

2次ゼーマン効果の連続状態の量子計算

渡邊 信一、小峯 宏秋
電気通信大学電子物性工学科
調布市調布ヶ丘1-5-1

1 はじめに

1次ゼーマン効果はスタルク効果と並び量子力学の基本的例題として取り扱われることが多い。電子のスピンに関して有用な情報を提供したり、最近ではレーザークーリングに利用されるなど、実用面でも重要である。ここに報告する2次ゼーマン効果は、ローレンツ力のため磁場に依存する部分のポテンシャル・エネルギーが磁場の自乗に比例するためこう呼ばれる。実験室で発生できる数テスラ程度の磁場では、一般に1次ゼーマン効果に比べ断然小さい。しかし、高励起されて原子が大きくなると、2次ゼーマン効果は系の大きさの自乗に比例するため、原子スペクトルの形状を決定する主要な要因の一つとなる。もう一つの重要な要因はもちろんクーロン力である。これは系の大きさに反比例するが、光吸収の要である原子核近傍のダイナミクスはクーロン力が支配する。

さて、クーロン力は球対称性を有し、ローレンツ力は円筒対称性を有する。このため、系のシュレーディンガー方程式は非分離可能となる。変数分離が出来ないということは、モード間にエネルギーのやり取りがあるためで、事実2次ゼーマン効果によるスペクトルは化学反応における分子スペクトルのように複雑である。逆に言えば、2次ゼーマン効果は化学反応のミニチュアと見てよいかも知れない。電子がイオン核に接近するにつれて、反応は円筒対称が支配する漸近領域から球対称の支配する核近傍へ進み、電子がイオン核から離れるにつれてまた円筒対称領域に戻るととらえてよい。これは、円筒領域を separated atom limit と読み、球対称領域を united atom limit と読めば、化学反応に対応できるわけである。

ここに解説する量子論的計算手法は、まさに化学反応の記述に使われているもので、断熱展開に基づく close-coupling 法である。しかし、通常の断熱展開法が数値計算上の問題のため高精度を要求される問題に適用されることが少なかったのに対し、この手法は高励起状態を高精度で扱うのに適切であることが分かってきた。図1を見ると、最近 MIT グループによって発表された 0.001 cm^{-1} という高い分解能で観測された光イオン化スペクトルの一部が掲げられている。磁場は 6.1143 Tesla。ここでは、断熱展開に基づく方法を概説し、図1の数値計算による再現を報告する。

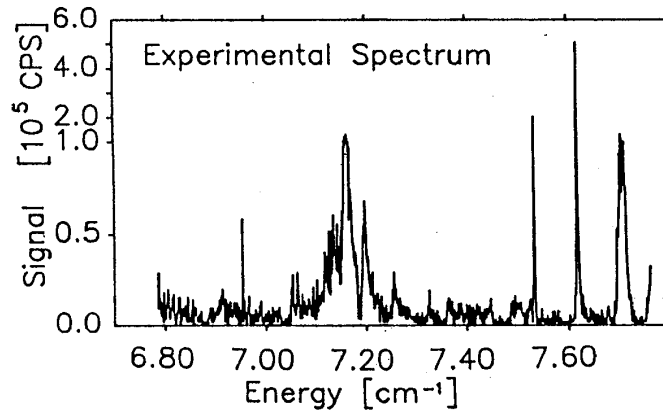


図1

2 断熱展開による close-coupling 法

系のハミルトニアンは次式で与えられる。

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r + \frac{\vec{p}^2}{2m_e r^2} + v(r) + \frac{\beta l_z}{m_e} + \frac{\beta^2}{2m_e} (r \sin \theta)^2 \quad (1)$$

分子物理の断熱法に習い、 H を2分して

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r + H_{ad}(\theta; r) \quad (2)$$

と書く。 H_{ad} を断熱ハミルトニアンと呼ぶ。ここで断熱変数は r に取っているが、これは球対称領域ではシュレーディンガー方程式が極座標で変数分離できるからである。また、円筒対称領域では $r \gg 1$ である。この領域では、電子は定半径のサイクロトロン運動をするため、 $\theta \ll 1$ となり、 $z \sim r$ 、 $\rho \sim r\theta$ である。結局、極座標で近似的に分離可能となるのである。変数分離が成り立たない領域は比較的狭い範囲に限定される。図2には 470 Tesla での断熱ポテンシャルが示してある。

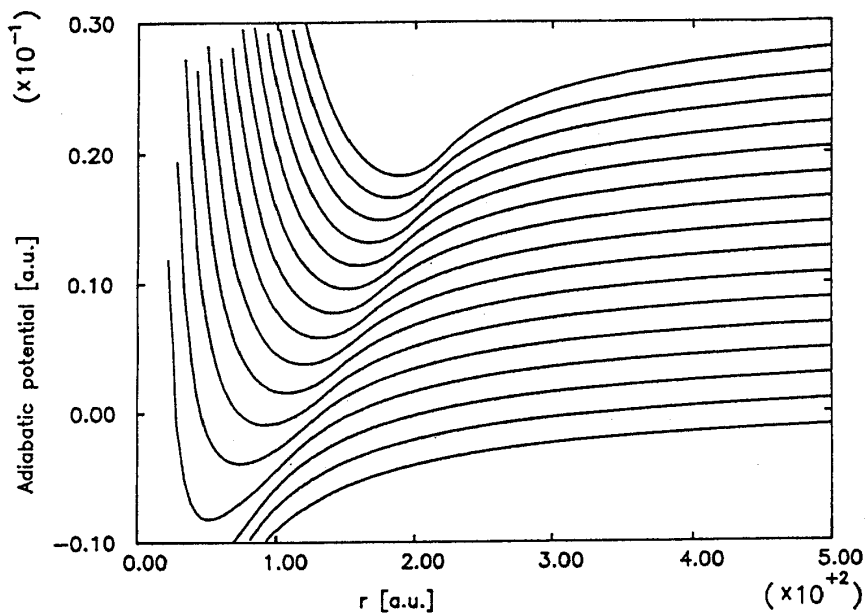


図2

球対称領域と円筒対称領域が明確に分かれる点が一連の avoided crossing となっているのでわかる。avoided crossing は磁場のポテンシャルの最大値 $-\frac{1}{r} + \frac{1}{2}\beta^2 r^2$ に沿っていることがわかる。実験で用いられる磁場 6.1143 Tesla の場合もポテンシャルの振る舞いは同様である。

断熱ハミルトニアン固有値と固有関数を各々断熱ポテンシャル、断熱チャネル関数と呼ぶ。断熱展開法とは波動関数を断熱チャネル関数 $\phi_\mu(r; \theta)$ で展開する方法だが、数値計算を安定化するために、 r を区分してグリッドを張る。そして、各々の区間の midpoint で断熱チャネル関数を決める。いま、区間 $(r_k, r_{k+1}]$ の midpoint を $r_m^{(k)}$ と呼んでおこう。展開は

$$\Psi(\vec{r}) = \sum_{\mu=1}^{\infty} \frac{1}{r} F_\mu(r) \phi_\mu(r_m^{(k)}; \theta) \quad (3)$$

とにおいて、波動関数の r に対する依存性を動径関数 $F_\mu(r)$ に集約する。すると、 $F_\mu(r)$ の満たす微分方程式は

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{d^2}{dr^2} F_\mu(r) + \sum_{\nu} (\phi_\mu \| H_{ad} \| \phi_\nu) F_\nu(r) = E F_\mu(r) \quad (4)$$

で与えられるが、これは積分し易い。区間 $(r_k, r_{k+1}]$ から区間 $(r_{k+1}, r_{k+2}]$ に移るには、断熱チャネル関数間の射影を知ればよい。実は図2にもあるように、イオン化しきい値付近ではこの方程式を $r \sim 12000$ a.u. の近傍まで積分しないと散乱行列が収束しない。計算の安定化には一層の工夫が必要なのだが、詳細は割愛する。

3 結果と考察

動径方程式が解ければ、散乱行列と双極子行列が計算でき、図3の断面積を得る。これは図1と寸分違わない。図2のような滑らかなポテンシャルと、対応する滑らかに変化する断熱チャネル関数とから何故このような複雑なスペクトルが得られるのだろうか？ 答は、閉じたチャネルの境界条件にある。エネルギー的に閉じたチャネルの動径関数は漸近的に指数関数的に減衰しなければならない。このことはサイクロトロン回転のエネルギーが大きくて、動径の運動エネルギーが離脱エネルギーに達しない電子が turning point から跳ね返されることに対応する。跳ね返った電子は、イオン核近傍まで一度戻るが、ケプラー軌道を描いて再び漸近領域まで行く。サイクロトロン回転のエネルギーが大き過ぎれば、やはり離脱出来ず、また跳ね返される。この記述は電子の古典軌道を念頭に置いているわけだが、軌道は実際カオス的で、乱雑きわまりない。

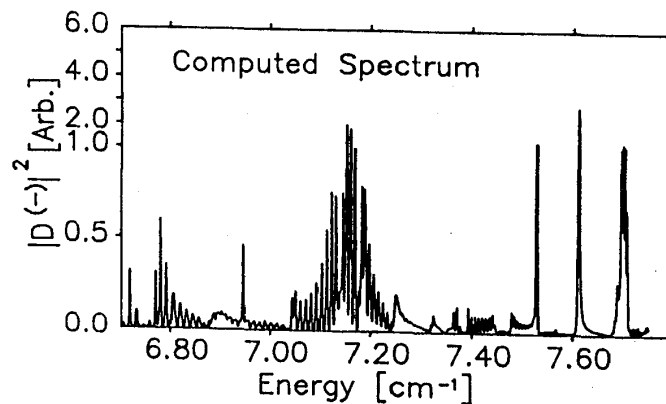


図3

複雑さの根源が境界条件にあることの数学的記述には多チャンネル量子欠損法を必要とする。詳細は割愛するが、上の主張を間接的に証明しよう。図4は境界条件を順次ゆるめて得られた断面積が示されている。サイクロトロン回転のエネルギーがさほど大きくない時は、目を瞑って無限遠点まで行ってしまったことにしよう、と実に寛大な見方をするわけである。条件を緩めるにつれて断面積が単純になっていく様子がわかると思う。

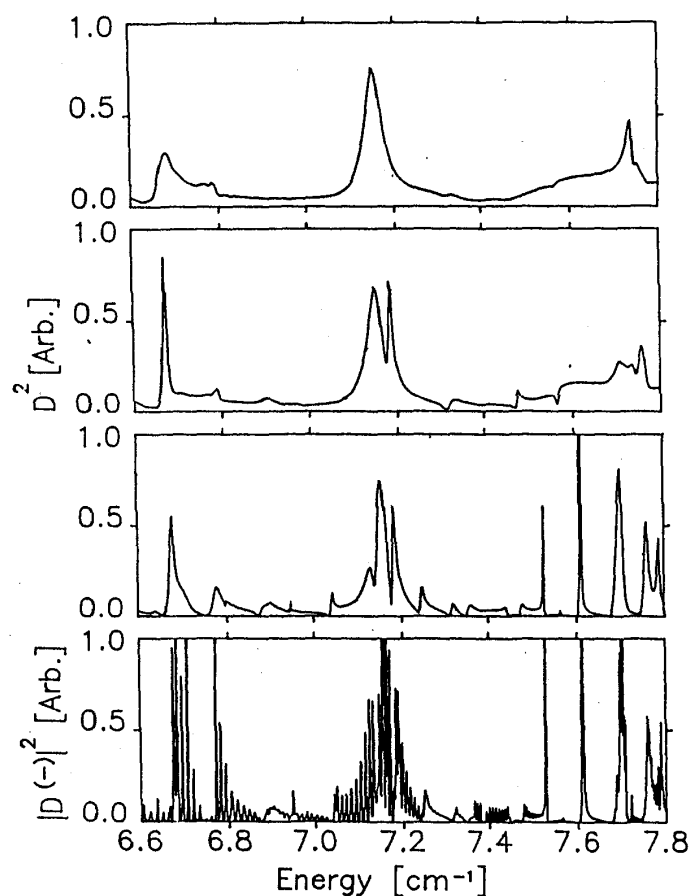


図4

4 結論

2次ゼーマン効果を対象に、断熱展開に基づく量子計算方法を解説した。高分解能スペクトルの見事な再現が可能であることを示した。また、断面積の複雑さが、反射波による干渉効果にあること、そしてそれが古典的には有限空間内を複雑に徘徊して回る古典軌道の複雑さと関わりのあることを略説した。

この計算方法が現在3体問題に適応されて、興味深い成果を上げつつあることを一言添えて筆を置きたい。