

古典力学から見た分子のBorn-Oppenheimer描像

(東大院総合) 瀬上壮太郎 : sotaro@isolde.c.u-tokyo.ac.jp

【序】 Born-Oppenheimer(BO)近似に基づいて分子系を記述すること(BO描像)は化学反応を理解する上での常套手段である。ところが、BO描像では電子の運動は断熱ポテンシャルに押し込められ消されてしまうので電子のダイナミクスを直接記述することができない。よって、非断熱遷移や電荷移動反応などの電子のダイナミクスが本質的である現象の動力学的側面をBO描像で議論することはできない。電子のダイナミクスを議論するには核と電子を含めた全系を量子力学に基づいてBO近似なしに直接解析する必要がある。しかし、一般にそれは非常に困難である。そこで本研究では、電子まで含めた全系を古典力学で取り扱うことによって、分子系において電子のダイナミクスが果たす役割を明らかにすることを目指した。特に、非断熱遷移に対応する古典力学系のダイナミクス(非断熱過程)を抽出し、そこに含まれる電子のダイナミクスを明らかにすることによって、非断熱遷移のダイナミクスをより深く理解することを目的とする。

【方法】 具体系として1電子2核からなり最も簡単な分子である水素分子イオンを取り上げた。核の運動として核間振動のみを考慮し、分子軸まわりの角運動量をゼロとすることにより系は3自由度となる。この系の古典軌道を数値計算によって求めた。核間振動の時間発展データに対し「時間遅れ座標系への埋め込み」という手法を適用することにより、相空間の構造を再構成した(図1)。

【結果・考察】 得られた構造はある軸周りの回転と軸方向の運動から構成されていると解釈できる。前者が断熱運動である核間振動を、後者が非断熱遷移に対応するダイナミクス(非断熱運動)を表していると考えられる。軌道をこの軸(非断熱軸)へ射影することにより非断熱運動を抽出できる(図2)。この抽出された非断熱運動を断熱不変量(核を固定した場合の電子の作用変数)の時間発展と比較すると良い線形関係が成り立つ。これより、抽出された非断熱運動が所期の目的通り電子のダイナミクスを表していることが確かめられた。今議論している電子のダイナミクスはカオス的であるが、同時に近似保存量が存在することもわかった。これより、電子のダイナミクスの全自由度が非断熱運動を担っているのではなく、「非断熱自由度」と呼ぶべき特定の自由度が存在すると考えられる。また、図2に示した非断熱運動はBrown運動のような振舞いを示している。これは、非断熱運動が近似保存量の揺らぎによって駆動される確率過程として解釈できる可能性を示唆している。

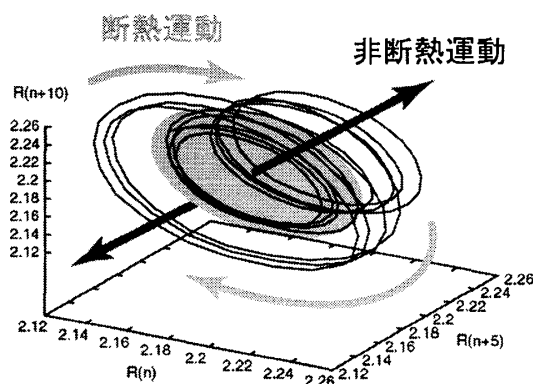


図1: 埋め込み手法による相空間の構造の再構成とダイナミクスの解釈

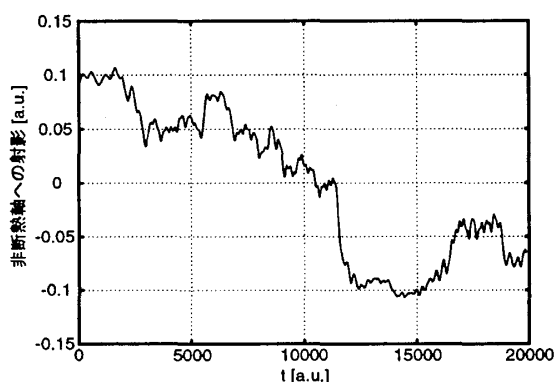


図2: 埋め込み手法により抽出された非断熱運動 (核間振動の周期はおおよそ 400 a.u.)