断熱基底による非断熱遷移描像からの脱却

分子科学研究所　高見 利也 [1]

1 Introduction

1932年のLandauやZenerの理論に始まる非断熱遷移の問題は二準位系に対しては理論的にも詳しく研究され、化学反応の解析などに広く応用されてきている。ところが、wave packet dynamicsによる化学反応のシミュレーションなど、系の時間発展を追う場合は、これまでの記述方法では不十分である。また、一般のmulti-level系での非断熱遷移の問題は遷移確率を求める公式さえ与えられていない状態で、これまで詳しい理論的解析が行なわれてこなかった。いずれもnaiveに断熱基底を導入してしまったことに問題がある(ただし、透熱表示か断熱基底かということをここで議論しようとしているわけではない)。ここ10年ぐらいの間に、renormalized Hamiltonianによる記述とsuperadiabatic baseの導入[1,2]、および、これらのmulti-level系への拡張[3,4]がなされ、この点での理論的な突破口が与えられた状況にある。ここでは、これらの基底で解析した結果をもとに、非断熱遷移を含むダイナミクスをどう捉えるべきかということについて考察する。

2 Boundary Expansionの導入

端点のある簡単な非断熱量子系を考える。端点のある系では、Landau-Zener問題のように充分遠方から入射するという仮定がないことから、端点での非断熱結合の影響を正しく扱うために“boundary expansion”が導入された[5]。これによると、パラメタを変化させる速さをεとすると、Landau-Zenerの遷移($\approx \exp(-1/\varepsilon)$)が$\varepsilon \to 0$で非常に小さい確率になるのに対して、端点での遷移はεのべきで寄与することがわかる。通常使われる断熱基底の代わりに、端点での遷移があらわに見えないような基底を導入すると、簡単な計算により、これはBerryのsuperadiabatic baseと同一の基底になっていることがわかる。すなわち、端点のある非断熱遷移系においては、superadiabatic baseが自然な基底として導入されるということである。

3 Random行列系の非断熱遷移

GOE(Gaussian Orthogonal Ensemble)に従うrandom行列Hamiltonianでは、時間に依存するparameter変化による非断熱遷移がLandau-Zener遷移によるものだけと仮定す

[1]E-mail: takami@ims.ac.jp

ると、energy 方向の分布の広がりは Gaussian 的になることが予想される [6] が、期待通りになっていないのではないかという報告が以前からされていた。ここでは、superadiabatic base を使って解析することで、この問題への回答を与える。

数値計算の結果は、図 1 に示すように中心部分は Gaussian であるが energy 方向に広い tail をもつ。この tail の原因は端点での非断熱結合で、断熱極限でも ε のベキで残ることがわかる。いたる所に非断熱結合があるような系での非断熱遷移問題を扱う場合、断熱基底では、端点での遷移項を拾ってしまうことが問題である。

それなら、superadiabatic base を使えば良いかというと、問題はそう単純ではない。一般の multi-level 系では、最適次数を決定することが出来ない可能性があるため、今の段階では最適な superadiabatic base を定義することが出来ていない。図 1 では、一次と二次の superadiabatic base による結果も重ねて入れてあるが、ある程度端点での遷移を押える効果はあるものの、やはり tail 部分にべきの項が残っていることがわかる。ここで見られたような Landau-Zener からのずれが、multi-level 非断熱遷移の特徴なのか、それとも、最適次数の問題などによる一種の artifact なのかは、もう少し研究を重ねる必要がある。

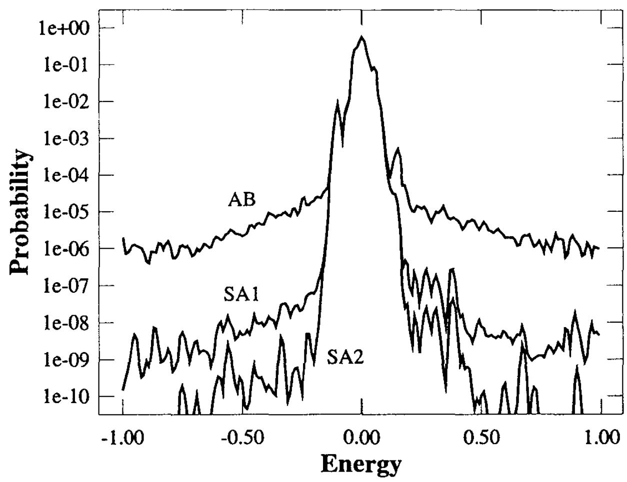

図 1: 非断熱遷移による energy 方向への広がり。断熱基底と Superadiabatic Base ($N =$ 1, 2) との比較。

4 Wave Packet Dynamics への応用

化学反応ダイナミクスを記述する場合に、wave packet を量子的な粒子とみなして、反応確率などの情報を得るという方法がある。現在では、二枚以上のポテンシャル面上でダイナミクスが行なわれる場合があるが、このような非断熱遷移がある系では、非断熱結合のある領域で断熱基底での表示には注意を払う必要がある。図 2 は、一次元二準位の簡単なモデル系で、遷移後の wave packet の形がどのようになるかを示したものである。相互作用のある領域では、最終的な遷移確率とは大きく異なる確率振幅が観測されてしまう様

子が見える。このような現象のために、非断熱遷移問題での位相空間解析は、断熱極限ではうまく機能しない。このような問題を避けるために Renormalized Hamiltonian の方法を使えば、Wave Packet Dynamics で非断熱遷移問題の位相空間解析が可能になる。

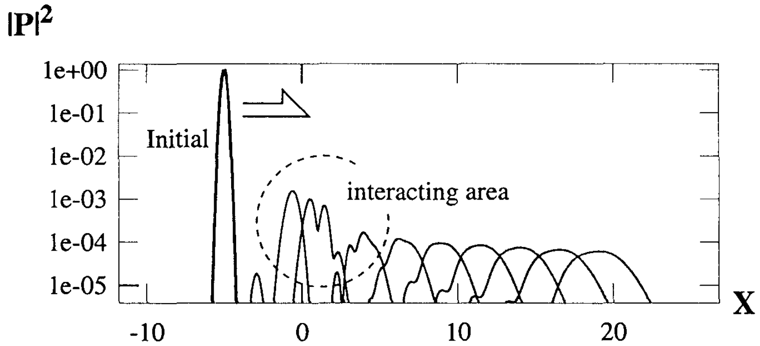

図 2: 断熱基底で観測した Wave Packet の運動。相互作用のある付近では最終的な遷移確率とかけ離れた値を持つ。

5 Discussion

分子や原子の dynamics の記述には断熱基底があたりまえのように使われているが、ここで見たように、必ずしも断熱基底がその系を記述する自然な基底にならない場合は多く、特に断熱極限では、断熱基底は役に立たないという逆説的な結果が導かれる。しかし、断熱基底に代わるものとして導入された superadiabatic base や renormalized Hamiltonian の方法も、multi-level 系への適用に関しては、最適次数をどうやって決定するか、そもそも最適次数が存在するのか、など問題点が多い。また、現実の物理系で、このような基底が持つ物理的意味は何か、高次の WKB などの半古典論の理論的問題との関係はどうなっているか、など、議論するべき内容も多く残されている。

参考文献

[1] M.V. Berry, Proc. R. Soc. Lond. A**414** (1987), 31.

[2] M.V. Berry, Proc. R. Soc. Lond. A**429** (1990), 61.

[3] K. Drese and M. Holthaus, Eur. Phys. J. D**3** (1998), 73.

[4] M. Wilkinson and M.A. Morgan, Phys. Rev. A**61** (2000), 062104.

[5] T. Takami, preprint (2001).

[6] M. Wilkinson, J. Phys. A: Math. Gen. **21** (1988), 4021.