

令和7年度 修士論文

一様静電場中の水素分子イオンのシーガート状態：
例外点の配向角依存性

学籍番号 2433095

氏名 都築 成玖

基盤理工学専攻

主任指導教員 森下 亨 教授

指導教員 尾関 之康 教授

提出日 令和8年1月26日

主任指導教員印	指導教員印

目次

1	概要	2
2	理論	2
2.1	一様静電場中の水素様原子	2
2.1.1	F'=0 の場合	3
2.1.2	摂動論	5
2.2	自由空間中の水素分子イオン	6
2.2.1	一様静電場中の水素分子イオン	8
2.3	一様静電場中の原子・分子のシーガート状態	8
2.3.1	断熱展開	9
2.3.2	外部領域における漸近形	10
2.3.3	断熱固有値問題の計算手法	11
2.3.4	遅変数離散化法と R-行列伝播法	12
2.3.5	外向き波境界条件	15
2.3.6	接続条件	15
2.4	H_2^+ のシュレーディンガー方程式	16
3	結果	16
4	まとめ	22

1 概要

原子や分子内のクーロン相互作用程度の強度を持つレーザー電場を原子や分子に照射すると、原子・分子のポテンシャルは歪められ、それらに束縛された電子はポテンシャルの壁を貫いてトンネルイオン化をすることができる。直線偏光の電場を加えれば、レーザー電場が時間とともに反転することで電子は元の原子・分子内に戻り、さまざまな再衝突過程を起こす。再衝突によって電子のエネルギーが光に変換された場合、これは高次高調波過程となり、短波長レーザーの発生源となる。これらの観点から、強電場による原子・分子のトンネルイオン化に関する研究はアト秒科学にとって重要なものとなっている。[1] 強電場中の原子・分子の状態を表す方法の一つにシーガート状態 [2] がある。先行研究 [3] では、強電場中の水素分子イオンについて、原点で正則かつ外向き波境界条件を満たす解であるシーガート状態のエネルギー固有値を求めている。一般に、電場中の原子や分子のエネルギーは複素数となり、 $E = \epsilon - i\Gamma/2$ のように表される。ここで実部の ϵ と虚部の Γ はそれぞれシーガート状態のエネルギーとイオン化レートを表し、イオン化レートは電子がどれほどトンネルイオン化しているかを表す量となっている。また先行研究 [4] では、 σ 状態における水素分子イオンの核間距離 R および電場強度 F の関数としてシーガート状態のエネルギー固有値を求め、特定の核間距離 R_0 、電場強度 F_0 において水素分子イオンの異なるエネルギー状態が異なるエネルギー状態が複素関数における分岐点と同じ性質を持つこと、すなわち (R, F) 平面上で一周するように複素エネルギーを変化させると元のエネルギーと一致しないことが示されている。このような点 (R_0, F_0) は (R, F) 空間上の例外点と呼ばれている。更に、赤外レーザーパルスに晒された水素分子イオンが陽子と水素分子に分離していく際、レーザー強度が例外点に達しているか否かで終状態が変化することも理論的に示されている。

水素分子イオンの状態は、分子軸回りの量子数 m が異なる π 状態、 δ 状態などがあり、 π 状態においても例外点が見出されている [5]。しかし、これらの研究では電場が分子軸と平行な場合に限って例外点を探索したものであり、電場と分子軸が平行でない場合に例外点が存在するかは判明していない。そのため本研究では、 σ 状態の水素分子イオンに対して、分子軸に対して角度 β で入射する一様な強電場を加えたサインの複素エネルギーを数値的に求め、電場の大きさと核間距離によるエネルギー変化の関係性を観察し、例外点を探した。これには先行研究 [3][4] と同様のシーガート法による解析を用いた。

2 理論

2.1 一様静電場中の水素様原子

z 軸方向に電場 F が印加された水素様原子のシュレーディンガー方程式は

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} + eFz \right\} \psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r}) \quad (1)$$

である。ただし、 m は電子の換算質量、 Ze, e は原子核および電子の電荷、 ϵ_0 は真空の誘電率である。これを解くために、以下のように定義される放物座標 (ξ, η, ϕ) を用いる。

$$\xi = r + z \quad (0 \leq \xi \leq \infty) \quad (2a)$$

$$\eta = r - z \quad (0 \leq \eta \leq \infty) \quad (2b)$$

$$\phi = \arctan\left(\frac{y}{x}\right) \quad (0 \leq \phi \leq 2\pi) \quad (2c)$$

$$(2d)$$

放物座標系におけるラプラシアンは

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} = \frac{4}{\xi + \eta} \left[\frac{\partial}{\partial \xi} \xi \frac{\partial}{\partial \xi} + \frac{\partial}{\partial \eta} \eta \frac{\partial}{\partial \eta} \right] + \frac{1}{\xi \eta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \quad (3)$$

となり、体積要素は

$$dxdydz = \frac{1}{4}(\xi + \eta)d\xi d\eta d\phi \quad (4)$$

となる。ポテンシャルエネルギーは

$$eFz = \frac{1}{2}eF(\xi - \eta) \quad (5)$$

となる。また、以下では簡単のために電荷素量 e 、電子質量 m_e 、作用量子 \hbar を基本単位とする原子単位系を用いる。これを元に方程式 (1) を書き直すと

$$\frac{\partial}{\partial \xi} \left(\xi \frac{\partial \psi}{\partial \xi} \right) + \frac{\partial}{\partial \eta} \left(\eta \frac{\partial \psi}{\partial \eta} \right) + \left(\frac{1}{4\xi} + \frac{1}{4\eta} \right) \frac{\partial^2 \psi}{\partial \phi^2} + \left[\frac{1}{2}E(\xi + \eta) + Z - \frac{1}{4}F'(\xi^2 - \eta^2) \right] \psi = 0 \quad (6)$$

となる。ただし、 $F' = \sqrt{4\pi\epsilon_0}F$ 。この式は

$$\psi = u_1(\xi)u_2(\eta) \exp(im\phi) \quad Z = Z_1 + Z_2 \quad (7)$$

と置くことにより変数分離できる。

$$\frac{d}{d\xi} \left(\xi \frac{du_1}{d\xi} \right) + \left(\frac{1}{2}E\xi + Z_1 - \frac{m^2}{4\xi} - \frac{1}{4}F'\xi^2 \right) u_1 = 0 \quad (8a)$$

$$\frac{d}{d\eta} \left(\eta \frac{du_2}{d\eta} \right) + \left(\frac{1}{2}E\eta + Z_2 - \frac{m^2}{4\eta} + \frac{1}{4}F'\eta^2 \right) u_2 = 0 \quad (8b)$$

この2式は F' の前の符号が変わっていることを除けば同じ形をしている。与えられた E, F' についてこれらを解くことにより、 Z_1, Z_2 が決まる。しかし $Z = Z_1 + Z_2$ という条件があるため、 E と F' の関係が求まる。すなわち F' の関数としてエネルギーが決まる。

2.1.1 $F'=0$ の場合

(8a),(8b) を摂動論で解くために、まず $F' = 0$ の場合について考える。この場合、どちらも同じものになるため、(8a) のみに注目する。式を見やすくするために

$$\epsilon = \sqrt{-2E}\rho_1 = \kappa\xi \quad (9)$$

$$\lambda_1 = Z_1/\kappa \quad (10)$$

とおいて変形すると

$$\left\{ \frac{d^2}{d\rho_1^2} + \frac{1}{\rho_1} \frac{d}{d\rho_1} - \frac{1}{4} + \frac{\lambda_1}{\rho_1} - \frac{m^2}{4\rho_1} \right\} u_1(\rho_1) = 0 \quad (11)$$

となる. $\rho_1 \rightarrow \infty$ では, $1/\rho_1$ と $1/\rho_1^2$ に比例する項を無視できて

$$\left\{ \frac{d^2}{d\rho_1^2} - \frac{1}{4} \right\} u_1(\rho_1) = 0 \quad (12)$$

となり, 正則な解は

$$u_1(\rho_1)|_{\rho_1 \rightarrow \infty} \propto e^{-\rho_1/2} \quad (13)$$

のように振る舞う. 一方で $\rho_1 \rightarrow 0$ では

$$\left\{ \frac{d^2}{d\rho_1^2} + \frac{1}{\rho_1} \frac{d}{d\rho_1} - \frac{m^2}{4\rho_1^2} \right\} u_1(\rho_1) = 0 \quad (14)$$

より, 正則な解の振る舞いは

$$u_1(\rho_1)|_{\rho_1 \rightarrow 0} \propto \rho_1^{|m|/2} \quad (15)$$

となる. これらより,

$$u_1(\rho_1) = e^{-\rho_1/2} \rho_1^{|m|/2} v(\rho_1) \quad (16)$$

と置くと $v(\rho_1)$ についての方程式

$$\left\{ \rho_1 \frac{d^2}{d\rho_1^2} + (|m| + 1 - \rho_1) \frac{d}{d\rho_1} + \lambda_1 - \frac{1}{2}(|m| + 1) \right\} v(\rho_1) = 0 \quad (17)$$

を得る. これは合流型超幾何関数の微分方程式で, その解は

$$v(\rho_1) = CL_{n_1}^{(|m|)}(\rho_1) \quad (18)$$

となる. ここで $L_N^{(\alpha)}(x), (x \in [0, \infty])$ は一般化ラゲールの多項式, C は規格化定数である. また, 添字にある n_1 は

$$n_1 = \lambda_1 - \frac{1}{2}(|m| + 1) = 0, 1, 2, \dots \quad (19)$$

である. η についても同じ方程式であるから

$$\rho_2 = \kappa\eta \quad (20)$$

$$\lambda_2 = Z_2/\kappa \quad (21)$$

と置くと, 同様に

$$n_2 = \lambda_2 - \frac{1}{2}(|m| + 1) = 0, 1, 2, \dots \quad (22)$$

を得る. λ_1 と λ_2 の和を n とすると

$$n = \lambda_1 + \lambda_2 = n_1 + n_2 + |m| + 1 = 1, 2, 3, \dots \quad (23)$$

となる. 束縛状態の固有値 E は

$$E = -\frac{\kappa^2}{2} = -\frac{1}{2} \left(\frac{Z_1 + Z_2}{n} \right)^2 = -\frac{Z^2}{2n^2} \quad (24)$$

となり, 既知の水素様原子の束縛状態のエネルギーと一致する. ここで n_1, n_2 は放物量子数と呼ばれ, 磁気量子数 m と合わせて水素様原子の状態を指定する 3 つの量子数である. さらに, 式 (19) と (22) から $\kappa = Z/n$ を用いると

$$Z_1 = \left(n_1 + \frac{|m| + 1}{2} \right) \epsilon \quad \epsilon = \sqrt{-2E} \quad (25)$$

を得る. 固有関数は式 (7) のように ξ, η, ϕ の関数の積で表される. 式 (18) に出てくる定数 C は以下の規格化によって得られる.

$$1 = \int |\psi(\mathbf{r})|^2 dV = \frac{1}{4} \int_0^\infty d\xi \int_0^\infty d\eta \int_0^{2\pi} d\phi |\psi(\mathbf{r})|^2 (\xi + \eta) \quad (26)$$

整数引数の一般化ラゲール多項式についての積分

$$\int_0^\infty \left\{ L_N^{(|M|)}(x) \right\}^2 e^{-x} x^{|M|} dx = \frac{(N + |M|)!}{N!} \quad (27)$$

$$\int_0^\infty \left\{ L_N^{(|M|)}(x) \right\}^2 e^{-x} x^{|M|+1} dx = \frac{(N + |M|)!(2N + |M| + 1)}{N!} \quad (28)$$

を使って規格化を行うと, 波動関数は

$$\begin{aligned} \psi_{n_1 n_2 m}(\mathbf{r}) &= \sqrt{\frac{2}{n}} \kappa^{3/2} \sqrt{\frac{n_1! n_2!}{(n_1 + |m|)!(n_2 + |m|)!}} \\ &\times e^{-\kappa(\xi+\eta)/2} \kappa^{|m|} (\xi\eta)^{|m|/2} L_{n_1}^{|m|}(\kappa\xi) L_{n_2}^{|m|}(\kappa\eta) \frac{e^{im\phi}}{\sqrt{2\pi}} \end{aligned} \quad (29)$$

となる. ただし, $\kappa = Z/n$ で, 主量子数 $n = n_1 + n_2 + |m| + 1$ である.

2.1.2 摂動論

前節の結果を利用して F' が 0 でないときの Z_1 の摂動を F' の 1 次まで求めると

$$Z_1^{(1)} = \langle u_1 | \frac{1}{4} F' z | u_1 \rangle \quad (30)$$

$$= \int_0^\infty \left(\frac{1}{4} F' z \right) u_1^2 d\xi \quad (31)$$

$$= \frac{1}{4} F' \frac{1}{\epsilon} (6n_1^2 + 6n_1|m| + m^2 + 6n_1 + 3|m| + 2) \quad (32)$$

同様に (8b) を解いて $Z_2^{(0)}, Z_2^{(1)}$ を得る. その結果,

$$Z = Z^{(0)} + Z^{(1)} = (Z_1^{(0)} + Z_2^{(0)}) + (Z_1^{(1)} + Z_2^{(1)}) \quad (33)$$

$$= \epsilon n + \frac{3}{2} \frac{F'}{\epsilon^2} (n_1 - n_2) n \quad (34)$$

となる. 式 (33) を ϵ について解くと, F' の 1 次の項まででは

$$\epsilon = \frac{Z}{n} - \frac{3}{2} F' \left(\frac{n}{Z} \right)^2 (n_1 - n_2) \quad (35)$$

となる. したがって, エネルギー E は F' の 1 次の項までで

$$E = -\frac{1}{2} \epsilon^2 = -\frac{1}{2} \frac{Z^2}{n^2} + \frac{3}{2} \frac{F' n}{Z} (n_1 - n_2) \quad (36)$$

F' の 1 次の後までの範囲では, エネルギーは m に依存しない.

2.2 自由空間中の水素分子イオン

直交座標系において, 陽子 2 つが $(0, 0, 0)$, $(0, 0, R)$ に固定されてる水素分子イオンについて考える. 自由空間中の水素分子イオンの電子の運動に対するハミルトニアン H_0 は

$$H_0 = -\frac{1}{2} \nabla^2 - \frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2} + \frac{1}{R} \quad (37)$$

となる. ただし $r_1 = |\mathbf{r}|$, $r_2 = |\mathbf{r} - (0, 0, R)|$ はそれぞれ 2 つの陽子からの距離であり, 簡単のため原子単位系を用いた.

ここで式 (38) で定められる楕円座標系 (ξ, η, ϕ) を導入する.

$$\xi = \frac{r_1 + r_2}{R} \quad (38a)$$

$$\eta = \frac{r_1 - r_2}{R} \quad (38b)$$

$$\phi = \arctan\left(\frac{y}{x}\right) \quad (38c)$$

このとき

$$-\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2} = -\frac{R\xi}{(\xi^2 - \eta^2)R^2/4} = -\frac{4}{R} \frac{\xi}{\xi^2 - \eta^2} \quad (39)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} &= \frac{4}{R^2(\xi^2 - \eta^2)} \left[\frac{\partial}{\partial \xi} \left\{ (\xi^2 - 1) \frac{\partial}{\partial \xi} \right\} + \frac{\partial}{\partial \eta} \left\{ (1 - \eta^2) \frac{\partial}{\partial \eta} \right\} \right] \\ &\quad + \frac{4}{R^2(\xi^2 - 1)(1 - \eta^2)} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \end{aligned} \quad (40)$$

であるから,

$$\begin{aligned} H_0 &= -\frac{2}{R^2(\xi^2 - \eta^2)} \left[\frac{\partial}{\partial \xi} \left\{ (\xi^2 - 1) \frac{\partial}{\partial \xi} \right\} + \frac{\partial}{\partial \eta} \left\{ (1 - \eta^2) \frac{\partial}{\partial \eta} \right\} \right] \\ &\quad + \frac{2}{R^2(\xi^2 - 1)(1 - \eta^2)} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} - \frac{4}{R} \frac{\xi}{(\xi^2 - 1)(1 - \eta^2)} + \frac{1}{R} \end{aligned} \quad (41)$$

と表すことができ, H_0 の時間に依存しないシュレーディンガー方程式

$$H_0\psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r}) \quad (42)$$

は

$$\psi(\mathbf{r}) = X(\xi)Y(\eta)\Phi(\phi) \quad (43)$$

と変数分離することによって

$$\frac{d^2\Phi}{d\phi^2} = -m^2\Phi \quad (44a)$$

$$\left[\frac{d}{d\xi} \left\{ (\xi^2 - 1) \frac{d}{d\xi} \right\} - 2R\xi - \frac{m^2}{\xi - 1} + \lambda\xi^2 + A \right] X = 0 \quad (44b)$$

$$\left[\frac{d}{d\eta} \left\{ (1 - \eta^2) \frac{d}{d\eta} \right\} - \frac{m^2}{1 - \eta^2} - \lambda\eta^2 - A \right] Y = 0 \quad (44c)$$

と 1 次元の問題にすることができる. ここで m, A は変数分離の定数であり,

$$\lambda = \frac{R - ER^2}{2}. \quad (45)$$

$X(\xi), Y(\eta)$ の節の数をそれぞれ n_ξ, n_η とすると, 水素分子イオンの状態は n_ξ, n_η, m によって指定することができる. 水素分子イオンの状態は $R \rightarrow 0$ の融合原子極限や, $R \rightarrow \infty$ の分離原子極限における状態によって区別することができる. [6] $R \rightarrow 0$ の場合, 楕円座標は

$$\xi = \frac{r + \sqrt{x^2 + y^2 + (z - R)^2}}{R} \rightarrow \frac{2r}{R} \quad (46)$$

$$\eta = \frac{r - \sqrt{x^2 + y^2 + (z - R)^2}}{R} = \frac{r}{R} \left[1 - \sqrt{1 + \frac{2Rz}{r^2} + \frac{R^2}{r^2}} \right] \quad (47)$$

$$\approx \frac{r}{R} \left[1 - 1 - \frac{1}{2} \left(\frac{R^2}{r^2} - \frac{2Rz}{r^2} \right) \right] = -\frac{1}{2} \left(\frac{R}{r} - \frac{2z}{r} \right) \rightarrow \frac{z}{r} = \cos\theta \quad (48)$$

のように極座標に移行する. このときの状態は, 水素様原子と同じ量子数 (n, l, m) で指定される. 一方で $R \rightarrow \infty$ の場合は

$$\xi \rightarrow 1 + \frac{r - z}{R}, \quad \eta \rightarrow -1 + \frac{r + z}{R} \quad (49)$$

となり, 放物座標 (2) に対応する. この座標系での原子の状態は, 2.1 節で示したように量子数 (n_1, n_2, m) で指定される. $X(\xi), Y(\eta), \exp(im\phi)$ の節の数をそれぞれ n_ξ, n_η, m とし, 融合原子, 分離原子の量子数と関係付けると, 中間に位置する分子構造の性格が明らかになる. 得られる関係式は

$$n_r \equiv n - l - 1 = n_\xi = n_1 \quad (50)$$

$$l - m = n_\eta = \begin{cases} 2n_2 & (n_\eta \text{ が偶数のとき}) \\ 2n_2 + 1 & (n_\eta \text{ が奇数のとき}) \end{cases} \quad (51)$$

となる。これらの関係から、有限な核間距離における分子軌道の特徴を、 $R \rightarrow 0, \infty$ の両極限の原子軌道関数から推定できる。分子軌道の名称は、どちらかの極限における原子軌道名に加え、 $|m| = 0, 1, 2, \dots$ に対応する記号 σ, π, δ 、2つの陽子の midpoint に対する反転に関して奇関数・偶関数であることを意味する記号 g, u (それぞれドイツ語の gerade, ungerade を表す) を用いて表される。例えば、融合原子極限で分子軌道を区別する場合、 $1s\sigma_g, 2p\pi_u$ などと表される。また融合原子極限で区別する場合は、 σ_g の記号の後ろに軌道名を記すのが一般的である。例えば、融合原子極限で命名された $1s\sigma_g$ は、分離原子の極限では各原子の $1s$ 軌道になるので $\sigma_g 1s$ と書かれ、 $2p\sigma_u$ も分離原子では $1s$ 軌道になるため $\sigma_u 1s$ と書かれる。

2.2.1 一様静電場中の水素分子イオン

静電場 $\mathbf{F} = (F \sin \beta, 0, F \cos \beta)$ が存在する場合の水素分子イオンのハミルトニアン H は、式 (41) で表される自由空間中の水素分子イオンのハミルトニアン H_0 を用いて

$$H = H_0 + \mathbf{F} \cdot \mathbf{r} = H_0 + Fx \sin \beta + Fz \cos \beta \quad (52)$$

と表される。 H の固有関数 $|\Psi\rangle$ と固有値 E を求めるために、整数 α で区別される量子数 $\{n_\xi, n_\eta, m\}$ で指定された H_0 の固有関数 $|\alpha\rangle$ を用いて

$$|\Psi\rangle = \sum_{\alpha} c_{\alpha} |\alpha\rangle \quad (53)$$

と展開することができるかと仮定する。 $H|\Psi\rangle$ と $|\alpha'\rangle$ の内積を取ると、

$$\langle \alpha' | H | \Psi \rangle = \sum_{\alpha} c_{\alpha} \langle \alpha' | H_0 | \alpha \rangle + F \sin \beta \langle \alpha' | x | \alpha \rangle + F \cos \beta \langle \alpha' | z | \alpha \rangle \quad (54)$$

$$= \sum_{\alpha} c_{\alpha} \delta_{\alpha\alpha'} \epsilon_{\alpha} + \delta_{m, m \pm 1} F \sin \beta \langle \alpha' | x | \alpha \rangle + \delta_{m, m \pm 1} F \cos \beta \langle \alpha' | z | \alpha \rangle \quad (55)$$

となり、これは係数 c_{α} に対する同次方程式であり、非自明な解が存在するには行列式がゼロであることが必要である。この行列式を解くことによって、電場中の水素分子イオンのエネルギーを近似的に求めることができる。

2.3 一様静電場中の原子・分子のシーガート状態

水素様原子を除いて、原子や分子は多くの電子や原子核を含む複雑な系である。これを解析するにあたって、原子核は電子と比べて数千倍も重いことから、原子核の位置を固定した近似を用いる。そして、原子や分子内の多くの電子のうちイオン化に関与する1つの電子のみに着目し、着目した電子と他の電子や原子核との相互作用は有効ポテンシャル $V(\mathbf{r})$ として扱うことにする。これは有効一電子近似と呼ばれる。つまり扱うシュレーディンガー方程式は

$$\left[-\frac{1}{2} \Delta + V(\mathbf{r}) + Fz - E \right] \psi(\mathbf{r}) = 0 \quad (56)$$

となる．ここで，有効ポテンシャル $V(\mathbf{r})$ に対する条件として，遠方でクーロン相互作用程度に十分早く減衰するものとする．つまり，

$$V(\mathbf{r})|_{r \rightarrow \infty} = -\frac{Z}{r} \quad (57)$$

2.3.1 断熱展開

一般に， $F > 0$ の一様性電場中の原子や分子は放物座標 (2) における $\eta \rightarrow \infty$ の方向にイオン化する．そこで，無限遠で波動関数の振幅がゼロにならない唯一の変数 η を遅い変数，すなわち断熱パラメータとした断熱展開法によってシュレーディンガー方程式を構築する．式 (56) を変形して，遅い変数 η を他の 2 つの変数と分けて考えて

$$\left[\frac{\partial}{\partial \eta} \eta \frac{\partial}{\partial \eta} + \mathcal{B}(\eta) + \frac{E\eta}{2} + \frac{F\eta^2}{4} \right] \psi(\xi, \eta, \phi) = 0 \quad (58)$$

$$\mathcal{B}(\eta) = \frac{\partial}{\partial \xi} \xi \frac{\partial}{\partial \xi} + \frac{1}{4} \left(\frac{1}{\xi} + \frac{1}{\eta} \right) \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} - \frac{\xi + \eta}{2} V(\xi, \eta, \phi) + \frac{E\xi}{2} - \frac{F\xi^2}{4} \quad (59)$$

という形で表す．このシュレーディンガー方程式に対して外向き波境界条件と規格化条件を満たした状態がシーガート状態である．固有値は

$$E = \epsilon - \frac{i\Gamma}{2} \quad (60)$$

のように複素数で表され，実部の ϵ と虚部の Γ はそれぞれシーガート状態のエネルギーとそのイオン化レートを表す．また，固有関数 $\psi(\xi, \eta, \phi)$ も複素数となり，

$$\frac{1}{4} \int_0^\infty \int_0^\infty \int_0^{2\pi} \psi(\xi, \eta, \phi) d\xi d\eta d\phi = 1 \quad (61)$$

で規格化される． $\mathcal{B}(\eta)$ は ξ, ϕ に関する演算子であり， η についての微分は含まれない．そのため，固定されたパラメータ η の値ごとに定義される断熱固有値問題

$$[\mathcal{B}(\eta) - \beta_\nu(\eta)] \Phi_\nu(\xi, \phi; \eta) = 0 \quad (62)$$

を考える．固有値 $\beta_\nu(\eta)$ と固有関数 $\Phi_\nu(\xi, \phi; \eta)$ はそれぞれ断熱固有値と断熱固有関数と呼ばれ，固有関数は原点で正則かつ遠方で外向き波という境界条件を満たす．すなわち，

$$\Phi_\nu(\xi = 0, \phi; \eta) < \infty, \quad \Phi_\nu(\xi = \infty, \phi; \eta) = 0 \quad (63a)$$

$$\Phi_\nu(\xi, \phi + 2\pi; \eta) = \Phi_\nu(\xi, \phi; \eta) \quad (63b)$$

また $\Phi_\nu(\xi, \phi; \eta)$ は以下のように正規直交化される．

$$\langle \Phi_\nu | \Phi_\mu \rangle \equiv \int_0^\infty \int_0^{2\pi} \Phi_\nu(\xi, \phi; \eta) \Phi_\mu(\xi, \phi; \eta) d\xi d\phi = \delta_{\nu\mu} \quad (64)$$

ここで $B(\eta)$ に含まれる固有値 E は複素数であるから、断熱固有関数 $\Phi_\nu(\xi, \phi; \eta)$ も複素数になり、直交化の際に複素共役を取らないことに注意する。添字 ν は異なる断熱固有状態を区別するための指標であり、断熱チャンネルと呼ばれる。 η の異なる値に対して得られた断熱固有関数 $\Phi_\nu(\xi, \phi; \eta)$ によってシュレーディンガー方程式 (58) の解を

$$\psi(\xi, \eta, \phi) = \sum_{\nu} f_{\nu}(\eta) \Phi_{\nu}(\xi, \phi; \eta) \quad (65)$$

と断熱展開する。これを式 (58) に代入し、 Φ_{ν} と内積を取ることで $f_{\nu}(\eta)$ に関する緊密結合方程式

$$\left[\frac{d}{d\eta} \eta \frac{d}{d\eta} + \beta_{\nu}(\eta) + \frac{E\eta}{2} + \frac{F\eta^2}{4} \right] f_{\nu}(\eta) + \sum_{\mu} \left[P_{\nu\mu}(2\eta \frac{d}{d\eta} + 1) + \eta Q_{\nu\mu}(\eta) \right] f_{\mu}(\eta) = 0 \quad (66)$$

が導かれる。ここで

$$P_{\nu\mu} = \left\langle \Phi_{\nu} \left| \frac{\partial \Phi_{\mu}}{\partial \eta} \right. \right\rangle, \quad Q_{\nu\mu} = \left\langle \Phi_{\nu} \left| \frac{\partial^2 \Phi_{\mu}}{\partial \eta^2} \right. \right\rangle \quad (67)$$

は非断熱結合項である。

2.3.2 外部領域における漸近形

ポテンシャルについての取り扱いを簡単にするため、カットオフパラメータ η_c を導入し、空間を $\eta < \eta_c$ となる内部領域と $\eta > \eta_c$ となる外部領域に分割する。そして外部領域においてポテンシャルは

$$V(\xi, \eta, \phi)|_{\eta > \eta_c} = -\frac{Z}{r}, \quad r = \frac{\xi + \eta}{2} \quad (68)$$

のように原子によるクーロンポテンシャルに漸近するものとする。 $rV(\mathbf{r})|_{\eta \rightarrow \eta_c} = -Z$ であることから、ポテンシャルは η に依存しなくなり、 $\Phi_{\nu}(\xi, \phi; \eta)$ が外部領域 $\eta < \eta_c$ では η に依存しなくなることが分かる。そこで外部領域における $B(\eta)$ を

$$\mathcal{B} = \mathcal{B}(\eta)|_{\eta < \eta_c} = \frac{\partial}{\partial \xi} \xi \frac{\partial}{\partial \xi} + \frac{1}{4\xi} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} + Z + \frac{E\xi}{2} - \frac{F\xi^2}{4} \quad (69)$$

と書くことにする。したがって、 $B(\eta)$ の固有値、固有関数も η に依存しなくなり、これらの漸近形を

$$\beta_{\nu}(\eta)|_{\eta < \eta_c} = \beta_{\nu} \quad (70)$$

$$\Phi_{\nu}(\xi, \phi; \eta)|_{\eta < \eta_c} = \Phi_{\nu}(\xi, \phi) \quad (71)$$

または

$$[\mathcal{B} - \beta_{\nu}] \Phi_{\nu}(\xi, \phi) = 0 \quad (72)$$

と定義できる．外部領域において，式 (62) は以下のように変数分離を行うことができる．

$$\Phi_n u(\xi, \phi) = \phi_{n_\xi|m|}(\xi) \frac{e^{im\phi}}{\sqrt{2\pi}} \quad (73)$$

$$(74)$$

ここで $\phi_{n_\xi|m|}$ と対応する固有値 $\beta_{n_\xi|m|}$ は

$$\left[\frac{\partial}{\partial \xi} \xi \frac{\partial}{\partial \xi} - \frac{m^2}{4\xi} + Z + \frac{E\xi}{2} - \frac{F\xi^2}{4} \beta_{n_\xi|m|} \right] \phi_{n_\xi|m|} = 0 \quad (75)$$

$$\phi_{n_\xi|m|}|_{\xi \rightarrow 0} \propto \xi^{|m|/2}, \quad \phi_{n_\xi|m|}|_{\xi \rightarrow \infty} = 0 \quad (76)$$

の解として定義される．また，直交規格化条件は

$$\int_0^\infty d\xi \phi_{n_\xi|m|} \phi_{n'_\xi|m|} = \delta_{n_\xi n'_\xi} \quad (77)$$

であって，複素共役を取らないことに注意する． $m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$ は ϕ についての量子数であり， n_ξ は，それぞれの $|m|$ に対して $\phi_{n_\xi|m|}(\xi)$ を分類する量子数である固有方程式 (75) の固有値 $\beta_{n_\xi|m|}$ は m の符号に依存せずに $m \neq 0$ の場合 $\pm m$ で縮退し，解はこれらの線型結合で表される．つまり，

$$\Phi_\nu(\xi, \phi) = \begin{cases} \Phi_{n_\xi 0}(\xi, \phi) & m = 0 \\ c_{|m|\lambda} \Phi_{n_\xi|m|}(\xi, \phi) + c_{|m|\lambda}^* \Phi_{n_\xi-|m|}(\xi, \phi) & m \neq 0 \end{cases} \quad (78)$$

外部領域 $\eta > \eta_c$ では， Φ_ν は η に依存しないため，非結合項 (67) は消え，式 (66) は

$$\left[\frac{\partial^2}{\partial \eta^2} + \frac{1-m^2}{4\eta^2} + \frac{\beta_{n_\xi|m|}}{\eta} + \frac{E}{\eta} + \frac{E}{2} + \frac{F\eta}{4} \right] \eta^{\frac{1}{2}} f_\nu(\eta) = 0 \quad (79)$$

となる． $F > 0$ では，外向き波が式 (79) の解となって，

$$f_\nu(\eta)|_{\eta \rightarrow \infty} = \frac{\sqrt{2} f_\nu}{F^{\frac{1}{4}} \eta^{\frac{3}{4}}} \exp \left[\frac{iF^{\frac{1}{2}} \eta^{\frac{3}{4}}}{3} + \frac{iE\eta^{\frac{1}{2}}}{F^{\frac{1}{2}}} \right] \quad (80)$$

となる．

2.3.3 断熱固有値問題の計算手法

さまざまなポテンシャル $V(\mathbf{r})$ に対する (58) を解くために，まず (62) の断熱固有値問題を解くことを考える．軸対象ポテンシャルの場合，軸回りの量子数 m は保存し，与えられた m に対して

$$\Phi_\nu(\xi, \phi; \eta)|_{\xi \rightarrow 0} \propto \xi^{|m|/2} \quad (81)$$

と表されるため， Φ_ν は一般化ラゲール多項式 $L_n^{|m|}(s\xi)$ で作られる DVR 基底で展開することができる [7]．しかし $\xi \rightarrow 0$ の漸近において (62) は ξ の半整数乗の項があり，このままでは展開することができない．そのため

$$x = (s\xi)^{1/2} \quad (82)$$

という新しいパラメータを導入して、式 (62) を

$$() \left\{ s \frac{\partial}{\partial x} x \frac{\partial}{\partial x} + \left(\frac{s}{x} + x\eta \right) \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} - x [2(\xi + \eta)V(\xi, \eta, \phi) - 2E\xi + F\xi^2 + 4\beta_\nu(\eta)] \right\} \Phi_\nu(x, \phi; \eta) = 0 \quad (83)$$

と書き直す。これで $x \rightarrow 0$ でも ξ の整数乗の項しか残らないため、展開できる。

x と ϕ について、2つの独立な基底を用いて

$$\Phi_\nu(\xi, \phi; \eta) = \sum_{i_1, i_2} a_{i_1, i_2}^\nu(\eta) \pi_{i_1}^{(\xi)}(x) \pi_{i_2}^{(\phi)}(\phi) \quad (84)$$

と展開する。 $\pi_{i_1}^{(\xi)}(x)$ は (63a) の正則性・漸近形を満たすラゲール多項式 $L_n(x) = L_n^{(0)}(x)$ によって作られる DVR 基底であり、 $\pi_{i_2}^{(\phi)}(\phi)$ は (63b) の周期境界条件を満たすチェビシエフ多項式によって作られる [8]。これを式 (83) に代入することで固有値問題

$$\begin{aligned} & \sum_{j_1, j_2} \left[s K_{i_1 j_1}^\xi \delta_{i_2 j_2} + \left(\frac{s}{x_{i_1}} + \frac{x_{i_1}}{\eta} \right) \delta_{i_1 j_1} K_{i_2 j_2}^{(\phi)} \right] a_{j_1 j_2}^\nu(\eta) \\ & + x_{i_1} [2(\xi_{i_1} + \eta)V(\xi_{i_1}, \eta, \phi_{i_2}) - 2E\xi_{i_1} + F\xi_{i_1}^2 + 4\beta_\nu(\eta)] a_{i_1 i_2}^\nu(\eta) = 0 \end{aligned} \quad (85)$$

を得る。ここで x_i, ϕ_i はそれぞれガウス求積法を用いる際のラゲール多項式・チェビシエフ多項式の分点であり、 $\xi_i = x_i^2/s$ である。また、 $K_{ij}^{(\xi)}, K_{ij}^{(\phi)}$ はそれぞれ ξ, ϕ 方向の運動エネルギーの行列要素であり

$$K_{ij}^{(\xi)} = \int_0^\infty \frac{d\pi_i^{(\xi)}(x)}{dx} x \frac{d\pi_j^{(\xi)}(x)}{dx} dx \quad (86)$$

$$K_{ij}^{(\phi)} = \int_0^\infty \frac{d\pi_i^{(\phi)}(\phi)}{d\phi} \frac{d\pi_j^{(\phi)}(\phi)}{d\phi} dx \quad (87)$$

と表される。式 (85) は標準的な線形代数演算ルーティンで解くことができる。このようにして、任意の η に対する固有値 $\beta_\nu(\eta)$ と係数 $a_{i_1 i_2}^\nu(\eta)$ を異なる断熱チャンネルごとに得ることができ r。式 (84) を式 (77) に代入することで、直交規格化条件は

$$\frac{2}{s} \sum_{i_1 i_2} x_{i_1} a_{i_1 i_2}^\nu(\eta) a_{i_1 i_2}^\mu(\eta) = \delta_{\nu\mu} \quad (88)$$

となることが分かる。これは DVR 基底関数の直交規格化条件と同じである。

2.3.4 遅変数離散化法と R-行列伝播法

内部領域 $0 \leq \eta \leq \eta_c$ における式 (58) について考える。内部領域を N 個のセクターに分割する。

$$0 = \bar{\eta}_0 < \bar{\eta}_1 < \dots < \bar{\eta}_N = \eta_c \quad (89)$$

$\bar{\eta}_- \equiv \bar{\eta}_{k-1} \leq \eta \leq \bar{\eta}_k \equiv \bar{\eta}_+$ である k 番目のセクターについて考える。このセクター内における R-行列は以下のように定義される。

$$\left[\frac{\partial}{\partial \eta} \eta \frac{\partial}{\partial \eta} - \mathcal{L} + \mathcal{B}(\eta) + \frac{\bar{E}_n}{2} + \frac{F\eta^2}{4} \right] \bar{\psi}_n(\xi, \eta, \phi) = 0 \quad (90)$$

ここで \mathcal{L} はブロッホ演算子

$$\mathcal{L} = \eta[\delta(\eta - \bar{\eta}_+) - \delta(\eta - \bar{\eta}_-)] \frac{\partial}{\partial \eta} \quad (91)$$

である。式 (90) の解は重み η の元で直交規格化される。

$$\int_{\bar{\eta}_-}^{\bar{\eta}_+} \langle \bar{\psi}_n(\xi, \eta, \phi) | \bar{\psi}_m(\xi, \eta, \phi) \rangle \eta d\eta = \delta_{nm} \quad (92)$$

式 (90) を解くために遅変数離散化法 (Slow Variable Discretization, SVD)[9] を用いる。そのために、まず新しい変数 y を

$$\eta = \eta(y) \eta(\pm 1) = \bar{\eta}_{\pm} \quad (93)$$

と定義する。関数 $\eta(y)$ は単調である必要があり、その逆関数は対象領域を区間 $-1 \leq y \leq 1$ に写像するようにする。式 (90) の解は SVD 展開において以下の形をすると仮定する。

$$\bar{\psi}_n(\xi, \eta, \phi) = \sum_{i\nu} c_{i\nu}^n \pi_i^{(n)}(y) \Phi_{\nu}(\xi, \phi; \eta) \quad (94)$$

ただし、 $\pi_i^{(n)}$ はルジャンドル多項式から構築される DVR 基底である。これを式 (90) に代入すると、SVD 固有値問題

$$\sum_{j\mu} K_{ij}^{(n)} O_{i\nu, j\mu} - \eta'_i \left\{ \beta_{\nu}(\eta_i) + \frac{\bar{E}\eta_i}{2} + \frac{F\eta_i^2}{4} \right\} c_{i\nu}^n = 0 \quad (95)$$

を得る。ここで $K_{ij}^{(n)}$ は運動エネルギー行列

$$K_{ij}^{(n)} = \int_{-1}^1 \frac{d\pi_i^{(n)}(y)}{dy} \frac{\eta(y)}{\eta'(y)} \frac{d\pi_j^{(n)}(y)}{dy} dy \quad (96)$$

であり、 $O_{i\nu, j\mu}$ は異なる分点における断熱基底の重なり積分

$$O_{i\nu, j\mu} = \langle \Phi_{\nu}(\xi, \phi; \eta_i) | \Phi_{\mu}(\xi, \phi; \eta_j) \rangle, \quad (97)$$

また $\eta'_i = \eta'(y_i)$ である。式 (65) と式 (94) の違いを見ると、SVD 展開では非断熱結合項 (66) や行列 (67) の莫大な計算を行う代わりに、式 (97) の積分のみを行うことになっている。これは DVR 展開における分点を用いれば簡単に計算することができ、あとは代数固有値問題 (95) を解くだけでよいという利点が存在する。R-行列固有値 \bar{E}_n と固有関数 $\bar{\psi}_n(\xi, \eta, \phi)$ を 1 つのセクターについて得たのち、式 (94) を式 (92) に代入することで直交規格化条件

$$\sum_{i\nu} \eta'_i \eta_i c_{i\nu}^n c_{i\nu}^m = \delta_{nm} \quad (98)$$

を得る。

変数変換を定義する関数 $\eta(y)$ は、最初のセクターとそれ以外のセクターによって異なる形式を持つ。軸対称ポテンシャルであれば、与えられた磁気量子数 m に対して式 (90) は $\eta \rightarrow 0$ において

$\bar{\psi}_n(\xi, \eta, \phi) \propto \eta^{|m|/2}$ のように振る舞う。 $\eta(y) = \bar{\eta}_1(1+y)/2$ を代入すれば、このような関数はヤコビ多項式 $P_n^{(0, |m|)}(y)$ で構築される DVR 基底によって展開することが可能である。しかしながら、一般的に $\bar{\psi}_n(\xi, \eta, \phi)$ は $\eta \rightarrow 0$ で η の半整数乗または整数乗の項を含み、断熱固有値問題と同様にこのままでは展開できない。そのため最初のセクター $0 \leq \eta \leq \bar{\eta}_1$ において、 $\eta(y)$ を以下のように定義する。

$$\eta(y) = \frac{\bar{\eta}_1}{4}(1+y)^2 \quad (99)$$

こうすることで $y \rightarrow -1$ 、すなわち $\eta \rightarrow 0$ において式 (90) は $(1+y)$ の整数乗の項しか残らないため、ルジャンドル多項式 $P_n(y) = P_n^{(0,0)}(y)$ において DVR 基底を構築することができる。 $k \geq 2$ のセクターにおいてはこのような問題は生じないため、

$$\eta(y) = \frac{1}{2}[(\bar{\eta}_+ + \bar{\eta}_-) + (\bar{\eta}_+ - \bar{\eta}_-)y] \quad (100)$$

と定義することができる。

式 (62) の解における R 行列 $\mathbf{R}(\eta; E)$ は、断熱チャンネルに関して以下のように定義される。

$$\langle \Phi_\nu(\xi, \phi; \eta) | \psi(\xi, \eta, \phi) \rangle = \sum_\mu R_{\nu\mu}(\eta; E) \left\langle \Phi_\nu(\xi, \phi; \eta) \left| \frac{\partial \psi(\xi, \eta, \phi)}{\partial \eta} \right. \right\rangle \quad (101)$$

式 (90) の解を得ることによって、行列 $\mathbf{R}(\eta; E)$ はセクター内を伝播することができる。この伝播は、以下の方程式によって行われる。

$$\mathbf{R}(\bar{\eta}_\pm; E) = \pm \mathcal{R}^{(\pm, \pm)} - \mathcal{R}^{(\pm, \mp)} \left[\mathbf{R}(\bar{\eta}_\mp; E) \pm \mathcal{R}^{(\mp, \mp)} \right]^{-1} \mathcal{R}^{(\mp, \pm)} \quad (102)$$

ただし、 $\mathcal{R}^{(\pm, \pm)}$ は

$$\mathcal{R}_{\nu\mu}^{(\pm, \pm)} = 2 \sum_n \frac{\bar{f}_\nu^n(\bar{\eta}_\pm) \bar{f}_\mu^n(\bar{\eta}_\pm)}{\bar{E}_n - E} \quad (103)$$

で与えられる。ここで

$$\begin{aligned} \bar{f}_\nu^n(\bar{\eta}_\pm) &= \bar{\eta}_\pm^{1/2} \langle \Phi_\nu(\xi, \phi; \bar{\eta}_\pm) | \bar{\psi}_n(\xi, \bar{\eta}_\pm), \phi \rangle \\ &= \bar{\eta}_\pm^{1/2} \sum_{j\mu} c_{j\mu}^n \pi_j^{(n)}(\pm 1) O_{\nu, j\mu}^n \end{aligned} \quad (104)$$

は表面における R-行列の固有関数の振幅であり

$$O_{\nu, j\mu}^n = \langle \Phi_\nu(\xi, \phi; \bar{\eta}_\pm) | \Phi_\mu(\xi, \phi; \eta_j) \rangle \quad (105)$$

は表面における重なり行列である。式 (90) を内部領域において各セクターごとに解き、式 (102) を適用することで、任意の2つのセクターの境界 $\bar{\eta}_k$ における伝播 $\mathbf{R}(\eta; E)$ を行うことができる。これらの手続きは、任意の与えられたエネルギー E と電場強度 F に対して行うことができる。

2.3.5 外向き波境界条件

外部領域 $\eta > \eta_c$ において、解くべき方程式は式 (62) は式 (79) となり、これはルンゲ・クッタ法で簡単に解くことができる。しかし、外向き波境界条件を課した場合は、その解は η の実軸上で急速に振動し、漸近形にたどりつくまで非常に遅くなるため、精度良く解くことが困難になる。これを回避するために、式 (79) を以下の等高線 C 上で解く。

$$\text{Re} \int_{\eta_c}^{\eta} \left[\frac{1-m^2}{4\eta'^2} + \frac{\beta_\nu}{\eta'} + \frac{E}{2} + \frac{F\eta'}{4} \right] d\eta' = 0 \rightarrow \eta \in C \quad (106)$$

この等高面は $\eta = \eta_c$ から始まり、 $\arg \eta = \pi/3$ となる点まで無限に続く。式 (79) の外向き波の解は、 η が C に沿って大きくなるに連れ指数関数的に増大していくため、式 (80) はゼロに漸近する。 C 上にある点 η_∞ から計算を始め、 η_c までルンゲクッタ法を用いて式 (79) を解くことで、外部領域における外向き波解を得ることができる。このようにして、シーガート状態エネルギーを得るのに必要な $f_\nu(\eta)$ を求めることができる。外部領域によって得られる計算結果は、すべての断熱チャンネルに対する比

$$r_\nu(E) = \frac{f_\nu(\eta)}{f'_\nu(\eta)} \Big|_{\eta=\eta_c} \quad (107)$$

の集合となる。

2.3.6 接続条件

$\eta \rightarrow 0$ で正則な式 (62) の解は

$$R_{\nu\mu}(0; E) = 0 \quad (108)$$

を満たす。一方で、 $\eta \rightarrow \infty$ で外向き波境界条件を満たす解は

$$R_{\nu\mu}(\eta_c; E) = r_\nu(E) \delta_{\nu\mu} \quad (109)$$

となる。ここで $r_\nu(E)$ は式 (107) で与えられる。この 2 式は境界条件を与える。式 (108) の条件から R-行列伝播を行い 1 番目から k 番目のセクターまで解いて、 $\mathbf{R}_{left}(\bar{\eta}_k; E)$ を得る。また、式 (109) から N 番目から k 番目のセクターまで解き、 $\mathbf{R}_{right}(\bar{\eta}_k; E)$ を得る。式 (62) の解が連続であり、 $\eta = \bar{\eta}_k$ における微分が連続であることから

$$\det [\mathbf{R}_{left}(\bar{\eta}_k; E) - \mathbf{R}_{right}(\bar{\eta}_k; E)] = 0 \quad (110)$$

という接続条件を得る。この式を満たす E は、シーガート状態エネルギーとなる。この方程式は、 $F = 0$ から十分小さく F を増やして反復的に計算することで解かれる。まず $F = 0$ の場合について、対応する束縛状態に対応する $E = E_0$ を見つける。次に F を増やした場合、(110) の行列式が 0 になるような最小の固有値をニュートン法を用いて計算する。このような方法で得られた E は F が一般的な複素数の値に対して連続となる。また、 F の数値エラーや有限性を除けば、この手続きで得られる E は F の解析的な関数となる。

実際に計算を行うにあたっての各パラメータの設定について記す。DVR 基底の個数は、 x が 60 個、 ϕ は 5 個程度として始めたが、電場と分子軸の角度 β を増やすに連れ収束性の問題が出てきたため、 β に対して都度変更した。これは実験結果とともに記載する。内部領域における η のセクターの個数は 200 個であり、カットオフパラメータ η_c も x, ϕ のパラメータと同様に、 β に対して都度変更を行った。

2.4 H_2^+ のシュレーディンガー方程式

陽子 2 つと電子 1 つからなる水素分子イオン H_2^+ は、分子の中で最も単純な構造を有している。分子軸を z 軸とし、 z 軸に対して角度 $\beta(\text{deg})$ から一様な静電場 $\mathbf{F} = (F \sin \beta, 0, F \cos \beta)$ を H_2^+ に加える場合を考える。このときのシュレーディンガー方程式は、

$$\left\{ -\frac{1}{2}\nabla + V(\mathbf{r}) - F(x \sin \beta + z \cos \beta) \right\} \psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r}) \quad (111)$$

となる。ここで $V(\mathbf{r})$ は陽子によって作り出されるクーロンポテンシャルである。これを断熱展開するにあたり、分子軸を電場方向に取り直し、陽子の位置をそれぞれ原点 $(0, 0, 0)$ と $(R \sin \beta, 0, R \cos \beta)$ に置き直すことを考える。このような座標変換を行うと、シュレーディンガー方程式は

$$\left\{ -\frac{1}{2}\nabla + V'(\mathbf{r}) - Fz \right\} \psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r}) \quad (112)$$

となる。ただし $V'(\mathbf{r})$ は計算の都合上ソフトクーロンポテンシャル

$$V(\mathbf{r}) = -\frac{1}{\sqrt{|(\mathbf{r})|^2 + \epsilon}} - \frac{1}{\sqrt{|(\mathbf{r}) - ((R \sin \beta, 0, R \cos \beta))|^2 + \epsilon}} \quad (113)$$

であり、 $\epsilon = 0.09$ である。

3 結果

電場と分子軸の角度 $\beta(\text{deg})$ 、核間距離 R に対して、水素分子イオンの複素エネルギーを電場を変化させながら求め、エネルギー実部 ϵ とイオン化レート Γ の電場に対する振る舞いを観察することにより、角度 β について例外点が存在するかどうかを調べた。なお、 R, ϵ, Γ はそれぞれ原子単位系を用いた。

まず $\beta = 0^\circ$ 、すなわち電場と分子軸が平行な場合について、例外点の探索を行った。これは先行研究 [4] による結果と比較を行うためである。図 1, 2 はそれぞれ $R = 7.91, 7.923$ におけるエネルギー実部 ϵ とイオン化レート Γ の電場による変化を表している。 $R = 7.91$ では、図 1a で示されるように、 $1s\sigma_u$ の ϵ は $F < 0.053055$ において、電場が増えるに連れ増加し、 $2s\sigma_g$ においては減少していく様子が見られた。しかし、 $F \sim 0.053055$ においてエネルギー変化が止まり、それ以降は増加と減少が反転する様子が見られた。この様子は反発交差と呼ばれ、 $1s\sigma_u$ と $2s\sigma_g$ 間での電気双極子モーメントがゼロではないことから、エネルギーの縮退が起こらないことからこの現象は理解さ

れる。また、図 1a が表すように、イオン化レート Γ においてはどちらの準位も増加・減少の反転は起こらず $F \sim 0.053055$ において交差する様子が見られる。しかし、図 2a,2b で示される $R = 7.923$ における変化は $R = 7.91$ の場合と異なり、エネルギー実部 ϵ が $F \sim 0.05291$ において交差し、イオン化レート Γ は反発交差することがわかった。例外点が (R_0, F_0) に存在する場合、 $R < R_0$ においては F に対してエネルギー実部が反発交差、イオン化レートが交差し、 $R > R_0$ においてはエネルギー実部が交差、イオン化レートが反発交差するという性質がある。そのため $\beta = 0^\circ$ において、例外点が $7.91 < R < 7.923$, $0.05291 < F < 0.053055$ の範囲内に存在すると結論づけた。先行研究

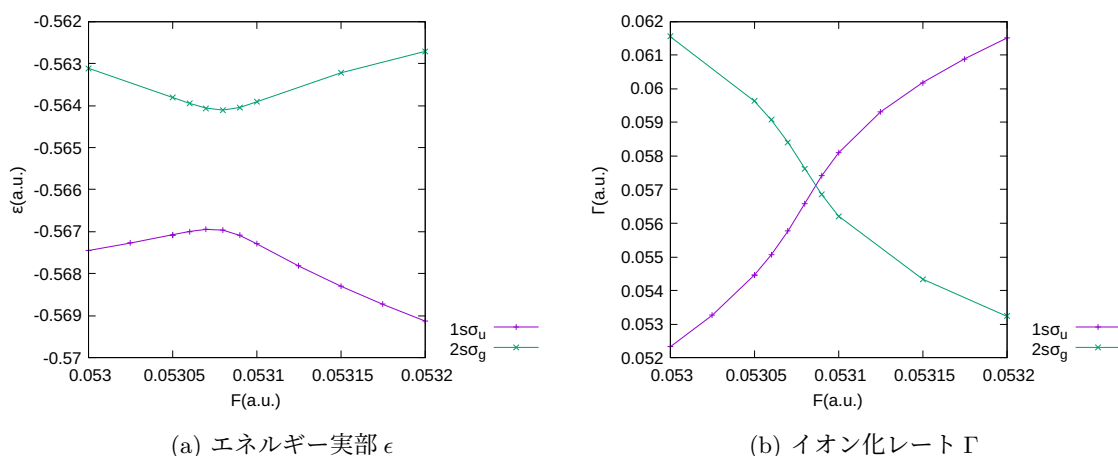


図 1: $\beta = 0^\circ$, $R=7.91$ における水素分子イオンの複素エネルギーの電場依存性

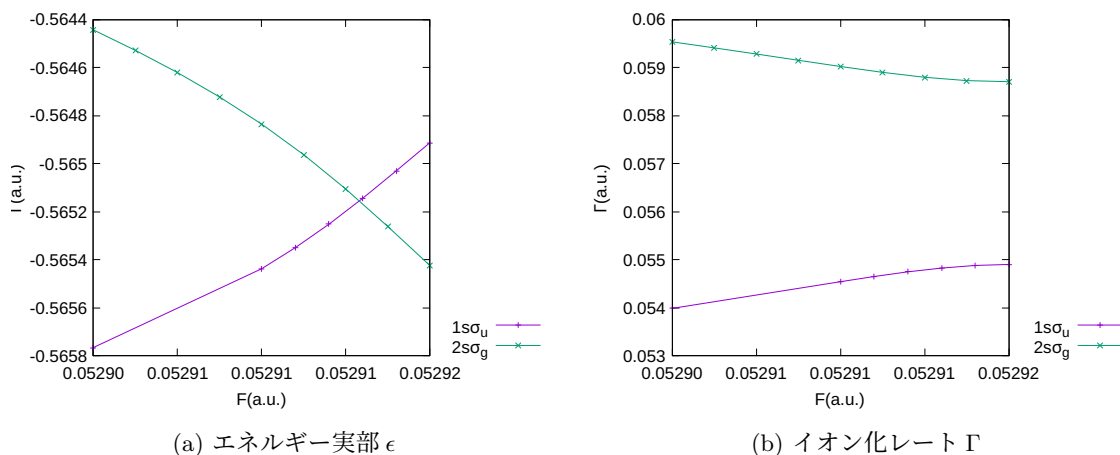


図 2: $\beta = 0^\circ$, $R=7.923$ における水素分子イオンの複素エネルギーの電場依存性

次に $\beta = 7^\circ$ について、例外点の探索を行った。図 3, 4 はそれぞれ $R = 7.6, 7.8$ におけるエネルギー実部とイオン化レートの電場による変化を表している。 $R = 7.6$ では、図 3a, 3b が示すように $F \sim 0.058$ においてエネルギー実部が反発交差し、イオン化レートが交差している様子が見られた。一方で $R = 7.8$ では、図 4a, 4b が示すように $F \sim 0.055$ においてエネルギー実部が交差し、イ

オン化レートが反発交差する様子が見られた。これらのことから、電場が分子軸と平行でない場合においても例外点は存在し、 $\beta = 7^\circ$ においては例外点は $7.6 < R < 7.8$, $0.0535 < F < 0.058$ の範囲内に存在すると結論づけた。

また $\beta = 15^\circ, 30^\circ$ においても同様に例外点の探索を行った。図 5, 6 はそれぞれ $\beta = 15^\circ$, $R = 7.4, 7.6$ におけるエネルギー実部とイオン化レートの電場による変化を表している。 $R = 7.4$ では、図 5a, 5b が示すように $F \sim 0.06325$ においてエネルギー実部が反発交差し、イオン化レートが交差している様子が見られた。一方で $R = 7.8$ では、図 6a, 6b が示すように $F \sim 0.0599$ においてエネルギー実部が交差し、イオン化レートが反発交差する様子が見られた。これらのことから、 $\beta = 15^\circ$ において例外点は $7.4 < R < 7.6$, $0.0599 < F < 0.06325$ の範囲内に存在すると判断した。 $\beta = 30^\circ$, $R = 6.6, 6.7$ におけるエネルギー実部とイオン化レートの電場による変化は、それぞれ図 7, 8 に表した。これらの図が示すように、 $R = 6.6$ では $F \sim 0.0932$ においてエネルギー実部が反発交差、イオン化レートが反発交差し、 $R = 6.7$ では $F \sim 0.089$ においてエネルギー実部が交差、イオン化レートが反発交差していることが見られた。そのため、 $\beta = 30^\circ$ において例外点は $6.6 < R < 6.7$, $0.089 < F < 0.0932$ の範囲内に存在すると判断した。

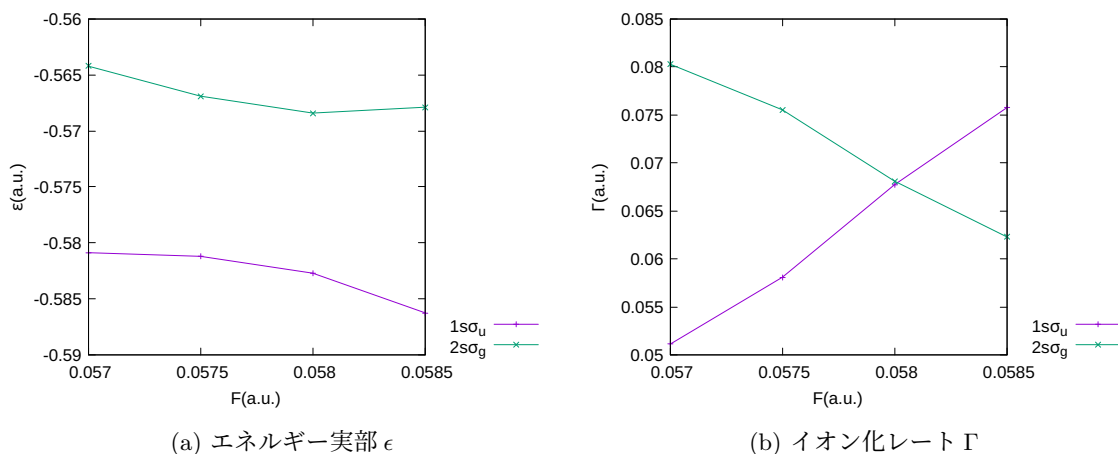
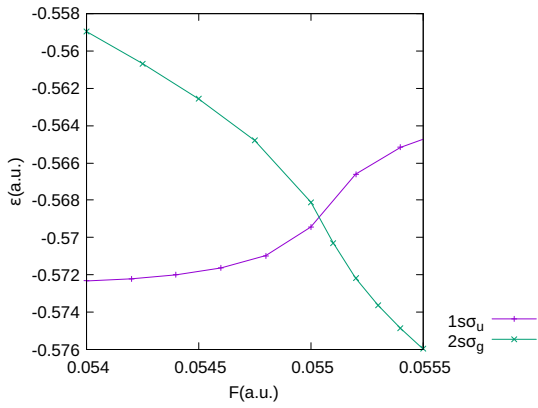
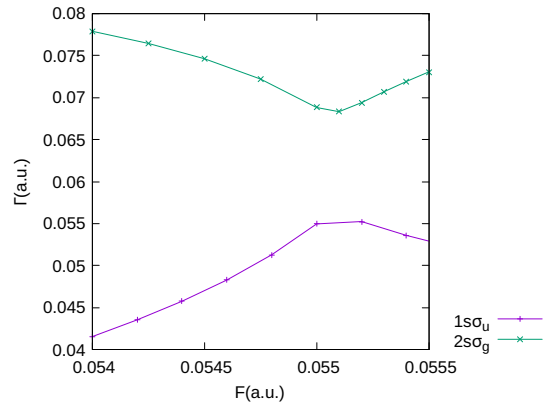


図 3: $\beta = 7^\circ$, $R=7.6$ における水素分子イオンの複素エネルギーの電場依存性

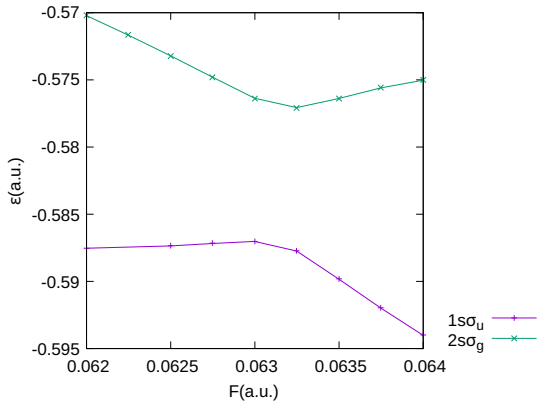


(a) エネルギー実部 ϵ

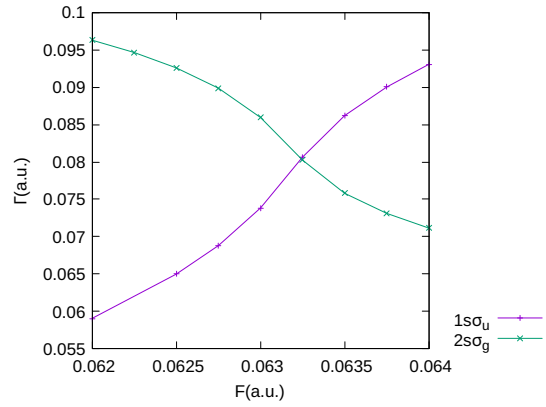


(b) イオン化レート Γ

図 4: $\beta = 7^\circ$, $R=7.8$ における水素分子イオンの複素エネルギーの電場依存性

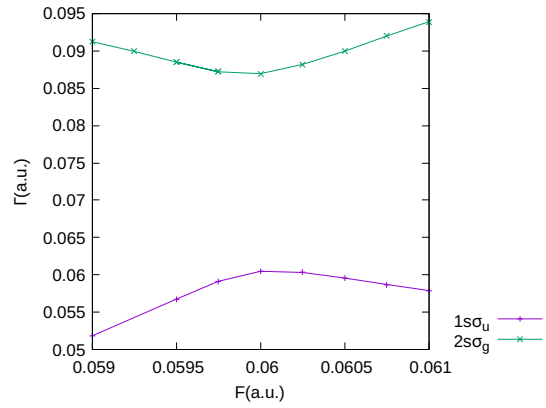
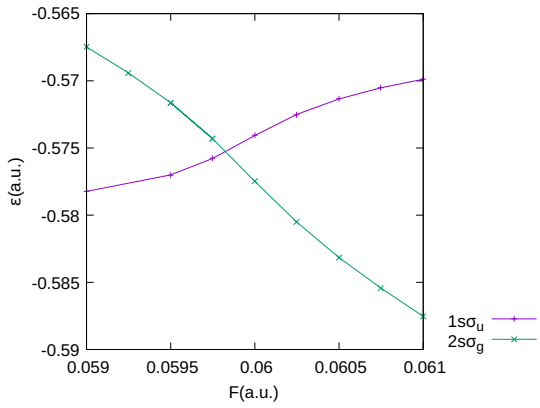


(a) エネルギー実部 ϵ



(b) イオン化レート Γ

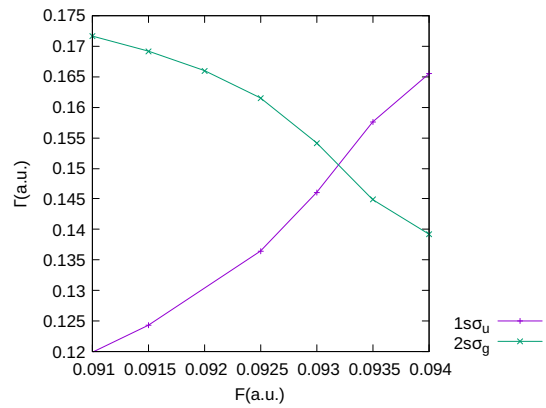
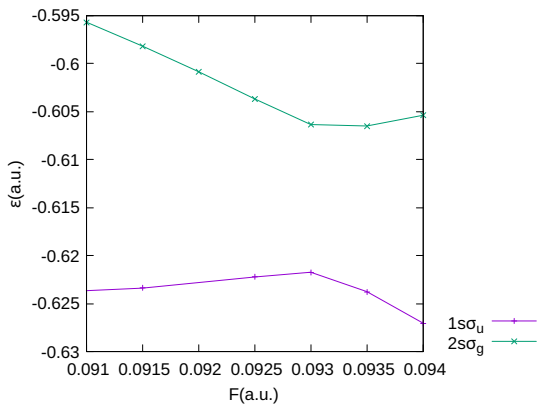
図 5: $\beta = 15^\circ$, $R=7.4$ における水素分子イオンの複素エネルギーの電場依存性



(a) エネルギー実部 ϵ

(b) イオン化レート Γ

図 6: $\beta = 15^\circ$, $R=7.6$ における水素分子イオンの複素エネルギーの電場依存性



(a) エネルギー実部 ϵ

(b) イオン化レート Γ

図 7: $\beta = 30^\circ$, $R=6.6$ における水素分子イオンの複素エネルギーの電場依存性

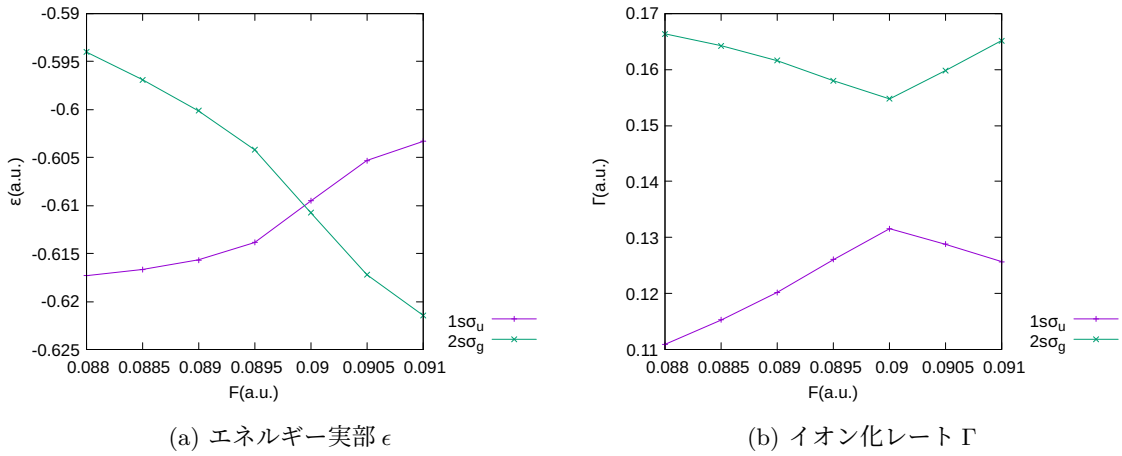


図 8: $\beta = 30^\circ$, $R=6.7$ における水素分子イオンの複素エネルギーの電場依存性

図 9 は、これまでに得た $0^\circ \leq \beta \leq 30^\circ$ の範囲内における例外点の位置を (R, F) 平面内で図示したものである。エラーバーは、その範囲内に例外点が存在することを表している。この図が示すように、 β が大きくなっていくに従い、例外点の位置は R が小さく、 F が大きくなる方向へ移動していることが分かった。 $\beta \geq 30^\circ$ においても、この傾向は引き続き見られるものだと考えられる。

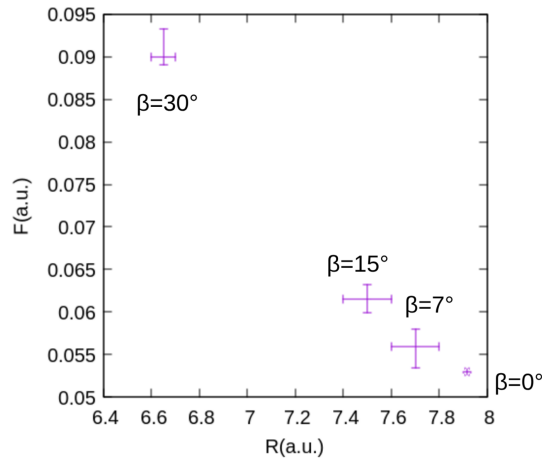


図 9: $0^\circ \leq \beta \leq 30^\circ$ で見出された例外点の位置

例外点を持つ性質を確認するために、 $\beta = 30^\circ$ において、例外点の周りを一周するように電場強度 F 、核間距離 R を変化させた際の複素エネルギーの変化を調べた。まず、 $R = 6.6$ を固定したまま、 F を 0.089 から 0.094 まで増やした。次に、 $F = 0.094$ を固定し、 R を 6.6 から 6.7 まで増やした。そして $R = 6.7$ を固定したまま F を 0.094 から 0.089 まで減少させ、最後に $F = 0.089$ を固定して R を 6.7 から 6.7 まで減らした。このような経路で (R, F) を変化させながら、複素エネルギーを計算すると図 10 のようになった。図からわかるように、始点と終点で求めたエネルギー固有値は異なるものとなっている。これは (R, F) を断熱的に変化させた際に、途中で $2s_g$ から $1s_u$ に

水素分子イオンの状態が変化したと考えられ、例外点のもつ性質が現れたものである．このように、例外点周りで (R, F) を変化させると別の状態に変化するという様子は、 π 状態の水素分子イオンにおいても確認されている [5]．また、1 周することで移った別の準位から、更に同じように (R, F) を変化させながら複素エネルギーを求めると図 11 のように元と同じ準位に戻った．二周することで元の位置に戻るといった性質は、複素関数 $f(z) = \sqrt{z}$ の分岐点 $z = 0$ と同じものである．

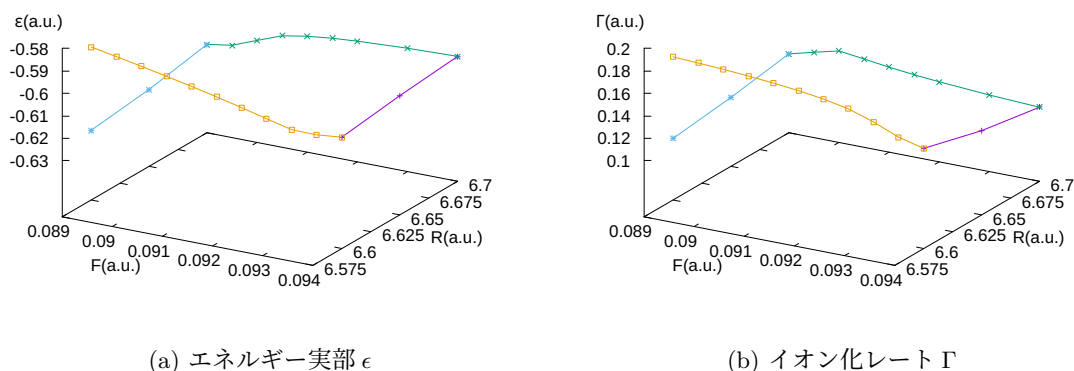


図 10: $\beta = 30^\circ$ で例外点の周りを一周するように (R, F) を変化させた場合の複素エネルギー

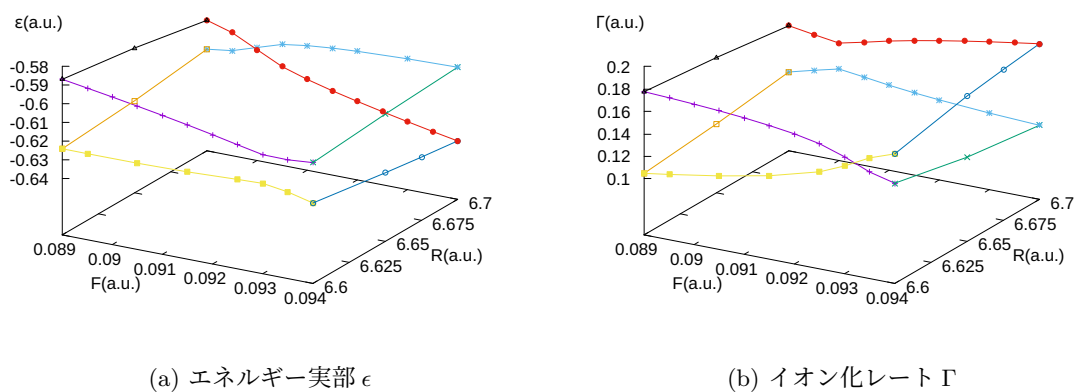


図 11: $\beta = 30^\circ$ で例外点の周りを二周するように (R, F) を変化させた場合の複素エネルギー

4 まとめ

水素分子イオン H_2^+ の σ 状態において、電場と分子軸が平行でない場合においても、角度 $\beta = 30^\circ$ まで例外点が存在することが判明した．例外点 (R_0, F_0) の位置は、 β が増えていくにつれ R_0 は小さく、 F_0 は大きくなることも判明した．また、 $\beta = 30^\circ$ において、例外点の周りを一周す

るように (R, F) を変化させた場合、始状態と終状態が変化するという例外点の性質を確認することができた。

本研究では、例外点が存在するであろう2つの状態それぞれに対して、特定の核間距離に対して電場を変化させた際のエネルギーを求め、エネルギー実部やイオン化レートの交差・反発交差を確認することによって例外点を探索してきた。しかし、 $\beta = 30^\circ$ で確認した例外点の性質を利用した探索法を提案する。すなわち、 (R, F) をある区間で一周するように変化させた場合、始状態と終状態が変化するかどうかによって、その区間内に例外点があるか判断する方法である。この手法を用いた場合、例外点に関与する2状態の固有複素エネルギーをそれぞれ求める必要がなくなり、代わりにどちらか一方の状態のみを計算すればよいことになる。この手法は、同じ原子・分子に対して、静電場と分子軸の角度 β のようなパラメータが少しだけ変化した場合に、既に見つかっている例外点が近傍に存在すると推定できる場合に有用だと考えられる。しかしながら、 β が変化した場合に例外点があまりにも遠い場所に存在する場合においてはそのような推定が成り立たず、本研究で行ったように2状態の固有エネルギーをそれぞれ求めなければならない。

$\beta > 30^\circ$ において例外点の存在は保証されていないにも関わらず、その領域内での例外点の探索は行うことができなかった。例外点の探索が行えなかった理由の一つに、電場と分子軸の角度が増えていくにつれより多くの準位間でエネルギーが交差することが可能になることが挙げられる。エネルギーが交差する準位が増えるとともにパラメータの変化量をより小さくしていかなければ、注目する準位の連続的なエネルギー変化が得られず、結果として β が大きくなるに連れ、連続したエネルギー変化を得るためのコストが増大していった。また、放物座標系における ϕ 方向のグリッドの設定にも困難さが存在した。 β を増やすに連れ ϕ 方向の非対称性が増し、計算において考慮すべき磁気量子数 m の数が増大していった。ポテンシャルは ϕ の特定の位置において急激に変化するため、その変化を表せるだけのグリッドが必要であった。FEDVR[10]を用いるなどの、柔軟なグリッド設定を行うことで解決できる。

謝辞

本研究を進めるに当たり、指導教官として終始熱心なご指導を賜った森下教授に深謝いたします。また、多くの温かい助言を頂いた同研究室の長谷川助教にも大変お世話になりました。お礼申し上げます。最後に、森下研究室の皆様には、本論文の執筆に当たり多くのご助言を頂きました。本当にありがとうございました。

参考文献

- [1] 大森賢治（編）. アト秒科学 1 京分の 1 秒スケールの超高速現象を光で観測・制御する. 化学同人, 2015.
- [2] Pavel A. Batishchev, Oleg I. Tolstikhin, and Toru Morishita. Atomic siegert states in an electric field: Transverse momentum distribution of the ionized electrons. *Phys. Rev. A*, Vol. 82, p. 023416, Aug 2010.
- [3] Linda Hamonou, Toru Morishita, and Oleg I. Tolstikhin. Molecular siegert states in an electric field. *Phys. Rev. A*, Vol. 86, p. 013412, Jul 2012.
- [4] Cheng Huang, Oleg I. Tolstikhin, and Toru Morishita. Strong-field subcycle control of dissociation dynamics via exceptional points of molecules in an electric field. *Phys. Rev. A*, Vol. 95, p. 063416, Jun 2017.
- [5] 都築成玖. 強電場中のシーガート状態: π 状態の水素分子イオンにおける例外点. Master's thesis. 2023 年卒業論文.
- [6] 高柳和夫. 原子分子物理学. 朝倉書店, 2000.
- [7] Oleg I Tolstikhin and Chusei Namba. Ctbc. a program to solve the collinear three-body coulomb problem. bound states and scattering below the three-body disintegration threshold. NIFS, 2003.
- [8] James T. Muckerman. Some useful discrete variable representations for problems in time-dependent and time-independent quantum mechanics. *Chemical Physics Letters*, Vol. 173, No. 2, pp. 200–205, 1990.
- [9] Oleg I Tolstikhin, Shinichi Watanabe, and Michio Matsuzawa. ‘slow’ variable discretization: a novel approach for hamiltonians allowing adiabatic separation of variables. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, Vol. 29, No. 11, p. L389, jun 1996.
- [10] J. N. Reddy. *An introduction to the finite element method*. McGraw-Hill, 1993.