数理解析研究所講究録
第 788 巻 1992 年 41-44

量子的自由度と古典的自由度との間の相互作用
Pechukas の方法の応用

東京工業大学　北原和夫 (Kazuo KITAHARA)

量子的自由度と古典的自由度が結合する場合の系の時間発展を考える。例えば、多原子分子の重心運動を古典的に扱い、内部の振動・回転は離散的準位にあるものとする場合である。あるいは、単原子でも、原子の重心運動は古典的に扱うが、電子は量子的に扱う」という場合である。

粒子の座標 $\mathbf{r}$ とし、内部状態の変数を x とする。

$$\hat{H}=\frac{\hat{p}^2}{2m}+h(\mathbf{r},\hat{x})=\hat{H}_0+\hat{h}$$

に対して核を

$$K(\mathbf{r}'',x'',t''|\mathbf{r}',x',t')=<\mathbf{r}'',x''|\exp[-\frac{i\hat{H}(t''-t')}{\hbar}]|\mathbf{r}',x'>$$

で定義する。x の代わりに，内部状態の遷移を使って核を記述することにする。すなわち、内部状態を$\varphi_\alpha(x)$ と表す。

$$\begin{aligned}K_{\beta\alpha}(\mathbf{r}'',t''|\mathbf{r}',t') &=\int dx''\int dx'\varphi_\beta^*(x'')K(\mathbf{r}'',x'',t''|\mathbf{r}',x',t')\varphi_\alpha(x')\\ &=<\mathbf{r}'',\beta|\exp[-\tfrac{i\hat{H}(t''-t')}{\hbar}]|\mathbf{r}',\alpha>\end{aligned}$$

Trotter 公式により

$$\exp[-\frac{i\hat{H}(t''-t')}{\hbar}]=\lim_{N\to\infty}[\exp\{-\frac{i\hat{H}(t''-t')}{N\hbar}\}]^N$$

よって$\varepsilon\equiv(t''-t')/N$とおき

$$\begin{aligned}&<\mathbf{r}''\beta|e^{-i\hat{H}(t''-t')/\hbar}|\mathbf{r}'\alpha>\\ &=\lim_{N\to\infty}\int d\mathbf{r}_1...\int d\mathbf{r}_{N-1}<\mathbf{r}''\beta|\exp[-\frac{i\varepsilon\hat{H}}{\hbar}]|\mathbf{r}_{N-1}>\\ &\times<\mathbf{r}_{n-1}|\exp(-\frac{i\varepsilon\hat{H}}{\hbar})|\mathbf{r}_{n-2}>\times....\times<\mathbf{r}_1|\exp(-\frac{i\varepsilon\hat{H}}{\hbar})|\mathbf{r}'\alpha>\end{aligned}$$

が得られる。小さなεに対して

$$\begin{aligned}&<\mathbf{r}_j|\exp(-\frac{i\varepsilon\hat{H}}{\hbar})|\mathbf{r}_{j-1}>\\ &\simeq<\mathbf{r}_j|\exp(-\frac{i\varepsilon\hat{H}_0}{\hbar})|\mathbf{r}_{j-1}>\exp[-\frac{i\varepsilon h(\mathbf{r}_j,\hat{x})}{\hbar}]\\ &=(\frac{m}{2\pi i\hbar\varepsilon})^{3/2}\exp(\frac{im|\mathbf{r}_j-\mathbf{r}_{j-1}|^2}{2\hbar\varepsilon})\exp[-\frac{i\varepsilon h(\mathbf{r}_j,\hat{x})}{\hbar}]\end{aligned}$$

よって

$$
\begin{aligned}
&< \mathbf{r}''\beta|\exp[-\frac{i\hat{H}(t''-t')}{\hbar}]|\mathbf{r}'\alpha > \\
&= \lim_{N\to\infty} A^N \int d\mathbf{r}_1 ... \int d\mathbf{r}_{N-1} \exp(\frac{i}{\hbar}\sum_{j=1}^{N}\frac{m}{2}|\frac{\mathbf{r}_j-\mathbf{r}_{j-1}}{\varepsilon}|^2) \\
&\times < \beta|\exp(-\frac{i\varepsilon h(\mathbf{r}'',\hat{x})}{\hbar})\exp(-\frac{i\varepsilon h(\mathbf{r}_{N-1},\hat{x})}{\hbar}) ... \exp(-\frac{i\varepsilon h(\mathbf{r}_1,\hat{x})}{\hbar})|\alpha > \\
&= \lim_{N\to\infty} A^N \int d\mathbf{r}_1 ... \int d\mathbf{r}_{N-1} \exp(\frac{i}{\hbar}\int_{t'}^{t''}\frac{m}{2}|\dot{\mathbf{r}}(t)|^2) \\
&\times < \beta|\mathbf{T}_t \exp[-\frac{i}{\hbar}\int_{t'}^{t''} h(\mathbf{r}(\tau),\hat{x})d\tau]|\alpha > \\
&= \int_{\mathbf{r}(t')=\mathbf{r}'}^{\mathbf{r}(t'')=\mathbf{r}''} \mathbf{D}[\mathbf{r}(\cdot)]\exp\{iS_0[\mathbf{r}(\cdot)]/\hbar\}T_{\beta\alpha}[\mathbf{r}(\cdot)]
\end{aligned}
$$

ここで以下のような記号を導入した。

$$A = (\frac{m}{2\pi i\hbar\varepsilon})^{3/2}$$

$$S_0[\mathbf{r}(\cdot)] \equiv \int_{t'}^{t''}\frac{m}{2}|\dot{\mathbf{r}}(t)|^2 dt$$

$$T_{\beta\alpha}[\mathbf{r}(\cdot)] =< \beta|\mathbf{T}_t \exp[-\frac{i}{\hbar}\int_{t'}^{t''} h(\mathbf{r}(\tau),\hat{x})d\tau]|\alpha >$$

また，$\mathbf{T}_t$は chronological operator と呼ばれ時間に依存する演算子を並べかえて時間が一番後のものから順次左から掛けてゆくことを表す。

$T_{\beta\alpha}[\mathbf{r}(\cdot)]$ を求めるには、初期値

$$|\Psi(t') >= |\alpha >$$

を与えて Schrödinger 方程式

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}|\Psi(t) >= h(\mathbf{r}(t),\hat{x})|\Psi(t) >$$

を解き、時刻 $t = t''$ における振幅を求める。すなわち、

$$T_{\beta\alpha}[\mathbf{r}(\cdot)] =< \beta|\Psi(t'') >$$

である。

$$
\begin{aligned}
&K_{\beta\alpha}(\mathbf{r}'',t''|\mathbf{r}',t') \\
&= \int_{\mathbf{r}(t')=\mathbf{r}'}^{\mathbf{r}(t'')=\mathbf{r}''} \mathbf{D}[\mathbf{r}(\cdot)]\exp(iS_0[\mathbf{r}(\cdot)]/\hbar)T_{\beta\alpha}[\mathbf{r}(\cdot)] \\
&= \int_{\mathbf{r}(t')=\mathbf{r}'}^{\mathbf{r}(t'')=\mathbf{r}''} \mathbf{D}[\mathbf{r}(\cdot)]\exp(\frac{i}{\hbar}\{S_0[\mathbf{r}(\cdot)]+\hbar\mathrm{Im}\log T_{\beta\alpha}[\mathbf{r}(\cdot)]\})\exp\{\mathrm{Re}\log T_{\beta\alpha}[\mathbf{r}(\cdot)]\}
\end{aligned}
$$

Pechukas は古典的自由度の運動を定常位相近似で求めた。[1)]

$$\delta(S_0[\mathbf{r}(\cdot)]+\hbar\mathrm{Im}\log T_{\beta\alpha}[\mathbf{r}(\cdot)]) = 0$$

半古典近似で、時刻t'に状態αから出発し、時刻t''に状態βにいたる確率は

$$P_{n0}(t) = |K_{n0}(\mathbf{r}'', t''|\mathbf{r}', t')|^2 \simeq \exp\{2\mathrm{Re}\log T_{n0}[\mathbf{r}_{st}(\cdot)]\}$$

となる。ここで、$\mathbf{r}_{st}(t)$ は上の、定常位相近似で求められる軌道である。

つまり、Pechukas の方法では、

$$\delta(S_0[\mathbf{r}(\cdot)] + \hbar\mathrm{Im}\log T_{\beta\alpha}[\mathbf{r}(\cdot)]) = 0$$

という変分原理で軌道 $\mathbf{r}_{st}(t)$ $[t' \le t \le t'']$ が与えられるが、この式の中の、$T_{\beta\alpha}[\mathbf{r}(\cdot)]$ は任意の軌道 $\mathbf{r}(t)$ $[t' \le t \le t'']$ に対して求められていなければならない。非常に、複雑な構造をしている。

以下に、具体的に求められる例を示す。[2)]

$$H_0 = \frac{P^2}{2M} + V(X)$$

$$h(X, x) = \frac{p^2}{2m} + \frac{m\omega^2}{2}(X - x)^2$$

の場合に、古典的運動を求めてみる。これは、調和振動子のバネで結ばれている二つの粒子のうち、質量Mの方の粒子にのみポテンシャル場Vが働いていることを表している。

境界条件として、時刻$t = t'$において内部振動は基底状態 $n = 0$（エネルギーは $E_0 = \hbar\omega/2$）にあり、時刻$t = t''$において励起状態n [エネルギー $E_n = (n + \frac{1}{2})\hbar\omega$] にあるものとする。このとき、古典的自由度Xの運動方程式は

$$M\ddot{X}(t) = -V'(X(t)) + F(t)$$

となる。第一項はポテンシャルによる力である。第二項は内部振動とのエネルギーの授受によるものである。

$$\begin{aligned} F(t) &= -n\hbar\omega \frac{\int_{t'}^{t''} d\tau \quad \cos\omega(t-\tau)\dot{x}(\tau)}{\int_{t'}^{t''} d\tau_1 \int_{t'}^{t''} d\tau_2 \quad \cos\omega(\tau_1 - \tau_2)\dot{x}(\tau_1)\dot{x}(\tau_2)} \\ &-\frac{m\omega^2}{2}[\int_{t'}^{t} d\tau \ \cos\omega(t-\tau)\dot{x}(\tau) - \int_{t}^{t''} d\tau \ \cos\omega(\tau - t)\dot{x}(\tau)] \end{aligned}$$

内部の振動エネルギーとの収支は、t'からt''まで運動すると釣り合う。つまり、$F(t)$ のする仕事は

$$\int_{t'}^{t''} dt \quad F(t)\dot{x}(t) = -n\hbar\omega$$

となる。時刻t'において振動状態が基底状態にあったとして、時刻t''に振動状態nにある確率は、

$$P_{n0} = \frac{1}{n!}(\frac{m\omega}{2\hbar})^n(\xi^2 + \eta^2)^n \exp[-\frac{m\omega}{2\hbar}(\xi^2 + \eta^2)]$$

ここで

$$\xi \equiv \int_{t'}^{t''} \cos\omega\tau \dot{X}(\tau) d\tau$$

$$\eta \equiv \int_{t'}^{t''} \sin\omega\tau \dot{X}(\tau) d\tau$$

であり、$X(t)$ $[t' \leq t \leq t'']$ は上の運動方程式の解で、$X(t') = X'$, $X(t'') = X''$を満たすものである。これを求めるのは極めて困難である。始状態と終状態を与えて、微積分方程式を解かなければならないからである。

References

1) P. Pechukas, *Phys. Rev. 181*, (1969) 174.
2) K. Kitahara, (unpublished, 1988); S. Hirai, Master's Thesis(TIT, 1988)