

Born-Oppenheimer 近似の適用限界

(東大院・総合) 高橋 聡、高塚 和夫

【序】Born-Oppenheimer (BO) 近似は、現代の分子科学における最も重要な理論的基礎の1つとして広く認識されている。基底状態分子に対して BO 近似からのずれは通常無視できるほど小さく、BO 近似の破綻に対する条件も詳しく調べられている。Born と Oppenheimer は原論文において、電子と核の質量比がとても小さいという事実を用いて摂動展開を実行した[1]。しかしながら最近では、分子科学の適用範囲は電子と核のみから構成される分子に制限されず、さまざまな質量値の粒子を含むエキゾチック分子にまで及んでいる。このような状況で、構成粒子の質量比変化という視点から BO 近似の適用限界を調べることはとても重要である。

本研究では、2核1電子系である水素分子イオン H_2^+ をはじめとするクーロン3体系を対象として、負電荷粒子の質量を変化させた場合の、BO近似を用いる場合と用いない場合の、基底状態エネルギー間の差を、半古典手法を用いて数値的に計算した。その結果を受け、BornとOppenheimerの摂動論を出発点として、構成粒子の質量比変化に対して、BO近似の適用限界が従来考えられているよりも広範囲にわたることを示した。

【クーロン3体系の半古典エネルギー量子化】本研究では3体の運動を、負電荷をもつ質点が、2つの核(陽子)を結ぶ軸の垂直二等分線上を振動する、特殊な振動運動に限定した。運動の様子を図1に模式的に示す。核が運動することを許せば、負電荷粒子の振動と核間振動の両方が観察されることになり、振動の時間スケールの差は負電荷質量 m と核質量 M の比 m/M に依存して変化する。

負電荷の質量を、電子 e 、ミュオン μ 、反陽子 \bar{p} など実在の粒子の質量を含むさまざまな値に変化させる。核を固定した場合、各負電荷質量に対する1自由度振動運動からBO曲線が得られ、BO曲線上の振動準位エネルギー(BO振動エネルギー)を計算することができる。さらに核を動かした場合の2自由度振動運動の振電エネルギーを計算し、BO振動エネルギーからのずれを計算する。

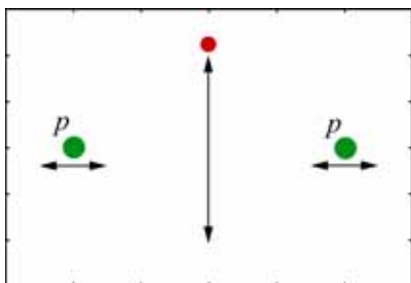


図1: 3体の振動運動の模式図。赤で表される負電荷粒子の質量を、電子から反陽子まで変化させる。緑は核(陽子)を表す。

核を固定した場合のBO曲線、ならびにBO振動エネルギーの計算には、Einstein-Brillouin-Keller (EBK)量子化条件を適用した。また振電エネルギーの量子化は、古典力学的スケール変換不変性を取り込んだ半古典擬相関関数である、renormalized AFCを用いて実行した。この手法はクーロン相互作用系のような、古典力学的にスケール不変な系の、量子化されたエネルギー準位を良く再現することが確かめられており、またカオスの量子化に対しても有用であることが示されている[2]。

【数値計算の結果】基底状態について、BO 振動エネルギーからの振電エネルギーのずれ D を、質量比 m/M に対して両対数プロットしたものを図 2 に示す。図中の緑線はプロットを直線でフィットしたものである。 m/M と D の間には関係式

$$D \propto (m/M)^{3/2}$$

が成り立っていることがわかる。

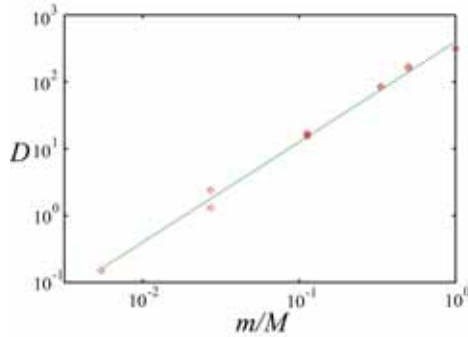


図 2 : 質量比 m/M と BO 振動エネルギーからのずれ D の関係。同じ質量比に対して複数のプロットが存在するのは、振電エネルギーの値が FFT の解像度によるためである。緑は直線によるフィットであり、傾きは $3/2$ である。

【BO 近似の適用限界に関する摂動論的解析】上に示されたような明確な関係の起源に対して、Born と Oppenheimer による摂動論に基づく解析を行った[3]。彼らは分子の全エネルギーを $(m/M)^{1/4}$ のべきで展開し、現在 BO 近似として知られているものが、この展開における 4 次項までで表現されることを示した。我々は高次の摂動計算を実行することによって、彼らの摂動展開において $m^{5/4}$ に比例する 5 次項がゼロであり、それ故 BO 近似に対する最初の補正が、 $m^{6/4}$ に比例する 6 次項から生じると示した。

Born と Oppenheimer の摂動論は、エネルギーを $(m/M)^{1/4}$ のべきで展開しているから、多くの文献でしばしば、BO 近似は $(m/M)^{1/4}$ が小さい場合によく成り立つ近似であると主張されている。図 3 に、 $m^{1/4}$ と $m^{6/4}$ の定性的な差を示す。これは明らかに、 m の関数として、 $m^{6/4}$ が $m^{1/4}$ に比べて非常に緩やかに大きくなることを示す。この意味で我々の解析は、BO 近似の適用限界が従来考えられているよりも広いことを示している。

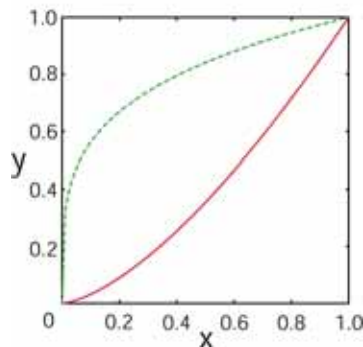


図 3 : 実線(赤)と破線(緑)はそれぞれ、 $y = x^{3/2}$ と $y = x^{1/4}$ を表す。 $m^{6/4}$ は m の関数として、 $m^{1/4}$ よりも緩やかに増大する。

参考文献

- [1] M. Born and R. Oppenheimer, *Ann. Phys.* **84**, 457 (1927).
- [2] S. Takahashi and K. Takatsuka, *Phys. Rev. A* **70**, 052103 (2004).
- [3] S. Takahashi and K. Takatsuka, *J. Chem. Phys.* **124**, 144101 (2006).