

分子の回転励起を計算するためのR行列伝播法に関する研究

福田 理人¹⁾ ・ 大崎 明彦²⁾

New R-matrix Propagation Method designed for Rotational Excitation of Molecules in Static Exchange Approximations

Michito Fukuda and Akihiko Ohsaki

Abstract

The R-matrix propagation method is improved in order to treat static exchange approximations on electron-impact rotational excitation of HCl. R-matrix propagation method is known as a stable method and is successfully applied to close coupling equations including closed channels. Unfortunately, R-matrix propagation method has not been applied to elastic scattering due to the overall phase factor. For a centrifugal potential $l(l+1)/r^2$, the solutions are well known spherical Bessel functions. The R-matrix propagation method gives systematic errors with respect to the asymptotic phases for the centrifugal potential. The overall phase factor may be subtracted by simultaneous propagation of R-matrix for the centrifugal potential. We combine the R-matrix method with overall phase corrections to a non iterative method of Burke and McVicar (Proc.Phys.Soc.,London 86(1965)989), and present an improved R-matrix propagation method. Using present method, one may have not only adiabatic potentials but also exact diabatic exchange potentials as a function of radius r .

Key words : R-matrix Propagation, Static Exchange, Rotational Excitation, Cross Section

1. 序論

原子、分子、あるいはそれらのイオン・電子などの間での衝突を総称して原子衝突と呼ぶ。巨視的な自然現象も原子衝突の知識を用いて理解することが出来る。例えば、惑星大気中の諸現象、星間物質、星や太陽のコロナガス、ガス状星雲の物理的性質などの重要な部分を説明することが可能である。また原子衝突の研究は幅広い応用を持つ。プラズマ診断、放射線治療、気体レーザーの開発、プラズマプロセッシングの研究など様々な分野で非常に重要な役割を果たしている。

本研究は、原子衝突過程のひとつである電子と分子の衝突過程についての理論的な側面から研究を行なったものである。電子・分子衝突理論は電子と原子やイオンとの衝突と比較して取り扱いが困難である。そして、分子が振動や回転の自由度をもつため、非常に多くのチャンネルを同時に取り扱う必要がある。また散乱電子が多極子相互作用の様な長距離力を受けることも理論的な取り扱いをさらに難し

くする原因となっている。本研究では HCl 分子の電子衝突による回転励起についての理論的な研究を行なう。

本研究では、下位等¹⁾の電子衝突による HCl の回転励起の研究をさらに発展させた。電子交換効果については、自由電子ガスモデルによる近似を用いているが、精度の高い計算を行うには不十分である。電子交換効果を正確に取り扱う方法として、Burke 等²⁾は交換相互作用ポテンシャルが満たす微分方程式を導出し、それを用いると原理的には繰り返し計算なしに電子交換を含む散乱方程式が解けることを示した。実際には、交換ポテンシャルに対する境界条件から、中間点での接続が必要になり、繰り返し計算が必要である。この交換相互作用ポテンシャルは、漸近領域でゼロになり閉チャンネルの波動関数と良く似ており、原点から外向きに一方向に解くと指数関数的に発散する。一方、R 行列伝播法は、化学反応等の理論計算に多く用いられており、閉チャンネルが含まれている場合でも安定した解が得られる。Burke 等の計算方法を R 行列伝播法に導入し、分子による電子の回転励起断面積を計算して他の理論研究や実験値と比較・考察を行なった。

1) 応用物理学専攻大学院生

2) 材料物理工学科教授

2. 定式化の方針

本研究では FN 近似 (Fixed-Nuclei Approximation) を用いる。¹⁾ これは、入射電子が標的分子と衝突する間、原子核の位置は変化しないとする近似である。衝突時間に比べて標的分子の振動及び回転の周期が十分に長い場合、すなわち電子の入射エネルギーが極端に小さくなければ、この近似は妥当だといえる。本研究では、計算を行なったエネルギーの範囲 (3-50eV) では、この近似を採用しても差し支えないと考えられる。

散乱断面積は、空間に固定した座標系、すなわち空間固定系 (Space-Fixed, SF 系) において定義されている。この系では、標的分子の重心に原点を置き、z 軸は電子の入射方向を取る。本研究では、まず分子に固定した座標系、すなわち分子固定系 (Molecular-Fixed, MF 系) で散乱問題を解き、この MF 系で得られた散乱行列を SF 系に変換することにより、散乱断面積を計算する。

2.1 回転軸断面積、弾性散乱断面積

MF 系で HCl 分子の重心を原点とし、z 軸 (以下、SF 系の z 軸と区別するために z' と記す) を分子軸方向にとった座標系を考える。散乱電子の時間に依存しない *Schrödinger* 方程式は次の様に書ける。

$$\begin{aligned} (H - \epsilon)\Psi(\mathbf{r}) &= 0, \\ H &= U + V, \\ \epsilon &= \frac{1}{2}k^2 \end{aligned} \quad (1)$$

ここで、 U は入射電子の運動エネルギー演算子、 V は入射電子と標的分子の相互作用ポテンシャルである。 ϵ は全系のエネルギー、 k は入射電子の波数を表わす。散乱電子の波動関数 Ψ を次の様に展開する。

$$\Psi(\mathbf{r}) = \sum_{l''\mu''} r^{-1} u_{l''\mu''}^{\mu}(r) Y_{l''\mu''}(\hat{\mathbf{r}}') \quad (2)$$

ここで l'' 、 μ'' はそれぞれ電子の軌道角運動量量子数およびその z' 成分の量子数である。 $Y_{l''\mu''}(\hat{\mathbf{r}}')$ は球面調和関数を表わす。ここで $\hat{\mathbf{r}}'$ は、位置ベクトル \mathbf{r}' の角度部分を表している。この (2) 式を (1) 式に代入すると、散乱方程式が求まる。

$$\left[\frac{d^2}{dr^2} - \frac{l'(l'+1)}{r^2} + k^2 \right] u_{l'\mu'}^{\mu}(r) = 2 \sum_{l''\mu''} \{V_{l'\mu',l''\mu''} + W_{l'\mu',l''\mu''}\} u_{l''\mu''}^{\mu}(r) \quad (3)$$

(3) 式の連立常微分方程式を一般に緊密結合方程式という。なお、ここで $V_{l'\mu',l''\mu''}$ は直接散乱のポテンシャルで次式で定義されている。

$$V_{l'\mu',l''\mu''}(r) = \int Y_{l'\mu'}^*(\hat{\mathbf{r}}') V(\mathbf{r}') Y_{l''\mu''}(\hat{\mathbf{r}}') d\hat{\mathbf{r}}' \quad (4)$$

一方、 $W_{l'\mu',l''\mu''}$ は電子交換相互作用から出てくる項である。分子軌道関数を ϕ_j^{Mol} とすると交換相互作用は

$$-2 \sum_j \int d\hat{\mathbf{r}}' \phi_j^{Mol}(\hat{\mathbf{r}}') \frac{1}{|\hat{\mathbf{r}} - \hat{\mathbf{r}}'|} \Psi(\hat{\mathbf{r}}') \phi_j^{Mol}(\hat{\mathbf{r}}) \quad (5)$$

となり、この式を角度で積分することにより、交換相互作用の項が求まる。MF 系において分子は z' 軸の周りに軸対称なので相互作用行列要素は μ に関して対角成分のみを持つ。即ち衝突の前後で μ は保存される。

3. 相互作用ポテンシャル

まず、電子交換相互作用にモデルポテンシャルを用いる場合について説明する。相互作用ポテンシャルは以下の様に考える。

$$V = V^{st} + V^{ex} + V^{c,p} \quad (6)$$

ここで、 V^{st} 、 V^{ex} 、 $V^{c,p}$ はそれぞれ静電、交換、相関分極のポテンシャルである。ポテンシャルは軸対象であるので Legendre 多項式を用いて次の様に展開することができる。

$$\begin{aligned} V(\mathbf{r}) &= \sum_{\lambda} v_{\lambda}(r) P_{\lambda}(\cos\chi) \\ &= \sum_{\lambda} v_{\lambda}(r) \left(\frac{4\pi}{2\lambda+1}\right)^{1/2} Y_{\lambda 0}(\hat{\mathbf{r}}) \end{aligned} \quad (7)$$

これを (4) 式に代入すると、求めるべき FN 近似による MF 系の弾性散乱の相互作用行列の成分は次の様に表すことができる。

$$\begin{aligned} V_{l'\mu',l''\mu''} &= \sum_{\lambda} v_{\lambda}(r) \left(\frac{4\pi}{2\lambda+1}\right)^{1/2} \int Y_{l'\mu'}^* Y_{\lambda 0} Y_{l''\mu''} d\hat{\mathbf{r}} \\ &= [(2l'+1)(2l''+1)]^{1/2} (-1)^{\mu} \\ &\quad \times \sum_{\lambda} v_{\lambda}(r) \begin{pmatrix} l' & \lambda & l'' \\ -\mu & 0 & \mu \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l' & \lambda & l'' \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (8)$$

(7) 式において χ は MF 系における散乱電子の方向 (すなわち、分子軸から測った角度) を表す。(8) 式より、相互作用ポテンシャルの動径成分 $v_{\lambda}(r)$ がわかれば、具体的に相互作用行列要素を求めることが出来る。静電ポテンシャルは以下のように表される。

$$V^{st}(\mathbf{r}) = \int \frac{-\rho(\mathbf{r}_i)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_i|} d\mathbf{r}_i \quad (9)$$

$\rho(\mathbf{r})$ は分子の電荷密度、 \mathbf{r}_i は分子内電荷の位置ベクトルである。また、静電ポテンシャルの漸近系は以下のように表される。

$$v_{\lambda}^{st}(r) \xrightarrow{r \rightarrow \infty} -\frac{M^{(\lambda)}}{r^{\lambda+1}} \quad (10)$$

ここで、 $M^{(\lambda)}$ は永久多極子モーメントを表し、 $M^{(1)}$ は双極子モーメント $M^{(2)}$ は四重極子モーメントを意味する。交

換ポテンシャルは *hara* 型の自由電子モデルガスを採用する⁵⁾。また相関ポテンシャルは *Carr* 等,⁷⁾⁸⁾ による自由電子ガスモデル。分極ポテンシャルは以下のように表される。

$$V^{pol}(\mathbf{r}) = -\frac{\alpha}{2r^4} - \frac{\alpha'}{2r^4} P_2(\cos \chi) \quad (11)$$

ここで、 α, α' はそれぞれ

$$\alpha = \frac{1}{3}(\alpha_{\parallel} + 2\alpha_{\perp})$$

$$\alpha' = \frac{2}{3}(\alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp})$$

であり、 $\alpha_{\parallel}, \alpha_{\perp}$ は分極率の分子軸に平行、垂直成分である。ここでは、入射電子が標的分子から十分遠方の場合での分極ポテンシャル (11) 式と *Carr* 等の相関ポテンシャルをつなぎ合わせるにより、局所的モデルポテンシャル (相関+分極ポテンシャル) $V^{c,p}$ が得られる。このポテンシャルの形は *Padial* 等によって提案され⁶⁾、以後多くの例に用いられたい結果を挙げている

4. 厳密な電子交換を含む散乱方程式

Burke 等²⁾ 等による厳密な交換相互作用を計算する方法は、分子による電子の散乱問題においても同様の取り扱いをすることができる。その散乱方程式は次式の様になる。

$$\frac{d^2}{dr^2} \phi_{l\mu}^F + \left\{ -\frac{l(l+1)}{r^2} + k^2 \right\} \phi_{l\mu}^F = 2 \sum_{l'} V_{l\mu, l'\mu} \phi_{l'\mu}^F$$

$$+ 2 \sum_{l'} \sum_L \sum_a W_{l\mu, l'\mu}^{La} (\phi_{l'\mu}^F) D_{La}(r) \quad (12)$$

$V_{l\mu, l'\mu}, W_{l\mu, l'\mu}$ はそれぞれ直接散乱ポテンシャルと交換ポテンシャルである。また、交換ポテンシャルの項にでてくる $D_{La}(r)$ は、分子軌道関数 $\phi_a^{Mol}(\Sigma$ 状態) の Legendre 展開の係数である。即ち

$$\phi_a^{Mol}(\mathbf{r}) = r^{-1} \sum_L D_{La}(r) P_L(\cos \chi) \quad (13)$$

(12) 式の右辺第二項の交換ポテンシャルの項を考える。この項は静電交換相互作用を考えた場合、次の様に表される。

$$2 \sum_{l'} \sum_L \sum_a W_{l\mu, l'\mu}^{La} (\phi_{l'\mu}^F) D_{La}(r)$$

$$= -2 \sum_a \sum_{\lambda} \frac{4\pi}{2\lambda+1} \sum_L (-1)^\mu \sqrt{(2l+1)(2\lambda+1)}$$

$$\times \begin{pmatrix} l & \lambda & L \\ -\mu & \mu & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l & \lambda & L \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} D_{La}(r)$$

$$\times \sum_{l'} \sum_{L'} (-1)^\mu \sqrt{(2l'+1)(2\lambda+1)}$$

$$\times \begin{pmatrix} l' & \lambda & L' \\ \mu & -\mu & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l' & \lambda & L' \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \int \frac{r_{<}^\lambda}{r_{>}^{\lambda+1}} D_{L'a} \phi_{l'\mu}^F dr'$$

$$= - \sum_a \sum_{\lambda} \sqrt{8\pi} \sum_L (-1)^\mu \sqrt{(2l+1)(2\lambda+1)}$$

$$\times \begin{pmatrix} l & \lambda & L \\ -\mu & \mu & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l & \lambda & L \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \frac{D_{La}(r)}{r} U_{\lambda a}^{EX}(r) \quad (14)$$

ここで、 $U_{\lambda a}^{EX}$ は

$$U_{\lambda a}^{EX}(r) \equiv \frac{\sqrt{8\pi}}{2\lambda+1} \sum_{L'} \sum_{l'} (-1)^\mu \sqrt{(2l'+1)(2\lambda+1)}$$

$$\times \begin{pmatrix} l' & \lambda & L' \\ \mu & -\mu & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l' & \lambda & L' \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

$$\times r \int \frac{r_{<}^\lambda}{r_{>}^{\lambda+1}} D_{L'a}(r') \phi_{l'\mu}^F(r') dr' \quad (15)$$

で定義された関数である。この関数は、以下の微分方程式の解になっていることを直接微分することで示すことができる。

$$\frac{d^2}{dr^2} U_{\lambda a}^{EX} = \frac{\lambda(\lambda+1)}{r^2} U_{\lambda a}^{EX}$$

$$- \sqrt{8\pi} \sum_{L'} \sum_{l'} (-1)^\mu \sqrt{(2l'+1)(2\lambda+1)}$$

$$\times \begin{pmatrix} l' & \lambda & L' \\ \mu & -\mu & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l' & \lambda & L' \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \frac{D_{L'a} \phi_{l'\mu}^F}{r} \quad (16)$$

一般には交換相互作用を含む散乱方程式は、ハートリー・ホック方程式と同様に自己無頓着な解が得られるまで繰り返し計算をしなければならない。散乱法的式と (16) 式を連立させて解けば、原理的には、繰り返し無しで散乱問題が解けるはずであるが、 U^{EX} の境界条件は、

$$U^{EX} \xrightarrow{r \rightarrow 0} r^{\lambda+1}, \quad U^{EX} \xrightarrow{r \rightarrow \infty} r^{-\lambda}$$

となっており、この U^{EX} の境界条件から U^{EX} は束縛状態の波動関数と似た r 依存性を示すことが予想され、内側から外側に積分していくと束縛状態の計算と同様に指数関数的に増大する虞がある。この境界条件を散乱方程式に取り入れて計算するためには、原点付近からと漸近領域から同時に逆向きに積分して中間点で波動関数を接続しなければならない。結局、波動関数を滑らかに接続するには、漸近領域からの積分を初期条件を変えて繰り返すことになる。一方、閉チャンネルを含む微分方程式を解く有効な方法として R 行列伝播法が知られている。この方法では、原点から漸近領域へ R 行列 ($= \phi^F / \{d\phi^F/dr\}$) を外向きに伝播させ漸近領域で S 行列を計算して散乱断面積を求める。繰り返しは必要とせず、量子論的な化学反応の計算に効力を発揮している。 R 行列伝播法を電子交換を含む系に巧く適用できれば、繰り返しなしに散乱方程式を解くことができ非常に有効な方法となり得る。しかし、これまで R 行列伝播法は

交換相互作用を含む散乱問題を解く方法としては定式化されない。電子交換相互作用を含む系に適用するには幾つかの問題を解決する必要がある。その最も改善を必要とする部分は「 R 行列伝播法は励起・脱励起の S 行列は計算できるが、弾性散乱の S 行列を計算できない」点である。 R 行列伝播法の概略については次章で説明するが、本研究においては、遠心力ポテンシャルの散乱問題を同時に解くことによって、弾性散乱の問題を解決している。(12) 式に (15) 式を代入すると、散乱方程式は次の様になる。

$$\begin{aligned} & \frac{d^2}{dr^2} \phi_{l\mu}^F + \left\{ k^2 - \frac{l(l+1)}{r^2} \right\} \phi_{l\mu}^F \\ &= 2 \sum_{l'} V_{l\mu, l'\mu} \phi_{l'\mu}^F \\ & - \sum_a \sum_\lambda \sqrt{8\pi} \sum_L (-1)^\mu \sqrt{(2l+1)(2\lambda+1)} \\ & \times \begin{pmatrix} l & \lambda & L \\ -\mu & \mu & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l & \lambda & L \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \frac{D_{La}}{r} U_{\lambda a}^{EX} \\ & \frac{d^2}{dr^2} U_{\lambda a}^{EX} - \frac{\lambda(\lambda+1)}{r^2} U_{\lambda a}^{EX} \\ &= -\sqrt{8\pi} \sum_{l'} \sum_{l'} (-1)^\mu \sqrt{(2l'+1)(2\lambda+1)} \\ & \times \begin{pmatrix} l' & \lambda & L' \\ \mu & -\mu & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l' & \lambda & L' \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \frac{D_{L'a}}{r} \phi_{l'\mu}^F \quad (17) \end{aligned}$$

方程式をより見やすくするために $A_{\lambda a}^l(r)$ を以下の様に定義する。

$$\begin{aligned} A_{\lambda a}^l(r) &\equiv (-1)^\mu \sqrt{8\pi} \sqrt{(2l+1)(2\lambda+1)} \\ & \times \sum_L \begin{pmatrix} l & \lambda & L \\ -\mu & \mu & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l & \lambda & L \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} D_{La}(r) \quad (18) \end{aligned}$$

これを用いて散乱方程式を書き換えると以下の様になる。

$$\begin{aligned} & \frac{d^2}{dr^2} \begin{pmatrix} \phi_{l\mu}^F \\ U_{\lambda a}^{EX} \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} \left(\frac{l(l+1)}{r^2} - k^2 \right) \phi_{l\mu}^F + 2 \sum_{l'} V_{l\mu, l'\mu} \phi_{l'\mu}^F - \sum_a \sum_\lambda \frac{A_{\lambda a}^l}{r} U_{\lambda a}^{EX} \\ - \sum_{l'} \frac{A_{\lambda a}^{l'}}{r} \phi_{l'\mu}^F + \frac{\lambda(\lambda+1)}{r^2} U_{\lambda a}^{EX} \end{pmatrix} \\ & l = |\mu|, |\mu| + 1, \dots, \lambda = 0, 1, \dots, a = 1, 2, \dots \quad (19) \end{aligned}$$

この方程式を行列を用いて表すと以下の様に書ける。

$$\frac{d^2}{dr^2} \mathbf{G} = \begin{pmatrix} \mathbf{W}_1 & \mathbf{B} \\ \tilde{\mathbf{B}} & \mathbf{W}_2^D \end{pmatrix} \mathbf{G}, \quad \mathbf{G} \equiv \begin{pmatrix} \phi^F \\ \mathbf{U}^{EX} \end{pmatrix} \quad (20)$$

R 行列法ではまず (20) 式のポテンシャルの部分に対角化して断熱準位 ω とその固有関数 \mathbf{F} をを計算する。

$$\begin{pmatrix} \mathbf{W}_1 & \mathbf{B} \\ \tilde{\mathbf{B}} & \mathbf{W}_2^D \end{pmatrix} \mathbf{F} = \omega \mathbf{F}, \quad \mathbf{F} \equiv \begin{pmatrix} \mathbf{f}^F \\ \mathbf{f}^{EX} \end{pmatrix} \quad (21)$$

(21) 式の \mathbf{W}_2^D は、対角行列であり、簡単に逆行列を計算できるため、逐次対角化の方法を用いて解くことができる。(21) 式を形式的に書き下すと

$$\begin{aligned} \mathbf{W}_1 \mathbf{f}^F + \mathbf{B} \mathbf{f}^{EX} &= \omega \mathbf{f}^F \\ \tilde{\mathbf{B}} \mathbf{f}^F + \mathbf{W}_2^D \mathbf{f}^{EX} &= \omega \mathbf{f}^{EX} \quad (22) \end{aligned}$$

これらの式から \mathbf{f}^{EX} を消去すると以下の関係式が得られる。

$$\left(\mathbf{W}_1 - \mathbf{B} \frac{1}{\mathbf{W}_2^D - \omega} \tilde{\mathbf{B}} \right) \mathbf{f}^F = \omega \mathbf{f}^F \quad (23)$$

ここで

$$\begin{aligned} (\mathbf{W}_1)_{ll'} &= \left(\frac{l(l+1)}{r^2} - k^2 \right) \delta_{ll'} + 2V_{l\mu, l'\mu}(r), \\ (\mathbf{B})_{l, \lambda a} &= -\frac{A_{\lambda a}^l(r)}{r}, \\ (\mathbf{W}_2^D)_{\lambda a \lambda' a'} &= \frac{\lambda(\lambda+1)}{r^2} \delta_{\lambda \lambda'} \delta_{a, a'} \quad (24) \end{aligned}$$

(23) 式は、通常の交換相互作用を含まない方程式と同様の形をしており、 R 行列伝播法をそのまま適用することができる。実際の計算では、外側のセクターから内側へ固有値問題を順次解き、断熱準位とセクター間の重なり積分を計算する。その後で内側から漸近領域へ R 行列を伝播させ、漸近領域で S 行列を計算し、それから散乱断面積を求める。外部領域では $\mathbf{W}^D = 0$ であり、断熱準位を計算する際に繰り返し対角化は必要ない。一方、分子内の領域では、 $\mathbf{W}^D \neq 0$ であり、隣接したセクターで求めた最低固有値を初期値にして、逐次代入計算で対角化する。原点近傍を除けば、隣接した固有値は十分良い値になっており、数回の繰り返しで固有値は収束する。収束した固有値 ω を用いて計算した $-\mathbf{B}(\mathbf{W}_2^D - \omega)^{-1} \tilde{\mathbf{B}}$ の行列要素は、厳密な透熱表現の交換ポテンシャルに相当し、これを用いて交換相互作用のモデルポテンシャルの善し悪しを調べることが出来る。

5. R 行列伝播法

R 行列伝播法は、化学反応等の理論計算に多く用いられており、閉チャンネルが含まれている場合でも安定した解が得られることが知られている。説明の都合上、最初は 2 状態の散乱方程式を考える。

$$\frac{d^2}{dr^2} \begin{pmatrix} G_1 \\ G_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 2(W_{11} - E) & 2W \\ 2W & 2(W_{22} - E) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} G_1 \\ G_2 \end{pmatrix} \quad (25)$$

図 1 で 2 本線は断熱ポテンシャルである。セクター間の左側の波動関数を $G(\text{Left})$ 右側の波動関数を $G(\text{Right})$ とする。図の様に左から順に 1 ~ i セクターに切り、セクター内では遷移は起きずにそのまま伝達される。セクターの境界のところでの波動関数の接続を行う。一般的な (25) 式の

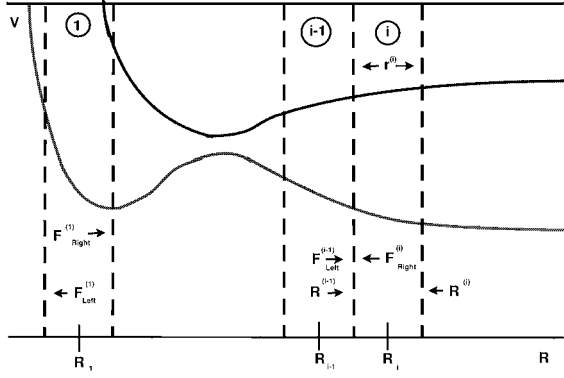


Fig. 1 R 行列のセクター, 断熱ポテンシャルを描いている

セクター内の散乱方程式を簡略化して次の様を書く。

$$\frac{d^2 \mathbf{G}^{(i)}}{dr^2} = \mathbf{W}(r_i) \mathbf{G}^{(i)} \quad (26)$$

散乱方程式のポテンシャル部分 \mathbf{W} をセクターごとに対角化し、セクター内の固有関数 $\mathbf{F}^{(i)}(r)$ を求める。

$$\begin{aligned} \tilde{\mathbf{T}}^{(i)} \mathbf{W}(r_i) \mathbf{T}^{(i)} &= \omega(i), \\ \mathbf{F}^{(i)}(r) &= \mathbf{T}^{(i)} \mathbf{G}^{(i)}(r) \end{aligned} \quad (27)$$

$\mathbf{T}^{(i)}$ は、ユニタリー変換の行列である。 $[\mathbf{T}^{(i)}]^{-1} = \tilde{\mathbf{T}}^{(i)}$ であり、 $\omega(i)$ は固有値である。(27) 式を (26) 式に代入すると断熱ポテンシャルに対する散乱方程式は次の様になる。

$$\frac{d^2 \mathbf{F}^{(i)}}{dr^2} = \omega^2(i) \mathbf{F}^{(i)} \quad (28)$$

セクター間の接続条件は次の様になる。

$$\begin{aligned} \mathbf{G}^{(i)}(Left) &= \mathbf{G}^{(i-1)}(Right), \\ \frac{d\mathbf{G}^{(i)}(Left)}{dr} &= \frac{d\mathbf{G}^{(i-1)}(Right)}{dr} \end{aligned} \quad (29)$$

(27) 式を (29) 式に代入して断熱表現に書き換えると次式を得る。

$$\begin{aligned} \mathbf{F}^{(i)}(Left) &= \mathbf{Q}(i-1, i) \mathbf{F}^{(i-1)}(Right), \\ \frac{d\mathbf{F}^{(i)}(Left)}{dr} &= \mathbf{Q}(i-1, i) \frac{d\mathbf{F}^{(i-1)}(Right)}{dr} \end{aligned} \quad (30)$$

ここで

$$\mathbf{Q}(i-1, i) \equiv \tilde{\mathbf{T}}^{(i-1)} \mathbf{T}^{(i)}$$

\mathbf{Q} はセクター境界での波動関数の重なり積分に相当する。 R 行列を次式で定義する。

$$\mathbf{R}^{(i)} \frac{\mathbf{F}^{(i)}}{dr} = \mathbf{F}^{(i)} \quad (31)$$

導出は省略するが、 R 行列の伝播法公式は次の様に見える。

$$\mathbf{R}^{(i)} = \mathbf{r}_4^{(i)} - \mathbf{r}_3^{(i)} \mathbf{Z}^{(i)} \mathbf{r}_2^{(i)} \quad (32)$$

$\mathbf{r}^{(i)}$ はセクター内の波動関数の伝播から出てくる行列である。 $\mathbf{r}^{(i)}$ と \mathbf{Z} は次式で与えられる。

$$\mathbf{Z}^{(i)} = \left(\mathbf{r}_1^{(i)} + \tilde{\mathbf{Q}}(i-1, i) \mathbf{R}^{(i-1)} \mathbf{Q}(i-1, i) \right)^{-1} \quad (33)$$

$$\begin{aligned} \left[\mathbf{r}_1^{(i)} \right]_{jk} &= \left[\mathbf{r}_4^{(i)} \right]_{jk} = \begin{cases} \frac{\delta_{jk}}{|\omega(j)|} \coth(|\omega(j)| \Delta r_i), & \omega^2(j) > 0 \\ -\frac{\delta_{jk}}{|\omega(j)|} \cot(|\omega(j)| \Delta r_i), & \omega^2(j) < 0 \end{cases} \\ \left[\mathbf{r}_2^{(i)} \right]_{jk} &= \left[\mathbf{r}_3^{(i)} \right]_{jk} = \begin{cases} \frac{\delta_{jk}}{|\omega(j)| \sinh(|\omega(j)| \Delta r_i)}, & \omega^2(j) > 0 \\ -\frac{\delta_{jk}}{|\omega(j)| \sin(|\omega(j)| \Delta r_i)}, & \omega^2(j) < 0 \end{cases} \end{aligned} \quad (34)$$

また最終セクターの R 行列をつかって、 S 行列は次の表せる。

$$\mathbf{S} = (\mathbf{R}^{final} \mathbf{O}' - \mathbf{O})^{-1} (\mathbf{R}^{final} \mathbf{I}' - \mathbf{I}) \quad (35)$$

ここで、 \mathbf{O} 、 \mathbf{I} はそれぞれ内向きと外向きの散乱波である。

$$\begin{aligned} \mathbf{O} &= \begin{pmatrix} e^{+ik_1 r / \sqrt{k_1}} & 0 & \dots \\ 0 & e^{+ik_2 r / \sqrt{k_2}} & \dots \\ \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix} \\ \mathbf{I} &= \begin{pmatrix} e^{-ik_1 r / \sqrt{k_1}} & 0 & \dots \\ 0 & e^{-ik_2 r / \sqrt{k_2}} & \dots \\ \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (36)$$

また、 \mathbf{O}' 、 \mathbf{I}' はそれらの微分を表している。弾性散乱に相当する遷移確率は、 R 行列を K 行列に変換して計算しても巧いかず、 R 行列伝播法は非弾性散乱や組み替え衝突の計算に利用されている。実際に、遠心力ポテンシャルによる弾性散乱問題は厳密に解かれており、その解は球ベッセル関数である。この問題に R 行列法を適用すると、セクター内の波動関数の伝播に解析関数 \sin/\sinh を使用しているため、微分方程式の数値解が誤差の累積により指数関数的に増大する心配は無いが、球ベッセル関数を解析関数 \sin/\sinh で近似したことによる系統的誤差が累積し最終セクターで正しい位相差が得られない [表 1]。散乱ポテンシャルがある場合にも同様の系統的誤差が入っていると考えられる。本研究では、最終セクターで K 行列を計算し、遠心力ポテンシャルによる散乱問題を解いてえられた系統的誤差を補正に使用して、弾性散乱による位相差を計算している。これにより弾性散乱の断面積を R 行列法で計算できる様になった。

軌道殻運動量 l	R 行列伝播法による 最終セクターの $f/(df/dr)$	正確な値
0	-1.05634	-1.23215
1	1.27455	1.52008
2	-1.05226	-1.18976
3	1.33019	1.61226
4	-0.98359	-1.09563

Table 1 遠心力ポテンシャル $l(l+1)/r^2$ に関する R 行列と厳密な値との比較。最終セクター ($r=200$ a.u.) での断熱表示の波動関数 f とその微分 df/dr の比を球ベッセル関数による厳密な値と比較している。入射エネルギーは 10 eV。

6. 数値計算

本研究では標的分子の電子状態の計算に分子軌道計算プログラム GAMESS⁹⁾ を使用した。下位等¹⁾ は、原点に HCl 分子の Cl 原子を置いており、同じ条件で計算するため、同様に原点に Cl 原子を置き、Werner 等¹⁰⁾ による基底関数を使用した。また H 原子については Clementi 等¹¹⁾ による H 原子の s 軌道に Werner 等の提唱する分極関数を加えたものを用いている。

相互作用ポテンシャルは相互作用行列 (4) 式に現れ、最終的には (8) 式におけるようにその動径部分のみが計算の際に必要となる。相関+分極ポテンシャル、に含まれる定数としては第一イオン化エネルギー I と分極率 (α, α') であり、それらは以下のように与えた。

$$I = 0.4681 a.u.$$

$$\alpha = 17.5 a.u.$$

$$\alpha' = 1.4 a.u.$$

(9) 式の右辺の積分を評価する際には、分子内電子の動径距離 r_i の最大値 (r_i^{max}) を決める。電子密度を分子内全空間 (内部領域) にわたって積分すると、HCl の総電子数 18 になるはずである。これより本研究では電子密度の r_i^{max} 迄の積分が十分な精度で 18 となるように $r_i^{max}=15.0(a.u.)$ とした。(13) 式の展開は $L=6$ まで取っている。各セクターの幅は、Ellen 等¹²⁾ にしたがって、遠心力ポテンシャルを考慮して自動的に分割し、内側ほど狭くなるように取っている。内部領域は 447 セクターに分割し、全領域は 1044 セクターに分割している。外部領域は $r^{max}=200.2(a.u.)$ まで取っている。モデルポテンシャルについては下位等と同じポテンシャルを使用した。緊密結合は軌道各運動量量子数 $l \leq 31$ までを考慮し、 $l > 30$ の部分波をボルン近似を用いて計算している (Closure 近似)。

7. 結果と考察

まず、電子交換相互作用と電子相関相互作用の両方に自由電子ガスモデルを用いた計算について述べる。

図 2. では R 行列伝播法による断熱ポテンシャルと透熱ポテンシャルを軌道角運動量の z 成分 $\mu = 0$ を示している。交換ポテンシャルは入射エネルギー依存性を持っており、水平に引かれた点線は入射エネルギーを示している。

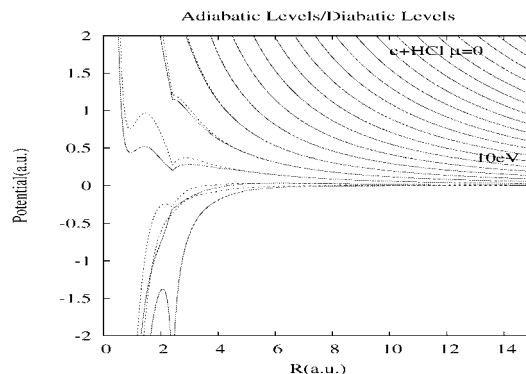


Fig. 2 電子交換相互作用及び電子相関相互作用に自由電子ガスモデルを用いて計算した透熱ポテンシャルの対角成分 (鎖線) と断熱ポテンシャル (実線) の比較 ($\mu = 0$)

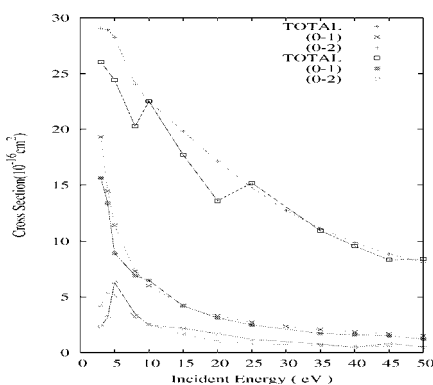


Fig. 3 HCl の回転励起積分断面積; 交換ポテンシャルに自由電子ガスモデルを使用した R 行列伝播法による積分断面積 (実線) と下位等の積分断面積 (鎖線) の比較

図 3. は入射エネルギー 3~50eV の HCl 分子の回転励起積分断面積である。(0-1) 遷移、(0-2) 遷移および全積分断面積を示している。(0-1) 遷移と (0-2) 遷移については、下位等¹⁾ の結果と R 行列法の結果はほぼ一致している。全断面積については、R 行列の結果は、入射エネルギーが 10eV および 25eV 以上では良く一致しているが、3~8eV、15eV、20eV では小さな値が得られた。本研究では新しい計算方法の確立を目指しているので高精度の計算は実施していない。下位等と同じポテンシャルを使用しており、これらの違いは計算の精度によると考えられる。下位等は、内部領域を 1500、全領域を 5695 に分割しているが、本研究ではそれぞれ 447 と 1044 としている。また分子軌道関数の展開を $L=6$ までしか取っておらず、それが影響していると考えられる。

次に厳密な電子交換相互作用を取り入れた計算を考える。

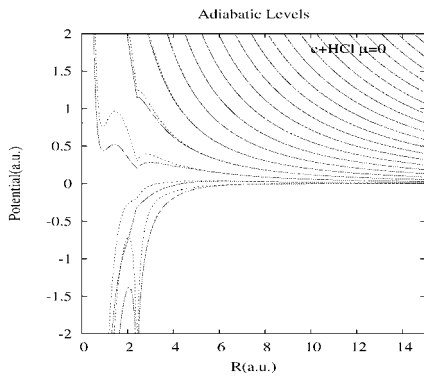


Fig. 4 厳密な交換ポテンシャルに対する断熱ポテンシャル (実線) と交換ポテンシャルを除いて計算した断熱ポテンシャル (鎖線) の比較 ($\mu = 0$)

図 4. に $\mu = 0$ の厳密な電子相互作用を入れて計算した断熱ポテンシャルと電子交換相互作用を除いて計算した断熱ポテンシャルを示す。両方とも電子相関ポテンシャルには自由電子ガスモデルを使用している。電子交換相互作用を取り入れた断熱準位は、交換相互作用を除いた計算よりも低くなっている。図 5 は厳密な透熱交換ポテンシャルと自由電子ガスモデル (10eV) を比較したものである。

図 6. は厳密に交換相互作用を取り入れて R 行列伝播法をもちいて計算した HCl の回転励起積分断面積と下位等による積分断面積および Hamada 等¹³⁾ による実験値を示す。(0-1) 遷移には、R 行列伝播法、下位等の計算、実験値は良い一致を示している。(0-2) 遷移については下位等の結果と実験値は良い一致を示しているが、R 行列伝播法の結果は少し大きな値になっている。また R 行列伝播法による全積分断面積については、低エネルギーで大きな値を示しており、計算の精度を上げる必要があると思われる。

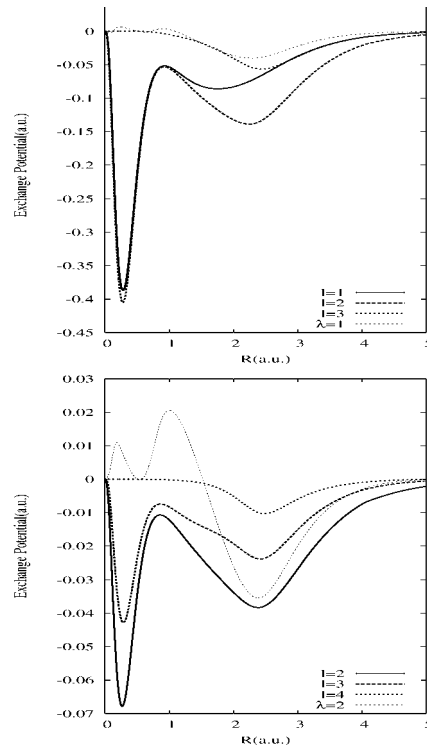
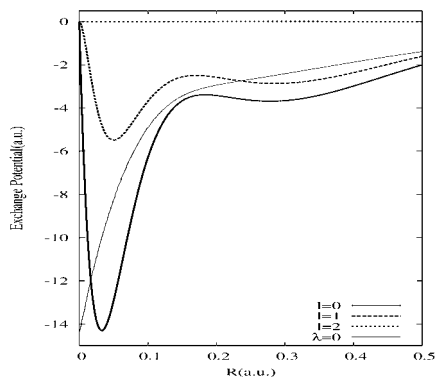


Fig. 5 厳密な透熱表示の交換ポテンシャル (太線) と自由電子ガスモデルによる交換ポテンシャル $\lambda = 0 \sim 2$ (細線) の比較。入射電子のエネルギー 10eV, $\mu = 0 \sim 2$

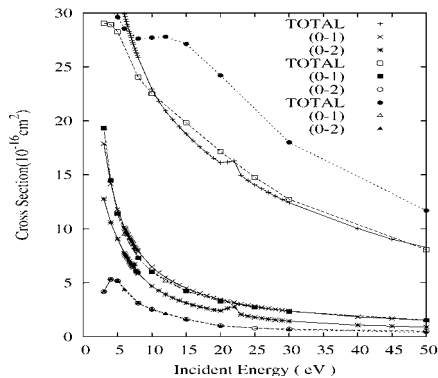


Fig. 6 HCl の回転励起積分断面積; R 行列伝播法による厳密な交換ポテンシャルを取り入れた積分断面積 (実線) と自由電子ガスモデルによる下位等の積分断面積 (鎖線) および Hamada 等の実験値 (振動励起を含む)(点線) を示す。

8. 結論

本研究では、これまで非弾性散乱の計算にしか用いられていなかった R 行列伝播法について、系統的誤差の存在を明確にし、それを補正することにより弾性散乱の計算にも使用できることを明らかにした。Burke 等²⁾ の電子交換相互作用を含む散乱方程式の解法に組み入れた R 行列伝播法を開発した。繰り返し無しで方程式が解けることを示した。また、その過程で透熱表現の厳密な交換ポテンシャルが計算できることを示した。実際の計算では、電子衝突による HCl 分子の回転励起の積分断面積を計算し、下位等¹⁾ の計算および Hamada 等¹³⁾ の実験結果と比較し、理論的な

考察を行った。HCl分子の波動関数としてはWerner等¹⁰⁾の波動関数を採用している。交換相互作用のモデルポテンシャルとしては下位等が使用したHara⁵⁾による自由電子ガスモデルを採用し、本研究で開発したR行列伝播法で得られた厳密な交換ポテンシャルと比較検討した。回転励起断面積は(0-1)遷移は実験値および下位等の理論値に近い値が得られたが、全断面積や、(0-2)遷移は(0-1)遷移に比べて一致の程度は良くなかった。本研究では、新しい計算方法の開発を主目的にしており、今後さらに精度を上げた計算を実施してこれらのデータと比較検討する必要がある。

参考文献

- 1) M.Shimoi and Y.Itikawa, J.Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **32**, (1999) 65.
- 2) G.Burke, and M.J.Seaton, Meth. in Com. Phys.:Ad. in Re. and Ap.,**10** (1971) 1.
- 3) R.N.Zare, Angular Momentum(John Wiley & Sons, New York, 1988)
- 4) N.F.Lane, Rev.Mod.Phys **52**(1980) 29.
- 5) S.Hara, J. Phys.Soc. Japan **22** (1967) 710.
- 6) N.T.Padial and D.W.Norcross, Phys. Rev . A **29** (1984) 1742.
- 7) W.J.Carr, Jr. and D.W.Norcross, Phys. Rev **133** (1964) A371.
- 8) W.J.Carr,Jr., R.A.Coldwell-Horsfall and A.E.Fein, Phys. Rev. **124** (1961) 747.
- 9) M.W.Schmidt, et al., J. Comput. Chem. **14** (1993) 1347.
- 10) W.J.Werner and P.Rosmus, J.Chem.Phys. **73** (1980) 2319.
- 11) G.C.Lie and E.Clementi, J. Chem. Phys. **60** (1974) 1275.
- 12) Ellen B. Stechel et al., J. Chem. Phys. **69** (1978) 3518.
- 13) A.Hamada and O.Sueoka, J.phys. B : At. Mol . Opt . Phys. **27**(1994) 5055.