

分子物理学における非断熱遷移と

複素 W K B 理論

分子科学研究所 中村宏樹 (Hiroki Nakamura)

総合研究大学院大学・分子科学研究所

朱 超原 (Chaoyuan Zhu)

§ 1. 非断熱遷移とは——分子物理学におけるその役割

非断熱遷移を議論する時には系を記述する変数が必ず2種類に分類される。今これを R , r とする。この中の一方 (R) を断熱パラメータと呼ぶ。 R を固定した時に得られる系の固有状態を断熱状態という。非断熱遷移とは断熱状態の間の遷移の総称で、広い学際性・一般性を有する概念である。¹⁾ この状態遷移は断熱パラメータ R の変化によって誘起される。変数 R と r の分離性が良いと全系は常に断熱状態に留まり、非断熱遷移は起こらない。この時断熱性が良いと言う。一般に、 R の動きが r の動きに比べて十分に遅いと断熱性がよくなる。

断熱固有状態の固有値と固有関数をそれぞれ $E_n(R)$, $\phi_n(r; R)$ とする。但し n は離散固有状態の順番を表す。一般に、非断熱遷移は2つの固有値の差 $|E_n(R) - E_m(R)|$ が最小

になる所で最も起り易い。異なる自由度 R と r の間のエネルギー変換が最小ですむからである。

分子物理学における非断熱遷移で最も典型的なのは分子の電子状態が変化する過程である。 R が原子間距離、 r が電子座標、断熱状態が分子の Born-Oppenheimer (B-0) 断熱電子状態である。断熱性が良いのは電子質量が原子核質量の 2000 分の 1 以下と大変小さく、従って原子核の動きが電子の動きに比べて十分遅いからである。簡単の為 2 原子分子を考えると、ハミルトニアンは

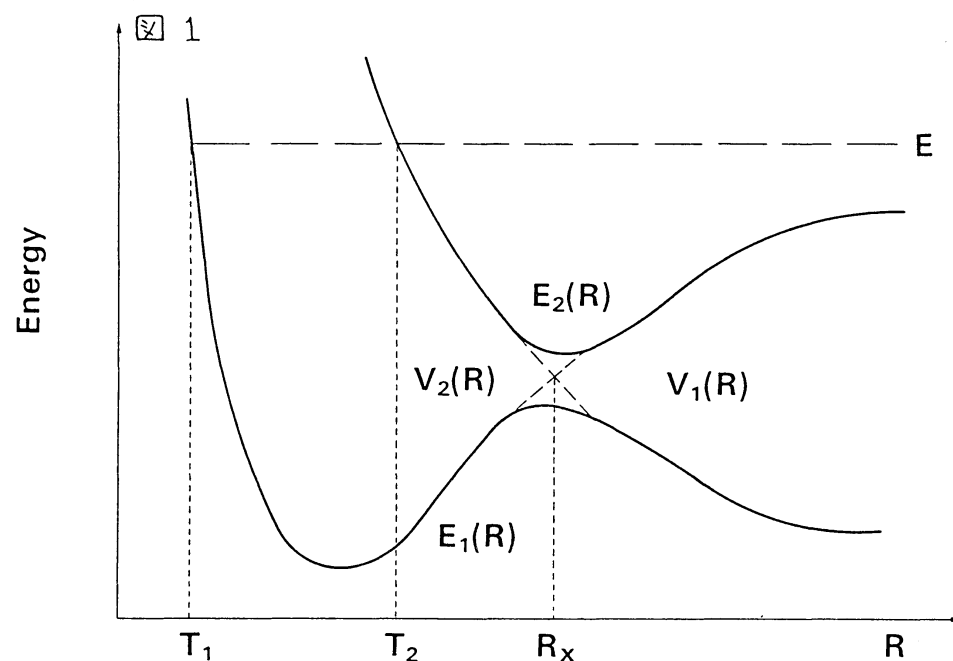
$$H = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_R^2 + H_{el} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial}{\partial R} \left(R^2 \frac{\partial}{\partial R} \right) + H_{rot} + H_{cor} + H_{el} \quad (1)$$

と表される。 H_{rot} は分子の回転のハミルトニアン、 H_{cor} はコリオリ相互作用を表す。 μ は換算質量である。B-0 断熱状態 $\phi_n(r:R)$ は H_{el} (核を固定した時の電子系のハミルトニアン) の固有状態である、

$$H_{el}\psi_n(r:R) = E_n(R)\psi_n(r:R) \quad (2)$$

電子状態間の非断熱遷移は第一項及び H_{cor} によって引起される。即ち、 $\langle \psi_m | \frac{\partial}{\partial R} | \psi_n \rangle_r$ 及び $\langle \psi_m | H_{cor} | \psi_n \rangle_r$ が非断熱遷移の行列要素となる。前者を非断熱動径結合、後者を非断熱回転結合という。実は両者の性質は大変異なっている。通常、

非断熱遷移として議論されているのは前者である。しかし、 $H_{dyn} = H_{rot} + H_{cor} + H_{el}$ の固有状態を新しい断熱状態ととれば、どちらの非断熱遷移も以下に述べる理論で統一的に取扱いうる事が証明されている。¹⁾ 従って、ここでは両者の違いの詳細には立入らない。



前述した通り電子的非断熱遷移は2つの断熱状態が図1の様に互いに近づいた所 $R=R_x$ (擬似交差点と呼ぶ) で局所的に起る。これは前述した通り、ここでの遷移がエネルギー的に得策であるばかりでなく、非断熱結合項もここに鋭いピークを持つからである。実は断熱エネルギーの差 $E_1(R) - E_2(R)$ が複素 R -平面内で $1/2$ 位の零点 R_* をもち、非断熱結合項が同じ所に 1 位の極を有している。これが擬似交差点における非断熱遷移問題の重要な解析的性質である。

場合によっては、断熱状態の代わりに図1の破線で示す様な互いに交差した状態 $V_1(R), V_2(R)$ を基底にして考えた方が都合の良い事がある。この場合には H_{el} の行列が対角形ではなくなる：

$$\begin{pmatrix} V_1(R) & V(R) \\ V(R) & V_2(R) \end{pmatrix} \longrightarrow \begin{pmatrix} E_1(R) & 0 \\ 0 & E_2(R) \end{pmatrix} \quad (3)$$

このような表現を透熱 (diabatic) 状態表現という。この表現は必ずしもユニークではないという欠点を持つが便利な事が多い。

以上では1次元問題 (2原子分子) だけを考えたが、実際の多原子分子では断熱状態は多変数関数となり曲面交差の様子は多様になる。一般に、 N -自由度系では $(N-2)$ -次元の実交差が可能となる。また、 R は原子核間距離と考えてきたが、最初にも述べた通り、非断熱遷移は大変一般的な概念であり、 R は何でもよい。例えば外から加えた場の強さの様なものでもよい。

§ 2. 歴史

非断熱遷移の理論の歴史をごく簡単に説明しておく。面白い事に、最も基本となる仕事が3つ独立に1932年になされている。²⁾

(2-1) Landau の仕事

Landau は複素経路積分法を用いて非断熱遷移の確率として、

$$P_{LZ} = \exp[-2\pi V^2(R_x)/(\hbar v |\frac{dV_1}{dR} - \frac{dV_2}{dR}|_{R_x})] \quad (4)$$

を求めた。これが Landau-Zener の公式として知られているものである。ここで、 v は R 方向の運動の速度（衝突速度）である。Landau はこれを次の様な手順で求めた。断熱表現での摂動論に基づくと、 C を質量その他で決まる定数として、遷移確率は

$$p = C |\int \langle \psi_2 | \frac{\partial}{\partial R} | \psi_1 \rangle F_2(R) F_1(R) dR|^2 \quad (5)$$

となる。 $F_j(R)$ は始・終状態での R -運動の波動関数である。Landau は WKB 近似での $F_j(R)$ を複素 R -平面の上半平面に解析接続し、主要な寄与のみを取り入れて

$$p \sim 1 \cdot \exp[-2 |\int^{R^*} (k_1(R) - k_2(R)) dR|] \quad (6)$$

と求めた。但し、 $k_j(R) = \{(2\mu/\hbar^2)[E - E_j(R)]\}^{1/2}$

である。ここで、(i) 透熱ポテンシャル $V_1(R)$ 、 $V_2(R)$ が直線、(ii) 透熱結合 $V(R)$ が一定、(iii) 相対速度が一定の簡単化を行くと (4) 式が求まる。不思議な事に Landau は最初から、指数部分（作用積分）の評価にのみ着目し、(6) 式の指数関数の前の因子を 1 とした（天才的思考！？）。(5) 式の非断熱結合

項を考えると 1 になる訳はないが、実は前述した断熱ポテンシャルと非断熱結合との複素 R-平面における解析的性質とストークス現象に基づいて摂動展開をくり込むと 1 になるのが正しいのである。

(2-2) Zener の仕事

Zener は最初から (i) $V_1 - V_2$ が時間 t の一次関数、(ii) V は一定、(iii) 相対速度一定を仮定して、時間依存のシュレーディンガー方程式を解いた。この問題は Weber 方程式に帰着されるので解析的に解く事が出来、(4)式と同じ結果が得られる。最も単純明解であるが一般性には欠けている。

(2-3) Stückelberg の仕事

Stückelberg は最も手のこんだ解法を行った。2 元連立のシュレーディンガー方程式 (2 階) から 4 階の単一方程式を求め、それを WKB 近似と同様に展開を行い、複素経路積分とストークス現象を用いて衝突過程による全遷移確率を

$$P_{LZS} = 4p(1-p)\sin^2\tau \quad (7)$$

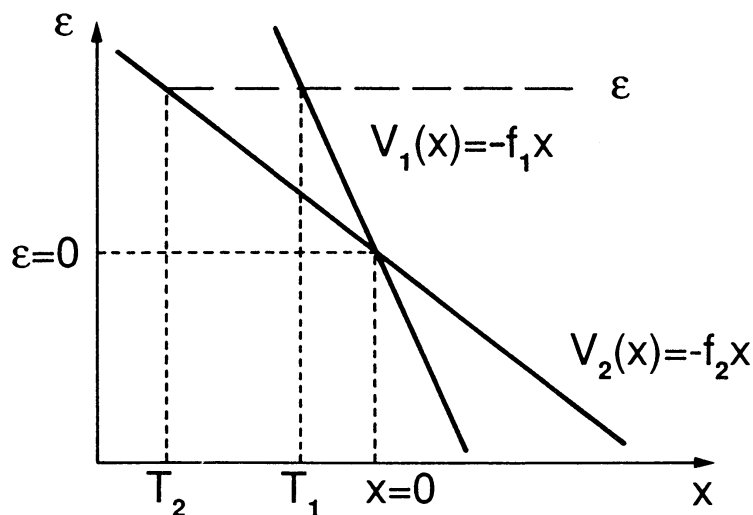
と求めた。 p は擬似交差点を 1 回通過する時の遷移確率で (6) 式と基本的に同じものであるが、(7)式は衝突過程での行き帰り (2 回通過) の結果を表している。 τ はこの全過程で生じる位相項である。 Stückelberg の仕事はこの位相項をちゃ

んとり入れてある点でより優れている。これら3人の先駆的工作の後、数多くの研究が行われ、より一般化された公式が求められている。次節後半参照。

§ 3. 基礎方程式とストークス現象

一般のポテンシャル曲線に対する一般公式を求めるには、比較方程式法を利用するのが良いが、ここでは物理現象のエッセンスと微分方程式との直接的対応を明解にする方がより合目的的と思われるので、あえて異なる紹介の仕方をする。³⁾

図 2



直線ポテンシャル ($V_j(x) = -f_jx$ ($j=1, 2$), $f_1 > f_2 > 0$) と一定

結合 (α) の透熱表現 (図 2 参照) でのシュレーディンガー
方程式

$$\begin{aligned}\phi'' + (\epsilon + f_1 x)\phi_1 &= \alpha\phi_2 \\ \phi'' + (\epsilon + f_2 x)\phi_2 &= \alpha\phi_1\end{aligned}\quad (8)$$

から出発する。積分変換

$$\phi_j(x) = \left(\frac{2}{|f_j|}\right)^{1/2} \int_C A_j(k) \exp\left[ikx + \frac{i}{f_j}\left(\epsilon k - \frac{k^3}{3}\right)\right] dk \quad (9)$$

及び変数変換

$$t = \frac{2\alpha}{f}k, \quad f = \sqrt{|f_1 f_2|}, \quad a^2 = \frac{f(f_1 - f_2)}{8\alpha^3}, \quad b^2 = \frac{\epsilon(f_1 - f_2)}{2\alpha f} \quad (10)$$

を用いると (8) 式は

$$\begin{aligned}A'_1 &= -\frac{i}{2}A_2 e^{-i\left(\frac{a^2}{3}t^3 - b^2t\right)} \\ A'_2 &= -\frac{i}{2}A_1 e^{i\left(\frac{a^2}{3}t^3 - b^2t\right)}\end{aligned}\quad (11)$$

となる。更に、

$$B_1(t) = A_1(t) e^{\frac{i}{2}\left(\frac{a^2}{3}t^3 - b^2t\right)} \quad (12)$$

と置くと、

$$B''_1 + \left[\frac{1}{4}(a^2 t^2 - b^2)^2 + \frac{1}{4} - i a^2 t\right] B_1(t) = 0 \quad (13)$$

が得られる。(13)式の漸近解の接続公式が求められれば、

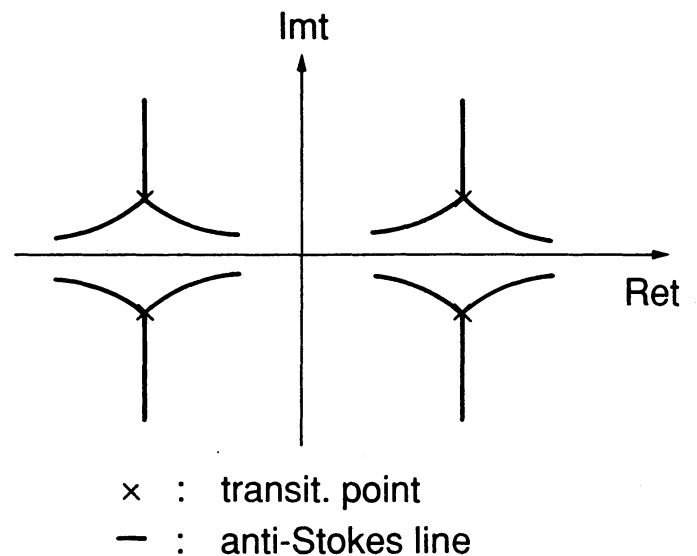
$$\begin{pmatrix} A_1(+\infty) \\ A_2(+\infty) \end{pmatrix} = \tilde{S} \begin{pmatrix} A_1(-\infty) \\ A_2(-\infty) \end{pmatrix} \quad (14)$$

から基本散乱行列 $\tilde{S}$ が求まる。(13)式は4遷移点問題のストークス現象になり一般解は求まっていない。

(3-1) $b^2 \gg 1$ 及び $|b/a| \gg 1$ の場合。

これは要するに高エネルギー (ε 大) で、転回点が交差点よりずっと左にあり、4遷移点が図3の様な2つの2遷移点問題に分解出来る場合である。なお、図中の実線は物理学での反ストークス線である。

図3.



各々の2遷移点問題はWeber方程式に帰着して解かれ、全体の $\tilde{S}$ -行列式の表式が求められる。更に、比較方程式法の考えを利用してこの表式を任意ポテンシャルの場合に一般化する事が出来る。最終的に(14)式に対応する $\tilde{S}$ 行列は次式で与えられる:

$$\tilde{S} = O_x P_{XTX} I_x, \quad (15)$$

$$I_x = \begin{pmatrix} \sqrt{1-pe^{i\phi_s}} & \sqrt{pe^{i\sigma_0}} \\ -\sqrt{pe^{-i\sigma_0}} & \sqrt{1-pe^{i\phi_s}} \end{pmatrix}, \quad (16)$$

$$O_x = \tilde{I}_x(\text{transposed}), \quad (17)$$

$$p = \exp(-2\delta), \quad (18)$$

$$\sigma_0 + i\delta = \int_{R_x}^{R_*} [k_1(R) - k_2(R)] dR, \quad R_x = \text{Re}(R_*), \quad (19)$$

$$\phi_S = \frac{\delta}{\pi} \log \frac{\delta}{\pi} - \frac{\delta}{\pi} - \arg \Gamma(1 + i\frac{\delta}{\pi}) + \pi/4, \quad (20)$$

$$(P_{XTX})_{nm} = \delta_{nm} \exp[2i \int_{T_n}^{R_x} k_n(R) dR + \frac{\pi i}{2}]. \quad (21)$$

但し、 T_n はポテンシャル $E_n(R)$ での転回点を表す。

実際の散乱過程を記述する物理的S-行列には $R_x < R$ での散乱の効果を含める必要がある。その結果、全S-行列は次式で与えられる：

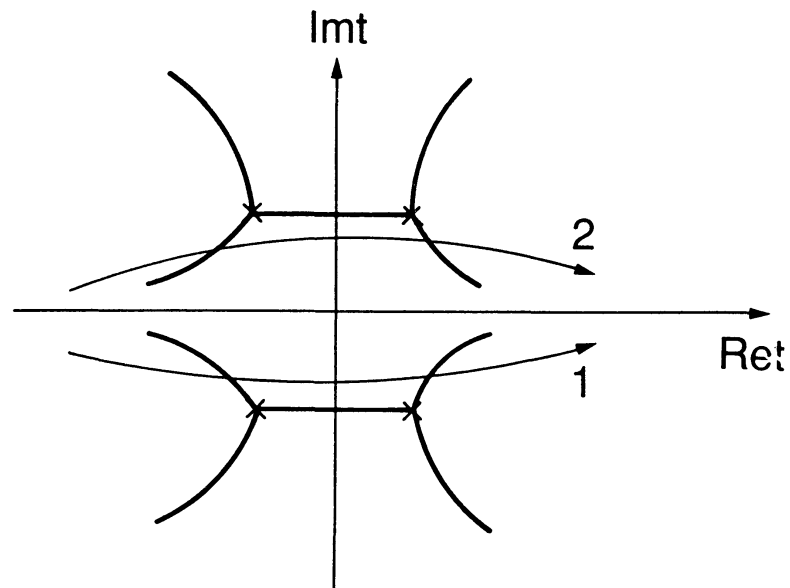
$$S = P_{\infty X} \tilde{S} P_{X\infty}, \quad (22)$$

$$(P_{\infty X})_{nm} = (P_{X\infty})_{nm} = \delta_{nm} \exp[i \int_{R_x}^{\infty} \{k_n(R) - k_n(\infty)\} dR - ik_n(\infty) R_x] \quad (23)$$

$$(3-2) \quad b^2 < -1 \quad \text{及び} \quad |b/a| > 1$$

これはエネルギーが交差点よりずっと下にあり、交差点が古典的に許されない領域の中に入っている場合である。反ストークス曲線は図4のようになる。精度の良い解は求められていない。図4の経路1と2で答えが異なってしまう。

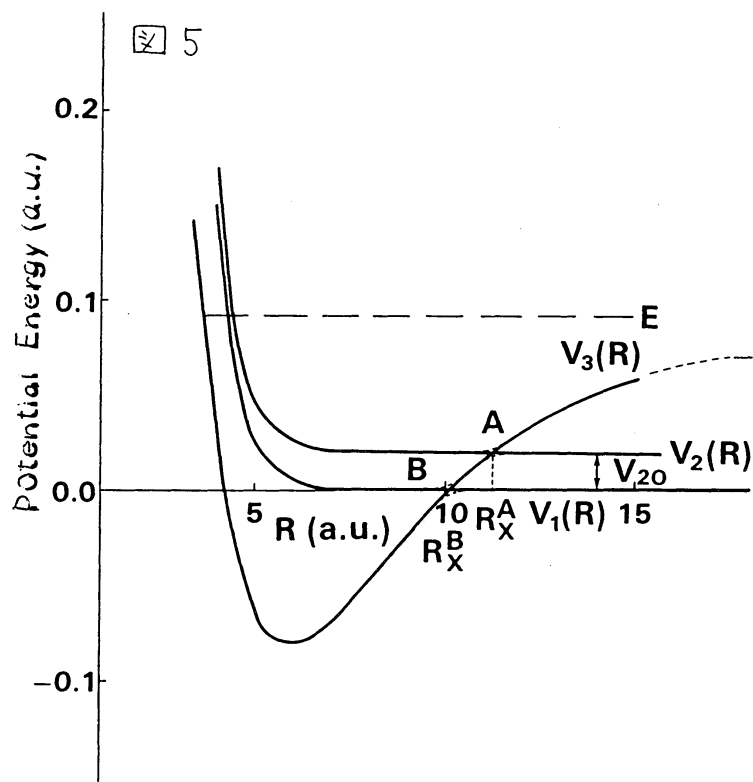
図4



(3-1)の場合の解に物理的考察を加えてある種の近似公式が求められてはいる。 $|\varepsilon| \sim$ 交差点近傍を除いて物理的にさほど重要ではないがより良い解を求める努力は更に必要である。

§ 4. 多準位問題 S-行列の表式

多準位問題に対する一般解はない。非断熱遷移が擬似交差点でよく局在して起こるという事実から、2準位理論のつなぎ合わせによって多準位系の S 行列表式を求める事は出来る。例として図5の3準位問題を考える。



全 S -行列は次式で与えられる、

$$S = P_{\infty A} O_A P_{AB} O_B P_{BTB} I_B P_{BA} I_A P_{A\infty} \quad (24)$$

P , O , I はすべて 3×3 の行列である。 P の定義は (2) 式、 (23) 式と同じである。 I ($O = \tilde{I}$) は対応する 2 準位の所が (16) 式と同じ 2×2 の行列で他は単位行列である。

例えば I_A は第一行と第一列を除いた残りの部分行列の所に (16) 式の形の行列を有する。

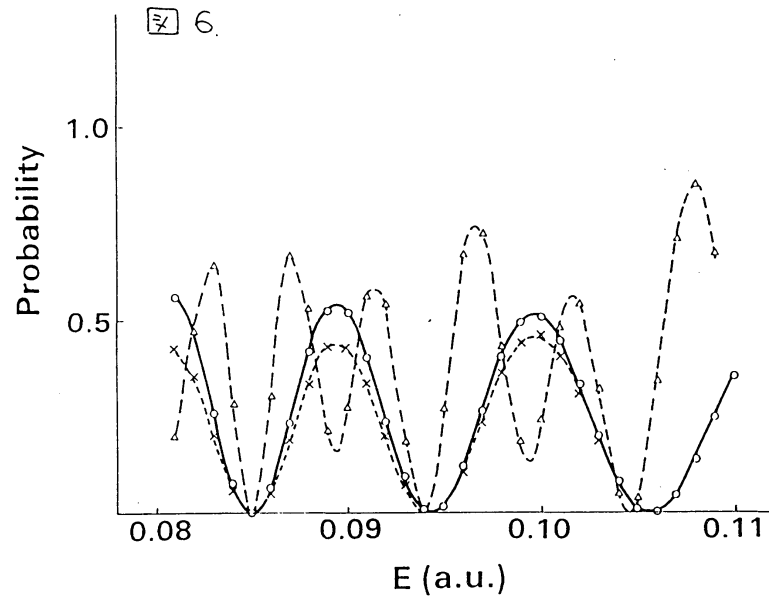
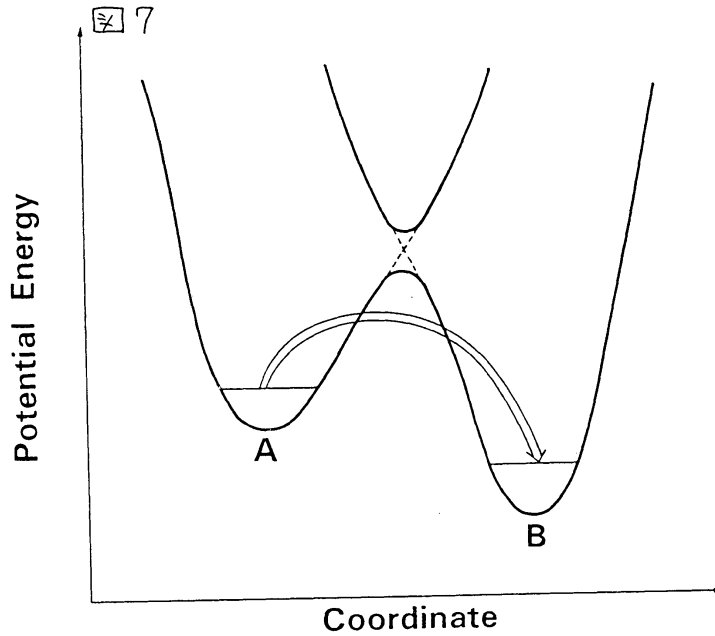


図 6 に数値計算の 1 列を示す。⁴⁾ 実線と丸印が $1 \rightarrow 2$ の、破線と三角印が $2 \rightarrow 3$ の、点線と $\times$ 印が $1 \rightarrow 3$ の遷移確率である。線が正確な数値計算結果、丸印等の記号が半古典的近似解析式の結果である。2 つの交差点が接近していて非断熱結合項が重なっている（ここには示していない）にも拘らず（24）式の半古典的解析解が大変良い近似である事が分かる。

§ 5. 非断熱トンネル問題

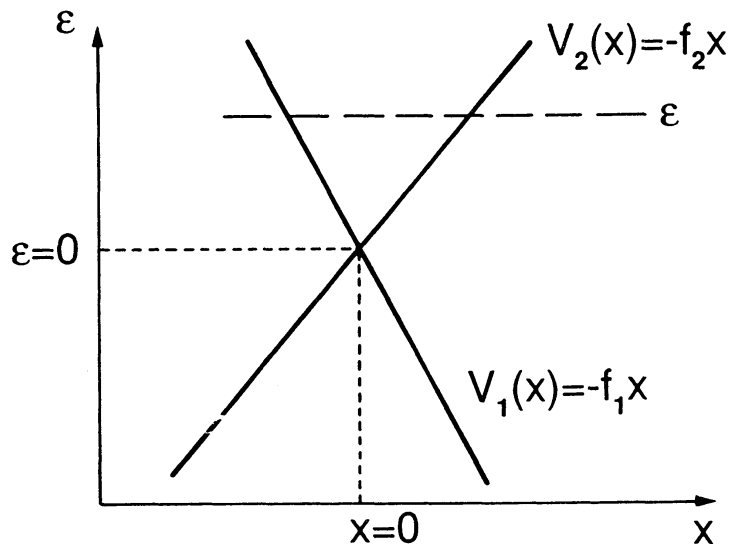
これは図 7 に示す様に、交差点近傍あるいはそれ以下のエネルギーの所でのトンネル型遷移である。



上の断熱状態の影響を受けたトンネルであって、通常の単一ポテンシャルのトンネル現象とは異なる。これは、トンネルと同時に非断熱遷移という意味で2重の量子効果である。物理、化学のみならず恐らく生物においても非常に重要な量子現象の1つであると思われる。再び問題を簡単化する為に直線透熱ポテンシャルと一定透熱結合のモデルを考える。但し、今回は $f_1 > 0$ 、 $f_2 < 0$ である（図8参照）。第3節で述べたのと同様の変換を用いると、最終的に次の微分方程式が求まる：

$$B_1''(t) + \left[\frac{1}{4}(a^2 t^2 - b^2)^2 - \frac{1}{4} + ia^2 t \right] B_1(t) = 0 \quad (25)$$

図 8



(13) 式と比べて係数の符号が 1 部異なっている。また、求めるべき基本 $\tilde{S}$ 行列は (14) 式と違って、

$$\begin{pmatrix} A_1(+\infty) \\ A_2(-\infty) \end{pmatrix} = \tilde{S} \begin{pmatrix} A_1(-\infty) \\ A_2(+\infty) \end{pmatrix} \quad (26)$$

で定義される。 $\tilde{S}_{11}$ 、 $\tilde{S}_{12}$ が反射の、 $\tilde{S}_{12}$ 、 $\tilde{S}_{21}$ が透過の確率振幅を表している。(i) $b^2 > 1$ 、(ii) $b^2 < -1$ 、(iii) $1 \geq b^2 \geq -1$ の場合の反ストークス曲線図は図 9a, b, c, の通りである。

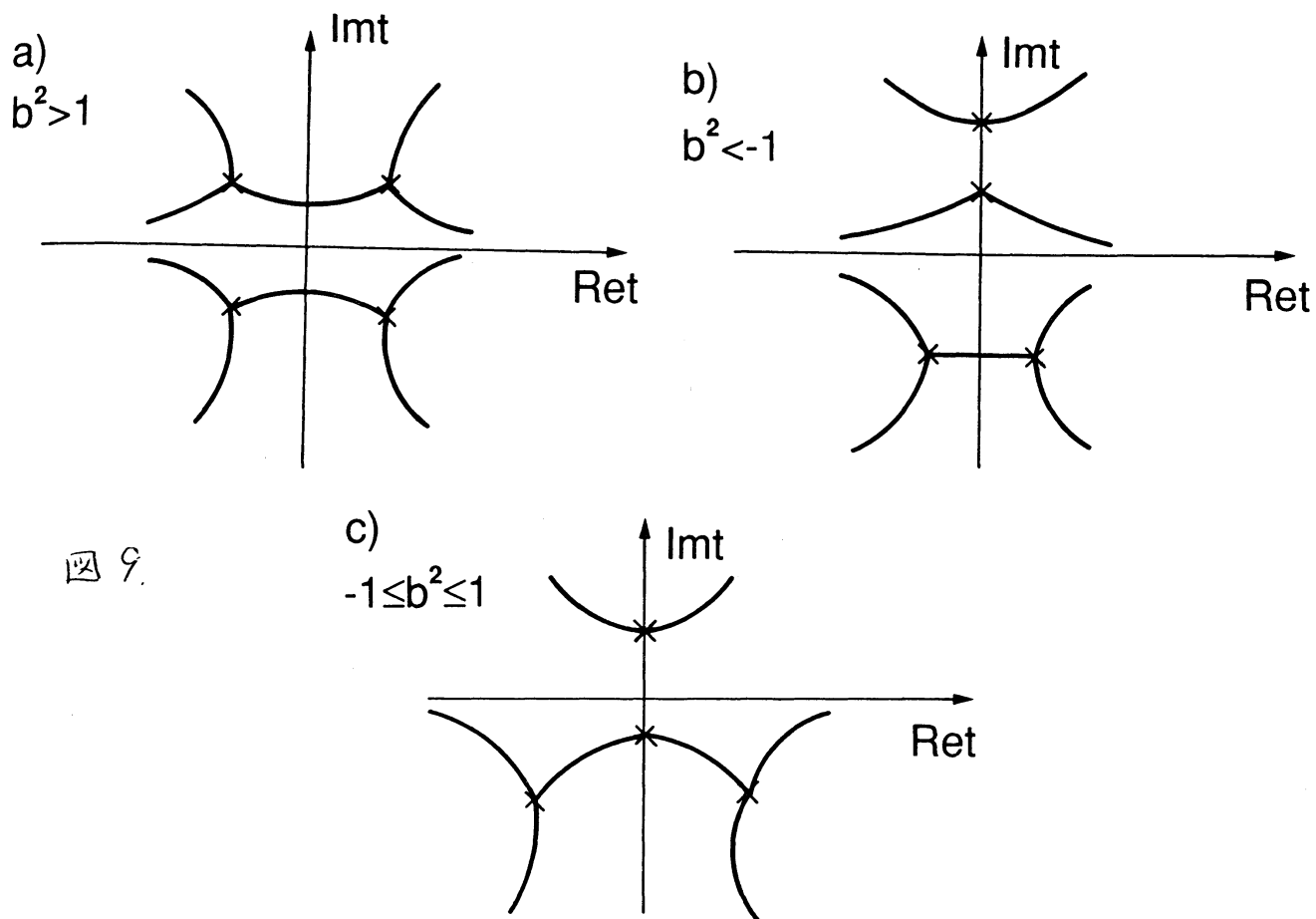


図 9.

$b^2 \gg 1$ (即ちエネルギーが交差点よりずっと上) の場合には、実軸に沿った 2 つの 2 遷移点問題に帰着され、§ 3-1 におけると同様な取扱をする事が出来る。しかし、 $\tilde{S}$ の定義が異なるのでその表式は違ったものになる。上の断熱ポテンシャルに束縛された共鳴状態の効果を含んだ形になる。この他、 $b^2 \ll -1$ の場合には摂動論的考察が可能であるが、これら以外の場合には良い解析公式はまだない。

$b^2 \ll -1$ の場合の摂動公式を分数でユニタリー化したもの、及び $b^2 \gg 1$ の公式にトンネル補正を加えたもの等の近似公式があるがまだ不十分である。⁴⁾

図 10

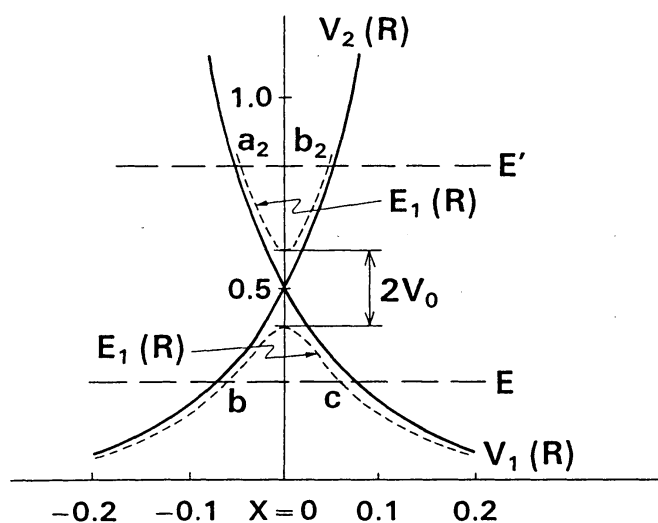
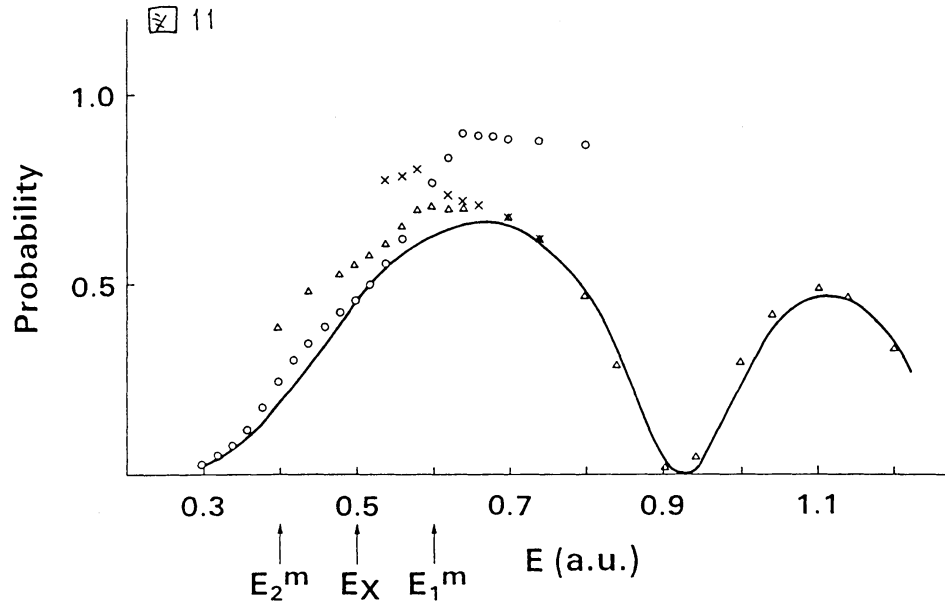


図 11



これら近似公式のトンネル確率に関する数値例を図10、11に示す。図10がモデルポテンシャルである。図11で○印がユニタリー化した摂動公式、△がトンネル補正を加えた高エネルギー公式である。実線は正確な数値解である。交差点近傍で近似解は良くない。これはトンネル確率であるが、もっとも基本的な量は確率振幅である。即ち、非断熱トンネ

ルに伴う位相の情報も精確に求めなくてはならない。

§ 6. 今後の課題

今迄述べてきた事から分かる通り、ちゃんと解けているのは交差点よりエネルギーが十分高い場合だけである。これは問題を基本的にWeber方式に帰着させる事が出来るからである。一般の場合にはどうしても(3)式あるいは(25)式の4遷移点問題を解かねばならない。特に、第5節で述べた非断熱トンネル問題の交差点近傍における解を求める事は重要な物理現象との係わりという意味で大事である。先ず、(25)式の漸近解接続問題に挑戦せねばならない。その上で一般ポテンシャル形の場合への拡張を試みるのが良いと思われる。「言うは易しい問題」として1次元多準位問題及び多次元問題があるが、まともな解析解はまだ当分無理であろう。

本講演で述べてきた1次元非断熱遷移理論の物理的応用・拡充として重要なのは統計力学的効果、つまり、散逸揺動効果を取り入れる事及び分子のスペクトル問題等におけるカオス的振舞いへの役割等がある。

文 献

- 1) 中村 宏 樹、 物 理 学 会 誌 41、413 (1986).
- 2) 高 柳 和 夫、 物 理 学 会 誌 21、626 (1966).
- 3) M. S. Child, Molecular Collision Theory, Academic Press (1974), Appendix D.
- 4) H. Nakamura, J. Chem. Phys. 87, 4031 (1987).

以上の文献は当然ながら決して網羅的ではない。更に詳しい内容については以上で引用されている文献を参照されたい。