

多準位非断熱遷移問題における仮想的変わり点と 新しいストークス曲線の役割について

首藤 啓 (Akira Shudo)

Department of Physics, Tokyo Metropolitan University
shudo@phys.metro-u.ac.jp

1. 多準位の非断熱遷移問題

多くの化学反応・原子衝突の過程において、電子は原子核に比べて十分速く運動する。このため、原子と電子の運動を量子力学的に考える際、すべてを同時に取り扱うのではなく、原子核を止めた上で電子の状態をまず先に解き、次に、核の座標を動かすごとに決まる電子状態のポテンシャル面（断熱ポテンシャル）を決め、その上での電子を考える、という、いわゆる断熱近似（ボルン・オッペンハイマー近似）が有効になる。一般に、電子状態の遷移は、そのようにして決められた断熱ポテンシャル面が擬公差 (avoided crossing) を起こす周辺で局所的に起こる。非断熱遷移とは、断熱近似を破って起こる、断熱状態間の遷移のことを指し、化学反応のもっとも基本的な素過程と言える。このことから、非断熱遷移の問題は古くから研究の蓄積があり、取り扱いの方法についても、ここで扱う WKB 近似以外にも様々な工夫がある [1]。

非断熱遷移の問題を最も簡単に取り出したモデルは、非断熱遷移過程を線型の 2 準位ポテンシャル間の遷移で単純化した Landau-Zener-Stückelberg モデルと呼ばれるものである。そこで得られた非断熱遷移の確率を与える Landau-Zener 公式は、化学反応の状態変化にとどまらず、より一般的な非断熱遷移過程に対しても用いられる。一方、透熱準位の差が一定で交差を起こさないような状況も、現実の分子の断熱ポテンシャル面に現れることがあるが、そのような状況を 2 準位系としてモデル化したものとして、Rosen-Zener モデルが知られている。ここで、透熱準位とは、

$$H\Psi = E\Psi, \quad \text{ここで} \quad H = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(x), \quad (1)$$

$$V(x) = \begin{pmatrix} v_1(x) & v(x) \\ v(x) & v_2(x) \end{pmatrix} \quad (2)$$

としたときの、 $v_1(x), v_2(x)$ のことを指す。因みに、Landau-Zener-Stückelberg モデルは透熱準位が x の 1 次関数で透熱結合 $v(x)$ が一定のものであり、さらに、透熱準位の傾きの符号が等しいものは Landau-Zener 型交差、符号の異なるものは、非断熱トンネル型交差と呼ばれる。また、Landau-Zener-Stückelberg モデルと Rosen-Zener モデルの両者を内挿する性質をもつ指数関数ポテンシャルモデル（たとえば、 $v_1(x) = u_1 - v_1 e^{-\alpha x}, v_2(x) = u_2 - v_2 e^{-\alpha x}, v(x) = v e^{-\alpha x}$ ）なども知られている [2]。

一方、実際の化学反応にともなう電子状態の変化は、しばしばたくさんの断熱ポテンシャル面が関与する。というより、現実の複雑な化学反応では、孤立 2 準位間での非

断熱遷移で問題が閉じることはあり得ず、ほとんどすべての場合、多準位（多チャンネルと呼ばれることもある）が関与する過程になっている。そのため、当然のことながら、多準位の非断熱遷移の取り扱いに対しても、WKB 解析を用いる手法以外にも、数値解法を組み合わせたハイブリッド型手法を含め、さまざまな試みが知られている [1]。

しかしながら、こと WKB 近似の範疇では、互いの非断熱遷移過程を独立と見なし、多準位間の遷移を 2 準位間遷移に分解することで対処する、いわゆる 2 準位近似を越える有効な手法は存在しなかった。これは、非断熱遷移が起こる擬交差間の距離（核の座標軸上での擬公差の起こる間隔）が十分離れている場合には有効であるが、これまた現実にはしばしば現れる、準位の非公差のオーバーラップが起こるような状況ではその有効性は吟味も必要がある*。もちろん、ごく限られた特別なモデルでは、多準位の非断熱遷移の問題を厳密に取り扱うことができる場合もあるが、その結果を一般の場合についてどこまで拡張して良いのかは明らかではない。また、(著者の知る限りでは) 多準位の問題を 2 準位間遷移に分解する近似の妥当性に関する系統的な解析（厳密な量子論を用いた計算と 2 準位近似で計算した結果との比較など）は十分に行われておらず、果たして“本質的に多準位において現れる現象”が存在するのか、存在するとすれば、どのような条件のもとで、いかに現れるのか？について明確な答えが得られているとは言い難い。“本質的に多準位の効果”が存在するか否かを明らかにすることは、有効な計算手法の開発（実験を再現、説明するような精密な計算ができるかどうか）のためのみならず、非断熱遷移過程に多体の効果が存在するか？という量子力学の原理的な問題に関わる極めて重要な問題と思われる。

一般に、多準位の非断熱遷移を記述するモデルは、時間に依存するものと依存しないものとに分かれるが、時間に依存する場合の、もっとも準位数の少ない 3 準位のモデルでさえ、対応する微分方程式は 3 階の微分方程式になる。多準位の非断熱遷移の WKB 解析が長い間足踏み状態にあった理由は、ひとえに、高階微分方程式のストークス現象の取り扱いについて、従来の WKB 解析が系統的な指針をもたなかったことに起因する。以下でも明かなように、高階微分方程式のストークス幾何には、仮想的変わり点と新しいストークス曲線の導入が本質的であり [3]、それらを考慮することによってはじめて多準位の非断熱問題の解析が可能になる [4]。

2. 3 準位時間依存非断熱遷移モデル

ここでは、[4]で解析された以下の時間に依存する非断熱遷移のモデルにおいて、従来の多準位問題で用いられてきた標準的な方法、すなわち、2 準位間遷移への分割の妥当性を、仮想的変わり点と新しいストークス線を考慮した観点から再吟味すること

* 2 準位の取り扱いそのものが近似を含んでいることも大きい。その点では、[6],[7]では、2 準位線型ポテンシャルモデル (2) で $v_1(x), v_2(x)$ が線型、 $v(x)$ が定数の場合、4 次のポテンシャルをもつシュレディンガー方程式を解くことに対応) に対する近似なしの解析解を求め、Landau-Zener の取り扱いでは及ばない領域の遷移確率に対する表式を得ている。

を試みる。[4]にあるように、考える微分方程式は、

$$i\frac{d}{dt}\psi = \eta H(t, \eta)\psi \quad (3)$$

$$H(t, \eta) = H_0(t) + \eta^{-1/2}H_{1/2} \quad (4)$$

ここで、

$$H_0(t) = \begin{pmatrix} \rho_1(t) & 0 & 0 \\ 0 & \rho_2(t) & 0 \\ 0 & 0 & \rho_3(t) \end{pmatrix}, \quad (5)$$

$$H_{1/2} = \begin{pmatrix} 0 & c_{12} & c_{13} \\ \overline{c_{12}} & 0 & c_{23} \\ \overline{c_{13}} & \overline{c_{23}} & 0 \end{pmatrix}, \quad (6)$$

であり、透熱状態は、[4]で考察された Example 3.1 にパラメータ c を加えた

$$\rho_1(t) = 1, \quad \rho_2(t) = \frac{t}{2}, \quad \rho_3(t) = t^2 + c \quad (7)$$

を考える。 η は large parameter とする。[4]で示されたように、透熱状態のエネルギーがすべて実面に交差点をもつ場合、すなわち、

$$(\rho_1(t) - \rho_2(t))(\rho_2(t) - \rho_3(t))(\rho_3(t) - \rho_1(t)) = 0 \quad (8)$$

が実単純ゼロ点をもつ場合には、実面上に存在しない仮想的変わり点から出る新しいストークス曲線は実軸を交差しない。一般に、仮想的変わり点近傍の新しいストークス線上では接続が起こらないことから、上記の条件を満足するパラメータ領域上では、散乱行列を計算する際には少なくとも「見かけ上」は、仮想的変わり点、あるいは、新しいストークス線上での接続を考慮しなくても良いことになる。得られる散乱行列の表式は、実軸近傍の通常転回点と通常のストークス線のみの情報から得られ、従来の2準位間でおこる非断熱遷移への分解と同等の結果を与える。(図1の $c=0.0$ に示した経路をたどって散乱行列を計算すると、新しいストークス曲線を通過することになるが、当然のことながら、実軸に沿ってとった経路と同じ結果が得られる。) 言い換えれば、上記条件を満足する場合、2準位非断熱遷移へ分解は完全 WKB 解析の枠内で正当化された、ということになる。

3. ストークス幾何

非断熱遷移が役割を果たす現実の化学反応・分子衝突の問題のなかで、透熱状態が交差点をもたない状況も現れ得、考察の対象とすべき状況である [5]。(この場合は、2

準位の場合にも通常の Landau-Zener 公式を使うことはできない。) これは, (8) が実ゼロ点をもたない場合に相当するため, 実面上にない仮想的変わり点から出る新しいストークス曲線がどう振る舞うかは興味深い. 以下でその様子を見ていく.

(i) $\text{Im} c = 0$

図1の上図に見るように, $c = 0$ で透熱準位はすべて実軸上で交点をもち, 上記条件を満足する ([4] の Example 3.1 に相当). 通常転回点は, o_1, \dots, o_5 の5つ存在し, すべて2重転回点である. 図1および図2に c を動かしたときのストークス幾何の様子を示す. (仮想的変わり点については散乱行列の計算に参与するもののみを記入してある.) $c = 0.0$ から $c = 0.1$ の間で, 実軸上についていた通常の転回点 o_2, o_3 が縮退を起こし虚面に落ちる. つづいて, $c = 0.4$ と $c = 0.7$ の間で o_2 および, その対称な位置にある o_3 が通常のストークス線と新しいストークス線との交点を通過し分岐を起こす. また, $c = 0.4$ から $c = 0.7$ の間では, 実軸近傍にあった仮想的変わり点 v_3, v_4 が実面から離れ, 転回点 o_2, o_3 を結ぶストークス線と転回点 o_4 からのびるストークス線との交差点を通過する. さらに, $c = 0.9$ を越えると, 通常転回点 o_4 が, o_2, o_3 を結ぶストークス線を横切り o_1 と縮退を起こした後, 虚面に移動する. $c = 1.2$ の図は, o_1, o_4 が虚面に落ちたあとの様子である.

さて, 図1の $c = 0.1$ あるいは, $c = 0.4$ からわかるように, 通常転回点が縮退を起こしたあと, 実軸上にあった仮想的変わり点のいくつかは虚面に移動し, それと同時に, それぞれからのびる新しいストークス線は, 実軸と交差するようになる. 一般に仮想的変わり点の近傍は接続を起こさないで, 虚面に移動した直後は, そのような仮想的変わり点に発する新しいストークス線は, 実軸を横切るものの, 何らかの分岐が起こるまでは接続状況は変わらない. 従って, その限りにおいては, 全体の S 行列に影響を及ぼすことはない. しかし, パラメータ c が大きくなるにつれ, 分岐を経てグラフのトポロジーが変化する. このことに応じて, 新しいストークス線が実軸と交差する際の接続の状況が変わる.

(ii) $\text{Im} c \neq 0$

分岐の様子をより正確に追跡するために, パラメータ c に小さい虚部 $\text{Im} c = 0.005$ を加え, 2重転回点を結ぶストークス線の縮退を解いたものを見ていく. まず図3に, $c = 0.9$ の場合 (虚部を加えているので実際には, $c = 0.9 + 0.005i$), すなわち, 仮想的変わり点 v_3, v_4 がストークス線の交差点を通過したあとの様子を示す. 下図はその模式図であるが, v_3, v_4 から伸びるストークス線は, 実軸と交差するものの, 実軸近傍では接続は起こらないことがわかる (破線で示されている部分).

さらにパラメータが, $c = 0.9$ と $c = 0.95$ の間で, 図4模式図に示すように, 実軸上にあつた通常転回点 o_4 が通常転回点 o_2, o_3 からのびる2本の通常ストークス線を横切る. この結果, $c = 0.9$ では, 実軸上を破線のままに横切っていた新しいストークス線が実線に変わる (接続を起こすようになる).

$c = 0.9$ と $c = 0.95$ の場合で接続の様子を見てみると, $c = 0.9$ では, 図に書き入れ

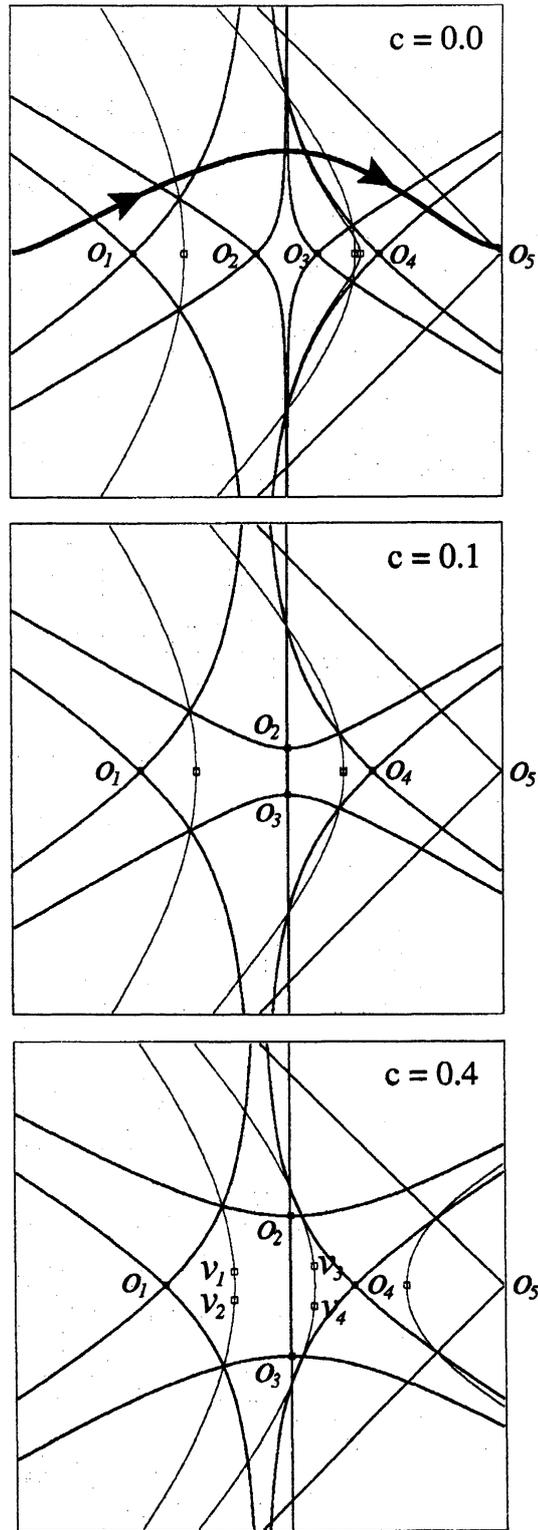


図 1: 3 単位モデル 7 のストークスグラフ (その 1). 太線は通常のストークス線, 細線は新しいストークス線. o_1, \dots, o_5 は通常の転回点, v_1, \dots, v_4 . 各ストークス線上での接続の有無は記入していない.

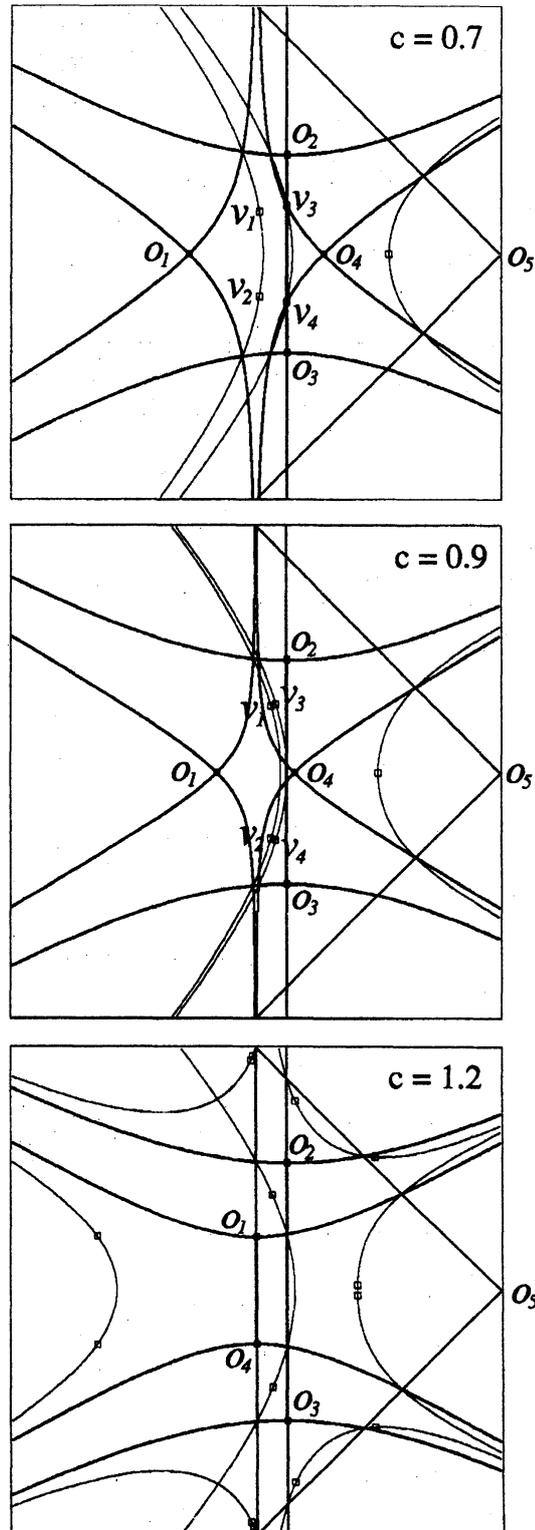


図 2: 3 単位モデル 7 のストークスグラフ (その 2)

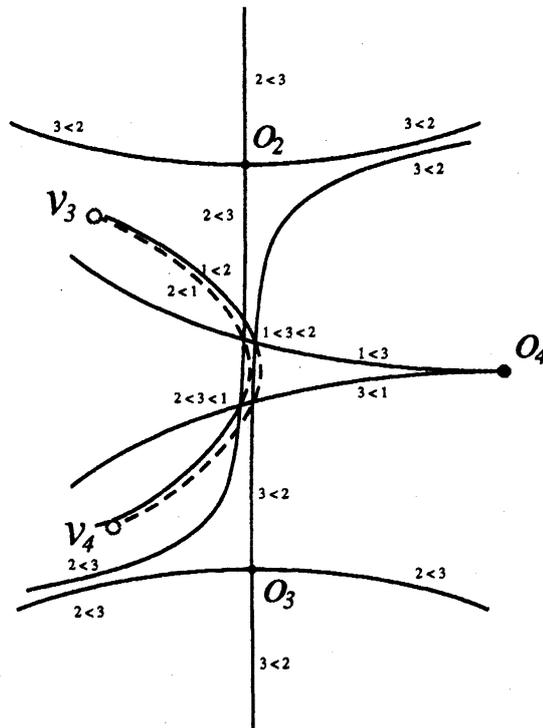
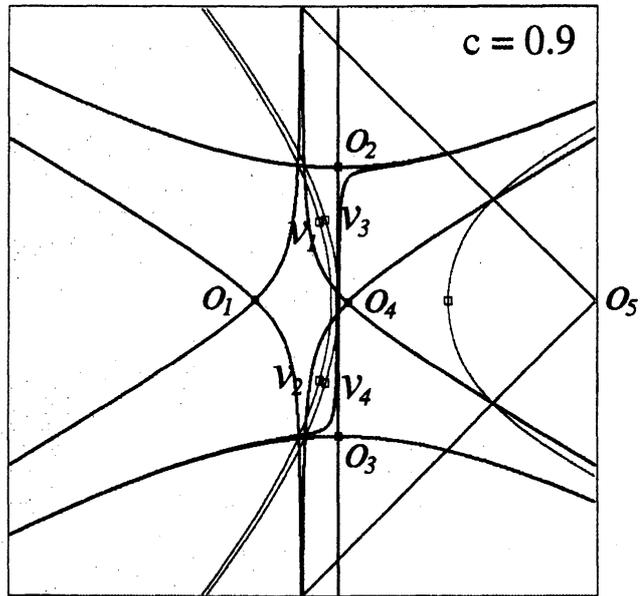


図 3: 新しいストークス線が実軸と交差する場合。下図は上図の模式図で実線は接続が起こる部分、点線は起こらない部分を示す。

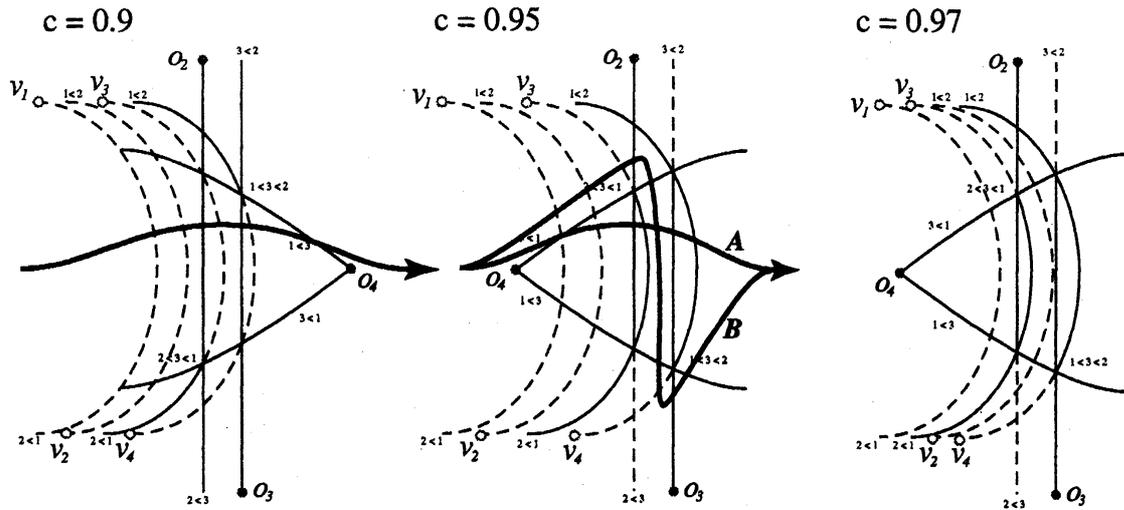


図 4: $c = 0.9, 0.95, 0.97$ の模式図. $c = 0.95$ の経路 A は新しいストークス線を横切る. 経路 B は新しいストークス線の実線部分を回避した経路.

たような、実軸に沿った経路で接続を行うと、新しいストークス線が経路上ですべて点線であるために、通常転回点がすべて実軸上にある場合と同様、「見かけ上は」新しいストークス線を横切ることによる接続は起こらない。

一方、 $c = 0.95$ の場合でも、経路 B をたどって接続行列を計算すると、新しいストークス線の実線部分を横切ることなく領域を通過することができる。しかし、経路 A のように、 $c = 0.9$ のときと同様に実軸に沿った経路をたどることになると、実軸を横切る新しいストークス線を横切ることになる。「散乱行列の計算に際して、新しいストークス線を通らざる得ないか？」という問いに対して、確かに経路 B を通れば答えは No であるが、2 準位近似をする際に採用する経路を、経路 A のような実軸近傍を通る「素直な経路」（もしくは、十分遠方の経路など）に取ることになると、それは新しいストークス線を横切らざるを得なくなる。（「素直な経路」の数学的な定義はないが、通常の 2 準位近似を行う場合、経路 B を想定することはあり得ない。）

さらにパラメータを変化させると、新しいストークス線を横切らない経路を探すには、仮想的変わり点と新しいストークス線の情報が必要になってくる。まず、 $c = 0.95$ と $c = 0.97$ との間で、図 4 に示したように、新しいストークス線の入れ替わりが起こり、さらに、図 6 では、 $c = 0.97$ から $c = 1.002$ の変化に対して、通常転回点の分岐からくるグラフの変化がある。この領域内でも、新しいストークス線を横切らない経路は存在する（図 6 の右図）が、先と同様、この経路も、仮想的変わり点・新しいストークス線の情報があつてはじめて見つかるものである。

パラメータ c をさらに増やし、 $c = 1.2$ を見ると、図 7（とその拡大図 8）から明らかなように、ストークス線のグラフは極めて複雑になる。とくに、ここではじめて高次の仮想的変わり点が出現する。いったん必要になった仮想的変わり点と新しいストーク

クス線から高次の仮想的変わり点と新しいストークス線が必要となり、連鎖的に新しいストークス線の束が発生する。(ただしいま場合、その連鎖は有限回で止まる。)この場合、図7に書き入れたように、「新しいストークス線を横切ることのない経路」は、さらに入り組んだものになる。ここまできると、たとえ、新しいストークス線を横切ることがない経路が存在したとしても、通常の2準位近似で想定している接続のルールは妥当性を失うはずである。

以上の観点から、仮想的変わり点と新しいストークス線は、多準位の非断熱の問題、とくに、透熱準位が実面で交点をもたない場合、重要な役割を果たしている。いかなる経路に対しても、接続の経路中、新しいストークス線を通過せざるを得ない例は、ここで調べたモデル・パラメータの範囲内では発見されていないもの[†]、接続が起こっている新しいストークス線を避けて接続していく経路を発見するには明らかに、仮想的変わり点と新しいストークス線の情報が不可欠となる。その点では、これまでさかんに行われてきた、2準位近似への分解にもとづいた計算結果には再考の余地があり、本質的に多準位の効果と読み替えるべき状況が見つかる可能性があろう。その実例を探することは急務と思われる。

本研究に関して日頃から議論していただいている青木貴史、河合隆裕、小池達也、竹井義次の各氏に謝意を表します。

参考文献

- [1] H. Nakamura, *Nonadiabatic transition: Concepts, Basic Theories and Applications* (World Scientific, 2002).
- [2] E.E. Nikitin and S. Ya. Umanski, *Theory of Slow Atomic Collision* (Springer, Berlin, 1984).
- [3] T. Aoki, T. Kawai and Y. Takei, in *Analyse algébrique des perturbations singulières. I.* (ed. by L. Boutet de Monvel) Hermann, (1994) pp.69–84.
- [4] T. Aoki, T. Kawai and Y. Takei, *J. Phys. A* **35** (2002) 2401-2430.
- [5] Y. Teranishi and H. Nakamura, *J. Chem. Phys.* **107** (1997) 1904-1914.
- [6] C. Zhu and H. Nakamura, *J. Math. Phys.* **33** (1992) 2697-2717.
- [7] C. Zhu and H. Nakamura, N.Re and V. Aquilanti, *J. Chem. Phys.* **97** (1992) 1982-1904.
- [8]
- [S2] A. Shudo, *RIMS Kôkyûroku*, **1424**, (2005) 184-199.

[†]量子エノン写像のストークス幾何の中には、分岐を経た後、新しいストークス線を通過せざる得ない例がある。(たとえば、[8]のFig. 1.)

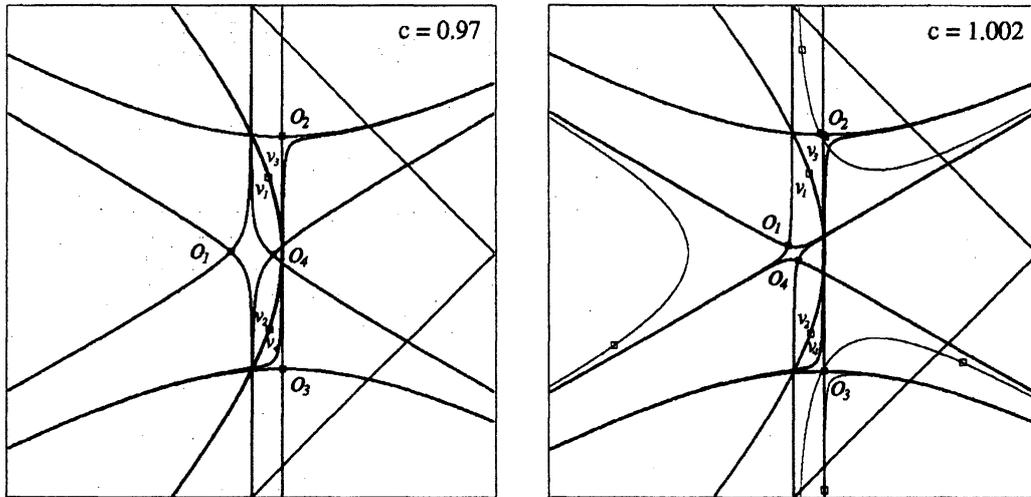


図 5: 通常転回点 o_4 が o_2, o_3 からのびる通常のストークス線を通過し, さらに, o_1 と o_4 とが縮退し虚面に移動.

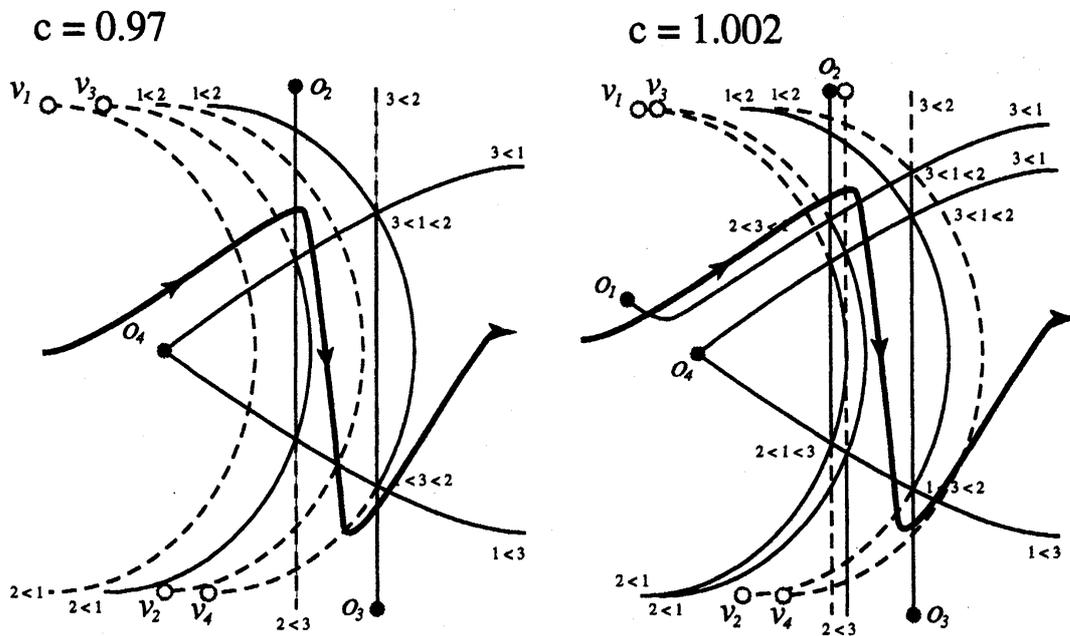


図 6: $c = 0.97, 1.002$ の模式図. 太線は新しいストークス線の実線部分を回避した経路.

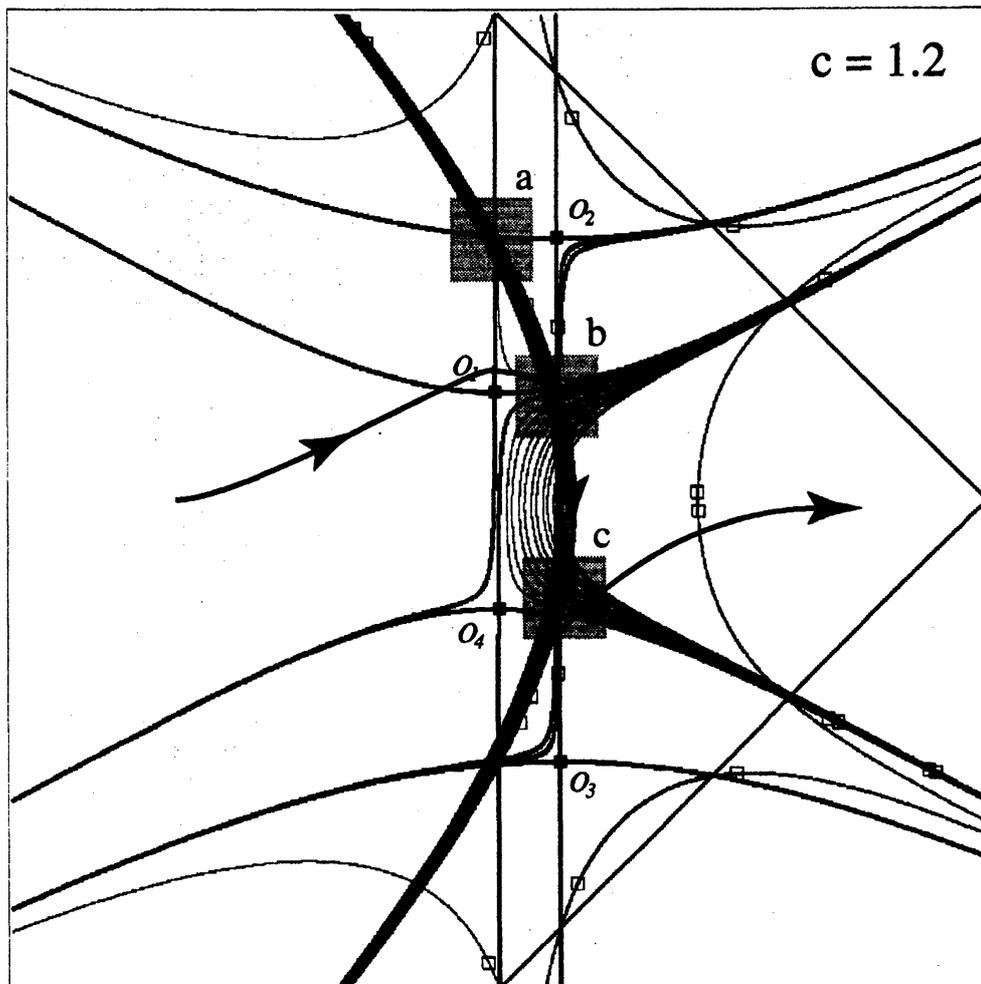


図 7: $c=1.2$ のストークス幾何. 太線は通常のストークス線, 細線は新しいストークス線. 太線は新しいストークス線の実線部分を回避した経路.

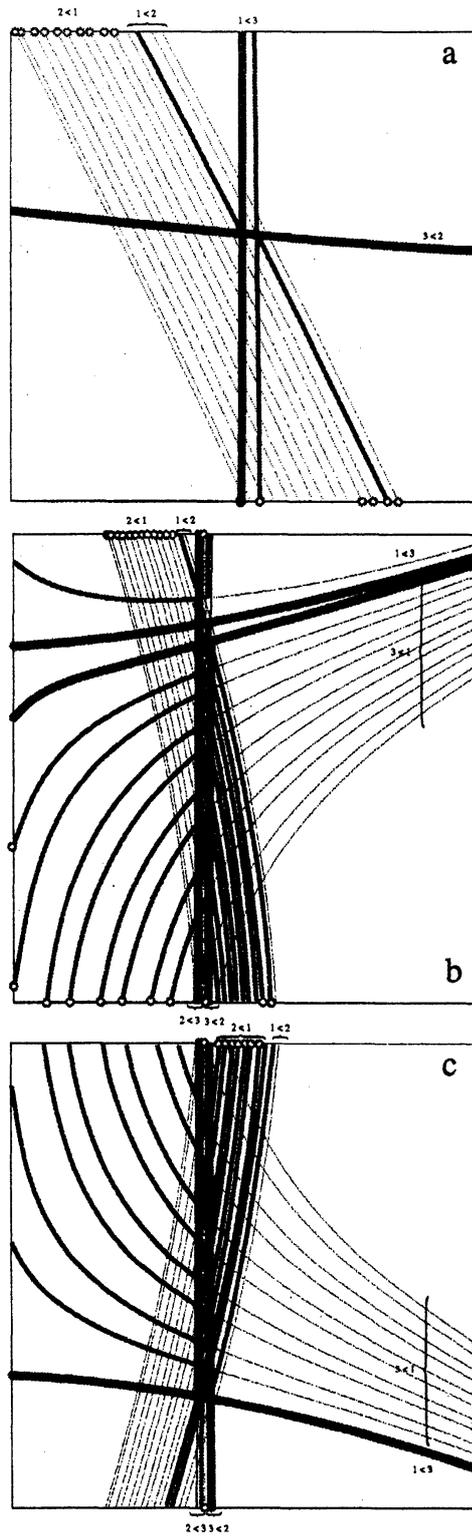


図 8: $c = 1.2$ のストークス幾何の拡大図. a, b, c は図 7 内の各領域に対応. 太線は通常のストークス線, 細線は新しいストークス線.