

原子三体系における量子力学的厳密計算と分子状態の可視化

数納広哉、大野暢亮

海洋研究開発機構 地球シミュレータセンター

目的: 量子力学とは、原子や電子、素粒子などの非常に小さなスケールの現象を説明するために作られた物理学理論である。量子力学的三体問題は、古典力学における三体問題と同じように、解を式で表す、という意味においては未だに解けていない。我々はこれまで原子分子物理学における量子力学的三体問題を解決するための数値計算手法の開発・発展を行ってきた。本研究では、数値計算により、原子三体系である ${}^4\text{He}_3$ 分子および ${}^4\text{He}_2{}^7\text{Li}$ 分子をあつかった。これらは弱結合分子と呼ばれ普通の分子とは違う面白い性質を持っている。量子力学の基本方程式であるシュレーディンガー方程式を厳密に解き、エネルギー準位の数値計算および分子状態の可視化を行った。

方法: 原子三体系は、質量中心運動を除くと 6 つの座標で記述できる。本研究では超球座標系と呼ばれる座標系 $(R, \theta, \varphi, \alpha, \beta, \gamma)$ を採用した (詳しくは、[1]を参照)。この座標系で、 R は分子の大きさ、 θ, φ は分子の形状、 α, β, γ (オイラー角) は空間固定座標に対する分子固定座標の配向を表し、シュレーディンガー方程式を二体問題のそれと類似した形で表すことができる。この座標系におけるシュレーディンガー方程式は次のように書かれる：

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial R^2} + \frac{\Lambda^2 + 15/4}{2\mu R^2} + V(R, \theta, \varphi) \right] \psi_n = E_n \psi_n.$$

ここで μ は 3 体換算質量、 Λ^2 は 6 次元空間での角運動量演算子の 2 乗、 $V(R, \theta, \varphi)$ は相互作用ポテンシャルである。b-スプライン関数とウィグナー-D 関数の積を基底関数としてシュレーディンガー方程式を解き、エネルギー準位 E_n と波動関数 $\psi_n(R, \theta, \varphi, \alpha, \beta, \gamma)$ を求めた。超球座標系は数値計算の面で利点があるが、分子状態の可視化にはあまり適しているとは言えない。また、6 次元の波動関数をどのように可視化するかが懸案である。我々は、分子状態の可視化のために、次のようなデカルト座標におけるマッピングを考えた。

$$\begin{aligned} x &= R \sin \theta \cos \varphi, \\ y &= R \sin \theta \sin \varphi, \\ z &= R \cos \theta. \end{aligned}$$

さらに、オイラー角は分子構造の分析には不要であるためこれらの自由度については積分し、分子状態を可視化するための物理量として次のような密度分布関数を定義した(積分の前の係数は超球座標のヤコビアンである)。

$$D_n(x, y, z) = \frac{\sqrt{x^2 + y^2} z}{R^2} \int d\alpha \int \sin \beta d\beta \int d\gamma |\psi_n(x, y, z, \alpha, \beta, \gamma)|^2.$$

このようにして、波動関数を $z \geq 0$ の半空間で表現することができる。PC 上での可視化には AVS/Express を用いた。また、CAVE 上での可視化には、CAVE 用汎用可視化ソフトウェア VFIVE [2]を用いた。VFIVE では、3次元データを CAVE 内で対話的に可視化することができ、多数の可視化機能が用意されている。

結果: 上で定義された xyz 空間でのマッピングにおいて可視化したヘリウム 3 原子系相互作用ポテンシャル V の $z=0$ における等値線を図.1 に示す。原点から離れるに従って三原子系のサイズが大きくなる。また、 xy 平面上において三原子系は直線状になる。この平面上で x 軸から反時計回りに $60^\circ, 180^\circ, 300^\circ$ の角度に見える線は、2つの原子が重なり1つの原子が離れている形状(${}^4\text{He}+{}^4\text{He}_2$)に対応する。そして、 $z \rightarrow \infty$ では3つの原子は正三角形をなす。

数値計算の結果、 ${}^4\text{He}_3$ 分子に、2つの束縛状態が存在し、それらのエネルギーは -130mK と -16.2mK であることがわかった。図.2 に基底状態の分子状態を示す。相互作用ポテンシャルの等値面を半透明で同時に示している。基底状態は三辺が $19a_0, 19a_0, 7a_0$ (a_0 はボーア半径)の二等辺三角形になる確率が最も高いが波動関数の広がりにより $6\sim 35a_0$ の大きさで様々な形に変化することがわかった。図.3 は同じ分子の励起状態を示す。励起状態においては2つの ${}^4\text{He}$ 原子が近接し、3つ目の ${}^4\text{He}$ 原子が非常に離れた場所($150\sim 500a_0$ 程度)にある、という形状になる。これは3原子分子としては珍しい巨大分子状態である。

${}^4\text{He}_2{}^7\text{Li}$ 分子にも同様に2つの束縛状態が存在し、これらのエネルギーは -81.1mK と -5.66mK である結果が得られた。ここでは励起状態のみの可視化結果を図.4 に示す。波動関数の広がりが座標空間の大きさに比べ非常に小さいので見づらいが、励起状態では ${}^4\text{He}$ 原子と ${}^7\text{Li}$ 原子が近接し、もう一つの ${}^4\text{He}$ 原子が非常に離れた場所($2500a_0$ 以上)にあるという形状になる。これは、励起状態の ${}^4\text{He}_3$ 分子よりも更に巨大な分子であり、これは我々が知る限り、世界最大(宇宙最大)の3原子分子であると予想する。

VFIVE を用いて同様の可視化を CAVE 上でも行った。 ${}^4\text{He}_3$ 分子と ${}^4\text{He}_2{}^7\text{Li}$ 分子の励起状態をそれぞれ図.5 と図.6 に示す。

結論: 本研究では ${}^4\text{He}_3$ 分子と ${}^4\text{He}_2{}^7\text{Li}$ 分子のエネルギー準位を厳密計算し、分子状態を解析した。分子状態の可視化により、これらの分子の基底状態および励起状態の特性がわかった。これらの分子の励起状態の実験観測は未だ成功していないが[3]、本研究の分子状態解析は実験研究者に有益な指針を与えることになるであろう。

[1] H. Suno, B.D. Esry, C.H. Greene, and J.P. Burke, Phys. Rev. A 65, 042725 (2002).

[2] 大野暢亮, 陰山聡, 「CAVE 用汎用可視化ソフトウェア VFIVE」第 24 回 CAVE 研究会 予稿集(2006).

[3] W. Schöllkopf and J. Toennies, Science 266, 1345 (1994).

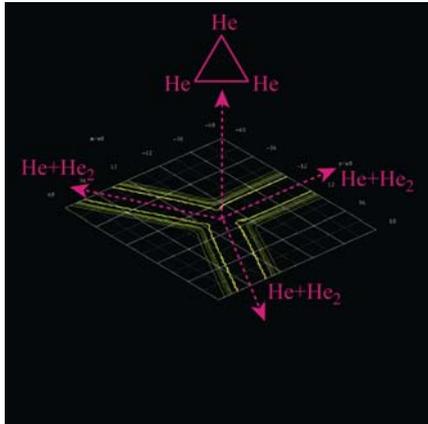


図.1 xyz空間(xy平面上)における ${}^4\text{He}_3$ の相互作用ポテンシャルの等値線

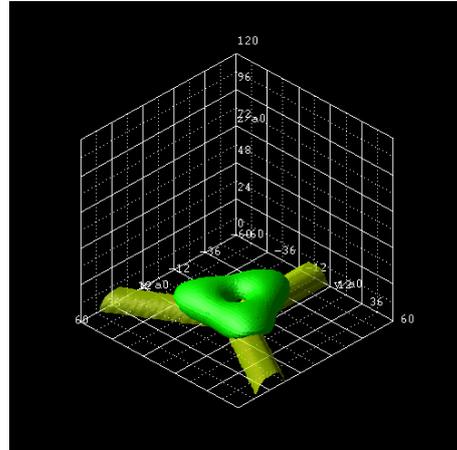


図.2 ${}^4\text{He}_3$ 分子の基底状態の密度分布関数。密度分布関数は不透明、相互作用ポテンシャルは半透明で示す。

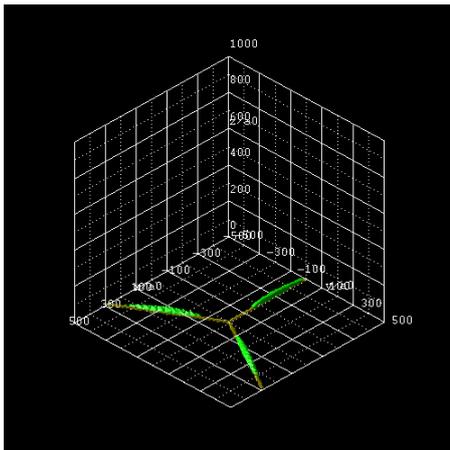


図.3 ${}^4\text{He}_3$ 分子の励起状態。

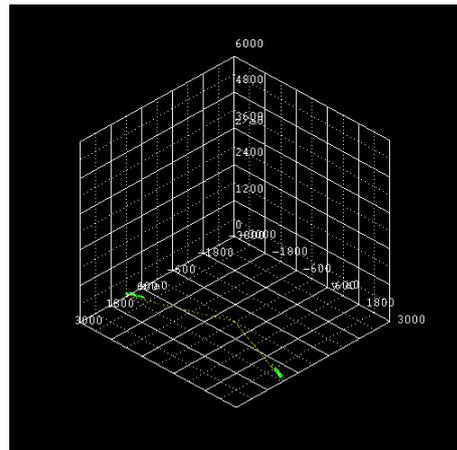


図.4 ${}^4\text{He}_2{}^7\text{Li}$ 分子の励起状態。

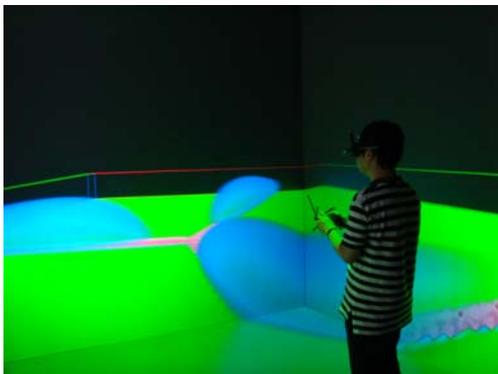


図.5 CAVE上での ${}^4\text{He}_3$ 分子の励起状態

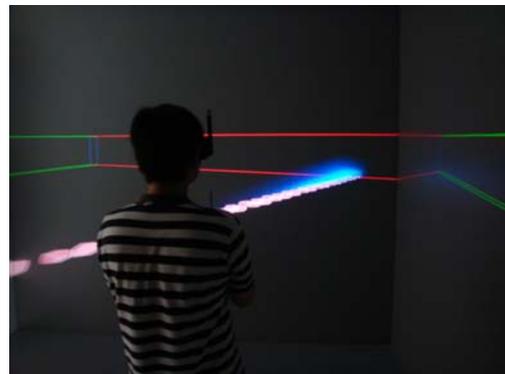


図.6 CAVE上での ${}^4\text{He}_2{}^7\text{Li}$ 分子の励起状態