

博士論文

三原子系化学反応の量子動力学

総合研究大学院大学数物科学研究科機能分子科学専攻

神坂 英幸

目次

第1章 序	3
参考文献	7
第2章 超球座標による取扱いの概念	9
2.1 反応前後の Jacobi 座標	9
2.2 超球半径の導入と緊密結合法	10
2.3 変数分離する超球角	11
2.3.1 球面上の楕円曲線	11
2.3.2 Smith-Whitten 座標、Delves 座標、超球楕円座標の定義	12
2.3.3 座標系間の変換式	14
参考文献	17
第3章 定式化	18
3.1 運動エネルギー演算子の導出	18
3.1.1 Delves 座標の場合	18
3.1.2 超球楕円座標の場合	25
3.2 基底関数	28
3.2.1 パリティと Euler 角の扱い	28
3.2.2 Delves 座標の場合	29
3.2.3 超球楕円座標の場合	31
3.3 座標変換と漸近解	31
3.3.1 超球楕円座標から Delves 座標への変換	31
3.3.2 二原子分子の波動関数と漸近解の生成	32
3.4 散乱計算と物理量	36
3.4.1 Bloch 演算子と R 行列伝播法	36
3.4.2 R 行列から S 行列への変換	37
3.4.3 S 行列と物理量	38
参考文献	43
第4章 DH_2^+ 系反応の量子動力学	44
4.1 ポテンシャルエネルギー曲面と系の特徴	45
4.2 動力学計算	47
4.3 結果と考察	47

4.3.1	累積遷移確率	47
4.3.2	電子的断熱反応	48
4.3.3	電子的非断熱遷移	49
4.3.4	DIM 面との比較	51
4.4	Zhu-Nakamura 理論に基づく古典軌道法の取り扱い	51
	参考文献	72
第 5 章	O(¹D) + HCl 系反応の量子動力学	73
5.1	反応系の特徴と重要性	73
5.2	電子状態計算	74
5.3	動力学計算	75
5.4	累積反応確率と生成物の分岐比	76
5.5	3 枚のポテンシャルエネルギー曲面上の動力学	76
5.5.1	1 ¹ A' 面上での動力学	76
5.5.2	1 ¹ A'' 面上での動力学	77
5.5.3	2 ¹ A' 面上での動力学	77
5.6	生成する OH 分子の振動分布	78
5.7	反応遷移の選択性 (1 ¹ A'' 面および 2 ¹ A' 面)	78
5.8	回転励起による反応の促進 (2 ¹ A' 面の場合)	79
	参考文献	103
第 6 章	まとめ	106
	謝辞	109
付録 A	様々な関数の定義	110
A.1	直交多項式系	110
A.2	Euler 角	110
A.3	Wigner D 関数	111
A.4	Bessel 関数	111
付録 B	数値計算の詳細	112
B.1	Delves 座標系および超球楕円座標系で用いる DVR 基底	112
B.2	Delves 座標での計算	113
B.3	超球楕円座標での計算	117
B.4	二原子分子の波動関数の計算	121
	参考文献	124

第1章 序

化学反応の理論的取り扱い、近年急速に進歩している。計算機の急速な発展に伴って、従来不可能だった厳密な量子動力学計算が可能となり、反応機構の解明が進んでいる [1-3]。化学反応の理論研究というと、一昔前は共線形配置の三原子系を扱うことが多かった。しかし現在では、3次元空間内の三原子系、更には四原子系もが厳密な量子動力学計算の対象になっている。特に三原子系では、始状態と終状態の全ての量子数を区別した反応確率 (state-to-state 反応確率) から、反応速度定数のように大きく平均化された量に至るまで、反応に関するあらゆる物理量が、量子力学的に正確に求められるようになってきた。化学反応を測定する実験技術も日々進歩している。特に分子線実験によって、終状態の量子状態を区別した反応の微分断面積が測定されるようになってきた [4,5]。これら実験から得られる精密なデータを、理論から得られる値と比較することにより、理論計算の精度の検証を行うとともに、実際の反応がどのようなメカニズムで進行しているかについて洞察が得られる。

化学反応とは、あたりまえながら粒子の組替えを伴う衝突過程であり、反応の前後で無摂動ハミルトニアンが全く変わってしまうという難しさがある。通常の Jacobi 座標を使うと、最も注意を払うべき反応領域で座標変換をしなくてはならないと言うやっかいな問題が生じる。これを上手に避ける理論的手法として「超球座標法」というのがある [6]。これは反応の前後を通じて系全体の大きさを表す変数である超球半径を導入し、反応性散乱を超球半径に対する緊密結合方程式で表す手法である。反応物や生成物の異なる分子配置は超球角と呼ばれる角度変数の変域によって区別される。この角度変数に関する固有値問題を先に解くことによって、超球半径に関する散乱問題として統一的に取扱うことが出来る。これにより時間によらない Schrödinger 方程式の解を、その漸近形も含めて正確に表現することが可能になる。超球法は、三原子系の反応動力学計算を行う最も信頼できる手法として、スタンダードの地位を確立している。超球座標法は角度変数の定義の仕方によっていくつかの種類がある。通常の超球座標法は、Smith-Whitten 座標 [7,8] とよばれる座標系を原子の組み替えが起こる領域の波動関数の記述に利用する。この座標系は民主的な座標とも呼ばれるもので、反応前後の Jacobi 座標を 1 つの連続変数で結びつける。この座標系は系の対称性の扱いには優れているものの、変数間の断熱分離性という観点からは、あまり効率のよい方法ではない。そこで Smith-Whitten 座標に変わる座標系として、新たに超球楕円座標が開発された [9]。これは H_2^+ イオンの楕円座標での取り扱いをヒントに、球面上の楕円曲線から定義された座標系である。この座標系は、核の質量が Heavy-Light-Heavy (以下 HLH 系) である場合に、変数間の断熱分離性が非常に良くなる。そのため HLH 系の取り扱いでは、従来の Smith-Whitten 座標よりも飛躍的に高い計算効率を与える。HLH 系は、三原子系でありながら、その質量比のために二原子分子に近い運動を示す。同様に、LHL 系も超球楕円座標で見た場合、変数間に断熱分離性が現れる。つまり超球楕円座標は、三原子の質量に差がある場合に生じる運動の断熱分離性を利用でき反応機構の解明に有効な、新しい超球座標法の枠組みである。

しかし本研究以前には、超球楕円座標は系全体の角運動量 $J = 0$ の場合にしか適用されてこなかった。実際の実験状況に対応する波動関数には、様々な全角運動量をもつ成分が含まれる。断面積や微断面積といった実験で直接得られる量を評価するためには、全角運動量を取り扱わなくてはならない。しかし系全体がもつ角運動量を正確に取り扱おうとすると、個々の原子の角運動量から合成される全角運動量 J の大きさとその z -成分及び各種角運動量の合成を陽に書き下し、系全体の回転に伴って発生するコリオリ力を正しく表現する必要がある。ポテンシャル面と同様に扱える遠心力とは異なり、コリオリ力の表式は微分演算子を含み、数値的取り扱いが困難である。本論文のテーマの一つは、超球楕円座標での全角運動量の実用性である。本論文では、そのために必要となる定式化が完全に行われる。更に付録では、得られた式を計算機で扱うための効率の良い数値計算手法を詳細にまとめておいた。これにより、超球楕円座標を用いた反応動力学計算を、計算機上で効率よく実行できる。事実、これらの定式化は、本稿執筆時点で既に計算機への実装を完了しており、現在動作テストを行っている。超球座標法では様々な座標系が用いられるが、運動エネルギー演算子が変数分離するのは、極座標と楕円座標の幾何構造をもつ二つのみで、実用性があるものは、これから定義される Smith-Whitten 座標、超球楕円座標および Delves 座標 [10] の三つ以外にはあり得ない (Delves 座標は、Smith-Whitten 座標と同じ極座標型の幾何構造をもつもので、組み替えが起こらない領域の記述に使われる (詳しくは 2 章参照))。したがって超球楕円座標での全角運動量を取り扱った本研究をもって、超球座標法は一つの完成を見たと言える。

本論文のもう一つのテーマは、電子的非断熱遷移を含む化学反応動力学の研究である。現実の化学反応では、複数のポテンシャルエネルギー曲面、そしてその間の電子的非断熱遷移が重要な役割を果たしている場合が多い。多次元系において、複数のポテンシャルエネルギー曲面とその間の擬交差を通じた電子的非断熱遷移を扱う動力学計算の手法として (1) 準古典軌跡計算の枠組みに Landau-Zener 理論を組み込む方法 (旧来からの TSH 法) [11–13] (2) 準古典軌跡計算の枠組みで、時間依存の結合方程式を交差点近傍で数値的に解く方法 (たとえば Tully's fewest switches 法 (TFS 法) [14–17] や、それを Truhlar らが改良した方法 [15, 16, 18–21]) (3) 古典軌跡を使いながら、電子の自由度を Meyer-Miller 法で半古典的に取り扱う方法 [22, 23] (4) 時間依存もしくは時間非依存の形式の中で、断熱表現か透熱表現の結合方程式を量子力学的に解いてしまう方法 [15, 17, 24–26]、等が開発されている。最後の手法がもっとも正確であることは自明であるが、いったん三原子系より大きな系への適用を考えると、量子力学的に正確な計算では必要になる計算量が莫大になり、準古典軌跡や半古典力学など何らかの近似的手法に頼らざるを得ない。この半古典的な手法には、初期値表現 (IVR) に基づいた半古典的波束伝播法などが含まれる [27–35]。近年、朱と中村は Landau-Zener-Stueckelberg 型のポテンシャルエネルギー交差問題について、厳密かつ完全な解析解を導出することに成功した (Zhu-Nakamura 理論) [36–40]。この解は、現実の問題への適用が容易であり、古典的には起こり得ない遷移についても、干渉の評価に必要となる位相を含めた形で、効率的な取り扱いを与える。古典的には起こり得ない遷移とは、系の持つエネルギーが擬交差点よりも低く、古典軌跡が擬交差点に到達しない遷移である。そのような場合、従来広く用いられてきた Landau-Zener 公式では、全く現象を記述できない。Zhu-Nakamura 理論を準古典軌跡計算に応用する、もしくは半古典波束伝播に組み入れる方法が、大きな系の電子的非断熱遷移を取り扱う最も有望な選択肢である。旧式の TSH 法に Zhu-Nakamura 理論を組み込む手法は、既に共線形 H_3^+ 系の場合に適用され [41]、その有用性が確認された。本研究では、

3次元空間での DH_2^+ 系への、Zhu-Nakamura 理論の応用例を報告する。

本論文は、以下のように構成されている。

第2章では、超球座標法を説明する。反応前後の波動関数の漸近形を記述する Jacobi 座標から始めて、反応の前後で変化する Jacobi 座標をつなぐ Smith の運動学的回転、超球半径、超球角といったものが導入される。超球角については、Smith-Whitten 座標、Delves 座標、超球楕円座標の3つについて、それぞれの場合の定義が示され、その特徴が概観される。それに基づき、第3章で Delves 座標、超球楕円座標を用いた動力学計算の手順が解説される。それぞれの座標の定義式から、運動エネルギー演算子が導出され、Hamiltonian を解く道筋についても具体的に解説される。ただし計算機への実装に関する定式化は、本来の道筋とはほとんど関係がないので、付録に収める。超球楕円座標を用いた場合の、 $J > 0$ (J は全角運動量) の場合を含む系の運動エネルギー演算子は、Delves 座標の運動エネルギー演算子から変数変換して導出する。この変数変換は、複数の独立変数と複数の従属変数が三角関数を通じて関係しているため、うまく手順を考えないと変形できない。そのため結果だけでなく、必要な変形の手順についても触れておく。

第4章では、電子移動反応と化学反応の二つを起こす系の雛形として、 DH_2^+ 系の量子動力学計算を扱う。電子移動反応の存在から解るように、この系では複数のポテンシャルエネルギー面を考慮する必要がある。最新の *ab initio* 計算に基づいて、半経験的な透熱ポテンシャル面である DIM 面 (Diatomic in molecule 面) に補正項を加えて、計算に用いるポテンシャル面を作成する。動力学計算には、全て本研究で開発した手法を用いる。ただし今回は簡単のため $J = 0$ の場合のみ扱っている。得られた結果は、始状態の振動回転エネルギー準位、ポテンシャル面の交差シームの形状およびエネルギーから、定性的に議論される。特に、電子的基底状態面を通じた反応が主なエネルギー領域では、深い井戸のために反応はほぼ統計的であるが、電子的非断熱遷移が起こる領域では統計理論からずれることが示される。そして、Zhu-Nakamura 理論を用いた古典軌跡計算が厳密な量子動力学計算の結果をよく再現することが報告される。この結果は Landau-Zener 理論をもちいた場合と比較され、高いエネルギー領域であっても Landau-Zener 理論が全くうまく働かず、Zhu-Nakamura 理論が有効なことが示される。第5章では、大気化学で重要な化学反応 $\text{O}(^1\text{D}) + \text{HCl}$ のダイナミクス計算を扱う。この系は大気化学で重要で、既に多くのダイナミクス計算がなされている。しかし、過去の理論研究は電子的励起状態面の寄与を全く考慮していない。また過去の理論研究は、実験で得られる分岐比や、生成する OH 分子に見られる鋭い振動反転分布を再現していない。まず本研究で用いたポテンシャル面の高精度 *ab initio* 計算、および得られた3つのポテンシャル面の特徴について触れ、次にそれぞれのエネルギー曲面での動力学計算の結果を述べる。電子的基底状態面上のダイナミクス計算の結果が、他の研究グループによる最新の結果と比較される。そして励起状態面の寄与を考慮して始めて、実験で得られた分岐比や生成 OH の振動分布を、見事に再現することを示す。更に、なぜ電子的励起状態面が選択的に強く振動励起した OH 分子を生成するかについて、ポテンシャルリッジ領域における振動非断熱遷移の描像を用いて説明する。励起状態面の一つでは、反応確率に極めて強い初期回転状態依存性が見られた。これが生じるメカニズムについての議論を行う。なおこの系でも、まだ動力学計算は $J = 0$ の場合に限られている。また今のところ電子的非断熱遷移の影響は無視されている。

第6章では、本研究の結果を総括する。

付録 A には、Euler 角や Wigner D 関数等の定義について、この論文で用いた定義をまとめておいた。直交多項式系や角運動量にまつわる変数や関数には、色々な流儀があり、明確にしてお

かないと読者に無用な混乱を招く恐れがある。付録 B では、本研究に用いた数値計算の詳細を解説する。数値計算に用いるアルゴリズムは、計算の効率や精度、必要となるメモリ容量などを総合して決定しなくてはならない。そのためにどうしても試行錯誤が必要になる。この付録を利用して、3 章で述べた定式化を実際に応用すれば、既の実績のあるアルゴリズムから計算を始めることが出来る。また、本研究で開発したソフトウェアの保守・拡張を行う際にも、有用な情報源となるだろう。

参考文献

- [1] *Dynamics of Molecules and Chemical Reactions*, edited by R. E. Wyatt and J. Z. H. Zhang (Marcel Dekker, New York, 1996).
- [2] Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions, Special Issue on Quantum Theory of Chemical Reactions, **93**(1997).
- [3] 2000 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, Symposium No. 78, "New Frontiers in Chemical Reaction Dynamics", Book of Abstracts (December, 2000).
- [4] H. Kohguchi, T. Suzuki, M. H. Alexander, Science, **294**, 832 (2001).
- [5] M. H. Alexander, G. Caecchi, H.-J. Warner, Science, **296**, 715 (2002).
- [6] R. T. Pack and G. A. Parker, J. Chem. Phys. **87**, 3888 (1987).
- [7] F. T. Smith, J. Math. Phys. **3**, 735 (1962).
- [8] R. C. Whitten and F. T. Smith, J. Math. Phys. **9**, 1103 (1968).
- [9] O. I. Tolstikhin and H. Nakamura, J. Chem. Phys. **108**, 8899 (1998).
- [10] L. M. Delves, Nucl. Phys. **9**, 391 (1958/1959); **20**, 275 (1960).
- [11] A. Bjerre and E. E. Nikitin, Chem. Phys. Lett. **1**, 179 (1967).
- [12] J. C. Tully and R. K. Preston, J. Chem. Phys. **55**, 562 (1971).
- [13] S. Chapman, Adv. Chem. Phys. **82**, 423 (1992).
- [14] J. C. Tully, J. Chem. Phys. **93**, 1061 (1990).
- [15] M. S. Topaler, M. D. Hack, T. C. Allison, Y. P. Liu, S. L. Meilke, D. W. Schwenke and D. G. Truhlar J. Chem. Phys **106**, 8699 (1997).
- [16] M. S. Topaler, T. C. Allison, D. W. Schwenke and D. G. Truhlar, J. Phys. Chem. A **102**, 1666 (1998).
- [17] Y. L. Volobuev, M. D. Hack and D. G. Truhlar, J. Phys. Chem. A **103**, 6225 (1999).
- [18] N. C. Blais and D. G. Truhlar, J. Chem. Phys. **79**, 1334 (1983).

- [19] N. C. Blais, D. G. Truhlar, C. A. Mead, J. Chem. Phys. **89**, 6204 (1988).
- [20] Y. L. Volobuev, M. D. Hack, M. S. Topaler and D. G. Truhlar, J. Chem. Phys. **112**, 9716 (2000).
- [21] M. D. Hack and D. G. Truhlar, J.Chem.Phys. **114**, 2894 (2001).
- [22] H. D. Meyer and W. H. Miller, J. Chem. Phys. **70**, 3214 (1979).
- [23] X. Sun and W. H. Miller, J. Chem. Phys. **106**, 6346 (1997).
- [24] G. C. Schatz, J. Phys. Chem. **99**, 7522 (1995).
- [25] M. S. Topaler, T. C. Allison, D. W. Schwenke and D. G. Truhlar, J. Phys. Chem. A **109**, 3321 (1998).
- [26] M. H. Alexander, H. J. Werer and D. E. Manolopoulos, J. Chem. Phys. **109**, 5710 (1998).
- [27] E. J. Heller, J. Chem. Phys. **62**, 1544 (1975).
- [28] E. J. Heller, J. Chem. Phys. **75**, 2923 (1981).
- [29] M. F. Herman and E. Kluk, Chem. Phys. **91**, 27 (1984).
- [30] E. J. Heller, J. Chem. Phys. **94**, 2723 (1991).
- [31] A. R. Walton and D. E. Monolopoulos, Mol. Phys. **84**, 961 (1996).
- [32] R. G. Littlejohn, Phys. Rep. **138**, 193 (1986).
- [33] W. H. Miller, J. Chem. Phys. **53**, 3578 (1970).
- [34] X. Sun and W. H. Miller, J. Chem. Phys. **110**, 6635 (1999).
- [35] Y. Elran and G. Kay, J. Chem. Phys. **114**, 4362 (2001).
- [36] H. Nakamura, in Ref.[1] Chap.12 (1996).
- [37] H. Nakamura and C. Zhu, Comments Atomic Mol. Phys. **32**, 249 (1996).
- [38] H. Nakamura, in *The Physics of Electronic and Atomic Collisions, XXI-Intern. Conf. Sendai, Japan 1999* edited by Y. Ichikawa *et al.* (AIP, 2000).
- [39] C. Zhu, Y. Teranishi and H. Nakamura, Adv. Chem. Phys. **117**, 127 (2001).
- [40] *Nonadiabatic Transition: Concepts, Basic Theories and Applications*, H. Nakamura (World Scientific, Singapore, 2002).
- [41] C. Zhu, K. Nobusada and H. Nakamura, J. Chem. Phys. **115**, 3031 (2001).

第2章 超球座標による取扱いの概念

2.1 反応前後の Jacobi 座標

質量 m_A, m_B, m_C を持つ、外力の働いていない三粒子 A, B, C の運動を考える。問題を非相対論的に取り扱うこととし、つねに三粒子系の重心が原点となる慣性系を選ぶこととする。この慣性系を表す Euclid 三次元空間における、三粒子の位置をそれぞれ $\mathbf{r}_A, \mathbf{r}_B, \mathbf{r}_C$ とする。次式で定義される2つの vector を導入する:

$$\mathbf{R} = \mathbf{r}_A - \frac{m_B \mathbf{r}_B + m_C \mathbf{r}_C}{m_B + m_C}, \quad (2.1)$$

$$\mathbf{r} = \mathbf{r}_A - \mathbf{r}_B. \quad (2.2)$$

この \mathbf{r}, \mathbf{R} の組を Jacobi 座標系という。新たに変数 θ を以下のように定義し、

$$\cos \theta = \frac{\mathbf{R} \cdot \mathbf{r}}{|\mathbf{R}| |\mathbf{r}|}, \quad (2.3)$$

変数 r, R, θ ($r = |\mathbf{r}|, R = |\mathbf{R}|$) を Jacobi 座標という場合もある。換算質量と呼ばれる以下の量 M, m を導入する:

$$\frac{1}{M} = \frac{1}{m_A} + \frac{1}{m_B + m_C}, \quad (2.4)$$

$$\frac{1}{m} = \frac{1}{m_B} + \frac{1}{m_C}. \quad (2.5)$$

するとこの三粒子系の運動量演算子は次のように表される:

$$T = -\frac{1}{2M} \Delta_{\mathbf{R}} - \frac{1}{2m} \Delta_{\mathbf{r}}. \quad (2.6)$$

ここで記号 Δ は Laplace 演算子である。上記の \mathbf{r}, \mathbf{R} に対し質量でスケーリングを施した変数 \mathbf{x}, \mathbf{y} を以下のように定義する:

$$\mathbf{x} = \sqrt{\frac{M}{\mu}} \mathbf{R}, \quad (2.7)$$

$$\mathbf{y} = \sqrt{\frac{m}{\mu}} \mathbf{r}. \quad (2.8)$$

μ は三体系の換算質量と呼ばれる量で以下のように定義される:

$$\mu = \sqrt{\frac{m_A m_B m_C}{m_A + m_B + m_C}}. \quad (2.9)$$

この変換によって三原子の運動は、質量 μ の代表的 1 粒子の 6 次元 Euclid 空間内運動と同じになる:

$$T = -\frac{1}{2\mu} (\Delta_{\mathbf{x}} + \Delta_{\mathbf{y}}). \quad (2.10)$$

この \mathbf{x}, \mathbf{y} の組を質量でスケールした Jacobi 座標 (mass-scaled Jacobi 座標) と呼ぶ。Jacobi 座標の場合と同様、変数 x, y, θ ($x = |\mathbf{x}|, y = |\mathbf{y}|$) の組を質量でスケールした Jacobi 座標と呼ぶ場合もある。以上の A-BC 系の質量でスケールした Jacobi 座標を改めて $\mathbf{x}_A, \mathbf{y}_A$ と書くことにする。粒子の番号を $A \rightarrow B, B \rightarrow C, C \rightarrow A$ と循環的に置換した式から定義される質量でスケールした Jacobi 座標を $\mathbf{x}_B, \mathbf{y}_B$ と書くことにする。さらにもう一度同じ置換をした式で定義される質量でスケールした Jacobi 座標を $\mathbf{x}_C, \mathbf{y}_C$ とする。以下ではこれら異なる座標の組を、異なるアレンジメントに属すると表現し、変数 τ ($= A, B, C$) で区別する。簡単な計算により、これら三つの組 $(\mathbf{x}_\tau, \mathbf{y}_\tau)$ の間に以下の関係式が成り立つことが解る:

$$\begin{pmatrix} \mathbf{x}_{\tau+2} \\ \mathbf{y}_{\tau+2} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos \tilde{\gamma}_\tau & -\sin \tilde{\gamma}_\tau \\ \sin \tilde{\gamma}_\tau & \cos \tilde{\gamma}_\tau \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{x}_{\tau+1} \\ \mathbf{y}_{\tau+1} \end{pmatrix}. \quad (2.11)$$

ここで、 $\tilde{\gamma}_\tau$ は粒子の質量のみで決まる定数であり、次式で与えられる:

$$\tan \gamma_\tau = \sqrt{\frac{m_\tau(m_\tau + m_{\tau+1} + m_{\tau+2})}{m_{\tau+1}m_{\tau+2}}}, \quad 0 \leq \gamma_\tau \leq \frac{\pi}{2}, \quad (2.12)$$

$$\tilde{\gamma}_\tau = \pi - \gamma_\tau. \quad (2.13)$$

式 (2.11) は、各アレンジメントで定義された、質量でスケールした Jacobi 座標が回転によって結びつけられる事を示している。この回転を Smith の運動学的回転 (kinematic rotation) [1] と呼ぶ。 γ_τ には

$$\gamma_\tau + \gamma_{\tau+1} + \gamma_{\tau+2} = \pi \quad (2.14)$$

の関係がある。

2.2 超球半径の導入と緊密結合法

代表的 1 粒子の原点からの距離を ρ と定義する。三原子系の様々な散乱過程をこの 6 次元空間での ρ の変化としてみると、原子の組み替えの有無に関わらず ρ が無限大からある小さな値まで変化し、また無限大になる過程であることは明らかである。系内の原子の配置を指定するには、超球半径以外に 5 つの変数が必要である。そのうちの 2 つと超球半径で原子間のそれぞれの相対位置を表すものとし、残り 3 つを系全体の向きを表すものを選ぶことが可能である。前者は内部座標とよばれ、後者は外部座標と呼ばれる。内部座標は、系全体の大きさが既に ρ で指定されているので、残りの二つは閉区間で定義された無次元の量に選ぶことが可能である。このように選んだ超球半径以外の内部座標を超球角と呼ぶ。外部変数は、系全体の向きを表すのであるから、これも角度で表せる。そのため ρ を固定した上で問題を解くと、必ず離散固有値問題となる。 ρ 方

向の運動は、 ρ 固定の解を基底状態とした緊密結合法で扱える。この方法により、三体系の組み替えを含む散乱を、一次元の散乱問題として扱うことができる。この手法を超球座標法という [2]。次の節では、具体的な超球角の選び方について議論する。

2.3 変数分離する超球角

2.3.1 球面上の楕円曲線

以下で定義される新しい量 X, Y, Z を考える:

$$X = \mathbf{x}^2 - \mathbf{y}^2, \quad (2.15)$$

$$Y = 2(\mathbf{x} \cdot \mathbf{y}), \quad (2.16)$$

$$Z = 2|\mathbf{x} \times \mathbf{y}|. \quad (2.17)$$

Gronwall は、もとの Euclid 6 次元空間での距離 $ds^2 = d\mathbf{x}^2 + d\mathbf{y}^2$ が、 XYZ -空間上では次式で表されることをしめした [3]:

$$ds^2 = \frac{1}{4R}(dX^2 + dY^2 + dZ^2). \quad (2.18)$$

ここで、 R は原点からの距離である:

$$R = \sqrt{X^2 + Y^2 + Z^2}. \quad (2.19)$$

以上の結果は、この空間での計量が $1/4R$ を除けば、通常の Euclid 空間に近いことを示唆している。すなわち R を固定した表面での計量は、Euclid 空間上の球面の計量と全く同じである。 XYZ 空間で Smith の運動学的回転を書くと、

$$\begin{pmatrix} X_{\tau+2} \\ Y_{\tau+2} \\ Z_{\tau+2} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos 2\tilde{\gamma}_\tau & -\sin 2\tilde{\gamma}_\tau & 0 \\ \sin 2\tilde{\gamma}_\tau & \cos 2\tilde{\gamma}_\tau & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} X_{\tau+1} \\ Y_{\tau+1} \\ Z_{\tau+1} \end{pmatrix} \quad (2.20)$$

となる。すなわちアレンジメントの違いは、 XYZ 空間では Z -軸を中心とした回転である。

超球角の選定は、この球面上の点を指定する 2 変数を定義することである。球面上で、計量を変数分離する座標系は、極座標と楕円座標の二種類しかないことが知られている [4]。超球角には、変数分離した運動エネルギー演算子を与えるものを選ぶと、数値計算の効率性および物理の見通しから、極めて有利である。次章でもみるように、球面上の計量が分離すれば、古典論の運動量の表式、および量子論の運動エネルギー演算子を変数分離する。これを元に、次の三種類の超球角が用いられる。

2.3.2 Smith-Whitten 座標、Delves 座標、超球楕円座標の定義

Smith-Whitten 座標

Smith-Whitten は、XYZ 空間に対して通常の極座標と同じ形で導入されるものである [5, 6]:

$$X_\tau = \rho^2 \sin \Theta_\tau \cos \Phi_\tau, \quad (2.21)$$

$$Y_\tau = \rho^2 \sin \Theta_\tau \sin \Phi_\tau, \quad (2.22)$$

$$Z_\tau = \rho^2 \cos \Theta_\tau. \quad (2.23)$$

ここで、 Θ_τ, Φ_τ の範囲は以下とする:

$$0 \leq \Theta \leq \pi/2, \quad (2.24)$$

$$0 \leq \Phi \leq 2\pi. \quad (2.25)$$

式 (2.20) から解るように、異なるアレンジメントで定義される座標系は、 Φ の原点をずらすことで結びつけられる:

$$\Theta_{\tau+1} = \Theta_\tau, \quad (2.26)$$

$$\Phi_{\tau+1} = \Phi_\tau + 2\gamma_{\tau+2}. \quad (2.27)$$

したがって Smith-Whitten 座標は、三つの Jacobi 座標間の回転を陽に含んでおり対称性が高く、系がもつ対称性の扱いに便利である。三原子が接近しておりアレンジメントの区別が無い領域(以後、反応性領域)では、波動関数の記述にこの座標系が用いられることが多い。超球半径が大きい領域での、波動関数のそれぞれのアレンジメントへの分離は、変数 Φ に対する局在として現れる。そのため波動関数の各アレンジメントへの帰属が容易である。ただしこの座標系では、通常の三原子系に見られる物理的な運動と、二つの変数 (Φ, Θ) の対応がつけづらい。そのため二つの超球角の間に断熱分離性がほとんどない。近似的に変数分離させた理論的取り扱いができず、また数値計算では計算コストがかかってしまう。この点において、この座標系は次に述べる Delves 座標や超球楕円座標に大きく劣っている。

Delves 座標

Delves 座標系は、質量でスケールした Jacobi 座標の x と y の代わりに、それらを超球半径と比率で表現しなおしたものである。それぞれのアレンジメントに属する 3 種類の Delves 座標系が定義される [7]。

$$\rho = \sqrt{x_\tau^2 + y_\tau^2}, \quad (2.28)$$

$$\tan \frac{\chi_\tau}{2} = \frac{y_\tau}{x_\tau}, \quad (2.29)$$

$$\cos \theta_\tau = \frac{\mathbf{x}_\tau \cdot \mathbf{y}_\tau}{x_\tau y_\tau}. \quad (2.30)$$

χ_τ, θ_τ の範囲は以下とする:

$$0 \leq \chi_\tau \leq \pi \quad (2.31)$$

$$0 \leq \theta_\tau \leq \pi. \quad (2.32)$$

式 (2.11) より解るように、 ρ は各アレンジメントに共通である。この座標系は、 ρ が大きく原子の組み替えが起こらない領域 (以後、非反応性領域) で、それぞれのアレンジメントを個別に解くのに適している。そのような領域では、アレンジメント τ に属する原子-二原子分子系の波動関数は、 $x_\tau \gg y_\tau$ と式 (2.29) より、 χ_τ が小さい値付近に局在している。そのため、波動関数を解く χ_τ の範囲を制限することによって、アレンジメント τ に属する状態のみを解くことができる。これを必要なアレンジメント τ の組み合わせにだけ適用すれば、非反応性領域に必要な波動関数を用意することが出来る。

変数 θ は式 (2.30) から解るように、Jacobi 座標の θ と共通で、二原子分子の原子に対する回転を表している。 χ は、 x と y の比率を表しており、系の振動運動を記述している。漸近領域での運動を Jacobi 座標で書くと、 x, y, θ は変数分離し完全に独立している。したがって、Delves 座標の χ と θ は、波動関数が漸近形に近づく大きな ρ の領域で良い断熱分離性を持っている。

2つの原子が同じ場合の取り扱いが容易である。それらの原子が、 $\tau+1$ と $\tau+2$ である場合、粒子の入れ替えは $\theta_\tau \rightarrow -\theta_\tau$ で表される。対称な原子のどちらかが τ にある場合は、 $\tau+1$ と $\tau+2$ のアレンジメントで波動関数を解き、それらを対称化もしくは反対称化すればよい。

超球楕円座標

球面上で計量を変数分離する座標系に、楕円曲線に沿った座標系があった。これを超球座標法へ応用する場合、楕円曲線の焦点として、二つのアレンジメント $\tau+1$ および $\tau+2$ で定義される Delves 座標の極を選ぶ。超球半径が ρ の球面上で、アレンジメント $\tau+1$ と $\tau+2$ で定義した Delves 座標の二つの極からの角度の和と差を、それぞれ ξ_τ と η_τ 書き、超球楕円座標が定義される:

$$\xi_\tau = \chi_{\tau+1} + \chi_{\tau+2}, \quad (2.33)$$

$$\eta_\tau = \chi_{\tau+1} - \chi_{\tau+2}. \quad (2.34)$$

それぞれの値域は以下となる:

$$2\gamma_\tau \leq \xi_\tau \leq 2\pi - 2\gamma_i, \quad (2.35)$$

$$-2\gamma_\tau \leq \eta_\tau \leq 2\gamma_i. \quad (2.36)$$

この座標系は、三原子の組み合わせが Heavy-Light-Heavy 系 (HLH 系) および Light-Heavy-Light 系 (LHL 系) でよい断熱分離性を示す。一般に、軽い原子 (重い原子) が二つの重い原子 (軽い原子) の間を移行する反応を記述するのに極めて有効である。超球楕円座標もアレンジメントに応じて3種類が定義される。しかし Delves 座標と異なり、この座標系は反応性領域の記述に用いられる。そのためいくつものアレンジメントから定義される超球楕円座標を同時に利用することは無い。以後、 τ の場合のみ扱うこととする。この場合、HLH(LHL) 系での重い (軽い) 原子二つに、原子のラベル $\tau+1$ と $\tau+2$ を割り振ると、本来の断熱分離性を発揮する。

2.3.3 座標系間の変換式

ここで座標系間の変換について述べておく。質量でスケールした Jacobi 座標と元の Jacobi 座標は、長さに係数がつくだけであるので、この節では区別しない。Smith-Whitten 座標 \leftrightarrow Delves 座標 \leftrightarrow Jacobi 座標の間の変換は、定義式に沿って計算すればよい。反応領域の記述には Smith-Whitten 座標や超球楕円座標を用い、非反応領域は Delves 座標で記述することが多い。Delves 座標で書かれた波動関数は、Jacobi 座標の波動関数に変換されるか、そのまま波動関数の漸近形へ接続される。そのため Smith-Whitten 座標や超球楕円座標と、Jacobi 座標間の関係式はあまり必要とならない。

Smith-Whitten 座標や Jacobi 座標でのアレンジメント間の変換は、式 (2.26),(2.27)、式 (2.11) で与えられる。 X_τ, Y_τ, Z_τ を Delves 座標で表現すると、次のようになる:

$$X_\tau = \rho^2 \cos \chi_\tau, \quad (2.37)$$

$$Y_\tau = \rho^2 \sin \chi_\tau \cos \theta_\tau, \quad (2.38)$$

$$Z_\tau = \rho^2 \sin \chi_\tau \sin \theta_\tau. \quad (2.39)$$

これを式 (2.20) に代入すると、Delves 座標でのアレンジメント間の変換が得られる:

$$\cos \chi_{\tau+2} = c_\tau \cos \chi_{\tau+1} + s_\tau \sin \chi_{\tau+1} \cos \theta_{\tau+1}, \quad (2.40)$$

$$\sin \chi_{\tau+2} \cos \theta_{\tau+2} = -s_\tau \cos \chi_{\tau+1} + c_\tau \sin \chi_{\tau+1} \cos \theta_{\tau+1}, \quad (2.41)$$

$$\sin \chi_{\tau+2} \sin \theta_{\tau+2} = \sin \chi_{\tau+1} \sin \theta_{\tau+1}. \quad (2.42)$$

ここで、 c_τ と s_τ は次式で与えられる:

$$c_\tau = \cos 2\gamma_\tau, \quad (2.43)$$

$$s_\tau = \sin 2\gamma_\tau. \quad (2.44)$$

式 (2.14), (2.40), (2.41) より、 c_τ と s_τ には以下の関係式がある:

$$\cos \chi_\tau + \cos \chi_{\tau+1} + \cos \chi_{\tau+2} = 0. \quad (2.45)$$

超球楕円座標でのアレンジメント間の変換は非常に困難である。先述のように、数値計算の途中で超球楕円座標は各アレンジメント毎の Delves 座標に変換される。その際に必要な、超球楕円座標から各アレンジメントで定義された Delves 座標への変換式を求めれば、アレンジメント間の変換に代えることが出来る。 $\chi_{\tau+1}, \chi_{\tau+2}$ は、 ξ, η の定義式 (2.33),(2.34) からすぐに計算できる。 $\chi_\tau, \theta_\tau, \theta_{\tau+1}, \theta_{\tau+2}$ に関係する諸量を $\chi_{\tau+1}, \chi_{\tau+2}$ で表しておく。式 (2.45) より、

$$\cos \chi_\tau = -\frac{s_{\tau+2}}{s_\tau} \cos \chi_{\tau+2} - \frac{s_{\tau+1}}{s_\tau} \cos \chi_{\tau+1} \quad (2.46)$$

となる。式 (2.40), (2.41) および τ を $\tau + 1$ に置き換えた式 (2.41) を利用すると、

$$\cos \theta_{\tau+1} = \frac{\cos \chi_{\tau+2} - c_\tau \cos \chi_{\tau+1}}{s_\tau \sin \chi_{\tau+1}}, \quad (2.47)$$

$$\cos \theta_{\tau+2} = \frac{c_\tau \cos \chi_{\tau+2} - \cos \chi_{\tau+1}}{s_\tau \sin \chi_{\tau+2}}, \quad (2.48)$$

$$\sin \chi_\tau \cos \theta_\tau = \frac{c_{\tau+2} \cos \chi_{\tau+2} - c_{\tau+1} \cos \chi_{\tau+1}}{s_\tau}. \quad (2.49)$$

となる。式 (2.49) には左辺に $\sin \chi_\tau$ が残っているが、以後の数式変形には $\cos \theta_\tau$ は必ずこの形で現れるので、改めて $\sin \chi_\tau$ を消す必要はない。数値が必要な時は、式 (2.46) から $\sin \chi_\tau$ を計算して除算すればよい。

また、電子状態のポテンシャル面は核間距離の関数で与えられることが多い。いずれの座標の場合も、Delves 座標を経由したのち Jacobi 座標系から核間距離を計算する。以後の取り扱いでしばしば現れるので、超球楕円座標の場合の結果を示しておく：

$$r_\tau = \sqrt{\frac{1}{2m_\tau}} \left[1 + p_\tau^+ \cos\left(\frac{\xi_\tau}{2}\right) \cos\left(\frac{\eta_\tau}{2}\right) + p_\tau^- \sin\left(\frac{\xi_\tau}{2}\right) \sin\left(\frac{\eta_\tau}{2}\right) \right]^{\frac{1}{2}}, \quad (2.50)$$

$$r_{\tau+1} = \sqrt{\frac{1}{m_\tau}} \sin\left(\frac{\xi_\tau + \eta_\tau}{4}\right), \quad (2.51)$$

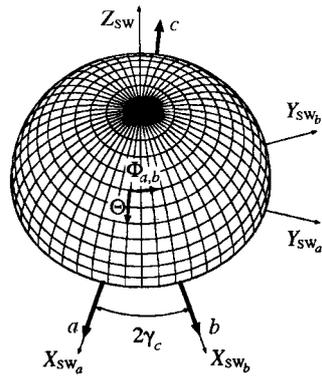
$$r_{\tau+2} = \sqrt{\frac{1}{m_\tau}} \sin\left(\frac{\xi_\tau - \eta_\tau}{4}\right). \quad (2.52)$$

ここで、 p^+, p^- は次式で与えられる。

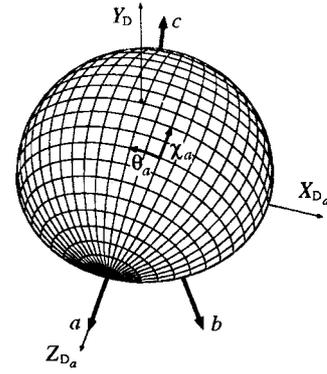
$$p^+ = \frac{s_2 + s_1}{s_3} = 1 + \frac{2m_3}{m_1 + m_2}, \quad (2.53)$$

$$p^- = \frac{s_2 - s_1}{s_3} = \frac{m_1 - m_2}{m_1 + m_2}. \quad (2.54)$$

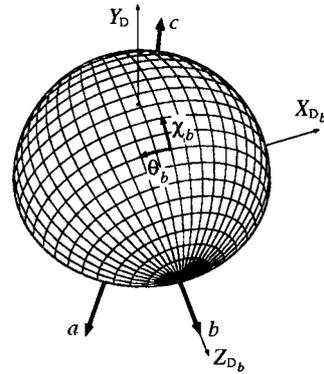
(a) Smith-Whitten a and b



(b) Delves a



(c) Delves b



(d) Hyperspherical elliptic c

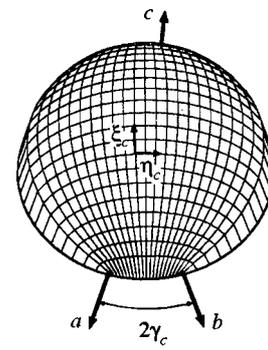


図 2.1: XYZ 空間でみた超球角の定義 (a) Smith-Whitten 座標 (b) $\tau = a$ の Delves 座標 (c) $\tau = b$ の Delves 座標 (d) $\tau = c$ の超球楕円座標 (文献 [8] より引用)

参考文献

- [1] F. T. Smith, J. Chem. Phys. **31** 1352 (1959).
- [2] R. T. Pack and G. A. Parker, J. Chem. Phys. **87**, 3888 (1987).
- [3] T. H. Gronwall, Ann. Math. **33** 279 (1932); Phys. Rev. **51**, 655 (1937).
- [4] P. M. Morse and H. Feshbach, *Methods of Theoretical Physics* (McGraw-Hill, New York, 1953).
- [5] F. T. Smith, J. Math. Phys. **3**, 735 (1962).
- [6] R. C. Whitten and F. T. Smith, J. Math. Phys. **9**, 1103 (1968).
- [7] L. M. Delves, Nucl. Phys. **9**, 391 (1958/1959); **20**, 275 (1960).
- [8] O. I. Tolstikhin and H. Nakamura, J. Chem. Phys. **108**, 8899 (1998).

第3章 定式化

3.1 運動エネルギー演算子の導出

先の議論に基づき、ここでは具体的な運動エネルギー演算子を導出する。三原子の相対的な運動のみでなく、系全体の回転からも運動エネルギーが生じるので、ここからは外部変数も考慮する必要がある。ただし、この節では具体的な外部変数は扱わず、系全体の角運動量を与える演算子 J_x, J_y, J_z を扱う。

3.1.1 Delves 座標の場合

Podolsky の処方を用いた導出

極座標空間など非 Euclid 空間での運動量演算子は、初等的には偏微分方程式の独立変数の変換として、微分に対する鎖則を利用して導かれる。しかし一般的には下に示す Podolsky の式を利用する方法が便利である [1, 2]。Podolsky の式により、古典力学での運動量の表式から量子論での運動エネルギー演算子を系統的に導くことが可能である。

BF(分子固定系)- z 軸を \mathbf{r} の方向を向いているとし、更に \mathbf{R} が xy -平面 ($x > 0$) に載るように BF 座標を設定する。この BF 座標系上の \mathbf{r}, \mathbf{R} の x, y, z 成分を Delves 座標で書くと、次式の様になる:

$$\mathbf{R} = \left(\rho \cos \frac{\chi}{2} \sin \theta, 0, \rho \cos \frac{\chi}{2} \cos \theta \right)^T, \quad (3.1)$$

$$\mathbf{r} = \left(0, 0, \rho \sin \frac{\chi}{2} \right)^T. \quad (3.2)$$

ここで BF 座標軸の SF(空間固定系) 座標軸に対する角速度を、BF 座標軸を基準にした角速度ベクトル $\boldsymbol{\omega}$ で表す。 \mathbf{r} の速度ベクトルは、BF 座標に対する変化 $\dot{\mathbf{r}}^*$ と、BF 座標軸の回転に伴って加わる項 $\boldsymbol{\omega} \times \mathbf{r}$ からなる (Euler の公式) [5]。ここで \times はベクトル積 (外積) である。これにより

$$\begin{aligned} \dot{\mathbf{r}} &= \dot{\mathbf{r}}^* + \boldsymbol{\omega} \times \mathbf{r} \\ &= \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ \dot{\rho} \sin \frac{\chi}{2} + \frac{\rho}{2} \cos \frac{\chi}{2} \dot{\chi} \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} \omega_y \rho \sin \frac{\chi}{2} \\ -\omega_x \rho \sin \frac{\chi}{2} \\ 0 \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (3.3)$$

が得られる。同様に、

$$\begin{aligned}
\dot{\mathbf{R}} &= \dot{\mathbf{R}}^* + \boldsymbol{\omega} \times \mathbf{R} \\
&= \begin{pmatrix} \dot{\rho} \cos \frac{\chi}{2} \sin \theta - \frac{\rho}{2} \sin \frac{\chi}{2} \sin \theta \dot{\chi} + \rho \cos \frac{\chi}{2} \cos \theta \dot{\theta} \\ 0 \\ \dot{\rho} \cos \frac{\chi}{2} \cos \theta - \frac{\rho}{2} \sin \frac{\chi}{2} \cos \theta \dot{\chi} - \rho \cos \frac{\chi}{2} \sin \theta \dot{\theta} \end{pmatrix} \\
&\quad + \begin{pmatrix} \omega_y \rho \cos \frac{\chi}{2} \cos \theta \\ \omega_x \rho \cos \frac{\chi}{2} \sin \theta - \omega_x \rho \cos \frac{\chi}{2} \cos \theta \\ -\omega_y \rho \cos \frac{\chi}{2} \sin \theta \end{pmatrix}
\end{aligned} \tag{3.4}$$

となる。これらを用いて、古典力学での運動量の表式を計算すると、次式を得る：

$$\begin{aligned}
T &= \frac{\mu}{2} (\dot{\mathbf{r}} \cdot \dot{\mathbf{r}} + \dot{\mathbf{R}} \cdot \dot{\mathbf{R}}) \\
&= \frac{\mu}{2} \begin{pmatrix} \dot{\rho} & \dot{\chi} & \dot{\theta} & \omega_x & \omega_y & \omega_z \end{pmatrix} \mathbf{g} \begin{pmatrix} \dot{\rho} & \dot{\chi} & \dot{\theta} & \omega_x & \omega_y & \omega_z \end{pmatrix}^T.
\end{aligned} \tag{3.5}$$

\mathbf{g} は次式の行列で、古典計量テンソルと呼ばれる：

$$\mathbf{g} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \frac{\rho^2}{4} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \rho^2 \cos^2 \frac{\chi}{2} & 0 & \rho^2 \cos^2 \frac{\chi}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \rho^2 (\sin^2 \frac{\chi}{2} + \cos^2 \frac{\chi}{2} \cos^2 \theta) & 0 & -\rho^2 \cos^2 \frac{\chi}{2} \sin \theta \cos \theta \\ 0 & 0 & \rho^2 \cos^2 \frac{\chi}{2} & 0 & \rho^2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -\rho^2 \cos^2 \frac{\chi}{2} \sin \theta \cos \theta & 0 & \rho^2 \cos^2 \frac{\chi}{2} \sin^2 \theta \end{pmatrix}. \tag{3.6}$$

Podolsky の方法によると、量子論での運動エネルギー演算子は、この古典計量テンソル \mathbf{g} から以下の表式で与えられる：

$$2\mu T = (\mathbf{p} + \hat{\mathbf{p}})^T \mathbf{g}^{-1} \mathbf{p}, \tag{3.7}$$

$$p = -i\hbar \left(\frac{\partial}{\partial \rho}, \frac{\partial}{\partial \chi}, \frac{\partial}{\partial \theta}, \frac{\partial}{\partial \Omega_x}, \frac{\partial}{\partial \Omega_y}, \frac{\partial}{\partial \Omega_z} \right)^T, \tag{3.8}$$

$$\hat{\mathbf{p}} = \frac{1}{2|\mathbf{g}|} \mathbf{p} |\mathbf{g}|. \tag{3.9}$$

ここで $\Omega_x, \Omega_y, \Omega_z$ は角速度 $\omega_x, \omega_y, \omega_z$ にそれぞれ対応する擬座標である [5]。この式を直接解いても構わないが、以下のように行列を分割すると計算が容易になる [2]：

$$\mathbf{p} = \begin{pmatrix} P \\ J \end{pmatrix}, \tag{3.10}$$

$$\mathbf{g} = \begin{pmatrix} G & C \\ C^T & K \end{pmatrix}. \tag{3.11}$$

これに対応して、 $\hat{\mathbf{p}}$ も以下のように分割したものを導入する：

$$\hat{P} = \frac{1}{2|\mathbf{g}|} P |\mathbf{g}|, \tag{3.12}$$

$$\hat{J} = \frac{1}{2|\mathbf{g}|} J |\mathbf{g}|. \tag{3.13}$$

ここで定義した行列 P, J はそれぞれ三原子の内部運動、三原子全体の回転に対応している。また G, C, K は内部座標の計量、コリオリ結合項、遠心力項に対応する。これらを用いると、運動エネルギー演算子は以下に変形される:

$$2\mu T = \begin{pmatrix} (P + \hat{P})^T & (J + \hat{J})^T \end{pmatrix} \begin{pmatrix} G^{-1} + G^{-1}CU C^T G^{-1} & -G^{-1}CU \\ -UC^T G^{-1} & U \end{pmatrix} \begin{pmatrix} P \\ J \end{pmatrix}, \quad (3.14)$$

$$U = (K - C^T G^{-1} C)^{-1}. \quad (3.15)$$

さらに j, \hat{j} を導入すると上式は次のようにまとめられる:

$$2\mu T = (P + \hat{P})^T G^{-1} P + (J + \hat{J} - j - \hat{j})^T U (J - j), \quad (3.16)$$

$$j = C^T G^{-1} P, \quad (3.17)$$

$$\hat{j} = C^T G^{-1} \hat{P}. \quad (3.18)$$

以下、 $U, |g|, \hat{P}, \hat{J}, j, \hat{j}$ の諸量を具体的に評価する:

$$\begin{aligned} U &= (K - C^T G^{-1} C)^{-1} \\ &= \begin{pmatrix} \rho^2 (\sin^2 \frac{\chi}{2} + \cos^2 \frac{\chi}{2} \cos^2 \theta) & 0 & -\rho^2 \cos^2 \frac{\chi}{2} \sin \theta \cos \theta \\ 0 & \rho^2 \sin^2 \frac{\chi}{2} & 0 \\ -\rho^2 \cos^2 \frac{\chi}{2} \sin \theta \cos \theta & 0 & \rho^2 \cos^2 \frac{\chi}{2} \sin^2 \theta \end{pmatrix}^{-1} \\ &= \frac{1}{\rho^2} \begin{pmatrix} \frac{1}{\sin^2 \frac{\chi}{2}} & 0 & \frac{\cos \theta}{\sin^2 \frac{\chi}{2} \sin \theta} \\ 0 & \frac{1}{\sin^2 \frac{\chi}{2}} & 0 \\ \frac{\cos \theta}{\sin^2 \frac{\chi}{2} \sin \theta} & 0 & \frac{1}{\cos^2 \frac{\chi}{2} \sin^2 \theta} + \frac{\cos^2 \theta}{\sin^2 \frac{\chi}{2} \sin^2 \theta} \end{pmatrix}, \end{aligned} \quad (3.19)$$

上式の第2式から、容易に

$$|U^{-1}| = \rho^6 \sin^4 \frac{\chi}{2} \cos^2 \frac{\chi}{2} \sin^2 \theta. \quad (3.20)$$

これを利用して、

$$\begin{aligned} |g| &= |G| \cdot |K - C^T G^{-1} C| \\ &= |G| \cdot |U^{-1}| \\ &= \frac{1}{64} \rho^{10} \sin^4 \chi \sin^2 \theta \end{aligned} \quad (3.21)$$

となる。以下は初等的な計算なので結果のみ示す:

$$\hat{P} = -i\hbar \left(\frac{5}{\rho}, \frac{2\cos\chi}{\sin\chi}, \frac{\cos\theta}{\sin\theta} \right)^T, \quad (3.22)$$

$$\hat{J} = -i\hbar (0, 0, 0)^T, \quad (3.23)$$

$$j = -i\hbar \left(0, \frac{\partial}{\partial\theta}, 0 \right)^T, \quad (3.24)$$

$$\hat{j} = -i\hbar \left(0, \frac{\cos\theta}{\sin\theta}, 0 \right)^T. \quad (3.25)$$

これらを式 (3.16) に代入すると、運動エネルギー演算子の表式を得る:

$$2\mu T = -\hbar^2 \left(\frac{\partial^2}{\partial \rho^2} + \frac{5}{\rho} \frac{\partial}{\partial \rho} \right) - \frac{4\hbar^2}{\rho^2} \left(\frac{\partial^2}{\partial \chi^2} + \frac{2 \cos \chi}{\sin \chi} \frac{\partial}{\partial \chi} \right) - \frac{4\hbar^2}{\rho^2 \sin^2 \chi} \left(\frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \frac{\cos \theta}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \right) \\ + \frac{4J_z^2}{\rho^2 \sin^2 \chi \sin^2 \theta} + \frac{\mathbf{J}^2 - 2J_z^2}{\rho^2 \sin^2 \frac{\chi}{2}} + \frac{2i\hbar \frac{\partial}{\partial \theta} J_y}{\rho^2 \sin^2 \frac{\chi}{2}} + \frac{\cos \theta (J_x J_z + J_z J_x - i\hbar J_y)}{\rho^2 \sin^2 \frac{\chi}{2} \sin \theta}. \quad (3.26)$$

J_x, J_y, J_z が BF 系の場合であることを注意を払いつつ (付録 A.2 参照)、 J_x, J_y を J_+, J_- に変換すると、最終的に次式を得る:

$$2\mu T = -\hbar^2 \left(\frac{\partial^2}{\partial \rho^2} + \frac{5}{\rho} \frac{\partial}{\partial \rho} \right) - \frac{4\hbar^2}{\rho^2} \left(\frac{\partial^2}{\partial \chi^2} + \frac{2 \cos \chi}{\sin \chi} \frac{\partial}{\partial \chi} \right) - \frac{4\hbar^2}{\rho^2 \sin^2 \chi} \left(\frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \frac{\cos \theta}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \right) \\ + \frac{4J_z^2}{\rho^2 \sin^2 \chi \sin^2 \theta} + \frac{J(J+1) - 2J_z^2}{\rho^2 \sin^2 \frac{\chi}{2}} \\ + \frac{1}{\rho^2 \sin^2 \frac{\chi}{2}} \left\{ \frac{\cos \theta}{\sin \theta} (J_z J_+ + J_z J_-) + \hbar \frac{\partial}{\partial \theta} (J_- - J_+) \right\}. \quad (3.27)$$

得られた式のうち ρ だけに作用する部分を T_ρ と書くことにする。超球角のみに作用する部分は $T_{J=0}$ と書く。残りの項を $T_{J>0}$ と書き、そのうち J_+, J_- を含まないものを遠心力項と呼ぶ。遠心力項のうち J_z^2 のみに依存する項を第 1 遠心力項、 \mathbf{J}^2 にも依存する項を第 2 遠心力項と呼ぶことにする。 $T_{J>0}$ の遠心力項以外をコリオリ項と呼び、以下では $\partial/\partial\theta$ を含まない項を第 1 コリオリ項、含む項を第 2 コリオリ項と呼ぶ。

極座標表示での運動エネルギー演算子を応用した導出

別の方法として、極座標表示での運動エネルギー演算子を既知のものとして利用する方法を説明しておく。これは Podolsky の処方を用いない方法であり、一般性のある方法ではないが、導出の手間は大幅に簡略化される。よく知られているように、極座標表示で質量 m の粒子の運動エネルギー演算子 T は以下の表式で与えられる [3]:

$$2mT = - \left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{\mathbf{l}^2}{r^2}, \quad (3.28)$$

$$\mathbf{l}^2 = - \left\{ \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right\}. \quad (3.29)$$

質量でスケールした Jacobi 座標の \mathbf{x}, \mathbf{y} を SF 座標系に対する極座標表示 $(r_x, \theta_x, \phi_x), (r_y, \theta_y, \phi_y)$ で表し、それぞれの角運動量演算子を \mathbf{k}, \mathbf{l} と書くことにする。すると三原子系全体の運動エネルギー演算子 T は、

$$2\mu T = - \left(\frac{\partial^2}{\partial r_x^2} + \frac{2}{r_x} \frac{\partial}{\partial r_x} \right) + \frac{\mathbf{k}^2}{r_x^2} - \left(\frac{\partial^2}{\partial r_y^2} + \frac{2}{r_y} \frac{\partial}{\partial r_y} \right) + \frac{\mathbf{l}^2}{r_y^2} \quad (3.30)$$

となる。ここで $\mathbf{k}^2, \mathbf{l}^2$ は式 (3.29) の (θ, ϕ) をそれぞれ (θ_x, ϕ_x) もしくは (θ_y, ϕ_y) に置き換えたものである。

ここまでの議論では、慣性系に固定された SF 座標系を用いてきたが、この SF 座標系を Euler 角 $(\theta_y, \phi_y, 0)$ だけ回転して、 z 軸が y と同じ方向を向いた BF' 座標系に移したとする (図 3.1(a) 参照)。以下、 (θ_y, ϕ_y) を (Θ, Φ) と書くことにする。新しく導入された BF' 座標系での x の方向の極座標表示を (θ', ϕ') と書くことにする。 θ', ϕ' は $\theta_x, \phi_x, \Theta, \Phi$ を用いて以下のように表される [4]:

$$\cos \theta' = \cos \theta_x \cos \Theta + \sin \theta_x \sin \Theta \cos(\phi_x - \Phi), \quad (3.31)$$

$$\cot \phi' = \cot(\phi_x - \Phi) \cos \Theta - \frac{\cot \theta_x \sin \Theta}{\sin(\phi_x - \Phi)}. \quad (3.32)$$

θ_x, ϕ_x を逆に解くと、

$$\cos \theta_x = -\sin \theta' \cos \phi' \sin \Theta + \cos \theta' \cos \Theta, \quad (3.33)$$

$$\cot(\phi_x - \Phi) = \cot \phi' \cos \Theta + \frac{\cot \theta' \sin \Theta}{\sin \phi'}. \quad (3.34)$$

となる [4]。この BF' 系での \mathbf{k}^2 の表式は、以下のように不変である:

$$\mathbf{k}^2 = - \left\{ \frac{1}{\sin \theta'} \frac{\partial}{\partial \theta'} \left(\sin \theta' \frac{\partial}{\partial \theta'} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta'} \frac{\partial^2}{\partial \phi'^2} \right\} \quad (3.35)$$

この結果は、 y の運動量に x の運動量が左右されないことから物理的にも自明であるが、式 (3.32) もしくは式 (3.34) を用いて直接示すことも出来る。

次に全運動量演算子 \mathbf{J} を導入する。角運動量 \mathbf{k}, \mathbf{J} の BF' 座標系の x', y', z' -軸へ投影した大きさを k'_x, k'_y, k'_z および J'_x, J'_y, J'_z と書くことにする。BF 座標系への投影であることに注意すると (付録 A.2, A.3 参照)、 k'_z や J'_z の固有値に対する昇降演算子は、以下のように与えられる:

$$J'_+ = J'_x - iJ'_y, \quad (3.36)$$

$$J'_- = J'_x + iJ'_y, \quad (3.37)$$

$$k'_+ = k'_x - ik'_y, \quad (3.38)$$

$$k'_- = k'_x + ik'_y. \quad (3.39)$$

この関係式より、次式を得る:

$$\mathbf{l}^2 = \mathbf{J}^2 + \mathbf{k}^2 - 2J_z'^2 - k'_+ J'_- - k'_- J'_+. \quad (3.40)$$

k'_x, k'_y は良く知られているように次式で与えられる [3]:

$$k'_x = i \left(\sin \phi' \frac{\partial}{\partial \theta'} + \cot \theta' \cos \phi' \frac{\partial}{\partial \phi'} \right), \quad (3.41)$$

$$k'_y = i \left(-\cos \phi' \frac{\partial}{\partial \theta'} + \cot \theta' \sin \phi' \frac{\partial}{\partial \phi'} \right). \quad (3.42)$$

式 (3.41), (3.42) より、式 (3.38), (3.39) は次のようになる。

$$k'_+ = e^{-i\phi'} \left(-\frac{\partial}{\partial\phi'} + i \cot \theta' \frac{\partial}{\partial\phi'} \right), \quad (3.43)$$

$$k'_- = e^{-i\phi'} \left(\frac{\partial}{\partial\phi'} + i \cot \theta' \frac{\partial}{\partial\phi'} \right). \quad (3.44)$$

したがって、この BF' 座標系での運動エネルギー演算子は次式で与えられる：

$$\begin{aligned} 2\mu T = & - \left(\frac{\partial^2}{\partial r_x^2} + \frac{2}{r_x} \frac{\partial}{\partial r_x} \right) - \left(\frac{\partial^2}{\partial r_y^2} + \frac{2}{r_y} \frac{\partial}{\partial r_y} \right) \\ & + \frac{J(J+1) - 2J_z^2}{r_y^2} - \left(\frac{\cos \theta'}{\sin \theta'} \frac{\partial}{\partial\theta'} + \frac{\partial^2}{\partial\theta'^2} + \frac{1}{\sin^2 \theta'} \frac{\partial^2}{\partial\phi'^2} \right) \left(\frac{1}{r_x^2} + \frac{1}{r_y^2} \right) \\ & - \frac{1}{r_y^2} \left\{ e^{-i\phi'} \left(-\frac{\partial}{\partial\theta'} + i \cot \theta' \frac{\partial}{\partial\phi'} \right) J'_- + e^{i\phi'} \left(\frac{\partial}{\partial\theta'} + i \cot \theta' \frac{\partial}{\partial\phi'} \right) J'_+ \right\}. \end{aligned} \quad (3.45)$$

最後に BF 座標系をもう一度回転し、 \mathbf{x} が xz -平面 ($x > 0$) の上に載るようにする (図 3.1(a) 参照)。新しく得られる座標系での角運動量演算子を J_+, J_-, J_z で表すとす。新しい座標系では、 \mathbf{x} の xz -平面からのずれを表す角度 ϕ はゼロとなる。また \mathbf{y} は常にこの座標系の z -軸方向を向いているため、 J_z は \mathbf{x} の回転からの寄与のみであり、すなわち $-i\partial/\partial\phi$ となる。 $z'(z)$ -軸周りに座標系を回転させても、 J_+, J_- は変化しない。BF' 系の θ' はそのまま Jacobi 座標で定義される θ となっている。したがって $\theta' \rightarrow \theta, \phi' \rightarrow 0, \partial/\partial\theta' \rightarrow iJ_z, J'_+ \rightarrow J_+, J'_- \rightarrow J_-$ と置き換えることで、最終的な BF 座標系での質量でスケールした Jacobi 座標での運動エネルギー演算子を得る：

$$\begin{aligned} 2\mu T = & - \left(\frac{\partial^2}{\partial r_x^2} + \frac{2}{r_x} \frac{\partial}{\partial r_x} \right) - \left(\frac{\partial^2}{\partial r_y^2} + \frac{2}{r_y} \frac{\partial}{\partial r_y} \right) + \frac{J(J+1) - 2J_z^2}{r_y^2} \\ & + \frac{J_z^2}{\sin^2 \theta} \left(\frac{1}{r_x^2} + \frac{1}{r_y^2} \right) - \left(\frac{\cos \theta}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{\partial^2}{\partial\theta^2} \right) \left(\frac{1}{r_x^2} + \frac{1}{r_y^2} \right) \\ & + \frac{1}{r_y^2} \left\{ \cot \theta (J_+ + J_-) J_z + \frac{\partial}{\partial\theta} (J_- - J_+) \right\}. \end{aligned} \quad (3.46)$$

この式の変数 x, y から、式 (2.29), (2.30) で定義される変数 ρ, χ へと独立変数の変換を行うと、式 (3.27) を得る。

BF z -軸を \mathbf{R} 上に選ぶ場合の変更点

BF z -軸を \mathbf{x} に沿わせ、 \mathbf{y} を xz -平面上 ($x > 0$) に配置すると、それらの xyz 座標は以下のようになる：

$$\mathbf{R} = \left(0, 0, \rho \cos \frac{\chi}{2} \right)^T, \quad (3.47)$$

$$\mathbf{r} = \left(\rho \sin \frac{\chi}{2} \sin \theta, 0, \rho \sin \frac{\chi}{2} \cos \theta \right)^T. \quad (3.48)$$

この式を式 (3.1),(3.2) と比べると、 $\cos \frac{\chi}{2}$ と $\sin \frac{\chi}{2}$ を入れ替え、 \mathbf{r} と \mathbf{R} を逆にした表式になっている。式 (3.5) は \mathbf{r} と \mathbf{R} を交換しても不変なので、この座標系での運動エネルギー演算子は、式 (3.27) から直ちに

$$\begin{aligned}
2\mu T = & -\hbar^2 \left(\frac{\partial^2}{\partial \rho^2} + \frac{5}{\rho} \frac{\partial}{\partial \rho} \right) - \frac{4\hbar^2}{\rho^2} \left(\frac{\partial^2}{\partial \chi^2} + \frac{2 \cos \chi}{\sin \chi} \frac{\partial}{\partial \chi} \right) - \frac{4\hbar^2}{\rho^2 \sin^2 \chi} \left(\frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \frac{\cos \theta}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \right) \\
& + \frac{4J_z^2}{\rho^2 \sin^2 \chi \sin^2 \theta} + \frac{J(J+1) - 2J_z^2}{\rho^2 \cos^2 \frac{\chi}{2}} \\
& + \frac{1}{\rho^2 \cos^2 \frac{\chi}{2}} \left\{ \frac{\cos \theta}{\sin \theta} (J_z J_+ + J_z J_-) + \hbar \frac{\partial}{\partial \theta} (J_- - J_+) \right\}
\end{aligned} \tag{3.49}$$

と得られる。三原子系の慣性モーメントは漸近領域で \mathbf{x} を軸とする回転楕円体に近づく。そのため BF 座標軸をこのようにえらぶと、全角運動量の BF z -軸に対する投影 J_z が良い量子数となる。これは数値計算の際、上式の J_+ , J_- を含む積分が小さくなることを意味する。以後、非反応領域の波動関数の記述にはこの座標系を用いることにする。前節と同様に、極座標表示の角運動量から同じ式を導出する際には、図 3.1(b) のように SF 座標軸から BF 座標軸に変換していく。

外部座標の取り扱いと体積素片

計量 g を持つ空間での体積素片は

$$d^N v = c |\mathbf{g}|^{1/2} \prod_{i=1}^N dq_i \tag{3.50}$$

で与えられる [1,2]。体積素片を定数倍しても、波動関数の規格化定数が変化するだけなので、 c は任意に選べる。

ここまでの導出は系全体の回転の記述に、擬座標 $\Omega_x, \Omega_y, \Omega_z$ を利用してきた。擬座標は実際には存在しない量であり、BF 座標の SF 座標に対する配置を $\Omega_x, \Omega_y, \Omega_z$ の関数として指定することは出来ない [5]。あくまでもその微小変化 $d\Omega_x, d\Omega_y, d\Omega_z$ のみが意味をもつ。今後は外部変数に Euler 角を利用することとする。擬座標 $\Omega_x, \Omega_y, \Omega_z$ の微小変化と、Euler 角の微小変化には、以下の関係式が成り立つ [2,5]:

$$\begin{pmatrix} d\Omega_x \\ d\Omega_y \\ d\Omega_z \end{pmatrix} = A \begin{pmatrix} d\alpha \\ d\beta \\ d\gamma \end{pmatrix}, \tag{3.51}$$

$$A = \begin{pmatrix} -\sin \beta \cos \gamma & \sin \gamma & 0 \\ \sin \beta \sin \gamma & \cos \gamma & 0 \\ \cos \beta & 0 & 1 \end{pmatrix}. \tag{3.52}$$

座標系 $(\rho, \chi, \theta, \alpha, \beta, \gamma)$ での計量テンソル \hat{g} は、変換前後で距離の二乗を不変に保つ要請、

$$ds^2 = (d\mathbf{q})^T \mathbf{g} (d\mathbf{q}) = (d\hat{\mathbf{q}})^T \hat{\mathbf{g}} (d\hat{\mathbf{q}}) \tag{3.53}$$

$$d\mathbf{q} = (d\rho, d\chi, d\theta, d\Omega_x, d\Omega_y, d\Omega_z) \tag{3.54}$$

$$d\hat{\mathbf{q}} = (d\rho, d\chi, d\theta, d\alpha, d\beta, d\gamma) \tag{3.55}$$

から、次式となる:

$$\hat{\mathbf{g}} = \begin{pmatrix} I & 0 \\ 0 & A \end{pmatrix}^T \mathbf{g} \begin{pmatrix} I & 0 \\ 0 & A \end{pmatrix}. \quad (3.56)$$

したがって $\hat{\mathbf{g}}$ の絶対値は

$$|\hat{\mathbf{g}}| = |A|^2 |\mathbf{g}| \quad (3.57)$$

$$= \frac{1}{64} \rho^{10} \sin^4 \chi \sin^2 \theta \sin^2 \beta. \quad (3.58)$$

これにより体積素辺は次式で与えられる:

$$d^6 v = \frac{c}{8} \rho^5 \sin^2 \chi \sin \theta \sin \beta d\rho d\chi d\theta d\alpha d\beta d\gamma. \quad (3.59)$$

これは式 (3.27) がエルミート演算子となる条件からも容易に求められる。定数 c は、 ρ が一定の時 x, y がなす 6 次元球の面積が、通常の半径 ρ の 6 次元球の面積 $\pi^3 \rho^5$ と一致するように、 $8\pi^2$ とした。これにより体積素片は次式となる:

$$d^6 v = \pi^2 \rho^5 \sin^2 \chi \sin \theta \sin \beta d\rho d\chi d\theta d\alpha d\beta d\gamma. \quad (3.60)$$

3.1.2 超球楕円座標の場合

超球楕円座標での運動量演算子の導出に Podolsky の方法を適用すると、非常に込み入った表式になってしまう。そのため Delves 座標の運動量エネルギー演算子から独立変数を変換して導出する。極座標表示の運動エネルギー演算子を用いる方法では、Jacobi 座標から出発しないといけないため、結局は Delves による超球半径の導入を経由することとなり、同じ事になってしまう。Delves 座標の BF 軸の選び方は、 \mathbf{y} に沿った BF z -軸を選び、 \mathbf{x} を xz -平面 ($x > 0$) に載せたものとする。超球楕円座標は Heavy-Lighty-Heavy 系 (HLH 系) の結合領域を効率良く記述するために導入されたもので、その場合、系の慣性モーメントは、H-H 軸を軸とする回転楕円体に近い。従って、H-H 軸すなわち \mathbf{r} を BF z -軸に選ぶのが都合良い。

$J = 0$ 部分の導出

運動エネルギー演算子のうち $J = 0$ 部分はアレンジメントに依らない。このことは Smith-Whitten 座標で書いた運動エネルギー演算子の $J = 0$ 部分が、 Φ の原点をずらしても何ら変わらないことから明らかである [2]。アレンジメント $\tau + 1$ で定義した Delves 座標の運動エネルギー演算子 $T_{J=0}$ から出発し、独立変数 $(\chi_{\tau+1}, \theta_{\chi+1})$ を式 (2.40) により $(\chi_{\tau+1}, \chi_{\tau+2})$ へと変換し、式 (2.33), (2.34) で与えられる (ξ_τ, η_τ) へと更に変換する。以下、 τ を省略し、 (ξ_τ, η_τ) を (ξ, η) 、 $\chi_\tau, \chi_{\tau+1}, \chi_{\tau+2}$ をそれぞれ χ_3, χ_1, χ_2 と書くことにする。式 (2.40) より得られる

$$\left(\frac{\partial \chi_2}{\partial \chi_1} \right)_{\theta_1} = \frac{c_3 - \cos \chi_1 \cos \chi_2}{\sin \chi_1 \sin \chi_2}, \quad (3.61)$$

$$\left(\frac{\partial \chi_2}{\partial \theta_1} \right)_{\chi_1} = \frac{s_3 \sin \chi_1 \sin \theta_1}{\sin \chi_2} = \frac{\sqrt{s_3^2 \sin^2 \chi_1 - (\cos \chi_2 - c_3 \cos \chi_1)^2}}{\sin \chi_2} \quad (3.62)$$

を利用すると次式が得られる:

$$\left(\frac{\partial}{\partial\chi_1}\right)_{\theta_1} = \left(\frac{\partial}{\partial\chi_1}\right)_{\chi_2} + \frac{c_3 - \cos\chi_1 - \cos\chi_2}{\sin\chi_1 \sin\chi_2} \left(\frac{\partial}{\partial\chi_2}\right)_{\chi_1}, \quad (3.63)$$

$$\left(\frac{\partial}{\partial\theta_1}\right)_{\chi_1} = \frac{\sqrt{s_3^2 \sin^2\chi_1 - (\cos\chi_2 - c_3 \cos\chi_1)^2}}{\sin\chi_2} \left(\frac{\partial}{\partial\chi_2}\right)_{\chi_1}, \quad (3.64)$$

$$\frac{\cos\theta_1}{\sin\theta_1} \left(\frac{\partial}{\partial\theta_1}\right)_{\chi_1} = \frac{\cos\chi_2 - c_3 \cos\chi_1}{\sin\chi_2} \left(\frac{\partial}{\partial\chi_2}\right)_{\chi_1}. \quad (3.65)$$

以上を代入して、 χ_1, χ_2 で表した $T_{J=0}$ は次式となる:

$$2\mu T_{J=0} = -\frac{4\hbar^2}{\rho^2} \left\{ \left(\frac{\partial^2}{\partial\chi_1^2}\right)_{\chi_2} + \left(\frac{\partial^2}{\partial\chi_2^2}\right)_{\chi_1} + \frac{2\cos\chi_1}{\sin\chi_1} \left(\frac{\partial}{\partial\chi_1}\right)_{\chi_2} + \frac{2\cos\chi_2}{\sin\chi_2} \left(\frac{\partial}{\partial\chi_2}\right)_{\chi_1} + \frac{2(c_3 - \cos\chi_1 \cos\chi_2)}{\sin\chi_1 \sin\chi_2} \frac{\partial^2}{\partial\chi_1 \partial\chi_2} \right\}. \quad (3.66)$$

ここから ξ, η の式への変換は容易である:

$$2\mu T_{J=0} = -\frac{16\hbar^2}{\rho^2(\cos\eta - \cos\xi)} \left\{ \left(\frac{\partial}{\partial\xi}\right)_{\eta} (c_3 - \cos\xi) \left(\frac{\partial}{\partial\xi}\right)_{\eta} + \left(\frac{\partial}{\partial\eta}\right)_{\xi} (\cos\eta - c_3) \left(\frac{\partial}{\partial\eta}\right)_{\xi} \right\}. \quad (3.67)$$

$J > 0$ 部分の導出

式 (3.27) の $T_{J>0}$ 部分を変形していく。式 (2.46),(2.49) を上手く使うと次式が得られる:

$$\begin{aligned} \sin^2 \frac{\chi_3}{2} &= \frac{1}{2} \left(1 + \frac{s_2}{s_3} \cos\chi_2 + \frac{s_1}{s_3} \cos\chi_1 \right) \\ &= \frac{1}{2} \left\{ 1 + p^+ \cos \frac{\xi}{2} \cos \frac{\eta}{2} + p^- \sin \frac{\xi}{2} \sin \frac{\eta}{2} \right\}, \end{aligned} \quad (3.68)$$

$$\begin{aligned} \sin^2 \chi_3 \sin^2 \theta_3 &= \frac{s_3^2 - \cos^2 \chi_2 - \cos^2 \chi_1 + 2c_3 \cos \chi_1 \cos \chi_2}{s_3^2} \\ &= \frac{(c_3 - \cos \xi)(\cos \eta - c_3)}{s_3^2}, \end{aligned} \quad (3.69)$$

$$\begin{aligned} \frac{\cos \theta}{\sin \theta} &= \frac{c_2 \cos \chi_2 - c_1 \cos \chi_1}{\sqrt{s_3^2 - \cos^2 \chi_1 - \cos^2 \chi_2 + 2c_3 \cos \chi_1 \cos \chi_2}} \\ &= \frac{(c_2 - c_1) \cos \frac{\xi}{2} \cos \frac{\eta}{2} + (c_2 + c_1) \sin \frac{\xi}{2} \sin \frac{\eta}{2}}{\sqrt{(c_3 - \cos \xi)(\cos \eta - c_3)}}. \end{aligned} \quad (3.70)$$

式 (2.46), (2.49) および式 (2.42) より、 $\partial/\partial\theta_3$ は以下のように変数変換される:

$$\begin{aligned}
\left(\frac{\partial}{\partial\theta_3}\right)_{\chi_3} &= s_2 \sin\theta_1 \left(\frac{\partial}{\partial\chi_1}\right)_{\chi_2} - s_1 \sin\theta_2 \left(\frac{\partial}{\partial\chi_2}\right)_{\chi_1} \\
&= \sqrt{(c_3 - \cos\xi)(\cos\eta - c_3)} \left\{ \frac{s_2}{s_3 \sin\chi_1} \left(\frac{\partial}{\partial\chi_1}\right)_{\chi_2} - \frac{s_1}{s_3 \sin\chi_2} \left(\frac{\partial}{\partial\chi_2}\right)_{\chi_1} \right\} \\
&= 2 \frac{\sqrt{(c_3 - \cos\xi)(\cos\eta - c_3)}}{\cos\eta - \cos\xi} \left\{ \left(p^- \sin\frac{\xi}{2} \cos\frac{\eta}{2} - p^+ \cos\frac{\xi}{2} \sin\frac{\eta}{2} \right) \left(\frac{\partial}{\partial\xi}\right)_\eta \right. \\
&\quad \left. + \left(p^+ \sin\frac{\xi}{2} \cos\frac{\eta}{2} - p^- \cos\frac{\xi}{2} \sin\frac{\eta}{2} \right) \left(\frac{\partial}{\partial\eta}\right)_\xi \right\}.
\end{aligned} \tag{3.71}$$

以上をまとめると、 $T_{J>0}$ は次式となる:

$$\begin{aligned}
2\mu T_{J>0} &= \frac{4s_3^2 J_z^2}{\rho^2 (c_3 - \cos\xi)(\cos\eta - c_3)} + \frac{J(J+1) - 2J_z^2}{\rho^2 (1 + p^+ \cos\frac{\xi}{2} \cos\frac{\eta}{2} + p^- \sin\frac{\xi}{2} \sin\frac{\eta}{2})} \\
&\quad + \frac{1}{\rho^2 (1 + p^+ \cos\frac{\xi}{2} \cos\frac{\eta}{2} + p^- \sin\frac{\xi}{2} \sin\frac{\eta}{2})} \\
&\quad \left[\frac{(c_2 - c_1) \cos\frac{\xi}{2} \cos\frac{\eta}{2} + (c_2 + c_1) \sin\frac{\xi}{2} \sin\frac{\eta}{2}}{\sqrt{(c_3 - \cos\xi)(\cos\eta - c_3)}} (J_z J_+ + J_z J_-) \right. \\
&\quad \left. + 2 \frac{\sqrt{(c_3 - \cos\xi)(\cos\eta - c_3)}}{\cos\eta - \cos\xi} \left\{ \left(p^- \sin\frac{\xi}{2} \cos\frac{\eta}{2} - p^+ \cos\frac{\xi}{2} \sin\frac{\eta}{2} \right) \left(\frac{\partial}{\partial\xi}\right)_\eta \right. \right. \\
&\quad \left. \left. + \left(p^+ \sin\frac{\xi}{2} \cos\frac{\eta}{2} - p^- \cos\frac{\xi}{2} \sin\frac{\eta}{2} \right) \left(\frac{\partial}{\partial\eta}\right)_\xi \right\} (J_- - J_+) \right].
\end{aligned} \tag{3.72}$$

これらを合わせて、運動エネルギー演算子は、

$$T = T_\rho + T_{J=0} + T_{J>0} \tag{3.73}$$

で与えられる。

体積素片

体積素片も Delves 座標のものから変数変換して求める。全体に掛かる係数、超球半径、Euler 角については変化ないので、 (χ, θ) と (ξ, η) の間の変換のみを考えればよい。体積素片は明らかにアレンジメントに依らないので (χ_1, θ_1) から計算していくこととする。式 (2.47) に注意すると、

$$\begin{aligned}
\sin^2\chi_1 \sin\theta_1 d\theta_1 d\chi_1 &= \frac{1}{s_3} \sin\chi_1 \sin\chi_2 d\chi_1 d\chi_2 \\
&= \frac{1}{2s_3} (\cos\eta - \cos\xi) d\chi_1 d\chi_2
\end{aligned} \tag{3.74}$$

が得られる。これを式 (3.60) に代入して、次式を得る:

$$d^6v = \frac{\pi^2}{4s_3} \rho^5 (\cos\eta - \cos\xi) \sin\beta d\rho d\xi d\eta d\alpha d\beta d\gamma. \tag{3.75}$$

3.2 基底関数

先の節で見たとおり、運動エネルギー演算子は $J = 0$ 部分と遠心力項およびコリオリ項からなっていた。これら3つとポテンシャル関数からなる Hamilton 演算子の固有関数を効率よく得るため、本研究ではこれを3段階に分けて対角化していく。まず $J = 0$ 部分と第1遠心力項を対角化し、これを原始基底と呼ぶことにする。この原始関数は適当に選ばれた比較的少数の $\rho (= \hat{\rho})$ および $J_z (= \Omega)$ の組み合わせに対してのみ計算される。次に第2遠心力項を、先に作成した原始基底の線形結合として評価する。この段階で得られる解は、もし系の BF z -軸が慣性主軸の一つに沿っており、それ以外の二つの慣性モーメントが常に同一の場合、すなわち慣性モーメントが対称コマと同じになりコリオリ結合項が無視できる場合、正確な解となっている。この段階の解を、以後 ST 解 (Symmetric Top 解) と呼ぶ。最後に、異なる J_z を持つ ST 解どおしのコリオリ結合を対角化し、完全な解を得る。この解を以後 FC 解 (Full Coriolis 解) と呼ぶ。また、必要となる一般の点 (ρ, J_z) における計算にも、先に選んだ少数の (ρ, J_z) で解いた原始基底の線形結合を用いる。 ρ や J_z の違いは、原始基底から ST 解を作成するとき、第2遠心力項に付加して取り込むことが可能である。

3.2.1 パリティと Euler 角の扱い

Delves 座標および超球楕円座標のどちらの場合も、BF 座標軸の SF 座標軸に対する配置を Euler 角で表した。その Euler 角の運動の記述には、一般に規格化した Wigner D 関数を用いることが多い。しかし今扱っている Hamilton 演算子は、パリティ変換 $x \rightarrow -x, y \rightarrow -y$ に対して不変である。したがってパリティは保存量であり、偶パリティの状態と奇パリティの状態を別々に解くことが出来る。Delves 座標、超球楕円座標のどちらの場合も、BF 座標系の xz -平面上に x, y が載るように BF 座標軸を定義した。したがって BF y -軸まわりに π だけ回転させると $x \rightarrow -x, y \rightarrow -y$ となる。すなわち BF 座標軸の運動を記述する Wigner D 関数を

$$\begin{aligned} D_{MM'}^J(\alpha, \beta, \gamma) &\rightarrow \sum_{M''} D_{MM''}^J(\alpha, \beta, \gamma) D_{M''M'}^J(0, \pi, 0) \\ &= (-1)^{J+M'} D_{M-M'}^J(\alpha, \beta, \gamma) \end{aligned} \quad (3.76)$$

と置換することがパリティ変換に対応する。次の関数 $\hat{\chi}_{MK}^{Jp}$ ($K \geq 0$) を定義する:

$$\hat{\chi}_{MK}^{Jp}(\alpha, \beta, \gamma) = \sqrt{\frac{2J+1}{16\pi^2(1+\delta_{K0})}} \{ D_{-M-K}^J(\alpha, \beta, \gamma) + (-1)^{J+K+p} D_{-MK}^J(\alpha, \beta, \gamma) \}. \quad (3.77)$$

ここで p はパリティであり、次式で定義する:

$$p = \begin{cases} 0 & : \text{偶パリティのとき} \\ 1 & : \text{奇パリティのとき} \end{cases} \quad (3.78)$$

この関数 $\hat{\chi}_{MK}^{Jp}$ は以下の関係を満たしている:

$$\mathbf{J}^2 \hat{\chi}_{MK}^{Jp} = J(J+1) \hat{\chi}_{MK}^{Jp}, \quad (3.79)$$

$$J_z \hat{\chi}_{MK}^{Jp} = M \hat{\chi}_{MK}^{Jp}, \quad (3.80)$$

$$\mathcal{I} \hat{\chi}_{MK}^{Jp} = (-1)^p \hat{\chi}_{MK}^{Jp}. \quad (3.81)$$

\mathcal{I} はパリティ変換演算子である。パリティの固有関数にしたため $\hat{\chi}_{MK}^{Jp}$ はもう J'_z の固有関数ではない。 $\hat{\chi}_{MK}^{Jp}$ は以下のように規格化されている:

$$\int_0^{2\pi} \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \hat{\chi}_{MK}^{Jp} \hat{\chi}_{M'K'}^{J'p'} d\alpha \sin\beta d\beta d\gamma = \delta_{JJ'} \delta_{pp'} \delta_{MM'} \delta_{KK'}. \quad (3.82)$$

今後、BF 座標軸の運動を記述する基底に $\hat{\chi}_{MK}^{Jp}$ を使用する。

3.2.2 Delves 座標の場合

緊密結合方程式の基底関数として、 ρ -を固定した波動関数を計算する。Delves 座標を用いると、基底関数は以下の方程式で与えられる:

$$\left(-\frac{1}{2}\Lambda^2 + \mu\rho^2 (V - U_\nu^{JM_p}(\rho)) \right) \Phi_\mu^{JM_p}(\chi, \theta; \rho) = 0. \quad (3.83)$$

ここで Λ は ρ 以外の運動をまとめて書いたもので、6次元空間内の角運動量演算子 (grand angular momentum operator) とよばれる [6]。Delves 座標で求めた運動エネルギー演算子の表式 (3.27) から、次式を得る:

$$\begin{aligned} -\frac{1}{2}\Lambda^2 = & \left[-\frac{2}{\sin^2\chi} \frac{\partial}{\partial\chi} \sin^2\chi \frac{\partial}{\partial\chi} - \frac{2}{\sin^2\chi \sin\theta} \frac{\partial}{\partial\theta} \sin\theta \frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{2J_z^2}{\sin^2\chi \sin^2\theta} \right. \\ & \left. + \frac{J(J+1) - 2J_z^2}{2\cos^2\frac{\chi}{2}} + \frac{1}{2\cos^2\frac{\chi}{2}} \left\{ \frac{\cos\theta}{\sin\theta} (J_z J_+ + J_z J_-) + \frac{\partial}{\partial\theta} (J_- - J_+) \right\} \right]. \end{aligned} \quad (3.84)$$

まず基底関数を展開する基底として、次の方程式で原始基底を作成する:

$$\begin{aligned} & \left[-\frac{2}{\sin^2\chi} \frac{\partial}{\partial\chi} \sin^2\chi \frac{\partial}{\partial\chi} - \frac{2}{\sin^2\chi \sin\theta} \frac{\partial}{\partial\theta} \sin\theta \frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{2\Omega^2}{\sin^2\chi \sin^2\theta} \right. \\ & \left. + \mu\rho^2 (V(\chi, \theta; \bar{\rho}) - \bar{U}_\nu^{J\Omega}(\bar{\rho})) \right] \bar{\Phi}_\nu^\Omega(\chi, \theta; \bar{\rho}) = 0. \end{aligned} \quad (3.85)$$

Ω は $0, 1, 2, \dots$ であり、本来であれば $J_z (= K)$ と同じ値を選ぶ。しかし第1遠心力項による波動関数の変形は、最初の小さな Ω で最も顕著で、ある程度以上大きな Ω ではほとんど変化がない。そのため本研究では $\Omega = 0, 1, 2$ のみ計算した (具体的な数値計算手順は、付録 B.2 参照)。

次に任意の (ρ, J, K) に対して、対称ゴマ近似解 (ST 解) $\hat{\Phi}_\lambda^{JK}$ を次式で求める:

$$\begin{aligned} & \left[-\frac{2}{\sin^2\chi} \frac{\partial}{\partial\chi} \sin^2\chi \frac{\partial}{\partial\chi} - \frac{2}{\sin^2\chi \sin\theta} \frac{\partial}{\partial\theta} \sin\theta \frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{2K^2}{\sin^2\chi \sin^2\theta} \right. \\ & \left. + \frac{J(J+1) - 2K^2}{2\cos^2\frac{\chi}{2}} + \mu\rho^2 (V(\chi, \theta; \rho) - \hat{U}_\lambda^{JK}(\rho)) \right] \hat{\Phi}_\lambda^{JK}(\chi, \theta; \rho) = 0. \end{aligned} \quad (3.86)$$

ST 解を原始基底で次のように展開する:

$$\hat{\Phi}_\lambda^{JK}(\chi, \theta, \rho) = \sum_{\lambda=1}^{N_{st}} C_\nu^{JK\lambda} \bar{\Phi}_\nu^\Omega(\chi, \theta; \bar{\rho}). \quad (3.87)$$

先述した理由から、 $K > 2$ の波動関数も $\Omega = 2$ の原始基底で展開した。展開係数を求める永年行列式は、式 (3.85),(3.86),(3.87) から、次式となる:

$$\begin{aligned} \sum_\nu (\delta_{\nu\nu} \bar{U}_\nu^{J\Omega} + \bar{V}_{\nu\nu}^{JK\Omega}(\rho, \bar{\rho})) C_\nu^{JK\lambda} &= \hat{U}_\lambda^{JK} C_{\nu'}^{JK\lambda}, \quad (3.88) \\ \bar{V}_{\nu\nu}^{JK\Omega}(\rho, \bar{\rho}) &= \left\langle \bar{\Phi}_{\nu'}^\Omega(\chi, \theta, \bar{\rho}) \left| \frac{2(K^2 - \Omega^2)}{\sin^2 \chi \sin^2 \theta} + \frac{J(J+1) - 2K^2}{2 \cos^2 \frac{\chi}{2}} \right. \right. \\ &\quad \left. \left. + \mu (\rho^2 V(\chi, \theta; \rho) - \bar{\rho}^2 V(\chi, \theta; \bar{\rho})) \right| \bar{\Phi}_\nu^\Omega(\chi, \theta, \bar{\rho}) \right\rangle. \quad (3.89) \end{aligned}$$

上の行列要素 $\bar{V}_{\nu\nu}^{JK\Omega}$ は、容易に数値積分できる (付録 B.2 参照)。

最後に、ST 解と $\hat{\chi}_{MK}^{Jp}$ を用いて、FC 解を次のように展開する:

$$\Phi_\mu^{Jp}(\chi, \theta, \alpha, \beta, \gamma; \rho) = \sum_{K\lambda} C_{K\lambda}^{Jp\mu} \hat{\Phi}_\lambda^{JK}(\chi, \theta; \rho) \hat{\chi}_{MK}^{Jp}(\alpha, \beta, \gamma). \quad (3.90)$$

K は $J+p$ が偶数のとき $K = 0, 1, 2, \dots$ であり、 $J+p$ が奇数のとき $K = 1, 2, 3, \dots$ となる。展開係数 $C_{\lambda'K\lambda K+1}^{Jp}$ は、次の永年行列式で決定される:

$$\begin{aligned} \sum_{K\lambda} (\delta_{K'K} \delta_{\lambda'\lambda} \hat{U}_\lambda^{JK} + \delta_{K, K+1} C_{\lambda'K\lambda K+1}^{Jp}) C_{K\lambda}^{Jp\mu} &= U_\mu^{Jp}(\rho) C_{K'\lambda'}^{Jp\mu}, \quad (3.91) \\ C_{\lambda'K\lambda K+1}^{Jp} &= \begin{cases} -\sqrt{2J(J+1)} \left\langle \hat{\Phi}_{\lambda'}^{J0} \left| \frac{1}{2 \sin^2 \frac{\chi}{2}} \left(\frac{\cos \theta}{\sin \theta} + \frac{\partial}{\partial \theta} \right) \right| \hat{\Phi}_\lambda^{J1} \right\rangle \\ \quad : K=0 \text{ かつ } J+p \text{ が偶数のとき} \\ -\sqrt{J(J+1) - K(K+1)} \left\langle \hat{\Phi}_{\lambda'}^{JK} \left| \frac{1}{2 \sin^2 \frac{\chi}{2}} \left\{ (K+1) \frac{\cos \theta}{\sin \theta} + \frac{\partial}{\partial \theta} \right\} \right| \hat{\Phi}_\lambda^{J, K+1} \right\rangle \\ \quad : K > 0 \text{ のとき.} \end{cases} \quad (3.92) \end{aligned}$$

上式に現れる $C_{\lambda'K\lambda K+1}^{Jp}$ は、原始基底に対して次の積分、

$$\bar{C}_{\nu'\nu}^{\Omega\Omega+1} = \left\langle \bar{\Phi}_{\nu'}^\Omega \left| \frac{1}{2 \sin^2 \frac{\chi}{2}} \frac{\cos \theta}{\sin \theta} \right| \bar{\Phi}_\nu^{\Omega+1} \right\rangle, \quad (3.93)$$

$$\bar{C}'_{\nu'\nu}{}^{\Omega\Omega+1} = \left\langle \bar{\Phi}_{\nu'}^\Omega \left| \frac{1}{2 \sin^2 \frac{\chi}{2}} \frac{\partial}{\partial \theta} \right| \bar{\Phi}_\nu^{\Omega+1} \right\rangle \quad (3.94)$$

を行っておけば (付録 B.2 参照)、式 (3.87) より直ちに計算できる。 $K > 2$ の波動関数も $\Omega = 2$ で展開して解くため、 $\Omega = 0, 1$ の上式に加えて $\bar{C}_{\nu'\nu}^{22}, \bar{C}'_{\nu'\nu}{}^{22}$ も計算する必要がある。

3.2.3 超球楕円座標の場合

超球楕円座標での基底関数も Delves 座標の場合と全く同様に求められる。前節で取り扱った式の $T_\rho, T_{J=0}, T_{J>0}$ をそれぞれ超球楕円座標へ変数変換されたもので置き換えればよい。しかし K と Ω の割り当ては、Delves 座標の場合と異なる。 $J_z (= K)$ で定義される ST 解の波動関数は、 (ξ, η) の値域の端で異なった振る舞いを表す。 K が奇数の場合、端点における波動関数の振る舞いは平方根と多項式の積で表される。これに対して K が偶数の場合は、多項式で表される。以上の理由から K が偶数の状態は偶数の Ω で作成した原始基底を用い、 K が奇数の場合は偶数の Ω で作成した原始基底を用いる。さもなくば、波動関数の原始基底による展開が非常に悪くなる。そこで本研究では、次のように Ω を選んだ。

$$\Omega = \begin{cases} 0 & : J = 0 \text{ のとき} \\ 1 & : J = 1, 3, 5 \dots \text{ のとき} \\ 2 & : J = 2, 4, 6 \dots \text{ のとき} \end{cases} \quad (3.95)$$

なおコリオリ結合の算出には、 $K \rightarrow \Omega$ の対応づけから、式 (3.93), (3.94) にある原始基底の Ω と $\Omega+1$ を逆にした積分が必要となる。この場合、 Ω がブラとケットで異なるため、見かけ上 Hermite 性が解りにくくなるので注意を要する：

$$\left\langle \bar{\Phi}_{\mu'}^{J\Omega} \left| \frac{(K+1) \cot \theta + \frac{\partial}{\partial \theta}}{2 \sin^2 \frac{\chi}{2}} \right| \bar{\Phi}_{\mu}^{J\Omega+1} \right\rangle = \left\langle \bar{\Phi}_{\mu}^{J\Omega+1} \left| \frac{K \cot \theta - \frac{\partial}{\partial \theta}}{2 \sin^2 \frac{\chi}{2}} \right| \bar{\Phi}_{\mu'}^{J\Omega} \right\rangle. \quad (3.96)$$

また、計算手続きは非常に似通っているが、Delves 座標では x に沿った BF z -軸、超球楕円座標では y に沿った BF z -軸を用いている。

3.3 座標変換と漸近解

3.3.1 超球楕円座標から Delves 座標への変換

超球楕円座標で表現された波動関数を Delves 座標で表現しなおす場合を考える。この変換は、数値計算に必要となるもので、変換後の値をまとめた数式として書く必要はない。内部座標は、超球楕円座標の点 (ξ, η) に対応する Delves 座標での点 (χ_τ, θ_τ) を式 (2.46), (2.47), (2.48), (2.49) から計算して変換できる。しかし ST 解を解く時に定義した BF z -軸が、超球楕円座標と Delves 座標で一致していないので、異なる BF 座標軸で定義された波動関数へ変換する必要がある。超球楕円座標での BF 座標軸の向きを R^e と書き、Delves 座標での BF 座標軸の向きを R^d と書くことにする。図 3.1, 3.2 から解るように、 R^e と R^d は

$$R^d = R' R^e \quad (3.97)$$

で結びつけられる。ここで R' は、Euler 角表示で $(\alpha, \beta, \gamma) = (0, \theta_\tau, \pi)$ である。 τ は変換先の Delves 座標のアレンジメントであり、 θ_τ の定義は図 3.2 に従う。 θ_τ の計算には、質量でスケールしていない Jacobi 座標が便利である。式 (3.97) を Wigner D 関数を用いた行列表現に直すと、

$$D_{MM'}^J(R^e) = \sum_{M''} D_{MM''}^J(R^e) D_{M''M'}^J(R') \quad (3.98)$$

となる。この変形には、 R' が R^e 座標を基準に定義されていることに注意しなくてはならない。これを式 (3.77) に代入して、

$$\hat{\chi}_{MK}^{Jp}(R^d) = \begin{cases} d_{00}^J(\theta)\hat{\chi}_{M0}^{Jp}(R^e) + \sqrt{2} \sum_{K'=1}^J (-1)^{K'} d_{K'0}^J(\theta)\hat{\chi}_{MK'}^{Jp}(R^e) & : K = 0 \text{ かつ } J + p = \text{even のとき} \\ (-1)^K \sqrt{2} d_{0-K}^J(\theta)\hat{\chi}_{M0}^{Jp}(R^e) \\ + (-1)^K \sum_{K'=1}^J \left\{ d_{-K'-K}^J(\theta) + (-1)^{J+K'+p} d_{K'-K}^J(\theta) \right\} \hat{\chi}_{MK'}^{Jp}(R^e) & : K > 0 \text{ かつ } J + p = \text{even のとき} \\ (-1)^K \sum_{K'=1}^J \left\{ d_{-K'-K}^J(\theta) + (-1)^{J+K'+p} d_{K'-K}^J(\theta) \right\} \hat{\chi}_{MK'}^{Jp}(R^e) & : K > 0 \text{ かつ } J + p = \text{odd のとき} \end{cases} \quad (3.99)$$

を得る。内部座標を変換し、Delves 座標 (χ, θ, ρ) に対応する (ξ, η, ρ) の点での波動関数の値を超球楕円座標での各 K 毎に求め、式 (3.90) と上式を使って Delves 座標での各 K 成分に変換すれば、Delves 座標での波動関数の値が得られる。

3.3.2 二原子分子の波動関数と漸近解の生成

二原子分子の波動関数の計算

二原子分子の波動関数を求める問題は、換算質量を使用すると中心力下での一体問題に帰着するので簡単である。一体問題の波動関数は、極座標を用いると常に動径部分と角度部分に変数分離する。問題の空間回転対称性から、角度部分の固有関数は球面調和関数になる。動径部分の波動関数 $\Phi(r)$ に対して関数 $\psi(r) = r\Phi(r)$ を用いれば、 $\psi(r)$ の満たす方程式は、通常の一次元ポテンシャル問題に遠心力項を加えたものになる：

$$\left\{ -\frac{2}{m_\tau} \frac{d^2}{dr_\tau^2} + \frac{j(j+1)}{r_\tau^2} + V_\tau(r_\tau) \right\} \varphi_{\tau v j}(r_\tau) = E_{\tau v j} \varphi_{\tau v j}(r_\tau), \quad (3.100)$$

$$V_\tau(r_\tau) = \lim_{R_\tau \rightarrow \infty} V(R_\tau, r_\tau, \theta_\tau). \quad (3.101)$$

以下のように、Jacobi 座標の r_τ で規格化された波動関数から

$$\int_0^\infty |\tilde{\varphi}_{\tau v j}(r_\tau)|^2 r_\tau^2 dr_\tau = 1 \quad (3.102)$$

を得る。次の関数 $\tilde{\varphi}_{vj}^\tau(y_\tau)$ を定義すれば、これは質量でスケールした Jacobi 座標の y_τ で規格化されている:

$$\tilde{\varphi}_{vj}^\tau(y_\tau) = \left(\frac{\mu}{m}\right)^{3/4} \varphi_{vj}^\tau(r_\tau), \quad (3.103)$$

$$\int_0^\infty |\tilde{\varphi}_{vj}^\tau(y_\tau)|^2 y_\tau^2 dy_\tau = 1. \quad (3.104)$$

r_τ と y_τ は式 (2.8) で結びつけられている。上式の m は、式 (2.5) で定義されており、原子 $\tau+1$ と $\tau+2$ の換算質量である。今後の散乱計算は、常に y_τ について規格化された波動関数 $\tilde{\varphi}_{vj}^\tau(y_\tau)$ を利用する。

二つの角運動量の合成

質量でスケールした Jacobi 座標 \mathbf{x}, \mathbf{y} の方向 $(\theta_x, \phi_x), (\theta_y, \phi_y)$ をそれぞれ $\hat{\mathbf{x}}, \hat{\mathbf{y}}$ と書くとする。二つの角運動量合成後の全角運動量の大きさ J 、およびその z -成分 $J_z (= M)$ を指定した場合、波動関数の角度部分は以下で記述される:

$$Y_{jl}^{JM}(\hat{\mathbf{x}}, \hat{\mathbf{y}}) = \sum_m \langle jml M - m | JM \rangle Y_{lM-m}(\hat{\mathbf{x}}) Y_{jm}(\hat{\mathbf{y}}) \quad (3.105)$$

ここで $\langle \dots \rangle$ は Clebsch-Gordan 係数であり、 Y_{jm}, Y_{lM-m} は球面調和関数である。 Y_{jl}^{JM} のパリティは

$$p = \begin{cases} 0 & : j+l \text{ が偶数} \\ 1 & : j+l \text{ が奇数} \end{cases} \quad (3.106)$$

で与えられる。ここで SF 系から BF 系へと移る回転を Euler 角を用いて $R(\alpha, \beta, \gamma)$ と書く。SF 系での J^2, J_z の固有関数を先述の Y_{jl}^{JM} とし、BF 系での J^2, J_z の固有関数を \tilde{Y}_{jl}^{JK} と書くと、角運動量の固有関数の性質から、両者は Wigner D 関数を用いた変換で結びつけられる:

$$Y_{jl}^{JM}(\hat{\mathbf{x}}, \hat{\mathbf{y}}) = \sum_K \tilde{Y}_{jl}^{JK}(\hat{\mathbf{x}}, \hat{\mathbf{y}}) \{D_{KM}^J(\alpha, \beta, \gamma)\}^{-1} \quad (3.107)$$

$$= \sum_K (-1)^{K-M} D_{-M-K}^J(\alpha, \beta, \gamma) \tilde{Y}_{jl}^{JK}(\hat{\mathbf{x}}, \hat{\mathbf{y}}). \quad (3.108)$$

ここで、 $\hat{\mathbf{x}}$ が BF z -軸の上に載り、 $\hat{\mathbf{y}}$ が xz -平面 ($x > 0$) に載るように $R(\alpha, \beta, \gamma)$ を選ぶと、 $\theta_x = 0, \phi_x = 0, \theta_y = \theta, \phi_y = 0$ (θ は $\hat{\mathbf{x}}$ と $\hat{\mathbf{y}}$ の間の角度) から、

$$\tilde{Y}_{jl}^{JM}(\hat{\mathbf{x}}, \hat{\mathbf{y}}) = \sum_m \langle jml K - m | JK \rangle Y_{jm}(\theta, 0) Y_{jK}(0, 0) \quad (3.109)$$

$$= \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}} \langle jKl0 | JK \rangle Y_{jK}(\theta, 0) \quad (3.110)$$

が得られる。更に球面調和関数と規格化された Legendre 倍多項式の関係

$$Y_{jK}(\theta, \phi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \tilde{P}_j^K(\cos \theta) e^{iK\phi} \quad (3.111)$$

を利用すると、式 (3.105) は次の形になる:

$$Y_{jl}^{JM}(\hat{\mathbf{x}}, \hat{\mathbf{y}}) = \sum_K C_{lK} \mathcal{Y}_{jK}^{JM}. \quad (3.112)$$

ここで、 C_{lK} と \mathcal{Y}_{jK}^{JM} は以下のように定義される:

$$C_{lK} = \sqrt{\frac{2l+1}{2J+1}} \langle jKl0 | JK \rangle, \quad (3.113)$$

$$\mathcal{Y}_{jK}^{JM} = (-1)^{K-M} \sqrt{\frac{2J+1}{8\pi^2}} D_{-M-K}^J(\alpha, \beta, \gamma) \tilde{P}_j^K(\cos \theta). \quad (3.114)$$

C_{lK} は直行行列であり、その添え字の範囲はやや変則的で

$$\begin{aligned} -j \leq K \leq j, \quad J-j \leq l \leq J+j & : J \geq j \text{ のとき} \\ -J \leq K \leq J, \quad -J+j \leq l \leq J+j & : J < j \text{ のとき} \end{aligned} \quad (3.115)$$

である。関数 \mathcal{Y}_{jK}^{JM} にパリティ変換 \mathcal{I} を施すと、式 (3.76) より次のようになる:

$$\mathcal{I} \mathcal{Y}_{jK}^{JM} = (-1)^J \mathcal{Y}_{j-K}^{JM}. \quad (3.116)$$

パリティの固有関数である \mathcal{Y}_{jK}^{JMp} を次のよう定義する:

$$\mathcal{Y}_{jK}^{JMp} = \frac{1}{\sqrt{2(1+\delta_{K0})}} \{ \mathcal{Y}_{jK}^{JM} + (-1)^{J+p} \mathcal{Y}_{j-K}^{JM} \}. \quad (3.117)$$

これを用いて Y_{jl}^{JM} を展開すると次のようになる。

$$Y_{jK}^{JM} = \sum_{K \geq 0} C_{lK}^p \mathcal{Y}_{jK}^{JMp}, \quad (3.118)$$

$$C_{lK}^p = \sqrt{2 - \delta_{K0}} C_{lK}. \quad (3.119)$$

式 (3.77) を用いると、 \mathcal{Y}_{jK}^{JMp} は $\hat{\chi}_{MK}^{Jp}$ で表現され、 Y_{jl}^{JM} は最終的に次のように展開される:

$$Y_{jl}^{JM} = \sum_{K \geq 0} C_{lK}^p (-1)^{K-M} \hat{\chi}_{MK}^{Jp} \tilde{P}_j^K(\cos \theta). \quad (3.120)$$

$\hat{\chi}_{MK}^{Jp}$ は Delves 座標で BF 座標軸の運動を記述するのに用いた基底であり、BF- z 軸の取り方も \mathbf{x} に沿ったもので共通である。三つの Jacobi 座標系それぞれについてこの合成を行い、アレンジメント τ を指定して $Y_{\tau jl}^{JM}$ と書く。

波動関数の漸近形

二原子分子の波動関数と角運動量の合成を利用して、次の波動関数を用意する (式 (3.103) 参照):

$$\tilde{\Phi}_{\tau v j l}^{JM} = \frac{1}{2\sqrt{2}\pi} \tilde{\varphi}_{\tau v j}(y) Y_{\tau j l}^{JM}. \quad (3.121)$$

係数は、この関数のノルムがほぼ 1 になるように定義した:

$$\begin{aligned} & \int_0^\pi \int_0^\pi \pi^2 \sin^2 \chi_\tau \sin \theta_\tau d\chi_\tau d\theta_\tau \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \int_0^{2\pi} d\alpha \sin \beta d\beta d\gamma |\Phi_{\tau v j l}^{JM}|^2 \\ &= \int_0^\rho |\tilde{\varphi}_{\tau v j}(y_\tau)|^2 y_\tau^2 \cos \frac{\chi_\tau}{2} dy_\tau \\ &\simeq \int_0^\rho |\tilde{\varphi}_{\tau v j}(y_\tau)|^2 y_\tau^2 dy_\tau \\ &\simeq 1. \end{aligned} \quad (3.122)$$

上式の変形には、解離極限近くでは波動関数が $\chi_\tau \sim 0$ 近くに局在していることと、 ρ が十分大きいと二原子分子の波動関数が $0 < y_\tau < \rho$ の範囲に確率振幅を持つこと、および式 (3.104) を利用した。

x 方向 (R 方向) については、Bessel 関数で記述される状態を考える。Bessel 関数と球面調和関数で書かれる波動関数からは、線形結合によって平面波が構成できる (Rayleigh の公式) [7]。すなわち波動関数の漸近形に次の形を考える。

$$\begin{Bmatrix} \Psi_{\tau v j l}^{JM(s)}(E) \\ \Psi_{\tau v j l}^{JM(c)}(E) \end{Bmatrix} = \tilde{\Phi}_{\tau v j l}^{JM} \frac{1}{k_{\tau v j}^R R_\tau} \begin{Bmatrix} j_l(k_{\tau v j}^R R_\tau) \\ y_l(k_{\tau v j}^R R_\tau) \end{Bmatrix}, \quad (3.123)$$

$$k_{\tau v j}^R = \sqrt{2M_\tau(E_{tot} - E_{\tau v j})} \quad (3.124)$$

上式で M_τ は式 (2.4) で定義されており、 $j_l(\xi)$, $y_l(\xi)$ はそれぞれ球 Bessel 関数と球ノイマン関数である (付録 A.4 参照)。式 (3.123) は、式 (2.7) を利用するとただちに次式に変形される:

$$\text{式 (3.123)} = \tilde{\Phi}_{\tau v j l}^{JM} \frac{1}{k_{\tau v j} x_\tau} \begin{Bmatrix} j_l(k_{\tau v j} x_\tau) \\ y_l(k_{\tau v j} x_\tau) \end{Bmatrix}, \quad (3.125)$$

$$k_{\tau v j} = \sqrt{2\mu(E_{tot} - E_{\tau v j})}. \quad (3.126)$$

式 (3.125) の方が式 (3.123) よりも、超球座標への変数変換が容易なので、以後はこちらを漸近形として利用する。

3.4 散乱計算と物理量

3.4.1 Bloch 演算子と R 行列伝播法

全波動関数を、 ρ -固定の解 $\Phi_\mu(\omega_s; \rho)$ を基底として次の形に展開すると

$$\Psi(\rho) = \rho^{-5/2} \sum_{\mu} F_{\mu}(\rho) \Phi_{\mu}(\omega_s; \rho) \quad (3.127)$$

次の緊密結合方程式 (連立微分方程式) を得る:

$$\left\{ \frac{d^2}{d\rho^2} + 2\mu \left(E_{tot} - U_{\mu}(\rho) - \frac{15}{8\mu\rho^2} \right) \right\} F_{\mu}(\rho) + \sum_{\mu'} W_{\mu\mu'}(\rho) F_{\mu'}(\rho) = 0, \quad (3.128)$$

$$W_{\mu\mu'} = 2 \left\langle \Phi_{\mu}(\omega_s; \rho) \left| \frac{\partial}{\partial \rho} \Phi_{\mu'}(\omega_s; \rho) \right\rangle \frac{d}{d\rho} + \left\langle \Phi_{\mu}(\omega_s; \rho) \left| \frac{\partial^2}{\partial \rho^2} \Phi_{\mu'}(\omega_s; \rho) \right\rangle. \quad (3.129)$$

上式で、 $U_{\mu}(\rho)$ は ρ -固定の解 $\Phi_{\mu}(\omega_s; \rho)$ の持つ固有エネルギーである。 ω_s は超球半径 ρ 以外の全ての座標である。

本研究では、緊密結合方程式に現れる波動関数の振幅 $F_{\mu}(\rho)$ を直接的に解くことはせずに、R 行列伝播法を用いた [8–10]。R 行列法は、散乱現象を記述するのに波動関数自体は必要ではなく、波動関数の対数微分のみが役割を果たす事を利用したものである。また、波動関数自体を計算するより遙かに数値的安定性が良い。新たに変数変換した関数 ψ を考える:

$$\psi(\rho) = \rho^{3/2} \Psi(\rho). \quad (3.130)$$

すると系全体の Schrödinger 方程式は次のように変形される:

$$\left\{ K_{\rho} + \frac{1}{2} \Lambda^2 + \mu \rho^2 V(\rho) \right\} \psi(\rho) = \mu \rho^2 E \psi(\rho), \quad (3.131)$$

$$K_{\rho} = -\frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial \rho} \rho^2 \frac{\partial}{\partial \rho} + \frac{15}{8}. \quad (3.132)$$

限られた ρ の領域 $[\rho_L, \rho_R]$ で K_{ρ} が Hermite 性をもつように、次の項を付け加える:

$$\mathcal{L}(\rho) = \frac{1}{2} \rho^2 \{ \delta(\rho - \rho_L) - \delta(\rho - \rho_R) \} \frac{\partial}{\partial \rho}. \quad (3.133)$$

演算子 \mathcal{L} は Bloch 演算子と呼ばれる [11, 12]。この Bloch 演算子は、通常使われるものと異なり ρ^2 を持つが、これは体積素片に起因する。 \mathcal{L} を加えた後の方程式で決まる、領域 $[\rho_L, \rho_R]$ での解を、以後 $\tilde{\psi}_n(\rho)$ と書くことにする:

$$\left\{ K_{\rho} + \mathcal{L}(\rho) + \frac{1}{2} \Lambda^2 + \mu \rho^2 V(\rho) \right\} \tilde{\psi}_n(\rho) = \mu \rho^2 \tilde{E}_n \tilde{\psi}_n(\rho). \quad (3.134)$$

次式で定義される R 行列を考える:

$$\langle \Phi_{\nu}^{JM_p} | \phi(\rho) \rangle = R_{\nu\nu'}(\rho) \left\langle \Phi_{\nu'}^{JM_p} \left| \frac{\partial}{\partial \rho} \psi(\rho) \right\rangle. \quad (3.135)$$

もし ρ_L での R 行列と、十分な数の $\tilde{\psi}_n(\rho)$ 知っていれば、 ρ_R における R 行列を以下の式を用いて計算できる:

$$R(\rho_R) = \mathcal{R}^{RR} - \mathcal{R}^{RL} \{ \mathcal{R}^{LL} + R(\rho_L) \}^{-1} \mathcal{R}^{LR}, \quad (3.136)$$

$$\mathcal{R}_{\nu\nu'}^{kl} = \frac{1}{2} \rho_L \rho_R \sum_n \frac{\langle \Phi_{\nu}^{JM_p}(\rho_k) | \tilde{\psi}_n(\rho_k) \rangle \langle \Phi_{\nu'}^{JM_p}(\rho_l) | \tilde{\psi}_n(\rho_l) \rangle}{\tilde{E}_n - E}. \quad (3.137)$$

この式を利用して、細かく区切った領域 (セクタ) の ρ_L から ρ_R へ、領域の境界で定義される R 行列を次々と伝播させていく。

$\rho = 0$ の原点での R 行列、つまり R 行列の初期値は考えなくても良い。 $\psi(\rho)$ は ρ の原点近くで ρ^{2J+3} の振る舞いをする事が知られており、 $\rho = 0$ においては振幅を持たない。式 (3.136), (3.137) から解るように、原点を含む最初のセクタでは ρ_R 上の R 行列が以下で与えられる:

$$R(\rho_R) = \mathcal{R}^{RR}. \quad (3.138)$$

ただし本研究では、 $\rho_L = 0$ でない最初のセクタについても、ヤコビ多項式 $\tilde{P}_n^{(2,0)}(x)$ から作られる ρ -基底関数で $\tilde{\psi}(\rho)_n$ を解いて $\tilde{\psi}(\rho_L) = 0$ とし、式 (3.138) を利用した。最初のセクタの ρ_L を十分小さく取れば、そこでの波動関数の振幅は十分に小さく、このように取り扱っても実用上不都合はない。なお最初のセクタ以外は、全て Legendre 多項式基底 $\tilde{P}_n(x)$ を用いて $\tilde{\psi}_n$ の ρ 方向を展開した。

3.4.2 R 行列から S 行列への変換

波動関数が既に漸近形に十分近づいたと思われる大きな ρ での R 行列から、散乱行列を計算する。波動関数の漸近形は式 (3.125) で与えられるが、複素数の取り扱いを避けるために、次の二つの関数を用意するのが便利である:

$$\begin{Bmatrix} \psi_{\tau\nu jl}^{JM(s)} \\ \psi_{\tau\nu jl}^{JM(c)} \end{Bmatrix} = \rho^{3/2} \tilde{\Phi}_{\tau\nu jl}^{JM} \frac{1}{x \sqrt{k_{\nu j}}} \begin{Bmatrix} S_l(k_{\tau\nu j} x) \\ C_l(k_{\nu j} x) \end{Bmatrix}. \quad (3.139)$$

$\rho^{3/2}$ の因子は、式 (3.130) の変換に対応したものであり、関数 $S_l(z), C_l(z)$ の定義は以下である:

$$S_l(z) = \sqrt{\frac{\pi z}{2}} \begin{cases} J_{l+1/2}(z) & : z \geq 0 \text{ のとき} \\ I_{l+1/2}(z) & : z < 0 \text{ のとき,} \end{cases} \quad (3.140)$$

$$C_l(z) = \begin{cases} \sqrt{\frac{\pi z}{2}} I_{l+1/2}(z) & : z \geq 0 \text{ のとき} \\ -\sqrt{\frac{2z}{\pi}} K_{l+1/2}(z) & : z < 0 \text{ のとき.} \end{cases} \quad (3.141)$$

この関数を用いて次の行列 $S, \mathcal{C}, S', \mathcal{C}'$ を計算する。このときケットベクトルのパリティは $j+l$ の偶奇によって与えられるので、同じパリティを持つケットベクトル毎に分離して扱い、ブラベ

クトルもそれに応じた同じ偶奇性をもつ状態のみを使用する:

$$\begin{Bmatrix} S \\ C \end{Bmatrix} = \left\langle \Phi_\nu^{JMp} \left| \begin{Bmatrix} \psi_{\tau v j l}^{JM(s)} \\ \psi_{\tau v j l}^{JM(c)} \end{Bmatrix} \right. \right\rangle, \quad (3.142)$$

$$\begin{Bmatrix} S' \\ C' \end{Bmatrix} = \left\langle \Phi_\nu^{JMp} \left| \left(\frac{\partial}{\partial \rho} \right)_{\omega_s} \begin{Bmatrix} \psi_{\tau v j l}^{JM(s)} \\ \psi_{\tau v j l}^{JM(c)} \end{Bmatrix} \right. \right\rangle. \quad (3.143)$$

上式で ω_s は、超球半径以外の変数をまとめて書いた。式 (3.143) は、微分の鎖則を用いて次のように計算される:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial}{\partial \rho} \right)_{\omega_s} \begin{Bmatrix} \psi_{\tau v j l}^{JM(s)} \\ \psi_{\tau v j l}^{JM(c)} \end{Bmatrix} &= \left(\frac{\mu}{m_\tau} \right)^{3/4} \sqrt{\rho} \left[\frac{1}{2\rho} \tilde{\Phi}_{\tau v j l}^{JM} \frac{1}{\sqrt{k_{\tau v j} \cos \frac{\chi_\tau}{2}}} \begin{Bmatrix} S_l(k_{\tau v j} x_\tau) \\ C_l(k_{\tau v j} x_\tau) \end{Bmatrix} \right. \\ &+ \left. \left(\frac{d}{dy} \tilde{\Phi}_{\tau v j l}^{JM} \right) \frac{\tan \frac{\chi_\tau}{2}}{\sqrt{k_{\tau v j}}} \begin{Bmatrix} S_l(k_{\tau v j} x_\tau) \\ C_l(k_{\tau v j} x_\tau) \end{Bmatrix} + \tilde{\Phi}_{\tau v j l}^{JM} \sqrt{k_{\tau v j}} \begin{Bmatrix} S'_l(k_{\tau v j} x_\tau) \\ C'_l(k_{\tau v j} x_\tau) \end{Bmatrix} \right]. \end{aligned} \quad (3.144)$$

鎖則を用いるとき、独立変数は超球半径 ρ と超球角 χ_τ, θ_τ なので、 x, y を一旦これらで書き表さなくてはならない。ただし上式では、関数 S, S', C, C' の引数を再び x に戻しておいた。行列 S, C, S', C' を用いて、散乱行列 S が計算される:

$$K = \frac{S - RS'}{C - RC'}, \quad (3.145)$$

$$S = \frac{I + iK}{I - iK}. \quad (3.146)$$

散乱行列 S の計算にあたり、量子数 M は式 (3.120) の位相にしか現れず、この位相は式 (3.145) の段階で消える。すなわち散乱行列は M に依存しない。これは問題の回転不変の対称性からも明らかである。したがって S 行列が含む量子数を全てかくと $S_{\tau v j l, \tau' v' j' l'}^J$ となる。パリティは式 (3.106) より j, l もしくは j', l' から求まるので略した。

3.4.3 S 行列と物理量

始状態としてアレンジメント τ 、二原子分子の量子状態 v, j および相対運動の軌道角運動量 l を選び、系全体の角運動量が J, M であるとする。S 行列から漸近領域での波動関数は

$$\begin{aligned} \Psi_{\tau v j l}^{JM(+)} \xrightarrow{\rho \rightarrow \infty} & \frac{\sin(kx - l\pi/2)}{\sqrt{kx}} \tilde{\varphi}_{\tau v j}(y) Y_{jl}^{JM}(\hat{\mathbf{x}}, \hat{\mathbf{y}}) \\ & - \sum_{\tau' v' j' l'} \frac{e^{ik'x' - l'\pi/2}}{\sqrt{k'x'}} \tilde{\varphi}_{\tau' v' j'}(y) Y_{j'l'}^{JM}(\hat{\mathbf{x}}, \hat{\mathbf{y}}) T_{\tau' v' j' l', \tau v j l}^J \end{aligned} \quad (3.147)$$

と書かれる。ここで T 行列の定義には

$$S = \delta_{\tau' \tau} \delta_{v' v} \delta_{j' j} \delta_{l' l} - 2iT \quad (3.148)$$

を用いた。

通常の実験状況では、 J, M の固有関数間の状態遷移ではなく、平面波で与えられる原子と量子状態 v, j, m にある二原子分子の間の反応が問題になる。そのため、次の線形結合をとる：

$$\Psi_{\tau v j m}^{(+)} = \sum_{J M l} A_{j m}^{J M l} \Psi_{\tau v j l}^{J M (+)}, \quad (3.149)$$

$$A_{j m}^{J M l} = \frac{4\pi i^l}{\sqrt{k}} Y_{l M - m}^*(\hat{\mathbf{k}}) \langle l M - m j m | J M \rangle. \quad (3.150)$$

以後、 \mathbf{k} の方向は SF z -軸とする。この時の漸近領域での波動関数は

$$\Psi_{\tau v j m}^{(+)} \xrightarrow{\rho \rightarrow \infty} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}} \tilde{\varphi}_{v j}^{\tau}(y) Y_{j m}(\hat{\mathbf{y}}) + \sum_{j' m'} f_{j' m', j m}(\theta, \phi) \frac{e^{i\mathbf{k}' \cdot \mathbf{x}'}}{x'} \tilde{\varphi}_{v' j'}^{\tau'}(y) Y_{j' m'}(\hat{\mathbf{y}}) \quad (3.151)$$

$$f_{j' m', j m}(\theta, \phi) = - \sum_{J l'} \frac{2\sqrt{\pi} i^{l-l'} \sqrt{2l+1}}{\sqrt{k' k}} \langle l' m - m' j' m' | J m \rangle \times \langle l 0 j m | J m \rangle Y_{l' m - m'}(\hat{\mathbf{x}}) T_{\tau' v' j' l', \tau v j l}^J \quad (3.152)$$

と書かれる (Arthur-Dalgarno の式) [13]。上式の (θ, ϕ) は散乱される原子の方向 ($\hat{\mathbf{x}}$) である。

更に散乱後の二原子分子の回転の量子化軸を、飛び去る原子の方向 \mathbf{k}' に沿った表示に書き換える。この表示は *helicity* 表示とよばれ、分子散乱で一般的に用いられている。SF z -軸 (\mathbf{k} 方向) に沿った磁気量子数を m' と書き、 \mathbf{k}' を基準とした磁気量子数を \bar{m}' と書くことにする。座標軸を Euler 角 $(\phi, \theta, 0)$ だけ回転すると、漸近領域での波動関数は次式となる：

$$\Psi_{\tau v j m}^{(+)} \xrightarrow{\rho \rightarrow \infty} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}} \tilde{\varphi}_{v j}^{\tau}(y) Y_{j m}(\hat{\mathbf{y}}) + \sum_{j' \bar{m}'} \bar{f}_{j' \bar{m}', j m}(\theta, \phi) \frac{e^{i\mathbf{k}' \cdot \mathbf{x}'}}{x'} \tilde{\varphi}_{v' j'}^{\tau'}(y) Y_{j' \bar{m}'}(\hat{\mathbf{y}} |_{\hat{\mathbf{x}}}), \quad (3.153)$$

$$\bar{f}_{j' \bar{m}', j m}(\theta, \phi) = - \frac{e^{i\bar{m}' \phi}}{\sqrt{k' k}} \sum_J (2J+1) d_{\bar{m}' m}^J(\theta) \tilde{T}_{\tau' v' j' \bar{m}', \tau v j m}^J \quad (3.154)$$

$$\tilde{T}_{j' \bar{m}', j m}^J = \sum_{l'} i^{l-l'} \frac{\sqrt{(2l'+1)(2l+1)}}{2J+1} \langle l' 0 j m' | J m' \rangle \langle l 0 j m | J m \rangle T_{j' l', j l}^J \quad (3.155)$$

上式の $\hat{\mathbf{y}} |_{\hat{\mathbf{x}}}$ は \mathbf{x} からみた \mathbf{y} の方向である。以上より、散乱の微分断面積と全断面積は、

$$\frac{d\sigma_{\tau' v' j' \bar{m}', \tau v j m}}{d\Omega} = \frac{v_{\tau' v' j'}}{v_{\tau v j}} \left| \bar{f}_{\tau' v' j' \bar{m}', \tau v j m}(\theta, \phi) \right|^2 \quad (3.156)$$

$$= \frac{1}{k_{\tau v j}^2} \left| \sum_J (2J+1) d_{\bar{m}' m}^J(\theta) \tilde{T}_{\tau' v' j' \bar{m}', \tau v j m}^J \right|^2,$$

$$\sigma_{\tau' v' j' \bar{m}', \tau v j m} = \frac{4\pi}{k_{\tau v j}^2} \sum_J (2J+1) \left| \tilde{T}_{\tau' v' j' \bar{m}', \tau v j m}^J \right|^2 \quad (3.157)$$

で与えられる。なお微分断面積については、実験で直接観測される値と理論計算を比較する際、実験室系と重心系の違いから生じる差を散乱角 θ に反映させる必要がある [14, 15]。ただしほとんどの場合、報告される実験データは既にこの変換を施した後のものである。

反応性散乱の断面積のみ問題にする場合を考える。その場合、二原子分子の回転方向は区別しないので、始状態の m については平均、終状態の \bar{m}' については和をとる。更に式 (3.155) がユニタリー変換であること、および式 (3.148) で $\tau' \neq \tau$ に注意すると、

$$\sigma_{\tau'v'j' \leftarrow \tau v j} = \frac{1}{2j+1} \frac{\pi^2}{k_{\tau v j}^2} \sum_J (2J+1) P_{\tau'v'j', \tau v j}^J \quad (\tau' \neq \tau) \quad (3.158)$$

$$P_{\tau'v'j', \tau v j}^J = \sum_l \sum_{l'} \left| S_{\tau v j l, \tau' v' j' l'}^{Jp} \right|^2 \quad (3.159)$$

となり、断面積の表式は大幅に簡略化される。文献によっては始状態の縮重度 $(2j+1)$ だけ割る操作を P^J の側に含めて定義している場合もある。式 (3.156) を用いて、反応速度定数は

$$k_{\tau'v'j' \leftarrow \tau v j}(T) = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi \mu_\tau}} \frac{1}{(k_B T)^2} \int_0^\infty dE_{tr} E_{tr} e^{-E_{tr}/k_B T} \sigma_{\tau'v'j' \leftarrow \tau v j} \quad (\tau' \neq \tau) \quad (3.160)$$

と与えられる。始状態の v, j を指定しない場合は、上式の v, j について分配関数 Z を用いた平均、 v', j' については単純に和をとればよく、熱反応速度定数は次式で与えられる:

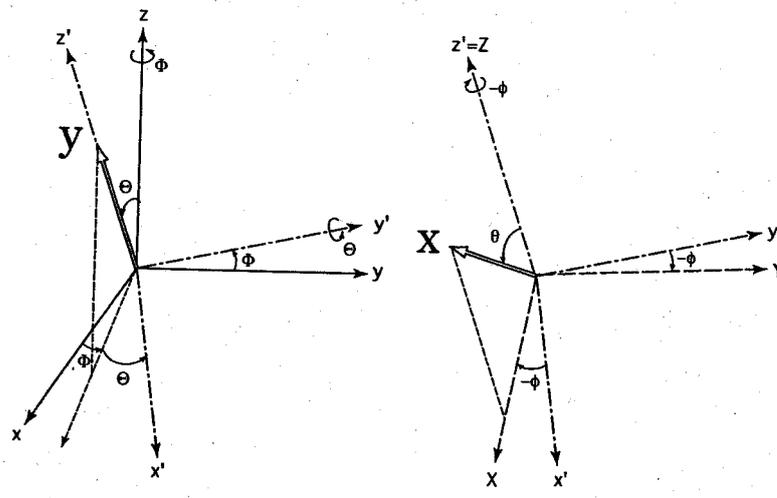
$$k_{\tau' \leftarrow \tau}(T) = \frac{\sqrt{2} \hbar^2}{Z} \left(\frac{\pi}{\mu_\tau k_B T} \right)^{3/2} \int_{-\infty}^\infty \sum_J (2J+1) P_{\tau', \tau}^J e^{-E/k_B T} dE \quad (\tau' \neq \tau), \quad (3.161)$$

$$Z = \sum_{v j} (2j+1) \int_{-\infty}^\infty (E - E_{v j}^\tau) \Theta(E - E_{v j}^\tau) e^{-E/k_B T} dE. \quad (3.162)$$

ここで Θ は Heaviside の階段関数である。上の $P_{\tau', \tau}^J$ は与えられた全エネルギーで可能な全ての v, j, v', j' について和をとったもので、累積反応確率 (cumulative reaction probability) と呼ばれる:

$$P_{\tau', \tau}^J = \sum_{v' j' v j} P_{\tau' v' j', \tau v j}^J. \quad (3.163)$$

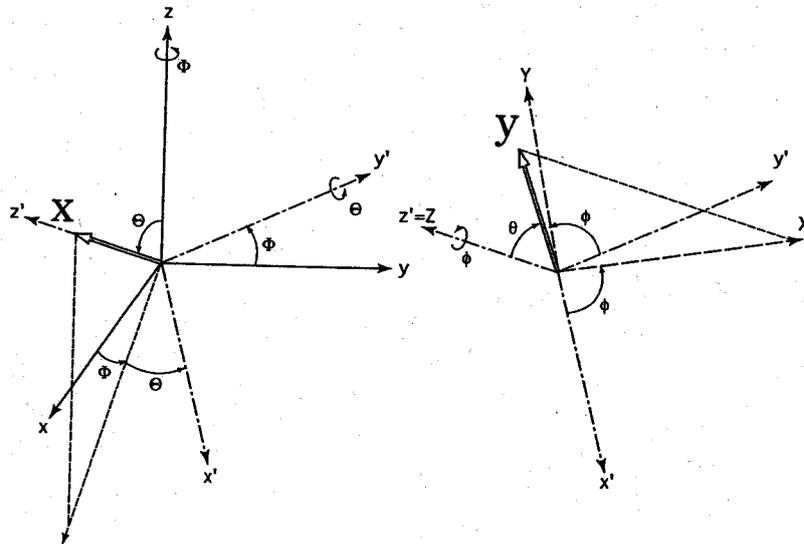
分配関数 Z は、漸近領域のエネルギーより直ちに計算できるので、 $k_{\tau' \leftarrow \tau}(T)$ の評価には、関数 $P_{\tau', \tau}^J(E)$ のみ必要なことがわかる。



SFからBF'への変換

BF'からBFへの変換

(a) BF z-軸をy沿いに取った場合



SFからBF'への変換

BF'からBFへの変換

(b) BF z-軸をx沿いに取った場合

図 3.1: BF 座標軸の定義 (BF' 座標軸は導出の途中で用いられるもの) (a) BF z-軸を y 沿いにとった場合 (超球楕円座標) (b) BF z-軸を x 沿いにとった場合 (Delves 座標)

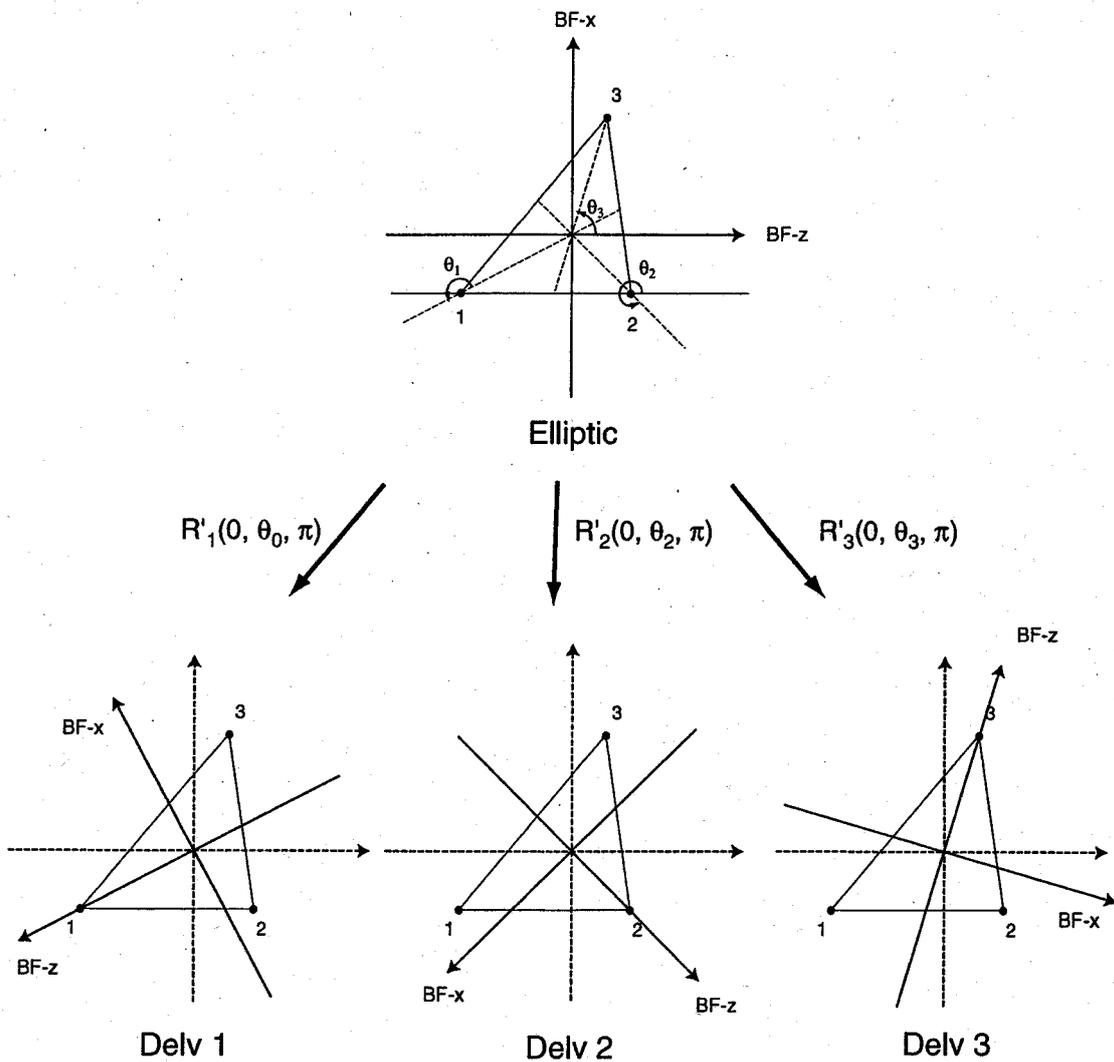


図 3.2: 超球楕円座標で定義された BF 軸から三つの Delves 座標それぞれで定義された BF 軸への変換.

参考文献

- [1] B. Podolsky, Phys. Rev. **32**, 812 (1928).
- [2] B. R. Johnson, J. Chem. Phys. **73**, 5051 (1980); *ibid.* J. Chem. Phys. **79** 1906 (1983); *ibid.* J. Chem. Phys. **79** 1916 (1983).
- [3] 物理入門コース 26 量子力学 II, 中嶋貞雄, (岩波書店, 1984).
- [4] D. A. Varshalovich, A. N. Moskalev, and V. K. Khersonskii, *Quantum Theory of Angular Momentum* (World Scientific, Singapore, 1988).
- [5] 物理テキストシリーズ 2 解析力学, 大貫義郎 (岩波書店, 1987)
- [6] F. T. Smith, Phys. Rev. **120**, 1058 (1960).
- [7] 散乱の量子力学, 並木美喜雄, 大場一郎 (岩波書店, 1997)
- [8] J. C. Light and R. B. Walker, J. Chem. Phys. **65**, 4272(1976).
- [9] E. B. Stechel, R. B. Walker, and J. C. Light, J. Chem. Phys. **69**, 3518 (1978).
- [10] K. L. Baluja, P. G. Burke, and L. A. Morgan, Comput. Phys. Commun. **27**, 299 (1982).
- [11] C. Bloch, Nucl. Phys. **4**, 503 (1957).
- [12] A. M. Lane and D. Robson, Phys. Rev. **151**, 774 (1966).
- [13] *Theory and Application of Quantum Molecular Dynamics*, J. Z. H. Zhang (World Scientific, Singapore, 1999).
- [14] 散乱の量子論, 砂川重信, (岩波書店, 1977).
- [15] 大学演習 量子力学, 小谷正雄, 梅沢博臣 (裳華房, 1959)
- [16] O. I. Tolstikhin and H. Nakamura, J. Chem.Phys. **108**, 8899 (1998).
- [17] G. C. Schatz and A. Kuppermann, J. Chem. Phys. **65**, 4642 (1976).
- [18] R. T. Pack, J. Chem. Phys. **60**, 633 (1974).
- [19] R. T. Pack and J. O. Hirschfelder, J. Chem. Phys. **73**, 3823 (1980).

第4章 DH_2^+ 系反応の量子動力学

“Accurate quantum dynamics of electronically nonadiabatic chemical reactions in the DH_2^+ system” H. Kamisaka, W. Bian, K. Nobusada, and H. Nakamura, *J. Chem. Phys.* **116**, 654 (2002).

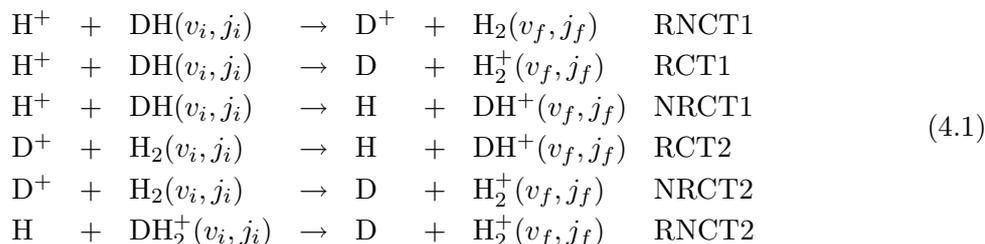
“Significant improvement of the trajectory surface hopping method by the Zhu-Nakamura theory” C. Zhu, H. Kamisaka, and H. Nakamura, *J. Chem. Phys.* **115**, 11036 (2001).

“New implementation of the trajectory surface hopping method with use of the Zhu-Nakamura theory. II. Application to the charge transfer processes in the 3D DH_2^+ system” C. Zhu, H. Kamisaka, and H. Nakamura, *J. Chem. Phys.* **116**, 3234 (2002).

電子的非断熱遷移を伴う化学反応の雛形として、本研究では DH_2^+ 系の化学反応を取り扱った。一般に、原子核の質量が小さいほど、計算する必要のある状態数が減少し、量子動力学計算は容易になる。その意味では H_3^+ 系が最も簡単であるが、この系は3つの原子が同一であるため、あまり好ましい系ではない。また、現れる二原子分子が H_2 と H_2^+ の二種類のみなので、原子の組み替えによる化学反応と電荷移動反応の競合が解りにくい。動力学計算に加え、ポテンシャル面の点からも、この系は有利である。まず半経験的ポテンシャル面が Tully と Preston によって開発され [8]、過去の理論研究で度々用いられてきた。このポテンシャル面は DIM 法に基づくもので、ポテンシャル面が透熱表現で与えられるため、改めてポテンシャル面の透熱化を行う必要がない。また、この系は高々2電子しか持たない。そのため簡単に完全 CI 計算を行うことができ、与えられた基底関数内で完全に電子相関を取り込んだ計算が可能である。

本研究では、電子的非断熱遷移を含む化学反応が起こるエネルギー範囲 $2.0 < E_{tot} < 2.6\text{eV}$ に特に着目し、その中の 876 個のエネルギー点で散乱計算を行った。ここで E_{tot} は孤立 D^+ 原子と H_2 二原子分子のポテンシャル底を原点とした三原子系のエネルギーである。ポテンシャルの底の代わりに $\text{D}^+ + \text{H}_2$ 解離極限を原点とした値で表現したければ、以降の E_{tot} から H_2 分子の零点振動エネルギー 0.270eV を引けばよい。この系で生じる反応を、電子的非断熱遷移を伴う反応を RCT、電子的非断熱遷移を起こしているが原子の組み替えを伴わない反応を NRCT、電子的には断熱な遷移である反応を RNCT と呼ぶことにする。文字 “R” は反応 (原子の組み替え) を示し、“CT” は電子移動を示し、それらの前につく “N” は否定を表している。ただし電子的非断熱遷移については、反応過程での電子的非断熱遷移を表しているのではなく、反応前後の電子状態面が異なる場合を表している。原子核の違いから、それぞれには2通りの組み合わせがあり、数

字 1,2 で区別すると、反応は次の 6 つに分類される:



詳細釣り合いの原理から、この系で起こる独立な反応は上の 6 つで全てである。しかし便宜上、その逆反応を示す場合があるので、その場合は末尾に “r” を加えて示す。例えば “NRCT1r” は、 $\text{H} + \text{DH}^+ \rightarrow \text{H}^+ + \text{DH}$ 反応を表す。なお本研究では、反応を伴わない弾性や非弾性衝突過程 (NRNCT) は言及しない。

この反応系およびその同位体の量子力学は、今までに Markovic と Billing [4]、高柳 [2]、Last ら [5] によって研究されている。Markovic と Billing は時間依存の波束計算により、 DH_2^+ ($J = 0$: J は系全体の角運動量) の計算を行った。しかし彼らは電子的断熱基底状態面にある深い井戸 ($\sim 4 \text{ eV}$) のために、十分に収束した値を得られなかった。高柳は、Tully と Preston 型の DIM ポテンシャル面上で、超球座標法による厳密な量子力学計算を行い、TFS 法を使った準古典軌跡計算が与える累積反応確率 ($J = 0$) との比較を行った。Last らは、負純虚数吸収ポテンシャル法と CS 近似を使って、 $\text{H} + \text{H}_2^+ \rightarrow \text{H}_2 + \text{H}^+$ 反応の全反応確率関数と断面積を、いくつかの衝突エネルギーについて計算した。市原らは、彼らが開発した *ab initio* ポテンシャル面上で、TSH 計算を DH_2^+ 系と D_2H^+ 系について行い、反応断面積の実験値をよく再現した。なお市原らの研究は、本研究よりもずっと高い衝突エネルギーを取り扱っており、本研究や Markovic ら、高柳、Last らの研究とは趣を異にする。

4.1 ポテンシャルエネルギー曲面と系の特徴

動力学計算に先立ち、市原と横山によって最近発表された高精度 *ab initio* 計算の結果 [3] を解析関数にフィッティングし、新しいポテンシャル面の開発を行った。フィッティングする解析関数の関数形は、文献 10 にある半経験的 3×3 DIM ポテンシャル行列に 3 体補正項を加えたものを利用した。文献 10 では、本研究で扱うエネルギー領域よりも高いエネルギー領域を対象としている。そのため文献 10 の関数形はそのままに、補正項のパラメータを再度決め直すことにより、今回取り扱うエネルギー領域をより正確に表現した。新しいフィッティングパラメータは、表 4.1 にまとめた。この表を文献 10 の表 II と置き換えることで、本研究で用いたポテンシャル面となる。文献 10 では、二原子分子のポテンシャル面を Tully と Preston の最初のポテンシャル面から、より精度の高いものに置き換えている。本研究でも、この改良された二原子分子のポテンシャル面を用いた。したがって Tully と Preston のもとの DIM 面からは、三体補正項だけでなく漸近領域においてもポテンシャル面が異なっている。

フィッティングパラメータは、遺伝アルゴリズムと Powell 法を組み合わせで決定した [11]。まず市原と横山による最近の *ab initio* 計算データから、全エネルギーが 2.84 eV 以下の点を選び出した。これにより 734 点のデータから、電子的基底状態面については 577 点、電子的第 1 励起状態

面については 79 点のデータとした。つぎに三体補正項のパラメータを全て 0、すなわち三体補正項が無い文献 10 のポテンシャル面からスタートして、遺伝アルゴリズムによる最適化を行った。最適化の過程では、パラメータを遺伝子と見なし、パラメータに対するガウス型揺動を突然変異とした。*ab initio* 計算値とポテンシャル面が再現する値の標準偏差を最適化の指標とし、その逆数を適合パラメータとした。各個体は、適合パラメータに比例して子孫を残し、適合パラメータの小さいものから順に遺伝子プールから間引いた。ガウス型揺動は、最適化開始直後には大きな幅を持たせ、最適化が進むにつれて徐々に幅を狭めていった。遺伝アルゴリズムによる改良がほとんど進まなくなった時点で、もっとも適合パラメータの大きな個体を初期値として、Powell 法による最適化を行い、最終的なパラメータを得た。遺伝アルゴリズムは極小値にトラップされにくいいため、この組み合わせによってフィッティングによる誤差を、極小値ではなく最小値に出来たと思われる。最適化の結果、先に選んだ *ab initio* データ点での標準偏差が、Tully と Preston 型が 0.351 eV、文献 10 が 0.158 eV であるのに対し、本研究では 0.010 eV まで小さくすることが出来た。このポテンシャル面を KBNN 面と呼ぶことにする。

KBNN 面は、補正項を除くと 3×3 DIM 行列に基づいている。DIM 法は、系全体の波動関数をスピン対称性を考慮しつつ、二原子分子の波動関数で展開し、二原子分子の波動関数間の相互作用を無視する手法である。得られるポテンシャル行列の各要素は、二原子分子のポテンシャル曲線からなっており、十分に滑らかで透熱性を仮定して構わない。本研究では、この 3×3 行列をそのまま結合した Schrödinger 方程式に適用することで、電子的非断熱遷移を含んだ動力学計算を行った。しかし実際には断熱表現になおした場合、最もエネルギーの高いポテンシャル面は、本研究で扱うエネルギー領域よりもずっと高いエネルギーを持っており、反応に寄与しない。以後、最もエネルギーの低い電子的断熱面を「下の面」と呼び、二番目のポテンシャル面を「上の面」と表現する。

KBNN 面は、次の点で従来の DIM 面や文献 10 のポテンシャル面と異なっている。KBNN 面では、下の面に見られる結合が従来の DIM 面に比べて若干浅くなっている。これは従来の DIM 面が、基底として用いる二原子分子の電子軌道の相互作用や、そこから生じる反発を無視したためと理解される。また KBNN 面は、DIM 面に比べて基底面での結合が長距離まで及んでいない。これはおそらく *ab initio* 計算に用いるガウス型基底が長距離では適切な振る舞いをしないことに起因している。なおフィッティング精度が向上したため、文献 10 にある $\rho \simeq 8 a_0$ (ρ : 超球半径) 付近でのポテンシャル障壁が、KBNN 面では消失している。このポテンシャル障壁は、フィッティングの副作用に起因するものであり、低いエネルギーでの反応を扱う本研究では不相当であった。

図 4.1 に、DH, DH⁺, H₂, H₂⁺ 二原子分子のポテンシャル曲線とその交差点、振動準位を示す。図から H₂ ($v = 4$), DH ($v = 5$), H₂⁺ ($v = 0$), DH⁺ ($v = 1$) が、それぞれ最も交差点に近い振動準位であることが解る。この交差点は、三次元形ポテンシャル面にある二次元非交差シームへと繋がっている。よく知られているように、共線形配置でのシーム線はほぼ Jacobi 座標の並進座標方向に平行であり、共線形配置以外でもその角度依存性は小さい [3, 8, 10]。図 4.2 には、それら 4 つの二原子分子の振動回転準位を示した。ただしエネルギーは孤立原子のエネルギー準位も含めて定義されている。

4.2 動力学計算

動力学計算は、本研究で開発した超球座標法に基づいて行った。ただし簡単のため計算は $J = 0$ に限定し、二つの水素 H の交換に対して対称な波動関数のみを計算した。複数の電子状態を、透熱ポテンシャル行列の形で扱うため、以下の結合した Schrödinger 方程式を取り扱った。

$$T \begin{pmatrix} \phi_1 \\ \phi_2 \\ \phi_3 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} V_{11} & V_{12} & V_{13} \\ V_{21} & V_{22} & V_{23} \\ V_{31} & V_{32} & V_{33} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \phi_1 \\ \phi_2 \\ \phi_3 \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} \phi_1 \\ \phi_2 \\ \phi_3 \end{pmatrix} \quad (4.2)$$

上式の V は先に作成した透熱ポテンシャル行列である。 ϕ_n は全波動関数の核運動部分の、 n -番目の透熱電子状態をもつ成分を表している。

散乱計算は、 $\rho = 1.0 \sim 22.2$ a.u. の範囲について行った。 $\rho = 1.0 \sim 3.5$ a.u. の領域を 12 等分割してセクタとし、セクタ境界で原始基底を用意した。この領域では、基底関数を全て超球楕円座標で計算した。原始基底を η 方向の運動、 ξ 方向の運動とも 80 個の DVR 基底で表現した。一応 LHL 系であるので、先に ξ -固定の η -運動を 40 個解き、これで SDT 展開を利用した。原始基底の数は 600 個で、基底関数は ρ が最も近い原始基底の線形結合で表現された。 $\rho = 3.5 \sim 6.0$ a.u. の領域は 9 分割され、ここでの基底関数も $\rho = 1.0 \sim 3.5$ a.u. の領域と全く同様に計算された。 $\rho = 6.0 \sim 22.2$ a.u. の領域も等分割されたが、2 番目から 6 番目のセクタ境界での原始基底の計算には、120 個の DVR 基底を ξ, η 両方の運動に利用した。残りのセクタ境界では、Delves 座標を利用した。 χ -方向に使った DVR 基底は 200 個、 θ -方向に使った DVR 基底は 50 個で、SDT 展開の際には 20 個の θ -固定の χ -関数を利用した。DH アレンジメントでは 400 個、 H_2 アレンジメントでは 200 個の基底関数が作成された。

どの領域でも、基底関数の収束チェックは DVR 基底の数を変化させることで入念に行われ、基底関数の断熱ポテンシャルエネルギーにおよそ 4 桁の精度を確保した。計算された基底関数のうちエネルギーの低いものから 400 個を選んで R 行列伝播による散乱計算を行った。 ρ 方向の運動は、最初のセクタでは 6 個の Jacobi 多項式 $P_n^{(2,0)}$ 、残りのセクタでは 6 つの Legendre 多項式 P_n を用いて表現した。 $E_{tot} = 0.39 \sim 2.03$ eV の領域では、等分割した 375 点のエネルギー準位について計算を行い、 $E_{tot} = 2.03 \sim 2.57$ eV では等分割した 501 点について計算した。

4.3 結果と考察

4.3.1 累積遷移確率

この節では、電子移動反応も含む化学種間の遷移について、始状態と終状態の振動回転準位を全て累積したものを、累積遷移確率と呼ぶことにする。あえて反応確率という言い方を避けたのは、電子移動反応は原子・二原子分子の組み合わせが変化せず、狭義の化学反応とは捉えられないからである。累積遷移確率を p_{if} で書くと、

$$p_{if} = \sum_{v_i, j_i} \sum_{v_f, j_f} p(v_i j_i \rightarrow v_f j_f) \quad (4.3)$$

と定義される。上式で、 $p(v_i j_i \rightarrow v_f j_f)$ は計算により得られる全ての量子状態を区別した遷移確率である。この累積遷移確率に対する統計解析は、全ての開チャンネルに等重量を仮定することにより計算される：

$$p_{if}^{st} = \sum_{v_i, j_i} \sum_{v_f, j_f} \frac{1}{N_{tot}} = \frac{N_i N_f}{N_{tot}}. \quad (4.4)$$

いずれの式でも、与えられたエネルギーのもとで、 (v_i, j_i) は可能な全ての始状態の振動回転準位、 (v_f, j_f) は可能な全ての終状態の振動回転準位について和をとる。その状態数をそれぞれ N_i, N_f と書いた。 N_{tot} は今注目している化学種 i, j 以外も含めた、そのエネルギーでの全オープンチャンネル数である。式 4.1 にある独立な 6 つの過程について、累積遷移確率およびその統計解析を図 4.6, 図 4.7 に示した。

図 4.6 を見ると、 $E_{tot} \lesssim 2.1 \text{ eV}$ の領域では、統計による見積もりと実際の計算結果が、RNCT1 の場合よい一致をしめしている。これは、この領域での反応が下の面だけを通じて起こる為である。系が下の面を通過すると、そこでの長距離におよぶ引力性相互作用と深いポテンシャル井戸の為に反応中間体が生成され、その為に反応物の分布が統計的になると考えられる。この特徴は、他の深い井戸をもつ挿入型反応にも広く見られる。長寿命中間体の生成は、反応確率に共鳴ピークとなって現れる。今回の結果では、激しく重なり合った共鳴が起こっており、累積反応確率の図 4.6 にも細かなギザギザな構造となって残っている。

$E_{tot} \gtrsim 2.1 \text{ eV}$ では、電子的非断熱遷移、すなわち電荷移動がポテンシャルの交差シーム近くで起きるため、計算結果は統計的振る舞いからずれている。RNCT1 については依然として統計がよい見積もりを与えているが、これは偶然によるものであろう。より深いポテンシャル井戸をもつ DIM 面での計算結果をみると、このエネルギー領域でもやはり統計からずれている。6 つの累積遷移確率をその統計解析と比べると、RNCT1 がもっとも起こりやすい過程であり、RNCT2 がもっとも起こりにくい過程となっている。これは RNCT2 の場合、非断熱遷移が二度、すなわち反応物近くの交差シームでの一度に加え、生成物近くの交差シームでもう一度起こる必要があるためと理解される。上の面から上の面への組み替えであっても、上の面では非常に高いポテンシャル障壁があるため、原子の組み替えが起きるためには、必ず下の面を通過する必要がある。興味深いことに、NRCT2 は統計よりも大きい、NRCT1 は統計よりも小さい。これには恐らく、NRCT2 と RCT2 の場合は偶数の回転量子数 ($j = 0, 2, \dots$) をもつ H_2 や H_2^+ のみが反応に参与していること、NRCT1 の場合は電子移動だけでなく D 原子移動が含まれていることが関係しているであろう。これらは、二つの H の交換について対称な状態のみを計算したために生じている。

4.3.2 電子的断熱反応

ここでは始状態の振動回転励起が反応に与える影響を議論する。始状態の振動回転準位を指定した累積遷移確率 p_{v_i, j_i} を以下で定義する：

$$p_{v_i, j_i} = \sum_{v_i, j_i} p(v_i, j_i \rightarrow v_f j_f). \quad (4.5)$$

始状態の振動準位のみ指定した場合には、回転の量子数について累積がなされるものとする。

RNCT1, NRCT1, RCT1 のそれぞれについて、 $v_i = 0$ と $v_i = 3$ の場合の、 p_{v_i} の統計からのずれを図 4.8 と図 4.9 に示した。これを見ると $N_{tot} \gtrsim 100$ つまり $E_{tot} \gtrsim 2.1$ eV の非断熱遷移が起こる領域で、統計からの大きなずれが見られる。このずれは、初期振動励起が交差シームのエネルギー準位以下では、すなわち H_2 分子では $v_i < 4$ 、DH 分子では $v_i < 5$ の領域では、大きな v_i になるにつれ減少する傾向を示している。これは振動が系の運動を複雑なものに変化させ、そのため統計性が高くなるためと理解される。図 4.10 に RNCT1 の累積遷移確率 p_{v_i} を、その初期振動依存性が解るように $v_i = 0, 2, 4, 5$ について、対応する統計解析値とともに示しておいた。低い振動の量子数ほど、累積反応確率が大きくなっているのは、単に低い振動状態ほど同じエネルギーでは許される回転の量子状態が多いためである。この図から、振動を励起していくと $v_i = 4$ までは統計に近づく方向に変化していくが、 $v_i = 5$ の場合は反応確率が統計解析よりも小さく、再び統計からずれ始めている。これは $v_i = 5$ に達すると、電子的断熱反応が起こる以前に、始状態の二原子分子が非断熱遷移を引き起こすためである。

図 4.11 では、回転の基底状態 $j_i = 0$ の場合の、初期振動依存性を RNCT1r についてプロットした。このグラフでは始状態についての累積は行われておらず、それぞれのプロットが近い値をもつほど統計性が高い。 $v_i \leq 3$ の場合には、振動依存性がほとんど現れていない。 $v_i = 4$ の場合は、他よりもずっと遷移確率が小さくなっている。やはりこれも反応が起こる以前に、非断熱遷移が頻繁に起こるためと理解される。同じ振る舞いは RNCT1 でも $v_i = 5$ の場合に見られる。初期回転量子数を指定しても、初期回転量子数について累積した場合と大きな傾向の変化は見られず、RNCT1 と RNCT1r に対する初期回転励起の影響は小さい。

4.3.3 電子的非断熱遷移

まず反応を伴わない二つの過程 NRCT1 と NRCT2 を取り上げる。図 4.12 と図 4.13 に、 $j_i = 0$ の時の初期振動依存性を示した。NRCT1 では $v_i = 5$ 、NRCT2 では $v_i = 4$ に選択的に大きな遷移確率が現れている。これも DH 分子の振動回転準位 ($v = 5, j = 0$) と H_2 分子の振動回転準位 ($v = 4, j = 0$) が、それぞれに二原子分子の振動準位 ($v, j = 0$) の中で、交差シームに最も近いエネルギー準位をもっていることから理解できる。しかし電子的断熱反応の場合と異なり、回転励起も反応性に影響を及ぼす。図 4.14 に始状態 $(v_i, j_i) = (0, 8), (4, 8), (5, 0)$ の NRCT1 の遷移確率を示した。 $(v_i = 4, j_i = 8)$ の反応確率は、 $(v_i = 5, j_i = 0)$ のものを上回る結果となっている。このため図 4.12 からの予想に反し、 $v_i = 4$ かつ回転について累積した反応確率 $p_{v_i=4}$ は、同じ累積を行った $p_{v_i=5}$ よりも大きな値を与えている。その一方で、回転励起の効果は NRCT2 に見られない。これは $v_i = 3$ と $v_i = 4$ の準位がやや広く、 $v_i = 3$ の準位がやや交差シームから遠のいているのが原因と推測される。

図 4.15 に、DH($v_i = j_i = 0$) が NRCT1 を起こした場合の振動分布を示した。終状態の振動状態分布に反転が見られる。これも生成する DH^+ 分子が $v = 1$ の時に最も交差シームに近いエネルギー準位を持つためと思われる。ただし NRCT1 には、電荷移動だけではなく D 移動も含まれていることに注意しなくてはならない。図 4.16, 4.17 に、NRCT2r の場合の振動励起効果および生成する H_2 の振動分布を示した。図 (a) は $v_i = j_i = 0 \rightarrow (v_f, \sum_{j_f})$ のプロットであり、図 (b) は振動を励起した $(v_i = 1, j_i = 0) \rightarrow (v_f, \sum_{j_f})$ のプロットである。 $v_i = 0$ の場合には、 $v_f = 4$ が

他の振動状態よりも選択的に大きい。 $v_i = 1$ の場合には、このような選択性が見られない。また遷移確率全体が $v_i = 0$ の場合、 $v_i = 1$ よりも大きくなっている。この傾向は、入射時と反射時におこる非断熱遷移を考えると理解できる。 $v_i = 0$ では、入射の段階では下の面への非断熱遷移が起こらず、系はあまり下の面へ遷移しない。系はその後、上の面の反発性ポテンシャル障壁のため、同じ化学種 $D + H_2^+$ に留まりつつ、逆方向に押し戻される。押し戻されるときに振動準位が励起され、こうやって励起された H_2 は、D 原子から解離する際に交差シームを通じた電子的非断熱遷移を起こし、 $H_2 + D^+$ へと電荷移動する。 $v_i = 1$ の場合には、入射してくる段階で上の面から下の面への非断熱遷移が起こり、引き続き下の面で反応が起こるため、結果として H_2 への電荷移動は、反応を起こしにくい $v_i = 0$ よりも相対的に少なくなる。NRCT1r の場合も同様に、 $v_f = 5$ への似たような選択的励起が $v_i = 0$ の時に見られ、 $v_i = 1$ の場合は v_f に際だったピークは見られない。しかし NRCT1r では、 $v_i = 0$ も $v_i = 1$ もほぼ同程度の遷移確率を持っている。これもおそらく、NRCT1r には電子移動のみでなく、D 原子移動が含まれている為であろう。

次に反応を含む場合について取り上げる。図 4.18 と図 4.19 は、RCT1 と RCT2 のそれぞれについて、始状態 $v_i = j_i = 0$ の場合の、終状態の振動分布 v_f をプロットしたものである。どちらの場合も、まず反応が起こり、その後に非断熱遷移が起こる。図 4.19 では、明らかな振動反転が見られる。しかし同様の振動反転は図 4.20 では見られない。これは反応後に起こる電子移動が、RCT2 の場合 $DH(v = 5) \rightarrow DH^+(v = 1)$ で、RCT1 の場合 $H_2(v = 4) \rightarrow H_2^+(v = 0)$ の振動準位間で強く起こるためである。図 4.20 と図 4.21 に RCT1 と RCT2 の初期振動依存性を示す。図 4.20 では $v_i \leq 4$ にほとんど初期振動依存性が見られない。これは図 4.11 で見た、ほぼ均等な v_f 分布に符合している。図 4.21 での $v_i \leq 3$ も同じ傾向を示している。 $v_i = 4$ のみ他より低い遷移確率になっているが、これも反応物のアレジメントで電子的非断熱遷移が起こるためと思われる。

図 4.22, 4.23 と図 4.24, 4.25 は、RCT1r と RCT2r の初期振動依存性および終状態振動分布を示したものである。図 4.22, 4.23 は、 $v_f = 5$ が少ないことを除くと、ほぼ均等な v_f 分布を示している。図 4.24, 4.25 でも $v_f = 4$ が $v_f = 0$ や $v_f = 2$ よりも小さくなっている。これは、高い振動準位に生成すると、系が容易に電子的非断熱遷移を起こして分子イオンへと電子移動を起こすためと考えられる。どちらの場合も、初期振動の励起は遷移確率を引き上げる。これは反応を起こすのに必要な下の面への遷移が、上の面のもつポテンシャル障壁に系が反発される前におこる必要があり、この遷移が振動励起によって促進される為である。

最後に RNCT2 と RNCT2r について触れておく。これらの過程では、非断熱遷移が二度必要になる。反応物のもつ交差シームを通じてまず系が下の面へと遷移し、下の面で原子の組み替え反応を起こしたのち、更に生成物の交差シームによって分子イオンへと電荷移動しなくてはならない。そのため、この過程の遷移確率は、他の過程に比べてかなり小さい。図 4.26, 4.27 を見ると、これらの遷移の v_f 分布には、図 4.18 と図 4.19 と同じ傾向が見られる。また初期振動状態を $v_i = 0$ から $v_i = 1$ へ励起することで遷移確率が約 2 倍に上昇している。これは振動励起が、最初に必要となる下の面への遷移を促進するためと理解され、図 4.22, 4.23 や図 4.24, 4.25 で示した結果と同じである。また、これは図 4.16, 4.17 での電荷移動の抑制とも一致する。

4.3.4 DIM面との比較

最後に今回導入した KBNN 面と、一般的に用いられている DIM 面の動力学計算の結果を比べておく。KBNN 面は DIM 面よりも、上の面と下の面の間隔がやや大きい。このため、電子的非断熱遷移は KBNN 面よりも DIM 面でより多く起こる。累積反応確率を図 4.28 に示した。始状態や終状態を細かく分解していけば、更に差異が見いだされるが、ここではこれ以上、深入りしない。

4.4 Zhu-Nakamura 理論に基づく古典軌道法の取り扱い

以上の結果は、Zhu-Nakamura 理論を利用した TSH 法 (Trajectory surface hopping 法) の有効性の検証に用いられた。この古典軌道計算は、擬交差点が全エネルギーよりも高く、古典的には遷移が起こらない場合の非断熱遷移も Zhu-Nakamura 公式によって扱っている。また H_2 分子や DH 分子の振動方向による遷移を考えるのではなく、運動の交差シームに対して垂直な成分を取り出して遷移の基準としている。更に TSH の前後で系全体の角運動量が保存するように工夫されている。その詳細は、文献に譲るとし、ここでは結果を図 4.29 に挙げておく。図をみると、TSH に Landau-Zener 理論よりも Zhu-Nakamura 理論を使った方が、遙かに本研究の厳密な計算結果をよく再現していることが解る。同様の比較は、今回の厳密計算では扱わなかった、更に初期振動の量子数が高い状態 $\text{H}_2(v=5)$ からの軌道計算でも行われた。この振動準位エネルギーは、ポテンシャルの交差シームより明らかに高いエネルギー準位をもち、共線形 DH_2^+ での研究では両者に際だった違いは無かった。それにも関わらず、3次元での DH_2^+ の場合は、両者に明らかな開きがある。これは高次元系に移ると、古典的には遷移が起こらない領域での非断熱遷移がより重要になることを示唆している。

表 4.1: KBNN 面で新たに用いたパラメータ

	h	g	u
c ₁	-2.03221	-0.51486	-3.14355
c ₂	1.46569	0.08741	1.39001
c ₃	1.66412	-0.12057	-0.11632
c ₄	0.27272	-0.02033	-0.28688
c ₅	0.06060	0.08057	-0.42105
c ₆	-2.25049	-0.37742	0.44070
c ₇	0.01945	0.05521	0.46790
c ₈	-0.05753	0.01096	0.05605
c ₉	-0.01288	-0.00318	-0.05596
c ₁₀	0.57271	0.00257	0.10729
c ₁₁	-0.07831	0.00774	0.16146
c ₁₂	0.50812	0.00916	-0.09256
c ₁₃	-0.07156	-0.02141	-0.15563
c ₁₄	0.98170	0.74157	0.79817

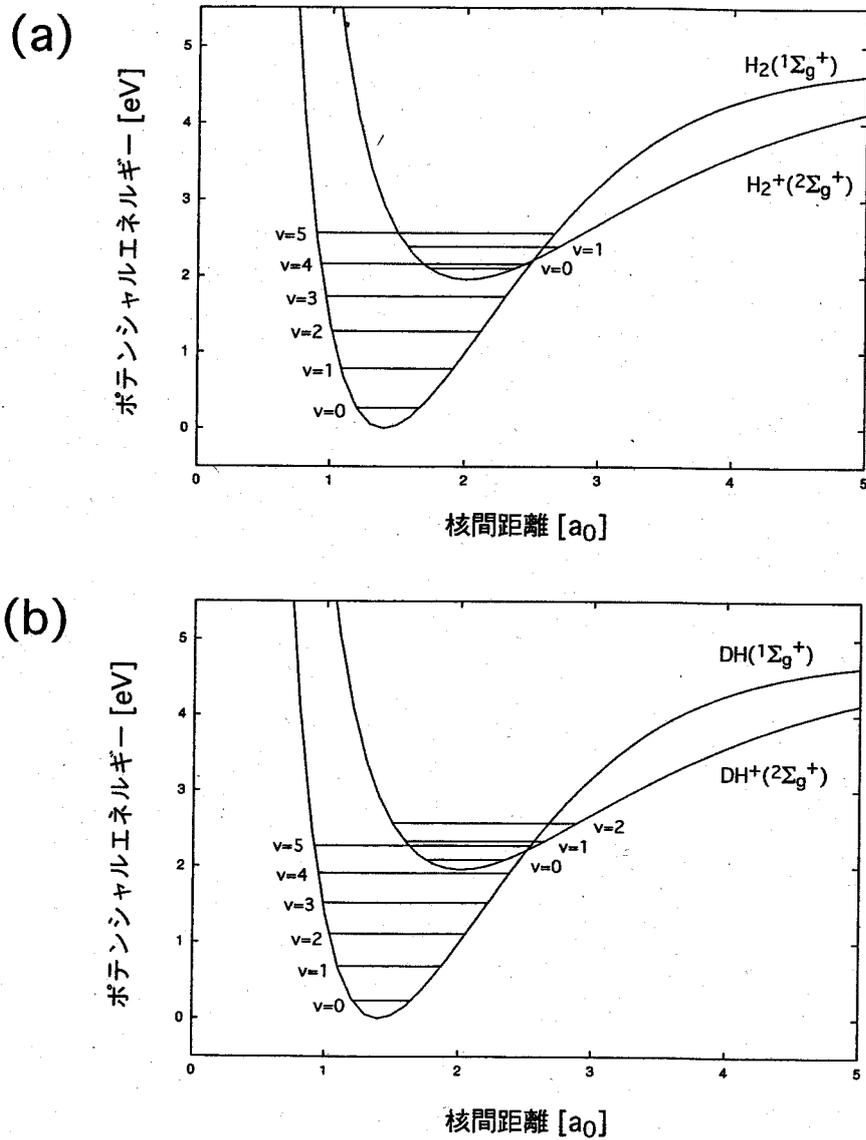


図 4.1: DH, DH^+, H_2, H_2^+ 二原子分子のポテンシャル曲線とエネルギー準位 $E(v, j=0)$.

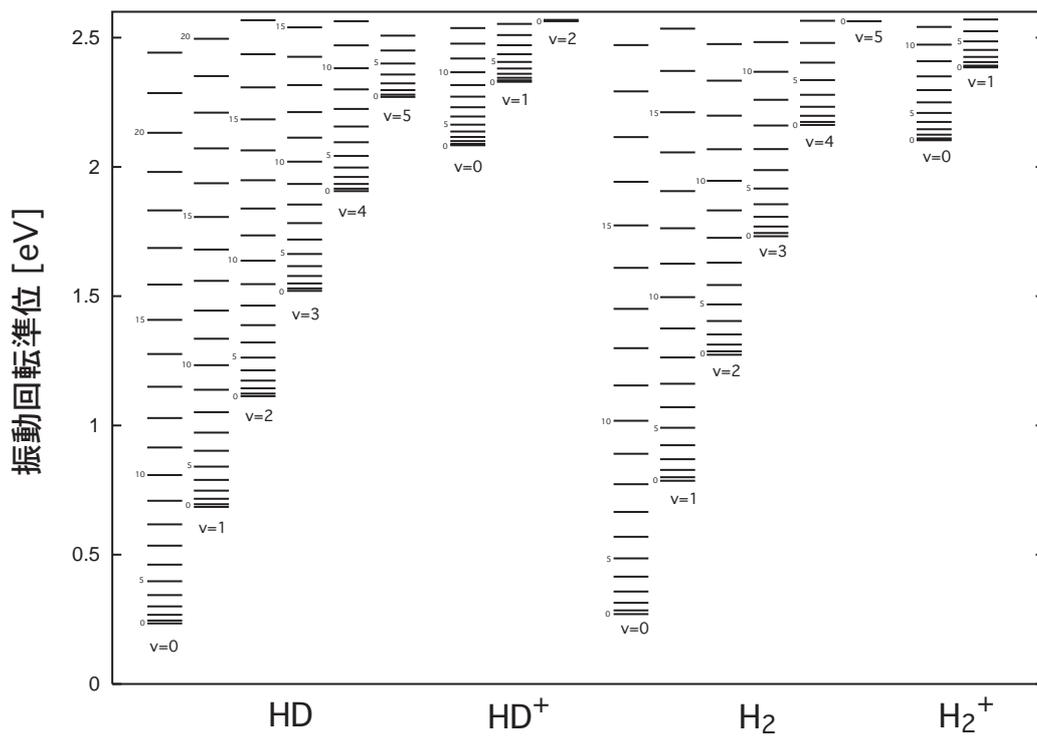


図 4.2: $\text{DH}, \text{DH}^+, \text{H}_2, \text{H}_2^+$ 系の振動回転準位. 今回の研究では、2つのH原子の交換に対して対称な波動関数を取り扱うため、 H_2 と H_2^+ については偶数の回転の量子数をもつ状態のみ散乱計算に現れる.

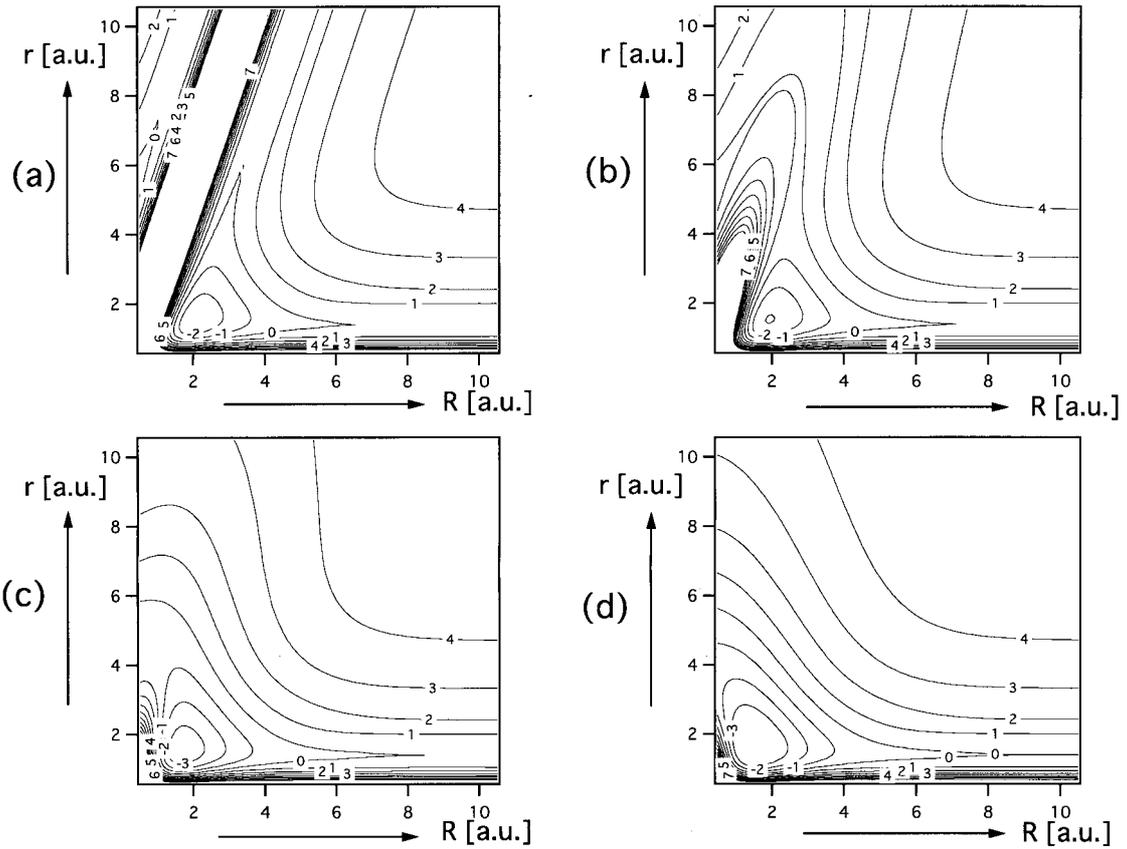


図 4.3: Jacobi 座標でみた電子的基底状態面の等高線図. ただしこの図では三つの核が等しい H_3^+ 系として作図し (a) $\theta = 0^\circ$ (b) $\theta = 30^\circ$ (c) $\theta = 60^\circ$ (d) $\theta = 90^\circ$. 図中の数字は eV 単位.

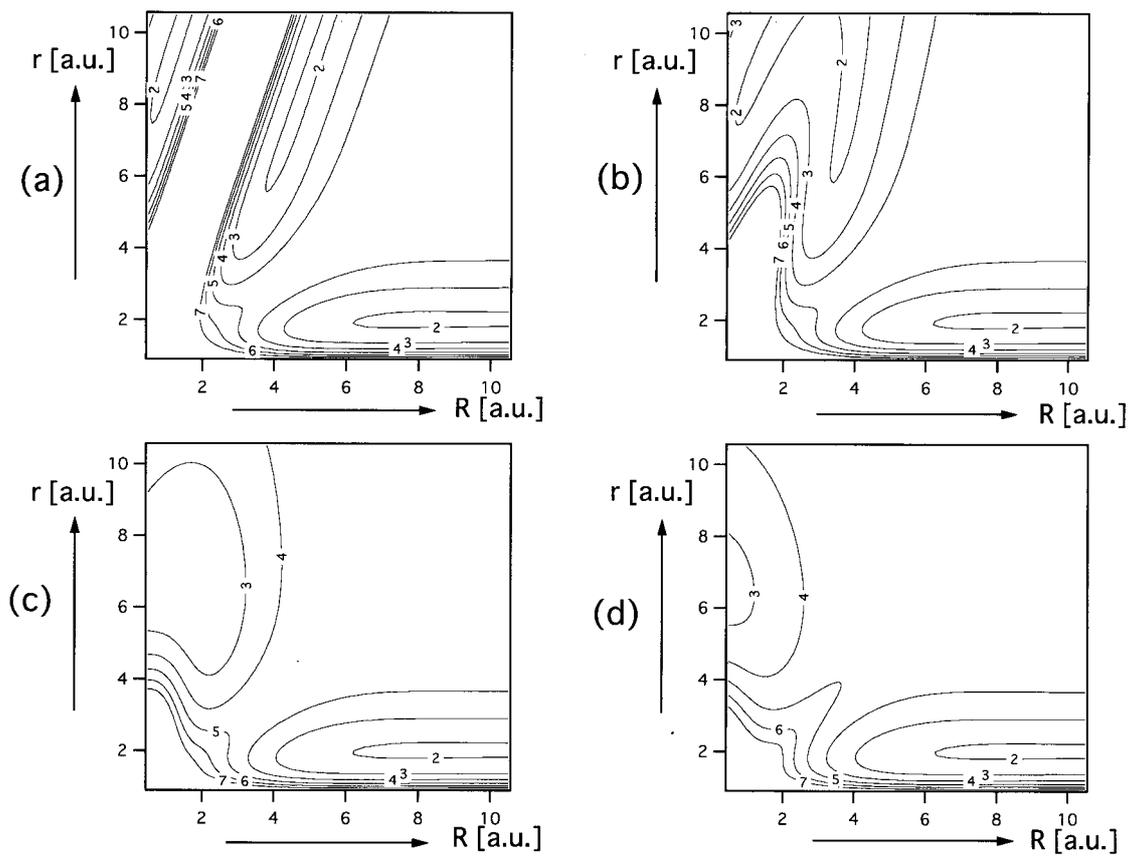


図 4.4: Jacobi 座標でみた電子的第 1 励起状態面の等高線図. 図 4.3 参照.

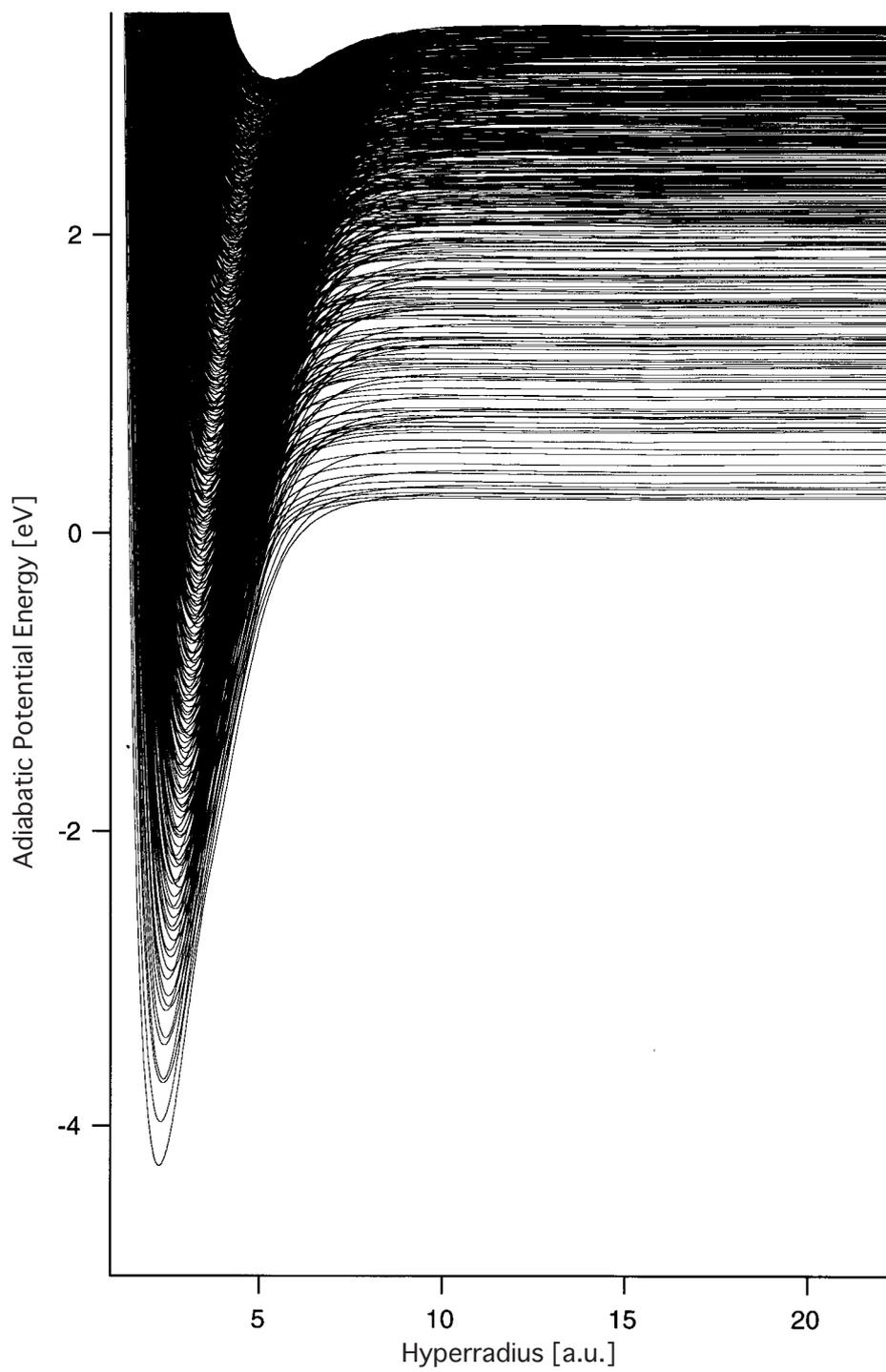


図 4.5: 超球半径についての断熱エネルギー曲線.

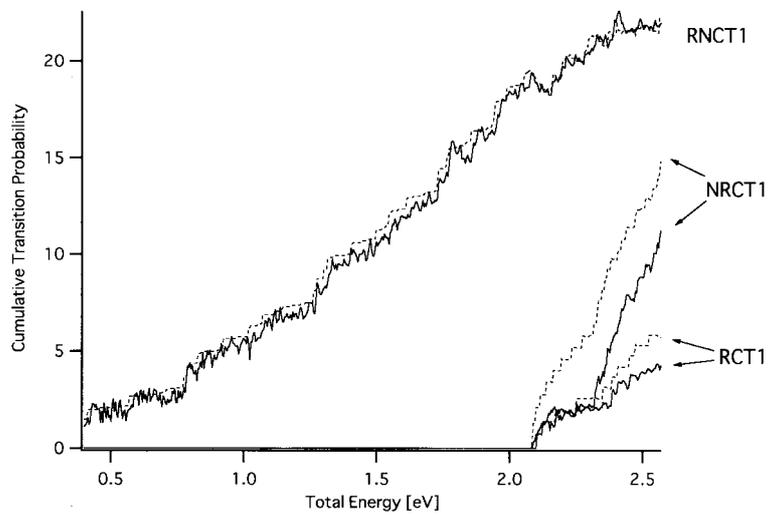


図 4.6: RNCT1, NRCT1, RCT1 の累積遷移確率.

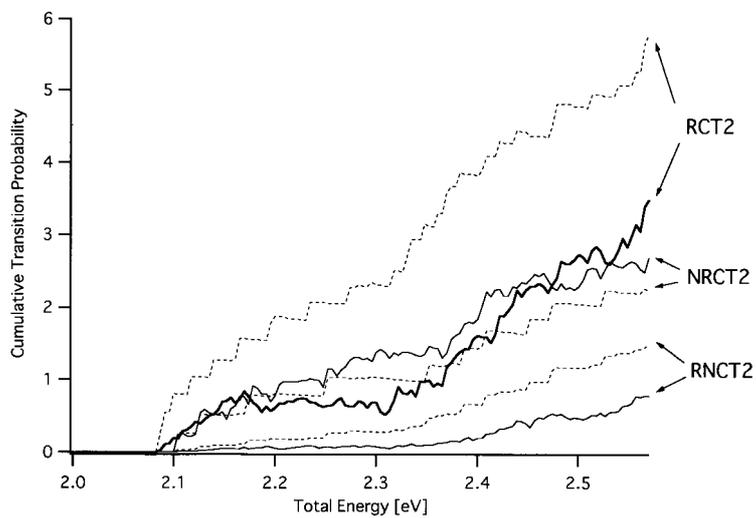


図 4.7: RCT2, NRCT2, RNCT2 の累積遷移確率.

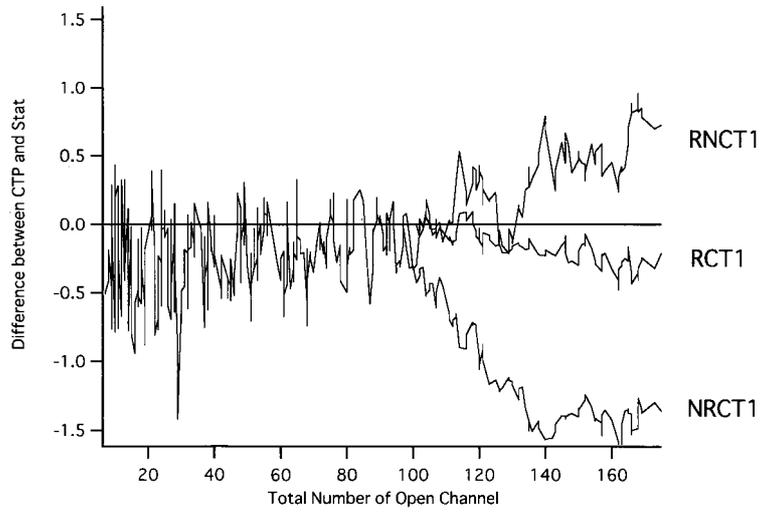


図 4.8: 初期振動量子数を $v_i = 0$ に指定した累積遷移確率 RNCT1, RCT1, NRCT1 の統計からのずれ. 横軸は全オープンチャンネル数.

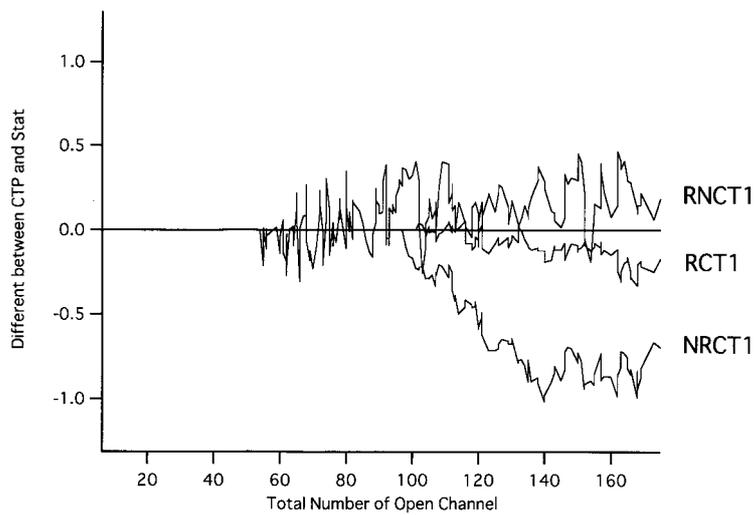


図 4.9: 初期振動量子数を $v_i = 3$ に指定した累積反応確率 RNCT1, RCT1, NRCT1 の統計からのずれ. 図 4.8 参照.

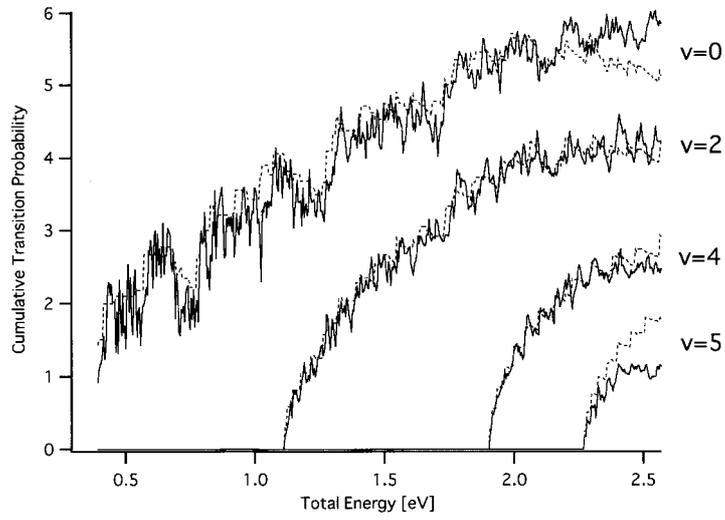


図 4.10: 累積遷移確率 RNCT1 の初期振動依存性.

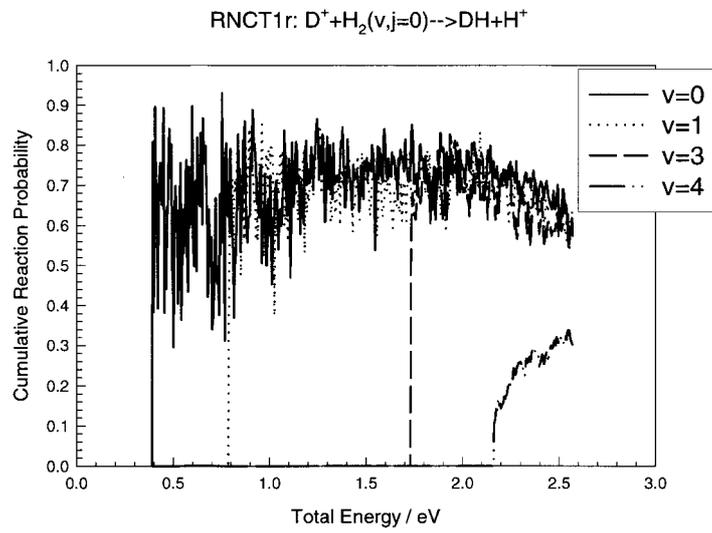


図 4.11: $H_2(v = 0, 1, 3, 4, j = 0)$ が始状態の RNCT1r 累積遷移確率.

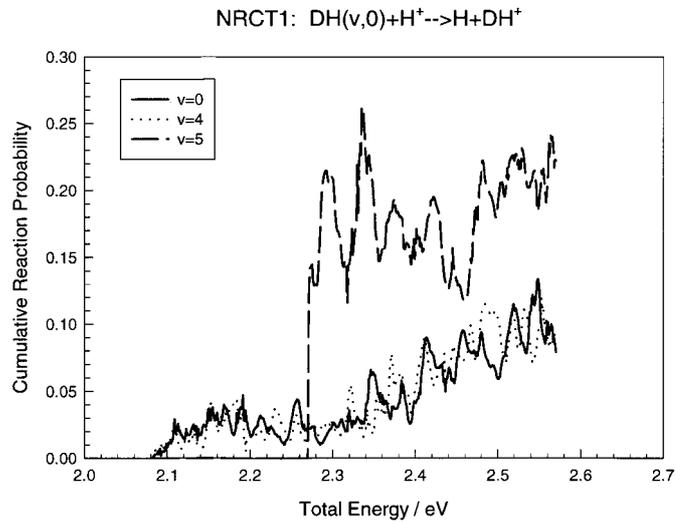


図 4.12: NRCT1 の場合. 図 4.11 参照.

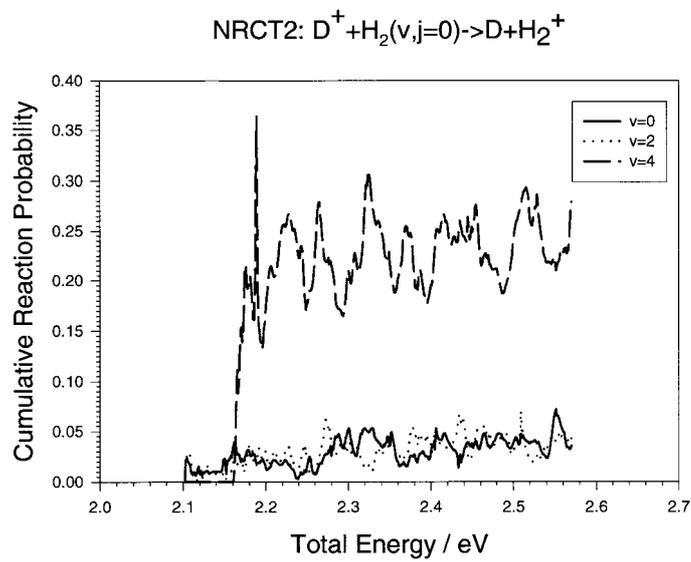


図 4.13: NRCT2 の場合. 図 4.11 参照.

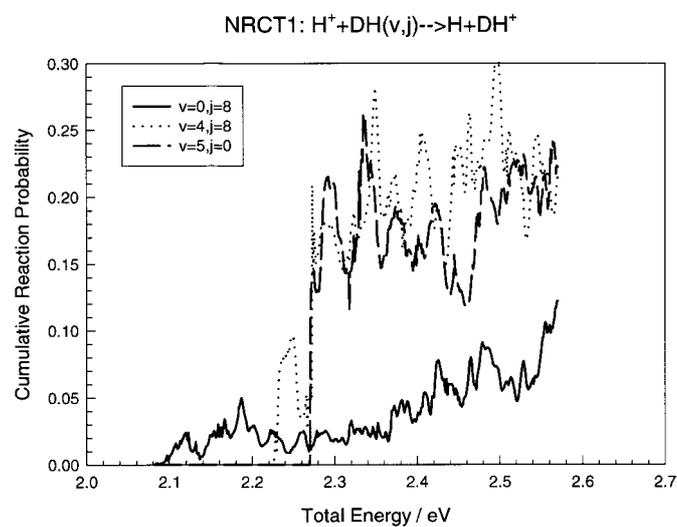


図 4.14: $DH(v, j) = (0, 8), (4, 8), (5, 0)$ が始状態の NRCT1 累積反応確率.

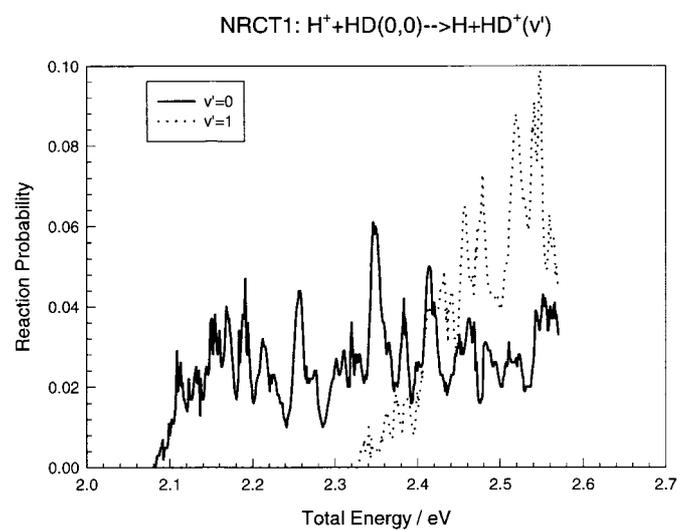


図 4.15: $DH(v = 0, j = 0)$ が始状態の NRCT1 の生成 HD^+ 振動分布.

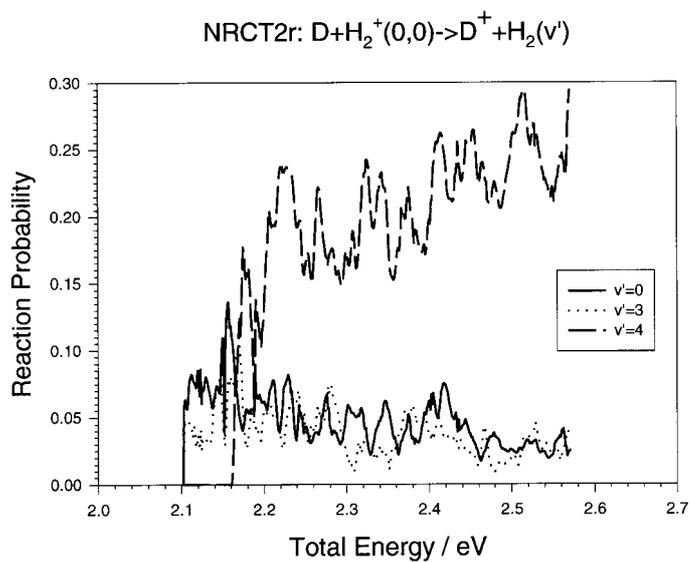


図 4.16: $H_2^+(v = 0, j = 0)$ が始状態の NRCT2r の生成 H_2 振動分布.

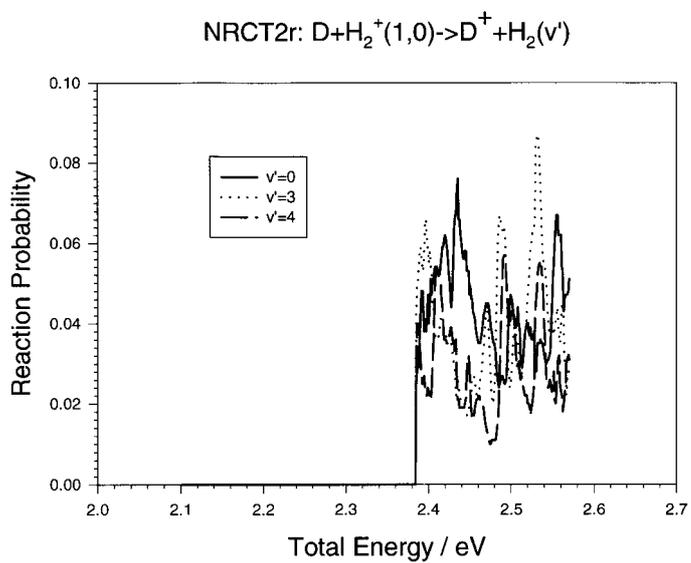


図 4.17: 始状態が $H_2^+(v = 1, j = 0)$ の場合. 図 4.16 参照.

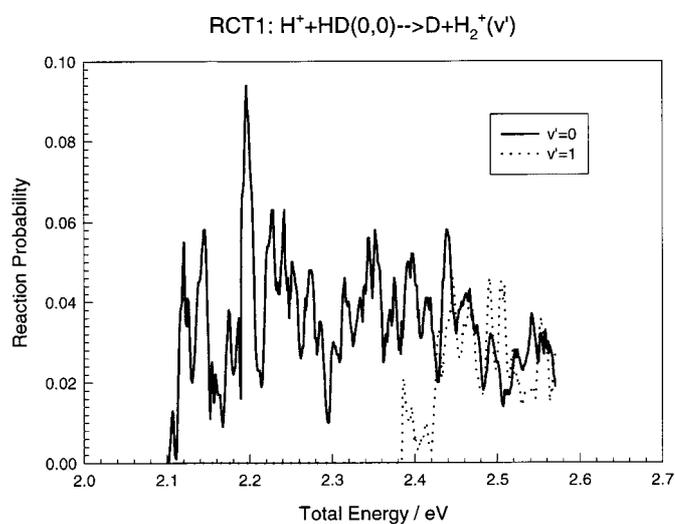


図 4.18: 始状態 $\text{DH}(v = 0, j = 0)$ の RCT1 の生成 H_2^+ 振動分布

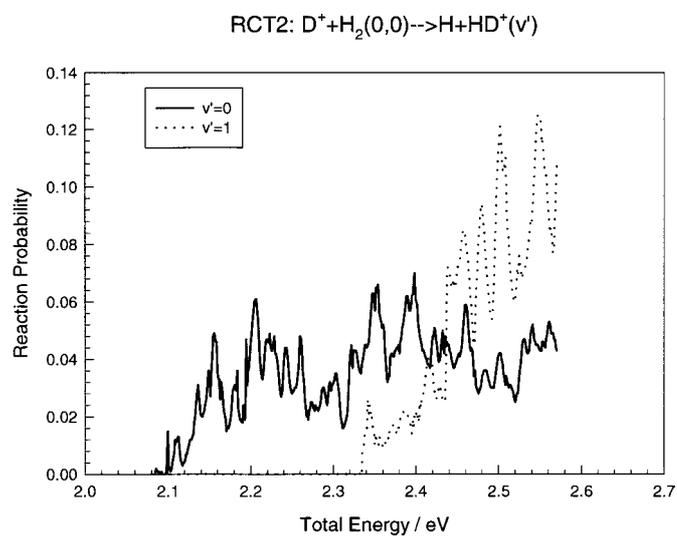


図 4.19: 始状態 $\text{H}_2(v = 0, j = 0)$ の RCT2 の生成 HD^+ 振動分布

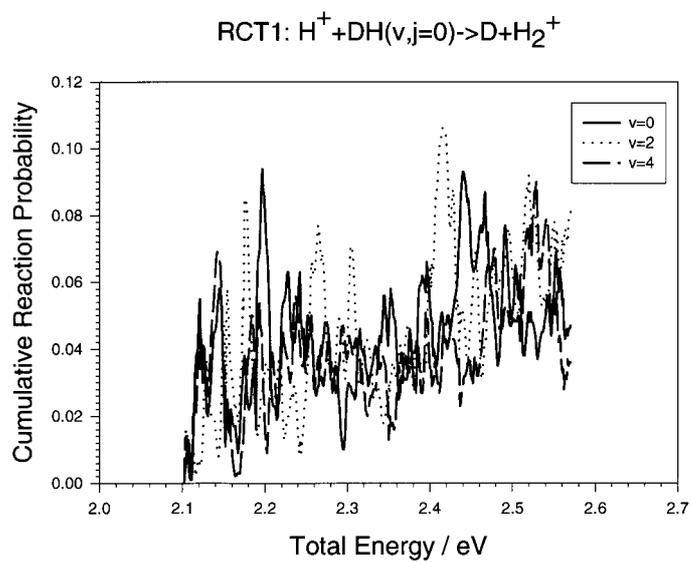


図 4.20: RCT1 の初期振動依存性.

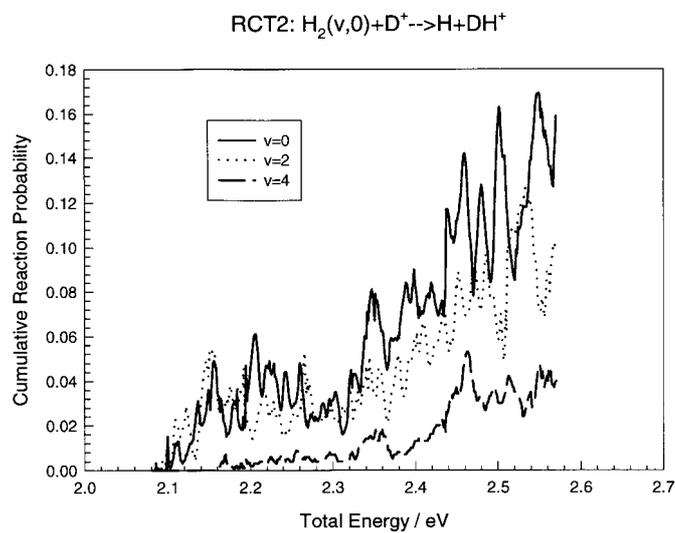


図 4.21: RCT2 の初期振動依存性

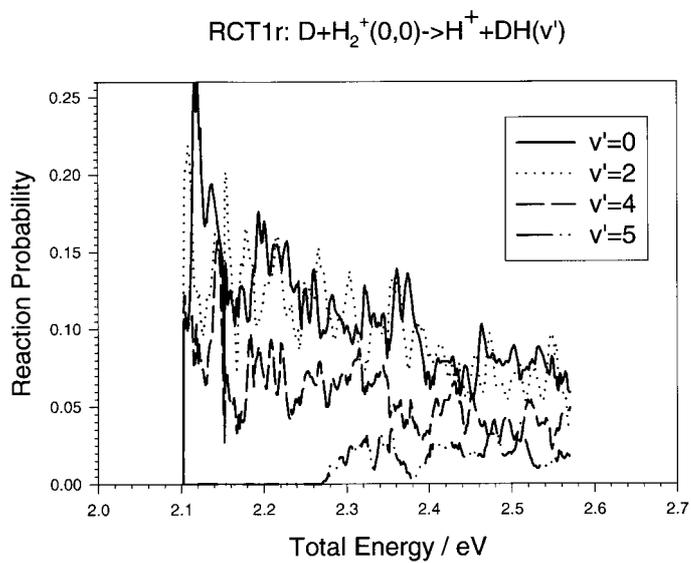


図 4.22: $H_2^+(v = 0, j = 0)$ の RCT1r の生成 DH 振動分布

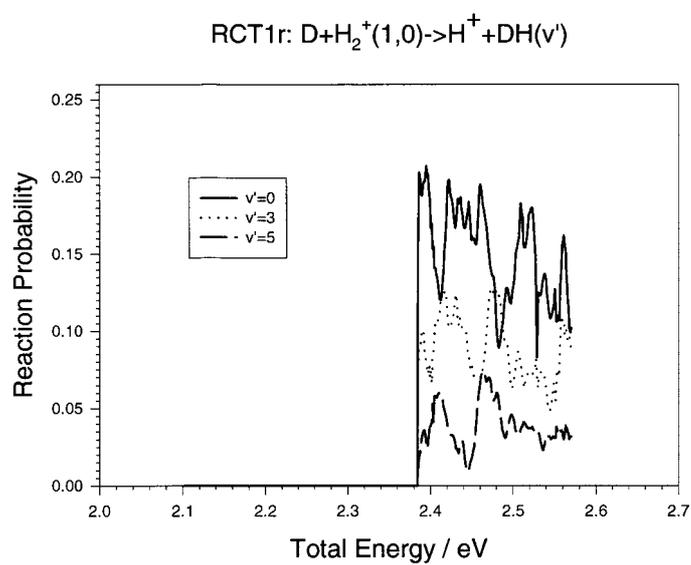


図 4.23: $H_2^+(v = 1, j = 0)$ の RCT1r の生成 DH 振動分布

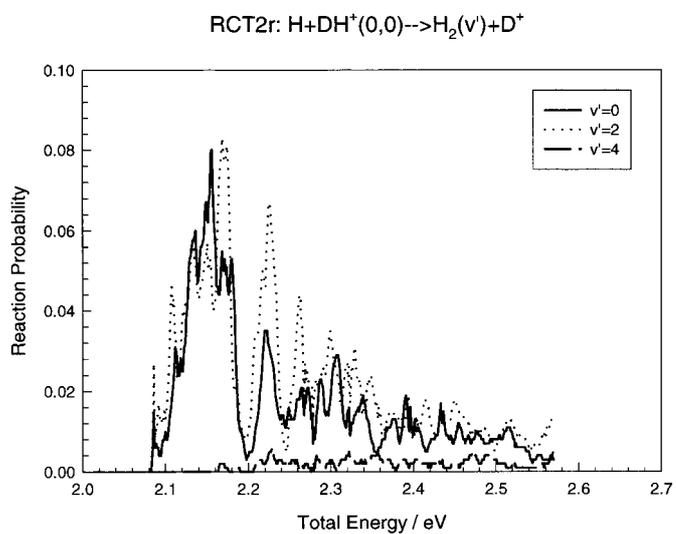


図 4.24: $\text{DH}^+(v = 0, j = 0)$ の RCT2r の生成 H_2 振動分布

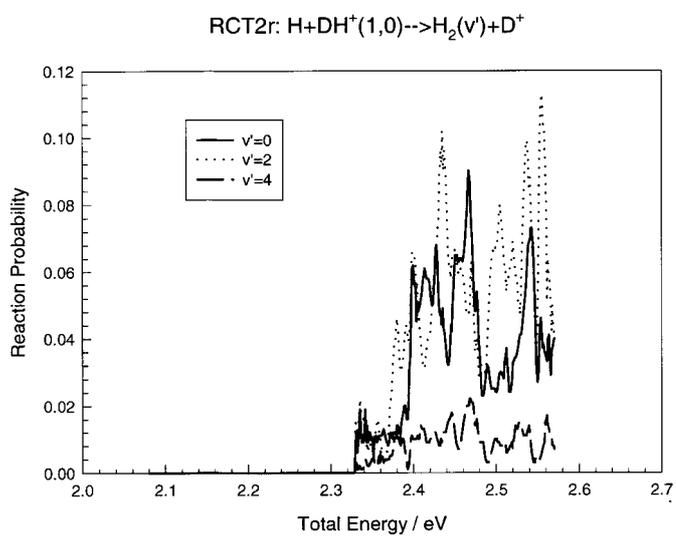


図 4.25: $\text{DH}^+(v = 0, j = 0)$ の RCT2r の生成 H_2 振動分布

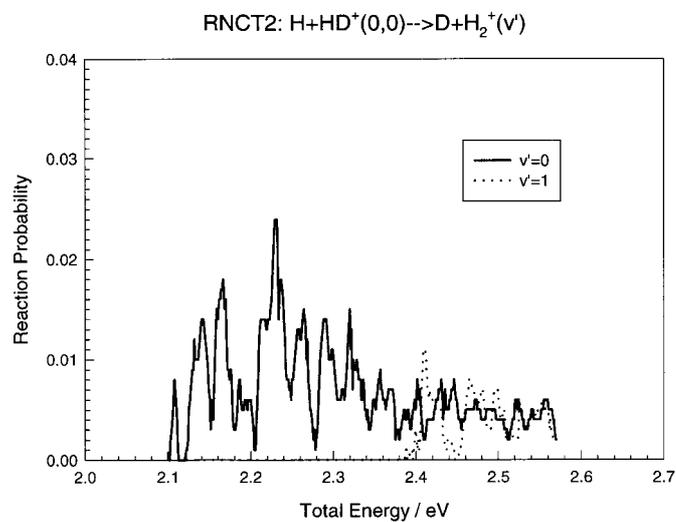


図 4.26: $\text{HD}^+(v = 0, j = 0)$ の RNCT2 の生成 H_2^+ 振動分布

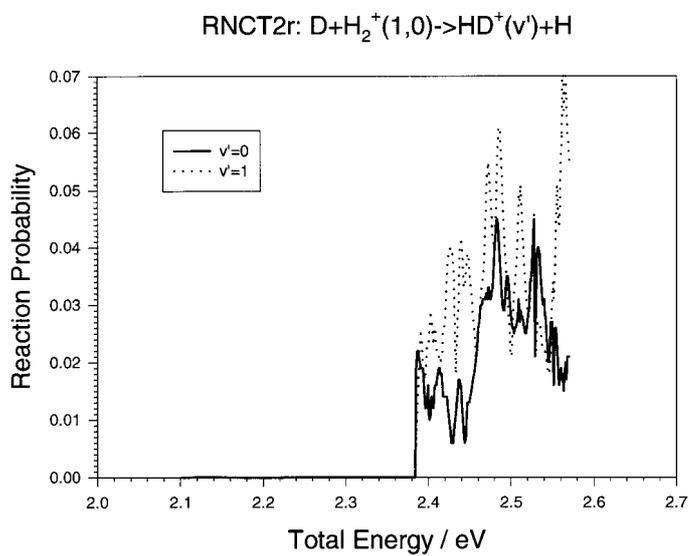


図 4.27: $\text{H}_2^+(v = 1, j = 0)$ の RNCT2r の生成 DH^+ 振動分布

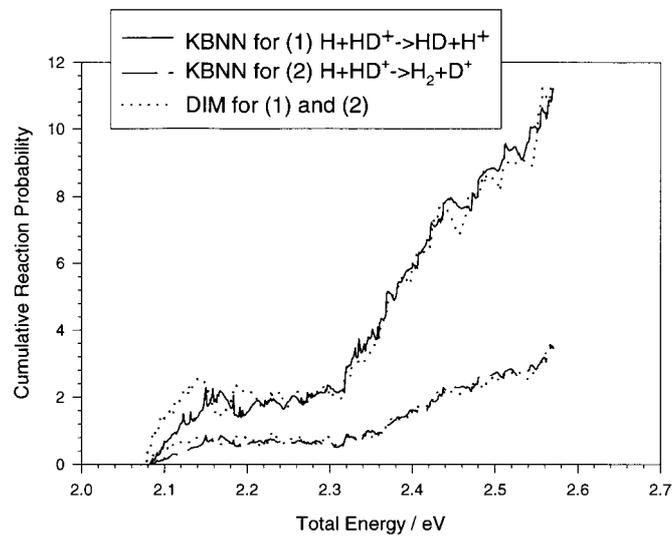


図 4.28: 累積反応確率の KBNN 面と DIM 面の違い

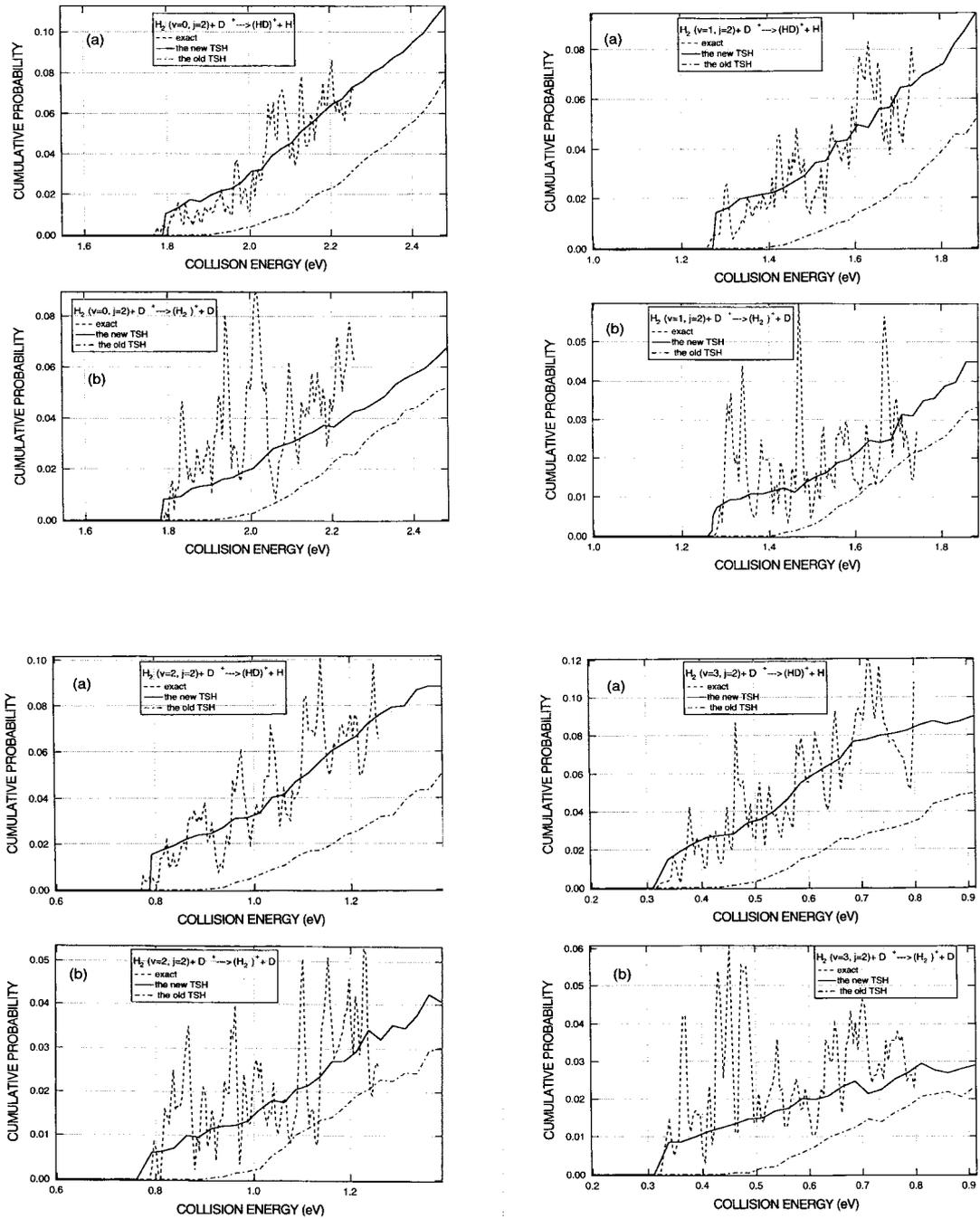


図 4.29: 初期振動回転状態を指定した累積反応確率. 点線が本研究、実線が Zhu-Nakamura 理論を利用した準古典軌跡計算の結果、一点鎖線は Landau-Zener 理論を用いた準古典軌跡計算の結果.

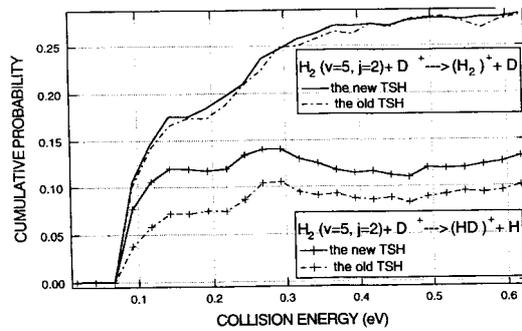


図 4.30: 系全体のエネルギーが高い領域での準古典軌跡計算. Zhu-Nakamura 理論によるもの (new TSH) と Landau-Zener 理論によるもの (old TSH) の比較.

参考文献

- [1] A. Ichihara, T. Shirai and K. Yokoyama, *J. Chem. Phys.* **105**, 1857 (1996).
- [2] T. Takayanagi and Y. Kurosaki, *J. Chem. Phys.* **112**, 2615 (2000).
- [3] A. Ichihara and K. Yokoyama, *J. Chem. Phys.* **103**, 2109 (1995).
- [4] N. Markovic and G. D. Billing, *Chem. Phys.* **191**, 247 (1995).
- [5] I. Last, M. Gilibert and M. Baer, *J. Chem. Phys.* **107**, 1451 (1997).
- [6] F. O. Ellison, *J. Am. Chem. Soc.* **85**, 3540(1963); *ibid.* **85**, 3544 (1963).
- [7] J. C. Tully, *J. Chem. Phys.* **58**, 1396 (1972).
- [8] R. K. Preston and J. C. Tully, *J. Chem. Phys.* **54**, 4297 (1970).
- [9] C. Schlier, U. Nowotny and E. Teloy, *Chem. Phys.* **111**, 401 (1987).
- [10] V. G. Ushakov, K. Nobusada and V. I. Osherov, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **3**, 63 (2001).
- [11] D. E. Goldberg, *Genetic Algorithms in Search, Optimization and Machine Learning* (Addison-Wesley, Reading MA, 1989).
- [12] B. Lepetit and J. M. Launay, *J. Chem. Phys.* **95**, 5159 (1991).
- [13] P. Hanvault and J. M. Launay, *J. Chem. Phys.* **111**, 6665 (1999).
- [14] S. Mahapatra, R. Ramaswamy and N. Sathyamurthy, *J. Chem. Phys.* **104**, 3989 (1995).

第5章 O(¹D) + HCl系反応の量子動力学

“Chemical reactions in the O(¹D) + HCl system I. Ab initio global potential surfaces for the ¹A', ²A', and ¹A” states” S. Nanbu, H. Kamisaka, W. Bian, M. Aoyagi, T. Tanaka, and H. Nakamura, J. Theo. Comput. Chem., in press.

“Chemical reactions in the O(¹D) + HCl system II. Dynamics on the ground ¹A' state and contributions of the excited (¹A” and ²A') states” H. Kamisaka, S. Nanbu, W. Bian, M. Aoyagi, K. Tanaka, and H. Nakamura, J. Theo. Comput. Chem., in press.

“Chemical reactions in the O(¹D) + HCl system III. Quantum dynamics on the excited (¹A” and ²A') potential energy surfaces” H. Kamisaka, S. Nanbu, W. Bian, M. Aoyagi, K. Tanaka, and H. Nakamura, J. Theo. Comput. Chem., submitted(2002).

5.1 反応系の特徴と重要性

成層圏で起こるオゾン破壊の原因として、塩化物ラジカルの引き起こす化学反応の関与が指摘されている。特に、オゾン分子の光解離によって生成される O(¹D) 原子と塩化炭化水素との化学反応が、オゾン濃度減少をもたらす一連の連鎖反応の主要な過程と考えられており、その雛形である O(¹D) + HCl 系の化学反応には、実験および理論の両面から多くの研究が行われてきた。またこの反応では、HOCl と HClO の二つの反応中間体を生成することが知られており、更に Cl + OH と H + ClO の二つの生成物が競合すること、反応に引抜機構と挿入機構が関与していること、始状態・終状態とも縮重した電子状態をもつことなど、反応動力学の基礎的側面からも興味深い。しかしその精密な量子動力学計算は、系が比較的重い核を持つことや三原子が強い結合を示すことから困難であり、今までに決定的な計算結果は出されていない。これまで幾つかの理論計算が発表されているが、それらはどれも基底電子状態 ¹1A' 面のみを用いて議論しており、電子的励起状態面の寄与は全く考慮されていない。

実験的には、Luntz が O₃ の光分解とレーザー誘起蛍光法 (laser induced fluorescence; LIF) による OH 分子の検出を組み合わせ、生成する OH の状態を初めて測定した [1]。Wine らは、O₃ をパルスレーザー光分解しつつ、時間分解共鳴蛍光を用いて O(³P) や H(²S) を検出し、それぞれの生成物について絶対反応速度を決定した [2]。Kruus らは、赤外化学蛍光を時間分解フーリエ変換し、生成する OH 分子の振動分布を報告した [3]。高く振動回転励起している OH 分子の生成は、Park らによって LIF 法により確認された [4]。この系の分子線実験は、まず Balucani

らによって行われ、生成する ClO 分子の角度分布と速度分布が調べられた [5]。Matsumi らは、REMPI 法 (resonance-enhanced multiphoton ionization) で水素・重水素の同位体効果や Cl の微細構造分岐比について調査した [6]。Alexander らは偏極ドップラー分解レーザー誘起蛍光法によって $\text{OH}(v=4, j=6)$ が生成する際の立体ダイナミクスを報告している [7]。

この系の最初の動力学研究は、Schinke によってまず古典軌跡計算から始められた [8]。Schinke は半経験的なモデルポテンシャルを電子的基底状態 $1^1\text{A}'$ 面に対して適用している。この先駆的研究は、そのポテンシャル面の粗さにも関わらず、定性的には振動励起した OH 分子の生成を再現している。Lagana らは同じような古典軌跡計算をもっと現実的な $1^1\text{A}'$ 面で行い、さらにポテンシャル面を実験値と比較しながら徐々に改良していった [9–13]。彼らは古典軌跡計算の結果を、HOCl 型および HClO 型の反応中間体のどちらかを經由するものとして分類し、結果の解釈を試みた [12, 13]。彼らは、どちらの中間体も $\text{Cl} + \text{OH}$ と $\text{H} + \text{ClO}$ 生成をもたらすとし、分子線実験に見られる前方・後方散乱のパターンをどちらかの中間体に帰属する議論を行った。彼らは引き続いて、彼らの最新のポテンシャル面上で量子波束計算を行った [14, 15]。その結果、彼らは両方の生成物について、振動回転準位とその衝突エネルギー依存性を調べ、OH が振動・回転とも励起されていることを見いだした。Bowman ら彼ら独自の高精度 $1^1\text{A}'$ ポテンシャル面を開発した。彼らはその上で波束計算を行い、新しく導入した J, K -シフト法の評価を行った [16–21]。同じポテンシャル面は、彼らの手によって古典軌跡計算にも用いられ、反転分布した OH の振動準位や HCl の初期振動回転励起の分岐比に与える影響が調べられた [22]。Zhang らは洗練された技法で $J > 0$ の場合も含めた量子波束計算を行い、反応断面積や同位体効果を見積もった [23, 24]。ただし Zhang らの研究ではポテンシャル面に Schinke の半経験的ポテンシャル面を利用している。ただし前述したように、これらの理論計算はいずれも最低電子状態面である $1^1\text{A}'$ 面のみを考慮したもので、その実験値との比較は決定的で信頼に足るものとは言えない。

以上の状況を踏まえ、この反応系について、前章の手法に基づき複数のポテンシャル面上での詳細な反応動力学研究を行った。研究は、まず第一に未知の電子的励起状態面の役割を明らかにすることを目標とした。動力学に重要である三つのポテンシャル面、 $1^1\text{A}'$ 面・ $1^1\text{A}''$ 面・ $2^1\text{A}'$ 面がいずれも高精度の *ab initio* 計算によって広域にわたって評価され、超球座標を用いた緊密結合法による量子動力学計算がそれぞれのポテンシャル面上で行われた。計算が行われたエネルギーは $0.185 < E_{tot} < 0.893 \text{ eV}$ であり、ここで E_{tot} は $1^1\text{A}'$ 面の $\text{O} + \text{HCl}$ 漸近領域でのポテンシャルの底から計られている。なお動力学計算は $J = 0$ (J は系全体の角運動量) の場合に限定されている。電子的基底状態面の動力学は既に Lagana ら [9–15] や Bowman ら [16–22] によって報告されているものと基本的に同じであったが、緊密結合法によって更に詳細な解析を行った。そして、その形状が電子的基底状態面と全く異なる二つの励起状態面については、その動力学がやはり基底状態面とは全く異なっていることが明らかになった。ただし現在までのところ、電子的非断熱遷移の効果は取り入れられていない。

5.2 電子状態計算

ポテンシャル面を決定するために、*ab initio* 計算をこの系に対して行った。基底関数には、Woon と Dunning の 4 倍原子価殻基底関数を利用した [25]。縮約後の基底関数の数は 210 個である。まず分子軌道を、状態平均 CASSCF によって決定した。CASSCF に用いられた活性軌道は、全て

の原子価殻軌道であり、9 軌道に 14 電子の計算となった。引き続き CASSCF で得られた分子軌道を用いて CI 計算を行った。CI 要素は多参照電子励起 (MRCI) によって作成し [26,27]、得られたエネルギーに対して更に Davidson 補正を行っている [28–30]。CI 計算の次元数は約 500 次元である。以上の方法によって、波動関数の対称性が $^1A'$ 状態のものを 3 つ、 $^1A''$ 状態のものを 3 つ解いた。始状態は本来 5 重縮退であるが、計算の精度を揃える目的で $^1A''$ 状態についても 3 つ計算している。この計算を、反応に関わる核配置 4631 個に対して行い、得られた *ab initio* データに Shepard 内挿を適用して [31]、任意の核配置での 3 つの電子的断熱面を表現できるようにした。なお、Shepard 内挿を適用しても、そのままではポテンシャルが正しい漸近形を持たない。そのため波動関数が各アレンジメントに分離する直後から、S 行列を計算する超球半径までの間に、前もって用意しておいた二原子分子の漸近形へと、徐々に Shepard 内挿によるポテンシャル関数からスイッチするようにした。得られたポテンシャルによる系のエネルギー相関図を図 5.3 に、ポテンシャル曲面の等高線図を図 5.4,5.5,5.6 に示す。

5.3 動力学計算

計算は全て本研究で開発した手法に基づいて行った。この系は Heavy-Light-Heavy 系なので、反応領域の記述に用いた超球楕円座標の利点が活かされている。表 5.1 に超球半径のセクタ分割の様子、表 5.2 に用いた DVR 基底の数を示す。原始基底は DH_2^+ 系の場合と同様、セクタ境界で用意した。表 5.2 の N_{ch} 欄は、緊密結合の基底関数の数 (チャンネル数) ではなく、原始基底の数を表している。 $^1A'$ 面と $^1A''$ 面については 1000 チャンネル、 $2^1A'$ 面については 400 チャンネルの緊密結合方程式を解いた。なお原子核の質量には、 $O(16)=15.994915$ 、 $H(1)=1.007825$ 、 $Cl(35)=34.968853$ を選んだ。チャンネルエネルギーの誤差は、DVR 基底の数を変化させることにより、およそ 0.0015 eV 以下と見積もられた。これ以上 DVR 基底の数を増やしてもチャンネルエネルギーは必ずしも変分的に改良されていかなかった。これは、エネルギーの誤差が DVR 基底がつくる空間の広さよりも寧ろ、DVR 基底に付随する数値積分の誤差に起因しているためと理解される。計算の収束チェックは DVR 基底の数とチャンネル関数の数をそれぞれ独立して変化させることにより行った。ただし DVR 基底については非常に沢山のパラメータがあるため、それぞれを個別にチェックすることは行わず、全ての自由度に対する DVR 基底の数を同時に 90% に減らしたもの、80% に減らしたものを計算することによって、全 DVR パラメータのチェックに代えている。ただし ρ -方向については DVR 基底の数を、順次 6 から 5,4 に減らしたものをそれぞれ 90%,80% に減らしたものの代わりに利用した。この収束チェックの様子を図 5.10 に示す。収束チェックの結果は、様々な始状態について同様にプロットし、ある特定の始状態からの累積反応確率が誤差 10 ~ 15% 以下に収束していることが確認された。この結果を、更に波束計算 [32] によって確認した。両者は良い一致を示しており、計算に問題の無いことが解る。ただし波束計算は超球楕円座標の結果を確認するために行ったもので、終状態の振動回転分布までは調べていない。今後は、超球楕円座標の計算結果をもとに議論する。

5.4 累積反応確率と生成物の分岐比

以後、 $O + HCl$ チャネル、 $Cl + OH$ チャネル、 $H + ClO$ チャネルをそれぞれ HCl , OH , ClO と略記することにする。図 5.13 に累積反応確率を三つのポテンシャル面について個別にプロットした。図より、 OH 生成には三つのポテンシャル面が同程度に寄与することが解る。一方 ClO 生成については、励起状態 $1^1A'$ 面の寄与は非常に少なく、今問題にしているエネルギー領域ではほとんど無視できることが解る。したがって生成物の分岐比 ClO/OH はポテンシャル面によって大きく異なっている。図 5.12 に $1^1A'$ 面のみを考慮した場合と、三つの面からの寄与を考慮した場合の分岐比についてプロットする。後者の場合、分岐比は従来の研究による見積もり [14, 15, 20–22] と大きく異なっており、その値 $0.23 \sim 0.32$ は実験値 [6] に極めて近い。現在の取り扱いでは、電子的非断熱遷移の効果が取り入れられていないが、やはり三つの面を考慮がより現実に近い描像を与えているものと考えられる。また電子的基底状態面 $1^1A'$ 面についてのプロットには、チャンネル数に基づく単純な統計理論の値も示しておいた。 $1^1A'$ 面は二つの深いポテンシャル井戸を持っているが、散乱計算の結果は統計理論から逸脱しており、深いポテンシャル井戸の存在と重い原子の質量がそのまま統計性の発生に繋がらないことをこの結果は示している。まだ詳細な分析は行っていないが、通常の結合性ポテンシャル面とは異なり、 $1^1A'$ 面が二重井戸など複雑な構造を持っているために、このような傾向が現れているのだろう。

5.5 3枚のポテンシャルエネルギー曲面上の動力学

5.5.1 $1^1A'$ 面上での動力学

図 5.13 に、 $(v, j) = (0, 0), (0, 6), (1, 0)$ の場合の反応確率を全エネルギー E_{tot} の関数としてプロットした。図に現れている細かなギザギザは、ポテンシャル面の深い井戸に起因する沢山の重なり合った共鳴準位を反映したものである。敷居値で鋭く立ち上がった後は、エネルギー依存性が弱く、これもポテンシャル面の深い井戸の為と思われる。 $v = 0$ の場合、 OH 生成は ClO 生成よりも大きく、また j が大きくなるに従ってこの差は小さくなる。 $j = 12 \sim 22$ 程度になると、二つの生成物はほぼ同程度に競合する。一方 $v = 1$ の場合、 j 依存性は小さく、全ての j に渡って ClO 生成と OH 生成はほぼ等しい。

図 5.14 は $(v, j) = (0, 0)$ の場合の振動回転準位分布を、 $E_{tot} = 0.348 \text{ eV}, 0.601 \text{ eV}$ についてプロットしたものである。 OH 生成では、分布は弱いピークを $v' = 2 \sim 4, j' = 10 \sim 20$ に持つもののおおむね平坦であり、次節で述べる励起状態面で見られるような鋭いピークは見られない。 ClO 生成の場合、振動分布はエネルギー的に開いている全ての v' -準位について平坦である。この時の回転準位分布は、エネルギー的に可能な範囲よりもずっと狭い範囲 $j' = 0 \sim 30$ に限られている。つまりこの面では激しい準位分布反転は見られない。

ここで他の研究による報告と結果を比較しておく。特に Bowman らのグループと Lagana らのグループの最新の結果である、Bittererova ら結果 [21] と Permarini らの結果 [15] を比較対象にする。本研究の結果は、 OH 生成が ClO 生成を上回るという点において、Bittererova らの研究と定性的に一致した反応性を示している（論文 [21] の図 2,3 参照）。Permarini らの結果では、分岐比が逆、すなわち ClO 生成が OH 生成を上回っており、本研究とは異なった傾向を示している（論

文 [15] の図 1 参照)。しかし分岐比に見られる定性的な違いに関わらず、Permarini らが指摘した $v = 0$ から $v = 1$ への初期振動励起による OH 生成の抑制は、本研究でも見いだされた (論文 [15] の図 2 参照)。生成物振動分布 (product vibrational state distribution; 以後 PVD) や生成物回転準位分布 (product rotational state distribution; 以後 PRD) も Permarini らによって調べられている。彼らは、エネルギーが高くなるにつれて、生成する OH と ClO の PVD のピークが高くなること、OH の $v' = 0$ 分布が小さくなることを見いだした。この傾向は本研究の結果でも一致している。生成 OH の PVD が、 $v = 1$ では $v = 0$ よりも広い分布となっていることも本研究で現れている。生成 OH の PRD にみられる励起したピークや、生成 ClO での広がった PRD も本研究で確認された。結論として、彼らの結果に見られる定性的傾向のうち、分岐比以外は全て本研究でも確認できた。しかし分岐比に大きな違いが見られる原因は、彼らのポテンシャル面と本研究のポテンシャル面を比較する方法が無い現在、明らかにすることは出来ない。

5.5.2 $1^1A''$ 面上での動力学

始状態 $(v, j) = (0, 0), (0, 3), (1, 0)$ の場合の反応確率を図 5.15 に示した。敷居値近傍を除けば反応確率は滑らかな曲線を描いる。敷居値での鋭い共鳴は特に図 5.15(a) において顕著である。これらの共鳴は、入射溝にある浅い Van der Waals 井戸によるものと思われる [33–37]。 $v = 0$ の場合、ClO 生成は $E_{tot} = 0.7\text{eV}$ 以上のエネルギーで生じる。これは遷移状態 TS4 の高さによく符合している。 $v = 1$ の場合は、エネルギーが 0.7eV 以上であっても ClO が生成していない。これは、振動エネルギーではなく並進エネルギーが遷移状態を乗り越えるか否かを決定づける要因であることを示唆している。すなわち遷移状態 TS4 は、やや初期障壁 (early barrier) となっている (図 5.5 参照)。初期回転励起は、 $v = 0, 1$ のどちらの場合にもより高い反応性をもたらしている。

この時の終状態分布を図 5.16 に示した。OH 生成の場合、鋭いピークが $v = 0$ では ($v' = 3 \sim 4, j' = 10 \sim 20$)、 $v = 1$ では ($v' = 5, j' = 10 \sim 20$) に見られる。分布の局在は、系のエネルギー E_{tot} が低い領域ほど、より際だっている。この傾向は、基底状態面の場合とは対照的であり、反発性である $1^1A''$ 面の特徴に帰される。これについては後の節で後述する。OH 生成の時ほど際だったピークにはならないものの、同様の局在化が ClO 生成にも見られる。例えば $v = 0$ の場合、ピークが ($v' = 0 \sim 3, j' = 0 \sim 20$) の範囲に現れる。これらのピークはエネルギー的に可能な領域全体 ($v' = 0 \sim 8, j' = 0 \sim 100$) に比べ、低い振動回転量子状態に局在している。

j' -分布には、 j 依存性が見られた。 $j = 0 \sim 2$ では j' に 3 つのピークが見られるのに対し、 $j = 3 \sim 8$ では 2 つのピーク、 $j = 9 \sim 11$ では 1 つのピークが現れた。

5.5.3 $2^1A'$ 面上での動力学

$2^1A'$ 面は反発性であり、また ClO 生成には繋がらない。図 5.17 より、反応物 HCl の回転状態が高く励起されていないと反応が有効に進まないことが解る。 $v = 0$ の反応性を見ると、 $j = 0 \sim 7$ では反応確率が 0.1 以下に過ぎないが、 $j \gtrsim 15$ では反応確率が 0.8 にも達している。同様の傾向は $v = 1$ にも、やや反応性が上回る形で見られる。

図 5.18 に生成物の分布を示した。ここでも反発性ポテンシャル面の特徴である、分布の局在が見られる。 $v = 0$ では ($v' = 2 \sim 3, j' = 10 \sim 20$) に、 $v = 1$ では ($v' = 4 \sim 5, j' = 10 \sim 20$) に

局在している。やはりエネルギーが低いほど局在は強くなる。

5.6 生成する OH 分子の振動分布

この反応で生じる OH 分子の初期振動分布が、強く反転分布していることが実験によって確認されている [1, 3, 4]。そのため理論研究によるこの反転分布の再現が、しばしば研究の課題となってきた [9, 10, 12, 15, 19, 22]。Lagana は、彼らの *ab initio* ポテンシャル面上で準古典軌跡計算を行い、その分布を調べた [9, 10, 12]。彼らは $1^1A'$ 面の改良を継続して行ったが実験を再現することは出来ず、電子的励起状態面 $1^1A''$ 面の寄与が振動反転をもたらしているのではと結論した [12]。最近になって、Christoffel と Bowman が、同じような準古典軌跡計算を彼ら独自に開発し改良を加えた $1^1A'$ 面上で行った [22]。その結果は、以前に彼らが開発したポテンシャル面を使った場合や、Lagana らの結果よりも、実験値に近い反転分布を与えたが、まだ実験との開きは大きいままであった。本研究の結果は、電子的基底状態面に比べて、電子的励起状態面から高振動の OH が選択的に生成されることを示している。図 5.19(a) に、過去の理論研究による振動分布の結果と、本研究の結果から $1^1A'$ 面のみ考慮した場合の振動分布を比較したものを示す。図 5.19(b) では、実験結果と、本研究で三つのポテンシャル面すべてを考慮した場合の振動分布を比較した。この図から、励起状態面の寄与が OH 反転分布に決定的な役割を果たしていることが解る。二つのポテンシャル面が、なぜ選択的に高振動の OH を生成するかについては、次節で考察を加える。

5.7 反応遷移の選択性 ($1^1A''$ 面および $2^1A'$ 面)

図 5.16 と図 5.18 で見たように、基底状態面 $1^1A'$ 面とは対照的に、 $1^1A''$ 面と $2^1A'$ 面では生成する OH の内部状態に極めて強い選択性が見られる。これは励起状態面の反発性もしくは非結合性の為である。一般に、ポテンシャル面に深い井戸があると生成物の内部状態は広がり、相対的に統計分布に近くなる [38–41]。反発性ポテンシャル面の場合は、反応性遷移は選択的になり、以前の研究で解明してきたようにポテンシャルリッジ近くでの振動非断熱遷移として概念化することが可能である [42–45]。これは Heavy-Light-Heavy 系の軽原子移動において顕著に見られる。この場合は、半古典的な非断熱遷移の解析理論による定量的な扱いも可能である [46, 47]。

図 5.20 に、超球半径に対する断熱ポテンシャルエネルギー図を拡大してプロットした。これは図 5.16(a) と (b) に見られる生成物分布に重要な部分に対応している。なおこの図では、もとの図から ClO に対応するチャンネルを取り除いてある。ClO 生成機構は、先の節で述べたとおり、OH 生成機構とよく分離している。図右端のラベルは、それぞれの曲線が、反応物 HCl もしくは生成物 OH のどの状態に漸近的に対応するか示したものである。図中の鎖線はポテンシャルリッジと呼ばれ、その超球半径でのポテンシャル障壁の頂点をなぞったものであり、反応領域と非反応領域の境界を示すものである。トンネル効果を除けば、反応性遷移はこの境界の内側で起こる。ポテンシャルリッジの内側には、反応性遷移を支配していると思われる擬交差が、あちこちに散見される。特に A~F で示しておいたものは、図 5.16(d) に見られる低エネルギーでの選択的な OH ($v' = 4, j' = 9 \sim 10$) 生成をもたらすと思われる。漸近的に OH ($v' = 4, j' = 10$) に対応する

ポテンシャル曲線は、反応領域に入った直後にその性質を変化させ、他の特定の曲線とこれらの擬交差を通じて相互作用するという、興味深い挙動を示している。性質の変化は、計算した波動関数をプロットする事によって、容易に確認できる。 $j' \gtrsim 10$ の状態はHClチャンネルと相互作用している。これは図5.20で確認でき、また散乱計算の結果と一致している。

図5.21は同じプロットを、 $2^1A''$ 面について行ったものである。円で囲まれた擬交差は、図5.18(a)でみられた選択的遷移が、 $HCl(v=0, j=0)$ と $OH(v'=4, j'=12)$ 間の振動非断熱遷移で理解されることを示している。終状態分布 $OH(v'=4, j'=0 \sim 10)$ は、 $j'=10$ からの回転非弾性遷移がもたらしている。

図5.20と図5.21から、 $1^1A'$ 面と $2^1A'$ 面の両方において、低い振動の量子数をもつOH状態の多くが高い断熱性をもっており、HClチャンネルとポテンシャルリッジ付近であっても相互作用しないことが解る。特に、図では $OH(v'=2, j'=22)$ や $OH(v'=1, j'=26)$ で顕著にその傾向が見られる。この断熱性がHClチャンネルからのこの準位にあるOH生成を抑制している。

ここで述べた選択性により、初期振動状態と終振動状態に相関が生じている。 $1^1A''$ 面で、HCl分子の初期振動を $v=0$ から $v=1$ に励起すると、終状態分布の v' ピークは $v'=3 \sim 4$ から $v'=5$ へと変化する。同様に $2^1A'$ 面で初期振動の励起を行うと、 v' ピークは $v'=2 \sim 4$ から $v'=5$ へとずれる。

5.8 回転励起による反応の促進 ($2^1A'$ 面の場合)

$1^1A''$ 面と $2^1A'$ 面では、初期回転励起によってOH生成が促進される。この現象は特に $2^1A'$ 面で顕著に見られ、 $j \lesssim 8$ から $j \gtrsim 15$ に至るまでに反応確率が急激に上昇する。この傾向は図5.21でも確認できる。図をみると、確かに回転量子数の低い $HCl(v=0)$ チャンネルは、OHチャンネルと相互作用していない。これら $HCl(v=0, j \lesssim 8)$ チャンネルの分離は、遷移状態TS3の位置と、 $O(^1D)$ 原子のHCl分子の接近に伴うポテンシャル面の変形から理解できる。TS3はO-HCl共線形配置に位置している。しかし反対のO-CIH共線形配置にはVan der Waals力によるポテンシャル溝が生じている(図5.22参照)。したがって、回転量子数の低い状態 $j \lesssim 8$ は確率振幅のほとんどをO-CIH共線形配置に持つことになる。この波動関数の局在化は、波動関数をプロットすることによっても確認できる。このため高い回転励起がO-CIH配置の溝から抜け出して、TS3を越えOHを生成するのに必要となっている。 $1^1A''$ 面では、どちらの共線形配置で同程度のVan der Waals力によるポテンシャル溝が生じているため(図5.23)、このような初期回転依存性はあまり見られない。

表 5.1: セクタの幅 $\Delta\rho$ [a.u.]

$1^1A'$	$\rho(a_0)$	4.40 ~ 5.00	5.00 ~ 7.94	7.94 ~ 10.02	10.02 ~ 20.02
	$\Delta\rho$	0.20	0.14	0.16	0.20
$1^1A''$	$\rho(a_0)$	5.00 ~ 8.00	8.00 ~ 15.92	15.92 ~ 20.12	
	$\Delta\rho$	0.20	0.18	0.20	
$2^1A'$	$\rho(a_0)$	5.20 ~ 8.00	8.00 ~ 15.92	15.92 ~ 20.12	
	$\Delta\rho$	0.20	0.18	0.20	

表 5.2: 緊密結合に使った DVR 基底の数. N_χ の括弧内の数字は、作成した DVR 基底から χ が 0 に近い DVR 基底を何個抜き出して計算に使ったかを表す. これはアレンジメント毎に波動関数を解くために必要である.

	$\rho = 4.40 \sim 12.92 a_0$ (超球楕円)		$\rho = 12.92 \sim 20.02 a_0$ (Delves)			
			HCl	OH	ClO	
$1^1A'$	N_ξ	200	N_χ	400(80)	400(78)	400(162)
	N_η	180	N_θ	50	80	200
	N_{ad}	40	N_{ad}	4	15	15
	N_{ch}	1200	N_{ch}	200	300	1000
	$\rho = 5.00 \sim 7.90$ (超球楕円)		$\rho = 7.90 \sim 14.02$ (超球楕円)		$\rho = 14.02 \sim 20.12$ (Delves)	
			HCl	OH	ClO	
$1^1A''$	N_ξ	200	N_ξ	200	N_χ	800(146)
	N_η	180	N_η	180	N_θ	600(120)
	N_{ad}	40	N_{ad}	45	N_{ad}	400(170)
	N_{ch}	1200	N_{ch}	1200	N_{ch}	70
	$\rho = 5.20 \sim 10.07$ (超球楕円)		$\rho = 10.07 \sim 15.62$ (超球楕円)		$\rho = 15.65 \sim 20.12$ (Delves)	
			HCl	OH		
$2^1A'$	N_ξ	200	N_ξ	200	N_χ	800(143)
	N_η	120	N_η	100	N_θ	600(124)
	N_{ad}	45	N_{ad}	50	N_{ad}	80
	N_{ch}	550	N_{ch}	550	N_{ch}	100
			HCl	OH		
			N_{ad}	15	N_{ad}	25
			N_{ch}	190	N_{ch}	375

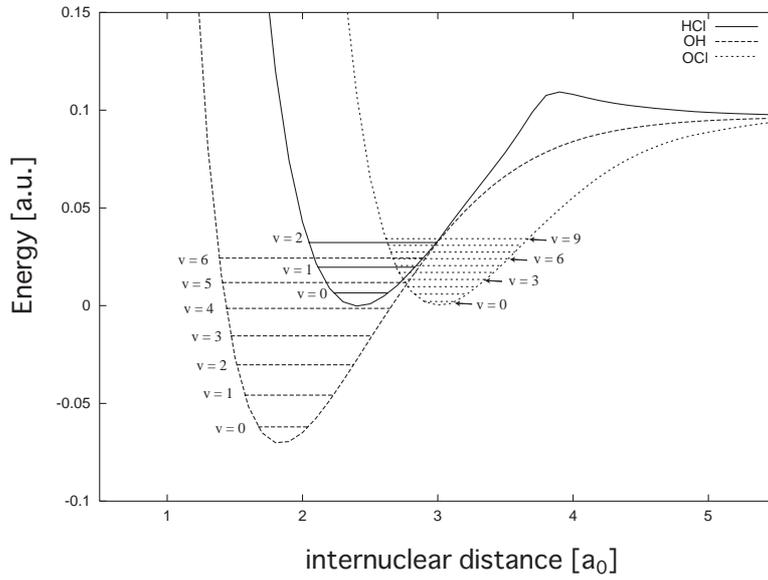


図 5.1: 漸近領域での二原子分子のポテンシャルエネルギー曲線. 横線は $j = 0$ での振動エネルギー準位.

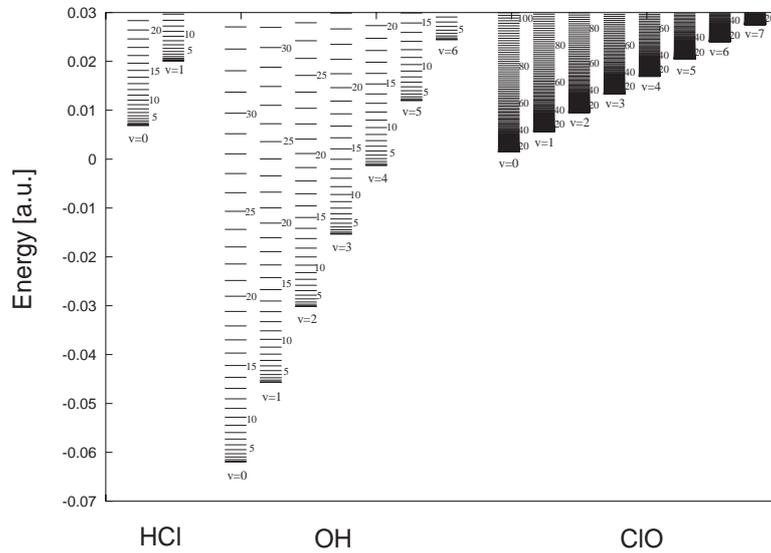


図 5.2: HCl, OH, ClO 分子の振動回転準位. 回転準位は上に重ねられ、振動準位は横に並べられている.

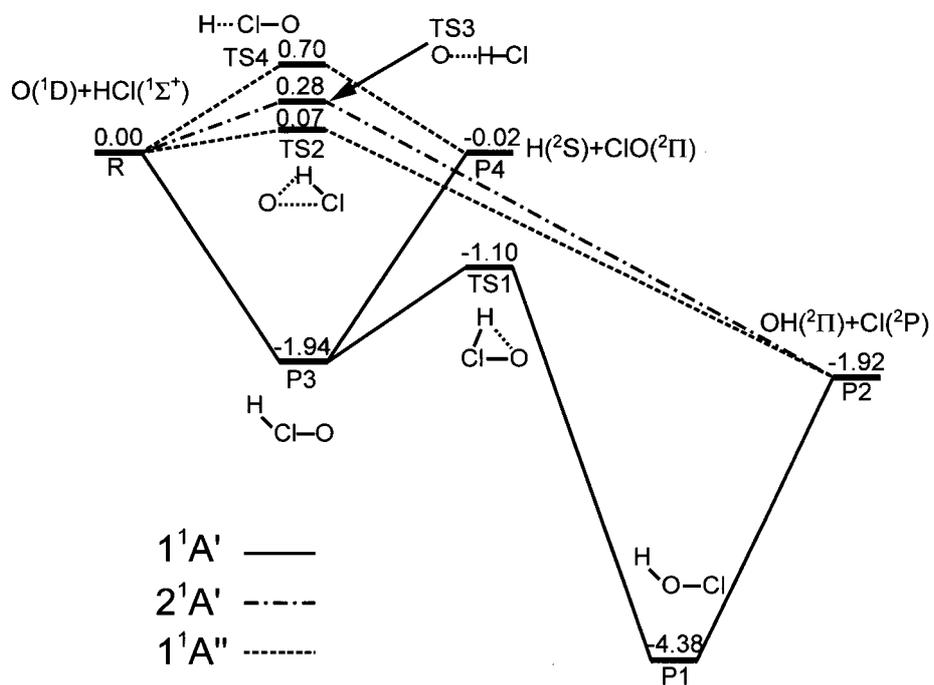


図 5.3: 反応物、生成物、遷移状態とポテンシャル井戸のエネルギー準位から書いたエネルギー相関図.

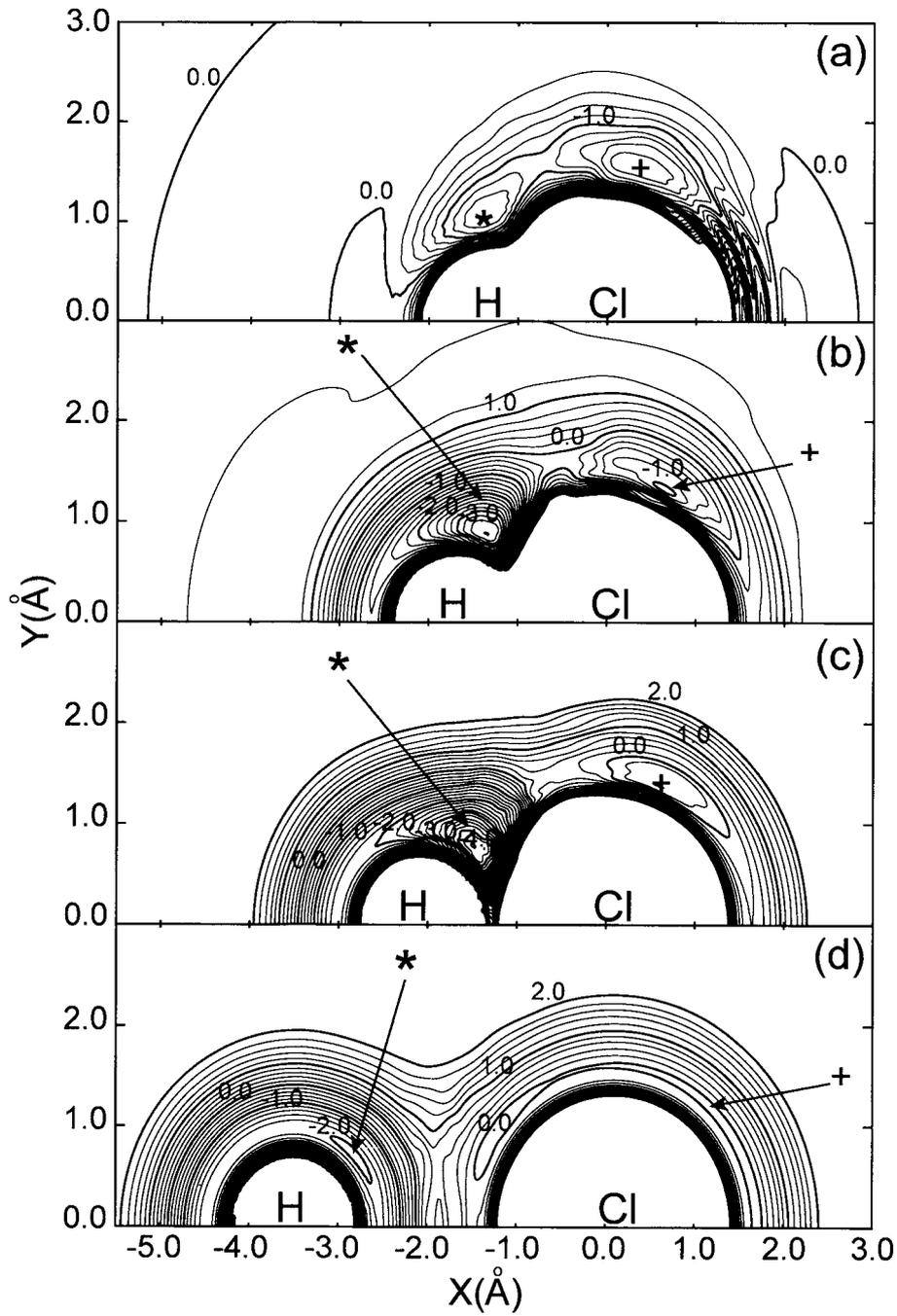


図 5.4: 電子的基底状態上で、O 原子が HCl 分子に接近する際のポテンシャル曲面. (a) $r_{\text{HCl}} = 1.3\text{\AA}$ (b) $r_{\text{HCl}} = 1.7\text{\AA}$ (c) $r_{\text{HCl}} = 2.1\text{\AA}$ (d) $r_{\text{HCl}} = 3.6\text{\AA}$. 図中の * と + は、それぞれ HO-Cl および H-ClO 中間体.

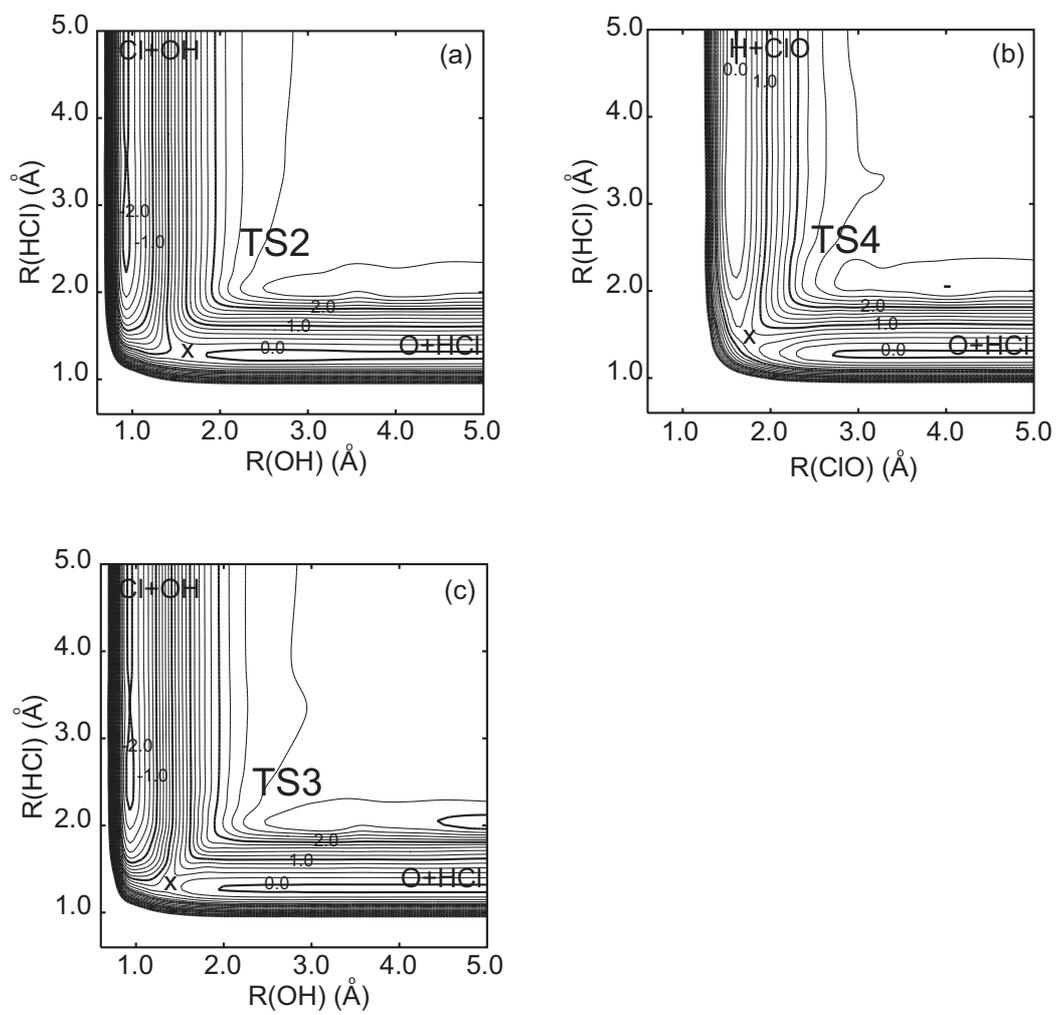


図 5.5: 遷移状態を含む核配置から、核間距離を H-Cl, O-H 変化させたポテンシャル等高線図. 角 O-H-Cl は遷移状態での値に固定.

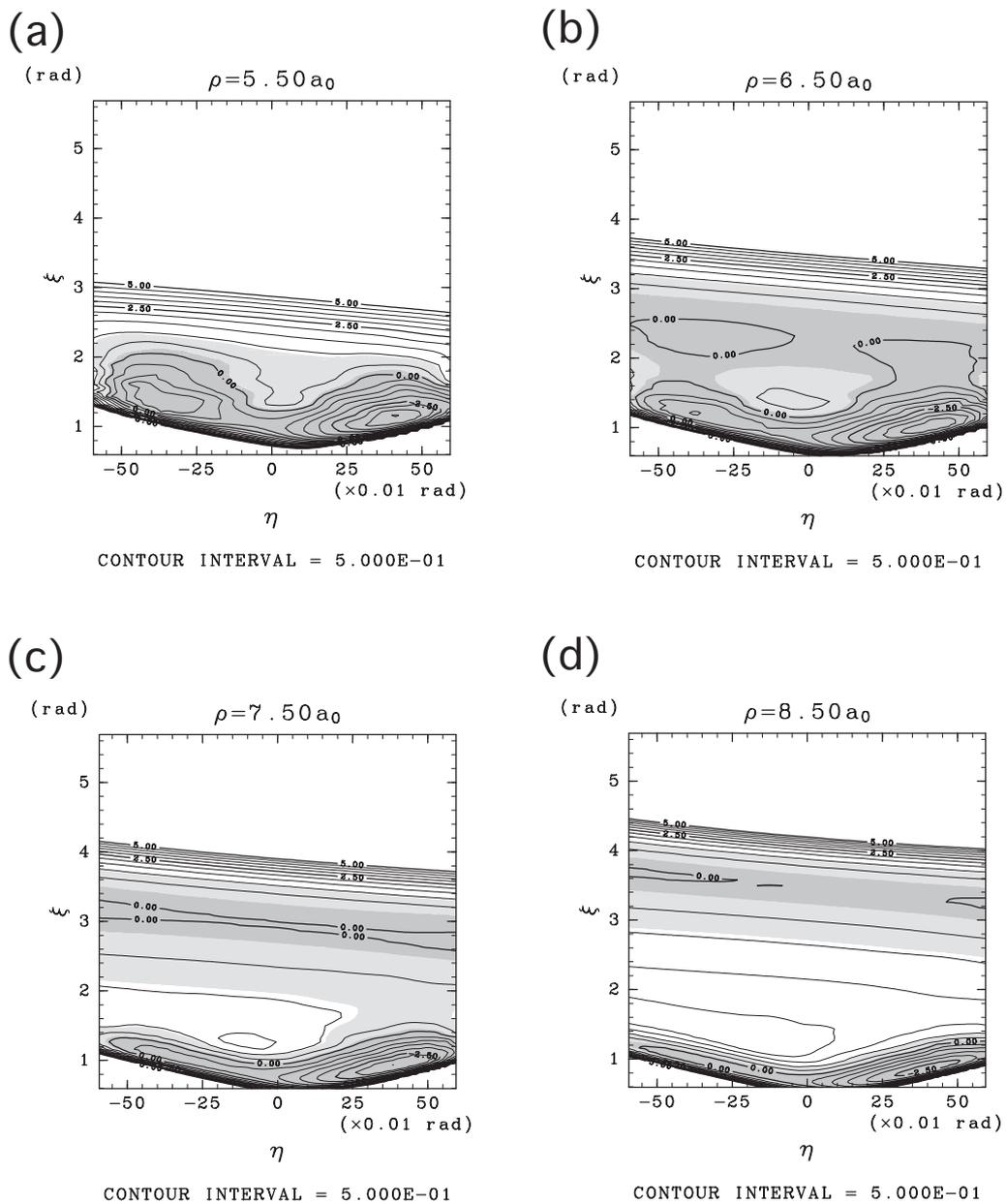


図 5.6: 超球楕円座標でみたポテンシャル等高線図 (a) $\rho = 5.5a.u.$ (b) $\rho = 6.5a.u.$ (c) $\rho = 7.5a.u.$ (d) $\rho = 8.5a.u.$ 0.185eV と 0.9eV を境に陰づけした.

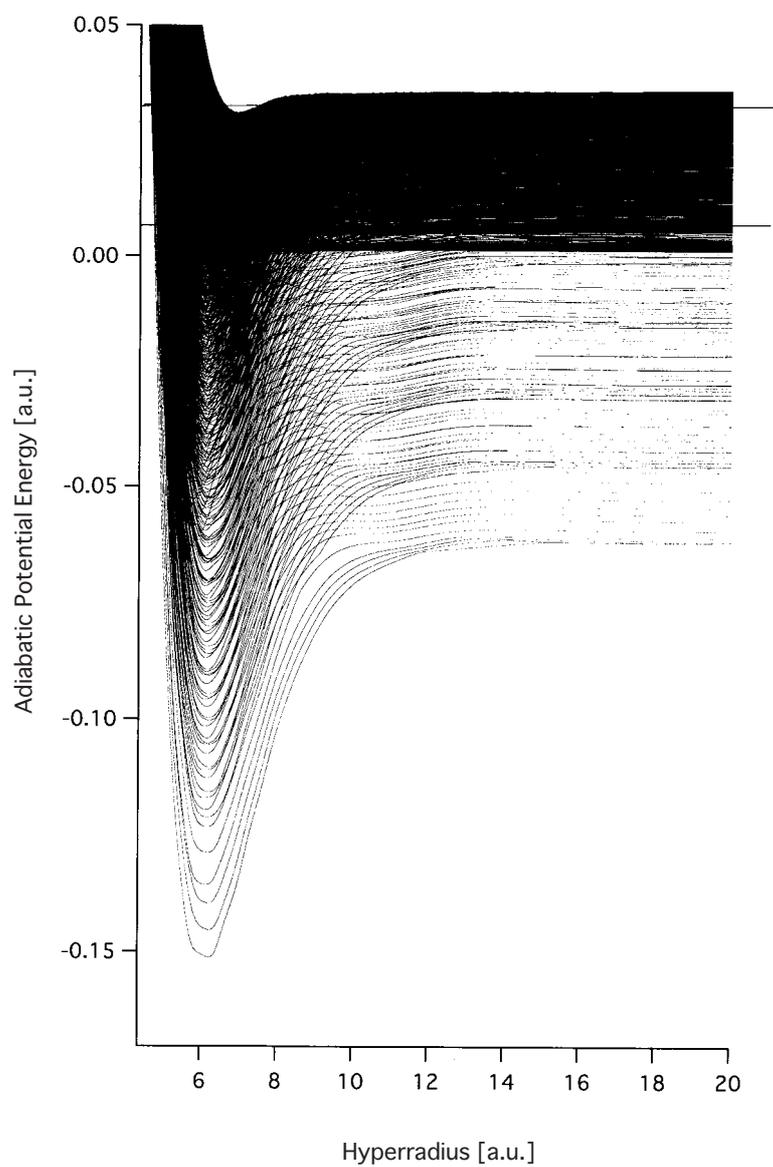


図 5.7: $1^1A'$ 面での断熱エネルギー曲線. 图中的横線は、散乱計算したエネルギーの上限と下限.

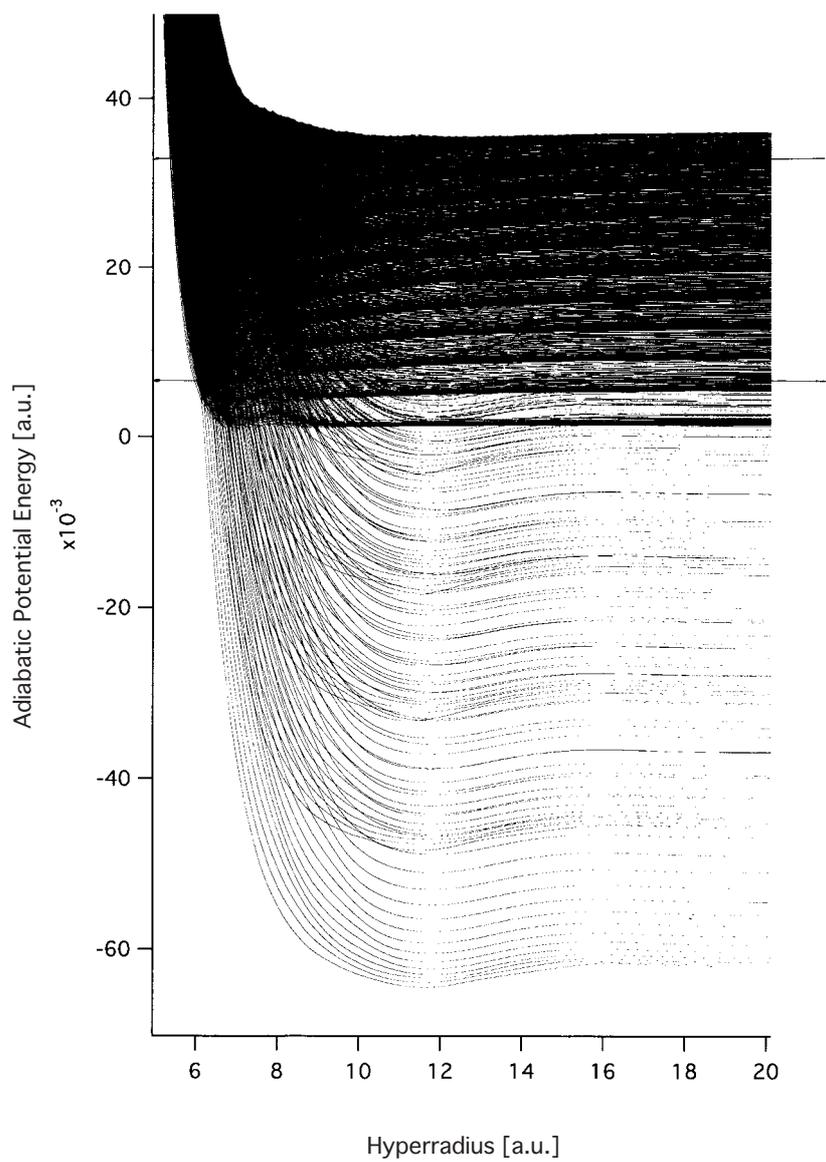


図 5.8: $1^1A''$ 面での断熱エネルギー曲線. 図 5.7 参照.

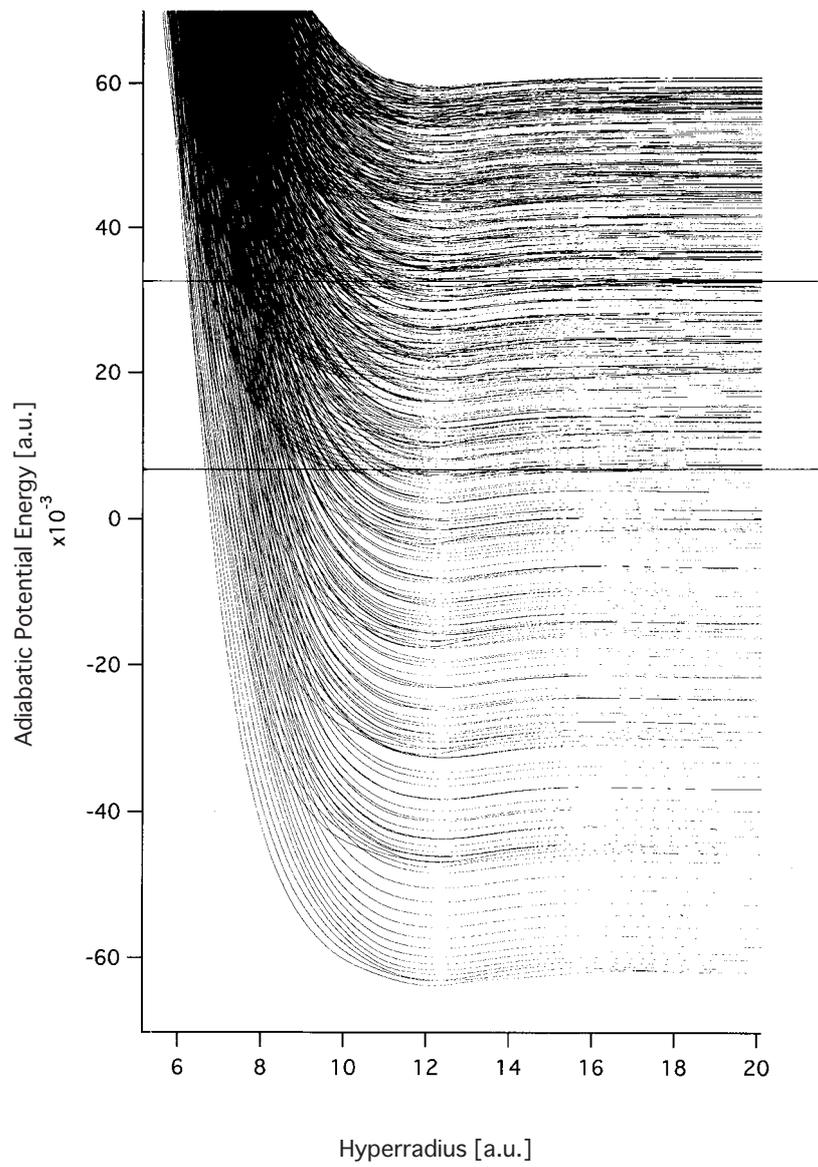


図 5.9: $2^1A'$ 面での断熱エネルギー曲線. 図 5.8 参照.

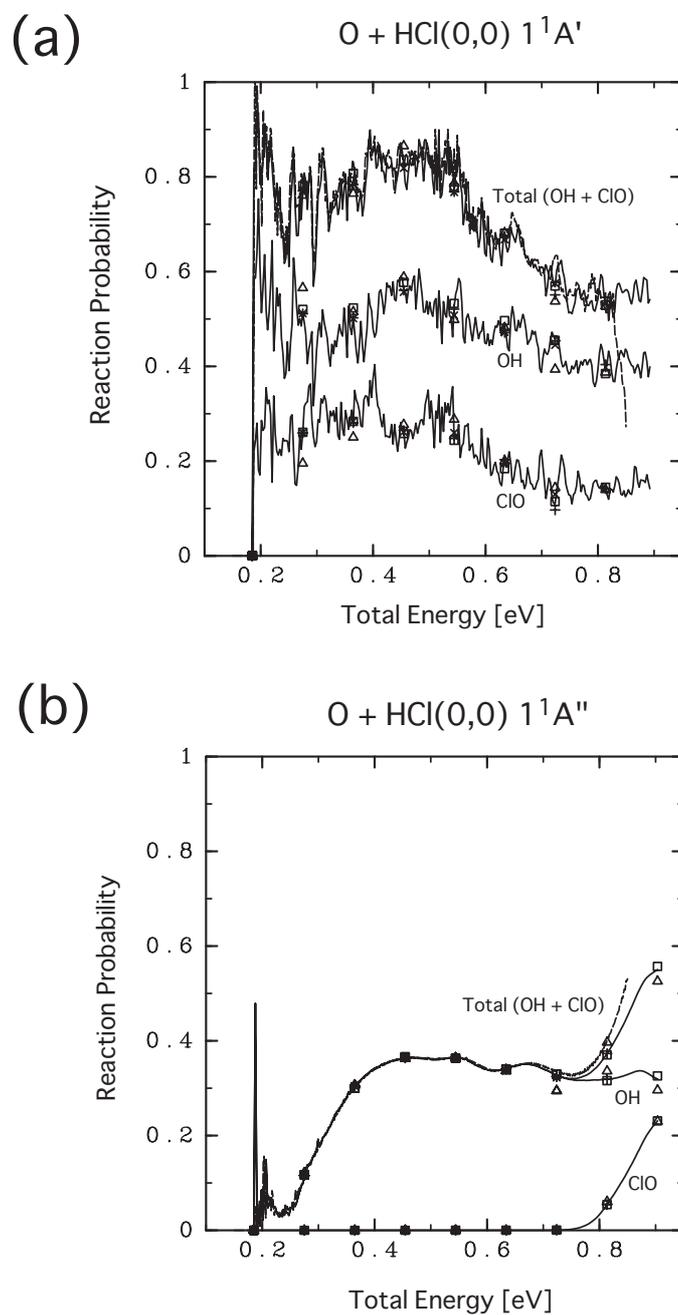
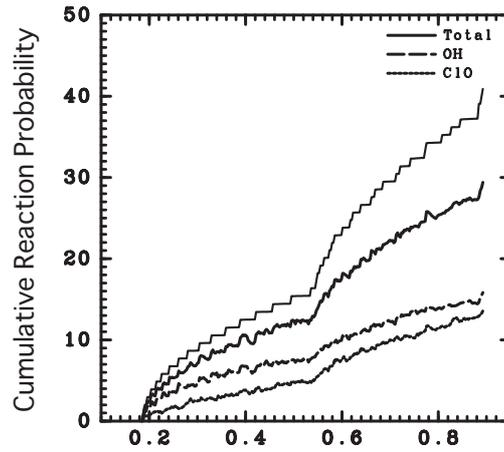
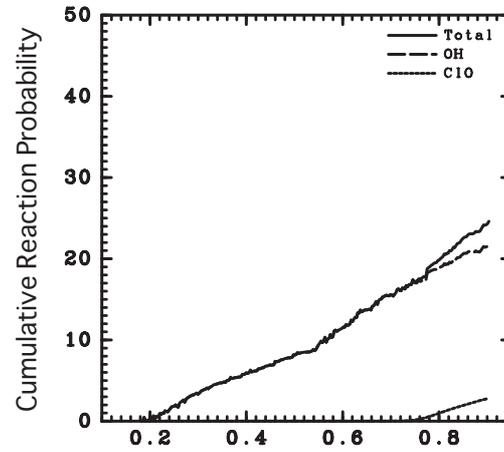


図 5.10: 緊密結合法 (実線) と波束計算 (波線) の比較. 始状態 $HCl(v = 0, j = 0)$ からの累積反応確率. \square は DVR 基底 90%, \triangle は DVR 基底 80%, $+$ はチャンネル数 90%, \times はチャンネル数 80%

(a) $1^1A'$



(b) $1^1A''$



(c) $2^1A'$

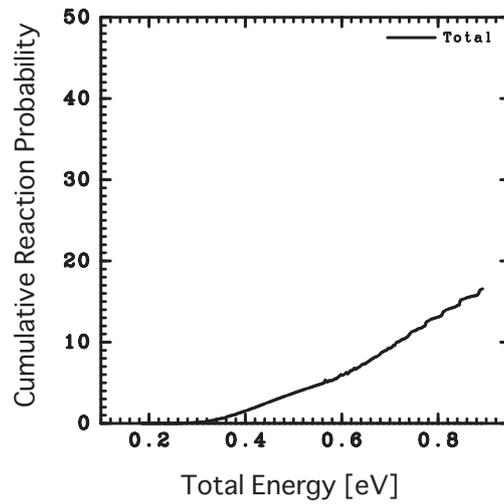


図 5.11: 累積反応確率 (a) $1^1A'$ 面 (b) $1^1A''$ 面 (c) $2^1A'$ 面. (a) の細かい線は Total に対する統計理論値.

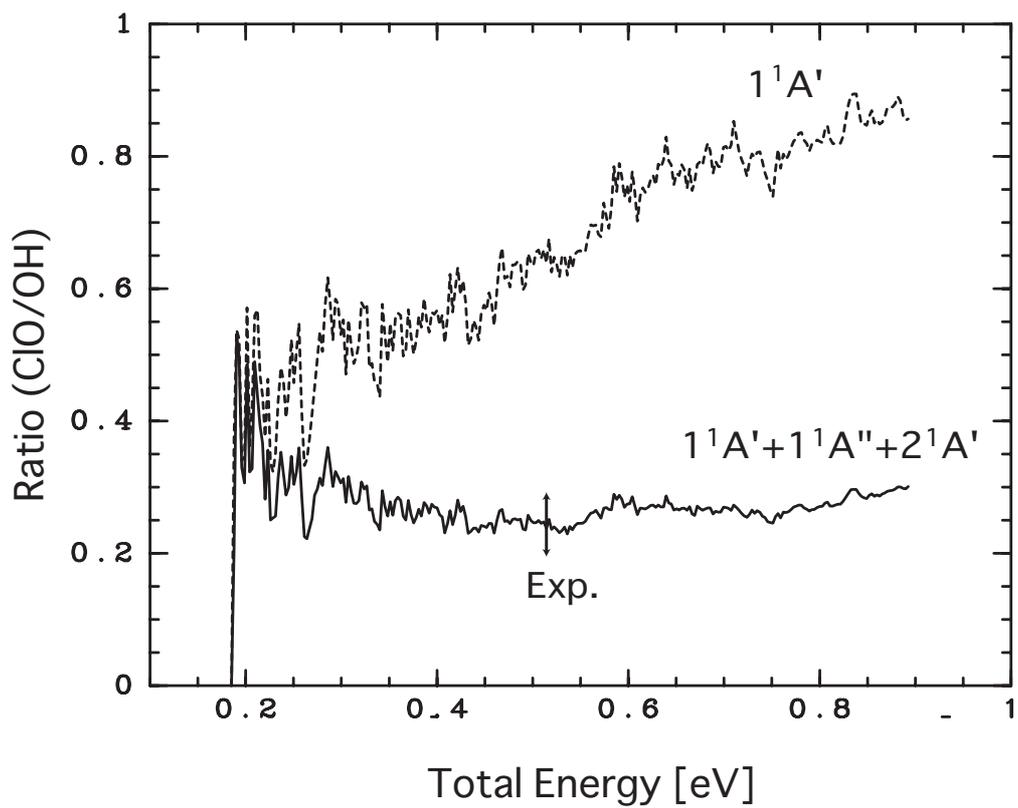


図 5.12: 生成物の分岐比 CIO/OH. $1^1A'$ 面のみ考慮した場合と、3つの面を考慮した場合. Exp は論文 [6] による実験値.

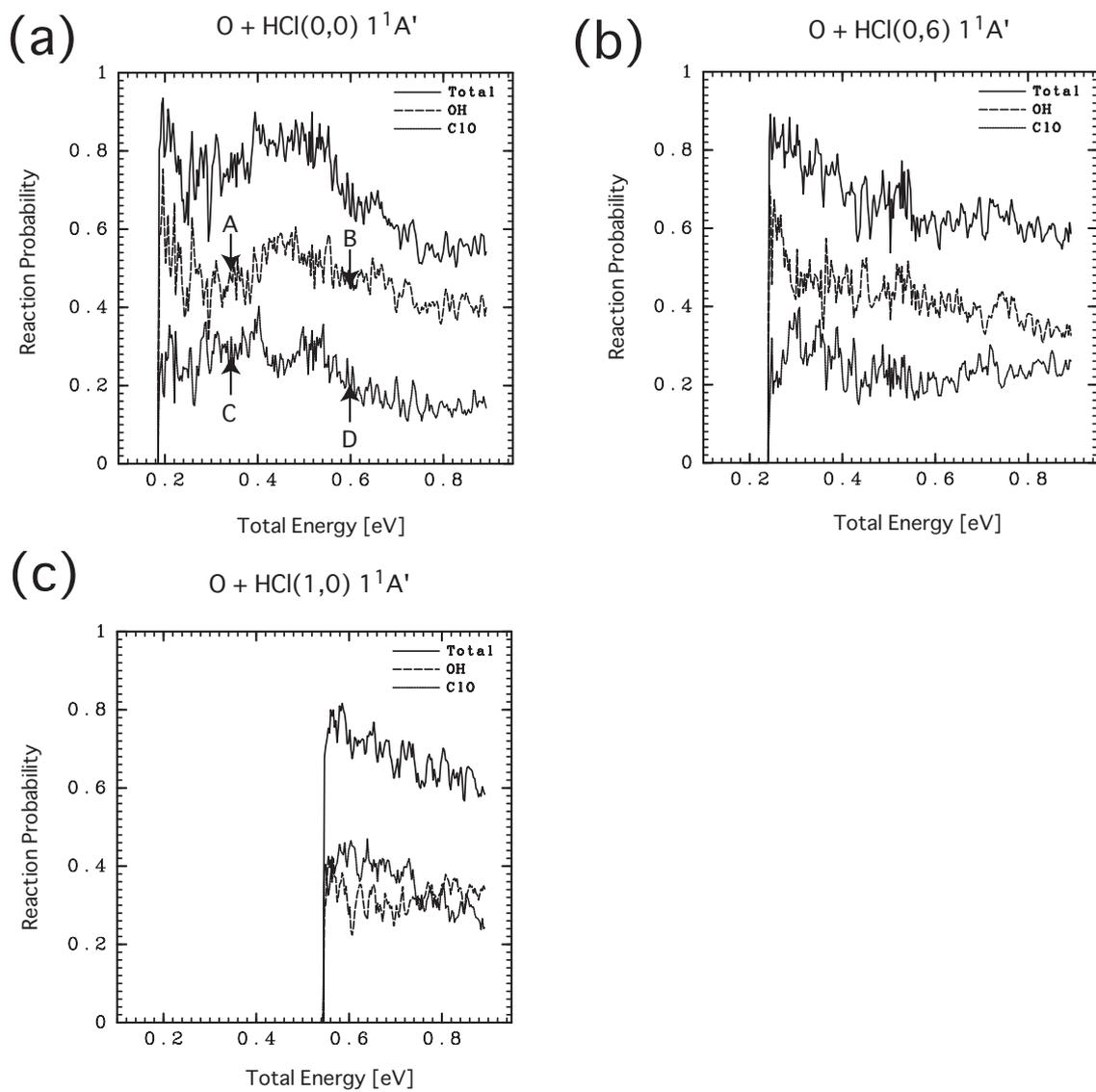
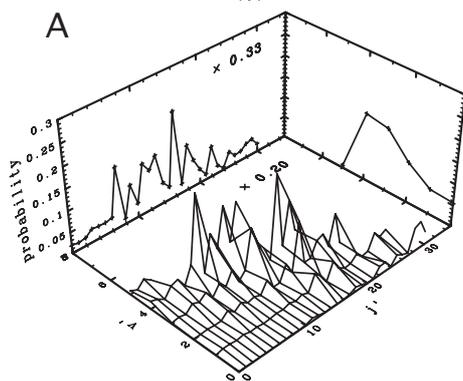
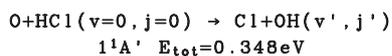
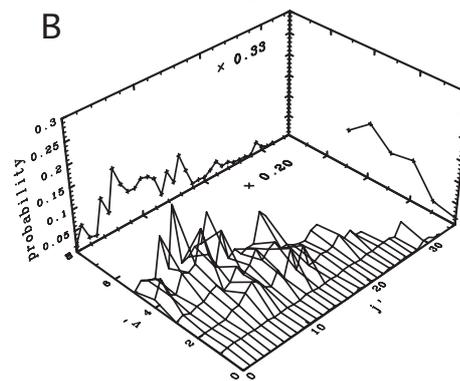
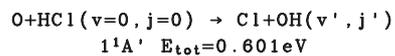


図 5.13: $1^1A'$ 面での $HCl(0,0)$, $HCl(0,6)$, $HCl(1,0)$ の反応確率

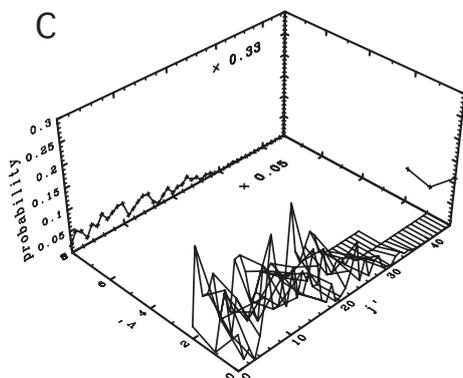
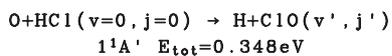
(a)



(b)



(c)



(d)

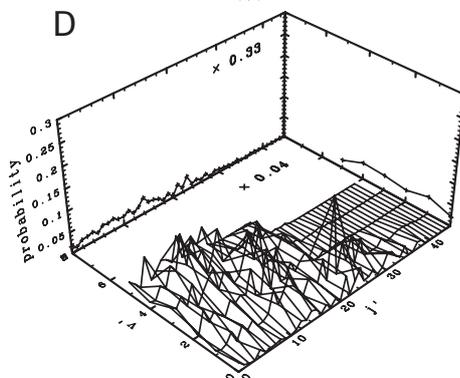
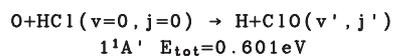


図 5.14: 図 5.13 の点 A,B,C,D での生成物の振動回転分布. 中央のプロットは各振動回転準位を区別したものの、左のプロットは振動について和をとったもの、右のプロットは回転について和をとったもの. 遷移確率の数字は右のプロットについての値で、左および中央の場合はプロット中に書かれた倍率を軸の数字にかける. 中央のプロットでは、開チャンネルにのみ網目が引いてある.

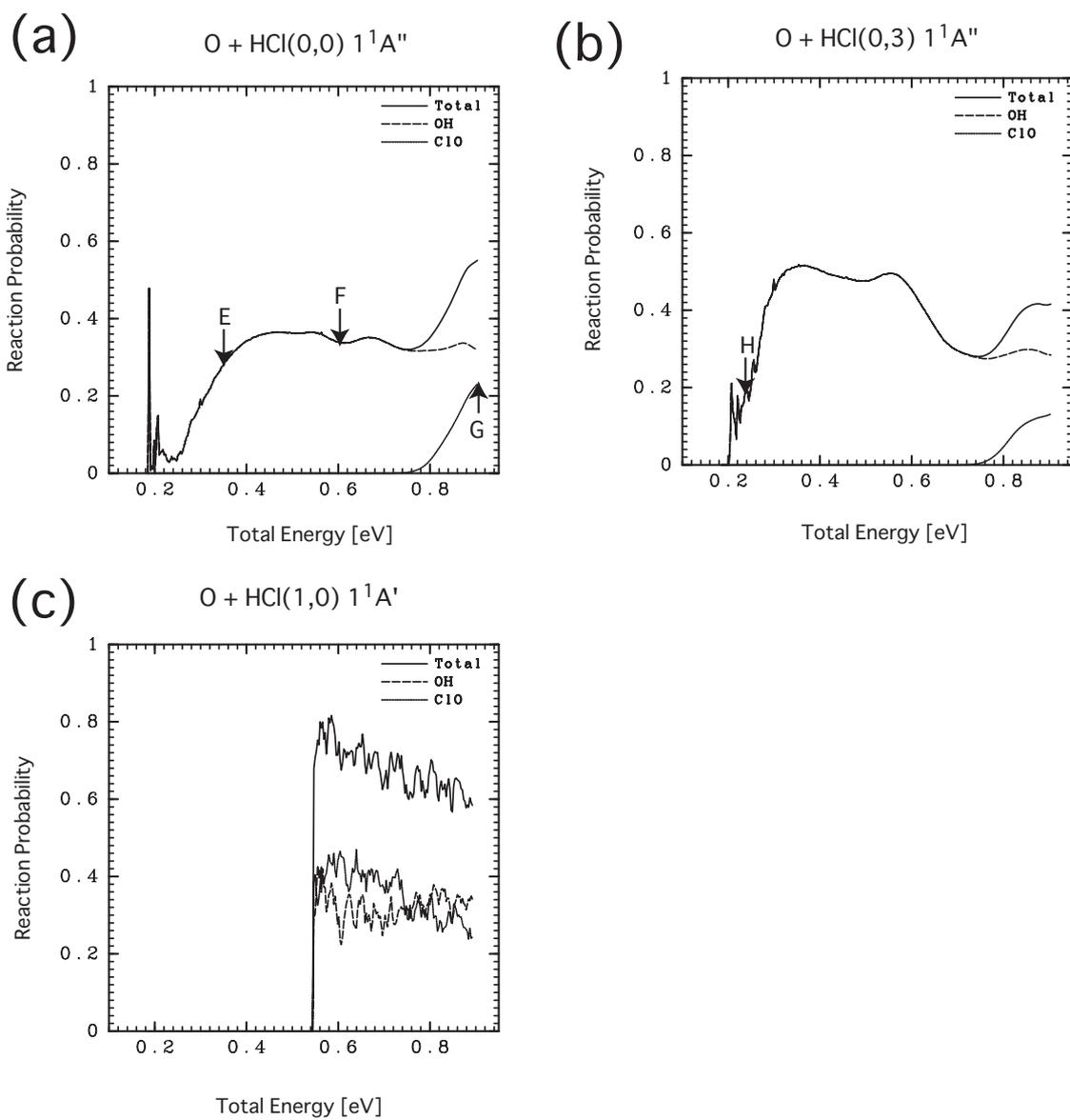
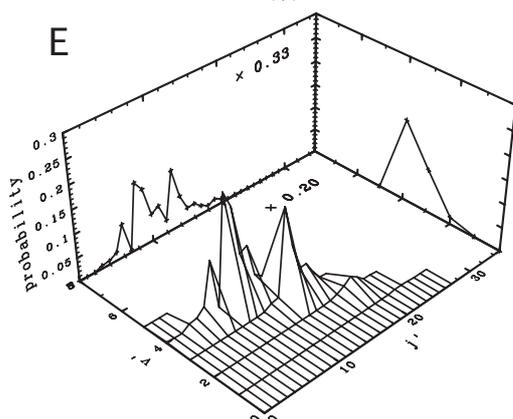
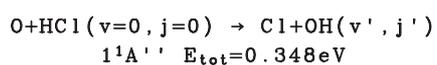
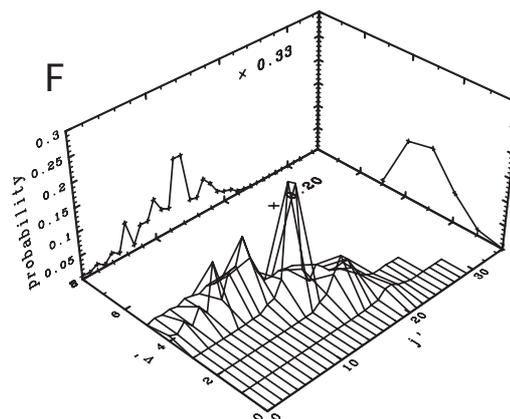
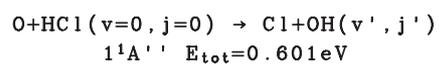


図 5.15: $1^1A''$ 面での $HCl(0,0)$, $HCl(0,3)$, $HCl(1,0)$ の反応確率

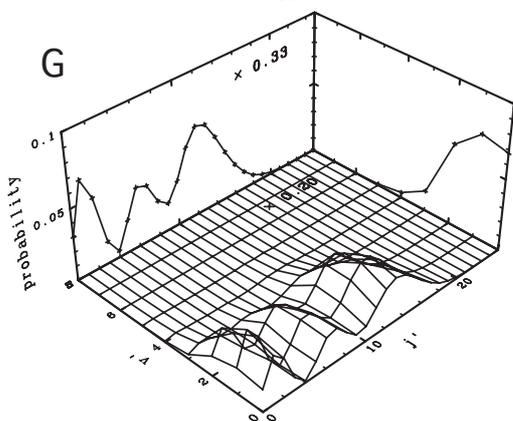
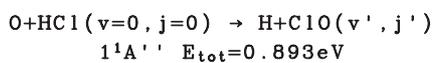
(a)



(b)



(c)



(d)

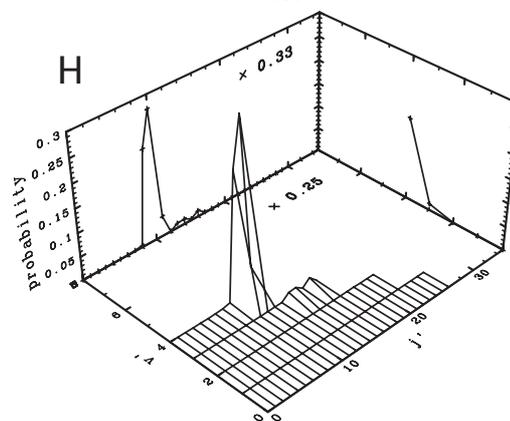
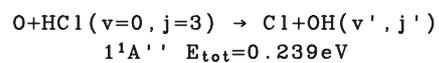
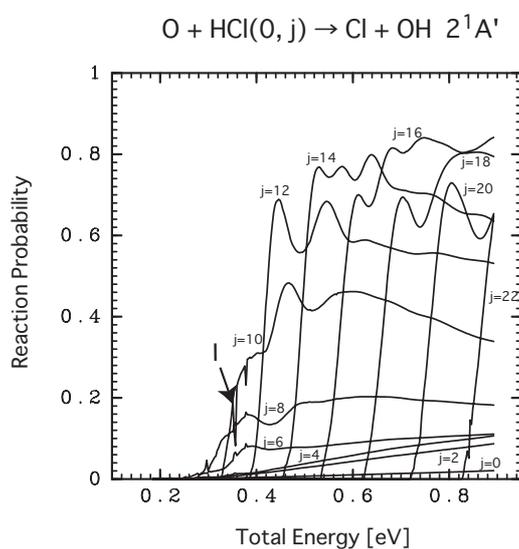


図 5.16: 図 5.15 での点 E,G,F,H での生成物の振動回転分布. 図 5.14 参照.

(a)



(b)

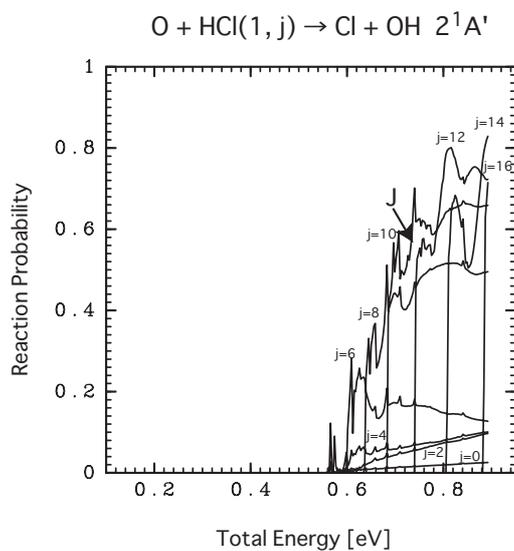
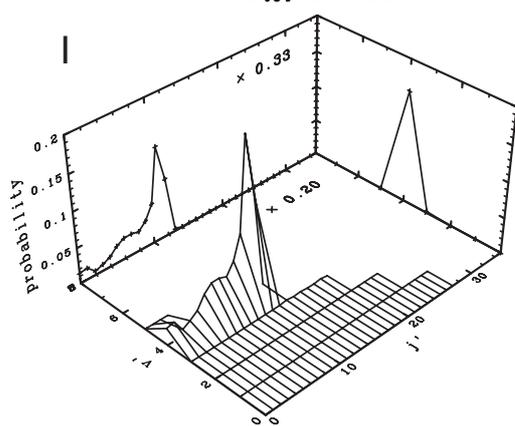
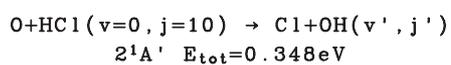


図 5.17: 様々な始状態の $2^1A'$ 面での反応性. (a) $HCl(v = 0, j = 0, 2, 4 \dots 22)$, (b) $HCl(v = 1, j = 0, 2, 4 \dots 16)$.

(a)



(b)

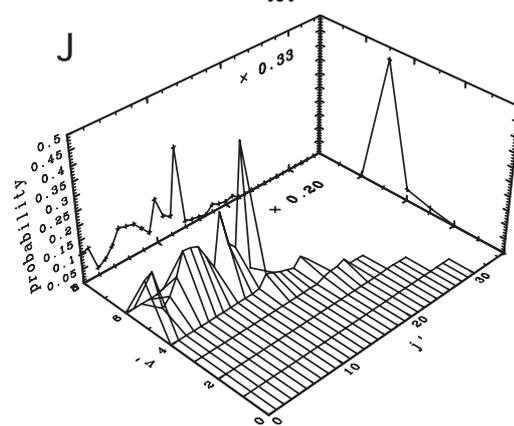
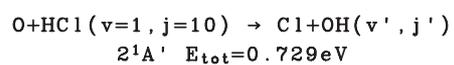


図 5.18: 図 5.17 の点 I,J での生成物の振動回転分布.

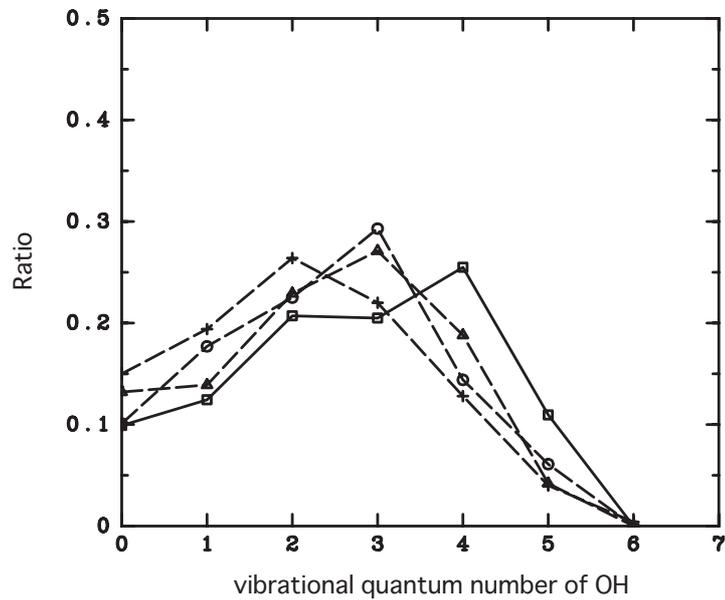
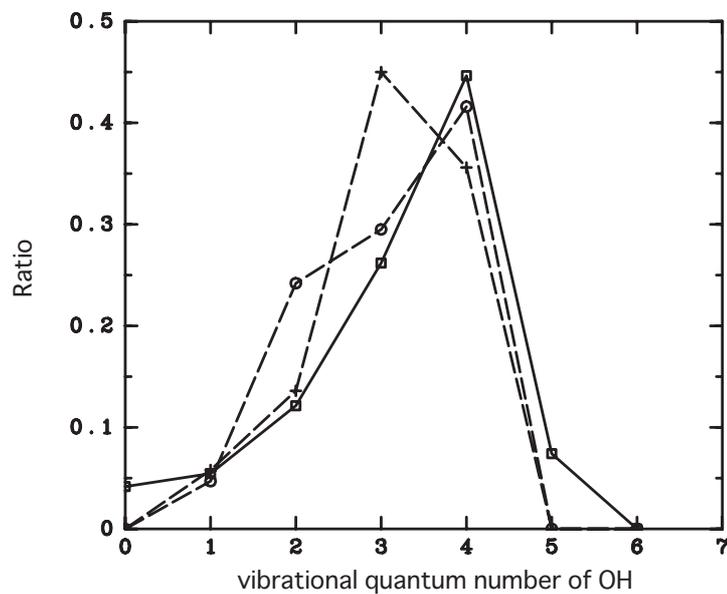
(a) $1^1A'$ (b) $1^1A'+1^1A''+2^1A'$ 

図 5.19: 生成する OH の振動分布. (a) $1^1A'$ 面のみ考慮した場合と他の理論研究の比較; 実線が本研究 (□), 破線が Christoffel ら [22](△), Piermarini ら [15](○), Alvarino ら [12](+). (b) 3つのポテンシャル面を考慮した場合と実験の比較; 実線が本研究 (□), 破線が Kruus ら [3](+), Park ら [4](○). 本研究の値は、どちらも $E_{tot} = 0.449 \text{ eV}$ での全ての始状態についての平均.

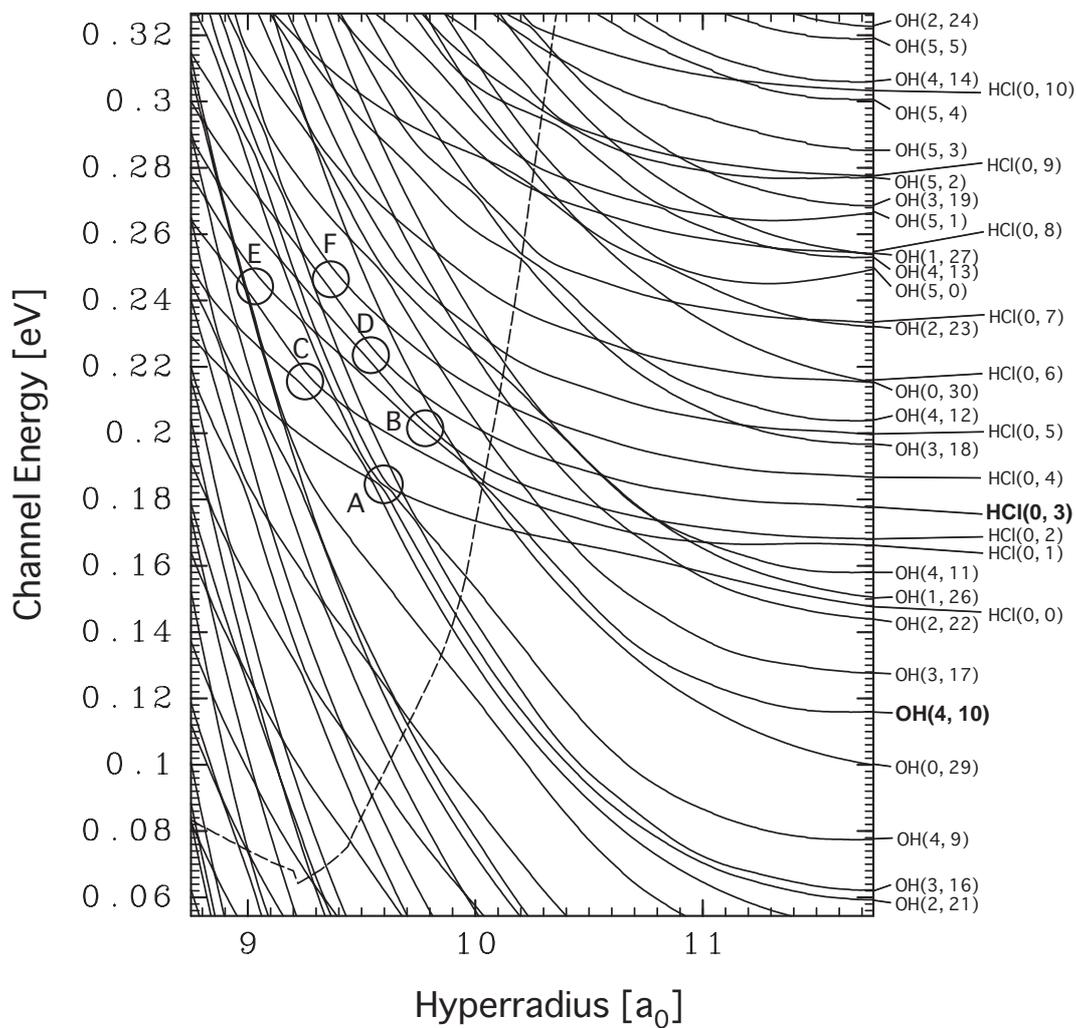


図 5.20: $1^1A''$ 面でのポテンシャルリッジ付近での断熱エネルギー曲線. 図中の点線がポテンシャルリッジ. 右は各チャンネルが漸近的に近づく状態. A~F は $OH(v' = 9, j' = 9 \sim 10)$ の選択的生成をもたらすと思われる擬交差.

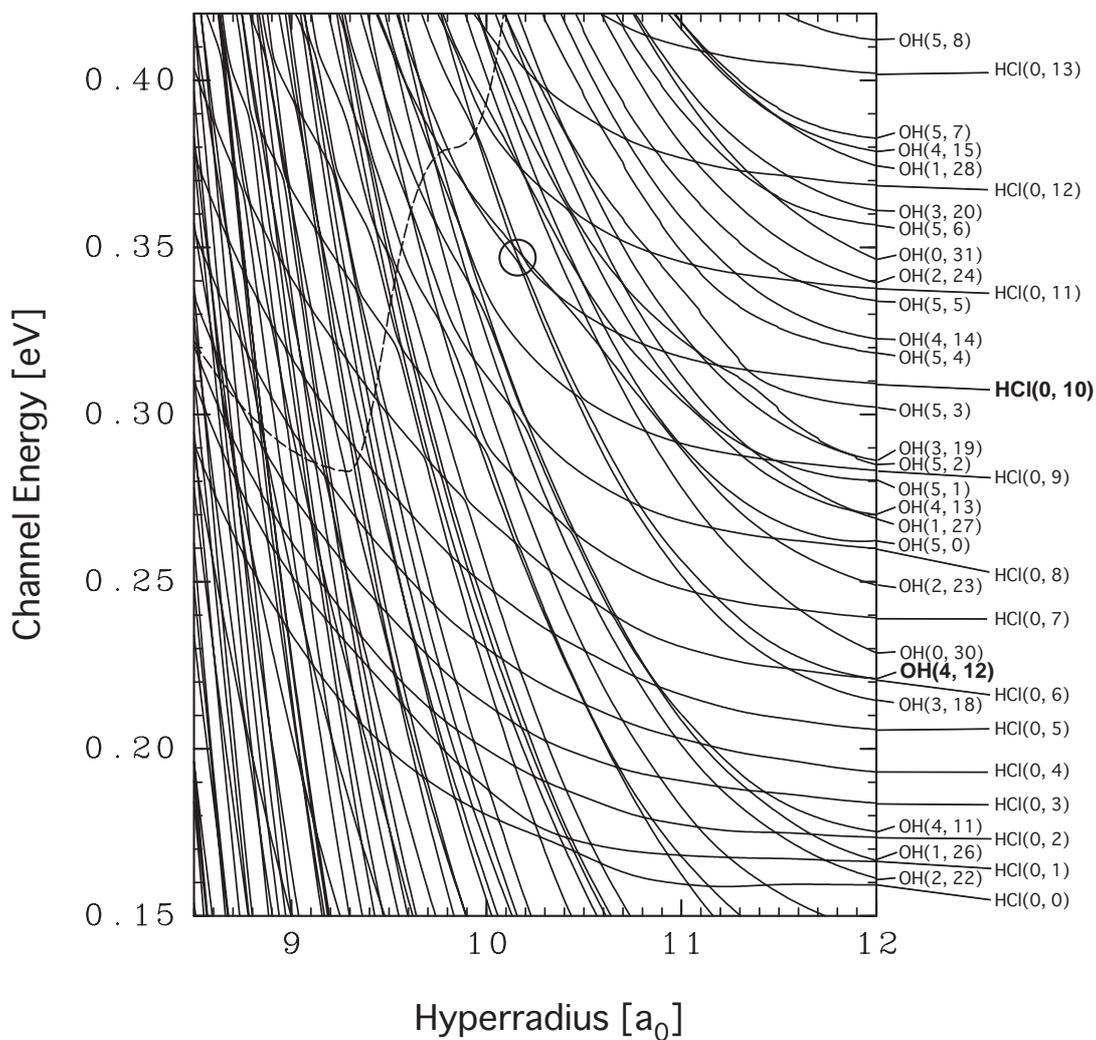


図 5.21: $1^1A''$ 面でのポテンシャルリッジ付近での断熱エネルギー曲線. 図 5.20 参照.

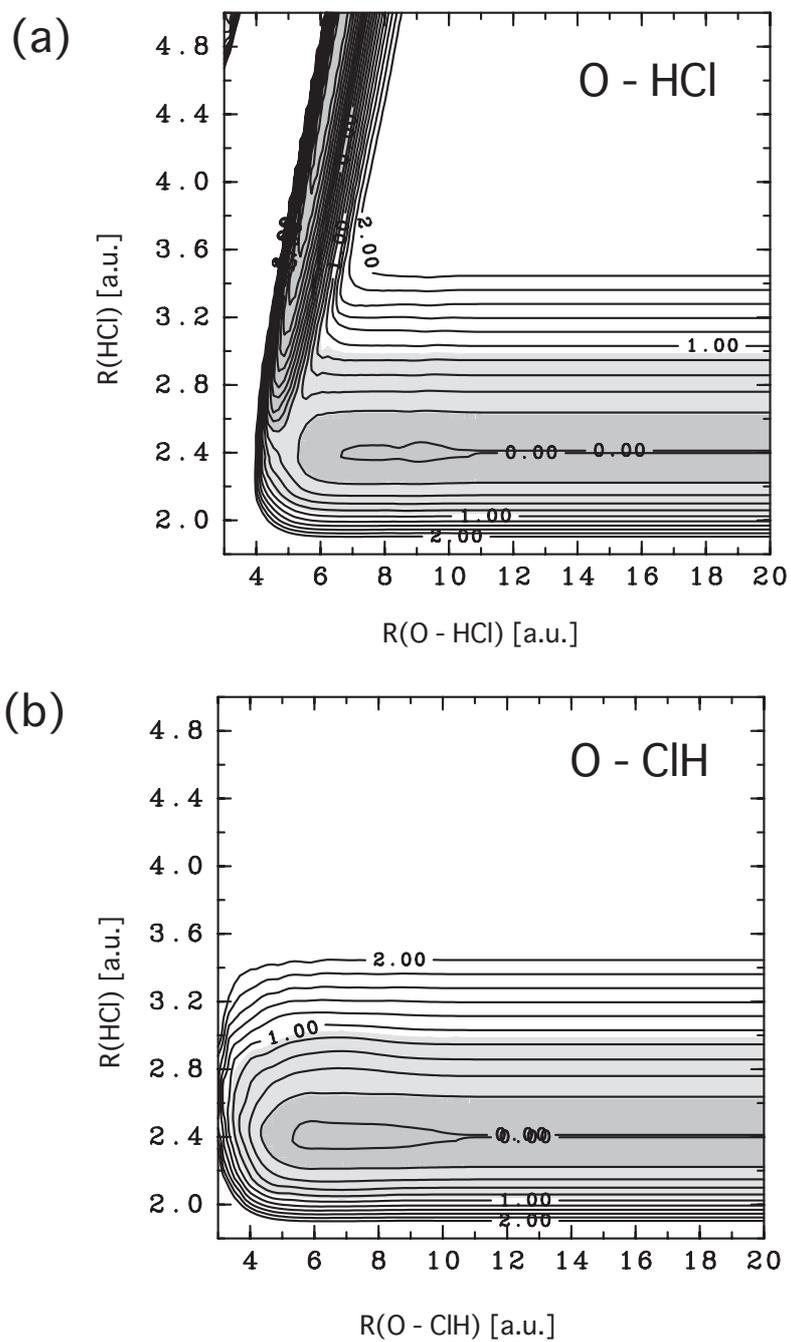


図 5.22: $2^1A'$ 面でみた共線形配置でのポテンシャル等高線図. 縦軸と横軸は Jacobi 座標の長さ. 陰は図 5.6 参照.

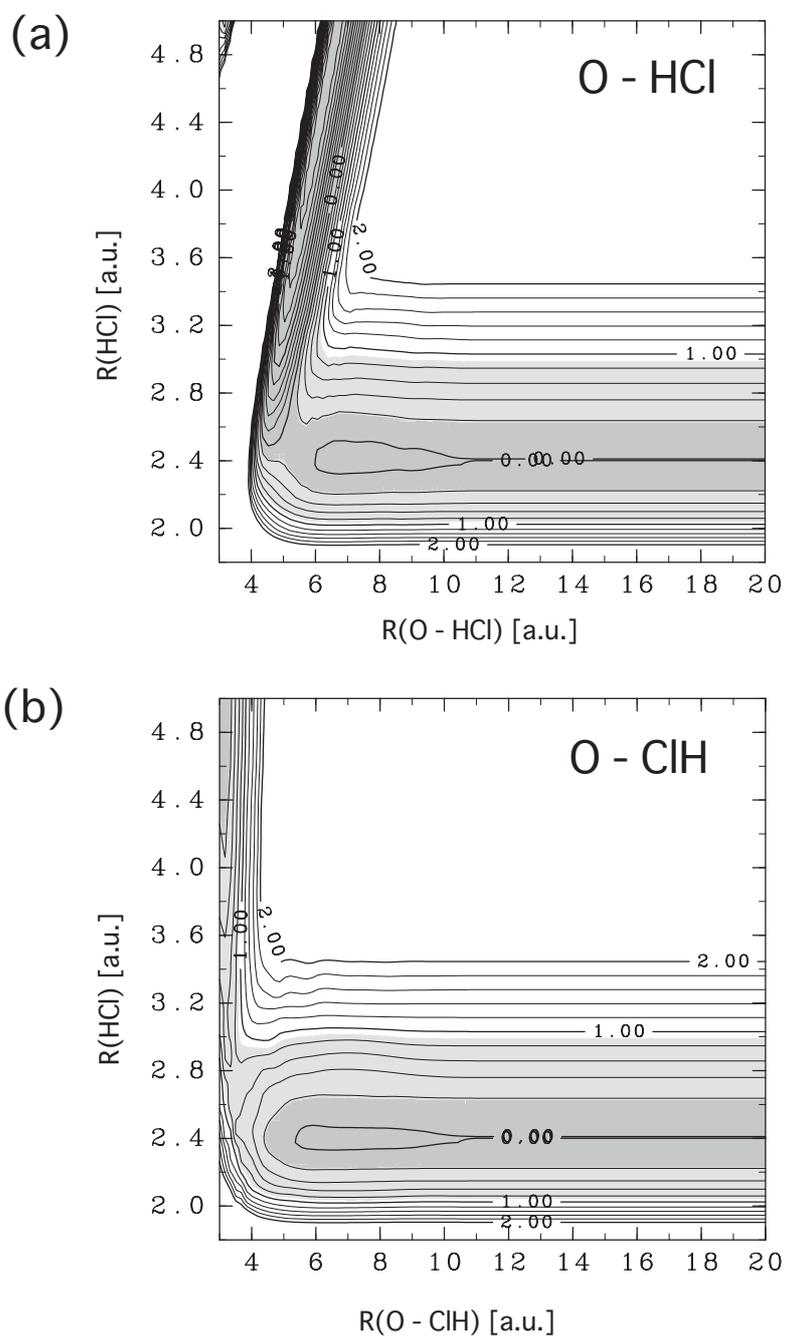


図 5.23: $1^1A''$ 面でみた共線形配置でのポテンシャル等高線図. 図 5.22 参照.

参考文献

- [1] A. C. Luntz, *J. Chem. Phys.* **73**, 5393 (1980).
- [2] P. H. Wine, J. R. Wells, and A. R. Ravishankara, *J. Chem. Phys.* **84**, 1349 (1986).
- [3] E. J. Kruus, B. I. Niefer, and J. J. Sloan, *J. Chem. Phys.* **88**, 985 (1987).
- [4] C. R. Park and J. R. Wiesenfeld, *Chem. Phys. Lett.* **163**, 230 (1989).
- [5] N. Balucani, L. Beneventi, P. Casavecchia, and G. G. Volpi, *Chem. Phys. Lett.* **180**, 34 (1991).
- [6] Y. Matsumi, K. Tonokura, M. Kawasaki, K. Tsuji, and K. Obi, *J. Chem. Phys.* **98**, 8330 (1993).
- [7] A. J. Alexander, M. Brouard, S. P. Rayner, and J. P. Simons, *Chem. Phys.* **207**, 213 (1996).
- [8] R. Schinke, *J. Chem. Phys.* **80**, 5510 (1984).
- [9] Laganà, G. Ochoa de Asupuru, and E. Garcia, *J. Phys. Chem.* **99**, 17139 (1995).
- [10] M. L. Hernández, C. Redondo, Laganà, G. Ochoa de Asupuru, M. Rosi, and A. Sgamellotti, *J. Chem. Phys.* **105**, 2710 (1996).
- [11] J. M. Alvariño, A. Bolloni, M. L. Hernández, and Laganà, *J. Phys. Chem. A* **102**, 10199 (1998).
- [12] J. M. Alvariño, A. Rodríguez, Laganà, and M. L. Hernández, *Chem. Phys. Lett.* **313**, 299 (1999).
- [13] T. Martínez, M. L. Hernández, J. M. Alvariño, Laganà, F. J. Aoiz, M. Menédez, and E. Verdasco, *Chem. Phys. Phys. Chem.* **2**, 589 (2000).
- [14] V. Permarini, G. G. Balint-Kurti, S. K. Gray, F. Gögtas, Laganà, and M. L. Hernández, *J. Phys. Chem. A* **105**, 5743 (2001).
- [15] V. Permarini, Laganà, and G. G. Balint-Kurti, *Chem. Phys. Phys. Chem.* **3**, 4515 (2001).
- [16] S. Skokov, K. A. Peterson, and J. M. Bowman, *J. Chem. Phys.* **109**, 2662 (1998).

- [17] S. Skokov, J. Qi, J. M. Bowman, C.-Y. Yang, S. K. Gray, K. A. Peterson, and V. A. Mandelshtam, *J. Chem. Phys.* **109**, 10273 (1998).
- [18] K. A. Peterson, S. Skokov, and J. M. Bowman, *J. Chem. Phys.* **111**, 7446 (1999).
- [19] K. M. Christoffel, Y. Kim, S. Skokov, J. M. Bowman, and S. K. Gray, *Chem. Phys. Lett.* **315**, 275 (1999).
- [20] M. Bittererová and J. M. Bowman, *J. Chem. Phys.* **113**, 1 (2000).
- [21] M. Bittererová, J. M. Bowman, and K. A. Peterson, *J. Chem. Phys.* **113**, 6186 (2000).
- [22] K. M. Christoffel and J. M. Bowman, *J. Chem. Phys.* **116**, 4842(2002).
- [23] S. Y. Lin, K. L. Han, and J. Z. H. Zhang, *Chem. Phys. Phys. Chem.* **2**, 2529 (2000).
- [24] S. Y. Lin, K. L. Han, and J. Z. H. Zhang, *Chem. Phys. Lett.* **324**, 122 (2000).
- [25] D. E. Woon and T. H. Gunning. Jr., *J. Chem. Phys.* **98**, 1358 (1993).
- [26] H.-J. Werner and P. J. Knowles, *J. Chem. Phys.* **89**, 5803 (1998).
- [27] P.J. Knowles and H.-J. Werner, *Chem. Phys. Lett.* **145**, 514 (1988).
- [28] M. R. A. Blomberg and P. E. M. Siegbahn, *J. Chem. Phys.* **78**, 5682 (1982).
- [29] J. Simons, *J. Phys. Chem.* **93**, 626 (1989).
- [30] S. R. Langhoff and D. E. Davidson, *Int. J. Quantum Chem.* **8**, 61 (1974).
- [31] T. Ishida and G. C. Schatz, *Chem. Phys. Lett.* **314**, 369 (1999).
- [32] S. K. Gray and G. G. Balint-Kurti, *J. Chem. Phys.* **108**, 950 (1998).
- [33] J. F. Castillo, D. E. Manolopoulos, K. Stark, and H.-J. Werner, *J. Chem. Phys.* **104**, 6531 (1996).
- [34] D. E. Manolopoulos, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **93**, 673 (1997).
- [35] C. L. Russell and D. E. Manolopoulos, *Chem. Phys. Lett.* **256**, 465 (1996).
- [36] T. Takayanagi and Y. Kurosaki, *Chem. Phys. Phys. Chem.* **1**, 1099 (1999).
- [37] T. Takayanagi and Y. Kurosaki, *Chem. Phys. Phys. Chem.* **2**, 665 (2000).
- [38] H. Kamisaka, W. Bian, K. Nobusada, H. Nakamura, *J. Chem. Phys.* **116**, 654 (2002).
- [39] P. Honvault and J. M. Launay, *J. Chem. Phys.* **111**, 6665 (1999).

- [40] E. J. Rackham, F. Huarte-Larranaga, and D. E. Manolopoulos, *Chem. Phys. Lett.* **343**, 356 (2001).
- [41] S. Mahapatra, R. Ramaswamy, and N. Sathyamurthy, *J. Chem. Phys.* **104**, 3989 (1996).
- [42] K. Nobusada, O. I. Tolstikhin, and H. Nakamura, *J. Chem. Phys.* **108**, 8922 (1998).
- [43] G. V. Mil'nikov, O. I. Tolstikhin, K. Nobusada, and H. Nakamura, *Chem. Phys. Phys. Chem.* **1**, 1159 (1998).
- [44] K. Nobusada, O. I. Tolstikhin, and H. Nakamura, *J. Phys. Chem.* **102**, 9445 (1998).
- [45] K. Nobusada, O. I. Tolstikhin, and H. Nakamura, *J. Mol. Struct.:THEOCHEM* **461–462**, 137 (1999).
- [46] C. Zhu, H. Nakamura, and K. Nobusada, *Chem. Phys. Phys. Chem.* **2**, 557 (2000).
- [47] *Nonadiabatic Transition: Concepts, Basic Theories and Applications*, H. Nakamura (World Scientific, Singapore, 2002).

第6章 まとめ

この論文の前半では、超球楕円座標を用いて三原子系化学反応を取り扱う枠組みを定式化した。特に系全体が0でない角運動量を持つ場合の取り扱いについて、その基本となる数式の導出から結果までを簡潔かつ詳細に説明した。多大な労力を必要とする数値計算については、本研究で用いた手法の詳細を付録にまとめた。系全体の角運動量を正確に取り扱うのは、個々の粒子の角運動量から合成される全角運動量 J の大きさやその z -成分を陽に取り扱う必要があり、思いのほか困難な作業である。化学反応の動力学研究で、 $J = 0$ に限った計算が多いのは、このような事情による。また $J > 0$ を扱った研究の多くは、コリオリ項を無視する等の近似を行っている。様々な近似の中には、実はあまり根拠がなく、単に計算が難しい項を落としているという場合がなくはない。そのような中で、本研究の手法は一切の近似を行わず、コリオリ項も含めて正確に評価している。この論文で定式化した計算手法は、既に計算機への実装を完全に済ませており、動作検証を行っている。本稿執筆時点では、まだ新しい結果を得てはいないが、今後はこの手法を活用して、従来の座標系では困難な系の計算が行われるであろう。

論文の後半では、 $J = 0$ ではあるものの、現実的なポテンシャルエネルギー曲面を利用して DH_2^+ 系と $\text{O}(^1\text{D})+\text{HCl}$ 系について量子動力学計算を行った。 DH_2^+ 系では、電子的非断熱遷移の化学反応への影響を調べた。得られた結果は、始状態と終状態のエネルギー準位及びポテンシャルエネルギー曲面の交差シームの幾何構造とエネルギーの観点から、定性的解釈が与えられた。系が深いポテンシャル井戸を持つこと、核の質量がほぼ等しいことなどが原因と思われるが、電子的非断熱遷移を起こさない低エネルギー領域の反応の計算結果は予想以上に統計的で、激しい共鳴構造を示す以外は、特に際だった特徴を示さなかった。非断熱遷移を伴う反応については、統計理論からの大きいずれが見られ、Zhu-Nakamura 理論を用いた古典軌跡計算の検証に利用された。その結果をみると、やはり Landau-Zener 公式は高エネルギー領域でも全く駄目で、1次元問題から導出された Zhu-Nakamura 理論が、多次元系において有効に働くことが解った。現在この研究は、NT型 (Nonadiabatic Tunneling 型) や円錐交差の場合の研究へと継続している。

$\text{O}(^1\text{D})+\text{HCl}$ 系の動力学計算では、以前より他の論文で議論されていた励起状態面の寄与と、生成 OH の振動励起メカニズムについて、かなり明確な結論を下すことができた。本研究の計算結果によると、この反応系で $1^1\text{A}'$ 面、 $1^1\text{A}''$ 面、 $2^1\text{A}'$ 面のいずれも、同程度に OH 分子の生成に寄与している。そして励起状態面では、反応障壁を持つポテンシャル面の特徴として生成物に高い選択性がみられ、それが実験で観測される OH の振動の鋭い反転分布をもたらしていることが明らかになった。この選択性は、超球半径を断熱パラメータとした振動非断熱遷移の描像として捉えることが可能であり、その振動非断熱遷移はやはりポテンシャルリッジ近くで起こっている。また、それに加えて $2^1\text{A}'$ 面では反応性に激しい初期回転依存性がみられ、これが、初期回転が低いと反応を起こしにくい共線形配置にある Van der Waals 井戸が系をトラップしてしまう為であることを確認した。この系に限らず $\text{O}(^1\text{D})$ 原子が気相で引き起こす化学反応は、大気化学におい

て重要であり、その種の化学反応について今回の研究が一つの結果を示すことができたと思われる。ただし今回の研究では、基底状態面における反応メカニズムについては十分には議論していない。以前より、分子線実験で見られる前方・後方散乱のピークは、反応の引抜機構や挿入機構と結びつけて考えられ、基底状態面のポテンシャルにみられる二つの井戸の役割が議論されてきた。今回の研究は、 $J = 0$ に限った計算であるため、微分断面積については全く言及できない。現状の計算機能力では、近似なしに散乱断面積が収束するまでに全角運動量を増やした計算を行うのは容易ではない。しかし、比較的少数の全角運動量 J に対する計算を行って、それぞれの反応チャンネルがどのような機構で前方散乱や後方散乱に寄与するのかを量子力学の立場から明確にすることは可能であろう。また少数の J について古典軌跡と量子力学を比べ、量子効果が少ないのであれば、古典軌跡の立場からこの問題に取り組むことも出来る。この系では基底状態のポテンシャルエネルギー曲面が深い井戸をもつにも関わらず、基底状態面上の量子力学計算結果が統計理論とかなり食い違っている。ポテンシャルエネルギー曲面の形状が、 $H + ClO$ 生成についてはかなり分離しており、二重井戸の存在とならんで、こういった特徴的な形状が統計理論からのずれを引き起こしていると思われる。最後に、今回の研究では電子的非断熱遷移の影響が考慮されていない。ポテンシャル面にある擬交差や円錐交差を調べると、いくつかは生成物の分岐を決める領域近くにあり、これが分岐比に与える影響等も今後更に調べる必要があるだろう。特に、 $2^1A'$ 面が ClO 生成に寄与する可能性がある。

今後、現実に重要な大次元系の化学反応を取り扱うためには、多数の原子を含む大きな系に適用可能な理論、つまり複数の電子状態が関与する大次元系の反応を取り扱う為の理論を発展させる必要がある。その中で本研究の果たす役割について、その特徴から議論しておく。残念ながら、本研究で扱ったような、系の運動を量子力学的に正しく記述する取り扱いは大いなる系へ拡張していくことができない。本研究の前半は、(1) 反応前後を滑らかにつなぎつつ、(2) 変数分離する座標系、を見だし利用する議論であった。この二つの条件は、化学反応の量子力学計算には不可欠である。しかしながら様々な解離チャンネルを含む大きな系に対して、この二つが両立する座標系を導入することは具体的な計算の効率を考えると事実上不可能である。この困難は、緊密結合法に起因するものではない。4原子系の量子力学は、緊密結合法による研究は少なく、もっぱら波束計算によるものが多い。しかし波束計算であっても、使用する座標系には先の二つの条件が要求され、先にのべた基本的困難に何ら変わるところはない。波束計算の利点は、空間的に局所的な処理で済ますことが出来、短時間の動力学を調べるのに向いている点にある。どちらの方法にしろ、空間領域を分割して計算し、後でそれをつなげることが考えられるが、いずれにしろ自由度が増えると、必要な計算量が急激に増大してしまう。このように、大きな系へ適用可能な手法は、やはり序でも述べたように半古典的なものにならざるを得ない。半古典的手法における多自由度の扱いや、電子自由度の扱い、非断熱遷移の扱いについては本論文の序文で議論したので、ここでは繰り返さない。半古典的な手法は、 $\hbar \rightarrow 0$ の極限で厳密な量子力学に漸近的に近づくものの、その近づき方は一様ではない。開発した半古典論が、果たして現実の化学反応で有効かどうか検証するには、やはり厳密な量子力学計算との比較が必要となる。現実に存在する化学反応で、最初に多次元性をもつものは三原子系である。同時に、三原子系は現在の計算機能力で、厳密な量子力学計算が行える最後の系でもある。このように三原子系は、もっと大きな系へ取り組む際の足場として、非常に重要な意味を持っている。三原子系の化学反応の多くは、本研究で開発した手法によって、従来よりも高い精度・計算効率で解くことができ

る。本研究は、それ自体が今後大次元を取り扱う為の理論へと発展するわけではないが、今後発展する新たな理論に対して傍証を与える強力な手法を提供したと位置づけられる。無論、三原子系化学反応の量子動力学を正しく解明するという意義を有していることは言うまでもない。

最後に、技術的ではあるが、応用上重要なことを指摘しておく。今回の研究において、ポテンシャルエネルギー曲面はあらかじめ用意された関数として与えられている。しかしながら、大きな系についてあらかじめ必要となる核配置を網羅する分子軌道計算を行い、ポテンシャル関数の形として用意しておくのは大変な労力である。今後は、本研究で $O(^1D)+HCl$ 系に適用した Shepard 内挿のような手法を、動力学計算とシームレスに接合する必要があるだろう。動力学計算に必要な領域を計算の過程で自動的に選び出し、さらに動力学的に重要な領域で重点的にポテンシャル面の精度を上げるなど、動力学計算からのフィードバックを分子軌道計算に反映させることによって、計算効率の向上を計るとともにポテンシャル面の偏りを排除できると思われる。その際に、非断熱遷移やトンネル等の重要な量子力学的効果を見失わない様にする為には、本研究の様な経験を積むことが不可欠である。三原子系では、化学結合の生成と開裂および非断熱遷移とトンネル効果等全てを含んだ領域で、ポテンシャル面を解析関数にフィッティングできる。従来の解析関数によるフィッティングと、このような内挿法にもとづく手法がどの程度の差をもたらすのか、詳細に検討する必要がある。

また、電子的非断熱遷移を取り扱うためには、現状では電子状態計算が与える断熱ポテンシャル面を、透熱表現になおす作業 (透熱化) が必要になる。透熱表現は一意的ではないので、なんらかの近似的な描像に立脚して手法を開発せざる得ないが、これも実用に十分耐え、人為的な操作無しで機械的に利用できるものを開発する必要がある。 DH_2^+ 系の研究では、2 電子系であったために、DIM 法で三次元の透熱ポテンシャル曲面を得ることができた。このように半経験的に透熱ポテンシャル面が決まる系では、電子的非断熱遷移を含む動力学計算を比較的容易に実行することができる。これらの結果を規準として、電子状態計算から機械的に生成した透熱ポテンシャル面、およびその上での動力学を比較検証する作業が、今後の電子的非断熱遷移を伴う化学反応の理論に向けて必要となるだろう。多次元系では、交差シームや円錐交差といった一次元では見られない交差が現れる。これについても、まず最小の多次元系である三原子系について、詳細な研究を行うことが肝要である。

謝辞

本研究を進めるにあたり、ご指導賜りました中村宏樹教授に感謝します。超球楕円座標法の定式化では、信定克幸さん、O. I. Tolstikhin さん、G. V. Mil'nikov さんに多大な助力を頂きました。DH₂⁺系の研究では、朱超原さんに準古典軌跡計算を行って頂きました。V. G. Ushakov さんにはポテンシャルのフィッティングに関して、メールで教えていただきました。O(¹D)+HCl系化学反応の研究では、南部伸孝さんに電子状態計算と波束計算を行って貰いました。この系の計算は、ほぼ全て岡崎国立共同研究機構 計算科学研究センターの並列計算機を利用したものです。その際には、青柳睦さんにお世話になりました。また、この二つの動力学計算には、W.Bian さんの助力がありました。そして同じ研究室の長屋州宣さん、L. Pichl さん、寺西慶哲さん、三嶋謙二さん、藤崎弘土さん、A. Kondorskiy さんには日常色々な面で支えていただきました。理論系の秘書さん、管理局の大学院担当の方々にも、事務手続きで何度となく助けて頂きました。この場を借りて、皆さんにお礼申し上げます。

付録 A 様々な関数の定義

A.1 直交多項式系

本研究では、すべての多項式は区間 $[-1,1]$ で定義されているものを利用する。規格化された多項式 $\tilde{P}_n(x)$ にはチルダ記号をつけ、規格化される前のもの $P_n(x)$ と区別する。全ての多項式を $n = 0, 1, 2, \dots$ と数える。本研究では種々の多項式を用いるが、区別したい時には Legendre 多項式を $P_n(x)$ 、Gegenbauer 多項式を $C_n^\nu(x)$ 、Jacobi 多項式を $P_n^{(\alpha, \beta)}(x)$ と表記する。なお Gegenbauer 多項式は $\nu = \frac{1}{2}$ の時、Jacobi 多項式は $\alpha = 0, \beta = 0$ の時に Legendre 多項式と一致するものと定義する。Gegenbauer 多項式の ν や、Jacobi 多項式の定義域は、文献によって異なる場合があるので注意を要する。

A.2 Euler 角

本研究では、 x, y, z -座標軸として右手系を用いる。Euler 角の定義には、回転軸に z, x', z'' 軸を選ぶものと、 z, y', z'' 軸を選ぶものがあるが、本研究では量子力学でより広く用いられている後者を利用した。なお角運動量演算子は、SF 座標系の場合以下である [1]:

$$J_+ = e^{i\alpha} \left\{ -\cot \beta \left(\frac{1}{i} \frac{\partial}{\partial \alpha} \right) + \frac{\partial}{\partial \beta} + \frac{1}{\sin \beta} \left(\frac{1}{i} \frac{\partial}{\partial \gamma} \right) \right\}, \quad (\text{A.1})$$

$$J_- = e^{i\alpha} \left\{ -\cot \beta \left(\frac{1}{i} \frac{\partial}{\partial \alpha} \right) - \frac{\partial}{\partial \beta} + \frac{1}{\sin \beta} \left(\frac{1}{i} \frac{\partial}{\partial \gamma} \right) \right\}, \quad (\text{A.2})$$

$$J_z = \frac{1}{i} \frac{\partial}{\partial \alpha}. \quad (\text{A.3})$$

BF 座標系の場合は、以下となる [1]:

$$J'_+ = e^{i\gamma} \left\{ \cot \beta \left(\frac{1}{i} \frac{\partial}{\partial \gamma} \right) - \frac{\partial}{\partial \beta} - \frac{1}{\sin \beta} \left(\frac{1}{i} \frac{\partial}{\partial \alpha} \right) \right\}, \quad (\text{A.4})$$

$$J'_- = e^{-i\gamma} \left\{ \cot \beta \left(\frac{1}{i} \frac{\partial}{\partial \gamma} \right) + \frac{\partial}{\partial \beta} - \frac{1}{\sin \beta} \left(\frac{1}{i} \frac{\partial}{\partial \alpha} \right) \right\}, \quad (\text{A.5})$$

$$J'_z = \frac{1}{i} \frac{\partial}{\partial \gamma}. \quad (\text{A.6})$$

A.3 Wigner D 関数

Wigner D 関数は、次式で定義されるものを利用した。

$$D_{MK}^J(\alpha, \beta, \gamma) = e^{-iM\alpha} d_{MK}^J(\beta) e^{-iK\gamma}, \quad (\text{A.7})$$

$$d_{MK}^J(\theta) = \sqrt{(J+K)!(J-K)!(J+M)!(J-M)!} \\ \times \sum_{\nu} \frac{(-1)^{\nu} \left(\cos \frac{\theta}{2}\right)^{2J+M-K-2\nu} \left(\sin \frac{\theta}{2}\right)^{K-M+2\nu}}{(J-K-\nu)!(J+M-\nu)!(\nu+K-M)!\nu!} \quad (\text{A.8})$$

この定義では、角運動量演算子を施したときの符合に注意しなくてはならない:

$$J_z D_{MK}^J = -M D_{MK}^J, \quad (\text{A.9})$$

$$J_+ D_{MK}^J = -\sqrt{J(J+1) - M(M-1)} D_{M-1K}^J, \quad (\text{A.10})$$

$$J_- D_{MK}^J = -\sqrt{J(J+1) - M(M+1)} D_{M+1K}^J, \quad (\text{A.11})$$

$$J'_z D_{MK}^J = -K D_{MK}^J, \quad (\text{A.12})$$

$$J'_+ D_{MK}^J = -\sqrt{J(J+1) - K(K-1)} D_{MK-1}^J, \quad (\text{A.13})$$

$$J'_- D_{MK}^J = -\sqrt{J(J+1) - K(K+1)} D_{MK+1}^J \quad (\text{A.14})$$

上式で負号が現れないようにする定義も用いられるが、その場合、回転の合成を表す表式が不自然になってしまう。本論文では後者を優先させた。

A.4 Bessel 関数

第 1 種 Bessel 関数を J と書き、第 2 種 Bessel 関数を Y と書く。第 1 種変形 Bessel 関数は I で書き、第 2 種 Bessel 関数は K と書く。第 2 種 Bessel 関数は Neumann 関数 N とも書かれるが、本研究では使用しない。また、小文字の $j_l(\xi), y_l(\xi)$ で球ベッセル関数を表す。これは以下の通り半整数次の Bessel 関数と結びつけられる:

$$j_l(\xi) = \sqrt{\frac{\pi}{2\xi}} J_{l+1/2}(\xi), \quad (\text{A.15})$$

$$y_l(\xi) = \sqrt{\frac{\pi}{2\xi}} Y_{l+1/2}(\xi). \quad (\text{A.16})$$

付録 B 数値計算の詳細

数値計算上困難が生じるのは、数式の見かけの複雑さではなく、その数式のもつ特異性である。変分法で Schrödinger 方程式を解く場合、境界条件や問題の特異性から要請される波動関数の振る舞いを、波動関数の表現に用いる基底の段階であらかじめ準備しておく必要がある。さもなければ物理的でない解が現れたり、数値計算の安定性や効率が非常に悪くなる。しかし数学的に最も自然な基底の取り方が、数値計算でも最も効率的かつ安定な基底とは限らない。この章では、本研究で用いた基底やそれにまつわる数値計算の詳細を述べておく。

B.1 Delves 座標系および超球楕円座標系で用いる DVR 基底

次式で定義される N 個の関数を考える：

$$\varphi_n^{(m)} = (1 - x^2)^m \tilde{\varphi}_n, \quad (\text{B.1})$$

$$\tilde{\varphi}_n(x) = \tilde{P}_{n-1}(x). \quad (\text{B.2})$$

ここで $n = 1, 2, 3 \dots N$ かつ $m = 0, 1/2, 1, 3/2, \dots$ である。 $\varphi(x)$ の上に載っている (m) は単なるラベルであり、べき乗ではない。この $\varphi_n^{(m)}(x)$ から次の関数 $\pi_i^{(m)}(x)$ を定義する：

$$\pi_i^{(m)}(x) = \sum_{n=1}^N T_{ni}^{(m)} \varphi_n^{(m)}(x), \quad (\text{B.3})$$

$$T_{ni}^{(m)} = \left(\frac{1}{1 - x_i^2} \right)^m T_{ni}. \quad (\text{B.4})$$

上式の T_{ni} は、Legendre 多項式で定義される DVR 基底と FBR 基底の間の変換行列である [2]。 $\varphi_n^{(m)}$ の微分は次で与えられる：

$$\varphi_n'^{(m)}(x) = (1 - x^2)^{m-1} \tilde{\varphi}_n^{(m)}, \quad (\text{B.5})$$

$$\tilde{\varphi}_n^{(m)}(x) = \frac{n(n+2m-1)}{\sqrt{(2n-1)(2n+1)}} \tilde{P}_n(x) + \frac{(n-1)(n-2m)}{\sqrt{(2n-3)(2n-1)}} \tilde{P}_{n-2}(x). \quad (\text{B.6})$$

この基底間の重なりを $\tilde{\varphi}_x$ の性質に注意しながら、Gauss-Legendre 求積法で計算すると、次のようになる:

$$\begin{aligned}
& \int_{-1}^1 \pi_i^{(m)}(x) \pi_j^{(m)}(x) dx \\
&= \left(\frac{1}{1-x_i^2} \right)^m \left(\frac{1}{1-x_j^2} \right)^m \int_{-1}^1 \pi_i(x) (1-x^2)^{2m} \pi_j(x) dx \\
&\simeq \left(\frac{1}{1-x_i^2} \right)^m \left(\frac{1}{1-x_j^2} \right)^m \sum_{k=1}^N w_k \frac{\delta_{ik}}{\sqrt{w_i}} (1-x_k^2)^{2m} \frac{\delta_{jk}}{\sqrt{w_j}} \\
&\simeq 1.
\end{aligned} \tag{B.7}$$

すなわち $\varphi_n^{(m)}$ は、近似的に正規直交基底となっており、また定義式から直ちに解るとおり i -番目以外の Gauss-Legendre 求積点で値を持たない。 m が十分小さく、 N が十分に大きければ式 (B.7) の近似は十分正確で、 $\varphi_n^{(m)}(x)$ を FBR 基底、 $\pi_i^{(m)}(x)$ を DVR 基底と見なしても何ら不都合は生じない。 m の値によって、基底の値域両端での振る舞いを調節できる。両端での振る舞いは、Gegenbauer 多項式から作る DVR 基底でも設定できるが、その場合 ν が異なると求積点の位置が異なる。今回導入した基底は、求積点は m の値に依存せず、一貫して Gauss-Legendre 求積点のままである。この性質が Delves 座標、超球楕円座標での波動関数の Coriolis 積分を大幅に効率化する。どちらの座標系の場合も、 ρ -固定の波動関数を最終的にこの DVR 基底の線形結合で表す。 m が 3, 4 程度の比較的小さな値であっても、 N が大きければ、区間 $[-1, 1]$ の端に近い求積点で $(1-x_i^2)^{-m}$ が極めて大きな数となり、計算機が桁あふれを起こしてしまう。本研究では $m = 0, 1/2, 1$ のみを利用する。

B.2 Delves 座標での計算

運動エネルギー演算子および第 1 遠心力項の取り扱い

原始基底の計算に先立って、次の積分を計算する:

$$\langle \pi_{i'}^{(\chi)}(\chi) | K_\chi | \pi_i^{(\chi)}(\chi) \rangle, \tag{B.8}$$

$$\pi_i^{(\chi)}(\chi) = \frac{1}{\sqrt{\pi/2}} \pi_i \left(\frac{\chi - \pi/2}{\pi/2} \right), \tag{B.9}$$

$$K_\chi = -2 \frac{\partial}{\partial \chi} \sin^2 \chi \frac{\partial}{\partial \chi}. \tag{B.10}$$

式 (B.9) において、左辺の $\pi_i^{(\chi)}$ に載った (χ) は単なるラベルであり、べき乗や式 (B.1) とは関係がない。同式の右辺の π_i は N_χ 個の Legendre 多項式から作られる DVR 基底である。 $t = \frac{\chi - \pi/2}{\pi/2}$

といて変形すると、次式が得られる:

$$(B.8) = \frac{8}{\pi^2} \int_{-1}^1 \frac{\partial \pi_{i'}(t)}{\partial t} \sin^2 \frac{\pi}{2} (1+t) \frac{\partial \pi_i(t)}{\partial t} dt$$

$$= \sum_{k=1}^{N_x} \sum_{l=1}^{N_x} T_{ki'} T_{li} \frac{8}{\pi^2} \int_{-1}^1 \bar{\varphi}_{i'}^{(0)}(t) \left(\frac{\cos \frac{\pi}{2} t}{1-t^2} \right)^2 \bar{\varphi}_i^{(0)}(t) dt. \quad (B.11)$$

上式に現れる $\bar{\varphi}_i^{(0)}$ は、式 (B.6) で定義されている。この積分は Gauss-Legendre 求積法で効率よく計算できる。非積分関数に、三角関数を含む部分があるが十分に滑らかで、求積法の利用に問題は生じない。本研究では $N_x + 10$ 個の求積点からなる Gauss-Legendre 求積を行った。ここで 10 は、先述の三角関数部分がこの程度の次数の多項式で十分に近似できるであろうとする数である。

次に以下の積分を考える。

$$\langle \pi_{i'}^{(\theta)}(\theta) | K_\theta | \pi_i^{(\theta)}(\theta) \rangle, \quad (B.12)$$

$$\pi_i^{(\theta)}(\theta) = \frac{1}{\sqrt{\pi/2}} \pi_i^{(m)} \left(\frac{\theta - \pi/2}{\pi/2} \right), \quad (B.13)$$

$$K_\theta = -2 \frac{\partial}{\partial \theta} \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{2\Omega^2}{\sin \theta}. \quad (B.14)$$

$$(B.15)$$

ただし m は Ω に応じて、

$$m = \begin{cases} 0 & : \quad \Omega = 0 \text{ のとき} \\ 1 & : \quad \Omega = 1 \text{ のとき} \end{cases} \quad (B.16)$$

と与える。式 (B.13) においても、左辺の $\pi_i^{(\theta)}$ に載った (θ) は単なるラベルで、右辺の $\pi_i^{(m)}$ は式 (B.3) で定義されている。式 (B.12) は、次式に変形される:

$$(B.12) = \frac{8}{\pi^2} \int_{-1}^1 \frac{\partial \pi_{i'}(t)}{\partial t} \sin \frac{\pi}{2} (1+t) \frac{\partial \pi_i(t)}{\partial t} dt + 2\Omega^2 \int_{-1}^1 \pi_{i'}(t) \frac{1}{\cos \frac{\pi}{2} t} \pi_i(t) dt. \quad (B.17)$$

$\Omega = 0$ の場合、式 (B.12) は次の形になる:

$$(B.12) = \sum_{k=1}^{N_x} \sum_{l=1}^{N_x} T_{ki'} T_{li} \frac{8}{\pi^2} \int_{-1}^1 (1-t^2)^{-1} \bar{\varphi}_{i'}^{(0)}(t) \left(\frac{\cos \frac{\pi}{2} t}{1-t^2} \right) \bar{\varphi}_i^{(0)}(t) dt \quad (B.18)$$

この式を $\nu = -1/2$ の Gauss-Gegenbauer 求積法で計算してもよいが、 $m = 0$ の場合は $\varphi_i^{(0)}$ は Legendre 関数であるので、式 (B.5) より解るように、 $\bar{\varphi}_i^{(0)}(t)$ は必ず因数 $(1-x^2)$ を持っている。

これを用いて次のように積分すると、更に効率よく計算できる:

$$(B.12) = \sum_{k=1}^{N_x} \sum_{l=1}^{N_x} T_{ki'} T_{li} \frac{8}{\pi^2} \int_{-1}^1 (1-t^2) \frac{\bar{\varphi}_{i'}^{(0)}(t)}{1-t^2} \left(\frac{\cos \frac{\pi}{2} t}{1-t^2} \right) \frac{\bar{\varphi}_i^{(0)}(t)}{1-t^2} dt. \quad (B.19)$$

この積分には $\nu = 3/2$ の Gauss-Gegenbauer 求積法が利用できる。本研究では、 $N_\theta + 10$ 個の求積点を用いた。

$\Omega > 0$ の場合、式 (B.12) は次の形になる:

$$(B.12) = \sum_{k=1}^{N_x} \sum_{l=1}^{N_x} T_{ki'} T_{li} \left\{ \frac{8}{\pi^2} \int_{-1}^1 (1-t^2) \bar{\varphi}_{i'}^{(1)}(t) \left(\frac{\cos \frac{\pi}{2} t}{1-t^2} \right) \bar{\varphi}_i^{(1)}(t) dt \right. \\ \left. + 2\Omega^2 \int_{-1}^1 (1-t^2) \tilde{\varphi}_{i'}^{(1)}(t) \left(\frac{1-t^2}{\cos \frac{\pi}{2} t} \right) \tilde{\varphi}_i^{(1)}(t) dt \right\}. \quad (B.20)$$

この積分も $\nu = 3/2$ の Gauss-Gegenbauer 求積法で処理し、 $N_\theta + 10$ 個の求積点を用いた。

原始基底の計算

式 (3.85) を解くことを考える。二つの変数のうち、 χ は二原子分子の振動に対応しており、回転に対応する θ に対して良い断熱変数分離性を持っている。任意の固定された θ_j での解を考える:

$$\left[-\frac{2}{\sin^2 \chi} \frac{\partial}{\partial \chi} \sin^2 \chi \frac{\partial}{\partial \chi} + \mu \rho^2 V \right] \phi_{n_x}(\chi; \theta_j, \rho) = \mu \rho^2 u_{n_x}(\theta, \rho) \phi_{n_x}(\chi; \theta_j, \rho). \quad (B.21)$$

この関数 $\phi_{n_x}(\chi; \theta_j, \rho)$ を、先に述べた基底で次のように展開する:

$$\phi_{n_x}(\chi; \theta_j, \rho) = \sum_{i=1}^{N_x} \frac{c_i^{j n_x} \pi_i^{(x)}(\chi)}{\pi \sin \chi_i \sqrt{\sin \theta_j}}. \quad (B.22)$$

上式に左から同じ DVR 基底をかけ、体積素片 $\pi^2 \sin^2 \chi \sin \theta$ を掛けて積分すると、次の永年行列式を得る:

$$\sum_{i=1}^{N_x} \left[\frac{\langle \pi_{i'}^{(x)}(\chi) | K_\chi | \pi_i^{(x)}(\chi) \rangle}{\sin \chi_i' \sin \chi_i} + \mu \rho^2 \delta_{i'i} V(\chi_i, \theta_j, \rho) \right] c_i^{j n_x} = \mu \rho^2 u_{n_x}(\theta_j, \rho) c_i^{j n_x}. \quad (B.23)$$

上で得た関数 $\phi_{n_x}(\chi, \theta; \rho)$ を用いて、計算したい基底関数 $\Phi_\nu(\chi, \theta; \rho)$ を次の形に SDT 展開 (Sequential diagonalization truncation 展開) [3-6] する:

$$\Phi_\nu(\chi, \theta; \rho) = \sum_{n_x=1}^{N_{ad}} \sum_{j=1}^{N_\theta} c_{n_x j}^\nu \phi_{n_x}(\chi; \theta_j, \rho) \pi_j^{(\theta)}(\theta), \quad (B.24)$$

$$\pi_j^{(\theta)}(\theta) = \frac{1}{\sqrt{\pi/2}} \pi_j^{(\Omega)} \left(\frac{\theta - \pi/2}{\pi/2} \right) \quad (B.25)$$

式 (3.85) に上式を代入し、左から展開に用いた基底をかけ、体積素片を乗じて積分すると、次の永年行列式を得る:

$$\sum_{n_x=1}^{N_{ad}} \sum_{j=1}^{N_\theta} \left[\left\langle \pi_{j'}^{(\theta)} | K_\theta | \pi_j^{(\theta)} \right\rangle \mathcal{O}_{j'jn'_x n_x} + \mu \rho^2 u_{nchi} \delta_{n'_x n_x} \delta_{j'j} \right] c_{n_x j}^\nu = \mu \rho^2 U_\nu(\rho) c_{n'_x j'}^{\nu'}, \quad (\text{B.26})$$

$$\mathcal{O}_{j'jn'_x n_x} = \frac{1}{\pi} \int_0^\pi \phi_{n'_x}(\chi; \theta_{j'}, \rho) \phi_{n_x}(\chi; \theta_j, \rho) d\chi = \sum_{i=1}^{N_x} \frac{c_i^{j'n'_x} c_i^{jn_x}}{\sin^2 \chi_i \sqrt{\sin \theta_{j'} \sin \theta_j}}. \quad (\text{B.27})$$

これにより原始基底は、以下のように求まる:

$$\Phi_\nu(\chi, \theta; \rho) = \sum_{j=1}^{N_\theta} \sum_{i=1}^{N_x} \frac{\sqrt{\pi} d_{ij}^{\Omega\nu}}{\sin \chi_i \sqrt{\sin \theta_j}} \pi_i^{(\chi)}(\chi) \pi_j^{(\theta)}(\theta), \quad (\text{B.28})$$

$$d_{ij}^{\Omega\nu} = \sum_{n_x=1}^{N_{ad}} c_i^{jn_x} c_{n_x j}^\nu. \quad (\text{B.29})$$

コリオリ結合の計算

以下の積分を計算する:

$$\bar{C}_{\nu'\nu}^{\Omega\Omega+1} = \left\langle \bar{\Phi}_{\nu'}^\Omega \left| \frac{1}{2 \sin^2 \frac{\chi}{2}} \frac{\cos \theta}{\sin \theta} \right| \bar{\Phi}_\nu^{\Omega+1} \right\rangle. \quad (\text{B.30})$$

これは以下の求積法で直ちに計算できる:

$$(\text{B.30}) = \sum_{i=1}^{N_x} \sum_{j=1}^{N_\theta} d_{ij}^{\Omega\nu'} \frac{1}{h_{ij}} d_{ij}^{\Omega+1\nu}, \quad (\text{B.31})$$

$$h_{ij} = \frac{1}{2 \cos^2 \frac{\chi_i}{2}} \frac{\cos \theta_j}{\sin \theta_j}. \quad (\text{B.32})$$

次の積分を計算する:

$$\bar{C}'_{\nu'\nu}{}^{\Omega\Omega+1} = \left\langle \bar{\Phi}_{\nu'}^\Omega \left| \frac{1}{2 \sin^2 \frac{\chi}{2}} \frac{\partial}{\partial \theta} \right| \bar{\Phi}_\nu^{\Omega+1} \right\rangle. \quad (\text{B.33})$$

式 (B.28) において、 $\Omega \rightarrow \Omega + 1$ の場合を考え、更に $\pi^{(\chi)}$ が求積点 χ_i にある時、 $\pi_{i'}^{(\chi)}(\chi_i) = \delta_{i'i} (\pi w_i / 2)^{-1/2}$ であることを利用すると、原始基底の求積点での θ -微分が計算される:

$$\frac{\partial}{\partial \theta} \bar{\Phi}_\nu^{\Omega+1}(\chi_i, \theta_j) = \frac{4}{\pi^3 \sin \chi_i \sqrt{w_i}} \sum_{n=1}^{N_\theta} \left(\sum_{j=1}^{N_\theta} \frac{d_{ij}}{\sqrt{\sin \theta_j}} T_{nj}^{(m)} \right) \varphi_n^{(m)} \left(\frac{\theta - \pi/2}{\pi/2} \right). \quad (\text{B.34})$$

これを用いると、式 (B.33) は次のように数値積分される:

$$(\text{B.33}) = \sum_{i=1}^{N_x} \sum_{j=1}^{N_\theta} \sqrt{w_j} d_{ij}^{\Omega\nu'} \frac{1}{h_{ij}} \frac{\partial}{\partial \theta} \bar{\Phi}_\nu^{\Omega+1}(\chi_i, \theta_j) \quad (\text{B.35})$$

上式で w_j は N_θ -個からなる Gauss-Legendre 求積点の j -番目の重みである。

B.3 超球楕円座標での計算

運動エネルギー演算子および第 1 遠心力項の取り扱い

基底関数の算出に先立って、次の積分を計算しておく：

$$\langle \pi_{i'}^{(\eta)}(\eta) | K_\eta | \pi_i^{(\eta)}(\eta) \rangle, \quad (\text{B.36})$$

$$\pi_i^{(\eta)}(\eta) = \frac{1}{\sqrt{2\gamma}} \pi_i^{(\Omega/2)}\left(\frac{\eta}{2\gamma}\right), \quad (\text{B.37})$$

$$K_\eta = -8 \left\{ \frac{\partial}{\partial \eta} (\cos \eta - c) \frac{\partial}{\partial \eta} - \frac{s^2 \Omega^2}{4(\cos \eta - c)} \right\} \quad (\text{B.38})$$

$\frac{\eta}{2\gamma} = t$ において変形すると、

$$\begin{aligned} & \langle \pi_{i'}^{(\eta)}(\eta) | K_\eta | \pi_i^{(\eta)}(\eta) \rangle \\ &= \frac{4}{\gamma^2} \int_{-1}^1 \frac{\partial \pi_{i'}^{(\Omega/2)}(t)}{\partial t} \sin \gamma(1-t) \sin \gamma(1+t) \frac{\partial \pi_i^{(\Omega/2)}(t)}{\partial t} dt \\ &+ 2s^2 \Omega^2 \int_{-1}^1 \pi_{i'}^{(\Omega/2)}(t) \frac{1}{\sin \gamma(1-t) \sin \gamma(1+t)} \pi_i^{(\Omega/2)}(t) dt \end{aligned} \quad (\text{B.39})$$

を得る。 $\Omega = 0$ の場合は、積分は以下のように変形され Gauss-Gegenbauer 求積法によって計算できる：

$$\begin{aligned} & \langle \pi_{i'}^{(\eta)}(\eta) | K_\eta | \pi_i^{(\eta)}(\eta) \rangle \\ &= \sum_{k=1}^N \sum_{l=1}^N T_{ki'} T_{li} \frac{4}{\gamma^2} \int_{-1}^1 (1-t^2) \frac{\partial \varphi_k^{(0)}(t)}{\partial t} \frac{\sin \gamma(1-t) \sin \gamma(1+t)}{(1-t)(1+t)} \frac{\partial \varphi_l^{(0)}(t)}{\partial t} dt. \end{aligned} \quad (\text{B.40})$$

$\Omega > 0$ の場合も同様に、Gauss-Gegenbauer 求積法により計算される：

$$\begin{aligned} & \langle \pi_{i'}^{(\eta)}(\eta) | K_\eta | \pi_i^{(\eta)}(\eta) \rangle \\ &= \sum_{k=1}^N \sum_{l=1}^N \left(\frac{1}{1-x_{i'}^2} \right)^{\Omega/2} \left(\frac{1}{1-x_i^2} \right)^{\Omega/2} T_{ki'} T_{li} \\ &\times \int_{-1}^1 (1-x^2)^{\Omega-1} \left\{ \frac{4}{\gamma^2} \tilde{\varphi}_k^{(\Omega/2)}(t) \frac{\sin \gamma(1-t) \sin \gamma(1+t)}{(1-t)(1+t)} \tilde{\varphi}_l^{(\Omega/2)}(t) \right. \\ &\left. + s^2 \Omega^2 \tilde{\varphi}_k(t) \frac{(1-t)(1+t)}{\sin \gamma(1-t) \sin \gamma(1+t)} \tilde{\varphi}_l(t) \right\} dt. \end{aligned} \quad (\text{B.41})$$

次に、以下の積分を考える。

$$\begin{aligned} & \langle \pi_{i'}^{(\xi)}(\xi) | K_\xi | \pi_i^{(\xi)}(\xi) \rangle \\ & \pi_i^{(\xi)}(\xi) = \frac{1}{\sqrt{\pi-2\gamma}} \pi_i^{(\Omega/2)}\left(\frac{\xi-\pi}{\pi-2\gamma}\right), \\ & K_\xi = -8 \left\{ \frac{\partial}{\partial \xi} (c - \cos \xi) \frac{\partial}{\partial \xi} - \frac{s^2 J_z^2}{4(c - \cos \xi)} \right\}. \end{aligned}$$

この積分は $\frac{\xi-\pi}{\pi-2\gamma} = t$ と置くことにより、次のように変形される:

$$\begin{aligned} & \langle \pi_{i'}^{(\xi)}(\xi) | K_\xi | \pi_i^{(\xi)}(\xi) \rangle \\ &= \frac{4}{(\frac{\pi}{2} - \gamma)^2} \int_{-1}^1 \frac{\partial \pi_{i'}^{\Omega/2}(t)}{\partial t} \sin\left(\frac{\pi}{2} - \gamma\right) (1-t) \sin\left(\frac{\pi}{2} - \gamma\right) (1+t) \frac{\partial \pi_i^{\Omega/2}(t)}{\partial t} dt \\ &+ s^2 \Omega^2 \int_{-1}^1 \pi_{i'}^{(\Omega/2)}(t) \frac{1}{\sin(\frac{\pi}{2} - \gamma)(1-t) \sin(\frac{\pi}{2} - \gamma)(1+t)} \pi_i^{(\Omega/2)}(t) dt. \end{aligned} \quad (\text{B.42})$$

従ってこの積分は、先の $\langle \pi_{i'}^{(\eta)}(\eta) | K_\eta | \pi_i^{(\eta)}(\eta) \rangle$ の積分において $\gamma \rightarrow \frac{\pi}{2} - \gamma$ と置換したものと同じになる。

原始基底の計算

超球楕円座標で原始基底を決める式は以下で与えられる:

$$\begin{aligned} & \left[\frac{-8}{\cos \eta - \cos \xi} \left\{ \frac{\partial}{\partial \xi} (c - \cos \xi) \frac{\partial}{\partial \xi} + \frac{\partial}{\partial \eta} (\cos \eta - c) \frac{\partial}{\partial \eta} \right\} \right. \\ & \left. + \frac{2s^2 \Omega^2}{(c - \cos \xi)(\cos \eta - c)} + \mu \rho^2 V \right] \Phi_\mu(\xi, \eta; \rho) = \mu \rho^2 U_\mu \Phi_\mu(\xi, \eta; \rho). \end{aligned} \quad (\text{B.43})$$

上式は、次式のように変数分離される:

$$\begin{aligned} & \left[\frac{-8}{\cos \eta - \cos \xi} \left\{ \frac{\partial}{\partial \xi} (c - \cos \xi) \frac{\partial}{\partial \xi} - \frac{s^2 \Omega^2}{4(c - \cos \xi)} \right. \right. \\ & \left. \left. + \frac{\partial}{\partial \eta} (\cos \eta - c) \frac{\partial}{\partial \eta} - \frac{s^2 \Omega^2}{4(\cos \eta - c)} \right\} + \nu \rho^2 (V - U_\nu) \right] \bar{\Phi}_\nu = 0. \end{aligned} \quad (\text{B.44})$$

HLH 系の場合、二つの変数のうち ξ は、軽原子 L の重原子 HH 周りの楕円回転に対応しており、もう一つの変数 η に対して良い断熱変数分離性を持っている。まず η を後の SDT 展開で使う求積点 η_j に固定したときの解を N_{ad} 個解く:

$$\left[\frac{-8}{\cos \eta_j - \cos \xi} \left\{ \frac{\partial}{\partial \xi} (c - \cos \xi) \frac{\partial}{\partial \xi} - \frac{s^2 \Omega^2}{4(c - \cos \xi)} \right\} + \mu \rho^2 \left(V(\xi, \eta_j; \rho) - u_{n_\xi}^j \right) \right] \phi_{n_\xi}(\xi; \eta_j, \rho) = 0. \quad (\text{B.45})$$

この関数 $\phi_{n_\xi}(\xi, \eta_j; \rho)$ を、前述の DVR 基底で次のように展開する:

$$\phi_{n_\xi}(\xi, \eta_j; \rho) = \sum_{i=1}^{N_\xi} \frac{2\sqrt{s}}{\pi} \frac{c_i^{jn_\xi} \pi_i^{(\xi)}(\xi)}{\sqrt{(\cos \eta_j - \cos \xi_i)}}. \quad (\text{B.46})$$

上式に左から展開に用いた基底をかけ、体積素片 $\frac{\pi^2}{4s} (\cos \eta - \cos \xi)$ を掛けて積分すると、 $c_i^{jn_\xi}$ を決定する次の永年行列式を得る:

$$\sum_{i=1}^{N_\xi} \left[\frac{\langle \pi_{i'}^{(\xi)} | K_\xi | \pi_i^{(\xi)} \rangle}{\sqrt{(\cos \eta_j - \cos \xi_{i'})} (\cos \eta_j - \cos \xi_i)} + \mu \rho^2 V(\xi_i, \eta_j, \rho) \delta_{i'i} \right] c_i^{jn_\xi} = \mu \rho^2 u_{n_\xi}^j c_{i'}^{jn_\xi}. \quad (\text{B.47})$$

上で得た関数 $\phi_{n_\xi}(\xi, \eta; \rho)$ を用いて、原始基底 $\bar{\Phi}_\nu(\xi, \eta; \rho)$ を次式の形に SDT 展開する:

$$\bar{\Phi}_\nu(\xi, \eta; \rho) = \sum_{n_\xi=1}^{N_{ad}} \sum_{j=1}^{N_\eta} c_{n_\xi j}^\nu \phi_{n_\xi}(\xi; \eta_j, \rho) \pi_j^{(\eta)}(\eta). \quad (\text{B.48})$$

式 (B.43) に式 (B.48) を代入し、左から SDT 展開に用いた基底を掛け、体積素片を乗じて積分すると、 $c_{n_\xi j}^\nu$ を決定する次の永年行列式を得る:

$$\sum_{n_\xi=1}^{N_{ad}} \sum_{j=1}^{N_\eta} \left[\langle \pi_{i'}^{(\eta)}(\eta) | K_\eta | \pi_i^{(\eta)}(\eta) \rangle \mathcal{O}_{j'jn'_\xi n_\xi} + \mu \rho^2 u_{n_\xi}^j \delta_{j'j} \delta_{n'_\xi n_\xi} \right] c_{n_\xi j}^\nu = \mu \rho^2 U_\mu(\rho) c_{n'_\xi j'}^\nu, \quad (\text{B.49})$$

$$\begin{aligned} \mathcal{O}_{j'jn'_\xi n_\xi} &= \frac{\pi^2}{4s} \int_{2\gamma}^{2\pi-2\gamma} \phi_{n'_\xi}(\xi, \eta_{j'}; \rho) \phi_{n_\xi}(\xi, \eta_j, \rho) d\xi \\ &= \sum_{i=1}^{N_\xi} \frac{c_i^{j'n'_\xi} c_i^{jn_\xi}}{\sqrt{(\cos \eta_{j'} - \cos \xi_i)(\cos \eta_j - \cos \xi_i)}}. \end{aligned} \quad (\text{B.50})$$

永年行列式より得た二つの係数により、基底関数 $\bar{\Phi}_\nu^\Omega$ は、次の表式として得られる:

$$\bar{\Phi}_\nu^\Omega(\xi, \eta; \rho) = \sum_{j=1}^{N_\eta} \sum_{i=1}^{N_\xi} \frac{2\sqrt{s} d_{ij}^{\Omega\nu}}{\pi \sqrt{\cos \eta_j - \cos \xi_i}} \pi_i^{(\xi)}(\xi) \pi_j^{(\eta)}(\eta), \quad (\text{B.51})$$

$$d_{ij}^{\Omega\nu} = \sum_{n_\xi=1}^{N_{ad}} c_{n_\xi}^\nu c^{jn_\xi} c_i^{jn_\xi}. \quad (\text{B.52})$$

ST 解の計算や、波動関数の重なり計算には、式 (B.48) の方が式 (B.51) の形よりも係数が少なく、効率よく計算することが出来る。

コリオリ結合の計算

Coriolis 結合の計算の為に、異なる Ω の原始基底間の以下の積分を計算する:

$$\bar{C}_{\nu'\nu}^{\Omega\Omega+1} = \left\langle \bar{\Psi}_{\nu'}^\Omega \left| \frac{a(\xi, \eta)}{b(\xi, \eta)} \right| \bar{\Psi}_\nu^{\Omega+1} \right\rangle. \quad (\text{B.53})$$

上式で $a(\xi, \eta)$, $b(\xi, \eta)$ は次の通り定義した:

$$a(\xi, \eta) = \frac{(c_2 - c_1) \cos \frac{\eta}{2} \cos \frac{\xi}{2} - (c_2 + c_1) \sin \frac{\eta}{2} \sin \frac{\xi}{2}}{\sqrt{(c - \cos \xi)(\cos \eta - c)}} \quad (\text{B.54})$$

$$b(\xi, \eta) = 1 + p^+ \cos \frac{\eta}{2} \cos \frac{\xi}{2} + p^- \sin \frac{\eta}{2} \sin \frac{\xi}{2} \quad (\text{B.55})$$

この積分は特異点をもち、必ずしも多項式として上手く表現されとは限らない。しかし求積点の変更には非常に多くの数値計算が必要となる。また実際の HLH 系の取り扱いでは、波動関数

は $\chi_{\tau+2} \sim \pi$ 近くに局在するため、 $(1+p^+\dots)^{-1}$ の特異性はあまり問題にならない。そこで、次の形で数値積分できる:

$$(B.53) = \sum_{i=1}^{N_\xi} \sum_{j=1}^{N_\eta} d_{ij}^{\Omega\nu'} \frac{a_{ij}}{b_{ij}} d_{ij}^{\Omega+1\nu}. \quad (B.56)$$

ここで $a_{ij} = a(\xi_i, \eta_j)$, $b_{ij} = b(\xi_i, \eta_j)$ と略記した。

更に次の積分を計算する:

$$\bar{C}'_{\nu'\nu}{}^{\Omega\Omega+1} = \left\langle \bar{\Phi}'_{\nu'} \left| \frac{g(\xi, \eta)}{b(\xi, \eta)} \left(f^{(\xi)}(\xi, \eta) \frac{\partial}{\partial \xi} + f^{(\eta)}(\xi, \eta) \frac{\partial}{\partial \eta} \right) \right| \bar{\Phi}_\nu^{\Omega+1} \right\rangle. \quad (B.57)$$

上式の $b(\xi, \eta)$ は式 (B.55) で定義されており、 $g(\xi, \eta)$, $f^{(\xi)}(\xi, \eta)$, $f^{(\eta)}(\xi, \eta)$ は以下のように定義した:

$$g(\xi, \eta) = \frac{2\sqrt{(c - \cos \xi)(\cos \eta - c)}}{\cos \eta - \cos \xi} \quad (B.58)$$

$$f^{(\xi)}(\xi, \eta) = p^- \sin \frac{\xi}{2} \cos \frac{\eta}{2} - p^+ \cos \frac{\xi}{2} \sin \frac{\eta}{2} \quad (B.59)$$

$$f^{(\eta)}(\xi, \eta) = p^+ \sin \frac{\xi}{2} \cos \frac{\eta}{2} - p^- \cos \frac{\xi}{2} \sin \frac{\eta}{2}. \quad (B.60)$$

ξ が i -番目の求積点 ξ_i 、 η が j -番目の求積点 η_j の点での原始基底 $\bar{\Phi}_\nu^{\Omega+1}$ の ξ -微分と η -微分を考える。 $\pi_{j'}^{(\eta)}(\eta_j) = \delta_{j'j}(2\gamma w_j)^{-1/2}$ に注意すると、次式を得る:

$$\begin{aligned} & \frac{d}{d\xi} \bar{\Phi}_\nu^{\Omega+1}(\xi_i, \eta_j) \\ &= \frac{2}{\pi} \sqrt{\frac{s}{2\gamma w_j}} \frac{1}{(\pi - 2\gamma)^{3/2}} \sum_{n=1}^{N_\xi} \left(\sum_{i=1}^{N_\xi} \frac{d_{ij}^{\Omega+1\nu}}{\sqrt{\cos \eta_j - \cos \xi_i}} T_{ni}^{(m/2)} \right) \varphi'_n{}^{(m/2)} \left(\frac{\xi_i - \pi}{\pi - 2\gamma} \right). \end{aligned} \quad (B.61)$$

同様に、同じ点での η -微分を計算すると次式を得る:

$$\begin{aligned} & \frac{d}{d\eta} \bar{\Phi}_\nu^{\Omega+1}(\xi_i, \eta_j) \\ &= \frac{2}{\pi} \sqrt{\frac{s}{(\pi - 2\gamma)w_i}} \frac{1}{(2\gamma)^{3/2}} \sum_{n=1}^{N_\eta} \left(\sum_{j=1}^{N_\eta} \frac{d_{ij}^{\Omega+1\nu}}{\sqrt{\cos \eta_j - \cos \xi_i}} T_{nj}^{(m/2)} \right) \varphi'_n{}^{(m/2)} \left(\frac{\eta_j}{2\gamma} \right). \end{aligned} \quad (B.62)$$

これらを利用して、式 (B.57) は、次のように数値積分される:

$$(B.57) = \sum_{i=1}^{N_\xi} \sum_{j=1}^{N_\eta} \sqrt{w_i w_j} d_{ij}^{\Omega\nu'} \frac{g_{ij}}{b_{ij}} \left(f_{ij}^{(\xi)} \frac{d}{d\xi} \bar{\Phi}_\nu^{\Omega+1}(\xi_i, \eta_j) + f_{ij}^{(\eta)} \frac{d}{d\eta} \bar{\Phi}_\nu^{\Omega+1}(\xi_i, \eta_j) \right). \quad (B.63)$$

上式の w_i は N_ξ 個からなる Gauss-Legendre 求積点の i -番目の重みであり、 w_j は N_η 個からなる Gauss-Legendre 求積点の j -番目の重みである。 g , $f^{(\xi)}$, $f^{(\eta)}$ についても、求積点 (ξ_i, η_j) での値を下付文字 ij で略記した。

B.4 二原子分子の波動関数の計算

二原子分子の波動関数を求める問題は、換算質量を使用すると中心力下での一体問題に帰着するので簡単である。一体問題の波動関数は、極座標を用いると常に動径部分と角度部分に変数分離する。問題の空間回転対称性から、角度部分の固有関数は球面調和関数になる。動径部分の波動関数 $\Phi(r)$ に対しては、関数 $\psi(r) = r\Phi(r)$ を用いれば、 $\psi(r)$ の満たす方程式は、通常の次元ポテンシャル問題に遠心力項を加えたものになる:

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dr^2} + V(r) + \frac{\hbar^2}{2m} \frac{l(l+1)}{r^2} \right\} \psi(r) = E\psi(r). \quad (\text{B.64})$$

ここで新しい変数 x を導入すると、次の $[-1, 1]$ に規格化された式を得る:

$$\left\{ \frac{d^2}{dx^2} + \tilde{V}(x) + \frac{l(l+1)}{(1+x)^2} \right\} \tilde{\psi}(x) = \tilde{E}\tilde{\psi}(x), \quad (\text{B.65})$$

$$x = \frac{2r - r_{max}}{r_{max}} \quad (\text{B.66})$$

規格化した量 x, \tilde{V}, \tilde{E} から元の量への変換は以下で与えられる。

$$r = \frac{r_{max}}{2}(1+x), \quad (\text{B.67})$$

$$V(r) = \frac{2\hbar^2}{mr_{max}^2} \tilde{V}(x) \quad (\text{B.68})$$

$$E = \frac{2\hbar^2}{mr_{max}^2} \tilde{E} \quad (\text{B.69})$$

x の定義に用いた r_{max} は、もう確率振幅を持たないであろう十分に大きな核間距離である。さらに新しい関数 ϕ を定義すると、次式を得る:

$$\left\{ -\frac{d}{dx}(1-x^2)\frac{d}{dx} + \frac{1}{2(1-x)} + \frac{(2l+1)^2}{2(1+x)} - l(l+1) + (1-x^2)\tilde{V}(x) \right\} \phi(x) = (1-x^2)E\phi(x), \quad (\text{B.70})$$

$$\tilde{\psi}(x) = \sqrt{1-x^2}\phi(x). \quad (\text{B.71})$$

ここで $\phi(x)$ を Jacobi 多項式から作った DVR 基底 $\pi_i^{(\alpha,\beta)}(x)$ で展開することを考える。体積素片と波動関数の規格化を考慮しつつ、次のように展開する:

$$\phi(x) = \sum_{i=1}^N c_i \sqrt{\frac{2}{r_{max}(1-x_i^2)}} \pi_i^{(\alpha,\beta)}(x) \quad (\text{B.72})$$

左から展開に用いた基底を掛けると、 c_i を決定する次の永年行列式を得る:

$$\sum_{i=1}^N \left\{ \frac{1}{\sqrt{1-x_j^2}} \frac{1}{\sqrt{1-x_i^2}} \langle \pi_j^{(\alpha,\beta)} | K | \pi_i^{(\alpha,\beta)} \rangle - \frac{l(l+1)}{1-x_j^2} \delta_{ji} + \tilde{V}(x_j) \delta_{ji} \right\} c_i = E c_j, \quad (\text{B.73})$$

$$K = -\frac{d}{dx}(1-x^2)\frac{d}{dx} + \frac{1}{2(1-x)} + \frac{(2l+1)^2}{2(1+x)}. \quad (\text{B.74})$$

Jacobi 多項式より作った基底 $\varphi_n^{(\alpha,\beta)}$ は次の方程式を満たしており、 $\alpha = 1, \beta = 2l + 1$ と選ぶことにより、式 (B.73) のブラケット中は解析的に計算できる:

$$\left\{ -\frac{d}{dx}(1-x^2)\frac{d}{dx} + \frac{\alpha^2}{2(1-x)} + \frac{\beta^2}{2(1+x)} \right\} \phi_n^{(\alpha,\beta)}(x) = \epsilon_n \phi_n^{(\alpha,\beta)}, \quad (\text{B.75})$$

$$\epsilon_n = (n-1)(n+\alpha+\beta) + \frac{1}{4}(\alpha+\beta)(\alpha+\beta+2). \quad (\text{B.76})$$

通常の行列対角化ルーチンを使用した場合、固有ベクトルは $\sum_{i=1}^N |c_i|^2 = 1$ を満たしているので、波動関数は次のとおり規格化されている:

$$\int_0^\infty \Phi(x)r^2 dr = \int_{-1}^1 (1-x^2)\phi^2(x)\frac{r_{max}}{2} dx = \sum_{i=1}^N |c_i|^2 = 1. \quad (\text{B.77})$$

したがって波動関数は、次式で与えられる:

$$\Psi(r) = \left(\frac{2}{r_{max}} \right)^{3/2} \sum_n \tilde{c}_n (1-x)(1+x)^l \tilde{P}_{n-1}^{(1,2l+1)}(x), \quad (\text{B.78})$$

$$\tilde{c}_n = \sum_i T_{ni} \frac{c_i}{\sqrt{1-x^2}}. \quad (\text{B.79})$$

ここで T_{ni} は DVR 基底への基底変換行列である。

上式で得た波動関数の微分は、次式で与えられる:

$$\frac{d}{dr}\Psi(r) = \left(\frac{2}{r_{max}} \right)^{5/2} (1+x)^{l-1} \sum_n \tilde{c}_n \left\{ -(1+x) + l(1-x) + (1-x^2)\frac{d}{dx} \right\} \tilde{P}_{n-1}^{(1,2l+1)}(x). \quad (\text{B.80})$$

上の表式のうち、微分は以下の公式を利用して処理する:

$$\begin{aligned} & (2n+\alpha+\beta)(1-x^2)\frac{d}{dx}\tilde{P}_n^{(\alpha,\beta)}(x) \\ &= n\{\alpha-\beta-(2n+\alpha+\beta)x\}\tilde{P}_n^{(\alpha,\beta)}(x) + 2(n+\alpha)(n+\beta)\gamma_{n-1}\tilde{P}_{n-1}^{(\alpha,\beta)}(x). \end{aligned} \quad (\text{B.81})$$

上の式で γ_n は、次式で定義される量で、Jacobi 多項式の規格化係数から生じている:

$$\gamma_n = \sqrt{\frac{(n+1)(n+\alpha+\beta+1)(2n+\alpha+\beta+3)}{(n+\alpha+1)(n+\beta+1)(2n+\alpha+\beta+1)}}. \quad (\text{B.82})$$

$x = \{(1+x) - (1-x)\} / 2$ を利用しながら変形すると、

$$\begin{aligned} & \left\{ -(1+x) + l(1-x) + (1-x^2)\frac{d}{dx} \right\} \tilde{P}_{n-1}^{(1,2l+1)}(x) \\ &= \left\{ -\frac{n+1}{2}(1+x) + \frac{n+2l-1}{2}(1-x) - \frac{l(n-1)}{n+l} \right\} \tilde{P}_{n-1}^{(1,2l+1)}(x) + \frac{n(n+2l)}{n+l}\gamma_{n-2}\tilde{P}_{n-2}^{(1,2l+1)}(x) \end{aligned} \quad (\text{B.83})$$

が得られる。ここで $(1-x)\tilde{P}_n^{(\alpha,\beta)}(x)$ や $(1+x)\tilde{P}_n^{(\alpha,\beta)}(x)$ は以下の公式を利用して処理できる:

$$(n + \frac{\alpha}{2} + \frac{\beta}{2} + 1)(1-x)\tilde{P}_n^{(\alpha+1,\beta)}(x) = (n + \alpha + 1)\tilde{P}_n^{(\alpha,\beta)}(x) - (n+1)\frac{1}{\gamma_n}\tilde{P}_{n+1}^{(\alpha,\beta)}(x), \quad (\text{B.84})$$

$$(n + \frac{\alpha}{2} + \frac{\beta}{2} + 1)(1+x)\tilde{P}_n^{(\alpha,\beta+1)}(x) = (n + \beta + 1)\tilde{P}_n^{(\alpha,\beta)}(x) + (n+1)\frac{1}{\gamma_n}\tilde{P}_{n+1}^{(\alpha,\beta)}(x), \quad (\text{B.85})$$

$$(2n + \alpha + \beta)\tilde{P}_n^{(\alpha-1,\beta)}(x) = (n + \alpha + \beta)\tilde{P}_n^{(\alpha,\beta)}(x) - (n + \beta)\gamma_{n-1}\tilde{P}^{(\alpha,\beta)}(x), \quad (\text{B.86})$$

$$(2n + \alpha + \beta)\tilde{P}_n^{(\alpha,\beta-1)}(x) = (n + \alpha + \beta)\tilde{P}_n^{(\alpha,\beta)}(x) + (n + \alpha)\gamma_{n-1}\tilde{P}^{(\alpha,\beta)}(x) \quad (\text{B.87})$$

これらを利用して、最終的に

$$\begin{aligned} & \frac{d}{dr}\Psi(r) \\ &= \left(\frac{2}{r_{max}}\right)^{5/2} (1+x)^{l-1} \sum_n \tilde{c}_n \left\{ -\sqrt{\frac{n(n+1)(n+2l+1)(n+2l+2)}{(2n+2l+1)(2n+2l+3)}} \frac{n+l}{n+l+1} \tilde{P}_n^{(1,2l+1)}(x) \right. \\ & \quad \left. - \frac{n(n+2l+1)}{(n+l)(n+l+1)} \tilde{P}_{n-1}^{(1,2l+1)}(x) + \sqrt{\frac{(n-1)n(n+2l)(n+2l+1)}{(2n+2l-1)(2n+2l+1)}} \frac{n+l+1}{n+l} \tilde{P}_{n-2}^{(1,2l+1)}(x) \right\} \end{aligned} \quad (\text{B.88})$$

を得る。

参考文献

- [1] D. A. Varshalovich, A. N. Moskalev, and V. K. Khersonskii, *Quantum Theory of Angular Momentum* (World Scientific, Singapore, 1988).
- [2] J. C. Light, I. P. Hamilton, and J. V. Lill, *J. Chem. Phys.* **82**, 1400 (1985).
- [3] J. C. Light and Z. Bačić, *J. Chem. Phys.* **87**, 4008 (1987).
- [4] O. I. Tolstikhin, S. Watanabe and M. Matsuzawa, *J. Phys. B* **29**, L389 (1996).
- [5] O. I. Tolstikhin, V. N. Ostrovsky and H. Nakamura, *Phys. Rev. A* **58**, 2077 (1998).
- [6] G. V. Mil'nikov and H. Nakamura, *Comp.Phys.Comm.***140**, 381 (2001).
- [7] *Handbook of Mathematical Functions*, edited by M. Abramowitz and I. A. Stegun (Dover, New York, 1972).
- [8] W. H. Press, S. A. Teukolsky, W. T. Vetterling, and B. P. Flannery, *Numerical Recipes in C Second Edition* (Cambridge University Press, Cambridge, 1992).