

Landau-Zener型及び非断熱トンネル型ポテンシャル

交差問題の厳密及び近似解析解

朱超原、中村宏樹（総研大及び分子研）

§ 1. はじめに

準位交差による非断熱遷移は大変学際的な概念で、物理・化学・生物学において状態（あるいは相）変化を引起す最も基本的なメカニズムの1つである。特に、非断熱トンネル現象は通常のトンネル現象よりはずっと複雑であり、しかも様々な物理現象において非常に重要な基本メカニズムであると考えられる。^{1,2}

最も単純な2準位問題に関する1932年のLandau、Zener及びStueckelbergによる独立な仕事以来、実に数多くの仕事が行われてきた。最も簡単な量子力学的モデルは座標に関して一次の2つの透熱ポテンシャル($V_j = -F_j x$, $j=1, 2$)が一定の結合強度(V)で結合した系である。これには透熱ポテンシャルの傾きが同符号($F_1 F_2 > 0$)のいわゆるLandau-Zener型問題と異符号($F_1 F_2 < 0$)の非断熱トンネル型問題の2種類がある。これらは、物理的にも数学的にも相当異なる問題を提供している。我々は最近この両方に対して初めて量子力学的厳密解を導出する事に成功した。また、新しい有用な近似解析解をも求めた。例えば、有名なLandau-Zener公式に対応する我々の新公式は簡単でありながらも通常のL-Z公式よりもずっと良い（§ 4 参照）。

取扱うべき基本式は次の2階の常微分方程式である：

$$\frac{d^2 \phi(z)}{dz^2} + q(z) \phi(z) = 0 \quad (1.1)$$

$$q(z) = \begin{cases} \frac{1}{4} - ia^2 z + \frac{1}{4}(a^2 z^2 - b^2)^2 & F_1 F_2 > 0 \quad (1-2a) \\ -\frac{1}{4} + ia^2 z + \frac{1}{4}(a^2 z^2 - b^2)^2 & F_1 F_2 < 0 \quad (1-2b) \end{cases}$$

$$a^2 = f(f_1 - f_2)/8\alpha^3 > 0, \quad b^2 = \varepsilon(f_1 - f_2)/2\alpha f \quad (1.3)$$

$$f = \sqrt{|f_1 f_2|}, \quad f_j = 2mF_j/\hbar^2, \quad \alpha = 2mV/\hbar^2, \quad \varepsilon = 2mE/\hbar^2. \quad (1.4)$$

エネルギー $\varepsilon=0$ は透熱ポテンシャルの交差点にとってある。式(1.1)は2元2階のシュレーディンガー方程式をフーリエ変換して得られる。³ 我々が求めたい基本量は次の既約S-行列(S^R)である。

$$\begin{pmatrix} A_1(+\infty) \\ A_2(+\infty) \end{pmatrix} = S^R \begin{pmatrix} A_1(-\infty) \\ A_2(-\infty) \end{pmatrix} \quad F_1 F_2 > 0 \quad (1.5a)$$

$$\begin{pmatrix} A_1(+\infty) \\ A_2(-\infty) \end{pmatrix} = S^R \begin{pmatrix} A_1(-\infty) \\ A_2(+\infty) \end{pmatrix} \quad F_1 F_2 < 0 \quad (1.5b)$$

但し、

$$A_1(z) = \phi(z) \exp \left[\mp \frac{i}{2} \left(\frac{a^2}{3} z^3 - b^2 z \right) \right] \quad (1.6a)$$

$$A_2(z) = 2i A_1(z) \exp \left[\pm i \left(\frac{a^2}{3} z^3 - b^2 z \right) \right] \quad (1.6b)$$

上号が $F_1 F_2 > 0$ 、下号が $F_1 F_2 < 0$ に対応する。

既約S-行列 S^R は全散乱行列 S と次の関係にある：

$$S_{nm} = S_{nm}^R \exp(i\eta_n + i\eta_m). \quad (1.7)$$

ここで η_n は状態 n での弾性散乱の位相のずれである。

§ 2. 量子力学的厳密解

S^R を求めるには式(1.1)の $z \rightarrow \pm\infty$ での漸近解の接続公式を求めればよい。よく知られている通り、微分方程式の漸近解は複素 z 平面内のある扇形領域でしか成り立たない。この領域の境界線はanti-Stokes線と呼ばれる。隣の領域の漸近解との関係はStokes定数と呼ばれる定数によって与えられる。領域とStokes定数の数は微分方程式の係数 $q(z)$ の次数等によって決まる。 $q(z)$ が4次多項式の場合のStokes定数は今迄知られていなかった。我々はHinton⁴の方法を一般化する事によって、3次多項式、4次多項式、並びに逆巾無限級数を含む特別な $2N$ 次及び $(2N-1)$ 次多項式の場合のすべてのStokes定数を求める事に成功した。⁵ 残念ながら無限級数であるが陽な形に求められている。以下では紙幅の都合上詳細は省略し、Landau-Zener型と非断熱トンネル型それぞれについての主要結果のみを述べる。⁶

(2-1) Landau-Zener型 ($F_1 F_2 > 0$) の場合

先ず、 S^R はユニタリー性以外に次の対称性を有する：

$$S_{11}^R = (S_{22}^R)^* \quad \text{及び} \quad S_{12}^R = S_{12}^R = \text{純虚数} \quad (2.1)$$

更に、Stokes現象の解析から、 S^R -行列が最終的に次式で与えられる事が示された：

$$S_{11}^R = 1 + U_1 U_2, \quad S_{12}^R = -2a^2 U_2 \quad (2.2)$$

$$U_2 = \frac{U_1 - U_1^*}{4a^4 + |U_1|^2}$$

U_1 はパラメータ a^2 、 b^2 に関する無限級数で $\arg z = \pi/6$ のStokes線のStokes定数に対応する。無限級数は4つの遷移点($q(z)$ の零点)が近接している時に収束が早い。従って、遷移点が相互に十分離れている時に良い近似となるWKB近似とは相補的である。

(2.2)式から非弾性遷移の全確率を求めると散乱理論でなじみのある次式が得られる：

$$|P_{12}|^2 = |S_{12}^R|^2 = \frac{16a^4(\text{Im}U_1)^2}{(|U_1|^2 + 4a^4)^2} = 4p(1-p)\sin^2\Xi \quad (2.3)$$

$$p = \left(1 + \frac{|U_1|^2}{4a^4}\right)^{-1}, \quad \Xi = \arg(U_1)$$

p は交差点を1回通過するときの非断熱遷移確率で有名なLandau-Zener確率に対応する。但し、上式の p は量子力学的に厳密な解である。

(2-2)非断熱トンネル型 ($F_1F_2 < 0$) の場合

S^R は次の対称性（ユニタリー性以外に）を満たす。

$$S_{11}^R = S_{22}^R, \quad S_{12}^R = S_{21}^R. \quad (2.4)$$

Stokes現象の解析から次式が求められる：

$$S_{11}^R = (1 + U_1U_2)^{-1}, \quad S_{12}^R = \frac{U_2}{2a^2(1 + U_1U_2)} \quad (2.5)$$

$$U_2 = \frac{U_1 - U_1^*}{|U_1|^2 - 1/4a^4}.$$

U_1 はやはり $\arg z = \pi/6$ のStokes線のStokes定数で、無限級数で与えられる。非断熱トンネルのS-行列要素は陽に次式で与えられる：

$$S_{12}^R = -\frac{4ia^2|U_1|\cos\Xi}{1 + 4a^4|U_1|^2e^{2i\Xi}} = -2i\frac{\sqrt{1-p}\cos\Xi}{1 + (1-p)e^{2i\Xi}} \quad (2.6)$$

$$p = 1 - 4a^4|U_1|^2, \quad \Xi = \arg U_1 - \pi/2.$$

(2.6)式は $b^2 > 1$ (上の断熱ポテンシャルの底より上) で求められている半古典論の表式⁷と良い対応を示している。(2.6)式は厳密であるが p が交差点を一回通過するときの非断熱遷移確率としての意味を持つのは $b^2 > 1$ の場合のみである。

以上の厳密解についての更に詳しい考察は紙幅の都合上省略する。

§ 3. 新近似解析解

前節で求めた厳密解は無限級数を含んでいる為、より簡便な近似解析解を求める努力を行なった。これを行うには(1.1)(1.2)式の遷移点とその分布及びStokes (及びanti-Stokes) 線の分布を完全に知る必要がある。我々は (b^2, a^2) の2次元空間全域に亘って分布の様子を完全に解析した。⁶

(3-1)Landau-Zener型 ($F_1F_2 > 0$) の場合⁸

4遷移点問題を2つの2遷移点問題に帰着するのが基本的近似である。① $b^2 \gg 1$ の場合には、 z の実軸 (Stokes線) に沿った2つの2遷移点問題に、② $b^2 \ll -1$ の場合には z の虚軸 (anti-S

tokes線)に沿った同様な問題に帰着される。L-Z型の場合遷移点の分布は定性的にはこの2種類に分けられる。それぞれに対して、近似接続公式を求めStokes定数 U_1 に対する簡単な近似解析表現を求めた。①の領域では断熱表現に基づいた良い公式がBarany⁹によって求められており、我々の公式と同程度に良い事が分った。但し、Baranyの公式が楕円型の積分を含んでいるのに対し、我々の公式は簡単な関数であるという利点がある。領域②ではStokes線上に沿っての接続を正しく行った例が今迄になく、我々の公式が一番良い。

我々は更に、 (b^2, a^2) の全域に亘って数値計算を行い、最終的にこの2次元平面を5つの領域に分割して各領域で最良の近似公式を提唱した。 $a^2 \geq 2$ 、 $a^2 \leq 10$ 及び $a^2 \geq 2b^2$ で囲まれた領域では残念ながら現存のどの公式も良くない為我々はStokes定数に対するあてはめ公式を求めた。近似の詳細や各公式の陽な表式をここで述べるだけの紙幅のゆとりは残念ながらない。原論文を参照されたい。ただ、本解析によって通常のLandau-Zener公式と同程度に簡単でしかもずっと良い公式を求める事が出来た。これについては§4でもう少し詳しく触れる。なお、実際の原子分子過程で典型的な中間結合強度は大体 $a^2 \sim 1$ に対応する事を付言しておく。

(3-2)非断熱トンネル型($F_1 F_2 < 0$)の場合

この場合の遷移点の分布はL-Z型に比べて実に複雑で6種類に分けられる。有効な近似解析を実行出来るのはL-Z型の場合と同じ2つのケースである。我々はこれを実行し、やはり新しい簡便な近似公式を $b^2 > 1$ と $b^2 < -1$ に対して導出した。¹⁰ $b^2 > 1$ では断熱基底に基づくCoveney等の公式¹¹が我々のと同様に良く働くがやはり楕円型積分が必要である。

再び (b^2, a^2) の全域に亘って数値計算を行い全域を5つの領域に分割し、各領域で最良の近似公式を提唱した。 $|b^2| \leq 1$ と $a^2 \geq 0.25$ で囲まれる領域(即ち、上の断熱ポテンシャルの底と下の断熱ポテンシャルの頂上に挟まれた領域)では残念ながら簡単な近似公式が求まらない。そこで、我々は厳密解の存在する特別な4次多項式に基づいてStokes定数 U_1 に対するあてはめ公式を求めた。詳細はやはり原論文にゆだねる。¹⁰

§4. Landau-Zener公式の改良式

(2.3)式から分る通り、L-Z型の場合には b^2 の全域に亘って交差点1回通過の非断熱遷移確率 p を定義する事が出来る。§3-1で述べた近似解析によって我々は p に対する簡便な近似表式を求めた。特に $b^2 > 0$ では次の実に簡単な新公式が求められた:

$$p_{ZN} = \exp\left(-2\pi\delta_0 \left[\frac{1}{1 + \sqrt{1 + b^{-4}}}\right]^{1/2}\right) \quad (4.1)$$

但し

$$p_{LZ} = \exp(-2\pi\delta_0) = \exp\left(-\frac{\pi}{4a|b|}\right) \quad (4.2)$$

p_{LZ} は通常Landau-Zener公式として良く知られているものである。

$|b^2| \rightarrow 0$ では p_{LZ} は $\rightarrow 0$ となってしまう物理的でないのはよく知られている事であるが、(4.1)式はこれを大幅に改良し $b^2 < 0$ の領域でもある程度迄よく働く。(4.1)を見て分る通りこの公式は $|b^2| \rightarrow \infty$ では当然 p_{LZ} と一致する。(4.2)を使うのであれば是非(4.1)を使う様にされたい。更に、 $b^2 \ll -1$ での近似から、そこで成り立つ新しい p の表式も求められた。ちょっと複雑な式なのでここには掲げないが、(4.1)式と共用する事により、事実上 b^2 の全域を簡単な式でカバー出来る。

ちなみに非断熱トンネル型で $b^2 > 1$ の場合には(4.2)が相当良い近似である事を付言しておく。 $b^2 < 1$ では前述した通り p は物理的意味を持たない。

§ 5. 今後の課題

本稿で述べた厳密解及び新近似解は「線形ポテンシャル・一定結合モデル」の範囲内の話であり、当然ながら一般形ポテンシャルの場合への一般化が次の課題である。この研究もある程度進行している。ただ、エネルギーが交差点より上であれば、 p と一般ポテンシャルに沿った位相とを用いて一般ポテンシャルの場合をも取扱う事が出来る事を注意しておく。多準位問題への応用も今迄の研究⁷を越えた挑戦が必要である。

更に、§ 2 に述べた通り、我々は4種類の微分方程式に対するStokes定数の表式を求めたので、新しい関数の構築や、非断熱遷移問題以外の量子力学的諸問題(3次元ポテンシャル及び4次元ポテンシャル問題など)の厳密解を求める事が出来る。§ 1 でも述べた通り非断熱遷移(特に非断熱トンネル)は物理・化学の様々な分野で重要であり、それらへの有効な応用も今後の大きな課題である。又、理論的に最もチャレンジングな課題は多次元理論である。

文 献

1. H. Nakamura, Int. Rev. Phys., Chem., 10, 123 (1991).
2. H. Nakamura, J. Chem. Phys., 95, 256 (1992).
3. M. S. Child, Molecular Collision Theory (Academic, London, New York, 1974).
4. F. L. Hinton, J. Math Phys., 20, 2036 (1979).
5. C. Zhu and H. Nakamura, J. Math. Phys., 33, 2697 (1992).
6. C. Zhu and H. Nakamura, N. Re and V. Aquilanti, J. Chem. Phys., 97, 1892 (1992).
7. H. Nakamura, J. Chem. Phys., 87, 4031 (1987).
8. C. Zhu and H. Nakamura, J. Chem. Phys., 98, (1992).
9. A. Barany, report no. 25, Inst. of Theor. Phys. Uppsala Univ., Sweden (1979).
10. C. Zhu and H. Nakamura, J. Chem. Phys. (in press) (1993).
11. P. V. Coveney, M. S. Child and A. Barany, J. Phys., B18, 4557 (1985).