

1A4a

非断熱過程あるいは量子古典混合表現における一般化された古典力学

東大院総合文化 高塚和夫

kaztak@mns2.c.u-tokyo.ac.jp

序) 原子核の運動と強く相関しながら運動する電子波束を追跡するアト秒ダイナミクスの立場から、非断熱遷移の基礎理論を検討したい。例えば、非断熱遷移による電子移動や[1]、強いベクトル場の中の電子動力学が、その状況に当たる。原子核の運動は、波長が短いので、当面は「古典力学」で扱うこととし、後で半古典化・量子化をする。すると、いわゆる量子・古典混合表現におけるダイナミクスと本質的な理論的困難は同じである。本稿では、問題意識を中心に述べる。

電子波束ダイナミクスの困難) 非断熱遷移の理論の枠組みは、全ハミルトニアン $H = T_N + H^{el}(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ (T_N は原子核の運動エネルギー、 $H^{el}(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ は電子ハミルトニアン、 \mathbf{r} と \mathbf{R} はそれぞれ、電子と核の座標。) に対して、既知の電子波動関数 $\Phi_I(\mathbf{r}; \mathbf{R})$ で

$$\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}, t) = \sum_I \chi_I(R, t) \Phi_I(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \quad (1)$$

で展開し、核波束 $\chi_I(R, t)$ の連立方程式として定式化する。しかし、ここでは、電子のモードを先に積分してしまわないで、むしろ波束状態の電子波動関数を追跡したい。Born-Oppenheimer 近似では (BO 近似の妥当性に関する最近の研究については [2] を参照)、 $H^{el}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \Phi_I(\mathbf{r}; \mathbf{R}) = V_I^{el}(\mathbf{R}) \Phi_I(\mathbf{r}; \mathbf{R})$ なので、半古典 Ehrenfest 理論では、原子核と連動して運動する電子波動関数は、直感的に

$$i\hbar \frac{d}{dt} \Phi(\mathbf{r}, t; \mathbf{R}(t)) = H^{el}(\mathbf{r}; \mathbf{R}(t)) \Phi(\mathbf{r}, t; \mathbf{R}(t)) \quad (2)$$

に従い、 $\mathbf{R}(t)$ は電子状態が作る coherent な場の中を

$$\ddot{\mathbf{R}}_k = - \left\langle \Phi(t; \mathbf{R}(t)) \left| \left(\partial_k H^{el} \right) \right| \Phi(t; \mathbf{R}(t)) \right\rangle \quad (3)$$

に従って古典的に運動するとしている。長い歴史を生き抜いてきたこの理論は、一見すると妥当性を持つ美しい理論に見える。しかし、実際は、看過できない根本的な問題を抱えている。

1) そもそも、(2)式はどのように導かれたか？(2)式は正しいか？

2) 非断熱交差を $\mathbf{R}(t)$ が越えると、原子核は断熱ポテンシャルの上を運動せず、非断熱交差に関与した電子状態からの平均的な力を受けて運動するようになることは良く知られている。従って、それ以後 BO 描像は壊れてしまう。

3) 全波動関数を $\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}, t) = \delta(\mathbf{R} - \mathbf{R}(t)) \Phi(\mathbf{r}, t; \mathbf{R}(t))$ と形式的にかけば、式(3)の運動方程式は一応出てくるが、この形では、(1)式のように entanglement が全く記述できていない。あるいは、量子系と接触している古典部分系に現れる量子揺らぎが、記述できていない。

基礎理論の再構築について) まず、電子と原子核が entangle した量子・古典混合表示の全ハミルトニアンを用意し、原子核と電子状態について、それぞれ変分法を用いて、電子と原子核の連立した運動方程式を導く。(A) 電子に対しては、(2)式は近似的には良いものの、理論的には項が抜け落ちていること。(B) 原子核に対しては、「古典」運動方程式が行列で与えられること。(C) (3)式のニュートン方程式については、電子波束に対する平均をとるから、平均ポテンシャルの上を走るのであって、いわゆる coherent limit を表現しているものではないこと。(D) 非断熱領域で、電子と原子核の運動がどのようにして entangle してくるのか (或いは、量子系と接触している古典部分系に現れる量子揺らぎの現れ方) 等について、議論する。

[1] 例えば、Hiroshi Ushiyama and Kazuo Takatsuka, Angew. Chem. Intl. Ed. **46**, 587-590 (2007).

[2] Satoshi Takahashi and Kazuo Takatsuka, J. Chem. Phys. **124**, 144101 (2006).