) と言います．すると，直接項 (図1a) は入射粒子の角度 θ の散乱を表し，その方向に置いた検出器に捕えられます．反跳項 (図1b) は入射粒子の角度 $\pi - \theta$ の散乱を表しますが，これは両粒子の重心系運動量ベクトルが逆向きなことから，跳ね返された (反跳を受けた) 標的粒子が先ほどと同じ検出器に入ることを意味します．つまり，ある方向に出てくる散乱粒子と反跳標的粒子を共通の検出器で一緒に捕えることになり，断面積

$$\frac{d\sigma_{\text{dis}}(\theta)}{d\omega} = |f(\theta)|^2 + |f(\pi - \theta)|^2 \quad (5)$$

が測定されるはずですが．

一方，式 (4) によれば，原理的に両粒子を識別できない (indistinguishable) 量子論では散乱振幅の段階で直接項と反跳項が重ね合わされる

ので2項の間に干渉が起こり、微分断面積は

$$\begin{aligned} \frac{d\sigma_{\pm}(\theta)}{d\omega} &= |f(\theta) \pm f(\pi-\theta)|^2 \\ &= \frac{d\sigma_{\text{dis}}(\theta)}{d\omega} \pm \frac{d\sigma_{\text{ind}}(\theta)}{d\omega}, \end{aligned} \quad (6)$$

$$\frac{d\sigma_{\text{ind}}(\theta)}{d\omega} = f(\theta)f^*(\pi-\theta) + f^*(\theta)f(\pi-\theta) \quad (7)$$

と書けます。正にこの干渉断面積(7)が、通常の異種粒子衝突と違い、本稿の表題通り散乱振幅 $f(\theta)$ の位相に依存するのです。干渉効果には位相の重要な役割が付きものです。長距離力のために小角散乱の断面積が急に立ち上がる時、ここでは $|f(\theta)| \gg |f(\pi-\theta)|$ ですから、干渉項(7)は $|f(\theta)|^2$ に比べて小さいことが分かります。遠方衝突では識別不能効果が弱いということです。

式(5)~(7)には θ と $\pi-\theta$ が対等に入っています。 $\xi = \theta - \pi/2$ と置くと、すべての微分断面積表式に $\theta = \pi/2 + \xi$ と $\pi - \theta = \pi/2 - \xi$ が対等に入っているため ξ の偶関数で、角分布は重心系の $\theta = \pi/2$ の左右で対称です。ただ、これは識別不能性によるわけではありません。衝突粒子同士が「原理的に」識別できるとした $d\sigma_{\text{dis}}(\theta)/d\omega$ も $\theta = \pi/2$ の左右で対称です。単に「検出器」が両粒子を一緒に捕まえているだけの効果です。

同種粒子衝突の境界条件(4)には入射波が二つあります。衝突の数え方も異種粒子衝突と違い散乱粒子と反跳粒子の両方を数えるので、衝突回数に対し積分断面積は通常の数になります。そこで、積分断面積からレート定数を求め、衝突頻度を出す際、最後に半減する必要があります。平均自由行程は2倍する必要があります[5]。これを避けるため、積分断面積を $0 \leq \theta \leq \pi/2$ だけの積分で定義する流儀もありますが[2, 8]、本稿では教科書[3-5]に従い、 $0 \leq \theta \leq \pi$ を採用します。

3 スピン0同士, 1/2同士

干渉項(7)は現実の断面積にどう効くのでしょうか。以下、簡単のため、相互作用は球対称でスピンの依らないとします。まず、ヘリウム原子 $^4\text{He}(1s^2)$ やアルファ粒子などのようなスピン0の同種ボーズ粒子同士の弾性衝突を扱います。スピン0ならスピン波動関数 $\chi^S(1,2)$ を考える必要もなく、またボーズ粒子なので2粒子の交換に対し $\psi(\mathbf{r})$ は対称ですから、式(6)で+符号を採用すべきで、 $d\sigma/d\omega = d\sigma_+/d\omega$ です。

スピン0の核同士の散乱なら[9]、付録のクーロン散乱振幅 $f_C(\theta)$ を式(6)に代入して+符号を採れば $\gamma = 1$ としたモット公式(2)が得られます[2-4]。式(2)の大括弧内第1,2項は「識別可能」微分断面積(5)の直接項、反跳項に相当し、第3項が式(7)の「識別不能」項に相当します。

2粒子がスピン s をもてばその合成スピン S の波動関数 $\chi^S(1,2)$ が関わります。まず、電子、陽子、ヘリウム原子同位体 $^3\text{He}(1s^2)$ やその原子核のような $s = 1/2$ のフェルミ粒子系を扱います。

ヘリウム原子の電子スピン状態の例を思い出しましょう。2電子とも上向きスピンの波動関数 $\chi^S(1,2) = \uparrow\uparrow$ 、両方とも下向きスピンの $\downarrow\downarrow$ 、逆向きスピンの $\uparrow\downarrow + \downarrow\uparrow$ は2電子の交換に対称な3重項 ($S=1$, オルソヘリウム) を成し、 $\chi^S(1,2) = \uparrow\downarrow - \downarrow\uparrow$ は反対称な1重項 ($S=0$, パラヘリウム) を成します。他のどんな $s = 1/2$ の粒子2個でも合成スピン状態は同じです。

フェルミ粒子なので $\psi(\mathbf{r})\chi^S(1,2)$ は互いの交換に対し反対称で、 $\chi^S(1,2)$ とは逆に $\psi(\mathbf{r})$ は1重項では対称、3重項では反対称です。1重項なら式(4)で ψ_+ 、式(6)で $d\sigma_+/d\omega$ 、3重項なら ψ_- 、 $d\sigma_-/d\omega$ を採用すべきです[9](次節表1参照)。

100%偏極した気体中では3重項散乱しか起きず、 $d\sigma/d\omega = d\sigma_-/d\omega$ です。スピン偏極がなければ1重項と3重項の実現確率(統計重率)はスピン多重度 $2S+1$ の比1:3なので、重み付き平均

$$\begin{aligned} \frac{d\bar{\sigma}(\theta)}{d\omega} &= \frac{1}{4} \frac{d\sigma_+(\theta)}{d\omega} + \frac{3}{4} \frac{d\sigma_-(\theta)}{d\omega} \\ &= \frac{d\sigma_{\text{dis}}(\theta)}{d\omega} - \frac{1}{2} \frac{d\sigma_{\text{ind}}(\theta)}{d\omega} \end{aligned} \quad (8)$$

が得られます。第二の等号の右辺を式(6)から出すとき、1重項と3重項の散乱振幅 $f(\theta)$ が等しいとしました。これは一般には正しくありませんが、第3節冒頭の仮定のもとに成り立ちます。

式(8)は $s=0$ のときに比べ、干渉項の係数に $-1/2$ が掛かります。クーロン散乱なら $\gamma = -1/2$ としたモット断面積(2)になります。

$s=0$ のボーズ粒子と $s=1/2$ のフェルミ粒子につき、式(2)での識別不能効果 $\gamma d\sigma_{\text{ind}}(\theta)/d\omega$ と識別可能断面積 $d\sigma_{\text{dis}}(\theta)/d\omega$ の比を図2に示します。式(2)の $(C/E)k$ が干渉効果による顕著な振動の周期を決めますが、図では ^{12}C 原子核 ($s=0$) 同士の5 MeVでの衝突を想定した $(C/E)k$ を使っ

ています。質量が ^{12}C の c 倍、電荷 ze の粒子なら $E = 5c(z/6)^4 \text{ MeV}$ で同じ曲線になります。

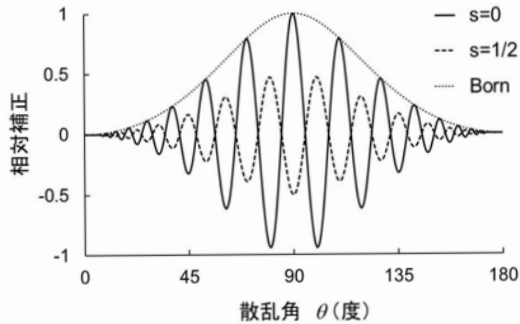


図2. クーロン散乱での同種粒子効果。モット断面面積(2)中の識別可能断面面積に対する相対的識別不能補正 $\gamma[d\sigma_{\text{ind}}(\theta)/d\omega]/[d\sigma_{\text{dis}}(\theta)/d\omega]$ 。用いたパラメータは $^{12}\text{C}(s=0)$ 核同士の5 MeVでの衝突に相当。 $s=0$ につきこの効果をボルン近似のクーロン散乱振幅で計算したのもも示す。

正しいクーロン散乱振幅の替りにボルン近似(付録)を式(6)で使っても、その絶対値は正しいので $d\sigma_{\text{dis}}(\theta)/d\omega$ は再現されます。しかし、本来 θ に依存する位相が無いため、式(2)の干渉項で $\cos\{(C/E)k \log(\tan \Theta)\}$ が1に置き変わり、図2でも明らかですが、角分布は振動の無い滑らかな曲線になってしまいます。これが第1節で触れたクーロン散乱振幅の位相の重要性です。

4 一般のスピン s

スピン s の値に拘わらず、完全な偏極気体中の2体衝突ではスピン波動関数 $\chi^S(1, 2)$ は必ず対称ですから、ボーズ気体なら $d\sigma/d\omega = d\sigma_+/d\omega$ 、フェルミ気体なら $d\sigma/d\omega = d\sigma_-/d\omega$ です(表1)。

スピン偏極がなければ $2s+1$ 個の合成スピン状態 $S=0, 1, \dots, 2s$ を対称状態と反対称状態に分け、それぞれの統計重率を使えば平均断面面積

$$\frac{d\bar{\sigma}(\theta)}{d\omega} = \frac{s+1}{2s+1} \frac{d\sigma_{\pm}(\theta)}{d\omega} + \frac{s}{2s+1} \frac{d\sigma_{\mp}(\theta)}{d\omega} \quad (9)$$

を得ます。複号は上がボーズ粒子用で、対称(反対称)な $\chi^S(1, 2)$ に対称(反対称)な $\psi(\mathbf{r})$ を対応させたもの、下がフェルミ粒子用でその逆に対応させたものです(表1)。式(6)を使い、 $2s$ が偶数ならボーズ粒子、奇数ならフェルミ粒子であることと第3節冒頭の仮定によりまとめれば

$$\frac{d\bar{\sigma}(\theta)}{d\omega} = \frac{d\sigma_{\text{dis}}(\theta)}{d\omega} + \gamma \frac{d\sigma_{\text{ind}}(\theta)}{d\omega}, \quad (10)$$

$$\gamma = (-1)^{2s}/(2s+1) \quad (11)$$

となります。クーロン散乱振幅を式(5)、(7)に代入して式(10)に使うとモット公式(2)が出ます。

式(9)の係数の計算は等核2原子分子の核スピン状態を数えるのと同じです。この場合も核同士の間で核間距離ベクトル \mathbf{r} は反転します。分子の回転角運動量量子数 j が偶数の状態はこの反転に対し対称、奇数なら反対称なので、ボーズ粒子核では合成核スピン波動関数が対称(オルソ)なら j は偶数、反対称(パラ)なら j は奇数、フェルミ粒子核ならその逆です(表1)。オルソ-パラ統計重率比は核スピン I で $I+1:I$ と書け、式(9)の係数比 $s+1:s$ と同じです。

偶数(奇数)角運動量状態が対称(反対称)なので、対称な $f(\theta)+f(\pi-\theta)$ は偶数部分波 l だけ、反対称な $f(\theta)-f(\pi-\theta)$ は奇数部分波だけで展開されます(表1)。低エネルギー衝突では s 波、つまり対称な $\psi_+(\mathbf{r})$ だけ散乱が起こり、 $d\sigma_-/d\omega \approx 0$ なので、同種ボーズ粒子なら対称スピン関数 $\chi^S(1, 2)$ 、同種フェルミ粒子なら反対称スピンの衝突だけ起こります。例えば、陽子同士のスピン依存3重項相互作用は低エネルギー衝突では断面面積が小さく、調べられません[4]。

小さい s ほど式(11)の γ が大きく、干渉効果は強いですが $f(\theta)$ と $f(\pi-\theta)$ の関係にも依ります。角分布の対称中心 $\pi/2$ では $f(\theta)=f(\pi-\theta)$ で

$$\frac{d\sigma_{\text{ind}}(\pi/2)}{d\omega} = \frac{d\sigma_{\text{dis}}(\pi/2)}{d\omega} = 2|f(\pi/2)|^2 \quad (12)$$

となります。識別可能断面面積 $d\sigma_{\text{dis}}(\pi/2)/d\omega$ は散乱粒子、反跳粒子を一緒に測るので通常の断面面積の2倍で、 $s=0$ ならさらに識別不能効果による干渉項がこれを倍増、 $s=1/2$ の $d\bar{\sigma}/d\omega$ なら半減させて $|f(\pi/2)|^2$ に戻します。小さな s では重心系の直角方向の干渉効果は強いと言えます。

表1. 同種ボーズ粒子、同種フェルミ粒子の性質

	ボーズ粒子		フェルミ粒子	
	偶数	奇数	偶数	奇数
$\chi^S(1, 2)$	対称	反対称	対称	反対称
統計重率	$s+1$	s	$s+1$	s
$\psi(\mathbf{r})$	対称	反対称	反対称	対称
l, j	偶数	奇数	奇数	偶数
$d\sigma/d\omega$	$d\sigma_+/d\omega$	$d\sigma_-/d\omega$	$d\sigma_-/d\omega$	$d\sigma_+/d\omega$

低エネルギーでは s 波だけが効く等方散乱になり、 $\pi/2$ でのこの関係がどの θ でも、また積分断面面積 σ でも成立します。干渉項も等方的です。 $E \rightarrow 0$ では $|f(\theta)|^2$ の全立体角に亘る積分は散乱長 A で $4\pi A^2$ と表せるので、 $\sigma_+ = 16\pi A^2$ (σ の定義が半分なら $8\pi A^2$; 第2節最後)、 $\sigma_- = 0$ です。

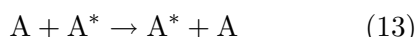
標的が始め静止している実験室系では同種粒子弾性散乱の散乱角 θ_0 は重心系の θ の $1/2$ なので、 $0 \leq \theta_0 \leq \pi/2$ です。単位立体角当りの実験室系微分断面面積 $d\sigma(\theta_0)/d\omega_0$ は一般式から重心系の $d\sigma(\theta)/d\omega$ の $4 \cos \theta_0$ 倍と計算され、 $\theta_0 = \pi/4$ の左右に非対称です。しかし、単位散乱角当りの微分断面面積 $d\sigma(\theta_0)/d\theta_0 = 2\pi \sin \theta_0 [d\sigma(\theta_0)/d\omega_0] = 4\pi \sin(2\theta_0) [d\sigma(\theta)/d\omega]$ なら明らかに対称です。

$\text{He}(1s^2)$ 同士の弾性散乱で同位体を $^4\text{He} + ^4\text{He}$ 、 $^3\text{He} + ^3\text{He}$ と選べばボーズ粒子同士、フェルミ粒子同士で符号が逆の干渉効果が角分布に見え、また $^4\text{He} + ^3\text{He}$ とすれば異種粒子衝突で干渉が消えるはずですが、ただ、他の効果に埋もれずにこれがはっきり見える条件を整えて現実に測るのは難しいようです。積分断面面積のエネルギー依存性には干渉効果が確認されています [10]。

5 同種粒子：古くて新しい話

1930年代に確立されたこの同種粒子衝突論は、原子衝突よりもむしろ原子核衝突分野で多用されました [4]。ところが最近、ボーズ-アインシュタイン凝縮に関連して同種原子衝突の話題が増えてきました [11]。そこで興味があるのは低温衝突なので等方散乱で、角分布に干渉振動が現れるわけではなく、その意味ではそう楽しくもありません。しかし、同種粒子3体衝突や、同種フェルミ粒子の2量体であるボーズ粒子二つの衝突など、より複雑な系が現実に問題となります。

基底状態の原子 A と励起 A^* 原子の衝突で



と励起エネルギーがそっくり衝突相手に移り、同じ励起状態ができる過程を共鳴(または対称)励起移動過程と言います。同様に



を共鳴または対称電荷移行(移動)過程と呼びます。同種粒子衝突 $A+A$ では一つの過程の終チャネルで散乱粒子と反跳粒子が識別不能でしたが、異種粒子衝突過程 (13)、(14) では反応した

か弾性散乱かを区別できません。これらの過程でも同種核を二つ含み、その交換に対する核スピン波動関数の対称性と、核間距離ベクトルの反転に対する核間相対運動と電子運動の波動関数の対称性を扱う必要があります。また、電子-原子衝突では入射電子と原子内電子との識別不能性を衝突系全体の電子スピン状態に応じて適切に考慮しなければなりません。これらにつき、詳しくは教科書 [4, 12] 等をご覧ください。

付録：クーロン散乱振幅

クーロン散乱振幅 f_C とそのボルン近似 f_C^B は

$$f_C(\theta) = f_C^B(\theta) \exp\{i\Phi(\theta)\}, \quad (A.1)$$

$$f_C^B(\theta) = -(C/4E) \sin^{-2} \Theta, \quad (A.2)$$

$$\Phi(\theta) = -k(C/E) \log(\sin \Theta) + \eta \quad (A.3)$$

と書けます [3-7]。 $\Theta = \theta/2$ 、 k は波数、 η は C/v (v は初期相対速度) により決まるある定数です。

- [1] 市川行和, しょうとつ, 第3巻第1号 (2006). ミスプリ: 式 (1) の括弧付き係数は2乗すべき。
- [2] 砂川重信, 散乱の量子論 (岩波書店, 1977).
- [3] B. H. Bransden and C. J. Joachain, *Physics of Atoms and Molecules*, 2nd ed. (Pearson Education, Harlow, 2003).
- [4] N. F. Mott and H. S. W. Massey, *The Theory of Atomic Collisions* (Oxford Univ. Press, 1965) [高柳和夫, 市川行和, 島村勲 訳「衝突の理論」上II (吉岡書店, 1975)].
- [5] 高柳和夫, 電子・原子・分子の衝突 (培風館, 1972, 改訂版 1996).
- [6] L. I. Schiff, *Quantum Mechanics*, 3rd ed. (McGraw-Hill, N.Y., 1968) [井上健 訳「量子力学」(吉岡書店, 1970)].
- [7] 小谷正雄, 梅沢博臣 編, 大学演習 量子力学 (裳華房, 1959), 第8章 (江沢洋).
- [8] ただ, [2] では入射流束まで他の文献の半分にしてある。そうしない理由は [4, 6, 7] 等に詳しい。
- [9] 荷電粒子同士の衝突では入射波は平面波でなく、少し変形されたいわゆるクーロン波になる。
- [10] R. Feltgen et al., *J. Chem. Phys.* **76**, 2360 (1982).
- [11] 例えば, E. Braaten and H.-W. Hammer, *Phys. Rep.* **428**, 259 (2006).
- [12] 高柳和夫, 原子衝突 (朝倉書店, 2007).