

クーロン系カオスの半古典量子化

東京大学大学院総合文化研究科 高橋 聡¹, 高塚 和夫²

1 序

分子のダイナミクスを調べるためには、その構成要素である核と電子の運動を考慮する必要がある。両者の時間スケールは大きく異なるため、Born-Oppenheimer 近似を施し、分離して取り扱われる場合が多い。BO 近似は非常に精度よい近似であり、現代の分子科学の研究における基礎の一つと考えられている。本研究は、核と電子の運動を同時に扱うことによる、BO 近似の妥当性の検証を目的としている。核と電子を同時に扱う分子ダイナミクスの研究において、全粒子を量子力学的に扱うことは非常に困難であるため、ここでは半古典理論を適用し、BO 近似の妥当性と同時に、半古典理論を用いた分子の全粒子量子化、特にエネルギーの量子化の可能性についても検証を行いたい。

対象とする系は、化学結合をもつ最も簡単な分子である水素分子イオン H_2^+ である。この系は、より大きな分子系の全粒子量子化を行うための試金石として重要であると言えることができ、また、荷電粒子の質量を変えることで BO 近似の妥当性を検証できる系でもある。

半古典的な手法を用いた H_2^+ のエネルギー量子化には、次のような困難が存在する。(i) 束縛状態がカオスであるため、従来の半古典理論では、カオスを示す系のエネルギー量子化は困難である。(ii) 核と電子が近接する際に、クーロンポテンシャルが数値的に発散する。これらの困難に対処する手法を開発し、 H_2^+ の振電準位エネルギーの量子化を行った。

2 理論と数値計算

Maslov 型の波動関数から得られる半古典波動関数 Action Decomposed Function (ADF) [1] は、配位空間中に一定の初期運動量 $p_0 = 0$ で用意された古典軌道集合に対して、作用積分と Maslov 指数を計算することにより求められる。ADF を用いて得られる半古典擬相関関数 Amplitude-Free Quasi-Correlation Function II (AFC-II) は、従来の半古典相関関数に現れていた振幅項（これはカオス系では発散する）を含んでいないため、可積分系・カオス系の区別なく適用することができる。実際、2次元の強カオス系に対して AFC-II を用いることで、量子波束を用いて得られた結果とよく一致するエネルギースペクトルが得られることが確かめられている [2]。ここでは AFC-II を、 $p_0 = 0$ とした H_2^+ の古典力学的ダイナミクスに適用した。

Maslov 指数の計算に対しては、以下に示すような工夫を行った。Maslov 指数は、古典軌道が通過する特異点 (caustics) の個数であり、通常は、安定性行列の部分行列の時間

¹E-mail: takahasi@mns2.c.u-tokyo.ac.jp

²E-mail: KazTak@mns2.c.u-tokyo.ac.jp

発展から求められる。AFC-IIの表式に現れる Maslov 指数に対しては、これは古典軌道上におかれた無限小体積要素の時間発展を計算することに相当する。強いカオスを示す系においては、本来1に保存するはずの安定性行列の行列式が発散してしまう。そこで、古典軌道上に有限かつ微小な体積要素を用意し、その時間発展を計算し、体積要素の符号が変化する点が caustics であるとして Maslov 指数を計算する。この手法を用いた AFC-II の計算で、2次元の強カオス系に対するエネルギー量子化を行い、良好な結果が得られることがわかっている [3]。

3 結果

$p_0 = 0$ という条件によって生成された古典軌道集合の運動から AFC-II を計算して、エネルギースペクトルを算出した。その結果を下図に示す。2次元 H_2^+ の電子基底状態の断熱ポテンシャル [4] を用いて、近似的に振電基底状態のエネルギーを求めると、その値は-2.78(a.u.) となる。一方 AFC-II の結果から量子化されたエネルギーを求めると、その値は-2.71(a.u.) となる。2つの核の周りを電子が動き回るカオス的な古典運動から、2次元 H_2^+ の振電基底状態のエネルギーに近い値が再現された。この結果は、半古典理論としては初めての成功例である。

今後の研究においては、半古典近似の精度を向上させることによって、より大きな分子系に対する全粒子量子化の可能性について議論したい。また一方で、負電荷をもつ粒子の質量を変化させることによって、BO 近似の破れに対して詳細な議論を進めたい。

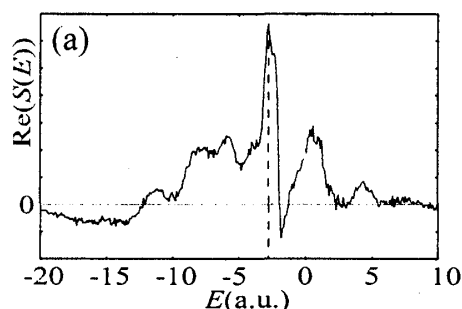


図 1: (実線) H_2^+ の 6000 本の古典軌道の情報から求めたエネルギースペクトルの実部。ピークは-2.71(a.u.)。(破線) 2次元 H_2^+ の振動基底状態のエネルギー (-2.78(a.u.))。

参考文献

- [1] A. Inoue-Ushiyama and K. Takatsuka, Phys. Rev. A **59** (1999), 3256.
- [2] K. Hotta and K. Takatsuka, J. Phys. A **36** (2003), 4785.
- [3] S. Takahashi and K. Takatsuka, Phys. Rev. A, to be published.
- [4] S. H. Patil, J. Chem. Phys. **118** (2003), 2197.