

クーロン3体系の振電準位エネルギー半古典量子化

(東大院総合) 高橋 聡、高塚 和夫

【序】古典力学は量子力学における $\hbar \rightarrow 0$ の極限として得られる、という包含関係をふまえて、古典力学から出発して量子力学を理解しようとする半古典理論は、量子力学が誕生する以前の常微分方程式の漸近理論を含め、膨大な研究がなされている。しかし、カオス系のエネルギー量子化は現代においても未解決の難問の1つである。

本研究では、大きな分子系の全粒子量子化を視野に入れ、半古典近似の有効性を、クーロン相互作用をするカオス系、ならびに電子を含む系に対して検証する。具体的には、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^+ を対象に、振電準位エネルギーの半古典量子化を試みた。 H_2^+ は2つの核(陽子)と1つの電子からなる3体相互作用系であり、3体すべてを古典的粒子と考えると、その運動がカオスを示す基本的な系であることが知られている。振電準位の量子化に際しては、3体の運動を2次元平面内に制限し、時間スケールが大きく異なる3体のカオス的運動を同等に扱って、それに対して以下で説明する半古典擬相関関数の理論を適用した。

【理論】カオス系にも適用可能であることが確かめられている半古典擬相関関数 Amplitude-Free Quasi-Correlation Function II (AFC-II)[1]について簡単に説明する。

Inoue-Ushiyama と Takatsuka による、Maslov 型の波動関数をもとにした Action Decomposed Function (ADF)[2]を用いて相関関数を計算する。この相関関数に主要な寄与をする古典軌道を求めると、1つは周期軌道、もう1つは「折り返し軌道」(初期全運動量を0とする軌道)であることがわかる。これら2種類の軌道のうち片方のみを用いて擬相関関数を構成することを考えると次のような困難が生じる。まずカオス系において厳密な周期軌道の集合を考慮するということは、Gutzwiller による periodic orbit theory が含んでいる困難をすべて踏襲することになってしまう。一方折り返し軌道のみを寄与を考えると、従来の半古典理論で問題となっていたカオス系で発散する振幅項が取り除かれ、半古典擬相関関数 Amplitude-Free Quasi-Correlation Function I (AFC-I) が得られる[3]。AFC-I は可積分系・カオス系の区別なく大きな分子に対しても適用可能であるが、実際の数値計算では、正しいピーク位置の間に無視できない大きさのノイズが現れることが確かめられている。

そこで、サンプルする折り返し軌道のうち、弱い周期性をもつものが相関関数に寄与するように AFC-I を書きかえる。その結果、AFC-I で見られた数値的な問題は回避され、振幅項を含まない半古典擬相関関数 AFC-II を得る。現在までにこの AFC-II を用いることで、2次元の強カオス系に対しては、量子波束計算から求めたエネルギースペクトルと遜色ない結果が得られることが確かめられている[1]。

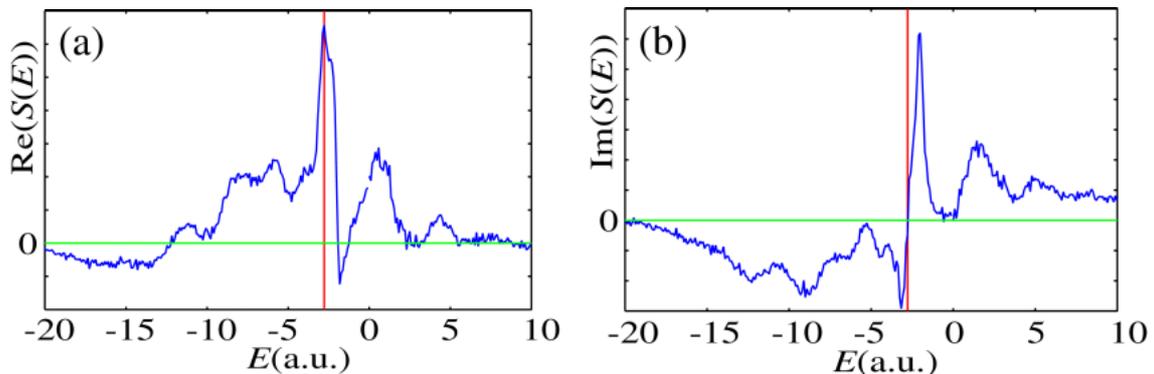
【数値計算】数値計算によって AFC-II とエネルギースペクトルを算出する際には、折り返し軌道の集合と、各々の軌道に沿った作用積分と Maslov 指数を求める必要がある。その際に現れる、クーロン相互作用をするカオス系特有の困難が2つ存在するが、それらを以下のように克服した。

1つは、2粒子が接近することによっておこる、 $1/r$ (r は粒子間距離) の形で表されるポテンシャル項の発散と、それに伴う数値誤差の増大である。これを回避する方法として、クーロン3体系の時間発展には正則化座標への変数変換が広く用いられているが、この方法は粒子数が増加する場合には一般性をもたない。そこで我々は、クーロン相互作用系のもつ力学的相似性を利

用し、核と電子の距離が極端に短くなった場合には系を相似的に拡大し、拡大された系での時間発展の計算を行い、数値誤差の蓄積を防ぐ工夫をした。

もう1つの困難は、半古典相関関数の表式に一般的に現れる Maslov 指数の計算についてである。この計算には通常は安定性行列とよばれる行列の時間発展を用いるが、カオスの強い系では、本来1に保存するはずの行列式が計算時間内に数値的に発散してしまう。この問題に対しては、Maslov 指数を幾何学的な量であると解釈し、古典軌道におかれ、古典軌道とともに時間発展する「向きづけられた体積要素」にもとづく新たな計算方法を提案し、それを用いることにより Maslov 指数を求めた。この手法は AFC だけでなく他の半古典相関関数に対しても適用できる[4]。

【結果】量子力学的計算から求められた2次元 H_2^+ の平衡核間距離が0.511 (a.u.)であること[5]をふまえて、時刻 $t=0$ において核間の距離を0.5 (a.u.)程度の値とし、3体がカオス的な運動をするように初期条件を与え、折り返し軌道によって生成された古典力学的運動から 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[6]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 $E = -2.78$ (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 $E = -2.71$ (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。理論と数値計算についての詳細、ならびに、初期条件における核間距離の値を変化させた場合の計算結果と量子力学的な解との比較については、当日報告する。



図：(青)時刻 $t=0$ における核間距離が0.5 (a.u.)程度になるように初期条件を与えたときの、 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。(a)は実部、(b)は虚部。AFCによるスペクトルの性質から、実数部分のピーク値において虚数部分は0を横切る。(赤)2次元 H_2^+ の振動基底状態のエネルギー。(a)ではスペクトルの実数部分のピーク値と近い値を、(b)ではスペクトルの虚数部分が0を横切る点の値と近い値をとっていることがわかる。

- [1] K. Hotta and K. Takatsuka, J. Phys. A: Math. Gen. **36**, 4785 (2003).
- [2] K. Takatsuka, Phys. Rev. E **64**, 016224 (2001).
- [3] A. Inoue-Ushiyama and K. Takatsuka, Phys. Rev. A **59**, 3256 (1999).
- [4] S. Takahashi and K. Takatsuka, in preparation.
- [5] J.-L. Zhu and J.-J. Xiong, Phys. Rev. B **41**, 12274 (1990).
- [6] S. H. Patil, J. Chem. Phys. **118**, 2197 (2003).