

水素吸蔵性金属中の格子欠陥に於ける
重水素の凝縮性挙動に関する理論的研究

2004年

土屋 賢一

Theoretical Study on the Condensed States of Deuterons Trapped at Defects in Hydrogen-Storing Metals

Ken-ichi Tsuchiya

Department of Chemical Science and Engineering, Tokyo National College of Technology

1220-2 Kunugida, Hachioji, Tokyo 193-0997, Japan e-mail; tsuchiya@tokyo-ct.ac.jp

Abstract

It is well known that some metals can accumulate hydrogen or its isotope in high concentration. In this work, quantum states of hydrogen in metals are studied theoretically. Nonlinear screening effect is taken into account using density functional formalism. This effect has an important role in this problem because it cuts off the long tail of Coulomb interaction between hydrogen ions. As a calculated result, the minimum distance between two deuterons in Pd are 0.66\AA , which is smaller than the value for the molecule 0.74\AA . This suggests that d-d nuclear fusions may happen in Pd. However the distance 0.66\AA is too large to penetrate the potential barrier by tunneling. The tendency of deuterons to clump as the Bose particle has more important role in this problem. The Bose-Einstein condensation (BEC) may induce nuclear reactions in solids. The equivalent linear two-body method is used for the calculation and condensed states of deuterons in Pd are obtained. As a result, the critical temperature of BEC is about 150K for the case of trapped deuterons in vacancy cluster in Pd.

目次

第1章	序論	1
	References	3
第2章	Mg中の水素の挙動	5
2.1	はじめに	5
2.2	非線型遮蔽効果	6
2.3	hcp Mg中の水素の挙動	12
2.4	結論	17
	References	17
第3章	Pd中の近接した重水素間の相互作用	19
3.1	はじめに	19
3.2	D-D ペアポテンシャル	21
3.3	D-Pd ペアポテンシャル	26
3.4	Pd中の重水素の存在状態	28
3.5	結論	30
	References	32
第4章	固体内核反応の可能性	34
4.1	はじめに	34

4.2	運動エネルギー	35
4.3	透過係数及び出力密度	37
4.4	結果及び考察	39
4.4.1	直接的な Coulomb ポテンシャル	39
4.4.2	Thomas-Fermi 型 遮蔽ポテンシャル	40
4.4.3	非線型遮蔽を考慮した d-d ペアポテンシャル	44
4.5	結論	49
	References	49
第 5 章	Pd 中の格子欠陥内での重水素の凝縮性挙動	51
5.1	格子欠陥内における Bose 凝縮	51
5.1.1	はじめに	51
5.1.2	固体内での現象に対する Kim の理論の適用	52
5.1.3	結果及び考察	55
5.1.4	結論	62
5.2	パラジウム中の重水素の量子状態	63
5.2.1	はじめに	63
5.2.2	固体内の現象への Kim-Zubarev 法の応用	64
5.2.3	非線形遮蔽効果を考慮した d-d 相互作用	68
5.2.4	核融合反応率	70
5.2.5	結果及び結論	71
	References	79
第 6 章	結 論	80

謝 辞	82
Appendix A 第2章の補足	83
A.1 交換相関ポテンシャル	83
A.2 静電ポテンシャル	84
A.3 原子単位系	85
A.4 擬ポテンシャル	85
A.4.1 OPW法	85
A.4.2 Ashcroft型擬ポテンシャル	87
A.5 フォノン分散関係	88
A.6 電子と母体イオンとの相互作用	90
A.7 力定数	90
Appendix B 第3章の補足	93
B.1 交換相関エネルギーの変化	93
B.2 電子気体の運動エネルギー	94
B.3 D-Pdペアポテンシャル	94
Appendix C 第4章の補足	97
C.1 トンネル点	97
C.2 V_{total} の計算法	98
Appendix D 第5章の補足	100
D.1 イオントラップ	100
D.2 ELTB波動方程式の導出	101

D.2.1	運動エネルギー項	101
D.2.2	2体ポテンシャル項の変換	102
D.2.3	1体ポテンシャル項の変換	108

第1章

序論

水素は金属中の不純物として最も単純な構造をしており、理論的な取り扱いが簡単である。これに加えて、金属中への水素の貯蔵、燃料電池の開発等の工学的興味の対象でもあるため、理論的にも実験的にも多くの研究がなされてきた。本研究は1983年から始まったが、当初の目的は金属中の水素の存在状態を理論的に調べることであった。水素は金属中では1個の電子を放出して水素イオンとなるが、その際伝導電子が水素イオンの周りに集まって極めて強い遮蔽効果を与える。この効果を見逃して金属水素系を取り扱うことはできない。この効果を取り入れるための簡単な方法としては、有名な Thomas-Fermi の遮蔽理論を使うことが考えられるが、実際にはこれよりも強い遮蔽が起こる。そこでさらに厳密な計算によってこの効果を導入する必要があるが、そこにはいくつかの困難な問題が存在する。まず、第1に、金属中において電子が感じるポテンシャルは複雑な形をしており、変数分離して動径成分についてのみ計算を行えば良いわけではない。また第2に、金属中には極めて多数の伝導電子が存在するため、基本的に多体問題となる。本研究ではこれらを次のようにして克服した。まず第1の困難はジェリウムモデルを用いて解決した。これは金属中の伝導電子の平均電子密度と等しい密度の正電荷がバックグラウンドとして一様に分布する中に気体のような状態で伝導電子が存在する系を考え、その中に1価の点電荷としての水素イオンが入ると考えるモデルである。母体金属の正電荷は一様なバックグラウンドとして平均化してしまっているので、Born-Oppenheimer 近似を用いて水素イオンは動かないと仮定すれば、この問題は変数分離によって動径成分の

みの問題となる。この方法の欠点は母体金属イオンの近傍において実際とは異なる結果を与えることであるが、遮蔽効果は水素イオンの近傍で極めて大きくなるためこのことは致命的な欠点とはならない。また第2の困難は Kohn-Sham の密度汎関数法を用いることで解決した。これは、互いに相互作用する電子気体の多体問題を、変分原理に基づいて1体問題として取り扱う方法である。この方法では1体問題の *Schrödinger* 方程式の解から電子分布を求めるが、その際のポテンシャルは電子密度の汎関数となっている。すなわち、適当な初期ポテンシャルを仮定して計算を始め、*Schrödinger* 方程式と Poisson の方程式を交互に解いて計算を繰り返し、自己矛盾のない解を求める。これによってきわめて強い非線型遮蔽効果を導入することができる。本研究ではこのようにして求めた電子分布を用いて金属中の水素の挙動を取り扱った。

金属水素系の研究は1989年の Fleishmann-Pons の実験以来革命的に変わることとなった。彼らの発表によると室温中で Pt を正極、Pd を陰極として重水を電気分解すると化学反応では説明のつかない余剰熱が発生したと言うもので、この原因は Pd 電極中で重水素が核融合反応を起こしたためとしている。本来核融合反応は1億度以上のプラズマ中で起こる現象とされており、Fleishmann-Pons の実験が正しければ、低温（常温）核融合が実現したことになる。この問題は当時大きな反響を呼び、実験の再現性、従来の物理学の常識等から反対意見も多く出されたが、1990年、この実験結果を肯定的に考える立場から、ICCF (International Conference on Cold Fusion) が開催され2003年の Boston の会議で10回目を数えるに至った。これらの会議は当初は日和見的な興味からの参加者も多かったが、やがてそれらの人々も去り、最近では地道な研究発表が淡々と行われるようになった。また、日本でも1999年に CF (固体内核反応) 研究会が発足し、2003年の神戸大学の会議で5回目を数えるに至った。本研究は前述のように、Fleishmann-Pons の実験以前から金属水素系を取り扱っていたことから、自然の流れとして固体内核反応に興味に移り、

現在に至ったものである。

重水素はPd中に多量に吸蔵されることはよく知られているが、この系については理論的に以下のことが考えられる。第1に、水素と同様重水素もPd中でイオン化し、伝導電子によって強く遮蔽されている。第2に、多量に吸蔵されるので、もともと互いに接近して存在している。第3に、重水素イオンは1個の陽子と1個の中性子からなるので、複数のFermi粒子の複合体すなわち、Bose粒子と考えられる。第1の点は前述のKohn-Shamの方法で計算できる。お互いに伝導電子によって遮蔽された重水素イオンは遮蔽がない時に比べて近くに接近することができる。このことはトンネル効果によって核力領域に突入する際の障壁が薄くなることを意味する。また、第2及び3の点からは固体内でBose凝縮が起きる可能性が予想されるが、これらにはBushやKimの理論が適用できる。本研究では遮蔽効果とBose凝縮による効果が重なって核融合反応が誘起される可能性について取り扱った

最後に本論分の構成について述べる。本論分は原著論文[1.1, 1.2, 1.3, 1.4, 1.5]を基として成り立っており、最初の3編についてはそれぞれ2章から4章に、4編目と5編目についてはまとめて5章に配置している。それぞれの章ごとで結論を述べているが、全体としての結論も第6章に設けた。また、細かな説明の必要がある際はAppendix A～Dで解説を行った。これらはそれぞれ第2章～5章に対応している。

References

[1.1] K.Tsuchiya, M.K.Kunio, K.Ohashi, Y.H.Ohashi and M.Fukuchi,

”Dynamics of an Impurity Hydrogen in Magnesium”,

Journal of the Physical Society of Japan, Vol.54,No7, 1985, p2588-2594

- [1.2] K.Tsuchiya, Y.H.Ohashi, K.Ohashi and M.Fukuchi,
"Interaction between Two Neighboring Deuterium Atoms in Palladium",
Journal of the Less-Common Metals, 172-174,1991, p1371-1380
- [1.3] K.Tsuchiya, K.Ohashi and M.Fukuchi,
"A Possible Mechanism for Nuclear Reactions in Solids",
Fusion Technology, Vol.27, 1995, p452-457
- [1.4] K.Tsuchiya,
"格子欠陥内におけるボーズ凝縮",
電気化学会技術・教育研究論文誌, Vol.10, No.1, 2003, pp59-65
- [1.5] K.Tsuchiya,
"Quantum States of Deuterons in Pd",
International Journal of Hydrogen Energy,
Vol.29,No.14, 2004, pp.1513-1519

第2章

Mg中の水素の挙動

Dynamics of an Impurity Hydrogen in Magnesium

Abstract

The dynamics of impurity hydrogen in magnesium is investigated by using the pair potential technique. The pair potential between hydrogen and magnesium has been calculated, taking account of the non-linear screening effects of an impurity hydrogen. By use of it, we have calculated the energy profile for interstitial hydrogen and the force constants between hydrogen and magnesium. As the results of them, it is found that the minimum point of energy is too shallow to localize the interstitial hydrogen, and that the coupling between substitutional hydrogen and the nearest neighbor magnesium ion is very weak.

2.1 はじめに

最近、金属中の水素に関して多くの興味が寄せられており、多くの実験が行われている。水素は金属中において1個の陽子と1個の電子に分かれる、もっとも単純な不純物であるため、理論的にも多くの研究がなされている。たとえばPopovicら [2.1]やJenaら [2.2]の計算によって陽子は電子気体中で、強いポテンシャルを示すことがわかっている。

本研究においてはMg中の水素の挙動を水素と母体Mgの間のペアポテンシャルを用いて理論的に調べた。このペアポテンシャルは水素の周りの遮蔽電子雲の密度及び母体

イオンに関する擬ポテンシャルからなる。まず非線形の遮蔽効果を考慮するために、遮蔽電子雲の密度を Hohenberg-Kohn-Sham [2.3, 2.4] の式を用いた。また、母体 Mg イオンに関する擬ポテンシャルとしては Ashcroft 型 [2.5] のポテンシャルを使用した。これは、半径 R_c 内においてはポテンシャルをゼロとし、外においては Coulomb ポテンシャルとするモデルである。このパラメーター R_c の値はそれを用いて計算したフォノン分散関係が実験データを再現するように定められる。

ペアポテンシャルを用いて置換型水素と母体イオンの間の結合を調べた結果、結合は非常に弱いことがわかった。すなわち、水素は金属中の狭い領域内においては、あたかも自由粒子のように振舞うことがわかった。さらに侵入型水素に関して、hcp Mg 格子中の八面体位置 (O site) 及び四面体位置 (T site) を含む平面内におけるエネルギー分布図を作成した。これより、侵入型水素は-O-T-T-O-という線にそって容易に動き回れることがわかった。ここで、-T-T-はc軸にそって存在する T site を示し、-O-T-は最近接の O site と T site を示す。

2.2 非線型遮蔽効果

Hohenberg-Kohn-Sham の理論に基づく相互作用のある不均一電子気体の基底状態は

$$E[n(\mathbf{r})] = T_0[n(\mathbf{r})] + e \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) V_{ext}(\mathbf{r}) + \frac{e^2}{2} \iint d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + E_{xc}[n(\mathbf{r})] \quad (2.1)$$

のように書ける。ここで第1項は運動エネルギーであり、電子密度 $n(\mathbf{r})$ の汎関数である。また第2項は外場 V_{ext} と電子との Coulomb 相互作用を示す。また、第3項は電子間の相互作用を示す。最後の第4項は交換相関相互作用を表しており、電子密度 $n(\mathbf{r})$ の汎関数である。これに基づき、Kohn と Sham は変分原理を用いて以下のような1体に関する波動方

程式を導出した。

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + \Phi(\mathbf{r}) + V_{xc}(\mathbf{r}) \right\} \psi_k(\mathbf{r}) = \epsilon_k \psi_k(\mathbf{r}) \quad (2.2)$$

ここで、 Φ 及び V_{xc} はそれぞれ静電ポテンシャル及び交換相関ポテンシャル (A.1 参照) を示している。本研究においては Manninen ら [2.6] や Jena ら [2.2] の方法に従って一様な電子気体中に陽子を置いた場合を考え、式 (2.2) を散乱状態及び s 軌道的な束縛状態について self consistent な方法で解いた。その際、式 (2.2) 及び Poisson の方程式を交互に解かなければならないが、以下のような逐次代入法を用いた。(A.2 参照)

$$\Phi^j(\mathbf{r}) = - \int d\mathbf{r}' \frac{\exp(-k_{TF}|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|)}{4\pi|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} \left[8\pi \{ \delta(\mathbf{r}') - \Delta n^{j-1}(\mathbf{r}') \} - k_{TF}^2 \Phi^{j-1}(\mathbf{r}') \right] \quad (2.3)$$

ここで、 k_{TF} は Thomas-Fermi の遮蔽定数、 j は繰り返しの回数を示している。また、 Δn は陽子の周りに誘起した電子密度であり、電子密度 n の平均電子密度 n_0 からのずれを示している。ある適当な初期ポテンシャルを仮定して式 (2.2) を解き、その解より求めた Δn を式 (2.3) に用いて新たなポテンシャルを求める。この作業を繰り返し、 Φ^j と Φ^{j+1} がほぼ等しくなれば self consistent な解が求まったと考えられる。しかし、実際には Φ が r の関数であるためこの判断は難しい。そこで、本研究においては s 軌道的な束縛状態のエネルギー固有値の収束をもって self consistent な解であるかどうかを判断した。これは、束縛状態のエネルギー固有値がポテンシャルの形状によって敏感に変わることから考えて妥当な方法であると言える。このような方法によって、陽子の周りに誘起した電子密度 $\Delta n(r)$ を求めたが、その際用いた定数等を Table 2.1 に示す。また、Fig.2.1 には束縛状態のエネルギー固有値が収束する様子を示す。これを見ると 20 回程度の繰り返しの値が収束しているのがわかる。その収束値は 0.0089Ryd. であり、その際の変動は 1% 以下であった。この値は Popovic 及び Stott [2.1] の計算値 0.005Ryd とほぼ同じである。また、最終結果において $l = 5$ までの Friedel 和をとると、1.004 となり、水素イオンの電荷とほぼ一致してい

る。したがって Friedel 和の規則は満たされていると言える。計算された $\Delta n(r)$ は Al に対して行った計算結果と共に Fig.2.2 に示されている。これを見ると Mg 中の水素イオンに極めて近い所には平均電子密度 n_0 の 30 倍もの電子が集まってきていることがわかる。また、2.0 a.u. 以上の場所ではいわゆる Friedel 振動が見られる。

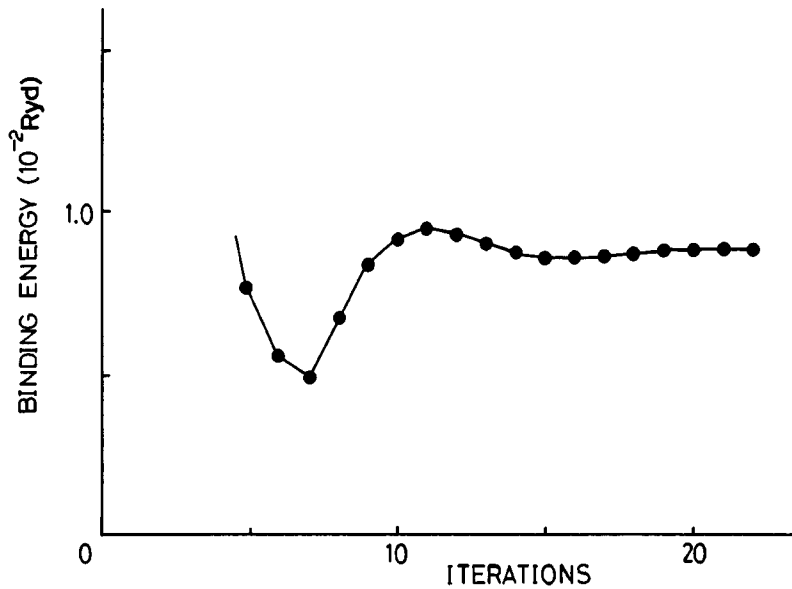


Fig. 2.1 Binding energy of s-like bound state as a function of the number of iteration

このように陽子を点電荷と見なすことで生じた $\Delta n(r)$ の大きな変動は前述のような非線型遮蔽の理論により再現できたと言える。ところで、前述のように近似的に $\Delta n(r)$ は一様な電子気体中に陽子を置いて計算したものなので、金属格子中における水素の位置には依存しない。したがって、水素を位置 \mathbf{r}_H に置いた場合、水素原子核及びその周りに誘起された電子と各格子点にある母体イオンとの相互作用は原子単位系 (A.3 参照) において次式で示される。

$$U(\mathbf{r}_H) = \sum_n \frac{2Z}{|\mathbf{r}_H - \mathbf{r}_n|} + \sum_n \int d\mathbf{r} \Delta n(|\mathbf{r}_H - \mathbf{r}|) V^{ion}(|\mathbf{r}_n - \mathbf{r}|) \quad (2.4)$$

Table 2.1 The lattice data of magnesium used in the calculations

Bohr radius	$a_H = 5.29177 \times 10^{-9} \text{cm}$
Lattice Constants	$a = 6.0646a_H$ $c = 9.8461a_H$
Atomic Volume	$\Omega_0 = \sqrt{3}a^2c/4 = 156.81a_H^3$
Effective Charge	$Z = +2$
Mean Electron Number Density	$n_0 = Z/\Omega_0 = 0.01275a_H^{-3}$
Wigner-Seitz Radius	$r_s = (3/4\pi n_0)^{1/3} = 2.6552a_H$
Fermi Wave Number	$k_F = (3\pi^2 n_0)^{1/3} = 0.7228a_H^{-1}$
Thomas-Fermi Screening Constant	$k_{TF} = (4k_F/\pi a_H)^{1/2} = 0.9593a_H^{-1}$

ここで \mathbf{r}_n は母体の格子点を表し、 \sum_n は格子和を表す。また、 V^{ion} は金属中で電子が感ずる母体イオンのポテンシャルであり、ここでは擬ポテンシャルを用いる。式(2.4)の右辺第1項は水素イオンと母体イオンとの間の直接的な Coulomb 相互作用であり、第2項は水素イオンの回りに誘起された遮蔽電子雲と母体イオンの間の相互作用を示していると言える。擬ポテンシャルとしては局所的な Ashcroft 型 [2.5] のものを用いる。これは

$$V^{ion}(\mathbf{r}) = \begin{cases} 0 & \text{for } r < R_c \\ -2Z/r & \text{for } r > R_c \end{cases} \quad (2.5)$$

のような形をしている。(A.4参照) ここで、 Z は母体イオンの有効電荷であり、Mg の場合は2である。また、パラメーター R_c は V^{ion} を用いて計算した母体格子のフォノン分散関係 (A.5参照) が実験データをよく再現するように定められる。フォノン分散関係の計算には誘電関数を用いる必要があるが、本研究においては Taylor [2.8] の式を用いる。ところで、Ashcroft [2.5] は $R_c = 1.39.a.u.$ が Mg 格子の分散関係を再現するのに適当であると報告している。本研究においてもこの値を使って hcp Mg 格子の [0001] 方向及び [01 $\bar{1}$ 0] 方向について計算を試みた。その結果を Iyenger [2.9] による実験値と共に Fig.2.3(a) 及び (b) に示す。これを見ると計算結果は実験データをよく再現できていることがわかる。した

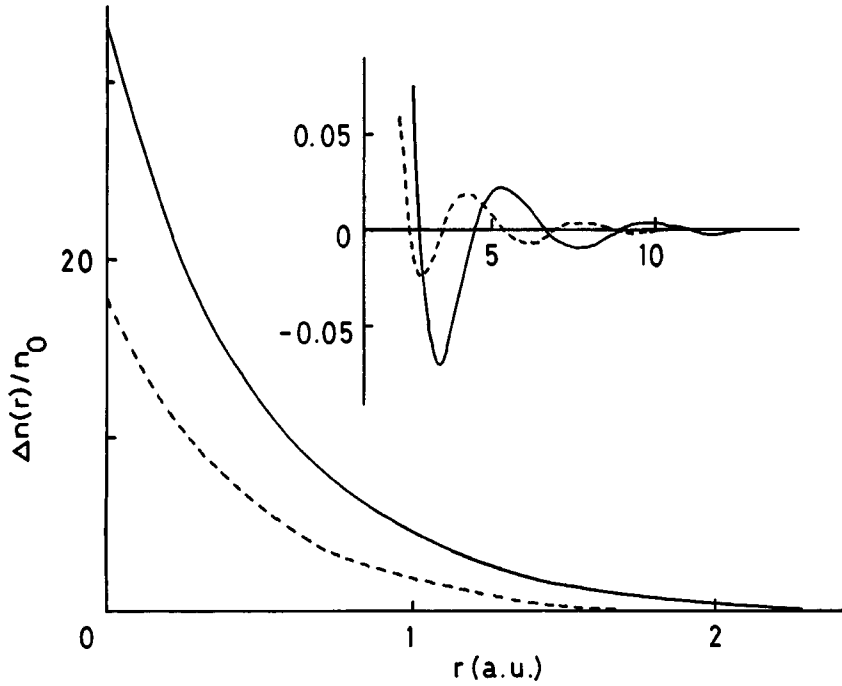


Fig. 2.2 Deviation of electron density around a proton from mean density n_0 ; solid and dashed lines correspond to the case of a proton in magnesium ($r_s = 2.66$) and in aluminum ($r_s = 2.07$), respectively.

がって以後の計算に $R_c = 1.39.a.u.$ を用いることとした。

式(2.5)を用いると、式(2.4)の右辺第2項は

$$\sum_n \left[-\frac{4\pi Z}{|\mathbf{r}_H - \mathbf{r}_n|} \int_0^\infty dr' r' \Delta n(r') \int_{||\mathbf{r}_H - \mathbf{r}_n| - r'|}^{|\mathbf{r}_H - \mathbf{r}_n| + r'} dr'' \theta(r'' - R_c) \right] \quad (2.6)$$

のように体積積分が動径成分のみの1重積分となり、簡単化される。(A.6参照)ここで、 θ はステップ関数である。したがって水素イオンと n 番目の母体イオンの間のペアポテンシャルは $R = |\mathbf{r}_H - \mathbf{r}_n|$ を用いると

$$V(R) = \frac{2Z}{R} - \frac{4\pi Z}{R} \int_0^\infty dr' \Delta n(r') \int_{|R-r'|}^{R+r'} dr'' \theta(r'' - R_c) \quad (2.7)$$

のように書ける。これを用いると、水素イオンと母体イオンの間の結合状態を表す接線

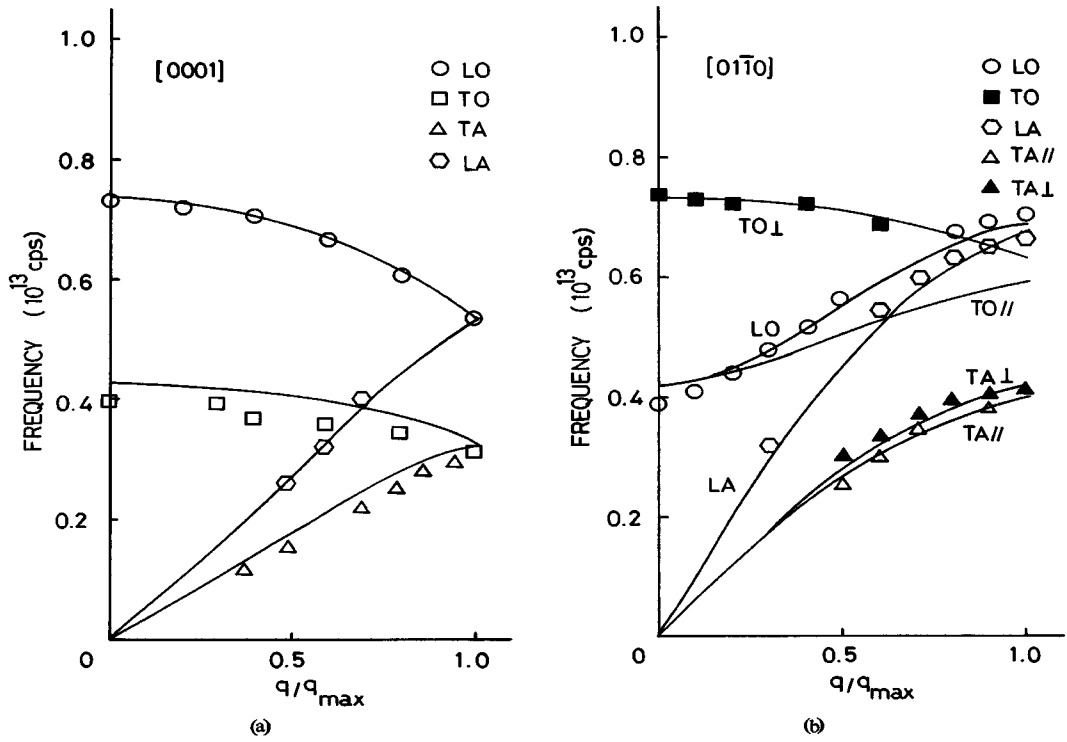


Fig. 2.3 The phonon dispersion relation for hcp pure magnesium metal using $R_c = 1.39a.u.$. L and T mean longitudinal and transverse modes, respectively. The experimental data of Iyenger et al. [2.9] are also plotted in the figures. (a) [0001] direction, (b) [01 $\bar{1}$ 0] direction

方向の力定数 K_t 及び動径方向の力定数 K_r は以下のように表される。(A.7参照)

$$K_t = \frac{1}{r} \frac{dV(r)}{dr} \quad (2.8)$$

$$K_r = \frac{d^2V(r)}{dr^2} \quad (2.9)$$

これらは安定位置の近傍の限定された領域でしか使用できない。本研究ではこれらの力定数を置換型不純物水素と母体イオンの間の結合を調べるために用いる。また、侵入型不純物水素に関しては、式(2.4)を

$$U(\mathbf{r}_H) = \sum_n V(|\mathbf{r}_H - \mathbf{r}_n|) \quad (2.10)$$

のように書き換えた式を使用して格子内の様々な位置でのエネルギーを計算し、エネルギー分布図を作成する。その際格子和を取る範囲は r_H に依存して異なるが、これに関しては次節で述べる。

2.3 hcp Mg 中の水素の挙動

水素イオンと母体 Mg イオンの間のペアポテンシャルは式 (2.7) を用いて計算され、Fig.2.4 に示すような結果を得た。また、力定数に関しては、式 (2.8) 及び (2.9) を用いて計算され、Fig.2.5 に示すような結果を得た。これらを用いて hcp Mg 格子中の不純物水素の運動状態を考察する。

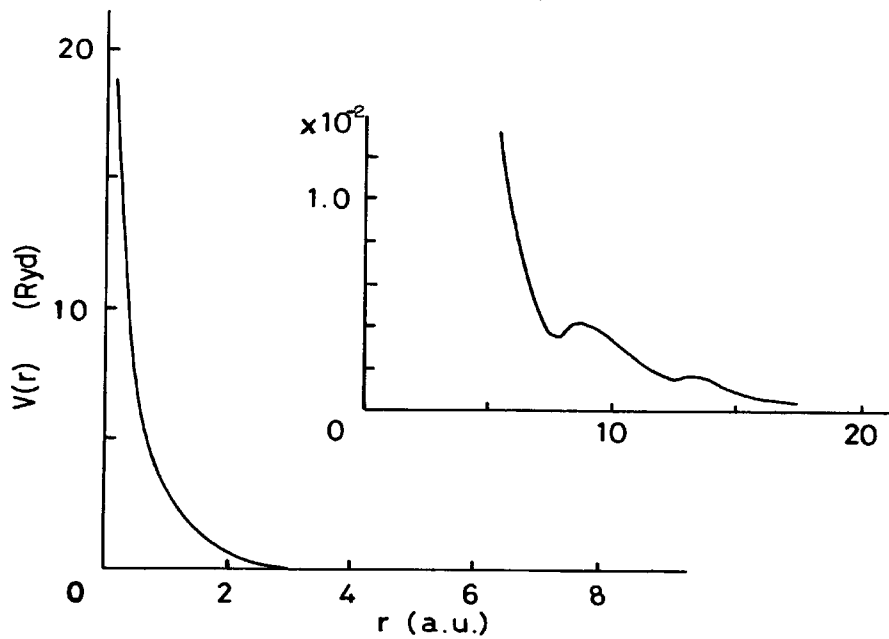


Fig. 2.4 The pair potential between hydrogen and magnesium.

Mg 中の置換型の水素は安定位置を占めていると考えられるので、その挙動は力定数の値から推定できる。置換型水素と最近接の母体イオンの距離は hcp Mg の場合

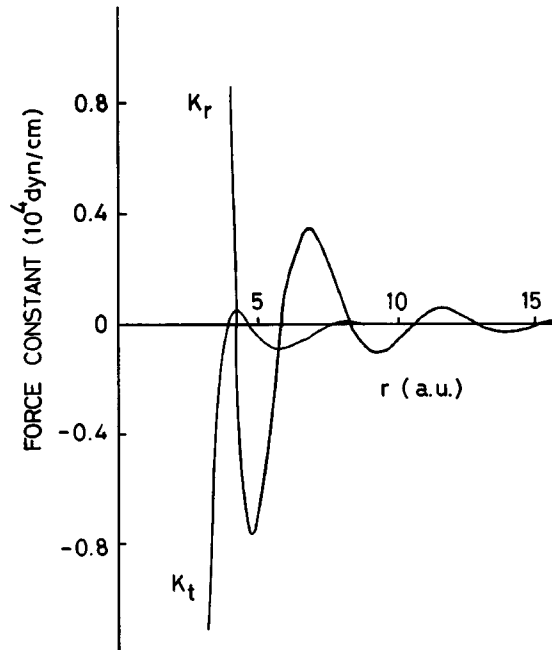


Fig. 2.5 The force constants between hydrogen and magnesium. K_t and K_r mean tangential and radial force constants, respectively.

6.0412a.u. であるので、Fig.2.5においてその場所の値を見ると $K_t = -0.0814 \times 10^4 \text{dyn/cm}$ 及び $K_r = 0.148 \times 10^4 \text{dyn/cm}$ を得る。一方、hcp Mg 格子における Mg イオン間の結合を示す動径方向の力定数は Collins [2.10] によれば $0.9 \times 10^4 \text{dyn/cm}$ 、Slutsky [2.11] によれば $0.978 \times 10^4 \text{dyn/cm}$ である。この値は本研究で得られた水素と Mg 間の力定数に比較して大きいので、置換型水素はその安定位置付近ではかなり自由に運動できると言える。

Mg 中の侵入型水素の場合は式 (2.10) の格子和を計算してエネルギー分布を計算した。和を取る範囲は \mathbf{r}_H を中心とする半径 16.5a.u. の球内とした。計算は Fig.2.6 中に示した直線 I ~ VII 上で水素の位置を変えながら行った。その結果を示した Fig.2.7(a) ~ (c) を見ると直線 IV 上にある T site と直線 III 上にある O site の所が極小点になっていることがわかる。また、その2本の直線上にあるポテンシャルの山は直線 II 上にある山に比べて非常に低いこともわかる。(Fig.2.7(a) は (b),(c) と縦軸のスケールが異なることに注意) さらに

TO間を結ぶ直線VIに沿った計算からはその間にあるポテンシャルの岡は0.36eV程度の低いものであることがわかる。この値はEstreicherら [2.12] の結果と一致している。これに対し直線Vに沿ったOO間や直線VIIに沿ったTT間には非常に高い障壁があることがわかる。これらのことよりc軸に沿ったTT間及び最近接のOT間を結んで-O-T-T-O-のような水素の移動しやすいパスが存在することがわかる。このことをさらに詳しく調べるために、そのパスを含んだ面上でにおいてエネルギー分布を計算して等エネルギー線を書いてみた。それをFig.2.8に示す。これを見てもパスの存在が確認できる。

なお、本研究においては侵入型水素による母体結晶格子の静的な緩和は考慮に入れていないがその影響によって結果が大きく変わることはないと考えられる。しかし、計算中にself consistentにその影響を導入するのが望ましいと思われる。

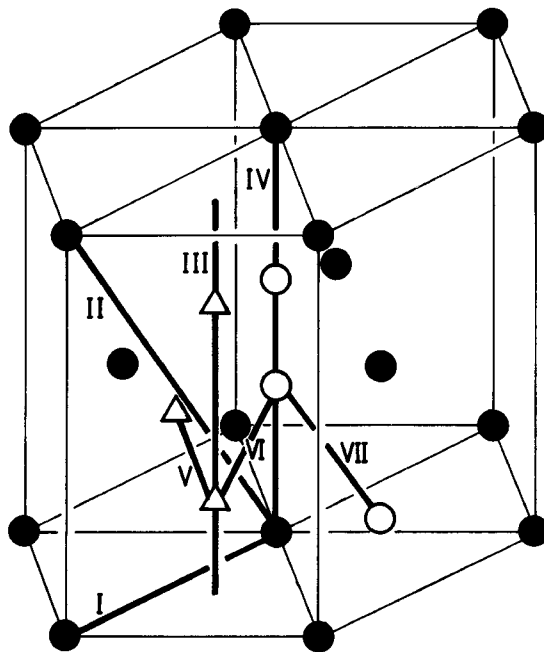


Fig. 2.6 hcp lattice.

The energy profiles along the lines I, II, ..., IV have been calculated. \triangle and \circ mean O and T sites, respectively. \bullet means each lattice point.

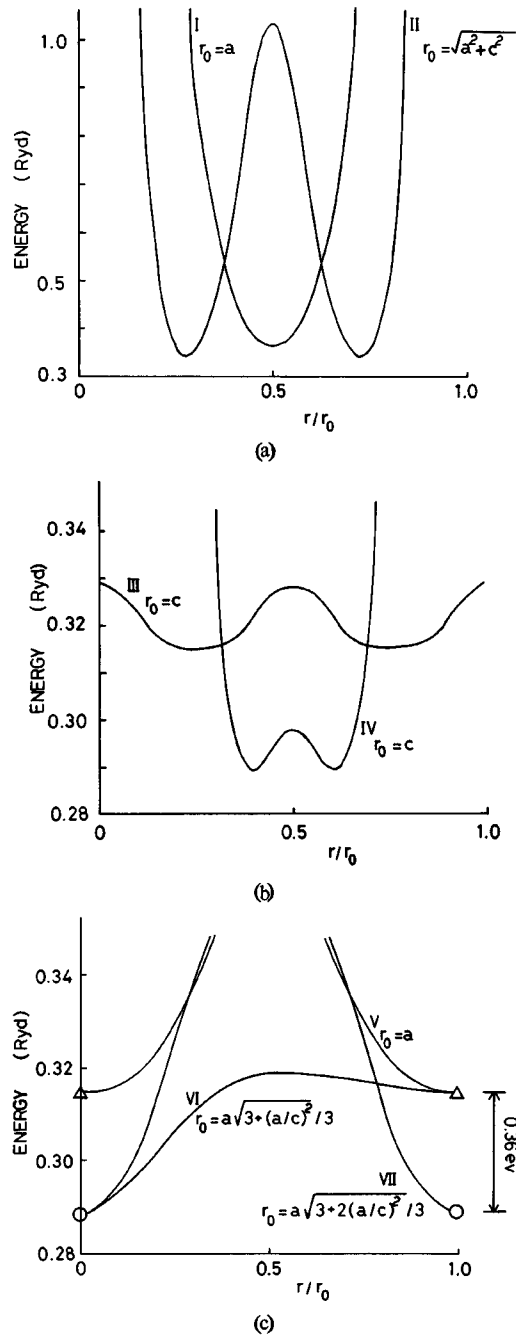


Fig. 2.7 Energy profile of interstitial hydrogen in magnesium; (a) along the lines I and II defined in Fig.2-6, (b) along the lines III and IV, (c) along the lines V, VI and VII. In (c), \triangle and \circ mean O and T sites, respectively. And in (a) ~ (b), r_0 means the length of each line.

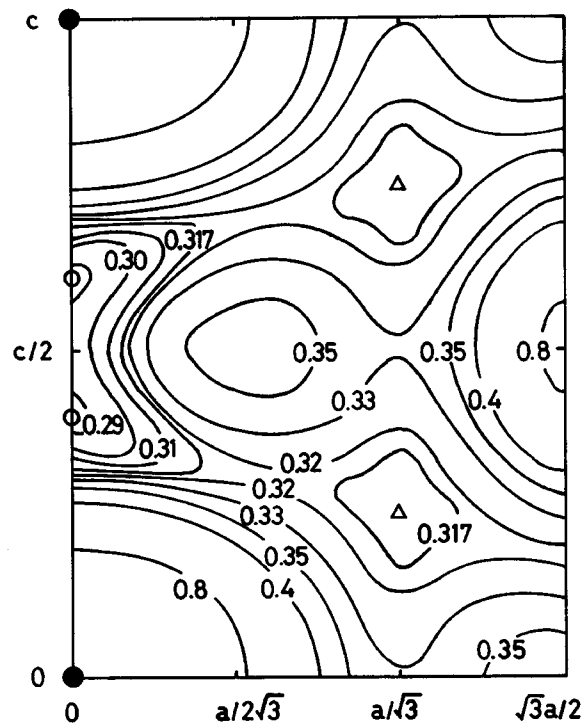


Fig. 2.8 The potential map of interstitial hydrogen in magnesium on the plane which contains -O-T-T-O- in the unit of Ryd. The characters c and a mean lattice constants. The meanings of every character are in accordance with Fig.2-6.

2.4 結論

hcp Mg 格子中において置換型不純物水素も侵入型不純物水素も非常に運動しやすい状態にある。特に-O-T-T-O-に沿って動き易いパスが存在する。Mg は水素を吸収しやすい金属の一つだが、本研究の結果より、多くの水素を吸蔵した Mg 中では水素が拡散しながら存在していることが予想される。

References

- [2.1] Z.D.Popovic, M.J.Stott, J.P.Cabotte and G.R.Piercy, "Theory of the Heat of Solution of Hydrogen in Al and Mg Using Nonlinear Screening", Phys.Rev.B**13**(1976)590
- [2.2] P.Jena and K.S.Singwi, "Electronic Structure of Hydrogen in Simple Metals", Phys.Rev.B**17**(1978)3518
- [2.3] H.Hohenberg and W.Kohn, "Inhomogeneous Electron Gas", Phys.Rev.**136**(1964)B864
- [2.4] W.Kohn and L.J.Sham, "Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects" Phys.Rev.**140**(1965)A1133
- [2.5] N.W.Ashcroft, "Electron-Ion Pseudopotentials in Metals", Phys.Lett.**23**(1966)48
- [2.6] M.Manninen, R.Neiminen, P.Hautojarvi and J.Arponen, "Electron and Positrons in Metal Vacancies", Phys.Rev.B**12**(1975)4012
- [2.7] M.Kaneko, K.Tsuchiya, K.Ohashi, Y.H.Ohashi and M.Fukuchi, "Force Constants Between Interstitial Hydrogen Atoms and Host Atoms in a FCC Aluminium Crystal", J.Phys.F**14**(1984)1095
- [2.8] R.Taylor, "A Simple, Useful Analytical Form of the Static Electron Gas Dielectric Function", J.Phys.F**8**(1978)1699

-
- [2.9] P.K.Iyenger, G.Venkataraman, P.R.Vijaraghaven and A.P.Roy,
Inelastic Scattering of Neutrons (Vienna, International Atomic Energy Agency)
,Vol.1(1965)153
- [2.10] M.F.Collins, "Lattice Dynamics of Magnesium", Proc.Phys.Soc.**80**(1962)362
- [2.11] L.J.Slutsky and C.W.Garland, "Lattice Dynamics of Hexagonal Close-Packed Metals",
J.Chem.Phys.**26**(1957)787
- [2.12] S.Estreicher and P.F.Meier, "Energy Profiles for Light Impurities in Simple Metals",
Phys.Rev.B**27**(1983)642

第3章

Pd中の近接した重水素間の相互作用

Interaction between Two Neighboring Deuterium Atoms in Palladium

Abstract

In this work, the nearest neighbor distance between two deuterium atoms in an fcc palladium lattice is estimated by taking into account the effect of an electronic screening cloud. The lattice is assumed to contain a deuterium atom at the nearest neighbor octahedral site to a vacancy, and the potential energy field experienced by another deuterium atom is constructed by a pair potential technique. In this resulting field, the *Schrödinger* equation for another deuterium is solved, and the distance between two neighboring deuterium atoms is estimated. The estimated value 0.66\AA is smaller than the molecular value of 0.74\AA .

3.1 はじめに

最近、多くの研究者がPd中の重水素の挙動に関心を持っている。なぜなら、それが低温核融合 [3.1, 3.2] と関係するかもしれないからである。この問題において理論的に興味深い点は重水素間の最短距離がどのくらいであるかということである。というのはトンネル効果を介して引き起こされる重水素の核融合反応がその距離に極度に依存するからである。この問題においては次の3点が重要となる。まず第1に、重水素イオンは伝導電子に対して強い摂動となり、遮蔽電子雲を誘起する。第2に、重水素イオンは非常に軽

いため量子力学的な効果が顕著な粒子である。第3に、重水素イオン同士が近づくためには格子中において十分なスペースが必要である。本研究ではこれらを考慮してPd中の重水素イオンについて研究し、重水素間の最短距離を推定した。

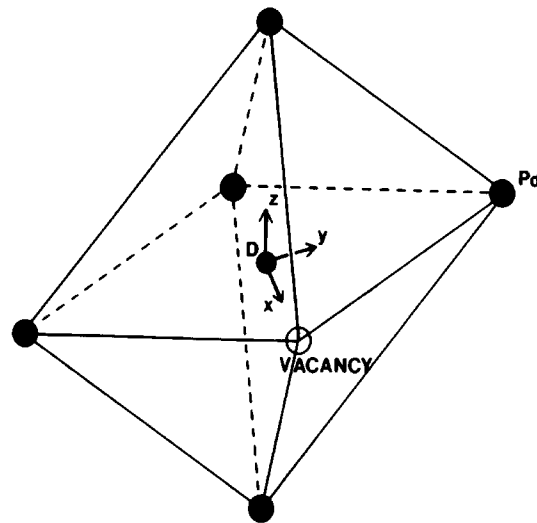


Fig. 3.1 The fcc palladium lattice containing a deuteron at the nearest neighbor O site from a vacancy

まず、Fig.3.1に示すような、fcc Pd 格子中の空格子点から最近接のO siteに重水素を含む系を想定し、そこにもう一つの重水素を置いた場合の粒子間相互作用について考えた。ここで、空格子点は新たに置かれた重水素イオンがもともと含まれていた重水素イオンの近傍に存在し得る空間を提供している。新たに置かれた重水素の量子力学的な粒子としての振る舞いは *Schrödinger* 方程式を解くことによって考慮した。この方程式中で新たに置かれた重水素イオンが感ずるポテンシャルエネルギー場はD-D及びD-Pd間の2体ポテンシャルによって記述される。D-D間の2体ポテンシャルは、直接的なCoulomb相互作用の項及びそれを弱める非線形遮蔽効果による項 [3.3, 3.4, 3.5] からなる。Jonesら [3.2]

は遮蔽が大きな質量を持った荷電粒子によるかもしれないことを示唆しているが、本研究で考える遮蔽効果は通常質量の電子によるものである。D-Pd間のペアポテンシャルとしては4d電子を持った遷移金属に関するPettifor [3.6, 3.7]の擬ポテンシャルを用いた。

3.2 D-D ペアポテンシャル

本研究ではジェリウム中の位置 \mathbf{r}_1 及び \mathbf{r}_2 に置かれた2個の重水素間のペアポテンシャル V_{D-D} をKohn-Sham [3.3]の密度汎関数法で計算した電子密度を考慮して求めた。ここで、ジェリウムとは母体金属イオンを簡単のために一様な正電荷のバックグラウンドとして取り扱ったモデルである。本計算の場合、そこに1個の点電荷を置いた系を想定し、そこでの電子分布を求め、その原点を \mathbf{r}_1 及び \mathbf{r}_2 とした2つの分布を重ね合わせ、それを持って2個の重水素の周りの電子分布とした。この方法は核間距離が小さいとき誤差が大きくなる欠点があるが、ポテンシャルが球対称であるために計算は簡単になる。ジェリウムの密度は母体Pdの伝導電子の平均電子密度とした。原子状態でのPdの電子構造は $4d^{10}5s^0$ のような形をしているが、固体になると4dを埋めていた10個の電子の内 N_s 個が5sにしみ出して伝導電子となると考えられる。この値はPettifor [3.6]によって $N_s = 0.84$ であることが報告されている。したがって母体イオン1個当たりの体積を V とした時Wigner-Seitz半径 r_s は $4\pi r_s^3/3 = V/N_s$ より $r_s = 3.05a.u.$ となる。これを用いて計算を行った。Fig.3.2にジェリウム中の1個の重水素イオンの周りに誘起された電子の分布 $\Delta n(r)$ を上述の方法で計算した結果を示す。このように誘起された電子は直接的なCoulomb相互作用を遮蔽するため、2個の重水素間の相互作用に対して重要な役割を果たす。次にself consistentなポテンシャルをFig.3.3に示す。ここで、 ϕ_s 及び ϕ_{xc} はそれぞれ、

静電及び交換相関ポテンシャルであり、その和が

$$V_{eff} = \phi_s(r) + \phi_{xc}(r) \quad (3.1)$$

のように有効ポテンシャルとなる。また、静電ポテンシャルは

$$\phi_s(r) = -\frac{2}{r} + v_s(r) \quad (3.2)$$

のように直接的な Coulomb ポテンシャル及び誘起された電子が作るポテンシャル $v_s(|\mathbf{r}|) = \int d\mathbf{r}' 2\Delta n(|\mathbf{r}'|)/|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|$ の和で表される。ここで、この式の右辺第1項に付いている因子2は原子単位系を用いるために出たものでありエネルギーの単位は $1\text{Ryd.}=13.6\text{eV}$ である。この章では一貫してこの単位系を用いる。(A.3 参照)

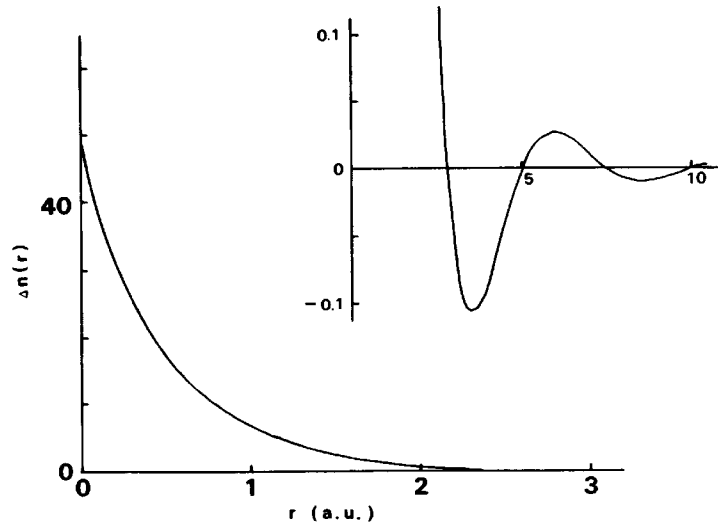


Fig. 3.2 Deviation of electron density around a deuterium atom in palladium jellium from the mean density n_0 normalized by n_0 .

2個の重水素をジェリウム中に置いたことによる系のエネルギーの変化は静電、交換相関及び運動エネルギーからの寄与に分解される。この内静電エネルギーの変化は

$$\Delta E_{es}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \iint d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{2\Delta\rho_i(\mathbf{r})\Delta\rho_j(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad (3.3)$$

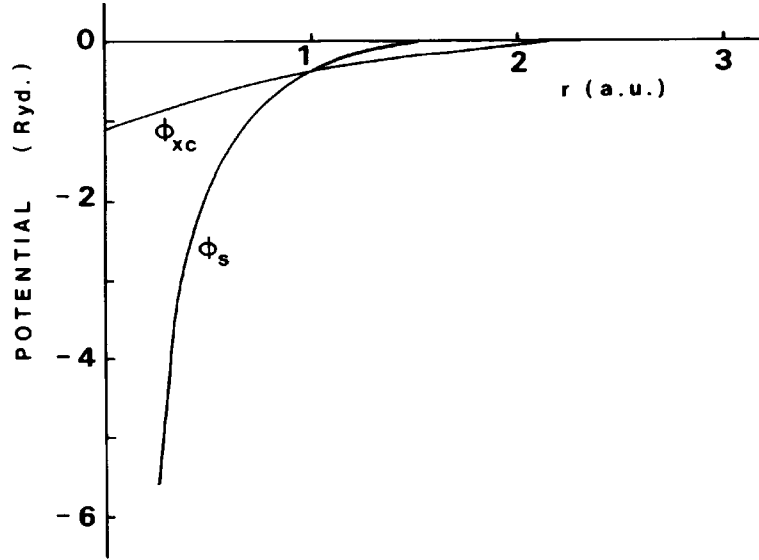


Fig. 3.3 Electrostatic ϕ_s and exchange-correlation ϕ_{xc} potential affected by electrons around a deuterium atom.

のように書ける。ここで、和は2個の重水素に対して取られ、重複を避けるために $\frac{1}{2}$ をかけてある。また、 i 番目の重水素近傍の負電荷分布は重水素の周りに誘起された電子分布 $\Delta n(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i)$ を用いて $\Delta \rho_i(\mathbf{r}) = \Delta n(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) - \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i)$ のように定義される。ただし、ここでは位置 \mathbf{r}_i に局在する+1価の点電荷のこともDiracのdelta関数を用いて考慮してある。式(3.3)においてはdelta関数部分を積分し、 $\Delta n(\mathbf{r} - \mathbf{r}_2)$ も $\Delta n(\mathbf{r} - \mathbf{r}_1)$ も同じ関数の原点をずらしたものであることを考慮するとさらに

$$\Delta E_{es}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} - 2 \int d\mathbf{r} \frac{2\Delta n(\mathbf{r} - \mathbf{r}_1)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_2|} + \iint d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{2\Delta n(\mathbf{r} - \mathbf{r}_1)\Delta n(\mathbf{r}' - \mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad (3.4)$$

の様子に書ける。ここで右辺第2項及び3項は式(3.2)における v_s を用いて表せるため、さらに

$$\Delta E_{es}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} - 2v_s(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|) + \int d\mathbf{r} \Delta n(\mathbf{r} - \mathbf{r}_1)v_s(\mathbf{r} - \mathbf{r}_2) \quad (3.5)$$

と書ける。次に、交換相関エネルギーの変化分は

$$\Delta E_{xc}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \int d\mathbf{r} \left[f_{xc}(n_0 + \Delta n_1 + \Delta n_2) - \sum_{i=1}^2 \{f_{xc}(n_0 + \Delta n_i) - f_{xc}(n_0)\} - f_{xc}(n_0) \right] \quad (3.6)$$

と書ける。ここで Δn_i は i 番目の重水素の周りに誘起した電子の密度であり $\Delta n(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i)$ を示す。また、 f_{xc} は1電子交換相関エネルギー e_{xc} を用いて $f_{xc}(n) = e_{xc}(n)n$ によって表される関数である。 Δn は n_0 に比べて小さいと考えられるので、式(3.6)中の f_{xc} を誘起された電子密度 Δn の1次の項まで展開して近似すると、さらに

$$\Delta E_{xc}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = 2 \int d\mathbf{r} \phi_{xc}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_1) \Delta n(\mathbf{r} - \mathbf{r}_2) \quad (3.7)$$

のような簡単な式となる。(B.1参照) ここで ϕ_{xc} は $v_{xc} = \frac{df_{xc}}{dn}$ によって定義される関数を用いて $\phi_{xc}(\mathbf{r}) = v_{xc}(n_0 + \Delta n(\mathbf{r})) - v_{xc}(n_0)$ のように表される関数である。次に、不均一電子気体の運動エネルギーは $\frac{3}{5}(3\pi^2)^{2/3} \int d\mathbf{r} (n(\mathbf{r}))^{5/3}$ のように表される(B.2参照)ので、これを用いると運動エネルギーの変化分は(3.6)と同様の過程を経て

$$\Delta E_{kin}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = 2 \int d\mathbf{r} k(\mathbf{r} - \mathbf{r}_1) \Delta n(\mathbf{r} - \mathbf{r}_2) \quad (3.8)$$

のように表される。[3.8] ここで k は $k(\mathbf{r} - \mathbf{r}_1) = (3\pi^2)^{2/3} \left[\{n_0 + \Delta n(\mathbf{r} - \mathbf{r}_1)\}^{2/3} - n_0^{2/3} \right]$ のように定義される関数である。以上に述べたような ΔE_{es} 、 ΔE_{xc} 及び ΔE_{kin} を加えると

$$V_{D-D}(r) = \frac{2}{r} - 2v_s(r) + \int d\mathbf{r}' \Delta n(\mathbf{r}') \{v_s(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) + 2\phi_{xc}(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) + 2k(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|)\} \quad (3.9)$$

のような核間距離 r の関数としての重水素間のペアポテンシャルが求まる。ここで右辺第1項は直接的な Coulomb 相互作用を示し、第2項1つの重水素イオンともう1つの重水素の周りに誘起した電子との相互作用、第3項は1つの重水素の周りに誘起した電子ともう1つの重水素の周りに誘起した電子との相互作用を示している。この第3項は変数 $x = |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|$ を用いると

$$V_{D-D}(r) = \frac{2}{r} - 2v_s(r) + \frac{2\pi}{r} \int dr' r' \Delta n(r') \int_{|r-r'|}^{r+r'} dx x \{v_s(x) + 2\phi_{xc}(x) + 2k(x)\} \quad (3.10)$$

のように、体積積分の部分が2重積分で済むようになる。これは系の軸対称性を用いたためである。ここでの計算の基となる式(3.3)や式(3.6)などはCu及びNi中の水素分子について密度汎関数法に基づいた有効媒質近似を適用したNørskovの理論[3.9]と類似のものである。

式(3.10)を用いて計算した V_{D-D} をFig.3.4に示す。これを見ると、3つの項は r が大きくなると相殺していることがわかる。また、第2項が原因となって V_{D-D} にポテンシャル井戸ができることがわかる。この井戸は非常に浅く、底の部分は平らで広がっている。

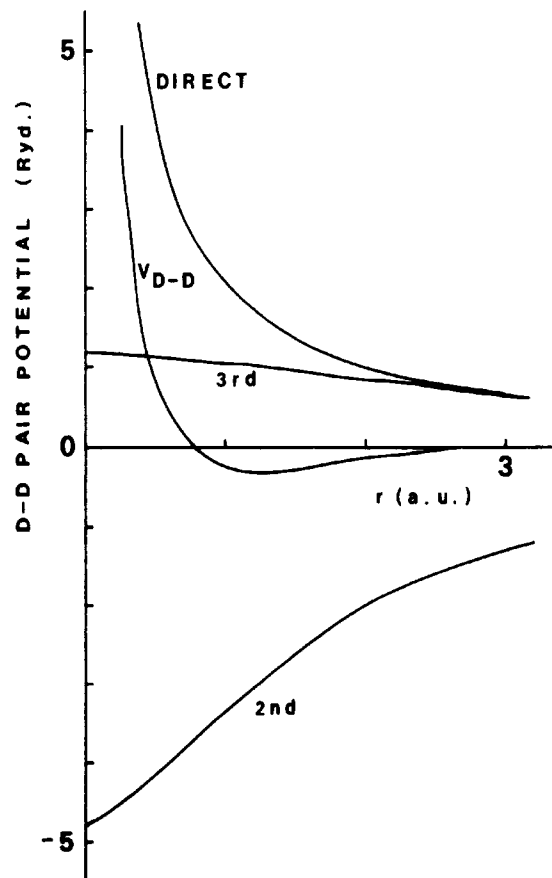


Fig. 3.4 D-D pair potential

2nd and 3rd terms are the contributions from each term in eq.(3.4)

3.3 D-Pd ペアポテンシャル

Pettifor [3.6, 3.7] は 4d 遷移金属の擬ポテンシャルを d 電子が母体イオンや伝導電子と共に動くと仮定して求めた。したがって、遮蔽された擬ポテンシャルは

$$V_{scr}(r) = \frac{1}{2} \exp(-q_{TF}r) V_{RMT}(r) \quad \text{for } r < r_c \quad (3.11)$$

のように書ける。ここで、 q_{TF} は Thomas-Fermi の遮蔽定数を表す。また、 V_{RMT} はマフィンティンポテンシャルを示し、 r_c はそのコアパラメーターを示し、Pd に対しては $r_c = 1.79a.u.$ [3.6, 3.7] である。これを用いると D-Pd 間の擬ポテンシャルは

$$V_{D-Pd}(r) = V_{dir}(r) + \int d\mathbf{r}' \Delta n(r') V_{scr}(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) \quad (3.12)$$

のように書ける。ここで、右辺第 2 項は母体 Pd イオンと重水素イオンによって誘起された電子との間の相互作用を示す。また、第 1 項は母体 Pd イオンと重水素イオン間の直接的な相互作用を示し、次の 2 つの式によって定義される。(B.3 参照)

$$\begin{aligned} V_{dir}(r) &= \frac{2Z}{r} \exp(-q_{TF}r) \\ &- \frac{C}{r} \exp(-q_{TF}r) \{q_{TF}r \cosh(q_{TF}r) - \sinh(q_{TF}r)\} \quad \text{for } r < r_c \\ V_{dir}(r) &= \frac{2Z}{r} \exp(-q_{TF}r) \\ &- \frac{C}{r} \exp(-q_{TF}r) \{q_{TF}r_c \cosh(q_{TF}r_c) - \sinh(q_{TF}r_c)\} \quad \text{for } r > r_c \end{aligned} \quad (3.13)$$

両式の第 1 項は Pd の 4d 軌道から全ての電子が 5s にしみ出してしまった状態での D-Pd 間の相互作用であり、 $Z=10$ である。また、第 2 項は 5s に N_s 個しみ出すように補正する役目を荷い、定数 C は $\lim_{r \rightarrow \infty} V_{dir}(r) = 2N_s \exp(-q_{TF}r)/r$ が成り立つように定められる。式 (3.12) は式 (3.10) と同様、変数 $x = |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|$ を用いるとさらに

$$V_{D-Pd}(r) = V_{dir}(r) + \frac{1}{r} \exp(q_{TF}r_c) \int dr' r' \Delta n(r') \int_{|r-r'|}^{r+r'} dx x \exp(-q_{TF}x) V_{RMT}(x) \theta(x - r_c) \quad (3.14)$$

と書ける。ここで θ は通常のステップ関数であり、Pettiforのマフィンティンポテンシャルは母体イオンのWigner半径 R_{WS} を用いて

$$V_{RMT}(r) = \begin{cases} -2Z/r & \text{for } r < R_{WS} \\ -2Z/R_{WS} & \text{for } r > R_{WS} \end{cases} \quad (3.15)$$

のように定義される。式(3.14)を用いて求めたD-Pd間のペアポテンシャルをFig.3.5に示す。なお、パラメーター $q_{TF} = 0.895$ はPdをジェリウムとして取り扱った際の電子のWigner半径 $r_s = 3.05a.u.$ を用いて以下のように決定された。

$$q_{TF} = (4\pi k_F/\pi)^{1/2}, k_F = (3\pi^2 n_0)^{1/3}, n_0 = (4\pi r_s^3/3)^{-1}$$

$$n_0 = 8.41 \times 10^{-3} a.u., k_F = 6.29 \times 10^{-1} a.u.$$

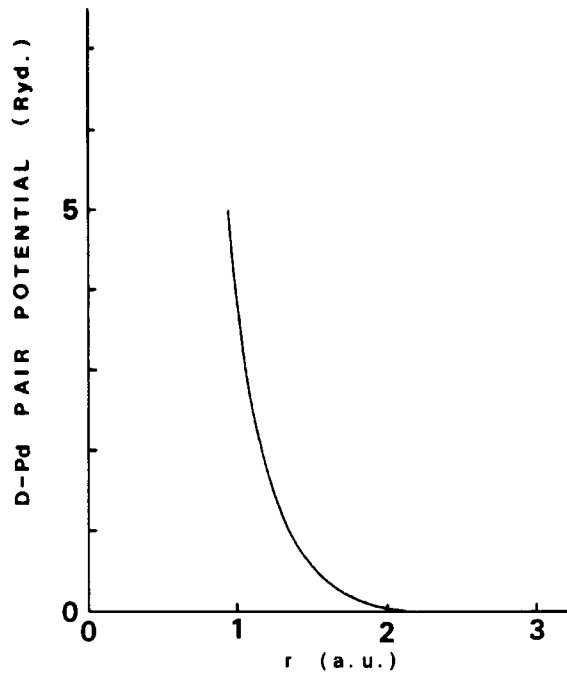


Fig. 3.5 D-Pd pair potential

3.4 Pd中の重水素の存在状態

3.1節で概要を述べたように、本研究ではfcc Pd格子中の空格子点から最近接のO siteに重水素を含む系を想定し、そこにもう1つの重水素を置いて安定となる核間距離を求めた。その際、後から置かれた方の重水素が感じるポテンシャルエネルギー場はペアポテンシャルを用いて

$$\phi(\mathbf{r}) = V_{D-D}(|\mathbf{r} - \mathbf{r}_{oc}|) + \sum_n 'V_{D-Pd}(|\mathbf{r} - \mathbf{r}_n|) \quad (3.16)$$

のように書ける。ここで、 \mathbf{r}_{oc} 及び \mathbf{r}_n はそれぞれ、O site 及び n 番目の格子点を示す。また、格子和にプライムが付いているのは空格子点を和から除くことを意味している。この計算においては、式(3.14)における遮蔽因子 $\exp(-q_{TF}r)$ のために第8近接程度まで格子和を取ると収束が見られた。x軸に沿った計算結果をFig.3.6に、また、x-y平面上での計算結果をFig.3.7に示す。これらを見ると、浅い井戸の存在が見て取れる。この井戸は、3.3節で述べたような V_{D-D} の極小点が原因となってできたものであると言える。もしもこの井戸の底に重水素が捕獲されれば、もともとO siteに存在した重水素との距離が0.66Åとなる。これはすなわち、Pd中の重水素の核間距離が通常の D_2 分子の核間距離0.74Åを下回ることを意味する点で興味深い。

ポテンシャルエネルギー場の中での重水素の量子力学的な振る舞いは

$$\left\{ -\frac{1}{M} \nabla^2 + \phi(\mathbf{r}) \right\} \Psi = E\Psi(\mathbf{r}) \quad (3.17)$$

のような、*Schrödinger* 方程式を解くことによって調べられる。ここで、原子単位系を用いるため、運動エネルギーの項を重水素の質量と電子の質量の比 M で割ってある。この式を3次元的に解く方法としては数値緩和法 (numerical relaxation method) を用いた。この方法を最初に開発したのはKimballとShortley [3.10] であり、後に本研究に近い分野で

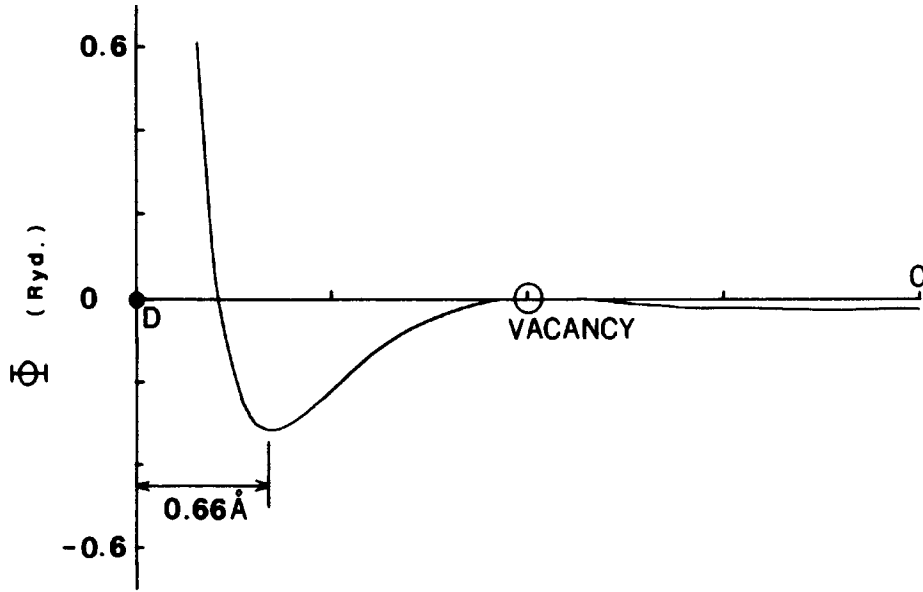


Fig. 3.6 Potential energy field experienced by the embedded deuterium atom. The plot is taken along the x axis.

も Puska と Nieminen [3.11] が使用している。この方法において基底状態の解は次の2つの式を交互に繰り返して使えば得られる。

$$\Psi_{ijk}^{n+1} = \frac{f_{ijk}}{6 + Md^2(\Phi_{ijk} - E^n)} \quad (3.18)$$

$$E^n = -\frac{1}{Md^2} \frac{\sum_{ijk} \Psi_{ijk}^n \{f_{ijk} - (6 + Md^2\Phi_{ijk})\Psi_{ijk}^n\}}{\sum_{ijk} (\Psi_{ijk}^n)^2} \quad (3.19)$$

ここで、下付きの添え字は3次元空間中で離散的に取った計算点を示し、上付きの添え字は繰り返しの回数を示す。 d は離散点の間隔を示す。本研究の場合は3方向とも等間隔に離散点を取ったので、 d は方向によらず一定である。また、 f_{ijk} は次式によって定義される。 $f_{ijk} = \Psi_{i+1,j,k}^n + \Psi_{i-1,j,k}^n + \Psi_{i,j+1,k}^n + \Psi_{i,j-1,k}^n + \Psi_{i,j,k+1}^n + \Psi_{i,j,k-1}^n$

このような過程を経て $E=0.011\text{Ryd.}$ で重水素が井戸に捕獲された数値解が得られた。この捕獲エネルギーの原点は井戸の底である。波動関数はO siteに最初からあった重水素を含むx-y平面上においてFig.3.8に示すような形をしている。このような解が存在する

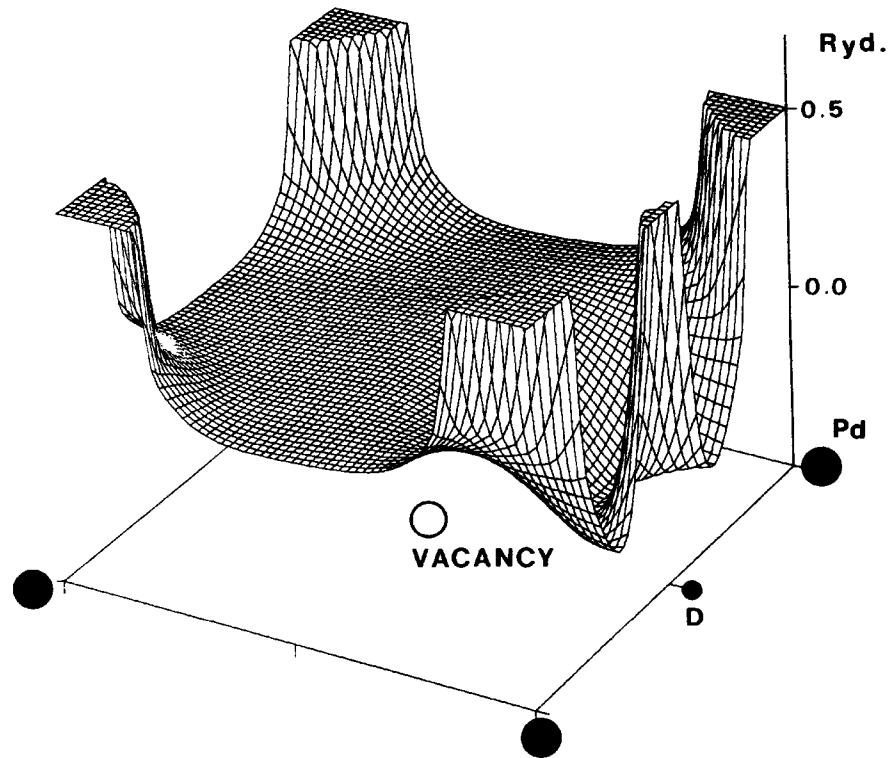


Fig. 3.7 Potential energy field experienced by the embedded deuterium atom. The plot is taken for the x-y plane.

ことは重水素の核間距離が 0.66\AA になりうることを示唆している。

3.5 結論

Pd中の重水素の周りに誘起された遮蔽電子雲は重水素間の反発を減少させ、このことが原因となって V_{D-D} に極小点ができることがわかった。そしてここに捕獲される重水素の波動関数が求まった。これから判断して、この時の重水素の核間距離は 0.66\AA であると推定できる。この値は D_2 分子の核間距離 0.74\AA よりも小さい。

同様の計算は他のグループも行っている。たとえば、Sun と Tomanec [3.12] は核間距

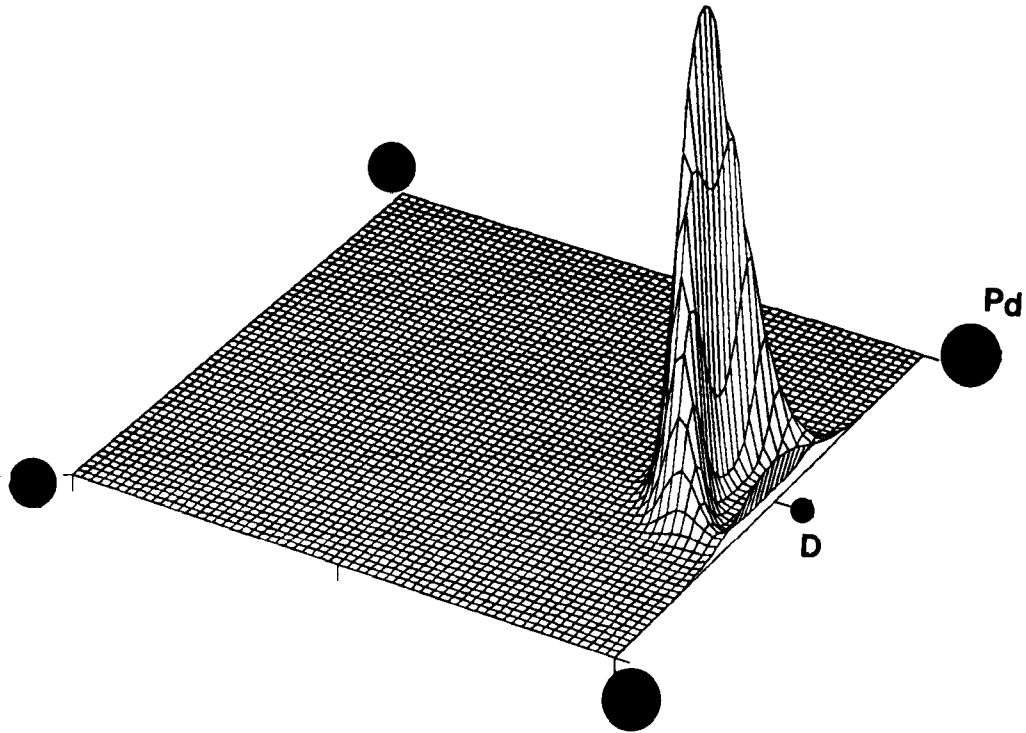


Fig. 3.8 Wave function of a trapped deuterium atom in the potential well.

離の関数として PdH_2 の凝集エネルギーを計算し、Pd 中における H-H 間の距離は 0.94\AA であると推定している。また、Wang ら [3.13] は第 1 原理擬ポテンシャル方によって [100] 方向に対してエネルギー計算を行い H-H 間の距離は 1.06\AA ($2.0a.u.$) であると推定している。また、Wei と Zunger [3.14] は Pd 中の水素分子の安定性について研究し [001] 方向の H-H 間の距離は 0.95\AA であると推定している。彼らの結果と本研究の違いは、水素間の相互作用の取り扱いによると考えられる。本研究においては Pd 中の重水素を取り扱っている。また、空格子点を含む Pd 格子を取り扱っている。これに対し、上述のグループ [3.12, 3.13, 3.14] は完全格子中の水素分子を取り扱っている。このことが結果の違いに反映していると考えられる。しかし、本研究での格子欠陥の取り扱いも格子緩和を考慮していない点では不十分であり、彼らとの違いの重要性について、より正確な議論をするためにはさらに

洗練された方法を用いる必要がある。

References

- [3.1] M.Fleishman, S.Pons and M.J.Hawkins,
"Electrochemically Induced Nuclear Fusion of Deuterium",
J.Electroanal.Chem.**261**(1989)301
- [3.2] S.E.Jones, E.P.Palmer, J.B.Czirr, D.L.Decker, G.L.Jensen, J.M.Thorne, S.F.Taylor
and J.Rafelski, "Observation of Cold Nuclear Fusion in Condensed Matter",
Nature,**338**(1989)737
- [3.3] W.Kohn and L.J.Sham,"Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation
Effects", Phys.Rev.A**140**(1965)113
- [3.4] M.Manninen, R.Nieminen, P.Hautojarvi and J.Arponen,
"Electrons and Positrons in Metal Vacancy", Phys.Rev.B**12**(1975)4012
- [3.5] K.Tsuchiya, M.K.Kunio, K.Ohashi, Y.H.Ohashi and M.Fukuchi,
"Dynamics of an Impurity Hydrogen in Magnesium", J.Phys.Soc.Jpn.**54**(1985)2588
- [3.6] D.G.Pettifor, "Theory of Energy and Related Properties of 4d Transition Metals I",
J.Phys.F**7**(1977)613
- [3.7] D.G.Pettifor, "Theory of Energy and Related Properties of 4d Transition Metals II",
J.Phys.F**7**(1977)1009
- [3.8] W.A.Harrison, *Electronic Structure and the Properties of Solids* (W.H.Freeman),1980
- [3.9] (a) J.K.Nørskov, "Electron Structure of Single and Interacting Hydrogen Impurities in
Free-Electron-Like Metals" Phys.Rev.B**20**(1979)446

- (b) K.W.Jacobsen, J.K.Nørskov, and M.J.Puska, "Interatomic Interactions in Effective-Medium Theory", *Phys.Rev.B***35**(1987)7423
- (c) J.K.Nørskov, "Effective Medium Potentials for Molecule-Surface Interactions: H_2 on *Cu* and *Ni* Surface" *J.Chem.Phys.***90**(1989)7461
- [3.10] G.E.Kimball and G.H.Shortley, "The Numerical Solution of *Schrödinger* Equation", *Phys.Rev.***45**(1934)815
- [3.11] M.J.Puska and R.M.Nieminen, "Theory of Hydrogen and Helium Impurity in Metals", *Phys.Rev.B***29**(1984)5382
- [3.12] Z.Sun and D.Tomanek, "Cold Fusion: How Close Can Deuterium atom Come Inside Palladium ?" *Phys.Rev.Lett.***63**(1989)53
- [3.13] X.W.Wang, S.G.Louie and M.L.Choen, "Hydrogen Interactions in PdH_n ($1 \leq n \leq 4$)", *Phys.Rev.B***40**(1989)5822
- [3.14] S.Weil and A.Zunger, "Stability of Atomic and Diatomic Hydrogen in fcc Palladium", *Solid State Commun.***73**(1990)327

第4章

固体内核反応の可能性

A Possible Mechanism for Nuclear Reactions in Solids

Abstract

One of the characteristics of boson to clump deuterons in palladium, which is caused by an attractive force, supplies kinetic energy to deuterons moving toward the center of the cluster. On the other hand, repulsive forces between deuterons in the cluster reduce the tendency to clump. The deuteron with kinetic energy determined from these two forces may penetrate the barrier by a tunneling effect at the center of the cluster. In this research, the transmission coefficient and power density generated from cold nuclear fusion are calculated as functions of the number of deuterons included in the cluster. When a non-linear screened deuteron-deuteron pair potential is used as a repulsion, power density for clusters that include 24 deuterons are 10.8 W/cm^3 , which is in line with the experimental results by Fleischmann et al.

4.1 はじめに

1989年、Fleishmann ら [4.1] は Pd 中での低温核融合を示唆する実験結果を発表した。また、同年、Jones ら [4.2] も同様の報告をした。これに対し前章で示した [4.3] では1991年重水素イオンの周りの電子遮蔽が重要であることを指摘し、非線形遮蔽効果を考慮に

入れて重水素間 (d-d) のペアポテンシャルを求めた。一方 Bush と Eagleton [4.4] は別の考えからこの問題を取り扱った。これはボゾンのクラスターに関するのシンメトリー力に基づくものである。彼らはこれを用いてトンネル効果の透過確率及びクラスターの中心部分での d-d 核反応によって放出される出力密度を求めた。彼らの理論によれば引力的なシンメトリー力がクラスターの中心部分へ向かって動いている重水素イオンに運動エネルギーを供給し、これによって Coulomb 障壁をトンネル効果で通り抜ける確率が上昇する。本研究においてはクラスター中の重水素に対して 2 つの力が及ぶと仮定した。その一つが、重水素の集まる傾向を増加させる引力的なシンメトリー力であり、もう一つが、d-d 反発力である。すなわち、Bush の理論に d-d 反発力を取り入れた。その際、重水素の周りの電子遮蔽が d-d 反発力を緩和していることも考慮に入れた。ここで、遮蔽効果を導入するに当たっては線型遮蔽すなわち Thomas-Fermi のポテンシャル及び非線型遮蔽ポテンシャル [4.3] が透過確率や出力密度の計算に用いられた。

Bush のシンメトリー力の概念は Feynmann [4.5] の次の言葉に由来する。”すでに N 個のボゾンが存在する時、もう 1 個のボゾンを得る確率は、存在しなかった時の N+1 倍となる。既に有る粒子の存在がもう一つの粒子を得る確率を大きくする。”この力については 4.2 で説明する。透過確率および出力密度の計算は 4.3 で説明する。また、結果及び考察は 4.4 で述べる。

4.2 運動エネルギー

Bush [4.4] の論文にもあるように金属中の重水素イオンは 2 個の Fermi 粒子から成り、Bose 粒子とみなすことができるので集合する傾向を持つ。これは Bush によればクラス

ターの体積に比例した引力に由来する。この力のことを Bush はシンメトリー力と称し

$$F_s(R_N) = -\Omega R_N^3 \quad (4.1)$$

のように表した。ここで、 Ω は結合定数である。また、 R_N は球状のクラスタの半径であり、

$$\frac{4\pi}{3} R_N^3 = N \frac{4\pi}{3} r_0^3 \quad (4.2)$$

によって決定される。ここで、 r_0 は縮退半径であり、クラスタ内で1個の Bose 粒子が占める体積である。すなわち、 N 個の Bose 粒子が集まって半径 R_N の球を作ると考える。このシンメトリー力が距離 r_0 を隔て、正電荷を帯びた2個の Bose 粒子間の Coulomb 反発力とつり合うと考えると

$$\Omega R_2^3 = - \left[\frac{d}{dr} V(r) \right]_{r=r_0} \quad (4.3)$$

が成り立つ。ここで、 R_2 は2個の Bose 粒子からなるクラスタの半径である。また、 $V(r)$ は距離 r を隔てて働く斥力ポテンシャルである。縮退半径 r_0 は分子体積から決定されるが、重水素の場合 $r_0 = 0.23\text{\AA}$ であることが、Bush [4.4] によって報告されている。

もしも何らかの力によって重水素がそのクラスタの表面付近から中心に向かっていくとしたとき、その力を f とすれば、重水素は中心まで動く間に

$$E_k = \int_{R_N}^0 f(R) dR \quad (4.4)$$

で示される運動エネルギーを得ることになる。この力の中には当然反発力も含まれるべきであるが、Bush と Eagleton [4.4] は反発力を無視して計算を行った。すなわち引力的なシンメトリー力のみを考えて

$$f(R) = F_s(R) \quad (4.5)$$

とし、積分を行って

$$E_k = \frac{1}{4}\Omega R_N^4 \quad (4.6)$$

を得た。

本研究においては反発力を無視しないで計算を行った。これは、荷電粒子のクラスターの中での現象であるので、当然のことである。反発力の効果の導入方法について次に述べる。クラスターの中心に向かって運動する重水素の中心からの距離が R である時、運動している重水素に対する他の重水素からの効果は

$$V_{total}(R) = \int_{R' < R_N} \rho(\mathbf{R}') V(|\mathbf{R} - \mathbf{R}'|) d\mathbf{R}' \quad (4.7)$$

のように書ける。ここで、 ρ は重水素の数密度であり、 V は $d-d$ 間の斥力ポテンシャルである。このポテンシャルの微分が反発力となるはずなので、この項が追加されて、式(4.5)は

$$f(R) = F_s(R) - \frac{d}{dR} V_{total}(R) \quad (4.8)$$

と成る。式(4.8)を式(4.4)に代入すると

$$E_k = \frac{1}{4}\Omega R_N^4 - V_{total}(0) + V_{total}(R_N) \quad (4.9)$$

を得る。ここで右辺第2項及び3項は反発力を考慮したことによる式(4.6)に対する補正であると言える。なお、この計算において式(4.7)中の重水素の数密度は $\rho(\mathbf{R}) = \rho_0 = (4\pi r_0^3/3)^{-1}$ と仮定した。

4.3 透過係数及び出力密度

質量 m の重水素が運動エネルギー E_k で斥力ポテンシャル $V(r_1)$ の障壁を透過するときトンネル点 r_1 は

$$E_k = V(r_1) \quad (4.10)$$

の解から求まる。(C.1 参照) その際の透過係数 T は Wentzel-Kramers-Brillouin (WKB) 近似 [4.6] によれば

$$T = \exp(-2G) \quad (4.11)$$

$$G = \frac{\sqrt{2m}}{\hbar} \int_{r_n}^{r_1} [V(r) - E_k]^{1/2} dr \quad (4.12)$$

のように書ける。ここで核力の及ぶ範囲 r_n は 10^{-5}\AA 程度であることが知られている。重水素が障壁を透過した後は He^4 が生成されると考える。この時の N 個の重水素のクラスターから放出されるエネルギーは

$$P_1 = \nu \frac{N(N-1)}{2} T E_1 \quad (4.13)$$

によって表される。ここで ν は周波数因子、 E_1 はこの核反応によって放出されるエネルギーである。これらの値は Bush の論文 [4.4] 中では $E_1 = 38.4 \times 10^{-13} \text{J}$ 及び $\nu = 10^{14} \text{s}^{-1}$ とされている。この ν はボゾンプラズマ振動数である。また、 $N(N-1)/2$ は N 個の重水素からなるクラスターの中から 2 個の重水素を選ぶ組み合わせである。1 つの Pd イオン当たり n 個の重水素を含んだ Pd 格子全体の体積を V_{Pd} 、また Pd イオン 1 個当たりの占める体積を V_a とすると Pd イオンの数 N_{Pd} は $N_{Pd} = V_{Pd}/V_a$ で与えられる。ここで Pd は格子定数 $a = 3.89\text{\AA}$ の fcc 構造を取るので Pd イオン 1 個当たりの占める体積は $V_a = a^3/4$ から求まる。また N 個の重水素からなるクラスターの数 N_c は $N_c = nN_{Pd}/N$ で与えられる。したがって出力密度は次式のような形に書ける。

$$p = \frac{N_c P_1}{V_{Pd}} = \frac{\nu n(N-1) T E_1}{2V_a} \quad (4.14)$$

ここで n としては Bush [4.4] にあわせて、本研究でも 1.2 を用いた。

4.4 結果及び考察

本研究では式(4.9)、(4.10)及び(4.11)に直接的な Coulomb ポテンシャル及び2種類の遮蔽ポテンシャルを適用して透過係数と出力密度の計算を試みた。遮蔽ポテンシャルは r が小さいときは Coulomb ポテンシャルとほとんど同じ形をしているので核力領域ではどのポテンシャルもほとんど同じ結果を与えるが、 N -重水素クラスターの半径 R_N は核力領域よりもだいぶ大きいのでこの場合遮蔽ポテンシャルは Coulomb ポテンシャルとは異なった結果を与える。

4.4.1 直接的な Coulomb ポテンシャル

式(4.3)及び(4.7)の斥力ポテンシャルとしてに直接的な Coulomb ポテンシャル $V_c(r) = e^2/r$ を用いると結合定数は $\Omega = e^2/2r_0^5$ となり、領域 $R_N > R$ におけるポテンシャルは

$$V_{total}(R) = 2\pi e^2 \rho_0 \left(R_N^2 - \frac{R^2}{3} \right) \quad (4.15)$$

のように書ける。(C.2参照)また、式(4.9)を用いると運動エネルギーは

$$E_k = \frac{e^2}{8r_0} N^{2/3} (N^{2/3} - 4) \quad (4.16)$$

のように計算できる。ここで右辺の括弧内第2項が本研究において導かれた補正に相当する。これを見ると E_k は $N < 8$ で負になることがわかる。すなわち N が小さい時はこの補正が無視できないことがわかる。 E_k 及び r_1 の計算結果は他の方法によるものと一緒に Fig.4.1 及び Fig.4.2 に示されている。

4.4.2 Thomas-Fermi 型 遮蔽ポテンシャル

次によく知られた Thomas-Fermi の遮蔽ポテンシャルを用いる。このポテンシャルは遮蔽定数 k_{TF} を用いて

$$V_{TF}(r) = \frac{e^2}{r} \exp(-k_{TF}r) \quad (4.17)$$

のように定義される。これを式 (4.3) の斥力ポテンシャルとして使用すると

$$\Omega = \frac{(k_{TF}r_0 + 1)e^2}{2r_0^5} \exp(-k_{TF}r_0) \quad (4.18)$$

$$V_{total}(R) = \frac{4\pi e^2 \rho_0}{k_{TF}^2 R} \left[R - \left(R_N + \frac{1}{k_{TF}} \right) \exp(-k_{TF}R_N) \sinh(k_{TF}R) \right] \quad (4.19)$$

$$E_k = \frac{(k_{TF}r_0 + 1)e^2}{8r_0} \exp(-k_{TF}r_0) N^{4/3} - \frac{3e^2}{k_{TF}r_0^3} \left(r_0 N^{1/3} + \frac{1}{k_{TF}} \right) \exp(-k_{TF}r_0 N^{1/3}) \left[\frac{\sinh(k_{TF}r_0 N^{1/3})}{k_{TF}r_0 N^{1/3}} - 1 \right] \quad (4.20)$$

を得る。(C.2 参照) また、式 (4.17) 及び式 (4.20) を式 (4.10) に代入すると数値的にトンネル点 r_1 が求まる。ところで、遮蔽定数 k_{TF} の値は

$$k_{TF} = (4k_F/\pi a_0)^{1/2} \quad (4.21)$$

から求まる。ここで、 a_0 は Bohr 半径である。また、 k_F は Fermi 波数であり、Pd($4d^{10}5s^0$) が固体になった際の自由電子的な s バンドの占有数 N_s 及び Pd イオン 1 個当たりが占める体積 V_a を用いて

$$k_F = (3\pi^2 N_s/V_a)^{1/3} \quad (4.22)$$

により計算できる。

N_s の値としては Pettifor [4.7, 4.8] と同じ 0.84 を使用した。このようにして Fermi 波数及び遮蔽定数を計算すると $k_F=0.629\text{a.u.}(=1.19\text{\AA}^{-1})$ 及び $k_{TF}=0.895\text{a.u.}(=1.67\text{\AA}^{-1})$ を得る。ここではこの値を使用した。 E_k の計算結果は他の方法によるものと一緒に Fig.4.1 に示し

Table 4.1 Transmission Coefficient T and Power Density p as a function of N with the Thomas-Fermi screening

N	T	p (W/cm^3)
8	1.1×10^{-108}	1.2×10^{-81}
10	5.2×10^{-78}	7.3×10^{-52}
12	3.8×10^{-63}	6.5×10^{-37}
14	8.0×10^{-54}	1.6×10^{-27}
16	2.7×10^{-47}	6.4×10^{-21}
18	2.1×10^{-42}	5.5×10^{-16}
20	1.3×10^{-38}	3.9×10^{-12}
22	1.5×10^{-35}	5.0×10^{-9}
24	5.1×10^{-33}	1.9×10^{-6}

た。これを見ると E_k は $N < 7$ において負となっていることがわかる。また、 r_1 の計算結果をやはり他の方法による結果と一緒に Fig.4.2 に示す。透過係数 T 及び出力密度 p に対する計算結果は Table 4.1 に示されている。この表を見ると p は N が大きくなっても依然として非常に小さい値であることがわかる。

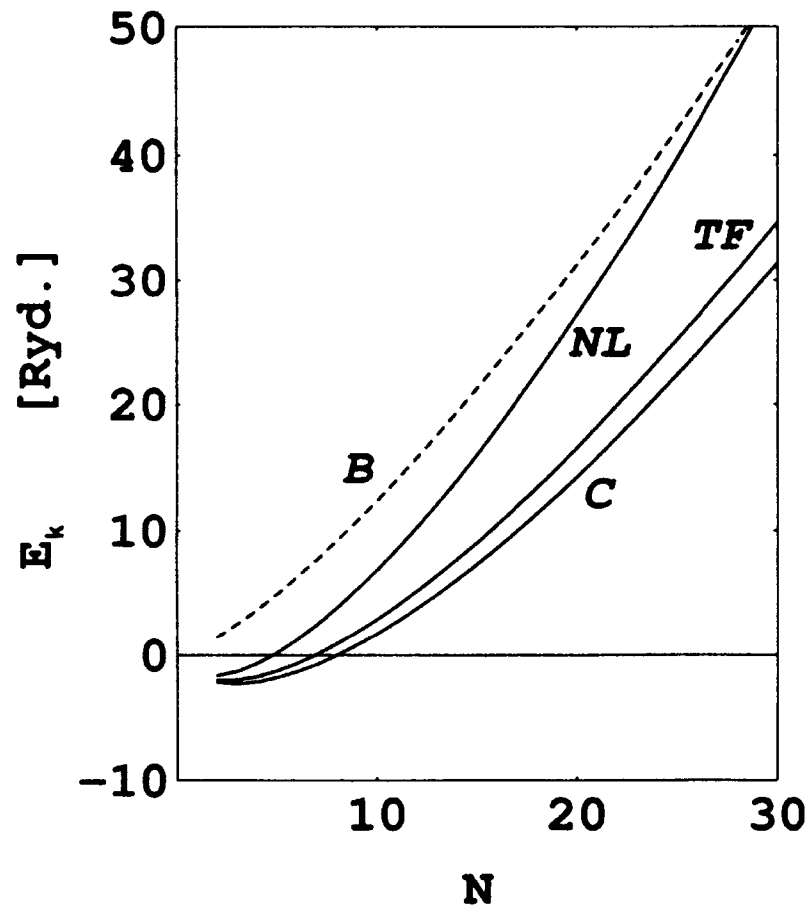


Fig. 4.1 Kinetic energy E_k as a function of N . Solid lines are the results by applying Coulomb (C), Thomas-Fermi (TF) and nonlinear screening (NL) potentials to eq.(4.6). Dashed line is the result with Bush's (B) eq.(4.9), which has no repulsive term.

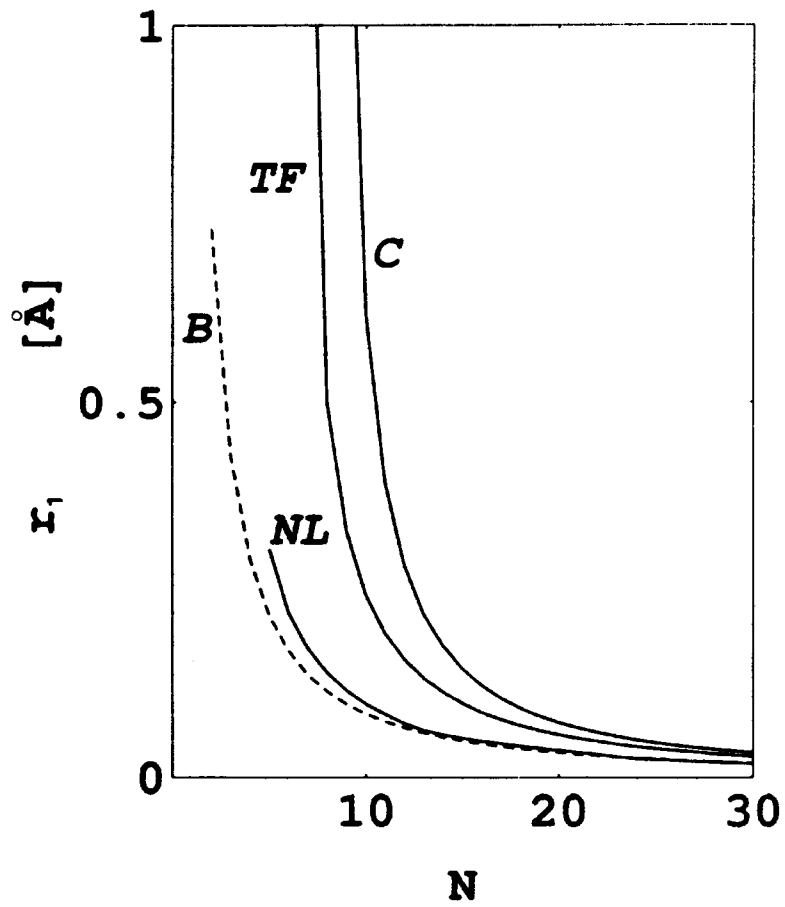


Fig. 4.2 Tunneling point r_1 as a function of N . Solid lines are results by applying Coulomb (C), Thomas-Fermi screening (TF) and nonlinear screening (NL) potentials to eq.(4.9). Dashed line is the result with Bush's (B) eq.(4.6), which has no repulsive terms.

4.4.3 非線型遮蔽を考慮した d-d ペアポテンシャル

本研究においては Hohenberg-Kohn-Sham [4.9] 及び Kohn-Sham [4.10] の密度汎関数法に基づき、不純物重水素の周りに誘起された電子の数密度 Δn 及び有効ポテンシャル V_{eff} を計算した。この理論中 V_{eff} は次のように2つの項の和で表される。

$$V_{eff} = \phi_s(r) + \phi_{xc}(r) \quad (4.23)$$

ここで、 ϕ_s は静電ポテンシャルであり、 ϕ_{xc} は交換相関ポテンシャルである。この静電ポテンシャルはさらに次の2項からなる。

$$\phi_s(r) = -\frac{e^2}{r} + v_s(r) \quad (4.24)$$

ここで第1項は直接的な Coulomb ポテンシャルであり、第2項の v_s は誘起された電子による遮蔽効果による補正項である。

前章で示した [4.3] の中ではこれらの非線型遮蔽を考慮に入れて d-d ペアポテンシャル V_{dd} を計算した。これは次式によって定義される。

$$V_{dd}(r) = \frac{e^2}{r} - 2v_s(r) + \int d\mathbf{r}' \Delta n(r') [v_s(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) + 2\phi_{xc}(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) + 2K(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|)] \quad (4.25)$$

ここで、右辺第1項は直接的な Coulomb ポテンシャル V_c 、第2項は1つの重水素イオンと誘起された電子との相互作用、第3項は1つの重水素に所属する電子ともう1つの重水素に所属する電子間の相互作用を示す。また、関数 K は

$$K(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) = (3\pi^2)^{2/3} \{ [n_0 + \Delta n(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|)]^{2/3} - n_0^{2/3} \} \quad (4.26)$$

のように定義される。ここで、平均電子密度は $n_0 = N_s/V_a$ によって定義される。この関数を用いると位置 \mathbf{r}_a 及び \mathbf{r}_b に重水素を置いたことによる運動エネルギーの変化は

$$\Delta E_{kin}(\mathbf{r}_a, \mathbf{r}_b) = 2 \int d\mathbf{r} K(\mathbf{r} - \mathbf{r}_a) \Delta n(\mathbf{r} - \mathbf{r}_b) \quad (4.27)$$

のように書ける。ここで計算した Δn 、 V_{eff} 及び V_{dd} をそれぞれ Fig.4.3, 4.4 及び 4.5 に示す。

ここでは非線型遮蔽効果を考慮して求めた V_{d-d} を斥力ポテンシャルとして用い、式 (4.9)、(4.10) 及び (4.11) によって E_k 、 r_1 及び T を計算した。運動エネルギー E_k は他の方法で計算したものと一緒に Fig.4.1 に示されている。これを見ると $N > 4$ の時値が正になっていることがわかる。トンネル点 r_1 も他の方法によって計算したものと一緒に Fig.4.2 に示されている。また、透過係数 T 及び出力密度 p は Table 4.2 に示されている。これを見ると p は $N > 21$ 程度で十分に大きくなることがわかる。式 (4.16) 及び (4.20) を見ると式 (4.9) に付いた付加項 $-V_{total}(0) + V_{total}(R_N)$ が E_k を小さくさせていることがわかる。この効果は V_C や V_{TF} を斥力ポテンシャルとした際は大きい、 V_{dd} を用いた際は小さい。これは Fig.4.5 からわかるように V_{dd} が負の値を持つ領域が存在することによる。前章で示した仕事でも述べた通り、式 (4.25) の右辺第2項が V_{dd} に井戸ができる原因となっている。この井戸の底の部分が負の領域に当たる。

Table 4.2 Transmission Coefficient T and Power Density p as a function of N with the Nonlinear Screened d-d Pair Potential

N	T	p (W/cm^3)
8	8.2×10^{-60}	9.0×10^{-34}
10	1.5×10^{-50}	2.1×10^{-24}
12	6.1×10^{-44}	1.0×10^{-17}
14	1.2×10^{-39}	2.4×10^{-13}
16	3.0×10^{-36}	7.0×10^{-10}
18	3.0×10^{-33}	7.9×10^{-7}
20	1.6×10^{-30}	4.7×10^{-4}
21	2.6×10^{-29}	8.0×10^{-3}
22	3.6×10^{-28}	0.12
23	4.6×10^{-27}	1.6
24	3.0×10^{-26}	10.8

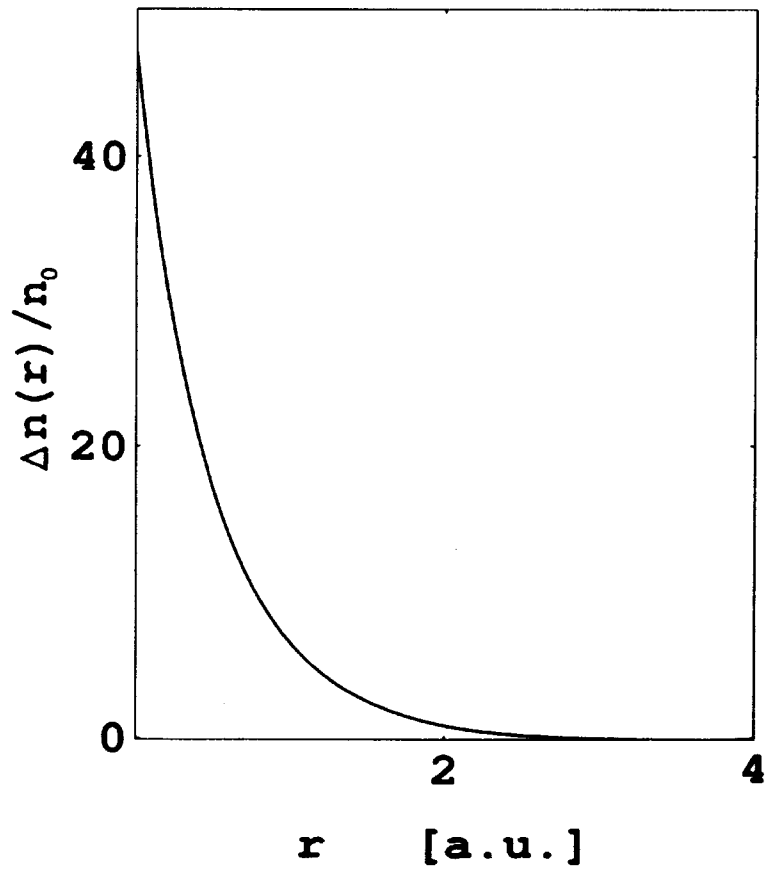


Fig. 4.3 Self-consistent induced electron density around a deuteron in palladium normalized by mean electron density.

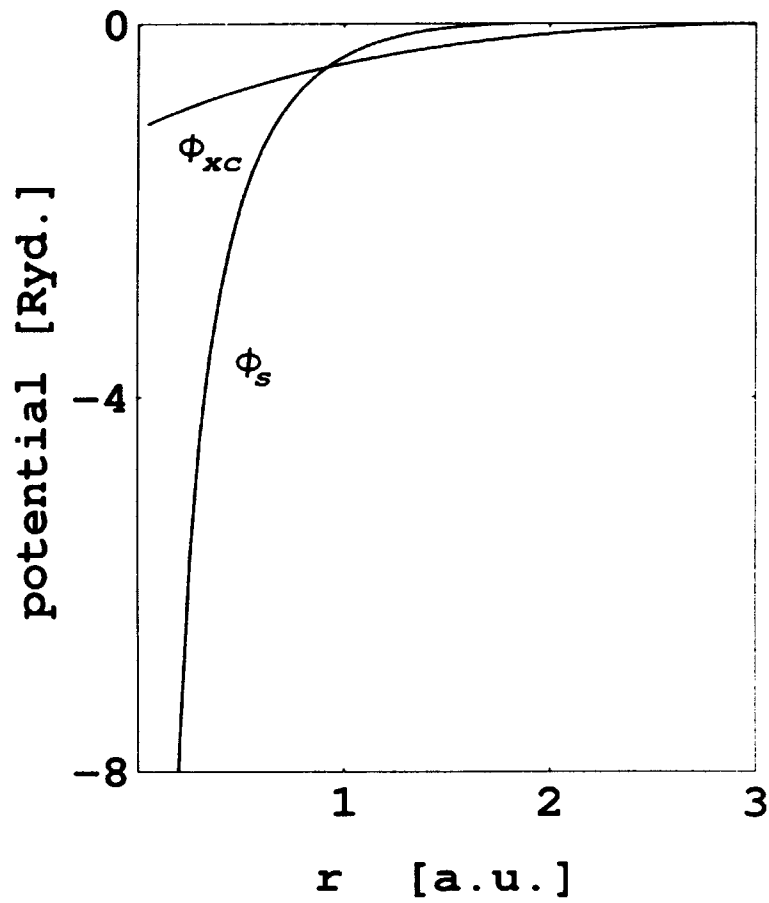


Fig. 4.4 Static and exchange-correlation parts of effective potential around a deuteron in palladium.

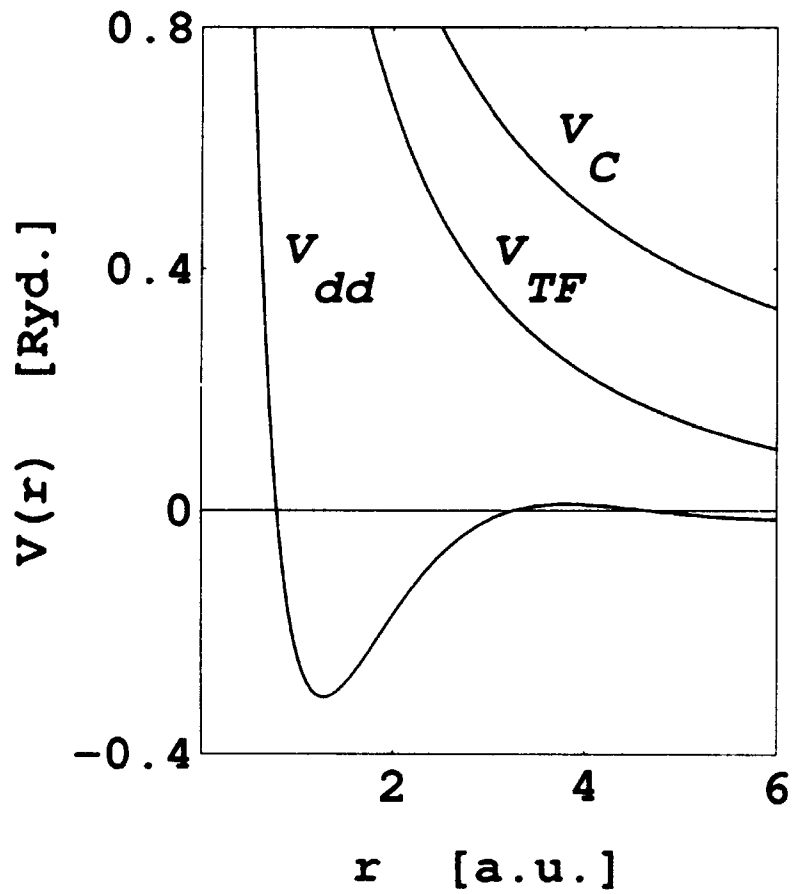


Fig. 4.5 Nonlinear screened d-d pair potential (V_{dd}), Thomas-Fermi screening potential (V_{TF}), and direct Coulomb potential (V_C).

4.5 結論

Bush と Eagleton [4.4] は Bose 粒子が集まる傾向を指摘し、シンメトリー力から供給される運動エネルギーの N 依存性に導いた。しかしこの中には荷電粒子が反発しあう効果が導入されていなかった。本研究においては Bush の式 (4.6) にこの効果を導入して式 (4.9) を導いた。そしていくつかの斥力ポテンシャルを用いて計算を試みた。重水素イオン間の斥力ポテンシャルとして、直接的な Coulomb ポテンシャルを用ると、 $N < 8$ で $E_k < 0$ となってしまう N が小さい時はトンネル効果が起こらないことがわかった。また、Thomas-Fermi の遮蔽型のポテンシャルを用いた時も $N < 7$ で $E_k < 0$ となってしまう、やはり N が小さいときはトンネル効果が起こらないことがわかった、そして、たとえ N が大きくなっても p はたいして大きくはならないこともわかった。これに対し、非線型遮蔽効果を考慮して計算を試みると $N > 4$ で $E_k > 0$ となり出力密度 p も $N > 21$ 程度になると測定可能な値となってくることがわかった。したがって、非線型遮蔽の効果を考慮して斥力ポテンシャルを導入すればこの問題を解決できることがわかった。

最後に非線型遮蔽を用いての計算結果を考察してみる。この場合 Table 4.2 にも示したように $N = 24$ の時 $p = 10.8W/cm^3$ となり Fleishmann ら [4.1] の実験結果とほぼ一致している。また、式 (4.2) を用いて $N = 24$ の場合の重水素クラスターの半径を計算してみると 0.66\AA であった。これを Pd イオン間の最短距離 $a/\sqrt{2}=2.75\text{\AA}$ と比較してみると fcc Pd 格子中の空格子点であれば十分その大きさのクラスターを収容できることがわかる。

References

[4.1] M.Fleishmann, S.Pons and M.J.Hawkins,

”Electrochemically Induced Nuclear Fusion of Deuterium”,

- J.Electroanal.Chem.**261**(1989)301
- [4.2] S.E.Jones, E.P.Palmer, J.B.Czirr, D.L.Decker, G.L.Jensen, J.M.Thorne, S.F.Taylor and J.Rafelski, "Observation of Cold Nuclear Fusion in Condensed Matter",
Nature,**338**(1989)737
- [4.3] K.Tsuchiya, Y.H.Ohashi, K.Ohashi and M.Fukuchi,
"Interaction Between Two Neighboring Deuterium Atoms in Palladium",
J.Less-Common Met.**172-174**(1991)1371
- [4.4] R.T.Bush and R.D.Eagleton, "A Hypothetical Model to Probe an Elusive Phenomenon",
J.Fusion Energy,**9**(1990)397
- [4.5] R.Feynmann, R.Leighton and M.Sans,
The Feynmann Lectures III (Addison-Wesley), 1963,p4
- [4.6] R.L.Liboff, *Quantum Mechanics* (Addison-Wesley), 1992,p259
- [4.7] D.G.Pettifor, "Theory of Energy and Related Properties of 4d Transition Metals I",
J.Phys.F**7**(1977)613
- [4.8] D.G.Pettifor, "Theory of Energy and Related Properties of 4d Transition Metals II",
J.Phys.F**7**(1977)1009
- [4.9] H.Hohenberg and W.Kohn, "Inhomogeneous Electron Gas",
Phys.Rev.B**136**(1964)864
- [4.10] W.Kohn and L.J.Sham,
"Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects"
Phys.Rev.A**140**(1965)1133

第5章

Pd中の格子欠陥内での重水素の凝縮性挙動

5.1 格子欠陥内における Bose 凝縮

Bose-Einstein Condensation in Defect Cluster

Abstract

Several studies have been performed on the possibility of Bose-Einstein condensation (BEC) caused by the trapped deuterons in the ion trap device. The defect clusters in solids are quite similar to this ion trap device because they can trap deuterons. In this work, the possibility of BEC caused by the trapped deuterons in the defect clusters in fcc Pd is studied. The equivalent linear two-body method based on the approximate reduction of many-body problems by variational principle was used for the calculation.

5.1.1 はじめに

電荷を持った Bose 粒子がイオントラップ [5.1](D.1 参照) 内に捕獲された系の多体 Hamiltonian は運動エネルギー、イオントラップが作る等方的な調和ポテンシャル及び粒子間に働く Coulomb ポテンシャルからなる。Y.E.Kim ら [5.2, 5.3] は equivalent linear two-body (ELTB) method をこの多体問題に適用して基底状態の波動関数を導出した。

本研究では Kim の理論を以下の二点において改良し固体内での Bose-Einstein 凝縮 (BEC) について考察した。まず第 1 に、固体内の格子欠陥を調和近似可能なイオントラッ

とみなし、ポテンシャルを球対称と仮定して調和振動数を計算した。これを用いると格子欠陥中に捕獲された N 個の重水素イオンに関する基底状態の波動関数が得られる。ここで取り扱う格子欠陥はいくつかの点欠陥が結合したものであるが、このような欠陥の問題は最近 Y.N.Osetsky ら [5.4] が取り扱っている。また、R.V.Mendes ら [5.5] は格子中の O サイト内での重水素イオンの量子衝突を取り扱っている。本研究における計算は固体中のイオントラップ内での現象を取り扱ったものであり、T サイト、O サイト、点欠陥、欠陥の結合体等を取り扱った。次に第 2 の改良点としてこのような現象において BEC が起きる場合の転移温度をよく知られた式から求めた。これを求めるためには Bose 粒子の数密度を求める必要があるが、これとしては基底状態の波動関数から算出した局所的な数密度を用いた。

5.1.2 固体内での現象に対する Kim の理論の適用

最初に Kim の理論の概要を説明する。彼らはイオントラップが作るポテンシャルを等方的な調和ポテンシャルとみなした。したがってこの系に N 個の荷電粒子が捕獲された場合の Hamiltonian は

$$\mathcal{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 + \frac{m\omega^2}{2} \sum_{i=1}^N \mathbf{r}_i^2 + \sum_{i<j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \quad (5.1)$$

のように書ける。ここで、 m は粒子の静止質量であり、 \mathbf{r}_i は i 番目のイオンの位置ベクトルである。彼らはこの系に変分原理に基づく ELTB 法を適用した。このような多体問題の基底状態は彼らの方法によれば、

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \approx \frac{\phi(\rho)}{\rho^{(3N-1)/2}} \quad (5.2)$$

のように書けるが、ここで ρ は

$$\rho = \left(\sum_{i=1}^N \mathbf{r}_i^2 \right)^{1/2} \quad (5.3)$$

のように書ける新たな変数である。(5.2) 式中の波動関数 ϕ は

$$h = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{d\rho^2} + \frac{\hbar^2}{2m} \frac{(3N-1)(3N-3)}{4\rho^2} + \frac{m\omega^2\rho^2}{2} + \frac{2N\Gamma\left(\frac{3N}{2}\right)}{3\sqrt{2\pi}\Gamma\left(\frac{3(N-1)}{2}\right)} \frac{e^2}{\rho} \quad (5.4)$$

$$h\phi(\rho) = E\phi(\rho) \quad (5.5)$$

を満たすことが導出できる。ここで、(5.4) 式中の第 3 項は (5.1) 式中の第 2 項に関係することは容易にわかる。また、(5.4) 式中の第 4 項は (5.1) 式中の第 3 項に関係しており、(5.4) 式中第 1 項及び第 2 項は (5.1) 式中の第 1 項に関係することも導出できる。(D.2 参照) 一般的にこのような方程式は無次元変数 $x = \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}\rho$ 及び $\varepsilon = 2E/\hbar\omega$ を用いると

$$\left(-\frac{d^2}{dx^2} + x^2 + \frac{p}{x^2} + \frac{q}{x} \right) \phi(x) = \varepsilon\phi(x) \quad (5.6)$$

のように簡単化される。ここで、 p 及び q は

$$p = \frac{(3N-1)(3N-3)}{4} \quad (5.7)$$

$$q = \alpha \sqrt{\frac{mc^2}{\hbar\omega}} \frac{4N\Gamma\left(\frac{3N}{2}\right)}{3\sqrt{2\pi}\Gamma\left(\frac{3(N-1)}{2}\right)} \quad (5.8)$$

のように定義される定数である。 α は微細構造因子である。

次に、Kim の理論の固体内の現象への応用について述べる。(5.1) 式及び (5.4) 式において調和項はイオントラップ装置 [5.1] 内において電磁的に誘起された引力ポテンシャルである。固体内の問題ではこの項は母体イオンと不純物イオンの間の斥力ポテンシャルから生じる。この時 Hamiltonian は

$$\mathcal{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 + \sum_{ij} \frac{Ze^2 \exp(-K|\mathbf{R}_j - \mathbf{r}_i|)}{|\mathbf{R}_j - \mathbf{r}_i|} + \sum_{i<j} \frac{e^2 \exp(-k|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|)}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \quad (5.9)$$

のように書ける。ここで、 \mathbf{R}_j は母体格子の Bravais 格子ベクトルであり、 Z は母体イオンの有効電荷である。直感的には (5.9) 式の第 2 項は結晶中の欠陥の中心付近においては近似的に調和項とみなせる。このことは次のように説明できる。(5.9) 式の第 2 項の i 成分は球面調和関数を用いて

$$\sum_j \frac{Ze^2 \exp(-K|\mathbf{R}_j - \mathbf{r}_i|)}{|\mathbf{R}_j - \mathbf{r}_i|} = \sum_{lm} A_{lm}(r_i) Y_{lm}(\theta, \phi) \quad (5.10)$$

のように展開できる。もしもこれが球対称に近ければ展開における支配的な項は $l = m = 0$ 成分であり

$$A_{00}(r_i) Y_{00}(\theta, \phi) = Ze^2 \frac{\sinh Kr_i}{Kr_i} \sum_j \frac{\exp(-KR_j)}{R_j} \quad (5.11)$$

のように計算できる。この式において $\sinh Kr/Kr$ はさらに

$$\frac{\sinh Kr}{Kr} = 1 + \frac{(Kr)^2}{6} + O\{(Kr)^4\} \quad (5.12)$$

のように展開できる。したがって ω を

$$\frac{Ze^2 K^2}{6} \sum_j \frac{\exp(-KR_j)}{R_j} \equiv \frac{1}{2} m \omega^2 \quad (5.13)$$

のように定義すれば (5.9) 式の第 2 項は Kr が小さい時 $constant + \frac{1}{2} m \omega^2 \sum_i \mathbf{r}_i^2$ と近似でき、(5.1) 式第 2 項と同じ形となる。このことは、(5.9) 式第 2 項が ρ 空間に変換されて (5.4) 式第 3 項と同じ形になることを意味している。一方、(5.9) 式第 3 項を ρ 空間に変換しても遮蔽因子 $\exp(-k|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|)$ があるために (5.4) 式第 4 項と同じ形にはならない。 ρ 空間においてこのような遮蔽の効果は関数 f_k によって表すことができ、(5.9) 式は次式のような x 空間の式に変換できる。

$$\left(-\frac{d^2}{dx^2} + x^2 + \frac{p}{x^2} + \frac{q}{x} f_k(x) \right) \phi(x) = \varepsilon \phi(x) \quad (5.14)$$

ここで遮蔽関数 $f_k(x)$ は

$$f_k(x) = 3(N-1) \int_0^{\frac{\pi}{2}} d\theta \sin \theta \exp\left(-k\sqrt{\frac{2\hbar}{m\omega}} x \sin \theta\right) \cos^{3N-4} \theta \quad (5.15)$$

のように定義できる。これらのことの導出は以下のようにしてできる。まず二体ポテンシャルの和 $\sum_{i<j} v_k(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|)$ を ρ 空間に変換することを考える。その際、文献 [5.3] の (B.5) 式を用いると以下の式のように書ける。

$$V_k(\rho) = \frac{N(N-1)\Gamma\left(\frac{3N}{2}\right)}{\sqrt{2\pi}\Gamma\left(\frac{3(N-1)}{2}\right)\rho^3} \int_0^{\sqrt{2}\rho} dr r^2 v_k(r) \left(1 - \frac{r^2}{2\rho^2}\right)^{\frac{3N-5}{2}} \quad (5.16)$$

たとえば、Coulomb 相互作用の場合は $k=0$ であり、(5.4) 式第 4 項と同じ形の式 $V_0(\rho)$ を得る。また、遮蔽された Coulomb 相互作用の場合は $k \neq 0$ であり、 $V_k(\rho) = V_0(\rho)f_k(\rho)$ を得る。

5.1.3 結果及び考察

本研究においては fcc Pd 格子中の欠陥内にいくつかの重水素イオンが捕獲された系の ELTB 解を求めて考察した。計算は次のような条件で行った。

- (i) (5.9) 式中の遮蔽定数 K の値としては $2/d_{1NN}$ を用いた。ここで、 d_{1NN} は欠陥の中心から最近接格子点までの距離を表している。すなわち、このことは欠陥の中心付近において不純物イオンがほぼ自由であることを意味する。
- (ii) (5.9) 式中の遮蔽定数 k の値としてはゼロ、 $1/(3R_{dd})$ 及び $1/(2R_{dd})$ を用いた。ここで、 R_{dd} は D_2 分子の核間距離 0.74\AA を示している。
- (iii) 母体 Pd イオンの有効電荷は 1 とした。
- (iv) 近似的に球対称形をした複数の点欠陥の結合体の半径 R は欠陥の中心から最近接格子点までの距離とした。

本研究ではいくつかの欠陥を取り扱ったが、それらの名前は T, O, Vac, VacT および VacO とすることにした。その定義を R の値及び (5.13) より計算した ω の値とともに Table 5.1 に示す。また、Fig.5.1 には VacT 内において $N = 12$ 、 $k = 1/(3R_{dd})$ の条件で計算した ELTB 解を各ポテンシャルとともに示す。これを見ると、 $x \approx 55.5$ のあたりに鋭いピークが存在するのがわかる。この値は $\rho \approx 10.18\text{\AA}$ に相当する。

Table 5.1 Abbreviation of traps in fcc lattice

traps	meaning	R	ω
T	T site	1.68	1.31
O	O site	1.95	1.29
Vac	single vacancy	2.75	1.10
VacT	tetrahedral void, which is constructed by 4 vacancies	3.23	0.94
VacO	octahedral void, which is constructed by 6 vacancies	3.37	0.86

R : radius of the spherical defect [\AA]

ω : frequency of the harmonic oscillation [10^{14}sec^{-1}]

それぞれの捕獲位置において ELTB 解は重水素イオンの数 N の関数として求められているが、(5.3) 式において、もしもすべての不純物が同じ動径成分 r の所に凝縮したと仮定すると ρ は \sqrt{Nr} となる。したがって、ELTB 解の鋭いピークが \sqrt{NR} よりも小さい所に存在したとすれば、 N 個の不純物はその欠陥の中に完全に捕獲されたと考えられる。Table 5.2 ~ 5.5 には ELTB 解のピーク位置、 \sqrt{NR} 及び BEC の臨界温度 T_c を示した。ここで、 T_c はよく知られた公式

$$T_c = \frac{h^2}{2\pi m k_B} \left(\frac{n}{\zeta(\frac{3}{2})} \right)^{2/3} \quad (5.17)$$

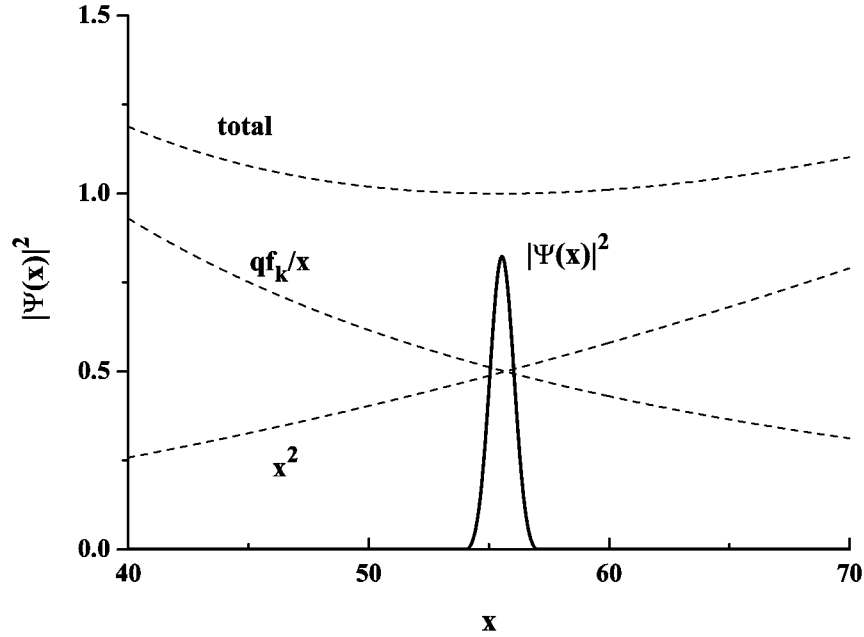


Fig. 5.1 The ELTB solution for the system including 12 deuterons in VacT in fcc Pd. The screening constant is defined as $k = 1/(3R_{dd})$, where $R_{dd}(=0.74\text{\AA})$ is the D-D separation of D_2 molecule. The solid line is obtained by the ELTB solution. The dashed lines indicate each potential in eq.(5.14) normalized by ϵ .

を用いて計算した。この式において n は Bose 粒子の数密度である。それぞれの表において網掛けをしたセルはピークの右側の裾野の位置 ρ_2 が \sqrt{NR} よりも大きくなっていることを示している。これはそのピークが欠陥からはみ出してしまっていることを意味する。したがってそのセルの真上のセルが最大の N の場合、すなわち捕獲不純物数が最大となった場合を示していると考えられる。Fig.5.1 の場合は 12 個の不純物重水素イオンが左側の裾野 $\rho_1 \approx 10.04\text{\AA}(x \approx 54.8)$ 及び右側の裾野 $\rho_2 \approx 10.32\text{\AA}(x \approx 56.3)$ を半径とする二つの同心球の間に捕獲されていると考えられる。これらを用いて求めた n から $T_c = 100\text{K}$ を得る。なお、これらの計算の際に格子和を取る必要があるが、和の収束に関しては変動が 1% 以内となることを条件とした。そのためには 20NN 程度までの格子点を考慮する必要があった。

Table 5.2 Position of a peak in ELTB solution as a function of N for the case of trapped deuterons in T and O sites in Pd

traps	N	\sqrt{NR}	$k = 0$			$k = 1/(3R_{dd})$			$k = 1/(2R_{dd})$		
			ρ_{max}	ρ_2	T_c	ρ_{max}	ρ_2	T_c	ρ_{max}	ρ_2	T_c
T	3	2.92	2.65	2.77	65	2.49	2.60	71	2.37	2.49	77
	4	3.37	3.53	3.65	71	3.27	3.39	80	3.11	3.23	87
	5	3.77							3.79	3.91	97
O	3	3.37	2.69	2.81	63	2.52	2.64	70	2.41	2.52	75
	4	3.89	3.58	3.70	69	3.32	3.44	78	3.15	3.27	85
	5	4.35	4.42	4.55	76	4.06	4.18	87	3.84	3.96	94
	6	4.76				4.77	4.89	95	4.49	4.61	104
	7	5.15							5.12	5.23	113

k : screening constant for d-d interaction

R_{dd} : D-D separation of D_2 molecule [0.74\AA]

N : the number of the trapped deuterons

(The positions just above the shaded cells correspond to the cases for maximum N .)

ρ_{max} : position of a peak in ELTB solution [\AA]

ρ_2 : position of the right side foot of the peak [\AA]

R : radius of the spherical defect [\AA]

T_c : critical temperature of BEC [K]

Table 5.2 ~ 5.5 を見ると以下のことがわかる。

- (1) 同一のトラップに対しては最大の N は k が大きいほど大きい。
- (2) 同一のトラップでしかも k が同一のときは N が増加するにつれて T_c も増加する。
- (3) $k = 1/(3R_{dd})$ の際の最大の N に関する Vac, VacT 及び VacO の T_c は 150K 程度である。

Pd が重水素を大量に吸蔵する性質を持つことはよく知られており、濃度 D/Pd は 1 程度まで到達しうることは実験的にわかっている。本研究において、 N が最大値を取るときはこの比が 1 を超えることもあるが、その際の比は欠陥内に限定された局所的なもので

Table 5.3 Position of a peak in ELTB solution as a function of N for the case of trapped deuterons in Vac in Pd

N	\sqrt{NR}	$k = 0$			$k = 1/(3R_{dd})$			$k = 1/(2R_{dd})$		
		ρ_{max}	ρ_2	T_c	ρ_{max}	ρ_2	T_c	ρ_{max}	ρ_2	T_c
6	6.74	5.80	5.93	68	5.21	5.34	80	4.89	5.01	89
7	7.28	6.67	6.80	73	5.95	6.08	87	5.56	5.69	96
8	7.78	7.52	7.65	78	6.66	6.79	94	6.21	6.34	104
9	8.25	8.35	8.48	82	7.35	7.48	100	6.84	6.96	112
10	8.70				8.02	8.15	107	7.45	7.57	119
11	9.12				8.67	8.80	113	8.04	8.17	126
12	9.53				9.31	9.44	119	8.62	8.75	133
13	9.92				9.94	10.06	124	9.19	9.31	139
14	10.29							9.74	9.87	146
15	10.65							10.29	10.41	152
16	11.00							10.82	10.95	159
17	11.34							11.35	11.47	165

あるので、実験と直ちに矛盾するものではない。

最近 Y.N.Osetsky [5.4] らは数十個の点欠陥が結合して大きな四面体を形成する問題を取り扱っている。本研究で取り扱った VacT は4個の点欠陥から成り、この四面体の最小の物と言える。さらに多くの欠陥からなる四面体を考えて計算を行うと、重水素イオンの最大捕獲数は増えるが、欠陥の体積も大きくなってしまい、数密度はあまり大きくなりえない。したがって、転移温度もあまり上がらないと考えられる。

また、R.V.Mendes [5.5] らは格子中の O サイト内での重水素イオンの量子衝突を取り扱っている。本研究からもわかるように格子欠陥中には多数の重水素イオンが捕獲されるために欠陥内で量子衝突が起こることは十分考えられる。彼らはさらに固体内核融合の可能性についても言及しているが、本研究の結果もこの問題と関係が深いと考えられる。この問題は重水素イオン間の遮蔽された Coulomb 相互作用と関係が深いのは言うま

でもないが、これを厳密に取り扱うためには欠陥内の電子の分布状況も考慮しなければならない。本研究では簡単のために、Thomas-Fermi型のポテンシャルを用いたが、今後さらに信頼度の高い遮蔽効果を考慮する必要がある。

Table 5.4 Position of a peak in ELTB solution as a function of N for the case of trapped deuterons in VacT in Pd.

N	\sqrt{NR}	$k = 0$			$k = 1/(3R_{dd})$			$k = 1/(2R_{dd})$		
		ρ_{max}	ρ_2	T_c	ρ_{max}	ρ_2	T_c	ρ_{max}	ρ_2	T_c
6	7.90	6.46	6.60	56	5.72	5.86	68	5.33	5.47	75
7	8.53	7.43	7.57	60	6.52	6.66	73	6.06	6.20	82
8	9.12	8.37	8.52	64	7.30	7.43	79	6.77	6.90	88
9	9.68	9.30	9.44	68	8.05	8.18	84	7.45	7.58	95
10	10.20	10.20	10.35	71	8.78	8.91	90	8.11	8.24	101
11	10.70				9.49	9.62	95	8.75	8.88	107
12	11.17				10.18	10.32	100	9.38	9.51	113
13	11.63				10.86	11.00	105	9.99	10.12	118
14	12.07				11.53	11.66	110	10.59	10.72	124
15	12.49				12.18	12.32	114	11.18	11.31	130
16	12.90				12.82	12.96	119	11.75	11.89	135
17	13.30							12.32	12.46	140
18	13.68							12.88	13.01	146
19	14.06							13.43	13.57	151
20	14.42							13.97	14.11	156
21	14.78							14.51	14.64	161
22	15.13							15.04	15.17	166

Table 5.5 Position of a peak in ELTB solution as a function of N for the case of trapped deuterons in VacO in Pd.

N	\sqrt{NR}	$k = 0$			$k = 1/(3R_{dd})$			$k = 1/(2R_{dd})$		
		ρ_{max}	ρ_2	T_c	ρ_{max}	ρ_2	T_c	ρ_{max}	ρ_2	T_c
6	8.25	6.84	6.99	50	6.00	6.15	62	5.58	5.72	69
7	8.91	7.87	8.02	54	6.84	6.99	67	6.34	6.48	75
8	9.53	8.87	9.02	58	7.66	7.80	72	7.08	7.22	81
9	10.11	9.85	10.00	61	8.44	8.58	77	7.79	7.93	87
10	10.65	10.80	10.95	64	9.20	9.34	82	8.47	8.62	93
11	11.17				9.94	10.09	87	9.14	9.28	98
12	11.67				10.67	10.81	91	9.80	9.94	104
13	12.15				11.38	11.52	96	10.44	10.58	109
14	12.61				12.08	12.22	100	11.06	11.20	114
15	13.05				12.76	12.90	105	11.67	11.81	119
16	13.48				13.43	13.57	109	12.27	12.41	124
17	13.89							12.87	13.01	129
18	14.29							13.45	13.59	134
19	14.68							14.02	14.16	139
20	15.07							14.59	14.73	143
21	15.44							15.14	15.28	148
22	15.80							15.69	15.83	152

5.1.4 結論

fcc Pd 格子中の Vac, VacT, VacO などの欠陥内に十数個の重水素イオンが捕獲された場合 150K 程度の臨界温度で BEC が起こる可能性がある。また、重水素イオン間のポテンシャルの遮蔽効果は何らかの理由でさらに大きくなれば臨界温度はさらに高くなることが予想される。

5.2 パラジウム中の重水素の量子状態

Quantum States of Deuterons in Pd

Abstract

Many deuterons can be accumulated in Pd. If the local density of deuterons at Pd lattice defects becomes high enough, Bose-Einstein condensation (BEC) may happen and induce nuclear reactions. In this work, nuclear reactions in Pd induced by BEC are estimated. The equivalent linear two-body (ELTB) method, which is based on an approximate reduction of many-body problems by variational principle, is used for the calculation. Thomas-Fermi and non-linear screening d-d interactions are used for the calculations. The nuclear reaction rates and critical temperatures of BEC are obtained from the ELTB solutions.

5.2.1 はじめに

電荷を持った Bose 粒子がイオントラップ装置 [5.1] に捕獲された時その系の Hamiltonian は全エネルギー、イオントラップ装置の作る等方的な調和ポテンシャル、Bose 粒子間の Coulomb 斥力ポテンシャルの三つの項の和として表される。Y.E.Kim と A.L.Zubarev [5.2] は equivalent linear two-body (ELTB) method をイオントラップ装置に捕獲された重水素イオンに適用して基底状態の波動関数及び核融合反応率を計算した。本研究においては Kim-Zubarev の理論を次の 2 点において改良した。まず第 1 に固体内の格子欠陥をイオントラップと見なし、非調和項も含むポテンシャルを推定した。ELTB 基底状態波動関数は数値計算によって求まり、それを用いて N 個の荷電 Bose 粒子を含むいくつかの種類

子欠陥中での核融合反応率を計算した。その際のポテンシャルとしては Thomas-Fermi 及び非線型遮蔽ポテンシャルを用いた。第2に、この現象の温度依存性を良く知られた BEC の転移温度の公式を用いて導入した。この公式は粒子の数密度に依存するので、ELTB 解からそれを求めて計算に使った。

5.2.2 節では Kim-Zubarev 法の説明を簡単に行った後で、固体物理への応用法について述べた。また、5.2.3 節においては非線型遮蔽効果の導入について述べた。5.2.4 節では核融合反応率および BEC の転移温度の計算法について述べた。5.2.4 節では計算結果を考察した。

5.2.2 固体内の現象への Kim-Zubarev 法の応用

ここで Kim-Zubarev 法について簡単に述べる。彼らは等方的な調和ポテンシャルをイオントラップ装置のポテンシャルとして採用した。すると N 個の荷電 Bose 粒子をトラップ内に含んだ系の Hamiltonian は

$$\mathcal{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 + \frac{m\omega^2}{2} \sum_{i=1}^N \mathbf{r}_i^2 + \sum_{i<j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \quad (5.18)$$

のようにかける。ここで、 m は粒子の静止質量であり、 \mathbf{r}_i はイオンの位置を示す。彼らの ELTB 法は変分原理に基づいており、このような多体問題の基底状態は

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \approx \frac{\phi(\rho)}{\rho^{(3N-1)/2}} \quad (5.19)$$

のように近似できる。ここで、 ρ は

$$\rho = \left(\sum_{i=1}^N \mathbf{r}_i^2 \right)^{1/2} \quad (5.20)$$

のように定義された変数である。(5.19) 式中の波動関数 ϕ が満たす方程式は

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{d\rho^2} + \frac{\hbar^2 p}{2m \rho^2} + \frac{m\omega^2 \rho^2}{2} + \frac{qe^2}{\rho} \right\} \phi(\rho) = E\phi(\rho) \quad (5.21)$$

のようにかける。ここで、定数 p 及び q は

$$p = \frac{(3N-1)(3N-3)}{4}, \quad q = \frac{2N\Gamma\left(\frac{3N}{2}\right)}{3\sqrt{2\pi}\Gamma\left(\frac{3(N-1)}{2}\right)} \quad (5.22)$$

のように定義される。(5.21) 式第3項が (5.18) 式第2項と対応していることは容易にわかる。(5.21) 式第1項及び第2項は (5.18) 式第1項と対応している。(5.21) 式第4項は (5.18) 式第3項と対応している。これらの証明は詳しくは Kim-Zubarev の論文中 [5.2] に示されている。たとえば、(5.21) 式第4項は2体ポテンシャル $\sum_{i<j} v_{ij}$ の和を ρ 空間に変換することによって導かれる。すなわち以下のような計算によって導かれる。

$$V(\rho) = \frac{\sum_{i<j} \int d\mathbf{R} \int d\Omega v_{ij}}{\int d\mathbf{R} \int d\Omega} \quad (5.23)$$

ここで変数 \mathbf{R} 及び Ω に関する積分はそれぞれ N 体の重心座標及び $3(N-1)$ 個の角度に関する積分を意味している。この積分は更に簡単化でき

$$V(\rho) = \frac{N(N-1)\Gamma\left(\frac{3N}{2}\right)}{\sqrt{2\pi}\Gamma\left(\frac{3(N-1)}{2}\right)\rho^3} \int_0^{\sqrt{2}\rho} dr r^2 v(r) \left(1 - \frac{r^2}{2\rho^2}\right)^{\frac{3N-5}{2}} \quad (5.24)$$

のように書ける。(5.21) 式第4項は $v(r) = e^2/r$ を (5.24) 式に代入することによって導出できる。一般的にこの様な調和振動に関する微分方程式 (5.21) は無次元変数 $x = \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}\rho$ 及び $\varepsilon = 2E/\hbar\omega$ を用いて書き換えると

$$\left(-\frac{d^2}{dx^2} + x^2 + \frac{p}{x^2} + \frac{q'}{x} \right) \phi(x) = \varepsilon\phi(x) \quad (5.25)$$

のように書ける。ここで q' は $q' = 2\alpha q \sqrt{mc^2/\hbar\omega}$ によって与えられる定数である。また、微細構造因子 α は $\alpha = e^2/\hbar c$ によって与えられる。

ここで Kim-Zubarev 法を固体内の現象に適用する方法について述べる。まず、fcc Pd 中に N 個の重水素イオンを含む系の Hamiltonian を次のように記述する。

$$\mathcal{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 + \sum_{ij} \frac{Ze^2 \exp(-K|\mathbf{R}_j - \mathbf{r}_i|)}{|\mathbf{R}_j - \mathbf{r}_i|} + \sum_{i < j} \frac{e^2 \exp(-k|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|)}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \quad (5.26)$$

ここで \mathbf{R}_j は Bravais 格子ベクトルであり Z は母体イオンの有効電荷である。Kim-Zubarev 理論の (5.21) 及び (5.25) 式に於いて調和項はイオントラップ装置 [5.1] によって電磁氣的に誘起された引力ポテンシャルであるが、結晶性固体内の問題の場合、調和項は正に帯電した母体イオンと正に帯電した不純物重水素イオンとの間の斥力相互作用から生ずる。即ち、(5.26) 式第 2 項は (5.21) 及び (5.25) 式中の調和項と同様の役割を持つ。(5.26) 式第 2 項及び 3 項の ρ 空間への変換は以下のようにできる (D.2.3 参照)。まず

$$u(\mathbf{r}) = \sum_j \frac{Ze^2 \exp(-K|\mathbf{R}_j - \mathbf{r}|)}{|\mathbf{R}_j - \mathbf{r}|} \quad (5.27)$$

のように関数 u を定義すると (5.26) 式第 2 項の ρ 空間への変換は

$$U(\rho) = \frac{\sum_i \int d\mathbf{R} \int d\Omega u(\mathbf{r}_i)}{\int d\mathbf{R} \int d\Omega} \quad (5.28)$$

のように書ける。ここで \mathbf{r}_i は重水素の位置を示す。(5.28) 式は多重積分のほとんどの部分が分子と分母の間で相殺するので

$$U(\rho) = \frac{N}{2\pi\Gamma(\frac{3}{2})} \frac{\Gamma(\frac{3N}{2})}{\Gamma(\frac{3(N-1)}{2})} \frac{1}{\rho^3} \int_0^\rho dr r^2 \left(1 - \frac{r^2}{\rho^2}\right)^{\frac{3N-5}{2}} I(r) \quad (5.29)$$

のように簡単化される。ここで関数 $I(r)$ は $r < R_j$ において

$$I(r) = \int_0^\pi d\theta \sin \theta \int_0^{2\pi} d\phi u(\mathbf{r}) = \frac{4\pi Ze^2 \sinh Kr}{Kr} \sum_j \frac{e^{-KR_j}}{R_j} \quad (5.30)$$

のように定義される。 $I(r)$ を Kr のべきに展開して (5.29) 式に代入すると $U(\rho)$ は

$$U(\rho) = \frac{1}{2}m\omega^2 \sum_{m=2}^{\infty} A_{N,m}\rho^{2m-2} + U_0 \quad (5.31)$$

のように書ける。ここで定数項 U_0 はエネルギーの原点を U_0 にとることによって省略できる。また、周波数 ω は

$$\frac{1}{2}m\omega^2 = \frac{Ze^2K^2}{3!} \sum_j \frac{e^{-KR_j}}{R_j} \quad (5.32)$$

のように定義される。ここで R_j は Bravais 格子ベクトル \mathbf{R}_j のノルムである。母体の結晶構造はこの式を通して導入される。たとえば、完全結晶の場合の ω の値は空格子点を含む場合のそれよりも大きくなる。これは (5.32) 式の格子和から空格子点が削除されるからである。 $m \geq 2$ に関する展開係数 $A_{N,m}$ は

$$A_{N,m} = \frac{K^{2m-4}(3N)!!}{2^{m-2}(m-1)!(3N+2m-4)!!} \quad (5.33)$$

のように定義される。もしも (5.31) 式の展開を $m = 2$ で打ち切れれば $U(\rho) = \frac{1}{2}m\omega^2\rho^2$ が得られる。即ち荒い近似において $U(\rho)$ は Kim-Zubarev 理論の (5.18) 式第3項と一致する。次に (5.21) 式第3項の ρ 空間への変換について述べる。まず $v(r) = e^2 \exp(-kr)/r$ を (5.24) に代入する。この結果は遮蔽因子が存在するために (5.21) 式第4項とは異なったものとなる。 ρ 空間において遮蔽効果は次式に示す Thomas-Fermi ポテンシャルに関する遮蔽関数によって記述されることとなる。

$$f_{TF}(\rho) = 3(N-1) \int_0^{\frac{\pi}{2}} d\theta \sin \theta \cos^{3N-4} \theta \exp\left(-k\sqrt{2}\rho \sin \theta\right) \quad (5.34)$$

遮蔽の無い Coulomb ポテンシャルの場合 $k = 0$ であり、 $f_{TF}(\rho) = 1$ を得る。これは Kim-Zubarev 理論の (5.21) 式第4項と一致する。遮蔽された Coulomb ポテンシャルの場合 $k \neq 0$ であり、 $V_k(\rho) = V_0(\rho)f_{TF}(\rho)$ を得る。したがって (5.26) 式を x 空間に変換すると

$$\left\{ -\frac{d^2}{dx^2} + \sum_{m=2}^M A'_{N,m} x^{2m-2} + \frac{p}{x^2} + \frac{q'}{x} f_{TF}\left(\sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}} x\right) \right\} \phi(x) = \varepsilon \phi(x) \quad (5.35)$$

となる。ここで M は m に関する和の cut-off である。この式は $M = 2$ 、 $k = 0$ の場合 Kim-Zubarev 理論の (5.25) 式と完全に一致する。実際には M は要求された精度を満たすように決定されるべきである。したがって通常 (5.35) 式には非調和項が含まれることとなる。(5.35) 式中の展開係数 $A'_{N,m}$ は $A'_{N,m} = (\frac{\hbar}{m\omega})^{m-2} A_{N,m}$ によって定義される。

5.2.3 非線形遮蔽効果を考慮した d-d 相互作用

重水素は電子気体に対して非常に強いポテンシャルを作ることが知られている。この効果は Hohenberg-Kohn-Sham [5.6, 5.7] の密度汎関数法を用いれば導入することができる。この方法では相互作用のある不均一電子気体の基底状態のエネルギーは次式のように書ける。

$$E[n(\mathbf{r})] = T_0[n(\mathbf{r})] + e \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) V_{ext}(\mathbf{r}) + \frac{e^2}{2} \iint d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + E_{xc}[n(\mathbf{r})] \quad (5.36)$$

ここで $n(\mathbf{r})$ は電子密度を示している。この式において第1項 T_0 は運動エネルギー、第2項は重水素と電子の間の Coulomb 相互作用、第3項は電子間の Coulomb 相互作用、最終項は E_{xc} は交換相関ポテンシャルを示している。この式から Kohn と Sham は変分原理を用いて次に示す1体の方程式を導いた。

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + \Phi(\mathbf{r}) + V_{xc}(\mathbf{r}) \right\} \psi_k(\mathbf{r}) = \epsilon_k \psi_k(\mathbf{r}) \quad (5.37)$$

ここで Φ 及び V_{xc} はそれぞれ静電及び交換相関ポテンシャルを示す。この式の自己無撞着な数値解は次式を用いて得られる。

$$\Phi^j(\mathbf{r}) = -2 \int d\mathbf{r}' \frac{e^{-k_{TF}|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} \{ \delta(\mathbf{r}') - \Delta n^{j-1}(\mathbf{r}') - k_{TF}^2 \} \Phi^{j-1}(\mathbf{r}') \quad (5.38)$$

ここで j は繰り返しの数を示す。このようにして求めた自己無撞着な解より電子気体中の重水素イオンの周りに誘起された非線形遮蔽電子雲の密度を求めることができる。

2個の重水素イオン間の非線型遮蔽された相互作用は電子気体中に2個の重水素イオンを置いた時の系のエネルギー変化から次のように求まる。

$$V_{dd}(r) = \frac{2}{r} - 2v_s(r) + \int d\mathbf{r}' \Delta n(\mathbf{r}') \{v_s(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) + \phi_{xc}(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|)\} \quad (5.39)$$

ここで Δn , v_s 及び ϕ_{xc} はそれぞれ電子密度の平均電子密度 n_0 からのずれ、誘起された静電ポテンシャル、及び誘起された交換相関ポテンシャルを示す。このうち誘起された静電ポテンシャルは次のように書ける。

$$v_s(r) = \int d\mathbf{r} \frac{2\Delta n(|\mathbf{r} - \mathbf{r}_1|)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_2|} \quad (5.40)$$

ここで \mathbf{r}_i は重水素イオンの位置を表す。また、誘起された交換相関ポテンシャルは次のように書ける。

$$\begin{aligned} \phi_{xc}(r) &= v_{xc}(n_0 + \Delta n(r)) - v_{xc}(n_0) \\ v_{xc} &= \frac{d\varepsilon_{xc}n}{dn} \end{aligned} \quad (5.41)$$

ここで ε_{xc} は1電子当たりの交換相関エネルギーである。これらの式によって計算した V_{dd} を Fig.5.2 に示す。このようにして計算された非線型遮蔽された相互作用 V_{dd} に対する遮蔽関数は次式のように書ける。

$$f_{NL}(\rho) = 3(N-1) \int_0^{\frac{\pi}{2}} d\theta \sin \theta \cos^{3N-4} \theta v_{dd}(\sqrt{2}\rho \sin \theta) \quad (5.42)$$

ここで $v_{dd}(r) = V_{dd}(r)r/2e^2$ が成り立つ。

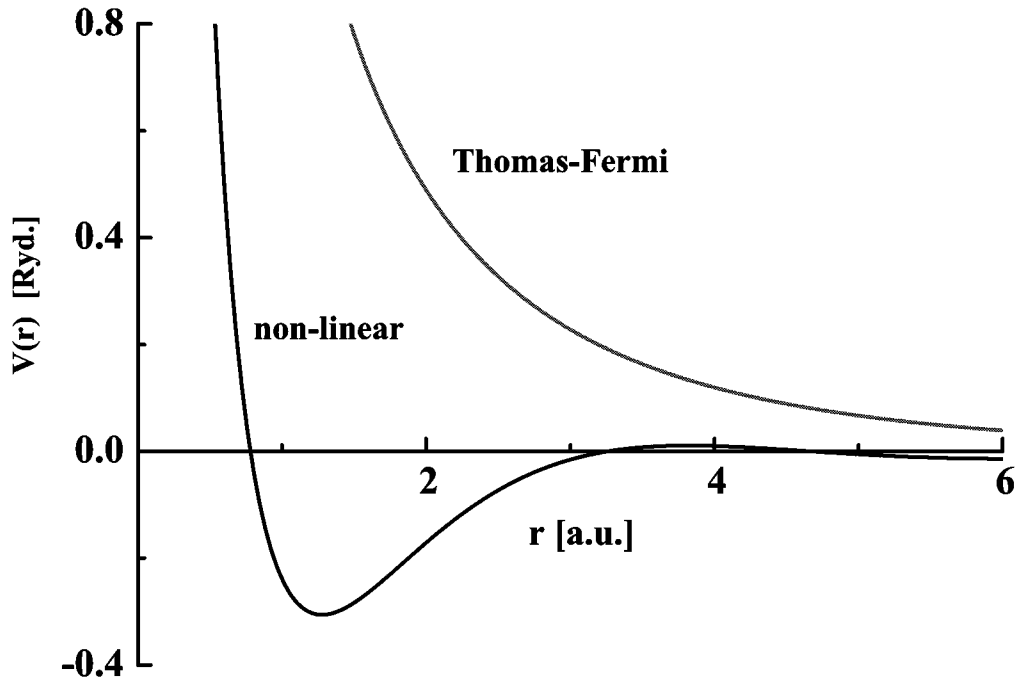


Fig. 5.2 Screening interaction between two deuterons

5.2.4 核融合反応率

N 個の荷電 Bose 粒子の基底状態の波動関数 Ψ から核反応率を求めるためには次式を用いる。

$$R = -\frac{2 \sum_{i < j} \langle \Psi | \text{Im} V_{ij}^F | \Psi \rangle}{\hbar \langle \Psi | \Psi \rangle} \quad (5.43)$$

ここで Fermi pseudopotential V_{ij}^F [5.2] の虚数部は

$$\text{Im} V_{ij}^F = -\frac{A\hbar}{2} \delta(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) \quad (5.44)$$

のように書ける。2 個の Bose 粒子間に働く核力の短距離相互作用は δ 関数 [5.2] を用いることによって導入される。(5.35) 式の数值解 ϕ から Ψ が求まるので、反応率は次式で計算

できる。

$$R = \frac{AN(N-1)\Gamma\left(\frac{3N}{2}\right)\left(\frac{m\omega}{\hbar}\right)^{\frac{3}{2}}\int_0^\infty dx\phi^2(x)/x^3}{2\pi^{\frac{3}{2}}\Gamma\left(\frac{3(N-1)}{2}\right)} \quad (5.45)$$

ここで定数 A は Bohr 半径 $r_B = \hbar^2/me^2$ 及び 2 個の原子核間の核反応の S 因子を用いて $A = 2Sr_B/\pi\hbar$ と書ける。

もしも ELTB 解が求まれば、BEC の臨界温度 T_c は次式を用いて推定される。

$$T_c = \frac{\hbar^2}{2\pi mk_B} \left(\frac{n}{\zeta\left(\frac{3}{2}\right)} \right)^{2/3} \quad (5.46)$$

ここで n は Bose 粒子の数密度であり $\zeta(z)$ は Riemann の zeta 関数である。これを用いると基底状態を占有する確率が次式のように求まる。

$$\Omega = 1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^{2/3} \quad \text{for } T < T_c \quad (5.47)$$

もしもこの基底状態占有確率を考慮すれば、核融合反応率は $R\Omega$ で与えられる。 $T \geq T_c$ 場合は $\Omega = 0$ となる。

5.2.5 結果及び結論

本研究においてはまず fcc Pd 格子中で N 個の重水素イオンが欠陥に捕獲されて形で存在している系の EITB 解を求めた。そしてそれを用いて d-d 核融合反応率を推定した。ここで用いた ELTB 法は N が大きい時精度が良いことが知られている [5.8]。これに対し N が小さいときに精度がどうなるかに関してはまだ良くわかっていない。しかし本研究ではこれを用いることとした。ここで、Table 5.6 に T, O, Vac, VacT 及び VacO と名づけた欠陥の定義を示す。金属中には多くの空格子点結合体即ちボイドが存在することが知られているが、Yu.N.Osetsky ら [5.4] は fcc Cu 中では、stacking fault tetrahedra (SFT) が最も安定なボイドであることを指摘している。本研究で用いる VacT はまさに SFT の最小単位で

Table 5.6 Abbreviation of traps in fcc lattice

traps	meaning	R_v	ω
T	T site	1.68	1.31
O	O site	1.95	1.29
Vac	single vacancy	2.75	1.10
VacT	tetrahedral void, which is constructed by 4 vacancies	3.23	0.94
VacO	octahedral void, which is constructed by 6 vacancies	3.37	0.86

R_v : radius of the spherical defect [Å]

ω : frequency of the harmonic oscillation [10^{14}sec^{-1}]

あり、VacO もまた同種のボイドである。その中の一つとして VacO のスケッチを Fig.5.3 に示す。数値計算の際の条件は以下のようなものである。

(i) d-Pd 間の相互作用として Thomas-Fermi 遮蔽ポテンシャルを用い、(5.26) 式中の遮蔽定数 K は $2/R_{1NN}$ とした。ここで、 R_{1NN} は第 1 近接 (1NN) 距離を示す。このことは欠陥の中心付近で重水素イオンに対する母体イオンの影響がほとんど無くなることを意味している。

(ii) d-d 間の相互作用としては Thomas-Fermi 及び非線型遮蔽ポテンシャルを用いた。

Thomas-Fermi 遮蔽の場合 (5.26) 式中の遮蔽定数 k は $2/R_{dd}$ とした。ここで $R_{dd}(=0.74\text{Å})$ は D_2 分子の核間距離を示している。

(iii) 母体 Pd イオンの有効電荷 Z は 1 とした。

(iv) (5.32) 式において格子和は変動が 10^{-4} 以下になるまでとった。このためには第 20 近接格子点まで和をとる必要があった。

(v) (5.35) 式に於ける m に関する和は変動が 10^{-10} 以下に収束するまでとった。この和は非常に速く収束し、たとえば $x \approx 10$ の時 cut-off M は 10 程度で十分であった。

(vi) S 因子の値は 110kevb とした。この値は Kim, Zubarev [5.2] が使ったものと同じである。

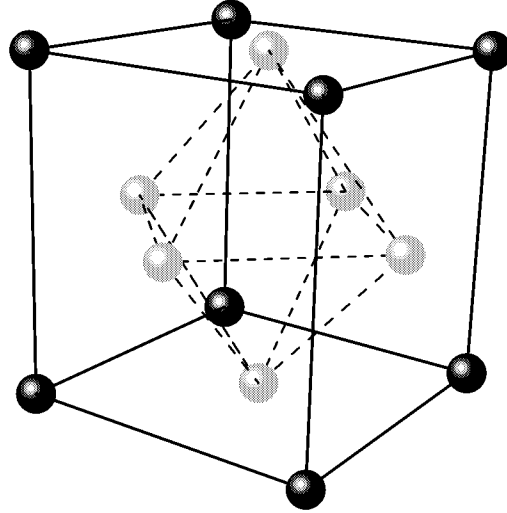


Fig. 5.3 The structure of VacO in fcc lattice. The black and gray circles mean occupied and unoccupied lattice points, respectively. These defects construct octahedral void, which is called VacO in this thesis.

欠陥に捕獲された解の例を Fig.5.4 及び 5.5 に示す。これらを見るとポテンシャルの井戸の中に鋭いピークが存在することがわかる。二つの図を比較すると非線型遮蔽の場合のピークは左の方にシフトしている。これは重水素イオンの周りの遮蔽電子雲が小さく密集した重水素イオンのクラスターを作ったことを意味する。

このようなシフトは遮蔽関数 f_{NL} の形に依存して起こる。Fig.5.2 に示した非線型遮蔽の場合の d-d 相互作用の曲線には井戸があるのに対し、Thomas-Fermi 遮蔽の場合には井戸が無い。このことが (5.34) 式に示した Thomas-Fermi 遮蔽の場合の遮蔽関数 f_{TF} と (5.42) 式に示した非線型遮蔽の場合の遮蔽関数 f_{NL} との違いを与えている。このような解のシフトは核融合反応率に影響を及ぼす。式 (5.45) を見ると $\phi(x)$ のピーク位置が左にシフトするほど反応率が大きくなることは明らかである。Fig.5.2.5 及び 5.2.5 に示すポテンシャル曲線は $|\varepsilon|$ で規格化されている。また、式 (5.35) 中においては $|\varepsilon|$ は $\hbar\omega/2$ で規格化されて

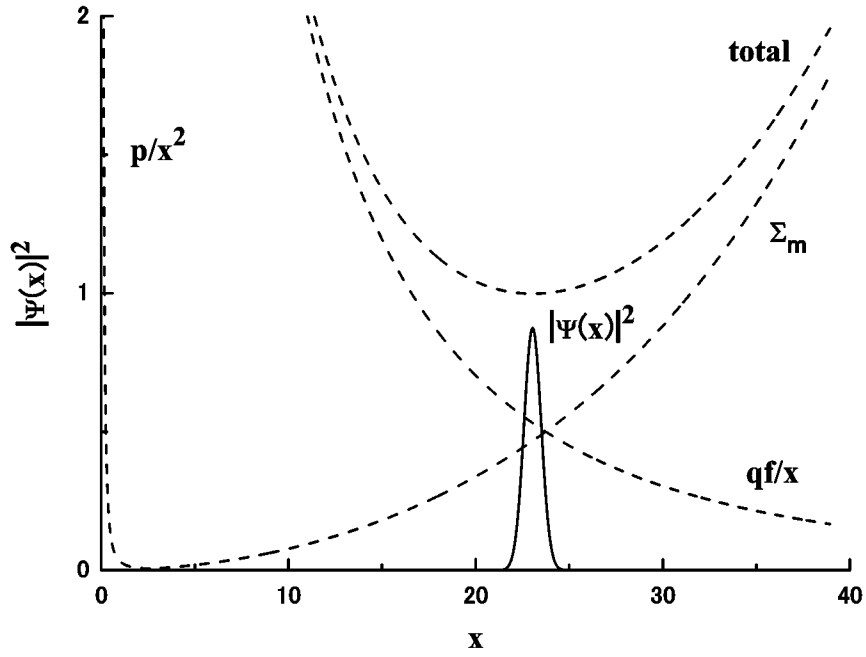


Fig. 5.4 The ELTB solution for the system including 5 deuterons in VacO in fcc Pd. Thomas-Fermi screening potential is used as the d-d interaction. The nondimensional quantity x is defined as $x = \sqrt{m\omega/\hbar} \rho$, where $\omega = 0.86 \times 10^{14} \text{sec}^{-1}$. The screening constant is defined as $k = 1/(2R_{dd})$, where $R_{dd}(=0.74\text{\AA})$ is the d-d separation of D_2 molecule. The solid line is obtained by the ELTB solution. The dashed lines indicate each potential in eq.(5.35) normalized by $|\varepsilon| = 1326$.

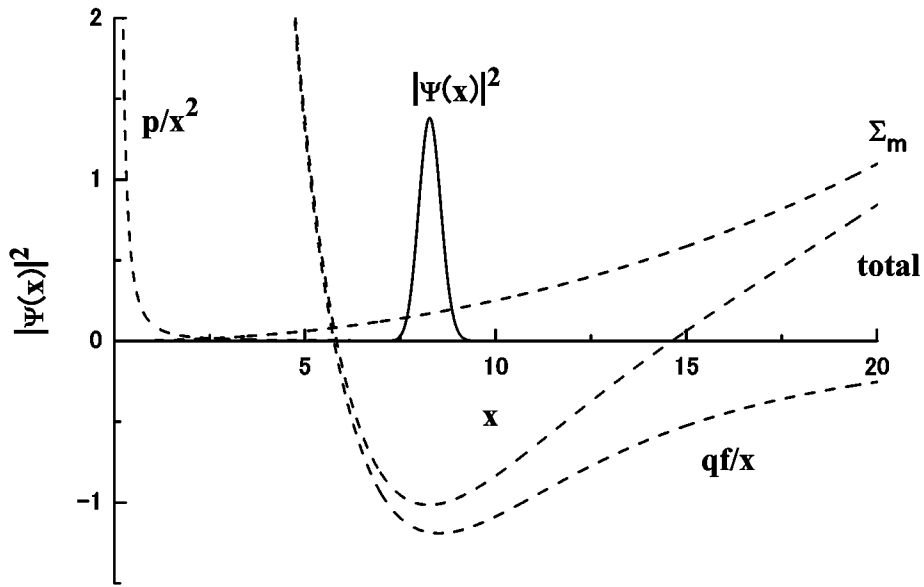


Fig. 5.5 The ELTB solution for the system including 5 deuterons in VacO in fcc Pd. Non-linear screening potential is used as the d-d interaction. The nondimensional quantity x is defined as $x = \sqrt{m\omega/\hbar} \rho$, where $\omega = 0.86 \times 10^{14} \text{sec}^{-1}$. The solid line is obtained by the ELTB solution. The dashed lines indicate each potential in eq.(5.35) normalized by $|\varepsilon| = |-409|$.

いる。ここで VacO に関しては $\omega = 8.61 \times 10^{13} \text{sec}^{-1}$ であり $\hbar\omega/2 = 2.83 \times 10^{-2} \text{eV}$ である。Thomas-Fermi 遮蔽の際のエネルギー固有値は 37eV であり、非線形遮蔽の際のエネルギー固有値は -11.6eV である。また、ポテンシャルの最小値から測ったエネルギー固有値は Thomas-Fermi 遮蔽の場合 $6.74 \times 10^{-2} \text{eV}$ であり、非線形遮蔽の場合 $16.8 \times 10^{-2} \text{eV}$ である。

それぞれのサイトに関する核融合反応率の計算結果は Table 5.7-5.10 に示した。Table 5.7-5.10 には以下のことも盛り込まれている。(5.20) 式においてももしも全ての粒子が同じ動径成分 r を持つとすると ρ は $\sqrt{N}r$ と成る。したがって R_v を欠陥の半径とした時、ELTB 解の鋭いピークの右側の裾野が $\sqrt{N}R_v$ よりも小さければ凝縮した重水素イオンは完全に欠陥に含まれることとなる。同様の近似において重水素イオンは左側の裾野 $\rho_1 = \sqrt{N}r_1$ と右側の裾野 $\rho_2 = \sqrt{N}r_2$ の間に凝縮していると言える。したがってその際の重水素イオンの数密度は $n = N/\frac{4}{3}\pi(r_2^3 - r_1^3) = 3N^{5/2}/4\pi(\rho_2^3 - \rho_1^3)$ と見なせるので、(5.46) 式に示した BEC の臨界温度 T_c はこの数密度より計算できる。この値も計算し Table 5.7-5.10 に示した。これらの結果より以下のことがわかる。

- (a) $\sqrt{N}R_v > \rho_2$ が成り立っているので、ピークは全て欠陥の中に完全に含まれている。
- (b) Thomas-Fermi 遮蔽を用いた d-d 相互作用の場合 T_c は室温よりも低い。これに対し、非線形遮蔽を用いた d-d 相互作用の場合 T_c は室温よりも高い。
- (c) 核融合反応率は極めて高く見える。しかしながら、どんなに反応率が高くとも欠陥内で核反応が 1 回でも起こればその場所の温度が上昇してすぐに T_c よりも高くなってしまう。すると基底状態の占有確率 Ω がゼロになってしまい、核反応は停止してしまう。したがってここで計算した反応率は必ずしも高いとは言えない。

以上のことより Pd 中の格子欠陥に捕獲されて凝縮した重水素イオンが BEC を起こすことで核融合反応が誘発される可能性があるかと結論できる。

Table 5.7 Nuclear reaction rate R [10^7sec^{-1}] and critical temperature T_c [K] for the case of N trapped deuterons in T and O sites in Pd.

traps	N	$\sqrt{N}R_v$	Thomas-Fermi screening				non-linear screening			
			ρ_{max}	ρ_2	T_c	R	ρ_{max}	ρ_2	T_c	R
T	3	2.92	2.29	2.40	85	4.0	1.08	1.16	286	38.7
	4	3.37	2.97	3.07	98	6.5	1.32	1.39	362	74.4
O	3	3.37	2.32	2.43	83	3.9	1.08	1.16	284	38.4
	4	3.89	3.00	3.11	96	6.3	1.32	1.40	359	74.0
	5	4.35	3.63	3.73	109	9.0	1.53	1.61	437	119.4
	6	4.76	4.21	4.32	122	11.9	1.72	1.79	515	174.5

ρ_{max} : position of the peak in ELTB solution [\AA]

ρ_2 : position of the right foot of the peak [\AA]

R_v : radius of the spherical defect [\AA]

Table 5.8 Nuclear reaction rate R [10^7sec^{-1}] and critical temperature T_c [K] for the case of N trapped deuterons in Vac in Pd.

N	$\sqrt{N}R_v$	Thomas-Fermi screening				non-linear screening			
		ρ_{max}	ρ_2	T_c	R	ρ_{max}	ρ_2	T_c	R
3	4.76	2.51	2.63	71	3.0	1.10	1.18	272	36.3
4	4.50	3.25	3.36	83	5.0	1.34	1.42	346	70.5
5	6.15	3.92	4.03	95	7.2	1.56	1.63	421	114.4
6	6.74	4.54	4.65	106	9.5	1.74	1.82	499	167.9
7	7.28	5.13	5.24	118	12.0	1.92	1.99	578	230.8

ρ_{max} : position of the peak in ELTB solution [\AA]

ρ_2 : position of the right foot of the peak [\AA]

R_v : radius of the spherical defect [\AA]

Table 5.9 Nuclear reaction rate R [10^7sec^{-1}] and critical temperature T_c [K] for the case of N trapped deuterons in VacT in Pd.

N	$\sqrt{N}R_v$	Thomas-Fermi screening				non-linear screening			
		ρ_{max}	ρ_2	T_c	R	ρ_{max}	ρ_2	T_c	R
3	5.59	2.73	2.86	61	2.4	1.12	1.20	262	34.6
4	6.45	3.52	3.64	71	3.9	1.36	1.44	334	67.7
5	7.21	4.23	4.35	82	5.7	1.57	1.65	409	110.3
6	7.90	4.90	5.02	92	7.6	1.76	1.84	486	162.5
7	8.53	5.53	5.64	102	9.6	1.94	2.01	564	224.2

ρ_{max} : position of the peak in ELTB solution [\AA]

ρ_2 : position of the right foot of the peak [\AA]

R_v : radius of the spherical defect [\AA]

Table 5.10 Nuclear reaction rate R [10^7sec^{-1}] and critical temperature T_c [K] for the case of N trapped deuterons in VacO in Pd.

N	$\sqrt{N}R_v$	Thomas-Fermi screening				non-linear screening			
		ρ_{max}	ρ_2	T_c	R	ρ_{max}	ρ_2	T_c	R
3	5.83	2.86	2.98	56	2.1	1.13	1.21	257	33.8
4	6.74	3.67	3.80	66	3.5	1.37	1.45	329	66.4
5	7.53	4.41	4.53	76	5.0	1.58	1.66	403	108.6
6	8.25	5.10	5.22	86	6.7	1.77	1.85	480	160.2
7	8.91	5.75	5.86	95	8.6	1.94	2.02	558	221.3

ρ_{max} : position of the peak in ELTB solution [\AA]

ρ_2 : position of the right foot of the peak [\AA]

R_v : radius of the spherical defect [\AA]

References

- [5.1] P.K.Ghosh, Ion Traps, Oxford,Clarendon Press, 1995
- [5.2] Y.E.Kim and A.L.Zubarev, "Nuclear Fusion for Bose Nuclei Confined in Ion Traps",
Fusion Technology, **37**(2000)151
- [5.3] Y.E.Kim and A.L.Zubarev, "Equivalent Linear Two-Body Method for Many-Body Problems", J.Phys, **33**(2000)55
- [5.4] Y.N.Osetsky, D.J.Bacon, B.N.Singh and B.Wirth,
"Atomic Study of the Generation, Interaction, Accumulation and Anihilation of Cascade-Induced Defect Cluster", J. Nuclear Materials, **307-311**(2002)852
- [5.5] R.V.Mendes, "Quantum Collision States for Positive Charges in an Octahedral Cage",
I.J. Hydrogen Energy, **28**(2000)125
- [5.6] H.Hohenberg and W.Kohn, "Inhomogeneous Electron Gas",
Phys.Rev. **136**(1964)B864
- [5.7] W.Kohn and L.J.Sham, "Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects", Phys.Rev. **140**(1965)A1133.
- [5.8] Y.E.Kim and A.L.Zubarev, "Equivalent Linear Two-Body Method for Many-Body Problems", J. of Phys. B: Atomic, Molecular and Optical Physics
33(2000)3905

第6章

結 論

まず、水素を多量に吸蔵する Mg 中に於ける、水素の存在状態を理論的に調べた。Mg は hcp 構造の結晶を作り、その中で、2 価の正イオンとなり hcp 結晶を形成する。その際放出された電子がほとんど自由な伝導電子となる。また、水素は Mg で 1 価の正イオンとなり、Mg 中の伝導電子がその周りに集まって遮蔽電子雲を形成する。本研究においては密度汎関数法を用いて水素の回りに誘起された電子の分布を self-consistent に計算した。ほとんど点電荷に近い水素の周りで起こる強い遮蔽効果はこの方法により導入される。この方法により、hcp Mg 中で八面体位置や四面体位置を結ぶパスに沿って水素は動き回り易いことがわかった。

次に Mg の場合と同様の手法を用いて Pd 中の重水素の存在状態を研究し、固体内核反応の可能性を論じた。ここで、Pd は原子の時、 $[4d^{10}5s^0]$ という閉核電子構造を持っており、価電子を持たない。しかし、金属の状態では 4d 電子の一部が 5s 状態に移り、これが伝導電子となる。このモデルの下で、重水素と Pd 間のペアポテンシャルが求まる。また、重水素間のペアポテンシャルは前述の遮蔽効果を考慮して求めることができる。遮蔽電子雲は水素イオン間の Coulomb 相互作用の長く伸びたテールを取り去るので、この問題においては重要な役割を果たす。これらの方法で Pd 中の重水素イオン間の距離を推定すると、 0.66 \AA となり、重水素分子の核間距離 0.74 \AA よりも小さくなった。これは遮蔽効果の影響であるが、これだけでは核融合の起こる確率が著しく高まるとは考えられない。

さらに、重水素の性質について以下のことを考えた。重水素は 1 個の陽子と 1 個の中

性子からなり、両者共に Fermi 粒子であるため、Bose 粒子とみなせる。Bose 粒子の性質としては、かたまりを作りやすいことがある。この性質を基に重水素がかたまりをつくるための力を仮定し、それが重水素の運動エネルギーを増加させるモデルを考えた。ここでは重水素間の遮蔽された斥力ポテンシャルも考慮しているが、それでも、増加した運動エネルギーの影響で重水素間のトンネル確率が高まることが分かった。具体的には24個の重水素が集まった結合体では $10.8W/cm^3$ 程度の出力があることが分かった。この値は十分測定可能な量である。最後に以下の考察を進めた。固体中で大きな Bose 粒子のかたまりができるのであれば核反応が起きる前にまず BEC が起きる可能性がある。BEC は Bose 粒子が Fermi 粒子と異なり、Pauli の排他律に従わないため、マクロな数の粒子が基底状態に落ち込む現象である。BEC はある臨界温度以下で起こるが、この温度は粒子の数密度の $2/3$ 乗に比例するため重水素の存在確率から計算できる。この問題は多数の重水素を取り扱う多体問題であるが、ELTB法を用いてこれを解いた。現象が起こる場所としては fcc Pd 中で点欠陥が四面体状や八面体状に集まった場所を想定した。その結果、その中で10個程度の重水素が結合体を作ることが可能であり、その際の BEC の臨界温度は 150K 程度であることが分かった。

以上をまとめると、次のことが言える。水素吸蔵金属中に吸蔵された重水素イオンは金属の伝導電子によって遮蔽され、重水素イオン同士が接近しやすくなる。これに加え、重水素が高濃度に吸蔵されることにより、BEC が起こる可能性がある。これらが原因となって、固体内で、核反応が起こる可能性がある。

謝 辞

本研究をまとめる当たり、岩手大学電気電子工学科の山田弘教授、藤原民也教授、馬場守教授、西館数芽助教授に親切なご指導と励ましをいただきました。ここに心から感謝の意を表したいと思います。玉川大学工学部の大橋一利教授には金属水素系の研究を始めたころからご指導いただき、本研究をまとめるに当たってもご指導と励ましをいただきました。ここに心から感謝の意を表したいと思います。

また、慶応義塾大学在学中お世話になった福地充名誉教授やご逝去された大橋芳子助教授にも感謝の意を表したいと思います。

最後に長年にわたり研究生活を支えてくれた家族、友人、そして東京工業高等専門学校の皆様にも心からお礼申し上げます。

Appendix A

第2章の補足

A.1 交換相関ポテンシャル

電子気体の Wigner-Zeit 半径 r_s は1電子が占める体積を球と仮定したときの半径である。したがって、電子気体の数密度を n とした時

$$\frac{4}{3}\pi r_s^3 = \frac{1}{n} \quad (\text{A.1})$$

が成り立つ。Jena ら [2.2] は、これを用いて1電子当たりの交換相関エネルギーを原子単位系において

$$\varepsilon_{xc} = -\frac{0.9163}{r_s} - 0.112 + 0.0335 \ln r_s - \frac{0.02}{0.1 + r_s} \quad (\text{A.2})$$

のように定義した。この時全電子の交換相関エネルギーは

$$V_{xc} = \frac{d}{dn}(n\varepsilon_{xc}) - \left[\frac{d}{dn}(n\varepsilon_{xc}) \right]_{n=n_0} \quad (\text{A.3})$$

のように定義できる。ここで、右辺第2項は電子密度が平均電子密度 n_0 と等しくなった時 $V_{xc} = 0$ となるようにエネルギーの基準を取ったために生じた項である。第1項、第2項とも、式 (A.1) 及び (A.2) を用いて

$$\frac{d}{dn}(n\varepsilon_{xc}) = -\frac{1.222}{r_s} - 0.1232 + 0.0335 \ln r_s - \frac{0.02}{0.1 + r_s} - \frac{0.00667r_s}{(0.1 + r_s)^2} \quad (\text{A.4})$$

のような r_s の関数として定義できる。

A.2 静電ポテンシャル

一様な正電荷のバックグラウンドのもとに電子気体が存在し、電気的な中性が保たれている系に、点電荷とみなせる陽子を1個置くと、その周りに電子が誘起される。この時、点電荷の数密度はDiracの δ 関数で表すことができる。そこで、誘起された電子の数密度を Δn とすると、この系の電荷分布が作り出す静電ポテンシャル Φ は原子単位系 (A.3 参照) において

$$\nabla^2\Phi(\mathbf{r}) = 8\pi\{\delta(\mathbf{r}) - \Delta n(\mathbf{r})\} \quad (\text{A.5})$$

のようなPoissonの方程式を解いて得られる。この式の両辺から $k_{TF}^2\Phi(\mathbf{r})$ を引くと

$$(\nabla^2 - k_{TF}^2)\Phi(\mathbf{r}) = 8\pi\{\delta(\mathbf{r}) - \Delta n(\mathbf{r})\} - k_{TF}^2\Phi(\mathbf{r}) \quad (\text{A.6})$$

が得られるが、この式もPoissonの方程式と同等の意味を持つ。ところで、Helmholtzの方程式のGreen関数は

$$G(\mathbf{r}) = -\frac{e^{-k_{TF}r}}{4\pi r} \quad (\text{A.7})$$

と表され、

$$(\nabla^2 - k_{TF}^2)G(\mathbf{r}) = \delta(\mathbf{r}) \quad (\text{A.8})$$

が成り立つことが知られている。したがって式(A.6)は

$$\Phi(\mathbf{r}) = -\int d\mathbf{r}' \frac{\exp(-k_{TF}|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|)}{4\pi|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} [8\pi\{\delta(\mathbf{r}') - \Delta n(\mathbf{r}')\} - k_{TF}^2\Phi(\mathbf{r}')] \quad (\text{A.9})$$

のような積分方程式となる。この式の両辺に左側から $(\nabla^2 - k_{TF}^2)$ を作用させて、式(A.8)を用いると式(A.6)が得られることは容易にわかる。

なお、式(A.9)の右辺の[]内において $\delta(\mathbf{r})$ 以外を無視すると

$$\Phi(\mathbf{r}) = -\frac{2e^{-k_{TF}r}}{r} \quad (\text{A.10})$$

となり、これがThomas-Fermiの遮蔽ポテンシャルに相当する。

A.3 原子単位系

水素原子核の周りの 1 電子に関する動径方向成分の *Schrödinger* 方程式は SI 単位系において

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{\hbar^2}{2m} \frac{l(l+1)}{r^2} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right\} \phi(r) = E\phi(r) \quad (\text{A.11})$$

と表される。また、Bohr の理論における基底状態のエネルギー E_0 及び Bohr 半径 a_0 は

$$E_0 = \frac{\hbar^2}{2ma_0^2} \quad (\text{A.12})$$

$$a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{me^2} \quad (\text{A.13})$$

と表される。原子単位系ではエネルギーを E_0 を単位として測り、長さを a_0 を単位として測る。したがって無次元変数 $\epsilon = E/E_0$ 及び $x = r/a_0$ を用いると式 (A.11) は原子単位系において

$$\left\{ -\frac{d^2}{dx^2} + \frac{l(l+1)}{x^2} - \frac{2}{x} \right\} \phi(x) = \epsilon\phi(x) \quad (\text{A.14})$$

と書ける。

A.4 擬ポテンシャル

A.4.1 OPW 法

結晶中の電子の波動関数はイオン芯とイオン芯の間の領域では平面波的振舞をし、イオン芯領域では急激な振動をする。これを表現する方法の 1 つに OPW 法 (orthogonalized plane wave method) がある。擬ポテンシャルもこれと関係があるので、まずこれについて説明する。

価電子波動関数を Ψ_k^v 、芯電子波動関数を Ψ_c とし、全 Hamiltonian H に対し

$$H|\Psi_k^v\rangle = E_k\Psi_k^v \quad (\text{A.15})$$

$$H|\Psi_c\rangle = E_c|\Psi_c\rangle \quad (\text{A.16})$$

が成り立つとする。当然 E_k と E_c は異なるので、

$$\langle \Psi_c | \Psi_k^v \rangle = 0 \quad (\text{A.17})$$

が成り立つ。また Ψ_c が規格化されていれば

$$\langle \Psi_c | \Psi_{c'} \rangle = \delta_{cc'} \quad (\text{A.18})$$

が成り立つ。OPW 法では式 (A.17) を満たすような Ψ_k^v を作るために OPW を

$$\Phi_{\mathbf{k}}^{OPW} = \Phi_{\mathbf{k}}^{PW} + \sum_c \beta_{c\mathbf{k}} \Psi_c \quad (\text{A.19})$$

のように定義する。ここで $\Phi_{\mathbf{k}}^{PW}$ は平面波を示す。展開係数 β は $\Psi_c | \Phi_{\mathbf{k}}^{OPW} \rangle = 0$ が成り立つように定める。したがって

$$|\Phi_{\mathbf{k}}^{OPW}\rangle = |\Phi_{\mathbf{k}}^{PW}\rangle - \sum_c |\Psi_c\rangle \langle \Psi_c | \Phi_{\mathbf{k}}^{PW} \rangle \quad (\text{A.20})$$

となる。このように定義された OPW を用いて $\Phi_{\mathbf{k}}^v$ を

$$\begin{aligned} |\Phi_{\mathbf{k}}^v\rangle &= \sum_{\mathbf{g}} a_{\mathbf{k}-\mathbf{g}} |\Phi_{\mathbf{k}-\mathbf{g}}^{OPW}\rangle \\ &= \sum_{\mathbf{g}} a_{\mathbf{k}-\mathbf{g}} |\Phi_{\mathbf{k}-\mathbf{g}}^{PW}\rangle - \sum_c |\Psi_c\rangle \langle \Psi_c | \sum_{\mathbf{g}} a_{\mathbf{k}-\mathbf{g}} |\Phi_{\mathbf{k}-\mathbf{g}}^{PW}\rangle \end{aligned} \quad (\text{A.21})$$

のように展開すると明らかに式 (A.17) の直行関係が満たされる。ここで、 \mathbf{g} は逆格子ベクトルを示す。この式で、 $|\Psi_c\rangle$ は芯領域に局在した激しく振動する関数である。したがって、芯領域では右辺第 1 項に比べて 2 項が支配的となり、激しく振動する。また、芯と芯の間では第 1 項の方が支配的となり平面波的な振舞をする。また、式 (A.17) を満たすことにより量子力学的な要請も満たされる。

A.4.2 Ashcroft 型擬ポテンシャル

擬ポテンシャル法は OPW 法から発展した方法であり、自由電子に近い電子に対して用いられる。まず、価電子波動関数に関して

$$(T + V)|\Phi_{\mathbf{k}}^v\rangle = E_{\mathbf{k}}|\Phi_{\mathbf{k}}^v\rangle \quad (\text{A.22})$$

を考える。ここで、 T は運動エネルギーを示し、 V はポテンシャルエネルギーを示す。これに式 (A.21) を代入し、 $(T + V)|\Psi_c\rangle = E_c|\Psi_c\rangle$ を用いると

$$\left\{ T + V + \sum_c (E_{\mathbf{k}} - E_c) |\Psi_c\rangle\langle\Psi_c| \right\} \sum_{\mathbf{g}} a_{\mathbf{k}-\mathbf{g}} |\Phi_{\mathbf{k}-\mathbf{g}}^{PW}\rangle = E_{\mathbf{k}} \sum_{\mathbf{g}} a_{\mathbf{k}-\mathbf{g}} |\Phi_{\mathbf{k}-\mathbf{g}}^{PW}\rangle \quad (\text{A.23})$$

が得られる。したがって擬ポテンシャルを

$$V_{ps}^{OPW} = V + \sum_c (E_{\mathbf{k}} - E_c) |\Psi_c\rangle\langle\Psi_c| \quad (\text{A.24})$$

により定義し、式 (A.23) に代入すると

$$(T + V_{ps}^{OPW}) \sum_{\mathbf{g}} a_{\mathbf{k}-\mathbf{g}} |\Phi_{\mathbf{k}-\mathbf{g}}^{PW}\rangle = E_{\mathbf{k}} \sum_{\mathbf{g}} a_{\mathbf{k}-\mathbf{g}} |\Phi_{\mathbf{k}-\mathbf{g}}^{PW}\rangle \quad (\text{A.25})$$

と書ける。この V_{ps}^{OPW} は通常関数ではなく演算子となっている。ところで、式 (A.24) より

$$\langle\Phi_{\mathbf{k}}^{PW}|V_{ps}^{OPW}|\Phi_{\mathbf{k}}^{PW}\rangle = \langle\Phi_{\mathbf{k}}^{PW}|V|\Phi_{\mathbf{k}}^{PW}\rangle + \sum_c (E_{\mathbf{k}} - E_c) |\langle\Psi_c|\Phi_{\mathbf{k}}^{PW}\rangle|^2 \quad (\text{A.26})$$

が成り立つ。ここで Ψ_c は各格子点に局在しており、芯と芯の間ではほとんどゼロになる。したがってその時は $V_{ps}^{OPW} \approx 0$ と近似できる。また、 $E_{\mathbf{k}} > E_c$ であるので芯領域においては右辺第 2 項は第 1 項を弱める働きをしている。

このような背景のもとに Ashcroft [2.5] は次のようなモデルポテンシャルを考案した。

$$V_{ps}(\mathbf{r}) = \sum_l v_{ps}(\mathbf{r} - \mathbf{x}_l) \quad (\text{A.27})$$

ここで、 v_{ps} は1個のイオンに関する擬ポテンシャルであり、 V_{ps} は各格子点 \mathbf{x}_l からの影響を考慮して格子和をとった全ポテンシャルである。 v_{ps} は上述のことを実現するため

$$v_{ps}(\mathbf{r}) = \begin{cases} 0 & \text{for } r < R_c \\ -2Z/r & \text{for } r > R_c \end{cases} \quad (\text{A.28})$$

のような形をしている。

A.5 フォノン分散関係

結晶格子中のイオンの平衡位置は

$$\mathbf{R}_{lm} = \mathbf{x}_l + \mathbf{k}_m \quad (\text{A.29})$$

のようにして示される。ここで、 \mathbf{x}_l は l 番目の単位格子の位置を示し、 \mathbf{k}_m は単位格子内での m 番目の格子点の位置を示す。fcc や bcc の場合は単位格子内に1個の格子点しかないので \mathbf{k}_m を用いる必要はないが、hcp の場合は単位格子内に2個の格子点が存在するのでこれを用いる必要がある。よって、一般的には平衡位置 \mathbf{R}_{lm} から \mathbf{u}_{lm} だけ変異した時にはその位置は

$$\mathbf{r}_{lm} = \mathbf{R}_{lm} + \mathbf{u}_{lm} \quad (\text{A.30})$$

のように表される。この \mathbf{u}_{lm} の各成分で全ポテンシャルを展開すると

$$V = [V]_{\mathbf{u}=0} + \sum_{\alpha lm} \left[\frac{\partial V}{\partial (\mathbf{u}_{lm})_\alpha} \right]_{\mathbf{u}=0} (\mathbf{u}_{lm})_\alpha + \frac{1}{2} \sum_{\alpha lm} \sum_{\beta nm'} \left[\frac{\partial^2 V}{\partial (\mathbf{u}_{lm})_\alpha \partial (\mathbf{u}_{nm'})_\beta} \right]_{\mathbf{u}=0} (\mathbf{u}_{lm})_\alpha (\mathbf{u}_{nm'})_\beta + \dots \quad (\text{A.31})$$

のように書ける。ここで、右辺第1項は平衡点におけるポテンシャルであり、定数である。

また、第2項の展開係数は変位がない時に働く力に当たるのでゼロである。したがって第

3項の展開係数を

$$C_{\alpha\beta}^{lnmm'} = \left[\frac{\partial^2 V}{\partial (\mathbf{u}_{lm})_\alpha \partial (\mathbf{u}_{nm'})_\beta} \right]_{\mathbf{u}=0} \quad (\text{A.32})$$

のように定義し、全格子点のイオンの運動エネルギーと加えると、3次までの近似において全 Hamiltonian は

$$H = \frac{M}{2} \sum_{\alpha lm} \{(\dot{\mathbf{u}}_{lm})_{\alpha}\}^2 + \frac{1}{2} \sum_{\alpha lm} \sum_{\beta nm'} C_{\alpha\beta}^{lnmm'} \{(\mathbf{u}_{l+n,m})_{\alpha} - (\mathbf{u}_{l,m'})_{\beta}\} (\mathbf{u}_{lm'})_{\beta} + const. \quad (\text{A.33})$$

のように書ける。この時間微分がゼロとなることより、

$$\begin{aligned} & M \sum_{\alpha lm} (\dot{\mathbf{u}}_{lm})_{\alpha} (\ddot{\mathbf{u}}_{lm})_{\alpha} \\ &= -\frac{1}{2} \sum_{\alpha lm} \sum_{\beta nm'} C_{\alpha\beta}^{lnmm'} \\ & \quad [\{(\dot{\mathbf{u}}_{l+n,m})_{\alpha} - (\dot{\mathbf{u}}_{lm'})_{\alpha}\} (\mathbf{u}_{lm'})_{\beta} + \{(\mathbf{u}_{l+n,m})_{\alpha} - (\mathbf{u}_{lm'})_{\alpha}\} (\dot{\mathbf{u}}_{lm'})_{\beta}] \end{aligned} \quad (\text{A.34})$$

が得られる。さらに対称性を考慮すると

$$(\ddot{\mathbf{u}}_{lm})_{\alpha} = -\frac{1}{M} \sum_{\beta nm'} C_{\alpha\beta}^{lnm'm} \{(\mathbf{u}_{l+n,m'})_{\beta} - (\mathbf{u}_{lm})_{\beta}\} \quad (\text{A.35})$$

のような平衡位置 \mathbf{R}_{lm} のイオンに関する運動方程式が得られる。そこで、この方程式の振動解として

$$(\mathbf{u}_{lm})_{\alpha} = a_{\alpha}(\mathbf{q}|m) \exp(-i\omega_{\mathbf{q}}t) \exp(-i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{x}_l + \mathbf{k}_m)) \quad (\text{A.36})$$

を仮定する。そして新たにベクトル $\mathbf{k}_{mm'} = \mathbf{k}_m - \mathbf{k}_{m'}$ を導入して定義した

$$D_{\alpha\beta}(\mathbf{q}|mm') = \frac{1}{M} \sum_n C_{\alpha\beta}^{lnm'm} \exp(-i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{x}_n + \mathbf{k}_{m'm})) - \frac{1}{M} \delta_{mm'} \sum_{nm''} C_{\alpha\beta}^{lnm''m} \quad (\text{A.37})$$

を用いる。すると運動方程式は別の形として

$$\omega_{\mathbf{q}}^2 a_{\alpha}(\mathbf{q}|m) = \sum_{\beta m'} D_{\alpha\beta}(\mathbf{q}|mm') a_{\beta}(\mathbf{q}|m') \quad (\text{A.38})$$

のように書ける。この式は行列要素が式 (A.37) によって定義される行列の固有値方程式であると言える。この行列のことをダイナミカルマトリックスと言う。この時の固有値が $\omega_{\mathbf{q}}^2$ であり、固有ベクトルの要素が $a_{\alpha}(\mathbf{q}|m)$ である。これを解けば波数ベクトル \mathbf{q} とそれに

対する角周波数 $\omega_{\mathbf{q}}$ を求めることができる。すなわちフォノン分散関係が求まる。ダイナミカルマトリックスは単位格子内に N 個の格子点がある時 $3N \times 3N$ 型となる。したがって fcc や bcc の場合は 3×3 型であるが Mg のような hcp 格子の場合は 6×6 型となる。

A.6 電子と母体イオンとの相互作用

式(2.4) 右辺第 2 項において体積積分は全空間に渡って行われるので、 $\mathbf{r} - \mathbf{r}_H = \mathbf{r}'$ とおくと

$$\int d\mathbf{r} \Delta n(|\mathbf{r}_H - \mathbf{r}|) V^{ion}(|\mathbf{r}_n - \mathbf{r}|) = \int d\mathbf{r}' \Delta n(r') V^{ion}(|\mathbf{r}' + \mathbf{r}_H - \mathbf{r}_n|) \quad (\text{A.39})$$

が成り立つ。この積分はさらに \mathbf{r}' と $\mathbf{r}_H - \mathbf{r}_n$ のなす角を θ とすると

$$\int_0^\infty dr' r'^2 \Delta n(r') \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^{2\pi} d\theta \sin \theta \frac{-2Z\theta(|\mathbf{r}' + \mathbf{r}_H - \mathbf{r}_n| - R_c)}{\sqrt{r'^2 + 2r'|\mathbf{r}_H - \mathbf{r}_n| \cos \theta + |\mathbf{r}_H - \mathbf{r}_n|^2}} \quad (\text{A.40})$$

と書ける。さらに $r'' = \sqrt{r'^2 + 2r'|\mathbf{r}_H - \mathbf{r}_n| \cos \theta + |\mathbf{r}_H - \mathbf{r}_n|^2}$ とすると

$$dr'' = \frac{-r'|\mathbf{r}_H - \mathbf{r}_n| \sin \theta d\theta}{\sqrt{r'^2 + 2r'|\mathbf{r}_H - \mathbf{r}_n| \cos \theta + |\mathbf{r}_H - \mathbf{r}_n|^2}} \quad (\text{A.41})$$

より

$$\int d\mathbf{r} \Delta n(|\mathbf{r}_H - \mathbf{r}|) V^{ion}(|\mathbf{r}_n - \mathbf{r}|) = -\frac{4\pi}{|\mathbf{r}_H - \mathbf{r}_n|} \int_0^\infty dr' r' \Delta n(r') \int_{||\mathbf{r}_H - \mathbf{r}_n| - r'|}^{||\mathbf{r}_H - \mathbf{r}_n| + r'|} dr'' \theta(r'' - R_c) \quad (\text{A.42})$$

と書ける。これにより式(2.6)が導出できた。

A.7 力定数

距離 r だけ隔てたイオン間に働く力はイオン間のペアポテンシャル V_{pair} を用いて

$$F(r) = -\frac{dV_{pair}(r)}{dr} \quad (\text{A.43})$$

のように表せる。したがって、イオン間の距離を動径方向に Δr だけ伸ばした時

$$\Delta F = F(r + \Delta r) - F(r) \approx -\frac{d^2 V_{pair}}{dr^2} \Delta r \quad (\text{A.44})$$

だけ余計に力がかかる。これより、動径方向の力定数は

$$K_r = \frac{d^2 V_{pair}}{dr^2} \quad (\text{A.45})$$

で表されることがわかる。つぎに接線方向の力を説明するために Fig.A.1 を示す。この図の θ は実際には極めて $\pi/2$ に近く、したがって ΔF は接線方向の変位 Δu に対して生じた力である。

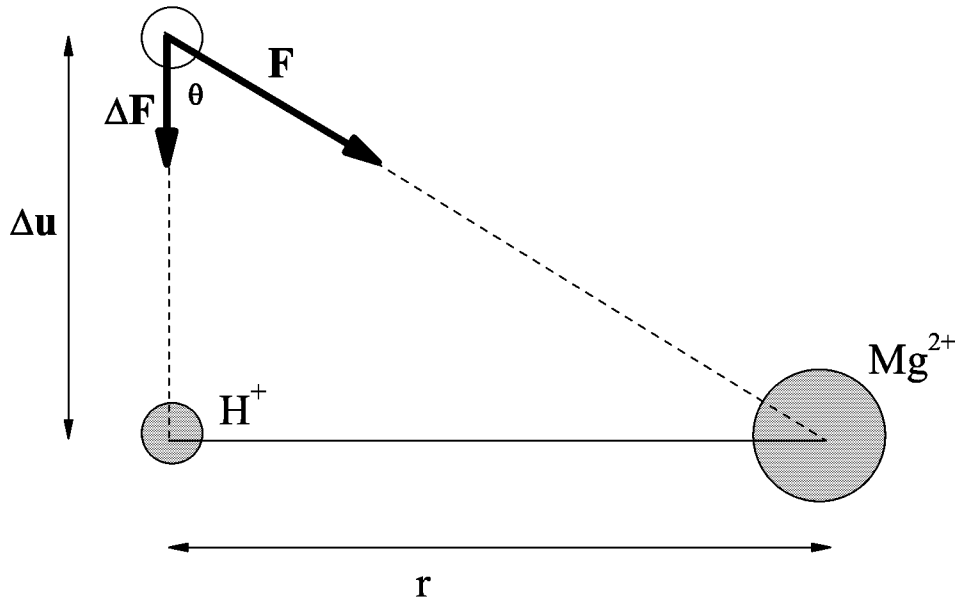


Fig. A.1 Schematic sketch of proton and host magnesium ion in order to explain the tangential force ΔF between them

ΔF と F は

$$\Delta F = F \left(\sqrt{r^2 + (\Delta u)^2} \right) \cos \theta \quad (\text{A.46})$$

のような関係があるので、 $\Delta u \ll r$ の時

$$\Delta F \approx F(r) \frac{\Delta u}{r} = -\frac{1}{r} \frac{dV_{pair}(r)}{dr} \Delta u \quad (\text{A.47})$$

が成り立つ。これより、接線方向の力定数は

$$K_t = \frac{1}{r} \frac{dV_{pair}(r)}{dr} \quad (\text{A.48})$$

で表されることがわかる。

Appendix B

第3章の補足

B.1 交換相関エネルギーの変化

電子気体中の位置 \mathbf{r}_1 及び \mathbf{r}_2 に重水素を置き、それぞれの周りに Δn_1 及び Δn_2 が誘起された時の交換相関エネルギーの変化は式 (3.6) で表される。この式の被積分関数の一部を次のように Δn_i で1次まで展開する。

$$f_{xc}(n_0 + \Delta n_1 + \Delta n_2) \approx f_{xc}(n_0) + v_{xc}(n_0 + \Delta n_2)\Delta n_1 + v_{xc}(n_0 + \Delta n_1)\Delta n_2 \quad (\text{B.1})$$

ここで $v_{xc} = \frac{df_{xc}}{dn}$ である。同様に

$$f_{xc}(n_0 + \Delta n_i) \approx f_{xc}(n_0) + v_{xc}(n_0)\Delta n_i \quad (\text{B.2})$$

これらを式 (3.6) に代入すると

$$\Delta E_{xc}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \approx \int d\mathbf{r} [\{v_{xc}(n_0 + \Delta n_2) - v_{xc}(n_0)\}\Delta n_1 + \{v_{xc}(n_0 + \Delta n_1) - v_{xc}(n_0)\}\Delta n_2] \quad (\text{B.3})$$

となる。ここで、 $\Delta E_{xc}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \Delta E_{xc}(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1)$ であるので、

$$\Delta E_{xc}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \approx 2 \int d\mathbf{r} \{v_{xc}(n_0 + \Delta n_1) - v_{xc}(n_0)\}\Delta n_2 \quad (\text{B.4})$$

が成り立つ。これが式 (3.7) である。

B.2 電子気体の運動エネルギー

波数ベクトル \mathbf{k} の自由電子の運動エネルギーは $\varepsilon_{\mathbf{k}} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$ である。したがって基底状態においてすべての電子の運動エネルギーの平均値は

$$\bar{\varepsilon} = \frac{\Omega}{(2\pi)^3} \int_{k < k_F} d\mathbf{k} \varepsilon_{\mathbf{k}} \bigg/ \frac{\Omega}{(2\pi)^3} \int_{k < k_F} d\mathbf{k} = \frac{3}{5} \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m} \quad (\text{B.5})$$

と書ける。ここで Fermi 波数 k_F と平均電子密度 n_0 の間には

$$k_F = (3\pi^2 n_0)^{1/3} \quad (\text{B.6})$$

のような関係があるので

$$\bar{\varepsilon} = \frac{3}{5} \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2 n_0)^{2/3} \quad (\text{B.7})$$

が成り立つ。したがって位置 \mathbf{r} の近傍の微小体積要素 $d\mathbf{r}$ 内のすべての電子の運動エネルギーは電子分布 $n(\mathbf{r})$ を用いて

$$\bar{\varepsilon} n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \frac{3}{5} \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2 n_0)^{2/3} n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (\text{B.8})$$

のように表される。この式で n_0 の部分を $n(\mathbf{r})$ としてもほぼ同じになると近似して、これを全空間で体積積分すると全運動エネルギーが電子密度の汎関数として

$$E_{kin}[n(\mathbf{r})] = \frac{3}{5} (3\pi^2)^{2/3} \int d\mathbf{r} (n(\mathbf{r}))^{5/3} \quad (\text{B.9})$$

が得られる。

B.3 D-Pd ペアポテンシャル

Pettifor の理論では Pd ($4d^{10}5s^0$) は結晶中では N_s 個の 4d 電子が 5s にしみ出してこれが伝導電子となる。そこで、結晶を構成する Pd イオンの付近の電荷分布を次のように仮

定する。まず格子点に $Z = +10$ 価の点電荷が存在し、その周りの半径 r_c の球内に $(Z - N_s)$ 個の 4d 電子が一様に分布する。これを遠くから見ると $Z_{eff} = +N_s$ 価の正イオンのように見えるはずである。これに対し近くの様子はポテンシャルを計算によって求める必要がある。Thomas-Fermi の近似によるこのポテンシャルは式 (A.10) と同様に

$$V(\mathbf{r}) = \int d\mathbf{r}' \frac{\exp(-k_{TF}|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|)}{4\pi|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} [8\pi\{Z\delta(\mathbf{r}') - n_d\theta(r_c - r')\}] \quad (\text{B.10})$$

により計算できる。ただし、この場合電子が感じるポテンシャルではなく、重水素イオンが感じるポテンシャルであるので、式 (A.10) とは符号が逆転している。ここで、 n_d はイオン半径内の 4d 電子の密度を表す。この計算は全空間での体積積分を行うとできるが、 \mathbf{r} と \mathbf{r}' のなす角度を θ とすると以下のように書ける。

$$V(\mathbf{r}) = \frac{2Z \exp(-k_{TF}r)}{r} - 4\pi n_d \int_0^\infty dr' r'^2 \theta(r_c - r') \int_0^\pi d\theta \sin\theta \frac{\exp(-k_{TF}\sqrt{r^2 - 2rr' \cos\theta + r'^2})}{\sqrt{r^2 - 2rr' \cos\theta + r'^2}} \quad (\text{B.11})$$

ここで、 θ に関する積分は

$$\frac{d}{d\theta} \exp(-k_{TF}\sqrt{r^2 - 2rr' \cos\theta + r'^2}) = -k_{TF}rr' \sin\theta \frac{\exp(-k_{TF}\sqrt{r^2 - 2rr' \cos\theta + r'^2})}{\sqrt{r^2 - 2rr' \cos\theta + r'^2}} \quad (\text{B.12})$$

を用いるとできる。したがって右辺第 2 項はさらに以下のように計算できる。

$$\frac{4\pi n_d}{k_{TF}r} \int_0^{r_c} dr' r' \{ \exp(-k_{TF}(r + r')) - \exp(-k_{TF}|r - r'|) \} \quad (\text{B.13})$$

この計算は $r < r_c$ の時

$$\begin{aligned} & \frac{4\pi n_d}{k_{TF}r} \{ \exp(-k_{TF}r) - \exp(+k_{TF}r) \} \int_r^{r_c} dr' r' \exp(-k_{TF}r') \\ & + \frac{4\pi n_d}{k_{TF}r} \exp(-k_{TF}r) \int_0^r dr' r' \{ \exp(-k_{TF}r') - \exp(+k_{TF}r') \} \end{aligned} \quad (\text{B.14})$$

と書ける。ここで、D-Pd 間の距離が非常に近くなることは想定しておらず、実際に、 $r < r_c$ の場合でもせいぜい $r \approx r_c$ 程度の場合しか後の計算中に現れない。したがって、第 1 項の

積分範囲は非常に狭いことになり、本研究においてはこれを省略する。また、 $r > r_c$ の時

$$\frac{4\pi n_d}{k_{TF}^3 r} \exp(-k_{TF} r) \int_0^{r_c} dr' r' \{ \exp(-k_{TF} r') - \exp(+k_{TF} r') \} \quad (\text{B.15})$$

と書ける。式 (B.15) 及び式 (B.14) は

$$\int dx \sinh kx = \frac{1}{k^2} (kx \cosh kx - \sinh kx) \quad (\text{B.16})$$

を用いて計算できる。以上の手順によると $r < r_c$ の時

$$V(r) = \frac{2Z}{r} \exp(-k_{TF} r) - \frac{8\pi n_d}{k_{TF}^3 r} \exp(-k_{TF} r) (k_{TF} r \cosh k_{TF} r - \sinh k_{TF} r) \quad (\text{B.17})$$

また、 $r > r_c$ の時

$$V(r) = \frac{2Z}{r} \exp(-k_{TF} r) - \frac{8\pi n_d}{k_{TF}^3 r} \exp(-k_{TF} r) (k_{TF} r_c \cosh k_{TF} r_c - \sinh k_{TF} r_c) \quad (\text{B.18})$$

となる。これが式 (3.13) である。

Appendix C

第4章の補足

C.1 トンネル点

静電荷を持った原子核と静に帯電した粒子の間には斥力ポテンシャルが働く、しかし両者の距離が核力領域にまで近づくと核力ポテンシャルが働き、斥力ポテンシャルを相殺してしまう。そのような形のポテンシャル $V(r)$ に対し運動エネルギー E_k の正に帯電した粒子が近づいてくると、 $E_k = V(r_1)$ となる位置 r_1 でトンネル効果を起こす。そして、ある確率で核力領域 r_0 にまで到達する。その概念図を Fig.C.1 に示す。

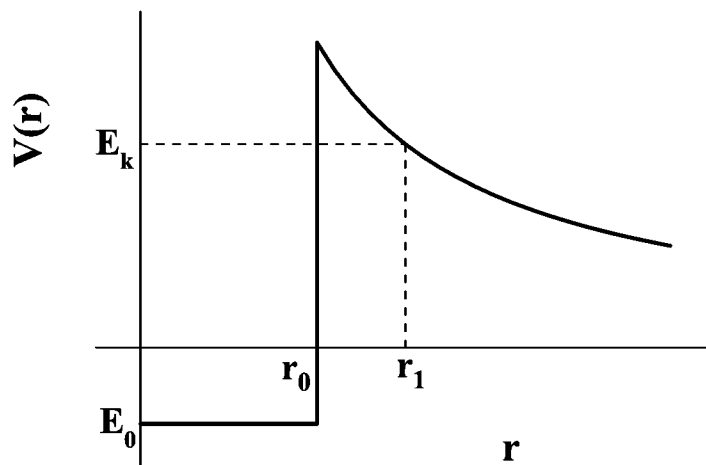


Fig. C.1 Schematic sketch of the potential $V(r)$ around a nuclear. The position r_1 corresponds to the tunneling point for the particle that has kinetic energy E_k . The position r_0 expresses the nuclear force region. The energy E_0 is the average value of the potential in nuclear force region.

C.2 V_{total} の計算法

ここでは式(4.7)に斥力ポテンシャルを具体的に代入して $R < R_N$ の際の V_{total} の形を導出する。まず Coulomb ポテンシャルを用いた時、 \mathbf{R} と \mathbf{R}' のなす角度を θ として以下のように計算できる。

$$\begin{aligned}
V_{total}(R) &= \rho_0 \int_{R' < R_N} d\mathbf{R}' \frac{e^2}{|\mathbf{R}' - \mathbf{R}|} \\
&= 2\pi\rho_0 e^2 \int_0^{R_N} dR' R'^2 \int_0^\pi \frac{d\theta \sin \theta}{\sqrt{R'^2 - 2R'R \cos \theta + R^2}} \\
&= 2\pi\rho_0 e^2 \int_0^{R_N} dR' R'^2 \frac{1}{RR'} \left[\sqrt{R'^2 - 2R'R \cos \theta + R^2} \right]_0^\pi \\
&= \frac{2\pi\rho_0 e^2}{R} \int_0^{R_N} dR' R' \{(R' + R) - |R' - R|\} \\
&= \frac{2\pi\rho_0 e^2}{R} \left\{ \int_0^R dR' R' 2R' + \int_R^{R_N} dR' R' 2R \right\} \\
&= 2\pi\rho_0 e^2 \left(R_N^2 - \frac{R^2}{3} \right) \tag{C.1}
\end{aligned}$$

これが式(4.15)である。また、Thomas-Fermi の遮蔽ポテンシャルを用いた場合も同様に、以下のように計算できる。

$$\begin{aligned}
V_{total}(R) &= \rho_0 \int_{R' < R_N} d\mathbf{R}' \frac{e^2 \exp(-k_{TF} |\mathbf{R}' - \mathbf{R}|)}{|\mathbf{R}' - \mathbf{R}|} \\
&= 2\pi\rho_0 e^2 \int_0^{R_N} dR' R'^2 \int_0^\pi \frac{d\theta \sin \theta \exp(-k_{TF} \sqrt{R'^2 - 2R'R \cos \theta + R^2})}{\sqrt{R'^2 - 2R'R \cos \theta + R^2}} \\
&= 2\pi\rho_0 e^2 \int_0^{R_N} dR' R'^2 \frac{-1}{k_{TF} R R'} \left[\exp(-k_{TF} \sqrt{R'^2 - 2R'R \cos \theta + R^2}) \right]_0^\pi \\
&= -\frac{2\pi\rho_0 e^2}{k_{TF} R} \int_0^{R_N} dR' R' \{ \exp(-k_{TF}(R' + R)) - \exp(-k_{TF}|R' - R|) \} \\
&= \frac{4\pi\rho_0 e^2}{k_{TF} R} \left\{ e^{-k_{TF} R} \int_0^R dR' R' \sinh k_{TF} R' + \sinh k_{TF} R \int_R^{R_N} dR' R' e^{-k_{TF} R'} \right\} \\
&= \frac{4\pi e^2 \rho_0}{k_{TF}^2 R} \left[R - \left(R_N + \frac{1}{k_{TF}} \right) e^{-k_{TF} R_N} \sinh(k_{TF} R) \right] \tag{C.2}
\end{aligned}$$

これが式(4.19)である。ただし計算の途中で、公式

$$\int dx x e^{\pm ax} = \left(\pm \frac{x}{a} - \frac{1}{a^2} \right) e^{\pm ax} \tag{C.3}$$

や

$$\int dx x \sinh ax = \frac{1}{a^2} (ax \cosh ax - \sinh ax) \quad (\text{C.4})$$

を用いた。また、ロピタルの定理を用いると

$$\begin{aligned} & \lim_{k_{TF} \rightarrow 0} \frac{1}{k_{TF}^2} \left[R - \left(R_N + \frac{1}{k_{TF}} \right) e^{-k_{TF} R_N} \sinh(k_{TF} R) \right] \\ &= \lim_{k_{TF} \rightarrow 0} \frac{2k_{TF} R - (k_{TF} R_N + 1) \{ e^{k_{TF}(R-R_N)} - e^{-k_{TF}(R+R_N)} \}}{2k_{TF}^3} \\ &= \frac{R}{2} \left(R_N^2 - \frac{R^2}{3} \right) \end{aligned} \quad (\text{C.5})$$

が証明できるので、式 (C.2) について $k_{TF} \rightarrow 0$ の極限を取れば式 (C.1) と一致する。

Appendix D

第5章の補足

D.1 イオントラップ

ここでは Ghosh [5.1] が解説しているイオントラップ装置について説明する。Penning
トラップは Fig.D.1 のような構造をしている。この中に正に帯電したイオンが入ると上下

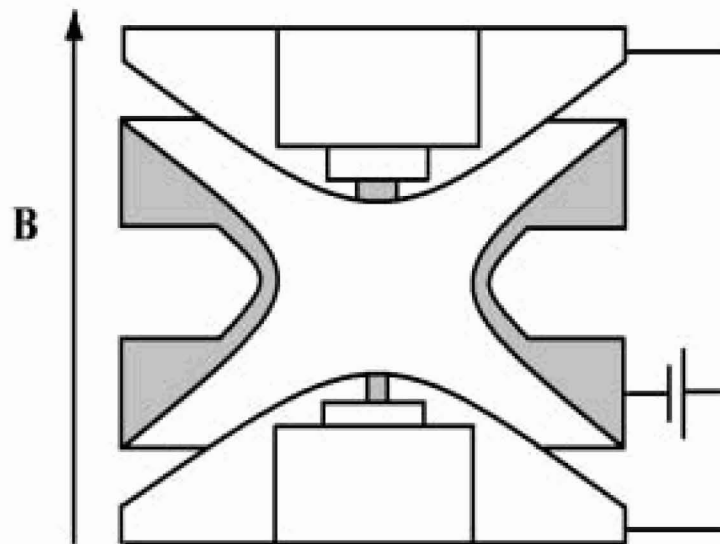


Fig. D.1 Penning trap configuration.

It consists of three electrodes. They are two end-cap electrodes and a cylindrical electrode. In order to trap positively charged ions, magnetic field is applied to the axial direction, and electric field is applied by setting the end-cap electrode at positive potential with respect to the ring electrode.

の正電極を避けて円柱状の負電極に向かって運動しようとする。しかし軸方向に磁場がかかっているために Lorentz 力が働いて、イオンは軸を中心に回転する方向に運動するようになる。したがって、イオンは上下の正電極にも近寄れないし、円柱状の負電極にも近

寄れないことになる。すなわち正イオンはこの装置の中に捕獲される。トラップ内のポテンシャルは中心部分ですり鉢上になっているので、正イオンは調和振動する。

D.2 ELTB 波動方程式の導出

D.2.1 運動エネルギー項

式(5.4)の右辺第1項及び2項は式(5.1)の右辺第1項を変数変換して出てきた項である。ここではそれについて説明する。まず、 ρ を(5.3)式によって定義した時

$$\frac{\partial \rho}{\partial x_i} = \frac{x_i}{\rho} \quad (\text{D.1})$$

であるので、任意の関数 $f(\rho)$ について

$$\frac{\partial f(\rho)}{\partial x_i} = \frac{x_i}{\rho} \frac{df}{d\rho} \quad (\text{D.2})$$

$$\frac{\partial^2 f(\rho)}{\partial x_i^2} = \left(\frac{x_i}{\rho}\right)^2 \frac{d^2 f}{d\rho^2} + \left(\frac{1}{\rho} - \frac{x_i^2}{\rho^3}\right) \frac{df}{d\rho} \quad (\text{D.3})$$

が成り立つ。これらは $\frac{\partial^2}{\partial y_i^2}$ や $\frac{\partial^2}{\partial z_i^2}$ についても同様であるので $r_i^2 = x_i^2 + y_i^2 + z_i^2$ を用いると

$$\nabla_i^2 f(\rho) = \frac{r_i^2}{\rho^2} \frac{d^2 f(\rho)}{d\rho^2} + \left(\frac{3}{\rho} - \frac{r_i^2}{\rho^3}\right) \frac{df(\rho)}{d\rho} \quad (\text{D.4})$$

となる。これを i について和を取り、 $\rho^2 = \sum_{i=1}^N \mathbf{r}_i^2$ を用いると

$$\sum_{i=1}^N \nabla_i^2 f(\rho) = \frac{d^2 f(\rho)}{d\rho^2} + \frac{3N-1}{\rho} \frac{df(\rho)}{d\rho} \quad (\text{D.5})$$

を得る。したがって

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \nabla^2 \left(\frac{\phi(\rho)}{\rho^{\frac{3N-1}{2}}} \right) = \frac{1}{\rho^{\frac{3N-1}{2}}} \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{d\rho^2} + \frac{\hbar^2}{2m} \frac{(3N-1)(3N-3)}{4\rho^2} \right\} \phi(\rho) \quad (\text{D.6})$$

が導出される。

D.2.2 2体ポテンシャル項の変換

N体問題は $3N$ 個の変数をともなうが、これを $3N$ 次元空間の極座標表示で表すと、動径成分 ρ 及び $(3N-1)$ 個の角度成分で空間内の1点を定義することとなる。この考えに基づくと、1体波動関数を球面調和関数 (spherical harmonics) で展開すると同様にN体波動関数 ψ もK-harmonics (あるいはhyperspherical harmonics) と呼ばれる関数 $U_{K\nu}$ で

$$\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = \rho^{-\frac{3N-1}{2}} \sum_{K,\nu} \phi_{K\nu}(\rho) U_{K\nu}(\Omega) \quad (\text{D.7})$$

のように展開できる。ここで K, ν は量子数であり、 Ω は $(3N-1)$ 個の角度の集合を示す。また ρ は式(5.3)で定義される変数である。K-harmonicsは

$$\int d\Omega U_{K'\nu'}^\dagger U_{K\nu} = \delta_{KK'} \delta_{\nu\nu'} \quad (\text{D.8})$$

のような規格直交性を持つので、これを用いて動径波動関数 $\phi_{K\nu}(\rho)$ を定義できる。まず以下の様なN体問題を考える。

$$H\psi = E\psi \quad (\text{D.9})$$

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 + \frac{1}{2} m\omega^2 \sum_{i=1}^N \mathbf{r}_i^2 + \sum_{i<j} v(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|) \quad (\text{D.10})$$

K-harmonicsは

$$\sum_{i=1}^N \nabla_i^2 \psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = \rho^{-\frac{3N-1}{2}} \sum_{K\nu} \left[\frac{d^2}{d\rho^2} - \frac{L_K(L_K+1)}{\rho^2} \right] \phi_{K\nu}(\rho) U_{K\nu}(\Omega) \quad (\text{D.11})$$

を満たす。ここで

$$L_K = K + \frac{3N-3}{2} \quad (\text{D.12})$$

である。式(D.11)の右辺において、 $K = \nu = 0$ は球対称成分であり、式(D.6)と一致する。

式(D.11)を式(D.9)、(D.10)に適用し、 $v_{ij} = v(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|)$ とすると

$$\begin{aligned} (H - E)\psi &= \rho^{-\frac{3N-1}{2}} \sum_{K\nu} \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{d\rho^2} + \frac{\hbar^2}{2m} \frac{L_K(L_K+1)}{\rho^2} + \frac{1}{2} m\omega^2 \rho^2 + \sum_{i<j} v_{ij} - E \right] \phi_{K\nu} U_{K\nu} \\ &= 0 \end{aligned} \quad (\text{D.13})$$

と書ける。更に式 (D.8) の直交性を用いると

$$\begin{aligned} \int d\Omega U_{K\nu}^\dagger (H - E)\psi &= \rho^{-\frac{3N-1}{2}} \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{d\rho^2} + \frac{\hbar^2}{2m} \frac{L_K(L_K+1)}{\rho^2} + \frac{1}{2}m\omega^2\rho^2 - E \right. \\ &\quad \left. + \sum_{i<j} \int d\Omega U_{K\nu}^\dagger v_{ij} U_{K\nu} \right] \phi_{K\nu} + \sum_{K,\nu \neq K',\nu'} \int d\Omega U_{K,\nu} v_{ij} U_{K',\nu'} \phi_{K'\nu'} \\ &= 0 \end{aligned} \quad (\text{D.14})$$

のように書ける。この式において、 $K=\nu=0$ のみをとる近似をすると

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{d\rho^2} + \frac{1}{2}m\omega^2\rho^2 + \frac{\hbar^2}{2m} \frac{(3N-1)(3N-3)}{4\rho^2} + V(\rho) \right] \phi(\rho) = E\phi(\rho) \quad (\text{D.15})$$

のような ρ に関する単純な常微分方程式となる。これは式 (5.4) と同じである。ここで U_{00} は定数であり、 $\int d\Omega U_{00}^\dagger U_{00} = 1$ を満たすので、 $U_{00} = (\int d\Omega)^{-\frac{1}{2}}$ である。従って $V(\rho)$ は

$$V(\rho) = \sum_{i<j} \int d\Omega U_{00}^\dagger v_{ij} U_{00} = \frac{\sum_{i<j} \int d\Omega v_{ij}}{\int d\Omega} \quad (\text{D.16})$$

のように書ける。これを更に計算するために N 体の重心 \mathbf{R} 及び、 \mathbf{R} を原点とした i 番目の粒子の位置 \mathbf{x}_i を

$$\mathbf{R} = \frac{1}{N} \sum_i \mathbf{r}_i \quad (\text{D.17})$$

$$\mathbf{x}_i = \mathbf{r}_i - \mathbf{R} \quad (\text{D.18})$$

のように定義する。この時微少体積要素 $d\tau_{3N}$ は

$$d\tau_{3N} = d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \cdots d\mathbf{r}_N = d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \cdots d\mathbf{x}_N = N^{\frac{3}{2}} d\mathbf{R} d\tau_{3N-3} \quad (\text{D.19})$$

のように書ける。ここで式 (D.17) が成り立つことを保証するために

$$d\mathbf{R} \delta \left(\mathbf{R} - \frac{1}{N} \sum_i \mathbf{r}_i \right) = 1 \quad (\text{D.20})$$

を成り立たせることを考える。これは式 (D.17) が成り立つ時デルタ関数が $+\infty$ に発散し、それと同時に微少体積要素 $d\mathbf{R}$ も無限少となるので、両者が釣り合って1になることを意味する。式 (D.17)、(D.18) 及び3次元のデルタ関数の性質 $\delta(a\mathbf{r}) = \delta(\mathbf{r})/|a^3|$ によると

$$\delta\left(\mathbf{R} - \frac{1}{N} \sum_i \mathbf{r}_i\right) = \delta\left(\mathbf{R} - \frac{1}{N} \sum_i (\mathbf{x}_i + \mathbf{R})\right) = N^3 \delta\left(\sum_i \mathbf{x}_i\right) \quad (\text{D.21})$$

と書けるので、式 (D.19) 及び (D.20) から

$$d\tau_{3N-3} = N^{\frac{3}{2}} d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \cdots d\mathbf{x}_N \delta\left(\sum_i \mathbf{x}_i\right) \quad (\text{D.22})$$

が導出できる。一方で N 次元球の体積は半径の N 乗に比例することより $d\tau_{3N-3}$ は

$$d\tau_{3N-3} = \rho^{3N-4} d\rho d\Omega \quad (\text{D.23})$$

とも書けるので、(D.22)(D.23) はそれぞれ

$$d\mathbf{R} d\tau_{3N-3} = N^{-\frac{3}{2}} d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \cdots d\mathbf{x}_N \quad (\text{D.24})$$

$$d\mathbf{R} d\tau_{3N-3} = \rho^{3N-4} d\rho d\mathbf{R} d\Omega \quad (\text{D.25})$$

のように書ける。よって

$$\rho^{3N-4} d\rho d\mathbf{R} d\Omega = N^{-\frac{3}{2}} d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \cdots d\mathbf{x}_N \quad (\text{D.26})$$

が成り立つことが分かる。また式 (5.3) が成り立つことを保証するために、式 (D.20) と同様

$$d\rho^2 \delta\left(\sum_i \mathbf{x}_i^2 - \rho^2\right) = 1 \quad (\text{D.27})$$

を成り立たせることを考える。この式は正確には $d\rho^2 \delta(\sum_i \mathbf{r}_i^2 - \rho^2) = 1$ とすべきであるが、重心 \mathbf{R} を原点にとれば両者は同じである。 $d\rho^2 = 2\rho d\rho$ であるので式 (D.26) 及び式 (D.27) より

$$d\mathbf{R} d\Omega = 2N^{-\frac{3}{2}} \rho^{-(3N-5)} \delta\left(\sum_i \mathbf{x}_i^2 - \rho^2\right) d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \cdots d\mathbf{x}_N \quad (\text{D.28})$$

であることが分かる。したがって式 (D.16) は $\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N$ を用いて以下のように計算できる。

$$\begin{aligned}
V(\rho) &= \frac{\sum_{i<j} \int d\mathbf{R} \int d\Omega v_{ij}}{\int d\mathbf{R} \int d\Omega} \\
&= \frac{\sum_{i<j} \int d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \cdots d\mathbf{x}_N 2N^{-\frac{3}{2}} \rho^{-(3N-5)} \delta\left(\sum_{i'} x_{i'}^2 - \rho^2\right) v_{ij}}{\int d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \cdots d\mathbf{x}_N 2N^{-\frac{3}{2}} \rho^{-(3N-5)} \delta\left(\sum_i x_i^2 - \rho^2\right)} \\
&= \frac{\frac{N(N-1)}{2} \int d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \cdots d\mathbf{x}_N \int_{-\infty}^{\infty} dt \exp\left\{it\left(\sum_i \mathbf{x}_i^2 - \rho^2\right)\right\} v_{12}}{\int d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \cdots d\mathbf{x}_N \int_{-\infty}^{\infty} dt \exp\left\{it\left(\sum_i \mathbf{x}_i^2 - \rho^2\right)\right\}} \quad (\text{D.29})
\end{aligned}$$

ただし、2 段目から 3 段目に進む際、和 $\sum_{i<j}$ のすべての項が同じ結果を与えること及び、デルタ関数のフーリエ積分表示 $\delta(x) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{itx}$ を使用した。これを更に計算するために以下のように \mathbf{p} 、 \mathbf{q} を定義する。

$$\mathbf{p} = \mathbf{x}_1 - \mathbf{x}_2 \quad (\text{D.30})$$

$$\mathbf{q} = \mathbf{x}_1 + \mathbf{x}_2 \quad (\text{D.31})$$

$$\frac{1}{2}(\mathbf{p}^2 + \mathbf{q}^2) = \mathbf{x}_1^2 + \mathbf{x}_2^2 \quad (\text{D.32})$$

これらを用いると式 (D.29) は更に

$$\begin{aligned}
V(\rho) &= \frac{\frac{N(N-1)}{2} \int d\mathbf{p} d\mathbf{q} d\mathbf{x}_3 d\mathbf{x}_4 \cdots d\mathbf{x}_N \int_{-\infty}^{\infty} dt \exp\left\{it\left(\frac{\mathbf{p}^2}{2} + \frac{\mathbf{q}^2}{2} + \sum_{i=3}^N \mathbf{x}_i^2 - \rho^2\right)\right\} v(p)}{\int d\mathbf{p} d\mathbf{q} d\mathbf{x}_3 d\mathbf{x}_4 \cdots d\mathbf{x}_N \int_{-\infty}^{\infty} dt \exp\left\{it\left(\frac{\mathbf{p}^2}{2} + \frac{\mathbf{q}^2}{2} + \sum_{i=3}^N \mathbf{x}_i^2 - \rho^2\right)\right\}} \\
&= \frac{\frac{N(N-1)}{2} \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{-i\rho^2 t} \int d\mathbf{p} e^{i\frac{\mathbf{p}^2}{2} t} v(p) \int d\mathbf{q} e^{i\frac{\mathbf{q}^2}{2} t} \left\{\int d\mathbf{x} e^{i\mathbf{x}^2 t}\right\}^{N-2}}{\int_{-\infty}^{\infty} dt e^{-i\rho^2 t} \left\{\int d\mathbf{p} e^{i\frac{\mathbf{p}^2}{2} t}\right\}^2 \left\{\int d\mathbf{x} e^{i\mathbf{x}^2 t}\right\}^{N-2}} \quad (\text{D.33})
\end{aligned}$$

のように計算できる。この式の積分のほとんどの部分は以下の式を用いると計算できる。

すなわち数学公式 (岩波数学公式 I ,p234)

$$\int_0^{\infty} dx x^{\nu-1} e^{-\mu x^{\alpha}} = \frac{1}{|\alpha|} \mu^{-\frac{\nu}{\alpha}} \Gamma\left(\frac{\nu}{\alpha}\right) \quad (\text{D.34})$$

を用いて、以下のように体積積分を行う。(この式は Gamma 関数の定義式 $\Gamma(z) = \int_0^{\infty} dt e^{-t} t^{z-1}$ for $\text{Re } z > 0$ から証明可能)

$$\int_{\text{all space}} dx e^{ix^2 t} = 4\pi \int_0^{\infty} dx x^2 e^{ix^2 t} = 2\pi (-it)^{-\frac{3}{2}} \Gamma\left(\frac{3}{2}\right) \quad (\text{D.35})$$

$$\int_{\text{all space}} d\mathbf{p} e^{i\frac{\mathbf{p}^2}{2} t} = 4\pi \int_0^{\infty} dp p^2 e^{i\frac{p^2}{2} t} = 2\pi \left(-i\frac{t}{2}\right)^{-\frac{3}{2}} \Gamma\left(\frac{3}{2}\right) \quad (\text{D.36})$$

これを用いると式 (D.33) は

$$\begin{aligned} V(\rho) &= \frac{N(N-1)}{2} \frac{\int_{-\infty}^{\infty} dt e^{-i\rho^2 t} \int d\mathbf{p} e^{i\frac{\mathbf{p}^2}{2} t} v(p) 2\pi \left(-i\frac{t}{2}\right)^{-\frac{3}{2}} \Gamma\left(\frac{3}{2}\right) \left\{2\pi (-it)^{-\frac{3}{2}} \Gamma\left(\frac{3}{2}\right)\right\}^{N-2}}{\int_{-\infty}^{\infty} dt e^{-i\rho^2 t} \left\{2\pi \left(-i\frac{t}{2}\right)^{-\frac{3}{2}} \Gamma\left(\frac{3}{2}\right)\right\}^2 \left\{2\pi (-it)^{-\frac{3}{2}} \Gamma\left(\frac{3}{2}\right)\right\}^{N-2}} \\ &= \frac{N(N-1)}{2^{3/2} \Gamma\left(\frac{3}{2}\right)} \frac{\int_0^{\infty} dp p^2 v(p) \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{-i(\rho^2 - \frac{p^2}{2})t} (-it)^{-\frac{3(N-1)}{2}}}{\int_{-\infty}^{\infty} dt e^{-i\rho^2 t} (-it)^{-\frac{3N}{2}}} \end{aligned} \quad (\text{D.37})$$

のように計算できる。式 (D.37) は最終的に数学公式 (岩波数学公式 I ,p264)

$$\lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \int_{-\infty}^{\infty} dt \frac{e^{-iat}}{(\varepsilon - it)^{\nu}} = \frac{2\pi x^{\nu-1}}{\Gamma(\nu)} \theta(x) \quad (\text{D.38})$$

$$\theta(x) = \begin{cases} 1 & \text{for } x > 0 \\ 0 & \text{for } x < 0 \end{cases} \quad (\text{D.39})$$

を用いて、以下の積分を

$$\int_{-\infty}^{\infty} dt e^{-i\rho^2 t} (-it)^{-3N/2} = \frac{2\pi (\rho^2)^{\frac{3N}{2}-1}}{\Gamma\left(\frac{3N}{2}\right)} \quad (\text{D.40})$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} dt e^{-i(\rho^2 - \frac{p^2}{2})t} (-it)^{-3(N-1)/2} = \frac{2\pi \left(\rho^2 - \frac{p^2}{2}\right)^{\frac{3(N-1)}{2}-1}}{\Gamma\left(\frac{3(N-1)}{2}\right)} \theta(\sqrt{2}\rho - p) \quad (\text{D.41})$$

のように行うことにより

$$\begin{aligned}
V(\rho) &= \frac{N(N-1)}{2^{3/2}\Gamma(\frac{3}{2})} \frac{\int_0^{\sqrt{2}\rho} dp p^2 v(p) \frac{2\pi (\rho^2 - \frac{p^2}{2})^{\frac{3(N-1)}{2}-1}}{\Gamma(\frac{3(N-1)}{2})}}{2\pi (\rho^2)^{\frac{3N}{2}-1} \Gamma(\frac{3N}{2})} \\
&= \frac{N(N-1)\Gamma(\frac{3N}{2})}{2^{3/2}\Gamma(\frac{3}{2})\Gamma(\frac{3(N-1)}{2})} \rho^3 \int_0^{\sqrt{2}\rho} dp p^2 v(p) \left(1 - \frac{p^2}{2\rho^2}\right)^{\frac{3N-5}{2}} \quad (D.42)
\end{aligned}$$

のような単純な積分となる。この式の $v(p)$ に二体ポテンシャルの具体的な形を代入して積分を行えば $V(\rho)$ が求まる。

d-d 間の Coulomb 相互作用の場合 $v(p) = \frac{e^2}{p}$ であるので式、(D.42) の積分部分は以下のように計算できる。

$$\begin{aligned}
\int_0^{\sqrt{2}\rho} dp p^2 \frac{e^2}{p} \left(1 - \frac{p^2}{2\rho^2}\right)^{\frac{3N-5}{2}} &= e^2 \int_0^{\frac{\pi}{2}} (d\theta \sqrt{2}\rho \cos \theta) (\sqrt{2}\rho \sin \theta) \cos^{3N-5} \theta \\
&= 2e^2 \rho^2 \int_0^{\frac{\pi}{2}} d\theta \sin \theta \cos^{3N-4} \theta \\
&= 2e^2 \rho^2 \left[-\frac{1}{3N-3} \cos^{3N-3} \theta \right]_0^{\frac{\pi}{2}} \\
&= \frac{2e^2 \rho^2}{3(N-1)} \quad (D.43)
\end{aligned}$$

ただし計算途中で $p = \sqrt{2}\rho \sin \theta$ とおいて置換積分を行った。このように置けるのは積分範囲が $0 \leq p \leq \sqrt{2}\rho$ であるからである。これを式 (D.42) に代入し、 $\Gamma(\frac{3}{2}) = \frac{\sqrt{\pi}}{2}$ を用いると

$$V(\rho) = \frac{2N\Gamma(\frac{3N}{2})}{3\sqrt{2}\pi\Gamma(\frac{3(N-1)}{2})} \frac{e^2}{\rho} \quad (D.44)$$

となる。これが式 (5.4) の右辺第 4 項である。

D.2.3 1体ポテンシャル項の変換

ここでは1体ポテンシャル $\sum_i f(\mathbf{r}_i)$ の ρ 空間への変換法を示す。変換は式 (D.29) と同様に以下のようにできる。

$$\begin{aligned}
U(\rho) &= \frac{\sum_i \int d\mathbf{R} \int d\Omega u_i}{\int d\mathbf{R} \int d\Omega} \\
&= \frac{\sum_i \int d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \cdots d\mathbf{x}_N 2N^{-\frac{3}{2}} \rho^{-(3N-5)} \delta\left(\sum_{i'} x_{i'}^2 - \rho^2\right) u_i}{\int d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \cdots d\mathbf{x}_N 2N^{-\frac{3}{2}} \rho^{-(3N-5)} \delta\left(\sum_i x_i^2 - \rho^2\right)} \\
&= \frac{N \int d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \cdots d\mathbf{x}_N \int_{-\infty}^{\infty} dt \exp\left\{it\left(\sum_i \mathbf{x}_i^2 - \rho^2\right)\right\} u_1}{\int d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \cdots d\mathbf{x}_N \int_{-\infty}^{\infty} dt \exp\left\{it\left(\sum_i \mathbf{x}_i^2 - \rho^2\right)\right\}} \quad (\text{D.45})
\end{aligned}$$

ただし、2段目から3段目に進む際、和 \sum_i のすべての項が同じ結果を与えること及び、デルタ関数のフーリエ積分表示を使用した。この計算は前節と同様に以下のように進めることができる。

$$\begin{aligned}
U(\rho) &= \frac{N \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{-i\rho^2 t} \int d\mathbf{x}_1 e^{i\mathbf{x}_1^2 t} u_1 \left\{ \int d\mathbf{x} e^{i\mathbf{x}^2 t} \right\}^{N-1}}{\int_{-\infty}^{\infty} dt e^{-i\rho^2 t} \left\{ \int d\mathbf{x} e^{i\mathbf{x}^2 t} \right\}^N} \\
&= \frac{N \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{-i\rho^2 t} \int d\mathbf{x}_1 e^{i\mathbf{x}_1^2 t} u_1 \left\{ 2\pi(-it)^{-\frac{3}{2}} \Gamma\left(\frac{3}{2}\right) \right\}^{N-1}}{\int_{-\infty}^{\infty} dt e^{-i\rho^2 t} \left\{ 2\pi(-it)^{-\frac{3}{2}} \Gamma\left(\frac{3}{2}\right) \right\}^N} \\
&= \frac{N \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{-i\rho^2 t} (-it)^{-\frac{3(N-1)}{2}} \int d\mathbf{x}_1 e^{i\mathbf{x}_1^2 t} u_1}{2\pi\Gamma\left(\frac{3}{2}\right) \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{-i\rho^2 t} (-it)^{-\frac{3N}{2}}} \\
&= \frac{N \int d\mathbf{x}_1 u_1 \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{-i(\rho^2 - \mathbf{x}_1^2)t} (-it)^{-\frac{3(N-1)}{2}}}{2\pi\Gamma\left(\frac{3}{2}\right) \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{-i\rho^2 t} (-it)^{-\frac{3N}{2}}}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= \frac{N}{2\pi\Gamma(\frac{3}{2})} \frac{\int d\mathbf{x}_1 u_1 \frac{2\pi(\rho^2 - x_1^2)^{\frac{3(N-1)}{2}-1}}{\Gamma(\frac{3(N-1)}{2})} \theta(\rho - x_1)}{\frac{2\pi(\rho^2)^{\frac{3N}{2}-1}}{\Gamma(\frac{3N}{2})}} \\
&= \frac{N}{2\pi\Gamma(\frac{3}{2})} \frac{\Gamma(\frac{3N}{2})}{\Gamma(\frac{3(N-1)}{2})} \int d\mathbf{x}_1 u_1 \frac{(\rho^2 - x_1^2)^{\frac{3N-5}{2}}}{(\rho^2)^{\frac{3(N-2)}{2}}} \theta(\rho - x_1) \\
&= \frac{N}{2\pi\Gamma(\frac{3}{2})} \frac{\Gamma(\frac{3N}{2})}{\Gamma(\frac{3(N-1)}{2})} \frac{1}{\rho^3} \int_0^\rho dx x^2 \left(1 - \frac{x^2}{\rho^2}\right)^{\frac{3N-5}{2}} I(x) \tag{D.46}
\end{aligned}$$

最下段の $I(x)$ は以下の積分で定義される関数である。

$$I(x) = \int_0^\pi d\theta \sin \theta \int_0^{2\pi} d\phi f(\mathbf{x}) \tag{D.47}$$

ここで1体関数 $f(\mathbf{x})$ が

$$u(\mathbf{x}) = \sum_j \frac{Ze^2 \exp(-K|\mathbf{R}_j - \mathbf{x}|)}{|\mathbf{R}_j - \mathbf{x}|} \tag{D.48}$$

のような形をしている時の $I(x)$ を計算すると以下のようにになる。

$$\begin{aligned}
I(x) &= \int_0^\pi d\theta \sin \theta \int_0^{2\pi} d\phi \sum_j \frac{Ze^2 \exp(-K|\mathbf{R}_j - \mathbf{x}|)}{|\mathbf{R}_j - \mathbf{x}|} \\
&= 2\pi Ze^2 \sum_j \int_0^\pi d\theta \sin \theta \frac{Ze^2 \exp\left(-K\sqrt{x^2 - 2xR_j \cos \theta + R_j^2}\right)}{\sqrt{x^2 - 2xR_j \cos \theta + R_j^2}} \\
&= 2\pi Ze^2 \sum_j \left(-\frac{1}{KxR_j}\right) \left[\exp\left(-K\sqrt{x^2 - 2xR_j \cos \theta + R_j^2}\right)\right]_0^\pi \\
&= -\frac{2\pi Ze^2}{Kx} \sum_j \frac{1}{R_j} \left(e^{-K(x+R_j)} - e^{-K|x-R_j|}\right) \tag{D.49}
\end{aligned}$$

したがって $x < R_j$ の時

$$I(x) = \frac{4\pi Ze^2 \sinh Kx}{Kx} \sum_j \frac{e^{-KR_j}}{R_j} \tag{D.50}$$

この時の U を計算すると以下のようにになる。

$$\begin{aligned}
U(\rho) &= \frac{N}{2\pi\Gamma(\frac{3}{2})} \frac{\Gamma(\frac{3N}{2})}{\Gamma(\frac{3(N-1)}{2})} \frac{1}{\rho^3} \int_0^\rho dx x^2 \left(1 - \frac{x^2}{\rho^2}\right)^{\frac{3N-5}{2}} \frac{4\pi Ze^2 \sinh Kx}{Kx} \sum_j \frac{e^{-KR_j}}{R_j} \\
&= \frac{2Ze^2 N}{\Gamma(\frac{3}{2})} \frac{\Gamma(\frac{3N}{2})}{\Gamma(\frac{3(N-1)}{2})} \frac{1}{\rho^3} \sum_j \frac{e^{-KR_j}}{R_j} \frac{1}{K} \int_0^\rho dx x \left(1 - \frac{x^2}{\rho^2}\right)^{\frac{3N-5}{2}} \sinh Kx \tag{D.51}
\end{aligned}$$

ここで、sinh のテーラー展開より

$$\frac{x \sinh Kx}{K} = \frac{x}{K} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(Kx)^{2n+1}}{(2n+1)!} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(Kx)^{2n}}{(2n+1)!} x^{2n+2} = \sum_{m=1}^{\infty} \frac{(Kx)^{2m-2}}{(2m-1)!} x^{2m} \quad (\text{D.52})$$

であるので、

$$\begin{aligned} \frac{1}{K} \int_0^\rho dx x \left(1 - \frac{x^2}{\rho^2}\right)^{\frac{3N-5}{2}} \sinh Kx &= \sum_{m=1}^{\infty} \frac{K^{2m-2}}{(2m-1)!} \int_0^\rho dx x^{2m} \left(1 - \frac{x^2}{\rho^2}\right)^{\frac{3N-5}{2}} \\ &= \sum_{m=1}^{\infty} \frac{K^{2m-2}}{(2m-1)!} \rho^{2m+1} \int_0^1 dy y^{3N-4} (1-y^2)^{m-\frac{1}{2}} \end{aligned} \quad (\text{D.53})$$

が成り立つ。したがって

$$a_m = \frac{K^{2m-2}}{(2m-1)!} \quad (\text{D.54})$$

$$C_N = \frac{2N}{\Gamma(\frac{3}{2})} \frac{\Gamma(\frac{3N}{2})}{\Gamma(\frac{3(N-1)}{2})} \quad (\text{D.55})$$

$$b_{Nm} = \int_0^1 dy y^{3N-4} (1-y^2)^{m-\frac{1}{2}} \quad (\text{D.56})$$

を用いると U は

$$U(\rho) = C_N Z e^2 \sum_j \frac{e^{-KR_j}}{R_j} \sum_{m=1}^{\infty} a_m b_{Nm} \rho^{2m-2} \quad (\text{D.57})$$

のような偶数べき級数となる。ところで、数学公式 (岩波数学公式 I, p219-220)

$$\int_0^1 dy y^{2m-1} (1-y^2)^{n-1} = \frac{\Gamma(m)\Gamma(n)}{2\Gamma(m+n)} \quad (\text{D.58})$$

によれば b_{Nm} は

$$b_{Nm} = \frac{\Gamma\left(\frac{3(N-1)}{2}\right) \Gamma\left(m + \frac{1}{2}\right)}{2\Gamma\left(\frac{3(N-1)}{2} + m + \frac{1}{2}\right)} \quad (\text{D.59})$$

と書けるので、

$$C_N b_{Nm} = \frac{N\Gamma\left(\frac{3N}{2}\right) \Gamma\left(m + \frac{1}{2}\right)}{\Gamma\left(\frac{3}{2}\right) \Gamma\left(\frac{3(N-1)}{2} + m + \frac{1}{2}\right)} \quad (\text{D.60})$$

が成り立つ。さらに $\Gamma(Z+1) = Z\Gamma(Z)$ を用いると

$$C_N b_{Nm} = \frac{N\left(m - \frac{1}{2}\right)\left(m - \frac{3}{2}\right)\left(m - \frac{5}{2}\right) \cdots \frac{3}{2}}{\left(\frac{3N}{2} + m - 2\right)\left(\frac{3N}{2} + m - 3\right)\left(\frac{3N}{2} + m - 4\right) \cdots \frac{3N}{2}} = \frac{(2m-1)!!(3N)!!}{4!!(3N+2m-4)!!} \quad (\text{D.61})$$

となる。したがって

$$a_m C_N b_{Nm} = \frac{K^{2m-2}}{6} \frac{(3N)!!}{2^{m-2}(m-1)!(3N+2m-4)!!} \quad (\text{D.62})$$

が成り立つ。ここで、 U を調和振動を基準にして表すために

$$U(\rho) = \frac{1}{2} m \omega^2 \sum_{m=2}^{\infty} A_{Nm} \rho^{2m-2} + U_0 \quad (\text{D.63})$$

と表す。ここで定数項 U_0 はエネルギーの原点をそこに取ることによって省略することができる。また、調和振動数 ω は

$$\frac{1}{2} m \omega^2 = a_2 C_N b_{N2} Z e^2 \sum_j \frac{e^{-KR_j}}{R_j} = \frac{Z e^2 K^2}{3!} \sum_j \frac{e^{-KR_j}}{R_j} \quad (\text{D.64})$$

によって定義され、展開係数 A_{Nm} は

$$A_{Nm} = \frac{a_m b_{Nm}}{a_2 b_{N2}} = \frac{K^{2m-4} (3N)!!}{2^{m-2} (m-1)! (3N+2m-4)!!} \quad (\text{D.65})$$

によって定義される。 m に関して低次の項の係数は

$$\begin{aligned} A_{N2} &= 1 \\ A_{N3} &= \frac{K^2}{4(3N+2)} \\ A_{N4} &= \frac{K^4}{24(3N+4)(3N+2)} \\ A_{N5} &= \frac{K^6}{192(3N+6)(3N+4)(3N+2)} \end{aligned} \quad (\text{D.66})$$

のように書ける。 $A_{N2}, A_{N3}, A_{N4}, A_{N5}$ はそれぞれ $\rho^2, \rho^4, \rho^6, \rho^8$ の係数である。定数項 A_{N1} は通常エネルギーの基準をずらすことによって無視される。また、漸化式によって展開係数を表せば、

$$A_{N,m+1} = \frac{K^2}{2m(3N+2m-2)} A_{N,m} \quad (m \geq 2) \quad (\text{D.67})$$

と書ける。