

原子衝突の理論と変分法

東大 宇宙研 島村 勲

§ 1. ポテンシャル散乱理論の基礎

原子衝突理論の概略を物理屋の立場から紹介しよう。ただし、ここでは非相対論的 Schrödinger 方程式によって記述される散乱の定常理論のみに話を限定することにする。

まず、二体衝突（重心系におけるポテンシャル散乱と同等）の取扱いを簡単に示す。じゅうぶん希薄な気体粒子束が単位面積、単位時間あたり N 個平行にとんできて、これらと区別できる n 個の粒子群が占める空間を通過したとき、入射粒子と標的粒子との衝突回数がじゅうぶん多ければ、極座標 (θ, φ) で表される微小立体角 $\Delta\omega$ の中にもともとと同じ状態で出てくる入射粒子の数は、単位時間あたり $nN \sigma(\theta, \varphi) \Delta\omega$ と書くことができる。比例定数 $\sigma(\theta, \varphi)$ を散乱の微分断面積といい、これを全立体角にわたって積分したものが有限ならばその積分値を全散乱断面積という。両方とも面積の次元を

もつ。この衝突過程を記述する非相対論的 Schrödinger 方程式は、相対座標 $x \in R^3$, 換算質量 μ , 相対運動の速度 v とエネルギー $E = \mu v^2/2 > 0$, および Planck の定数 $\hbar$ を用いて

$$(1a) \quad \left(\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta_x + V \right] \psi \right) (x; E) = E \psi(x; E),$$

または適当な単位系を採用すると,

$$(1b) \quad ([\Delta_x + E - V] \psi)(x; E) = 0$$

と書ける。 V は一般にエネルギー依存性をもつ複素量の積分作用素 $(V\psi)(x) = \int K(x, x') \psi(x') dx'$ であり, 特に単なる掛算作用素のとき局所的ポテンシャル, そうでないとき非局所的ポテンシャルという。 V が実ポテンシャルで, $\lim_{|x| \rightarrow \infty} |x|^{1-\varepsilon} V = 0$ ($\varepsilon > 0$) のとき, 物理的意味のある (1) の解は有界で, かつ漸近形

$$(2) \quad \psi(r, \theta, \varphi) \xrightarrow{r \rightarrow \infty} \text{const.} \times [e^{ikz} + r^{-1} e^{ikr} f(\theta, \varphi)]$$

をもつ。但し, $r = |x|$, $k = \mu v / \hbar$ である。第一項は無限にひろがった入射平面波で, 入射粒子束を近似するもの, 第二項は散乱球面波を表すものと解釈できる。ところで量子力学では,

$$(3) \quad j(x) \equiv (\hbar/2i\mu) [\psi^* \nabla \psi - \psi \nabla \psi^*] = \text{Re}(\psi, \nabla \psi)$$

を確率密度の流れと解釈する。いま、 $r = |x|$ の非常に大きな球面上で外向きの流れのベクトルの法線方向成分 j_n を計算してみると、(2) と (3) とにより

$$(4) j_n(x) \xrightarrow{r \rightarrow \infty} |\text{const.}|^2 \times \frac{\hbar k}{2\mu} \left\{ \cos \theta + \frac{|f(\theta, \varphi)|^2}{r^2} + \frac{1 + \cos \theta}{r} \text{Re}[f(\theta, \varphi) e^{ikr(1 - \cos \theta)}] \right\}$$

となる。{} 内第一項は散乱のないときの値で、当然ながら全球面上で積分すると 0 となり、粒子数保存則が満たされる。第三項は $\theta \ll 1$ でない限り激しく振動するから、巨視的にみて小さな、しかし観測可能な程度にはじゅうぶん大きな立体角内で積分すると 0 になり、寄与がない。したがって、 $\theta \ll 1$ を除いては第二項を散乱項と解釈してさしつかえない。第三項を積分すると $\theta \ll 1$ からの寄与で負の値になり、これが第二項の積分とうち消しあって粒子数保存則が成立する。この考察と微分断面積の定義とから

$$(5) \sigma(\theta, \varphi) d\omega = |f(\theta, \varphi)|^2 d\omega \quad \text{for } \theta \ll 1,$$

また、 $\theta \ll 1$ における $\int |f|^2 d\omega$ がじゅうぶん小さければ、全立体角にわたる積分 $\int |f|^2 d\omega$ で定義される全断面積が近似的に意味をもつ。複素ポテンシャルの場合には粒子の吸収が起り、保存則は破れる。 $\lim_{|x| \rightarrow \infty} |x| V = \text{const.} \neq 0$ うときには ψ の漸近形は多少の修正を要するし、また全断面積は $+\infty$

にふる。(この有限にふるための必要十分条件は、例えば球対称ポテンシャルのとき $\int_0^\infty r |V(r)| dr < \infty$)。

球対称ポテンシャル $V(x) = V(r)$ のとき、 ψ を Legendre 展開して (φ 依存性は対称性により消える)

$$(6) \quad \psi(r, \theta) = \sum_{l=0}^{\infty} r^{-1} u_l(r) P_l(\cos \theta)$$

と書くと、 $u_l(r)$ の満足する Schrödinger 方程式と漸近形は

$$(7) \quad \left[\frac{d^2}{dr^2} + k^2 - V - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] u_l(r) = 0$$

$$(8) \quad u_l(r) \xrightarrow{r \rightarrow \infty} \text{const.} \times k^{-1/2} \sin(kr - \frac{l\pi}{2} + \delta_l),$$

但し、 $\lim_{r \rightarrow \infty} r V(r) = 0$ とした。 δ_l を 第 l 部分波の位相のずれ (phase shift) といい、全散乱断面積は δ_l を用いて

$$(9) \quad \sigma = \frac{4\pi}{k^2} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \sin^2 \delta_l$$

と書き表せる。

§2. 原子分子衝突理論の特徴

前節で述べた簡単な二体衝突の理論をすぐそのまま原子分子の衝突に応用することはできない。それは衝突粒子のうち一方または双方が(あるいは三体衝突の場合、三つとも)複合粒子であって内部構造をもつためである。内部自由度に

は大別して電子状態, 核の振動状態, 核の回転状態がある。
 電子状態は, スピン角運動量, 軌道角運動量, 相対論的効果
 による両者の結合, 偶奇性など, 対称性の異なる多くの状態
 に分類され, しかも同じ対称性をもつ多数(有限個又は無限
 個)の電子状態が存在する。また, 核の振動, 回転のモード
 もいくつかある。したがって, (a) 弾性散乱以外にも, 励
 起, 脱励起, イオン化, 再結合, 解離, 結合, スピン交換な
 ど多種類のチャネルが可能であること。(b) 一般に多体問題
 であり, 最も簡単な問題でも本質的に三体問題であるから正
 確にはとけない。(c) 化学反応のような組替え衝突(例えば
 $AB + CD \rightarrow AC + BD$) が起こる場合もある。(d) 同種粒子の
 識別不可能性のため, 波動関数の反対称化が要請される。

原子核散乱の場合にも内部構造の問題はあるが, 原子分子
 衝突特有の性質としてあげられるのは, (e) Schrödinger
方程式が先験的に知られており, 全系のポテンシャルが二体
 Coulomb 力の和として書かれる。(但し, Coulomb 引力の
 $-\infty < \lim_{|x| \rightarrow 0} |x| \cdot V < 0$ はあくまでも近似である。)
 (f) 衝突系を構成する複合粒子間に働く有効ポテンシャルが,
 Coulomb 力以外にも必ず長距離力($\sim r^{-n}$)をもつ。
 (g) 正則ポテンシャル($\lim_{|x| \rightarrow 0} |x|^2 V(|x|) = 0$) だけで,
 特異ポテンシャルがない。(h) 原子分子の基底状態の波動

関数はかなりくわしくわかってゐる。 とくに水素型原子及び
イオン, 水素型中間子原子, ポジトロニウムなどは基底状態
から励起状態, 連続状態まですべて正確にわかっており, 各
種近似計算法のテストにっこうがよい。

§3. 複合粒子散乱の一般論

時間に依存する Schrödinger 方程式

$$(10) \quad i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = H\Psi \equiv (H_0 + V)\Psi \quad (H_0 \Psi_n = E_n \Psi_n)$$

(但し $H_0 \neq H_0(t)$, $V(t=\pm\infty)=0$ とする) を扱うとき

$$(11) \quad \Psi(t=+\infty) = S \Psi(t=-\infty)$$

で定義される S を 散乱作用素 (scattering operator), $T=S-1$
(または $\pm i(S-1)$ と定義) を 遷移作用素 (transition operator)
といい, 擾動 V によって (すなわち衝突によって) 初期ベク
トル $\Psi(t=-\infty)$ の Ψ_n 要素 (チャネル) が終ベクトル $\Psi(t=+\infty)$
の Ψ_m 要素 (チャネル) に変換される確率は,

$$(12) \quad p_{mn} = |(S\Psi_n, \Psi_m)|^2 \quad (= |(T\Psi_n, \Psi_m)|^2 \text{ for } m \neq n)$$

で表される。また, $S = (1 - iR)^{-1}(1 + iR)$, または $(1 + \frac{i}{2}R)^{-1} \times (1 - \frac{i}{2}R)$ で定義される R (K とかくこともある) を 反応作

用素 (reaction operator) 又は リアクタンス作用素 (reactance operator) という。

原子分子衝突の取扱いは定常論によることが多い。いま、二つの複合粒子 A と B との衝突を考えよう。孤立している場合の A, B それぞれに対するハミルトニアンを H_A, H_B , その内部状態を記述する座標の組を x_A, x_B , 相対座標を x , A と B との相互作用を V とすると, 全系の波動関数 Ψ は Schrödinger 方程式

$$(13) (H-E)\Psi(x; x_A, x_B) = [-\Delta_x + H_A(x_A) + H_B(x_B) + V(x; x_A, x_B) - E]\Psi(x; x_A, x_B) = 0$$

に従う。 H_A の固有関数と固有値を $\varphi_i^A(x_A)$ と E_i^A , H_B のそれを $\varphi_j^B(x_B)$ と E_j^B とし, 固有関数展開可能性を仮定すると,

$$(14) \Psi(x; x_A, x_B) = \sum_n F_n(x) \Phi_n(x_A, x_B) \equiv \sum_{i,j} F_{ij}(x) \varphi_i^A(x_A) \varphi_j^B(x_B).$$

衝突前の状態は $\Phi_{n_0} = \varphi_{i_0}^A(x_A) \varphi_{j_0}^B(x_B)$, すなわち複合粒子 A は $\varphi_{i_0}^A(x_A)$ という状態に, また B は $\varphi_{j_0}^B(x_B)$ という状態にあるとき, Ψ の境界条件は, A, B のうち少くとも一方が中性ならば

$$(15) F_n \xrightarrow{r \rightarrow \infty} \delta_{nn_0} e^{ik_n z} + r^{-1} e^{ik_n r} f_n(\theta, \varphi),$$

ただし $k_n^2 = E - (E_{i_0}^A + E_{j_0}^B)$ は相対運動のエネルギー, θ

は微分断面積は $\sigma_{n \leftarrow n_0}(\theta, \varphi) = (k_n / k_{n_0}) |f_n(\theta, \varphi)|^2$

で表される。 $n \neq n_0$ ならば、つまり 非弾性散乱 ならば、これは $0 \leq \theta \leq \pi$ のすべてにわたって意味をもつ。前節の議論と同様に $F_n(x)$ を球面調和関数で展開して

$$F_n(x) = \sum_{l,m} r^{-1} u_{nlm}(r) Y_l^m(\theta, \varphi)$$

とし、漸近形を

$$(16a) \quad u_{nlm}(r) \xrightarrow{r \rightarrow \infty} k_n^{-1/2} \{A_{nlm} \sin(k_n r - \frac{l\pi}{2}) + B_{nlm} \cos(k_n r - \frac{l\pi}{2})\}$$

$$(16b) \quad u_{nlm}(r) \xrightarrow{r \rightarrow \infty} k_n^{-1/2} \{C_{nlm} e^{-i(k_n r - \frac{l\pi}{2})} - D_{nlm} e^{+i(k_n r - \frac{l\pi}{2})}\}$$

のいずれかにとると、 $A \rightarrow B$, $C \rightarrow D$ の変換行列 (リアクトランス (R) 行列 および 散乱 (S) 行列)

$$(17) \quad B = RA, \quad D = SC$$

が求まり、各チャネルへの遷移確率、したがって散乱断面積が求まる。中心力ポテンシャル散乱の場合、 $S = e^{2i\delta}$, $T = 2ie^{i\delta} \sin \delta$, $R = \tan \delta$, $\sigma = (\pi/k^2) \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) |T_{el}|^2$ となる。組替え衝突の場合には展開の基底の選び方や α の定義が難しくなる。

話を具体的かつ単純にするため、これからさきは電子と原子との衝突、とくにその代表として最も簡単な水素原子による散乱 ($e + H$) を考えることにしよう。一般の原子の場合

には多少の修正を必要とする。また、電子と分子、原子と原子、原子と分子、分子と分子などの衝突、あるいはそれらにイオンを含む系などの場合、それぞれの場合に特有の取扱いが必要になるということをつけ加えておこう。

さて、相対論的效果を無視すると全系 ($e+H$) の軌道角運動量 L とスピン角運動量 S (H と e との系の場合、 $S=0$ または 1) は、作用素としてハミルトニアンと可換なので、 $\Psi = \sum_{S,L} \Psi_{SL}$ とすると各 Ψ_{SL} に対する Schrödinger 方程式は完全に分離されて

$$(18) \quad \left[\Delta_1 + \Delta_2 + \frac{2}{r_1} + \frac{2}{r_2} - \frac{2}{r_{12}} + E \right] \Psi_{SL}(x_1, x_2) = 0$$

となる。ただし、 $r_1 = |x_1|$, $r_2 = |x_2|$, $r_{12} = |x_1 - x_2|$, また x_1 と x_2 はそれぞれ入射電子と原子内電子の (陽子と原点とを) 座標である。(18) は、陽子の質量を無限大とする近似のもとに正しい式である。標的水素原子の固有関数の組 $\{\Phi_n(x_2)\}$ による展開

$$(19a) \quad \Psi_{SL}(x_1, x_2) = (-1)^S \Psi_{SL}(x_2, x_1) = \sum_n F_{SL,n}(x_1) \Phi_n(x_2)$$

と漸近形 (16) とから S 行列または R 行列が得られる。しかし

$$(19b) \quad \Psi_{SL}(x_1, x_2) = \sum_n G_{SL,n}(x_2) \Phi_n(x_1)$$

なる展開を考えると、入射電子と原子内電子とは観測の際に区別不可能であるという量子力学の要請のため、

$$\lim_{r_1 \rightarrow \infty} F_{SL,n}(x_1) \text{ と } \lim_{r_2 \rightarrow \infty} G_{SL,n}(x_2) \text{ とは同じ物理現象として}$$

観測される。(便宜上、 G_n の効果を 電子交換反応 といい、陽電子の原子による散乱の場合にはこの効果はない。) さて、こうしてみると (19a) は物理的見地からは便利でない。

$$(19c) \quad \Psi_{SL}(x_1, x_2) = \sum_n \left\{ \overline{F}_{SL,n}(x_1) \overline{\Phi}_n(x_2) + (-1)^F \overline{F}_{SL,n}(x_2) \overline{\Phi}_n(x_1) \right\}$$

と展開して対称性 (または反対称性) を陽に表しておくのがよい。もちろんこの展開は明らかに一意でないので、さらに $\overline{F}$ に条件を課さねばならないが、くわしいことは省略する。

§4. 基本的な変分法とその特異性

漸近境界条件 (16a) の A_{nlm} は、入射波のチャンネルを指定すれば平面波の球面調和関数展開を用いることにより、任意定数倍の不確定性を除いて完全に決る。あるいは特定の nlm から $n'l'm'$ への遷移確率を知りたいのなら、その1つの nlm に対して $A_{nlm} = 1$ とし、他の $A_{n'l'm'} = 0$ とすればよい。

開いたチャンネル ($k_n^2 > 0$) に対しては正しい B_{nlm} をすべて変分パラメータ $B_{nlm}^{(t)}$ でおきかえた境界条件にしたがい、閉じたチャンネル ($k_n^2 < 0$) は任意の L_2 関数を選んだ試験関

数 $\Psi^{(4)} = \Psi + \Delta\Psi$ をここに導入しよう。なお、これから簡単のため添字 S, L を省略することにする。規格化定数を適当にとれば、Schrödinger方程式とGreenの定理を使って、一般化された加藤の等式

$$(20) \quad ARA = AR^{(4)}A + ([E-H]\Psi^{(4)}, \Psi^{(4)}) - ([E-H]\Delta\Psi, \Delta\Psi)$$

が導かれる。したがって汎関数

$$(21) \quad I[\Psi^{(4)}] \equiv ARA + ([E-H]\Psi^{(4)}, \Psi^{(4)})$$

の停留値を

$$(21a) \quad \delta I[\Psi^{(4)}] = 2([E-H]\Psi^{(4)}, \delta\Psi^{(4)}) = 0$$

によって計算すれば、それが R の変分近似になっている。(Kohnの変分法)。 $\Psi^{(4)}$ として無摂動状態の波動関数

$$(22) \quad \Psi^{(4)} = e^{ik_n z_1} \Phi_n(x_2) + (1 - \delta_{nn'}) e^{ik_{n'} z_1} \Phi_{n'}(x_2)$$

を採用する(変分パラメータを含まないし、位相のずれもない)と、 R 行列に対する第一次Born近似といわれる公式を得る。また、

$$(23) \quad \Psi^{(4)} = \{e^{ik_n z_1} \Phi_n(x_2) + (-1)^S e^{ik_n z_2} \Phi_n(x_1)\} \\ + (1 - \delta_{nn'}) \{e^{ik_{n'} z_1} \Phi_{n'}(x_2) + (-1)^S e^{ik_{n'} z_2} \Phi_{n'}(x_1)\}$$

として (22) に電子交換効果をつけ加えれば, R 行列に対する Born-Oppenheimer 近似 といわれる公式が出てくる。これは高エネルギーのときの $n \rightarrow n'$ 遷移の計算に良い近似である。(19a) や (19c) の無限和を有限項 (N 項) でうち切って F や $\overline{F}$ を完全に融通性のある試験関数とすると N 元連立微(積)分方程式が得られるが, これを数値的に解く方法を close coupling 近似 という。なお, この近似は N の増加に対して収束速度がおそいため, 標的原子の固有関数系以外の関数系で展開する近似法が何種類も提案されている。

さて, 適当な関数空間 (ただし漸近形がさきの, R 行列を変分パラメータとして含んだ境界条件と一致するようなものに限る) への射影作用素を P , これと直交する, L_2 空間の適当な部分空間への射影作用素を Q とする ($PQ=0$, $P+Q \neq 1$) と,

$$(24) \quad \Psi^{(t)} = P\Psi^{(t)} + Q\Psi^{(t)} \xrightarrow{|x| \rightarrow \infty} P\Psi^{(t)}$$

と書ける。 $P\Psi^{(t)}$, $Q\Psi^{(t)}$ がそれぞれ P 空間, Q 空間を任意に動かすときの Kohn の変分法の停留条件は (21a) より,

$$(25) \quad \begin{cases} P(E-H)(P\Psi^{(t)} + Q\Psi^{(t)}) = 0 \\ Q(E-H)(P\Psi^{(t)} + Q\Psi^{(t)}) = 0 \end{cases}$$

となる。散乱現象は波動関数の漸近形のみで決まるのだから,

我々が興味あるのは $P\Xi^{(t)}$ の漸近形だけである。(25) より

$$(26) \quad \{E - PHP - PHQ[Q(E-H)Q]^{-1}QHP\}P\Xi^{(t)} = 0.$$

ここで、 Q 空間に射影されたハミルトニアン^(t)の固有値問題

$$(27) \quad Q(E_\alpha - H)Q\phi_\alpha = 0$$

を考えると、(26) はつぎのように書きかえられる。

$$(28a) \quad (E - \mathcal{H})P\Xi^{(t)} = PHQ_\alpha(E - E_\alpha)^{-1}Q_\alpha HP\Xi^{(t)}$$

$$(28b) \quad \mathcal{H} \equiv PHP + PHQ\{[Q(E-H)Q]^{-1} - [Q_\alpha(E - E_\alpha)Q_\alpha]^{-1}\}QHP$$

ただし、 Q_α は $Q\phi_\alpha$ への射影作用素である。(したがって)

$$(29a) \quad P\Xi^{(t)} = P\psi^{(t)} + (E - \mathcal{H} + i\eta)^{-1} \wedge PHQ\phi_\alpha$$

$$(29b) \quad \wedge \equiv (Q\phi_\alpha, HP\psi^{(t)})\{E - E_\alpha - (PHQ\phi_\alpha, [E - \mathcal{H} + i\eta]^{-1}PHQ\phi_\alpha)\}^{-1}$$

$$(29c) \quad (E - \mathcal{H})P\psi^{(t)} = 0.$$

η は単に書いたのは $\lim_{\eta \rightarrow +0}$ のことである。(29a) の中で $\wedge$ は、エネルギーが

$$(30) \quad E_\alpha \equiv E_\alpha + \Delta_\alpha \equiv E_\alpha + (\mathcal{P}(E - \mathcal{H})^{-1}PHQ\phi_\alpha, PHQ\phi_\alpha)$$

の前後で急激な変化をみせる。($\mathcal{P}$ は主値の意味。) このため $E = E_\alpha$ で R行列に特異性が現れる。(弾性散乱の場合には

位相のずれが急激に π だけ変化し, $\tan \delta$ に特異性が現れる。) これは原子核散乱で昔からよく知られている共鳴散乱を表しているようにみえる。しかし $E_\alpha \simeq E_\alpha$ は Q の選び方により, いいかえれば試験関数の選び方によりほとんど任意に変えることができる。つまり, Kohnの変分法の枠内で記述されるすべての近似法(共鳴構造を出すのによく使われる, *close-coupling* 近似やその変形も含まれる)には, 物理的意味のない余分な特異性を生み出す危険性が含まれているのである。そこで, 最近では余分な特異性を排除できるいくつかの変分法が提案され, 応用が試みられているが, 中には疑問のあるものもいくつかあるように思う。ここではこれらの変分法についてふれるのはやめておこう。

§5. 準束縛状態と共鳴散乱

この節では波動関数の展開式(19c)における開いたチャネル($k_n^2 > 0$)への射影作用素を P とし, 閉じたチャネル($k_n^2 < 0$)への射影作用素を $Q = (1-P) \perp P$ としよう。たとえば, 非弾性散乱の起り得ないエネルギー領域では

$$(31) \quad P \equiv P_1 + P_2 - P_1 P_2 \quad (P_i u \equiv (u, \varpi_{is}(x_i)) \cdot \varpi_{is}(x_i))$$

とすればよい。このとき $Q = Q_1 Q_2 = (1-P_1)(1-P_2)$ であ

るから $Q \perp \psi_{1s}(x_1), Q \perp \psi_{1s}(x_2)$ であり, QHQ の固有値は明らかに H 原子の第一励起状態のエネルギーの2倍よりも大きい ($H > H(1) + H(2)$, $H(i) \psi_n(x_i) \equiv E_n \psi_n(x_i)$). さて, この P, Q の定義を用いると, (25) の $\psi^{(0)}$ を正確な ψ でおきかえた式が ψ に対する *Schrödinger* 方程式にほかならない。それ以後の式もすべて ψ に関して成立する。したがって (30) で定義される (ただし P と Q の定義はさきほどとほらかう) E_α のところで 共鳴散乱 が起る。共鳴準位のずれ (level shift) Δ_α は通常小さいという予想のもとに, E_α が共鳴を起すエネルギーの良い近似値になっていると思われる。最低の E_α に対する上界は QHQ に対する通常の *Rayleigh-Ritz* の変分法 (ただし試験関数は Q 空間内に限る) で計算できるとし, その他の E_α に対する上界も *MacDonald* の定理 (*Hylleraas-Undheim* の定理) により求められる。なお, 形式理論では共鳴状態は複素 k 平面上の正の実軸に近い S 行列の極として理解できることもつけ加えておこう。

弾性散乱の場合, 共鳴は位相のずれ δ の急激な変化として現れるが, 波束の理論によると入射粒子の衝突時間は

$$(32) \quad \Delta t = \hbar (d\delta / dk^2)$$

である。つまりこの時間だけ散乱中心に束縛されていること

になる。共鳴の幅 Γ が小さいほど、その準束縛状態 $Q\phi_\alpha$ の寿命が長い。

ところで、さきにも述べたように散乱現象は波動関数の漸近形のみで記述されるのだから、 L_2 の任意の部分空間を Q 空間として $P=1-Q$ としてもよいはずである。すると前節に述べたように E_α がどうにもなってしまう。 Δ_α のほうの計算は事実上不可能であり、いかにして Δ_α を小さくするような P, Q を選ぶかが問題である。こう考えると(31)の特定の P, Q を採用しなければならぬ理由は何もない。ところが実際には、少なくとも二電子系ではこの射影作用素がよい結果を与えるようであり、その理由は未だ明らかにされていないし、多電子系でも良い近似を与えるのかどうかは今後の研究を待たねばならない。多電子系では実用上も不便である。

そこで E_α の近似値を求めるための別の一群の方法——安定化法 (stabilization method)——がよく使われる。もしもかなり良い近似で準束縛状態の波動関数がすでに求められているとすると、これに新しい関数 $\psi \in L_2$ の任意定数倍をつけ加えて永年方程式を解きなおしても、エネルギー値は殆んど変化しないだろうという素朴な考え方に基く経験的方法である。つまり永年方程式をつくる基底関数の数 N を増していき、あるところからささで一定値に収束するようにみえる、連続

スペクトルに埋もれたエネルギー固有値 $\tilde{E}_\alpha$ が E_α の良い近似値になっており、それに対応する固有関数が準束縛状態の良い近似関数であると考えらるのである。実際の計算では妥当な結果を与えるようであるが、理論的根拠もまだ薄弱で、今後の数学的議論が待たれる。

§6. 離散状態と連続状態との関係——閾値付近のようす

同じ Schrödinger 方程式を満足する、高く励起された束縛状態と、エネルギー的に近いところにある低い連続状態との間には密接な関係があるだろうということには容易に想像できる。ポテンシャルの漸近形が Coulomb 型 ($\sim r^{-1}$) でなければ、入射粒子の運動エネルギー $k^2 = 0$ のまわりで散乱波動関数の k^2 展開をすることにより

$$(33) \quad k^{2L+1} \cot \delta_L = -A_L^{-1} + \frac{1}{2} r_{0,L} k^2 + O(k^4)$$

がわかる。 k^{2L+1} をかけにものが $k \rightarrow 0$ の極限で定数になることは、波動関数の漸近形が、独立解 $j_L(k|x|)$, $n_L(k|x|)$ の線型結合 (j, n は球 Bessel 関数) で書けてその係数の比が $\cot \delta_L$ であり、 j_L, n_L が $k \rightarrow 0$ でそれぞれ $k^L |x|^L$ および $k^{-L-1} |x|^{-L-1}$ のふるまいを示すことによつてわかる。(33) で A_L を 散乱半径 (scattering length), $r_{0,L}$ を 有効距離 (effective

range) といい、どちらも $k^2=0$ に対する波動関数によって決まる量で、 $L=0$ のとき長さの次元をもつ。浅い束縛状態 Ψ_r ($E_r = E_{0,\infty} - \gamma^2$, ただし $E_{0,\infty}$ は衝突粒子が無限に離れているときの全系の最低エネルギー準位) があるときには E_r のまわりで展開すると

$$(34a) \quad k^{2L+1} \cot \delta_L = -\gamma + \frac{1}{2}(\gamma^2 + k^2) \rho_L + O((\gamma^2 + k^2)^2)$$

$$(34b) \quad \rho_L \equiv 2 \int (\tilde{\Psi}_r^2 - \Psi_r^2) dx_1^3 dx_2^3$$

$$(34c) \quad \Psi_r \xrightarrow[r_2 \rightarrow \infty]{r_1 \rightarrow \infty} \tilde{\Psi}_r \equiv \frac{e^{-\gamma r_1}}{r_1} \Phi_0(r_2) + (-1)^L \frac{e^{-\gamma r_2}}{r_2} \Phi_0(r_1)$$

となり、位相のずれと束縛状態との関連づけができる。

Coulomb ポテンシャルがある場合にも類似の議論はできる。

つまり、位相のずれと、無限個の負の固有値との間に簡単な関係式が導き出せる。

さて、原子核散乱の場合には (33) の有効距離展開が非常に役立つが、原子分子の衝突系の場合には 長距離力 $\sim r^{-n}$ があるのに注意を要する。たとえば荷電粒子と電気的雙極子能率をもつ中性複合粒子 (極性分子など) との散乱では $O(|x|^{-2})$, 荷電粒子と分極可能な中性複合粒子 (通常原子分子) との相互作用は $O(|x|^{-4})$, 中性複合粒子同士の衝突の場合には $O(|x|^{-6})$, また遠達ポテンシャルの効果も考えると逐奇数 n の漸近形も入ってくる。 $\lim_{|x| \rightarrow \infty} |x|^n V = -\beta_n^2$ のとき, $k^2=0$

に対する Schrödinger 方程式 (13) の 2 つの独立解の漸近形は Bessel 関数で表すことができて

$$(35) \quad |x|^{-1/2} J_{\left(\frac{2L+1}{n-2}\right)}(t) \Phi_m(x_A, x_B), \quad |x|^{-1/2} N_{\left(\frac{2L+1}{n-2}\right)}(t) \Phi_m(x_A, x_B)$$

となる。ただし $t \equiv 2\beta_n |x|^{-\frac{(n-2)}{2}} / (n-2)$ とした。 $|x| \rightarrow \infty$ のときのこれらの関数の主要項は

$$(36) \quad \begin{cases} n > 2L+3 & \text{のとき} & |x|^L \Phi_m, & |x|^{-L-1} \Phi_m \\ n = 2L+3 & \text{のとき} & |x|^L \Phi_m, & |x|^{-L-1} \ln |x| \cdot \Phi_m \\ n < 2L+3 & \text{のとき} & |x|^L \Phi_m, & |x|^{L-n+2} \Phi_m \end{cases}$$

となる。これを短距離ポテンシャルの場合の漸近形

$$(37) \quad \lim_{k \rightarrow 0} (2L+1)!! k^{-L} [j_L(k|x|) - \tan \delta_L \cdot n_L(k|x|)] \\ = |x|^L + (2L+1) [(2L-1)!!]^2 \lim_{k \rightarrow 0} [k^{-(2L+1)} \tan \delta_L] \cdot |x|^{-L-1}$$

と比較してみると、 $L \geq (n-3)/2$ のとき明らかに散乱半径 A_L が定義できないことがわかる。

では A_L が存在するとき、有効距離 $r_{0,L}$ が定義できるかという調べてみよう。簡単のため、ここでは $L=0$ のみに話を限る。このとき当然 $n > 3$ でなければ意味がない。さて、短距離ポテンシャルの場合、 $k^2=0$ の波動関数を

$$(38) \quad \Phi_0 \xrightarrow{|x| \rightarrow \infty} (|x|^{-1} - A_0^{-1}) \Phi_m \equiv \tilde{\Phi}_0$$

のように規格化しておくと，有効距離は

$$(39) \quad r_{0,L=0} = 2 \int (\tilde{\Psi}_0^2 - \Psi_0^2) dX^3 dX_B$$

と書ける。ところで $\lim_{|x| \rightarrow \infty} |x|^n V = -\beta_n^2$ のとき Ψ_0 の漸近形は $|x|^{-1}$, $|x|^0$, $|x|^{-(n-2)}$ の項を含むので，(39) の被積分関数は $|x|^{-(n-2)}$ の項を含む。したがって $n \leq 5$ のとき有効距離は定義できない。たとえば電子またはイオンと中性原子または分子との衝突で必ず含まれる分極力 ($\sim -\alpha|x|^{-4}$) の場合，

$$(40) \quad k \cot \delta_0 = -A_0^{-1} + \frac{\pi\alpha}{3A_0^2} k + \frac{4\alpha}{3A_0} k^2 \ln\left(\frac{\alpha^{1/2} k}{4}\right) + O(k^2)$$

となることが知られている。

§7. 上界定理・下界定理

Kohn の変分法について §4 で述べたが，このほか Hulthén の方法や Schwinger の方法など，1940 年代からある変分法は最大原理も最小原理も満足しない。ところで Kohn 法のもとになった加藤の導式 (20) で $k^2=0$ の場合を考えてみよう。このとき散乱現象は散乱半径だけで記述され，(20) は

$$(41) \quad A_0 = A_0^{(0)} + ([H-E_{0,\infty}] \Psi^{(0)}, \Psi^{(0)}) - ([H-E_{0,\infty}] \Delta \Psi, \Delta \Psi)$$

となる。第三項を無視すれば A_0 に対する Kohn の変分法が

得られる。ついでには $\Psi \xrightarrow{|x| \rightarrow \infty} \text{const.} \times |x|^L$ 重。だから、
ポテンシャルが $\lim_{|x| \rightarrow \infty} |x|^n V = -\beta_n^2$ のとき (41) の第二項は、
 $2L - n + 2 \geq -1$ ならば発散する。これは前節の議論の別証
になっている。

さて、もしもハミルトニアン H が点スペクトルをもたぬ
すれば L_2 内で $H' \equiv H - E_{0,\infty} \geq 0$ 。ところで、

$$(42) \quad \lim_{\varepsilon \downarrow 0} (e^{-\varepsilon|x|} \Delta \Psi, H' e^{-\varepsilon|x|} \Delta \Psi) = (\Delta \Psi, H' \Delta \Psi)$$

が証明できるので、(41) の第三項を無視した Kohn の方法は
常に A_0 に対する上界を与える。つぎに H' が一つだけ負の
固有値 E_1 (固有関数 ϕ_1) をもつとしよう。すると、

$$(43) \quad H'(1 - \bar{P}) \geq 0 \quad (\bar{P}u \equiv (u, \phi_1) \phi_1)$$

また、明らかに $H' \bar{P} = \bar{P} H'$ だから

$$(44) \quad H' \geq H' \bar{P} H' / E_1.$$

ところでいま、 ϕ_1 の近似関数 $\tilde{\phi}_1$ で

$$(45) \quad (H' \tilde{\phi}_1, \tilde{\phi}_1) \equiv \tilde{E}_1 < 0 \quad (\|\tilde{\phi}_1\| = 1)$$

なるものがみつかったとしよう。 $\tilde{P}u \equiv (u, \tilde{\phi}_1) \tilde{\phi}_1$,

$\tilde{Q} = 1 - \tilde{P}$ とすると $\tilde{P} H' \tilde{P} = \tilde{E}_1 \tilde{P}$ だから

$$\begin{aligned}
 (46) \quad H' \tilde{P} H' &= \tilde{P} H' \tilde{P} H' \tilde{P} + \tilde{P} H' \tilde{P} H' \tilde{Q} + \tilde{Q} H' \tilde{P} H' \tilde{P} + \tilde{Q} H' \tilde{P} H' \tilde{Q} \\
 &= \tilde{E}_1 \tilde{P} H' \tilde{P} + \tilde{E}_1 \tilde{P} H' \tilde{Q} + \tilde{E}_1 \tilde{Q} H' \tilde{P} + \tilde{Q} H' \tilde{P} H' \tilde{Q} \\
 &= \tilde{E}_1 H' + \{-\tilde{E}_1 \tilde{Q} H' \tilde{Q} + \tilde{Q} H' \tilde{P} H' \tilde{Q}\}.
 \end{aligned}$$

$-\tilde{E}_1 > 0$ だから $\{ \}$ 内第一項は非負, また明らかに第二項もそうであるから, $H' \tilde{P} H' \geq \tilde{E}_1 H'$, すなわち (44) と類似の

$$(47) \quad H' \geq H' \tilde{P} H' / \tilde{E}_1$$

が得られる。 $H' \Xi^{(0)} = H' \Delta \Xi$ に注意すれば (41) と (47) より

$$(48) \quad A_0 \leq A_0^{(0)} + (H' \Xi^{(0)}, \Xi^{(0)}) - |(H' \Xi^{(0)}, \tilde{\phi}_1)|^2 / \tilde{E}_1.$$

かくしてわかっている関数のみを用いて A_0 の変分上界が求められる。同様にして, H' が N 個の束縛状態 ϕ_i (エネルギー $E_i < 0$) をもつとき, その近似関数 $\tilde{\phi}_i$ で $\tilde{E}_i = (H' \tilde{\phi}_i, \tilde{\phi}_i) < 0$ ($\|\phi_i\| = 1$) となるものが得られれば,

$$(49) \quad A_0 \leq A_0^{(0)} + (H' \Xi^{(0)}, \Xi^{(0)}) - \sum_{i=1}^N |(H' \Xi^{(0)}, \tilde{\phi}_i)|^2 / \tilde{E}_i$$

となることが証明できる。

$k^2 > 0$ の場合をつぎに考えてみよう。(19C) の展開式のうち, 開いたチャネルすべてと有限個 (0 個でもいい) の閉じたチャネルへの射影作用素を P とし, $Q = 1 - P$ とすると,

$$(50) \quad P(E - H) P \Xi^{(P)} = 0$$

が *close coupling* 近似の方程式である。P 亜に対する正しい Schrödinger 方程式 (26) で $\Psi^{(0)}$ を Ψ としたもの) と (50) とを比べてみると、有効ポテンシャルのうち一部

$$(51) \quad V \equiv PHQ[Q(E-H)Q]^{-1}QHP$$

が無視されていることがわかる。ところで E が QHQ の最低固有値よりも小さければ $V < 0$ である。二つのポテンシャルの間に $V < V'$ なる関係があるとき、対応する位相のずれには $\delta > \delta'$ なる関係が成立するので、 $V < 0$ を無視した *close coupling* 近似による位相のずれ $\delta^{(P)}$ は真の δ の下界となる。ただし、波動関数が正確にわかっているのは水素原子だけなので、他の原子又は分子を扱っているときには *close coupling* 近似にさらに近似標的関数を入れているため、厳密な意味での下界原理は保証されない。したがって §4 で述べたにせの共鳴を生み出す危険性は避けられない。

Close coupling 方程式の正確な数値解をもとにすると変分下界を求めることができる。単一チャネルの場合の理論を示そう。(25) から $Q\Psi^{(0)}$ を消去して (26) を得たのと同様にして今度は P 亜のほうを消去すると

$$(52) \quad Q(E-\tilde{H})Q\Psi \equiv Q\{E-H-HP[P(E-H)P]^{-1}PH\}Q\Psi = QHP\Psi^{(P)}.$$

ここで試験関数 $Q\psi^{(t)} = Q\psi + \Delta(Q\psi)$ を導入すると、加藤の等式の拡張として

$$(53) \quad k \tan \delta = k \tan \delta^{(p)} + ([E - \tilde{H}] Q\psi^{(t)}, Q\psi^{(t)}) \\ - 2(QHP\psi^{(p)}, Q\psi^{(t)}) - ([E - \tilde{H}] \Delta(Q\psi), \Delta(Q\psi))$$

が得られる。この中で数値計算でできない量は右辺第四項のみである。 $\psi^{(p)}$ として 静的場近似 ($N=1$ の場合の *close coupling* 近似) をとったとしても、 $Q\tilde{H}Q$ が標的原子の第一励起状態のエネルギー E_t 以下には連続スペクトルをもたないことは明白だが、もしも点スペクトルもなければ $Q(\tilde{H} - E)Q \geq 0$ ($E < E_t$)。いくつかの束縛状態があるときには、(49) を導いたときと類似の操作を行うと、 $k \tan \delta$ に対する変分下界が求まる。ただし、ふつうは $Q\tilde{H}Q$ の離散固有値の数を知らず方法の無いことがこの方法の欠点の一つである。この理論は多重チャネルの場合へも拡張されている。なお、この方法はポテンシャル散乱を解くためのものではなく、多体問題を扱うための変分法であるということに注意されたい。

散乱断面積の S, L 成分は $\sin^2 \delta_{SL} = \tan^2 \delta_{SL} / (1 + \tan^2 \delta_{SL})$ に比例する。ゆえに $\tan \delta_{SL}$ の下界が負になったときには、厳密に言えば散乱断面積に関して何の情報も得られないことになる。そこで上界、下界の両方を求めるための変分法があ

ればつづがよい。適当に選んだ正值重み関数 ρ (もとのハミルトニアンと同じ対称性をもつものでなければならぬ。) を媒介とする固有値問題

$$(54) \quad (E-H) u_n = \lambda_n \rho u_n, \quad (u_n, \rho u_m) = \delta_{nm}$$

の固有関数系 $\{u_n\}$ により $\Delta\psi = \sum_{n=-\infty}^{+\infty} a_n u_n$ なる展開をすると,

$$(55) \quad ([E-H]\Delta\psi, \Delta\psi) = \sum_{n=-\infty}^{+\infty} \lambda_n |a_n|^2$$

となる。また, $[E-H]\psi^{(0)} = [E-H]\Delta\psi$ に注意すると

$$\begin{aligned} (56) \quad \varepsilon^2(\psi^{(0)}) &\equiv ([E-H]\psi^{(0)}, \rho^{-1}[E-H]\psi^{(0)}) \\ &= ([E-H]\Delta\psi, \rho^{-1}[E-H]\Delta\psi) \\ &= \varepsilon^2(\Delta\psi) = \sum_{n=-\infty}^{+\infty} \lambda_n^2 |a_n|^2 \end{aligned}$$

である。正および負で絶対値最小の固有値をそれぞれ λ_+ , λ_- とおけば, 任意の n に対して $\lambda_-^{-1} \leq \lambda_n^{-1} \leq \lambda_+^{-1}$ であるから (20) の右辺第三項の上下界

$$(57) \quad \lambda_-^{-1} \varepsilon^2(\psi^{(0)}) \leq ([E-H]\Delta\psi, \Delta\psi) \leq \lambda_+^{-1} \varepsilon^2(\psi^{(0)})$$

が (55) と (56) との比較によりおとされる。こうして (20) と (57) によって $\tan \delta$ の上界, 下界が計算できるわけであるが, ε^2 の計算の面倒さがこの方法の欠点である。

§ 8. おわりに

以上, ポテンシャル散乱から出発して原子衝突の理論的問題をいくつか概観してきたが, 実際にはこれらのトピックスに関する研究はもっと発展しているし, またほかにも興味深い話題が数々ある。たとえば, 複合粒子同士の衝突の取扱いに現れる, 時間依存性ポテンシャル $V(t)$ による遷移確率の変分上下界論, 三体問題以上では解の一意性さえも保証できない Lippmann-Schwinger 方程式 (Schrödinger 方程式を積分型になおしたもの) にかわって登場した Faddeev 方程式 とその変形, およびそれに関連した変分法, 電子と極性分子との散乱断面積は有限か発散するかの という問題, 高エネルギーでは当然良いと思われていた Born 級数展開の発散, 組替え衝突における 反応座標の定義法 の困難性など, 話題を数えあげても足りない。紙数の制限もあり, 予備知識の必要なることでもあり, これらに関してはこちらの機会に述べることにしたい。なお, 変分法や共鳴理論関係の文献については, いささか古くなるが筆者による解説 "原子衝突論における変分法" 日本物理学会誌 26, 336~348 (1971) の末尾に約 150 編ほどあげておいたのを参照されたい。ただし多くは物理屋の興味しかひかないたぐいのものであることもお断りしておく。