

【序】分子内運動におけるトンネル効果については、アンモニアの反転や内部回転運動について詳しい議論がされているが、いずれも等価なポテンシャル極小点間での運動に議論が限定されている。本講演ではポテンシャルが非対称で、エネルギー的に非等価な準位の間での波動関数の浸透について考察する。結論を先に述べると、障壁で隔てられたポテンシャル井戸1と井戸2にある準位が、トンネル効果で混ざり合うためには、両準位の非摂動エネルギーが等しく、トンネル現象の前後でエネルギー保存則が満たされることが必要である。もちろん、量子現象であるので、エネルギー保存則にも不確定性が伴うのはいうまでもない。以下に2準位系での解析的議論と、波動方程式の数値積分による議論を行う。

【2準位系による単純化】アンモニアの反転運動に類する問題は図1のような、鏡面对称の位置  $z=r_e$  と  $z=-r_e$  に極小値をもつ2極小ポテンシャル中の質点の運動に帰着する。ここで2つの等価なポテンシャル井戸が、十分に高いポテンシャル障壁によって隔てられているとすると、このポテンシャルに束縛されている質点の最低エネルギー状態は、 $z=r_e$  近傍に、あるいは  $z=-r_e$  近傍に局在するゼロ点振動状態の波動関数  $\phi_1$ 、あるいは  $\phi_2$  によって表される。対称性から、両者のエネルギーは等しく  $E$  で、 $\phi_1(z) = \phi_2(-z)$  である。

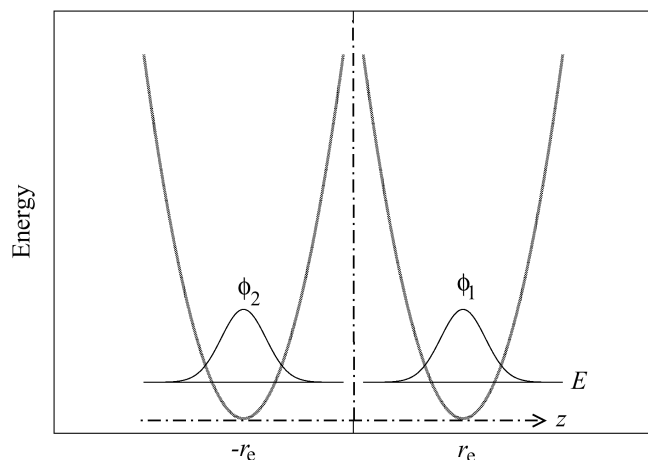


図1： 対称な2極小ポテンシャル中の質点の運動を平衡位置が  $z=r_e$  と  $-r_e$  にある2つの調和振動子で近似して表現した。ポテンシャル障壁が十分高いと、最低エネルギー状態は局在化し、エネルギーが縮退した2つの状態として観測される。

ポテンシャル障壁が低いとトンネル効果によりこの2つの状態は混ざり合い、エネルギーの縮退が解ける（トンネル分裂）。このトンネル効果を相互作用エネルギー  $w$  とすると、トンネル効果を考慮したエネルギー行列は、 $\phi_1$  と  $\phi_2$  を基底関数として

$$\begin{pmatrix} \phi_1 \\ \phi_2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E-d & -w \\ -w & E+d \end{pmatrix} \quad (1)$$

と表すことができる。ここで  $d$  は非対称な2極小ポテンシャルに議論を拡張するために導入した。 $2d$  が2つの局在ゼロ点振動状態のエネルギー差で、対称なポテンシャルのときは  $d=0$  である。行列(1)は対角化できて、固有値  $\epsilon_1$  と  $\epsilon_2$  と固有関数  $\psi_1$  と  $\psi_2$  は次のようになる。

$$\epsilon_1 = E - \sqrt{w^2 + d^2} \quad (2)$$

$$\epsilon_2 = E + \sqrt{w^2 + d^2} \quad (3)$$

$$\psi_1 = a\phi_1 + b\phi_2 \quad (4)$$

$$\psi_2 = b\phi_1 - a\phi_2, \quad (5)$$

ここで、波動関数の混合係数  $a$  と  $b$  は  $w$  と  $d$  の関数である。  $d=0$  のとき波動関数の混合は最大で  $a^2 = b^2 = 1/2$ 、トンネル分裂は  $2w$  である。  $d \gg w$  のとき、  $a$  は 1 に、  $b$  は 0 に近づき、状態は局在化する。このときトンネル分裂は  $2(w^2 + d^2)^{1/2}$  で、当初のエネルギー差  $2d$  により大きい、トンネル効果の影響は極少ない。波動関数の混合の割合は  $w$  を変数として半値半幅が  $d$  のローレンツ関数となる。つまり  $d=w$  のとき、波動関数の混合の割合は  $d=0$  のときの半分になる。

**【束縛ポテンシャル中の 2 原子分子の回転運動】** 最近、我々は波動方程式の数値積分により、軸対称ポテンシャルによる 2 原子分子の束縛回転の特性を明らかにしてきた [K.M.T. Yamada and S.C. Ross, *Mol. Phys.* (in press)]. 図 2 に、極小値が非等価な 2 極小ポテンシャルの場合を示す。ここで状態をしめす量子数  $j$  は自由回転の極限での回転量子数で、各準位はポテンシャルが印加されることにより、  $m = -j$  から  $+j$  までの  $2j+1$  個の副準位に分裂する。波動関数の混合の選択率は  $\Delta m = 0$  で、図には  $m = 0$  の準位のみを示した。図で  $j = 0$  と 1、2 と 3、4 と 5 の準位は  $d = 0$  のとき縮退する。この縮退は 2 準位近似で述べたようにトンネル効果により分裂する。この図の場合  $d \gg w$  の条件が満たされ、2 準位近似で示したとおり、  $j = 0$  と 1 の準位の分裂幅はほぼ  $2d$  となり、波動関数は  $\theta = 0$  と  $\pi$  の近傍に局在する。ポテンシャル障壁の頂上付近の準位  $j = 4$  と 5 でも、波動関数がほぼ局在していることは注目し値する。講演では遷移確率や前期解離・再結合問題を含めトンネル効果にかかわる共鳴条件（エネルギー保存条件）に伴う現象の詳細を報告する。

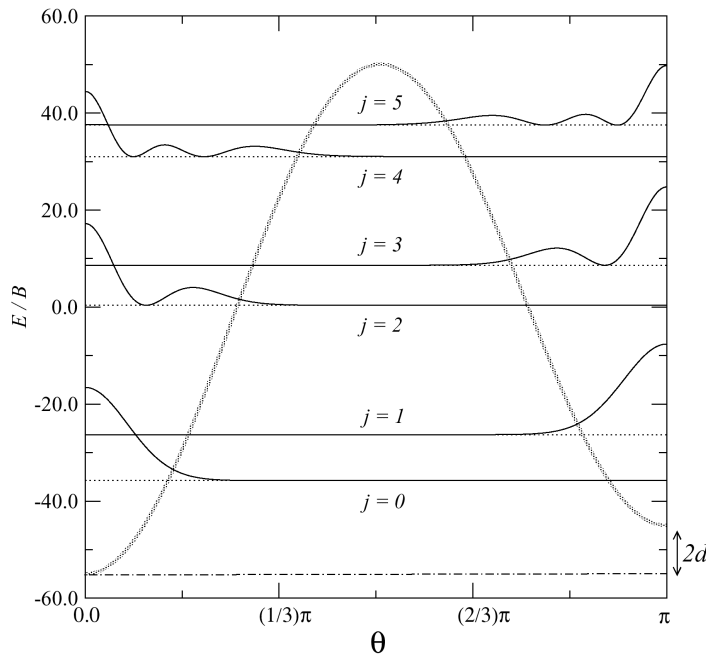


図 2： 軸対称なポテンシャルに束縛された 2 原子分子の回転運動のエネルギーと波動関数を示す。分子軸とポテンシャルの対称軸との角度  $\theta = 0$  から  $\pi$  までの半周期のみを描いた。ここで波動関数は、絶対値の 2 乗で表現した。ポテンシャルの非対称性 ( $d > 0$ ) により波動関数がポテンシャル極小位置近傍に局在化している。