

3P111 直流電場下における水素分子の第2イオン化過程に対する正準変換遷移状態理論

(京大院理¹・ウェストバージニア大²・ジョージア工科大³) ○河合 信之輔¹, Charles Jaffé², Turgay Uzer³

【序】遷移状態 (Transition State, TS) は、化学反応理論の中心的概念の一つである。その定義は、相空間において反応物と生成物とにそれぞれ対応する2つの領域を分ける分割面であり、再交差の無いものとして与えられる。ポテンシャル面に鞍点があり、その周りでの2次の Taylor 展開が十分に良い近似であるエネルギー領域においては、ポテンシャルを対角化し、ハミルトニアンを

$$H = \frac{\omega_1}{2} (p_1^2 + q_1^2) + \cdots + \frac{\omega_{n-1}}{2} (p_{n-1}^2 + q_{n-1}^2) + \frac{\lambda}{2} (p_n^2 - q_n^2) \quad (1)$$

と書いたとき、 $q_n = 0$ によって定義される超曲面が TS を与える。一方、2次の展開が良い近似でなくなる場合でも、高次の項を正準変換摂動理論 (Canonical Perturbation Theory, CPT) を使って取り込むことにより TS を構成できるエネルギー領域が存在することが近年小松崎ら [1] や Uzer ら [2] の研究により示された。

本研究 [3] では、直流強電場下での水素分子の第2イオン化過程



における電子の運動に、この正準変換摂動遷移状態理論を適用し、その収束性等を調べることにし、この系への CPT の適用可能性を示すことを目的とした。水素分子イオン H_2^+ は最も単純な分子であり、古くから多くの研究の対象となってきたが、近年強光子場やプラズマ物理の分野において電場の影響下での H_2^+ の電離過程が興味を持たれている。さらにこの系はポテンシャルエネルギー面 (Potential Energy Surface, PES) が解析的に書けるため、計算が容易であり、CPT の性質を調べる上でも有用なモデルケースであると考えられる。

【理論と計算】水素分子イオンの電子の運動に対する古典ハミルトニアンは、適切なスケーリングを行うと以下の形に書ける。

$$H = \frac{1}{2} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) + V(x, y, z), \quad (3)$$

$$V = -\frac{1}{\{x^2 + y^2 + (z - 1/2)^2\}^{1/2}} - \frac{1}{\{x^2 + y^2 + (z + 1/2)^2\}^{1/2}} - \mathcal{E} (z \cos \theta + x \sin \theta) \quad (4)$$

ここで、 \mathcal{E} は電場の強さ、 θ は分子軸と電場の方向とのなす角である。

正準変換 $(x, y, z, p_x, p_y, p_z) \mapsto (\bar{q}_1, \bar{q}_2, \bar{q}_3, \bar{p}_1, \bar{p}_2, \bar{p}_3)$ を行うことにより、ハミルトニアンを

$$\bar{H} = \sum_{k_1, k_2, k_3} a_{k_1 k_2 k_3} (\bar{q}_1 \bar{p}_1)^{k_1} (\bar{q}_2 \bar{p}_2)^{k_2} (\bar{q}_3 \bar{p}_3)^{k_3} \quad (5)$$

という形 (標準形) にできれば、 $I_j \stackrel{\text{def}}{=} \bar{q}_j \bar{p}_j (j = 1, 2, 3)$ が全て保存量となり、運動方程式を解析的に解くことができる。しかし、準共鳴の場合、即ちある整数の組 $(j_1, j_2, j_3, k_1, k_2, k_3)$ に対して

$$\gamma_{jk} \stackrel{\text{def}}{=} i\omega_1(j_1 - k_1) + i\omega_2(j_2 - k_2) + \lambda(j_3 - k_3) \quad (6)$$

が非常に小さな値をとる場合には式 (5) の標準形は収束しないことが知られている。そこで本研究では、以下の形も採用し、式 (5) との収束性の違いについて検討した。

$$\bar{H} = \sum_{|\gamma_{jk}| \leq 0.2} a_{j_1 j_2 k_1 k_2 k_3} \bar{q}_1^{j_1} \bar{q}_2^{j_2} \bar{p}_1^{k_1} \bar{p}_2^{k_2} (\bar{q}_3 \bar{p}_3)^{k_3}. \quad (7)$$

式 (5), (7) いずれの場合にも、TS は $\bar{q}_3 = \bar{p}_3$ で与えられる。

正準変換摂動遷移状態理論では、Taylor 展開を用いて変換の式を元の座標の冪級数の形で求める。このとき、変換の式および変換後のハミルトニアン (5), (7) を有限次数の多項式で近似する。その近似の妥当性を調べるため、本研究では TS におけるエネルギーの誤差の2乗平均を計

算した。

$$\Delta E = \left[\frac{\int \{K_N(\bar{q}, \bar{p}) - H(\mathbf{q}, \mathbf{p})\}^2 \delta(\bar{p}_3 - \bar{q}_3) \delta(K_N(\bar{q}, \bar{p}) - E) d\bar{q}d\bar{p}}{\int \delta(\bar{p}_3 - \bar{q}_3) \delta(K_N(\bar{q}, \bar{p}) - E) d\bar{q}d\bar{p}} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (8)$$

ここで、 K_N は \bar{H} を N 次の多項式で近似したもの、 H は真のハミルトニアンである。 ΔE が N の増加とともに減少していれば、摂動が収束していることを示している。

【結果と考察】 エネルギー誤差の計算結果を図1に示す。電場の強さは全て $\mathcal{E} = 1.5$ である。 $\theta = 0$ の場合、エネルギーが低い範囲では摂動の次数が上がるほど誤差が小さくなっており、摂動展開が収束していることが分かる。エネルギーが高くなると級数は発散しており、系の運動が完全に発達したカオスになっていることを示していると考えられる。収束から発散に転じる閾値は $E \approx 0.9$ であり、系の典型的なエネルギースケールまで CPT が有効であることが分かる。一方、 $\theta = \pi/2$ においては、エネルギーが低い範囲においても級数は発散していることが見出された。PES の形状を検討すると、イオン化の鞍点の近くに別の鞍点が存在することが分かり、これによって調和近似から大きくずれることが摂動論の破綻を招いていると考えられる。

また、 $\theta = \pi/6$ においては準共鳴を考慮しない標準形では級数が発散しているのに対し、準共鳴を考慮すると良い収束性を示した。このことは、周波数が厳密な整数比になっていない場合でも、 γ_{jk} が 0 に近い項を \bar{H} に含めることで収束性が飛躍的に改善することを示している。

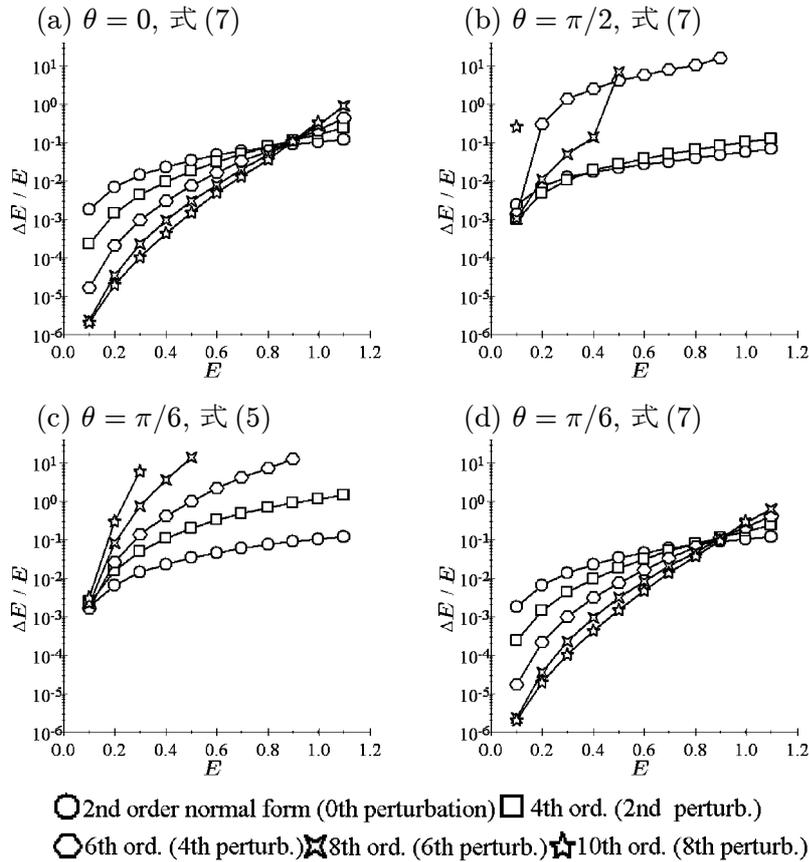


図 1: TS におけるエネルギー誤差の 2 乗平均 ΔE とエネルギー E の比。横軸は鞍点を基準としたエネルギーの値。(a) $\theta = 0$, (b) $\theta = \pi/2$, (c) $\theta = \pi/6$, 準共鳴を考慮しない場合, (d) $\theta = \pi/6$, 準共鳴を考慮した場合

[参考文献]

- [1] T. Komatsuzaki and R. S. Berry, *Adv. Chem. Phys.*, **123**, 79 (2002)
- [2] T. Uzer, C. Jaffé, J. Palacián, P. Yanguas and S. Wiggins, *Nonlinearity*, **15**, 957 (2002)
- [3] S. Kawai, C. Jaffé and T. Uzer, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, submitted