

# 学生実験でのスパコンの活用：分子回転状態の計算

長谷川 宗良

東京大学大学院総合文化研究科/先進科学研究機構

## 1. はじめに

近年、適切に制御された高強度の光を気相分子へ照射することによって、分子の回転状態を極めて高い状態へ励起させることができるようになってきた[1]。Superrotor と呼ばれるこのような回転高励起状態は、新奇な物性が発現すると期待され、例えば、 $\text{Cl}_2$  分子の回転の遠心力による化学結合の切断[2]、 $\text{O}_2$  分子の巨視的な磁化の誘起[3]、キラル分子（酸化プロピレン）の選択的な回転運動の制御[4]などが実験的に示され、また  $\text{PH}_3$  分子の回転運動に由来するキラリティの誘起が理論的に提案されている[5]。また、このような回転高励起状態では、振動と回転の相互作用が顕著になり回転エネルギー準位は摂動展開ではうまく表現できないと考えられ、回転エネルギー準位構造の解明も求められている。回転エネルギー準位を計算によって求めるには、回転ハミルトニアンを適切な基底関数を用いて行列として表現し、対角化することによってその固有値として回転エネルギーを得ることができる。もしくは、数値的に微分方程式（シュレディンガー方程式）を解くことによって回転エネルギーを得ることができる。

教養学部統合自然科学科では4年生の夏学期に、学生が各研究室において最先端の研究を行うという科目（物質科学実験 III）がある。先に述べた分子回転に対する問題意識のもと、私の研究室へ配属された学生に二原子分子の回転エネルギー準位を数値的に計算する課題を行ってもらった。その際にスパコンを利用させていただいたため、本稿はその報告としてまとめたものである。

## 2. 計算方法

計算においては振動と回転の両自由度を考慮した以下のハミルトニアンを用いた。

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dr^2} + V(r) + \frac{\hat{J}^2}{2\mu r^2} \quad (1)$$

ここで、 $\mu$ は二原子分子の換算質量、 $r$ は核間距離、 $V(r)$ は分子振動のポテンシャルエネルギー、 $\hat{J}^2$ は回転角運動量の二乗の演算子を表す。ハミルトニアンの第一項は、それぞれ分子振動の運動エネルギーを表し、第三項は分子回転によるエネルギーであり、回転運動に伴う遠心力ポテンシャルとみなすことができる。第三項の分母にある核間距離  $r$  が、分子の平衡核間距離  $r_e$  に等しいとすると、いわゆる剛体回転近似となり回転エネルギーは、 $B_e J(J+1)$  という規則的なエネルギー準位構造を示す。ここで、 $B_e$  は分子構造により決まる回転定数、 $J=0, 1, 2, \dots$  は回転量子数である。しかし現実の分子は剛体でなく、また第三項は回転の励起に伴い寄与が増加するため剛体回転近似は破綻する。

今回の計算では、個々の  $J$  に対する式(1)のハミルトニアンを用いたシュレディンガー方程式

$$\hat{H}\psi = E\psi \quad (2)$$

を、（位置座標の固有関数を基底関数に選んで）空間的にグリッドを切り、微分演算子は各グリッドにおける波動関数の差分で近似し数値的に解いた。ここで、 $\psi$  は振動・回転の波動関数、 $E$  は

求めるべき振動・回転エネルギーである。回転量子数  $J$  を変化させ、対応するハミルトニアン  $\hat{H}$  に対して振動エネルギーを求めることによって、振動・回転エネルギーを得た。

### 3. スパコンの活用と計算結果

今回の講義（実験）では、時間のある時に（コード作成から始めて）計算を進めてもらい、毎週木曜日に報告会を実施していた。4月に始まり6月中には、市販のPCで計算を進められるまでになった。市販のPCを用いて計算を行なったところ、 $J=100$ を超えたあたりから計算時間が数時間以上かかることが分かり夏学期の講義期間中の計算終了が見込めなくなった。このため、情報基盤センターのスーパーコンピューターWisteria-Oシステムを利用することとした。その結果、数日間かかった計算時間が数分程度で済み回転状態のエネルギーの計算を夏学期中に終わらせる見通しがたった。

具体的な計算では  $N_2$  分子をモデルにしたモースポテンシャルを用い、 $J=100$  までの振動・回転エネルギー準位の計算を行なった。モースポテンシャルは、 $V(r) = D\{1 - e^{-\alpha(r-r_e)}\}^2$  によって与えられる関数であり、任意の  $J$  に対して振動・回転のエネルギーを  $v, J$  によって表すことができる[6]。このため、数値計算の結果の妥当性を評価できる。ここで、 $D$  は結合解離エネルギー、 $\alpha$  は分子振動の振動数に關係する定数、 $v$  は振動量子数である。そこで、スパコンを用いた数値計算から得られた回転エネルギーを、各振動状態  $v$  に対する厳密解、 $E_J = BJ(J+1) - DJ^2(J+1)^2$  を用いて当てはめたところ数値計算と解析的な式の間の良い一致が得られた。スパコンを用いて二原子分子の振動・回転エネルギーを高速に計算し、計算結果の妥当性を確認したところで夏学期の講義期間が終了となった。

### 4. まとめと展望

今回のスパコンの利用に当たっては、市販のPCでは計算時間の関係から実施困難であった回転高励起状態におけるエネルギー準位の計算を行うということで、夏学期途中に申請し使用させていただいた。そして、すぐに計算結果を得ることができ分子のエネルギー準位を知るといった教育目的を達成できた。今回は一ヶ月程度しか使用しなかったが、解析的な式が得られない三原子分子の回転高励起状態のエネルギー準位の計算を行うなど、最先端の研究を教育現場で実施することが可能になると思われる。学生がもっとスパコンを利用して活用してくれると良いと思う。

最後に今回の講義に参加し計算を実施してくれた大橋祐哉さんとスパコンを利用させていただいた情報基盤センターのみなさまに感謝申し上げます。

### 参 考 文 献

- [1] J. Karczmarek, J. Wright, P. Corkum, and M. Ivanov, *Phys. Rev. Lett.*, **82**, 3420 (1999).
- [2] D.M. Villeneuve, S.A. Aseyev, P. Dietrich, M. Spanner, M.Yu. Ivanov, and P.B. Corkum, *Phys. Rev. Lett.*, **85**, 542 (2000).
- [3] A.A. Milner, A. Korobenko, and V. Milner, *Phys. Rev. Lett.*, **118**, 243201 (2017).
- [4] A.A. Milner, J.A.M. Fordyce, I. MacPhail-Bartley, W. Wasserman, V. Milner, I. Tutunnikov, and I.Sh. Averbukh, *Phys. Rev. Lett.*, **122**, 223201 (2019).
- [5] A. Owens, A. Yachmenev, S.N. Yurchenko, J. Küpper, *Phys. Rev. Lett.*, **121**, 193201 (2018).
- [6] C.H. Townes and A.L. Schawlow, *Microwave Spectroscopy* (Dover, New York, 1975).