

博士論文

非断熱化学動力学の構造の
ダイアグラムによる可視化と数理的記述

水野 雄太

目次

第 1 章	序論	1
1.1	非断熱化学動力学	1
1.1.1	化学反応論における二つの視点	1
1.1.2	化学動力学の枠組み	2
1.2	《構造》の観点	4
1.2.1	《構造》とは何か	4
1.2.2	構造的観点の有用性	6
1.2.3	構造的観点による研究の非断熱化学動力学における現状	7
1.3	図式と数式	8
1.4	本研究の目的と本論文の構造	9
第 2 章	非断熱化学動力学概観	10
2.1	物理化学の基礎方程式	10
2.1.1	時間依存 Schrödinger 方程式	10
2.1.2	電子状態の基礎方程式と Born–Huang 展開	11
2.1.3	化学動力学の基礎方程式	13
2.2	非断熱化学動力学の理論	14
2.2.1	透熱基底	14
2.2.2	Landau–Zener モデル	15
2.2.3	surface-hopping モデル	18
2.3	光と分子の相互作用	18
2.3.1	光と分子の相互作用の記述と長波長近似	18
2.3.2	Floquet 理論	20
2.4	非断熱化学動力学のモデル分子	24
2.4.1	LiF 分子モデル	24
2.4.2	LiF 光解離反応と核波束動力学の様相	27
2.4.3	本研究のターゲット	31
第 3 章	非断熱化学動力学の構造	32
3.1	状態遷移構造に関する考察	32
3.1.1	「○」と「→」によって動的現象を表す	32
3.1.2	状態遷移構造の種々のレベル	34
3.1.3	連続的状态と離散的イベント	37

3.1.4	本論展開の方針	38
3.2	非断熱化学動力学の状態空間構造	38
3.2.1	非断熱化学動力学における「○」	39
3.2.2	非断熱化学動力学における「→」 I : 断熱時間発展	40
3.2.3	非断熱化学動力学における「→」 II : 非断熱遷移	42
3.2.4	イベントの選択	42
3.2.5	状態空間構造のダイアグラム	44
3.3	非断熱化学動力学の時間発展構造	45
3.3.1	時間発展構造のダイアグラム	45
3.3.2	時間発展構造の数理的記述	47
3.4	転送方程式と速度方程式	48
3.4.1	転送演算子と転送方程式	48
3.4.2	転送方程式の簡約	50
3.4.3	転送方程式の古典極限とデコヒーレンス	52
3.4.4	転送方程式の定常状態極限と半古典量子化条件	54
3.4.5	転送方程式の速度論極限 I : 古典の場合	55
3.4.6	転送方程式の速度論極限 II : 半古典の場合	56
3.5	アルゴリズムと数値実験	58
3.5.1	有向グラフ表現構築アルゴリズムと計算例	58
3.5.2	転送方程式計算アルゴリズムと計算例	64
3.5.3	古典速度方程式に関する数値実験	67
3.6	まとめと議論	69
第 4 章	LiF 分子光解離反応の構造	70
4.1	高強度 CW レーザー場中の LiF 分子光解離反応の状態空間構造	70
4.1.1	状態空間構造のレーザー強度依存性	70
4.1.2	状態空間構造のレーザー振動数依存性	74
4.1.3	まとめと議論	76
4.2	LiF 分子光解離反応における冪的挙動	77
4.2.1	時間発展構造の Pascal の三角形と $t^{-\frac{1}{2}}$ 減衰	77
4.2.2	周回遅れ波束の干渉効果と冪減衰の終焉	82
4.2.3	まとめと議論	83
4.3	LiF 分子光解離反応の構造の分光観測可能性	84
4.3.1	誘導輻射現象	84
4.3.2	誘導輻射スペクトログラム	85
4.3.3	まとめと議論	88
第 5 章	結論	89
5.1	本研究のまとめ	89
5.2	残された課題と発展的課題	90
5.3	むすび	92

付録	96
A	核波束動力学計算に関する補足情報 96
B	時間発展構造と状態空間構造の構造的特徴 97
B1	時間発展構造における順序構造 97
B2	状態空間構造における閉路構造 97
C	時間依存 WKB 理論による断熱時間発展「 \rightarrow 」の半古典力学的定式化 98
C1	時間依存 WKB 理論 98
C2	転回点通過と Maslov 位相 100
参考文献	102
謝辞	109

第1章

序論

この世のあらゆるものごとは、絶え間なく変化してやまない。紀元前5世紀前後、古代ギリシャでは哲学者ヘラクレイトスが「万物流転」を説き¹⁾、古代インドでは仏祖ガウタマ・シッダールタが「諸行無常」を説いた²⁾。われわれヒトを含む生命は、代謝反応により物質やエネルギーを絶えず変換しなければ自己を維持できない。人類に文明をもたらした火^{*1}は、化学反応と物質移動・熱移動からなる動的現象である。悠久不変と見なされることも多い山河や大地も、長い年月をかけて形を変え、位置を変える。この世界は本質的に動的である。

この動的な世界に生きる人間は、古来より、動的現象の理解と予測、それらに基づく現象の制御や事物の創造によって、文化を育み、生活を豊かにしてきた。例えば古代中国では、この世の生滅変化を陰陽の原理で説明し、その原理を基に、未来を予測する易占、不老不死を目指す錬丹術などが体系化された^{3,4)}。現代においても、科学は、現象の普遍的原理を解き明かして、個別の現象を理解・説明・予測することを目指し、技術は、科学の成果も応用しながら、人間の生活や社会における問題を解決して、我々の生活をより豊かにしていくことを目指している⁵⁾。

本論文も、このような人類の文化的営為の流れの中にある。本論文は、この世界の動的現象の素過程の一つである化学反応に関して筆者が理論的に研究したことをまとめたものである。とくに本研究は、化学反応の中でも「非断熱化学動力学」という主題を、「構造」という観点から、「ダイアグラム」と「数理的記述」という表現方法を用いて、理論的に理解することを目指した研究である。本章の以下の節で、これらの主題・観点・表現方法についてそれぞれ詳述し、本研究の目的と本論文の構造を明らかにする。

1.1 非断熱化学動力学

本節では、本研究の主題である非断熱化学動力学の学問的背景や本研究の研究動機を述べる。

1.1.1 化学反応論における二つの視点

化学反応は、われわれが日常的に接する自然現象の素過程の一つである。この章の冒頭に挙げた生命や火を維持する過程、大地（岩石）を形成する過程には化学反応が素過程として関与する。一般に、日常世界の自然現象は化学反応と移動現象^{*2}からなるという過言ではない⁶⁾。したがって、化学反応の研究は、生命現象や燃焼現象、地学現象などを含めた日常世界の諸現象の理解に対する基礎を与える。

^{*1}ヘラクレイトスは、世界を「永遠に生きる火」と言った¹⁾。

^{*2}輸送現象ともいう。物質・エネルギー・運動量などの拡散や移流のこと。

化学反応の物理学的理解を目指す化学反応論は、反応速度論 (Chemical Kinetics) と化学動力学 (Chemical Dynamics) に大別される^{7,8)}。反応速度論では、化学反応系の構成成分の時間変化を、モル濃度などのマクロな観測量によって論じる。一方、化学動力学では、原子や分子などのミクロな動力学をあらわに考慮して化学反応を論じる。マクロな反応速度論の支配方程式は反応速度式 (rate equation) であり、ミクロな化学動力学の基礎方程式は Schrödinger 方程式である。原理的には、ミクロな化学動力学の情報を平均化することで、マクロな反応速度論の情報を得ることができる⁷⁾。

本研究では、Schrödinger 方程式を基礎方程式とする、ミクロな化学動力学の視点から化学反応の理論的理解を目指す。筆者がミクロな化学動力学の理論的理解を目指す理由は主に二つある。

第一の理由は、「普遍的な第一原理としての量子力学と、この世界の多種多様な化学反応現象とがどのようにつながるのか」という原理的疑問の存在である。日常世界のミクロな原理としての量子力学と、マクロな現象としての化学反応とのギャップは大きく、このつながりは自明ではない。「現代的な物質観である量子論と、古典的な化学反応論のギャップはどのように埋められるのか」、「普遍的で一様な量子力学の原理によって、個別的で多様な化学反応をいかに系統的に理解するか」という問いと知的好奇心が、本研究の根本の動機の一つである。

第二の理由は、化学反応の効率的控制や、有用な機能を有する分子の設計指針を与えるために、化学反応をミクロな動力学の視点から理解することが有用であるからである。古典的な化学反応制御では、温度や圧力などのマクロなパラメータを通して化学反応を制御する。このような化学熱力学的方法では、多くのエネルギーが必要であったり、不要な副産物も生じやすい。そこで、レーザー光を用いてミクロな動力学を制御することによって、より効率的かつ選択的に化学反応を制御しようという研究が化学動力学の分野では行われてきた⁹⁾。レーザー光の強度・振動数・位相などのパラメータを調節することで、非統計的に化学反応を制御でき、従来の化学熱力学的控制よりも効率の良い制御が実現される。また、分子マシンのような動力学機能を有する分子を設計するためにも、化学動力学の理解は欠かせない。このように、「マクロな現象論的理解を超えたミクロな原理的理解により、化学反応制御や分子設計の自由度を高めることができる」という事実と実用的関心が、本研究のもう一つの根本動機である。

また、化学反応をミクロな動力学から理解するための実験技術や計算機技術の成熟という時代背景も、化学動力学研究を後押しする。1980年代末に A. H. Zewail^{*3)}のグループが実現したフェムト秒 (10^{-15} 秒) のタイムスケールの時間分解分光観測により、「kinetics ではなく dynamics¹⁰⁾」を実験で観測できるようになった。さらに、単分子操作・単分子観測も可能な現代では、分子が多数集まった集団的・統計平均的なマクロな挙動のみならず、個別的なミクロの動力学の研究も重要となる。また、計算機の計算能力の向上によって、高精度な量子化学計算と核波束動力学計算・分子動力学計算が可能となり、化学反応をミクロな第一原理から理解するための技術的土台が整ってきている。

以上の理由や背景から、本研究は化学動力学に焦点を当てる。次項では、化学動力学の理論的枠組みを簡単に紹介し、本研究において理解の対象とする非断熱化学動力学について紹介する。

1.1.2 化学動力学の枠組み

量子力学に基づく現代的物理化学は、1927年に発表された M. Born と R. Oppenheimer の論文 “Zur Quantentheorie der Molekeln¹¹⁾” にその一端を発する。この論文で用いられた近似手法は、後に「Born–Oppenheimer 近似」とよばれ、物理化学の中心的な理論的枠組みとなった。本項では、この Born

*3)1999年ノーベル化学賞受賞。

と Oppenheimer が確立した現代物理化学の理論的枠組みを紹介し、その理論的枠組みが破綻する場合の化学動力学—非断熱化学動力学—について簡単に紹介する。^{*4}

Born-Oppenheimer 近似は断熱近似の一種である。断熱近似の枠組みの中では、分子を構成する電子系と原子核系の運動の問題は分離される。これは、原子核の質量が電子の質量よりも4桁以上も大きく、原子核の運動は電子の運動に比べて非常にゆっくりであるため、電子の運動を考える際には原子核は静止しているとみなしてよい、という考えに基づく。すなわち、まずは原子核を静止させたもとで電子系の状態に関する時間非依存 Schrödinger 方程式を解き、次にその電子系の固有状態が作る有効ポテンシャル上の運動として原子核の運動を取り扱う、という枠組みである。原子核を静止させたときの電子系の固有状態は断熱電子状態とよばれ、それが作る原子核に対する有効ポテンシャルは断熱ポテンシャルエネルギー面とよばれる。一般に、断熱電子状態の数だけ断熱ポテンシャルエネルギー面は存在するが、原子核の運動が十分ゆっくりであれば、それぞれの断熱ポテンシャルエネルギー面上の原子核の運動は独立であるとみなせる。これが断熱近似である。つまり、断熱近似の枠組みにおいては、分子のダイナミクスを理解するには、1つの断熱電子状態が作る1枚の断熱ポテンシャルエネルギー面上の原子核の運動について理解すればよいことになる。この断熱ポテンシャルエネルギー面上の原子核の運動は波動関数（核波束）の時間発展によって記述されるが、原子核の物質波は短波長であり古典性が強いために、原子核の運動を古典力学で記述することも多い。いわゆる分子動力学（MD）シミュレーションの多くはこの範疇に入る。また、原子核の運動を半古典力学^{*5}によって記述することもよく行われる。

Born-Oppenheimer 近似に基づく理論的枠組みは物理化学の研究に対し有用な視座を与えるが、この枠組みは実際の化学反応では破綻することがある。化学反応においては、その遷移状態^{*6}において化学結合の切り替えが起こる。この化学結合の切り替えは電子状態の切り替えであり、このような電子状態の急激な変化を伴う領域では、電子状態の変化が原子核の運動に追従しない。すなわち、原子核の運動に対して電子状態が瞬時に追従すると仮定する断熱近似は破綻する。また、このような電子状態の急激な変化が起こる核配置領域では、断熱ポテンシャルエネルギー面は接近・交差する^{12,13}。このように、化学反応の遷移状態や断熱ポテンシャルエネルギー面が接近・交差する領域においては、化学動力学の断熱近似による取り扱いが適切でない。例えば、われわれの網膜で今まさに起こっている、視覚の初期過程におけるレチナル分子の光異性化反応では、励起電子状態と基底電子状態の断熱ポテンシャルエネルギー面が遷移状態^{*7}において接近し、断熱近似が破れることが知られている¹⁴。このレチナルの例のような光化学反応や、電子移動を伴う電子移動反応では、とくに断熱近似は破綻しやすい¹⁵。

高強度レーザー場中の化学動力学においても、断熱近似は破綻する。近年のレーザー技術の発展によって、高強度レーザーを用いることで分子のポテンシャルエネルギー面を大きく変動させることができるようになった。これは動的 Stark 効果とよばれており、これを適切に利用することで化学動力学を制御できる¹⁶⁻²⁰。ポテンシャルエネルギー面を大きく変動させるほど高強度のレーザー場は、電子の運動を強く揺さぶる。高強度レーザー場中では断熱電子状態がもはや定常状態とはならず、複数の電子状態とその間の遷移を考慮しなければならない。

このように、多くの化学現象・生化学現象において断熱近似の破綻が見られる。これらの現象を含め

^{*4}本項の数理的詳細は第2章を参照のこと。

^{*5}半古典力学とは、プランク定数が十分小さい極限における量子力学の近似理論である。WKB理論や、経路積分の停留位相近似である van Vleck 伝播演算子の理論が有名。

^{*6}ここでは断熱ポテンシャルエネルギー面の鞍点部近傍を指す。化学においては、ポテンシャルエネルギー面の鞍点を遷移状態とよぶことが多いが、動力学の観点から言えば配位空間は状態空間でないのでこの呼称は不適切である。本来的な意味での遷移状態は、化学反応系の状態空間（相空間）内で定義されるべきである。

^{*7}ここでは、二重結合 C11 = C12 の二面角がおよそ 90° になる領域。

た包括的な化学反応の原理的理解を目指すのであれば、断熱近似を超えた化学動力学を考える必要がある。そこで本研究では、この断熱近似を超えた化学動力学—非断熱化学動力学 (Nonadiabatic Chemical Dynamics)—を主題とする。

非断熱化学動力学の理論研究において重要なのは、複数の断熱ポテンシャルエネルギー面間の遷移—非断熱遷移—を適切に記述することである。この非断熱遷移に関する研究の歴史は、1932年に L. Landau²¹⁾, C. Zener²²⁾, E. C. G. Stückelberg²³⁾ らによって独立に発表された論文から始まった。1971年には J. Tully と R. Preston²⁴⁾ によって、断熱近似が成り立つ領域における断熱ポテンシャルエネルギー面上の古典軌道計算と、非断熱遷移が起こる領域における断熱ポテンシャルエネルギー面間の確率的な“hop”とを組み合わせた、簡便な非断熱化学動力学の計算手法が提案された。この Tully らによる非断熱化学動力学の計算モデルは、surface-hopping モデルと今日総称されるモデルの嚆矢である。これらの先駆的研究以来、Landau-Zener-Stückelberg 理論を超えた非断熱遷移の取り扱いに関する研究や、非断熱化学動力学の計算手法の開発・適用などの多くの研究がおこなわれてきた^{13,25,26)}。

非断熱化学動力学では、非断熱遷移による核波束の分岐が繰り返され、分岐した核波束が別々の経路をたどって再び合流・融合し干渉効果を示すことで²⁷⁻³⁷⁾、単純な二原子分子においてさえも、ダイナミクスはカオスの様相を呈する³⁸⁻⁴⁰⁾。この複雑な波束分岐融合過程では、分岐した波束の数は分岐を経るごとに増大していくため、核波束動力学計算などの数値計算で得られる時系列を単に眺めただけでは、その動力学過程を直感的に理解することも、それに伴うマクロな速度過程を解析して理論的に説明することも困難である。動力学過程を数値計算できても、それは化学反応の理論的理解には必ずしもつながらない。したがって、非断熱化学反応の理解のために、従来の時系列の観点とは異なる観点の解析が必要となる。この時系列以外の観点として本論文で採用する観点こそが、次節で説明する《構造》の観点である。

1.2 《構造》の観点

本論文では、複雑な非断熱化学動力学現象を《構造》という観点から眺めることによって、現象の理解を目指す。本論文で用いる《構造》という言葉は、化学構造や分子の立体構造を指しているのではない。本論文でいう《構造》は、より一般的で抽象的な概念である。本節では、《構造》の概念を定義し、この構造的観点が複雑現象の理解に有用である先行研究の事例を紹介し、非断熱化学動力学における構造的観点からの研究の現状を紹介する。

1.2.1 《構造》とは何か

一般に、いくつかの要素とそれらの間の関係からなるものを《構造》とよぶ⁴¹⁾。要素が離散的かつ関係が二項関係であれば、図 1.1 に示すように、要素を「○」、関係を「→」で表すことによって、構造を俯瞰的に図示できる。数学において、このような図は「有向グラフ (directed graph)」とよばれる*⁸⁾。例えば、要素が原子、関係が化学結合である構造は化学構造である。要素が原子、関係が3次元的な位置関係である構造は分子の立体構造である。

古典力学や量子力学などの力学においては、三つの抽象的な構造概念が考えられる。それは、《相互作用構造》、《状態遷移構造》、《理論構造》である。《相互作用構造》は、要素が粒子や場、関係が相互作用

*⁸⁾有向グラフとは、いくつかの「○」が「→」でつながったネットワークのことである。この「○」を頂点 (ノード) とよび、「→」を有向辺 (有向エッジ) とよぶ。形式的には、有向グラフとは、頂点の集合 V と有向辺の集合 E の二つ組 (V, E) のことである。有向辺は、始点と終点で指定されるので、 V の2元の順序対とみなせる。

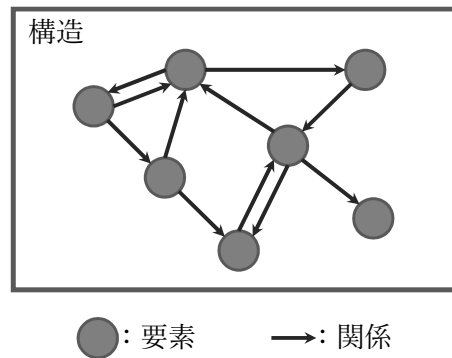


図 1.1 構造概念の図解. 《構造》は「要素」とそれらの間の「関係」からなる. 要素が離散的で関係が二項関係であれば, この図のように要素を「○」、関係を「→」で表すことによって, 構造を俯瞰的に図示できる. 数学において, このような図は「有向グラフ (directed graph)」とよばれる.

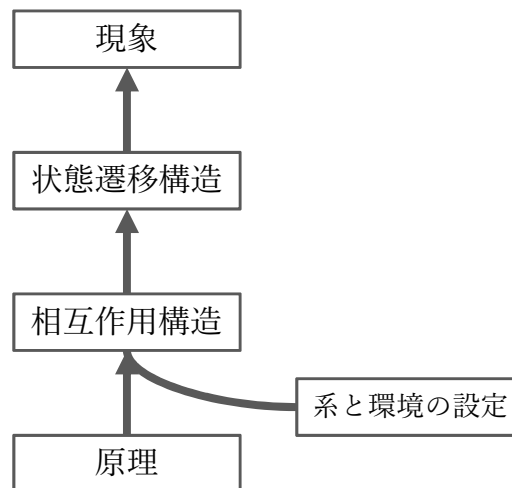


図 1.2 力学の理論構造.

である構造であり, 《状態遷移構造》は, 要素が系の状態, 関係が状態遷移である構造である. これらの関係は図 1.2 に示すとおりであり, 図 1.2 全体が表す構造が《理論構造》である*⁹. この理論構造について, 物理化学を例に説明する. まず「原理」は量子力学の原理を指し, 化学動力学において第一原理とよばれるものである. 「系の設定」は分子を構成する粒子 (原子核と電子) を指定することであり, 「環境の設定」は外場としての電磁場や熱浴などの設定である. これらが定まると, 「相互作用構造」の数理表現である Hamiltonian が決まる. また, 化学動力学においては, 先述のとおり電子の運動の問題を先に解いて, 原子核に働く有効相互作用としてのポテンシャルエネルギー面を相互作用構造とすることも一般的である. 相互作用構造が定まると, Schrödinger 方程式に従って, 時間発展演算子や状態ベクトル (波動関数) の時間発展が定まる. この構造が「状態遷移構造」である. 状態遷移構造がわかれば, 量子力学的観測の期待値としての「現象」がわかる. 例えば, 化学反応における反応物/生成物ポピュレーションの時系列や, 分光スペクトルなどが物理化学における現象である.

*⁹一般的な用語法では, 「理論構造」は「因果構造」といってもよい. しかし, 物理学的な用語法では, 因果構造は相対論的文脈で使われることがあるため, 混乱を避けるために本論文では因果構造とはよばないことにする.

この三つの抽象構造の観点から観測・理解・説明・予測・制御・設計の科学技術的営為を以下のように整理できる：

観測	現象を知ること
理解	各種の構造を明らかにすること
説明	図 1.2 の各概念を結ぶ矢印によって各概念同士を結びつけること
予測	図 1.2 の各概念を結ぶ矢印をたどって現象を推測すること
制御	環境の設定を変えて現象を変えること
設計	系の設定を変えて現象を変えること

物理化学の例でいうと、「観測」は分光実験、「相互作用構造の理解」は電子状態理論、「状態遷移構造の理解」は化学動力学理論、「説明」は理論化学、「予測」は計算化学（シミュレーション）、「制御」は化学反応制御論、「設計」は分子設計論の担当である。図 1.2 に示した関係によって、各分野は互いに相補的に関連する。この分類からわかるとおり、化学動力学理論が扱う構造は主に状態遷移構造である。すなわち、本論文の題目にある「構造」の語は、この状態遷移構造を指している。

この構造的観点から言えば、化学反応を理解・説明するということは、ポテンシャルエネルギー面の構造（相互作用構造）、動力学の構造（状態遷移構造）、反応物/生成物のポピュレーションの時系列（現象）をそれぞれ明らかにし、それらを互いに論理的に結びつけることである。核波束動力学計算（シミュレーション）は、ポテンシャルエネルギー面から核波束動力学を予測し、ポピュレーションの時系列を予測するが、各種の構造とそれらの結びつきを人間が把握できるように提示してはくれない。複雑な波束分岐融合を伴う非断熱化学動力学の構造を明らかにすることで、非断熱化学反応を理解・説明するという方針を、本研究では採用する。

1.2.2 構造的観点の有用性

本項では、状態遷移構造を明らかにすることが複雑な現象の理解・説明につながる事例を紹介し、構造的観点の有用性を示す。

古くから複雑な現象の解析に挑んできた分野に、力学系理論がある。力学系理論は、決定論的な時間発展規則をもつ系の振る舞いの記述と解析を行う数学の一分野である。力学系理論の中でとくに複雑な現象を扱う分野はカオス理論とよばれ、1963 年の E. N. Lorenz の論文⁴²⁾がその端緒である。Lorenz は、熱対流モデルから導かれた 3 変数からなる常微分方程式の数値解が、初期値鋭敏性を持ち、非周期的であることを見出した。この解は、時系列データを見ているだけでは、単に不規則な振舞いをしているように見えるだけでこれ以上のことは分からない。Lorenz は、相空間（phase space）^{*10}における数値解の軌跡を図示し、Lorenz アトラクターとよばれる構造を見出した。これは、状態遷移構造の一種である。さらに Lorenz は、この構造を抽象化し、ある反復写像系として時間発展を捉え直した。この反復写像系の振る舞いは解析が容易であり、その解析から、この系の振る舞いが不規則かつ実質的に予測不能である理由を説明した。Lorenz は、現象の背後に潜む状態遷移構造を明らかにすることによって、現象の性質の説明に成功したのである。

化学動力学の分野においても、化学反応系の相空間構造を捉えることによって、化学反応を理解しようとする試みが行われてきた⁴³⁻⁴⁹⁾。例えば N. D. Leon らは、化学反応系の古典力学的モデルにおいて、

^{*10}系の状態を表す変数の組を軸とする空間。相空間の 1 点は系の 1 つの状態を表し、系の時間発展はこの相空間内の軌跡として描画できる。「状態空間」とよぶこともある。

化学反応を媒介する“reaction tube”とよばれる相空間内の構造を見出し、化学反応の速度過程をモデル化する Reactive Island 理論を提案した⁴⁵⁻⁴⁷。化学動力学の構造を捉えることは、化学反応を深く理解し、ミクロな動力学とマクロな速度過程を結ぶ架け橋となるのである。ただし、これらの研究は断熱的かつ古典的モデルに対するものであり、これらの手法を複雑な波束分岐融合過程を伴う非断熱化学動力学現象に対してそのまま適用することはできない。

他の例では、生体分子動力学における Markov 状態モデル (MSM: Markov State Model) の研究がある⁵⁰。Markov 状態モデルは、タンパク質のフォールディング過程などの記述に用いられる速度論的モデルであり、動力学の状態空間の部分領域として定義された「マクロな状態」の間の遷移を Markov 連鎖によって記述する。この手法の利点の一つは、詳細な動力学の情報から現象理解のために必要な情報 (= 動力学の状態空間の構造) を抽出することで、複雑なタンパク質のフォールディング過程などを人間が直感的に把握できるようになることである^{*11}。計算機の進歩によって複雑な生体分子の分子動力学計算が可能になったが、その結果として出力されるデータそのものを人間が解釈することは難しい。複雑なシミュレーション結果の解釈に、このような状態空間の構造を捉える解析手法は有用である。

1.2.3 構造的観点による研究の非断熱化学動力学における現状

前項のように、動的現象に関わる多くの分野において状態遷移構造を捉える研究がおこなわれ、複雑な現象の理解や説明に対して成果を上げている。では、非断熱化学動力学における状態遷移構造を捉える研究の現状はどうであろうか。

まず言えることは、非断熱化学動力学の多くの研究は状態遷移構造を見ていないということである。先述のように、核波束動力学計算をはじめとする数値計算は、人間が理解可能な構造を提示してはくれない。surface-hopping モデルや種々の半古典力学計算の研究は、断熱時間発展や非断熱遷移という素過程によって状態遷移構造が構成されることは明らかにするが、それらの素過程が実際の系においてどのように組み合わせられているかは明らかにしない。個別な系において素過程がどのように組み合わせられているか、状態遷移構造がどのようになっているかという疑問を解消することは、分子の個別性の解明に重きをおく化学においては、普遍的な原理の解明と並んで重要なことである。

非断熱化学動力学の構造を捉えようとする先行研究も存在するが、その数は多くない。以下では、数少ない非断熱化学動力学の構造を捉えようとする先行研究として、Kawano の「準 Markov モデル」、Child の「ダイアグラムのアプローチによる半古典量子化理論」、Fujii の「非断熱跡公式」の三つを紹介する。

一つ目は、先述の N. D. Leon らの RI 理論と同じく力学系理論に基づいた、2002 年の Kawano らの「準 Markov モデル」の研究である⁵¹。この研究では、非断熱化学動力学を古典軌道を用いた surface-hopping モデルとして取り扱い、力学系理論の観点から動力学を有効に記述する「準 Markov モデル^{*12}」を構築している。しかし、この理論は古典力学に基づくため、波束分岐融合過程の記述で考慮すべき分岐した波束同士の干渉効果を記述できない。

二つ目は、1974 年に Child によって提案された「ダイアグラムのアプローチによる半古典量子化理論」である⁵²。この理論は、転回点、非断熱遷移、トンネル現象のそれぞれに対応するダイアグラムと半古

^{*11}MSM を用いた解析の主な利点は、(1) 短時間計算などの断片的なデータの寄せ集めによりモデルを構築可能で、(2) 長時間挙動や統計集団的挙動を定量的に予測でき、(3) 人間が直感的に速度過程を把握できる、ことである⁵⁰。

^{*12}状態 X_n とジャンプ時刻 T_n の組 (X_n, T_n) が以下の条件を満たすとき、この確率過程を Markov 再生過程という： $\Pr(T_{n+1} - T_n \leq \tau, X_{n+1} = j | (X_n, T_n) = (i, t), (X_{n-1}, T_{n-1}) = (i', t'), \dots) = \Pr(T_{n+1} - T_n \leq \tau, X_{n+1} = j | X_n = i)$ 。この Markov 再生過程において $Y_t := X_n (t \in [T_n, T_{n+1}))$ とした連続時間確率過程を準 Markov 過程とよぶ。保持時間 $T_{n+1} - T_n$ の確率分布が指数分布で書ける場合には、準 Markov 過程は連続時間 Markov 過程に帰着する。

典散乱行列をビルディングブロックとして、それらのダイアグラムと散乱行列を組み合わせることで、複雑な系の半古典量子化条件を解析的に書き下す手続きを与える。この理論は様々な構造をもつ系に適用された⁵³⁻⁵⁶。しかし、このアプローチは定常状態のための理論であり、時間情報が完全に欠落している。もちろん、これらの定常状態の重ね合わせで時間依存解を構成できるものの、そのようなアプローチにおいては化学反応が動的に発展するという直感的描像が損なわれてしまう⁹。さらに、この理論は、分光学において得られるスペクトルが定常的であった時代に構築されたものである。現代においては、先述の Zewail グループの実験^{57,58}をターニングポイントとして、分光学においても時間分解分光が盛んである¹⁰。したがって、化学反応の時間発展という直感的描像と、時間分解分光という現代的分光学からの要請により、時間をあらわに考慮した形式で、非断熱化学動力学の構造を捉える必要がある。残念ながら、定常状態に対する Child の理論の時間依存問題への拡張は、筆者の知る限り現在に至っても存在しない。

三つ目は、Child の理論と同様に非断熱化学動力学の構造を半古典力学的に捉えた、2015 年の Fujii の「非断熱跡公式」の研究である⁵⁹。この理論では、「相空間で同一の点を通り互いに素なホッピング周期軌道の集合」という構造に着目し、Fujii が構築した非断熱経路積分と停留位相近似の理論⁶⁰を用い、非断熱量子系の半古典量子化条件を導出している。ここで Fujii は、相空間内の時間発展をビット列の時間発展として捉え直すという記号力学的手法を用いている。このビット列への抽象化においては時間発展の描像自体は保たれている一方で、「実時間」の情報はやはり欠落している。すなわち、この抽象化においては、時間順序は保持されるが、定量的な時間間隔は捨象されてしまう。したがって、「実時間」の反応過程の理解のためには、この理論のアイデアをそのまま用いることはできない。

以上のように、「実時間領域」で、「量子論的（あるいは半古典論的）」に、非断熱化学動力学の状態遷移構造を捉える理論手法は、筆者の知る限り未だ存在しない。したがって、複雑な波束分岐融合過程を含む非断熱化学動力学を理解するために、上記で紹介した先行研究を踏まえながら、状態遷移構造を有効に記述しうる理論を構築する必要がある。

1.3 図式と数式

前節までで本研究の「主題」と「観点」は定まったので、この節では「表現方法」に関して方針を定める。構造の表現方法には、大きく分けて、「図式（ダイアグラム）」と「数式」の2種類がある。図式による表現は構造の直感的把握に役立ち、数式による表現は構造の論理的理解に役立つ。本研究では、この二つの表現方法の両立を図る。

構造のダイアグラムによる可視化は、「視覚的動物⁶¹」であるわれわれ人間にとって有用である。古来より人間は、複雑な情報を直感的に把握するために、抽象化された図式を用いてきた。例えば、地図の使用は文字の使用よりも古いといわれている⁶²。家系図や進化系統樹なども、古くから用いられている図式の例である⁶¹。先に述べた力学系理論でも、相空間構造の様子を描いた相図（phase portrait）は、現象モデルの構造の俯瞰的把握のためにしばしば用いられる。また、曼荼羅のような世界観（＝世界の構造の統一的把握と主体的意味づけ）を表現するための図式もある。「密蔵深玄にして翰墨に載せ難し、更に図画を仮りて悟らざるに開示す⁶³」という空海の言葉は、理解のための図式の重要性を物語っている。また、図式は理解に役立つのみならず、直感的に思考を深めることにも役立つ。

一方で、数式による記述も、定量的、あるいは、直感を越えた議論を行うためには必要である。数理的に記述することは正確な機械的推論を可能とし、計算機の高速な情報処理能力を借りるためにも必要である。単なる“cartoon”ではなく、数理的に基礎づけられたダイアグラムを定式化することが本研究の目指すところである。

1.4 本研究の目的と本論文の構造

序論を終えるにあたって、本研究の目的を整理し、本論文の“構造”を明らかにする。

本研究の目的は、複雑な核波束分岐融合過程を含む非断熱化学動力学現象を理解することである。そのためには、非断熱化学動力学の《構造》—すなわち《状態遷移構造》—を明らかにし、それを「ダイアグラム」と「数式」で表現すればよいというのが本研究の基本方針である。しかし、非断熱化学動力学の構造を捉えるための「実時間領域」かつ「量子論的/半古典的」な先行理論は筆者が知る限り存在しない。そこで、本研究では以下の二つの目標を掲げる：

1. 非断熱化学動力学の構造を捉え、ダイアグラムによって可視化し、かつ数理的に記述する、有効な理論を構築する。
2. 構築した理論を実在分子モデルに適用して複雑な非断熱化学動力学現象の解析を実践するとともに、構築した理論の有用性を実証する。

本研究では、具体的な実在分子モデルとして、LiF 分子を取り上げる。また、環境の効果の取り込みの第一歩として、単純な外場である CW レーザー場^{*13}を考える。LiF 分子は典型的な非断熱化学動力学系として研究されている二原子分子である。基底状態の LiF 分子をパルスレーザー光で電子励起すると、LiF 分子は光解離反応を起こす。この光解離反応中にくり返し非断熱遷移が起き、複雑な波束分岐融合が起こる。さらに、光解離反応中に CW レーザー光を照射すると、非断熱遷移が CW レーザー光によって誘起されることにより、波束分岐融合の複雑さが増すことが知られている^{64,65}。また、CW レーザーの強度や振動数を適切に選ぶと、CW レーザー場中の LiF 分子の光解離反応の速度が有意に遅くなることも知られている²⁰。本研究で構築する理論を用いて、CW レーザー場中の LiF 分子の「複雑な波束分岐融合」という状態遷移構造と、「光解離反応」という現象を解析し、複雑な非断熱化学動力学現象の理解を目指すことが、上記の研究目標 2 の具体的内容である。

本論文の構造は以下のとおりである。第 2 章では、本論の準備として、非断熱化学動力学の基礎理論を説明する。第 3 章では、上記の本研究の目標 1 に対応する結果として、非断熱化学動力学の構造を捉えるためのダイアグラムと数理的記述の理論について述べる。第 4 章では、上記の本研究の目標 2 に対応する結果として、第 3 章で示す理論を用いて高強度 CW レーザー場中の LiF 分子光解離反応という現実的なモデルを解析した結果を示し、第 3 章で示す理論の有効性を議論する。第 3 章と第 4 章が、筆者のオリジナルの研究成果について述べた本論部である。最後に、第 5 章で本論文のまとめと今後の展望について述べる。

^{*13}CW = Continuous Wave (連続波)。振動数と強度が変わらない定常レーザー場のこと。

第 2 章

非断熱化学動力学概観

この章では、本論文の主題である非断熱化学動力学に関する基礎事項を説明する。2.1 節では物理化学現象の基礎方程式である時間依存 Schrödinger 方程式から出発し、物理化学における標準的処方箋に従って、化学動力学を記述する基礎方程式を導出する。2.2 節では非断熱化学動力学の基礎事項である透熱基底、Landau-Zener 理論、surface-hopping モデルについて説明する。2.3 節では光と分子の相互作用に関する理論、とくに長波長近似や Floquet 理論について説明する。最後に 2.4 節では、本研究で用いるモデル系である LiF 分子モデルについて説明し、本研究で理解を目指す複雑な波束分岐融合過程や光解離反応などの諸現象を数値計算例によって示して、本研究の目指すところを明確にする。

2.1 物理化学の基礎方程式

2.1.1 時間依存 Schrödinger 方程式

我々が日常的に接している物質は原子核と電子から構成され*1，その運動を記述する基礎方程式は次の時間依存 Schrödinger 方程式である：

$$i\hbar \frac{d}{dt} |\Psi(t)\rangle = \hat{H} |\Psi(t)\rangle. \quad (2.1)$$

ここで \hbar は換算 Planck 定数、 t は時間を表すパラメーター、 $|\Psi(t)\rangle$ は系の状態を表すベクトルで系の状態空間 \mathcal{H} の元、 \hat{H} は系の Hamiltonian

$$\hat{H} = \sum_I \frac{\hat{P}_I^2}{2M_I} + \sum_i \frac{\hat{p}_i^2}{2m_e} + \sum_{I \neq I'} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_I Z_{I'} e^2}{|\hat{\mathbf{R}}_I - \hat{\mathbf{R}}_{I'}|} - \sum_{I,i} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_I e^2}{|\hat{\mathbf{R}}_I - \hat{\mathbf{r}}_i|} + \sum_{i \neq i'} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{|\hat{\mathbf{r}}_i - \hat{\mathbf{r}}_{i'}|} \quad (2.2)$$

である。式 (2.2) において、 \hat{P}_I 、 $\hat{\mathbf{R}}_I$ 、 M_I 、 Z_I はそれぞれ原子核 I の運動量演算子、位置演算子、質量、原子番号、 \hat{p}_i 、 $\hat{\mathbf{r}}_i$ 、 m_e はそれぞれ電子 i の運動量演算子、位置演算子、質量を表し、 ϵ_0 は真空の誘電率、 e は電荷素量である。前の二項は運動エネルギー項、後の三項は Coulomb ポテンシャル項である。また、ここでは光などの外場との相互作用はないものとし、相対論効果は無視し、原子核と電子は点電荷として扱う*2。

物理化学現象は原理的には時間依存 Schrödinger 方程式 (2.1) を解けばすべて分かることになる。しかし、P. A. M. Dirac は次のように述べている⁶⁷⁾：

*1 「日常」の範囲内で考えているので、原子核反応過程などは考慮せず、原子核と電子は不変な実体とみなす。

*2 定量的に精密な議論が必要な場合は、相対論効果を加味した Dirac 方程式を基礎方程式として用いる⁶⁶⁾。

“The underlying physical laws necessary for the mathematical theory of a large part of physics and the whole of chemistry are thus completely known, and the difficulty is only that the exact application of these laws leads to equations much too complicated to be soluble. It therefore becomes desirable that approximate practical methods of applying quantum mechanics should be developed, which can lead to an explanation of the main features of complex atomic systems without too much computation. ”

時間依存 Schrödinger 方程式 (2.1) をどうにかして解きほぐし、我々の理解できる言葉で記述していくことが理論物理化学の課題である。

2.1.2 電子状態の基礎方程式と Born–Huang 展開

時間依存 Schrödinger 方程式 (2.1) を具体的に解くためにはまず状態空間 \mathcal{H} の基底を定めなければならない。一般に、基底の選択によってその後の解析の難易度は変わるので、“よい基底”を選択することが重要である。例えば、固有状態を基底として選択すれば、系の時間発展の計算では各固有状態を独立に時間発展させればよいので計算は簡単である (図 2.1(a))。逆に、固有状態以外を基底として用いれば、基底の各元が表す状態間の遷移を考慮しなければならないので時間発展の計算は複雑になる (図 2.1(b))。厳密な固有状態を求めるのは大変であるから、まずは近似的に図 2.1(a) のように独立して時間発展するような状態のセットを求めることが基本戦略となる。

物理化学における“よい基底”を求めるための標準的処方箋は、電子と原子核からなる複合系の運動の問題を電子の運動の問題と原子核の運動の問題に分割し、まず電子系の固有状態を求めることである。原子核は電子よりも $10^3 - 10^5$ 倍も重いので、古典的直観に頼ると、原子核の運動は電子のそれに比べて十分ゆっくりであると考えられる。全系の時間発展を眺めれば、時間局所的には原子核は止まっていて電子のみが運動しているように見えるに違いない。したがって、原子核が止まっているという条件のもと電子の運動に関する問題を解けば、その解は時間局所的な電子の運動の良い近似になっているだろう。次に、原子核の運動を決定し、上記の時間局所解をつなぎ合わせれば時間大域的な近似解が得られると期待できる。このとき、原子核の運動が十分ゆっくりであれば、固有電子状態間の遷移は生じないことが量子断熱定理により保証される。つまり、電子系に関する固有状態を求めることで、よい基底を得ることができると期待できる。

以上の洞察を数理的に定式化する。原子核座標を $\mathbf{R} (= \{\mathbf{R}_I\})$ に固定した時、電子の運動を支配する時間非依存 Schrödinger 方程式は以下ようになる：

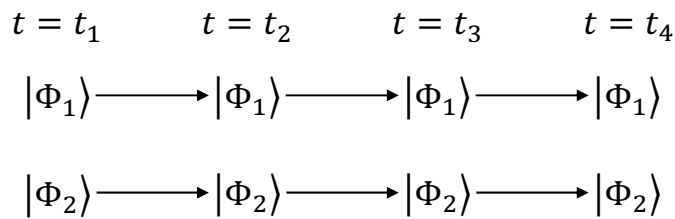
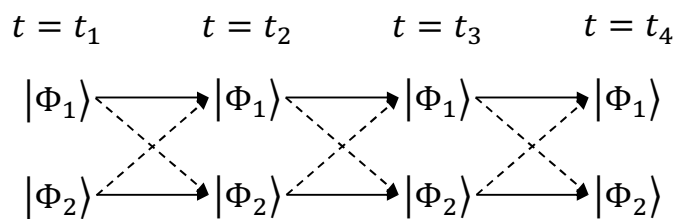
$$\hat{H}_{\text{elec}}(\mathbf{R})|\Phi_j(\mathbf{R})\rangle = V_j(\mathbf{R})|\Phi_j(\mathbf{R})\rangle. \quad (2.3)$$

ここで

$$\hat{H}_{\text{elec}}(\mathbf{R}) = \sum_i \frac{\hat{\mathbf{p}}_i^2}{2m_e} + \sum_{I \neq I'} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_I Z_{I'} e^2}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_{I'}|} - \sum_{I,i} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_I e^2}{|\mathbf{R}_I - \hat{\mathbf{r}}_i|} + \sum_{i \neq i'} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{|\hat{\mathbf{r}}_i - \hat{\mathbf{r}}_{i'}|} \quad (2.4)$$

である。この Hamiltonian は全系の Hamiltonian \hat{H} から原子核の運動エネルギー項を取り除き、原子核の位置演算子 $\hat{\mathbf{R}}_I$ をパラメータ \mathbf{R}_I に置き換えたもので、電子 Hamiltonian とよばれる。 $|\Phi_j(\mathbf{R})\rangle$ は \mathbf{R} をパラメータとする電子系の状態ベクトルであり、全系の状態空間 \mathcal{H} の元ではない。「原子核が位置 \mathbf{R} にあり、電子系が状態 $|\Phi_j(\mathbf{R})\rangle$ にある」という全系の状態を表す状態ベクトルは、原子核の位置固有状態を $|\mathbf{R}\rangle$ とし、 $|\mathbf{R}\rangle|\Phi_j(\mathbf{R})\rangle$ で表される。先述のとおり、原子核の運動が十分ゆっくりであると仮定すれば、

(a) Time evolution of energy eigenstates

(b) Time evolution of *non* energy eigenstates

(c) Adiabatic time evolution (Adiabatic approximation)

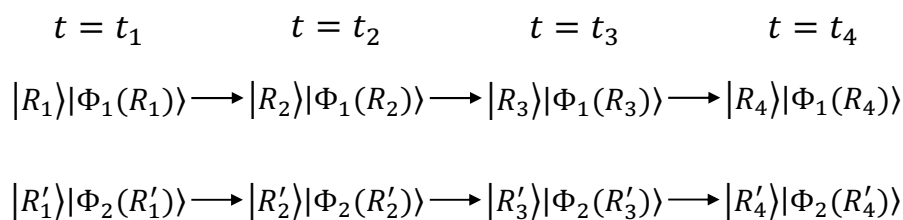
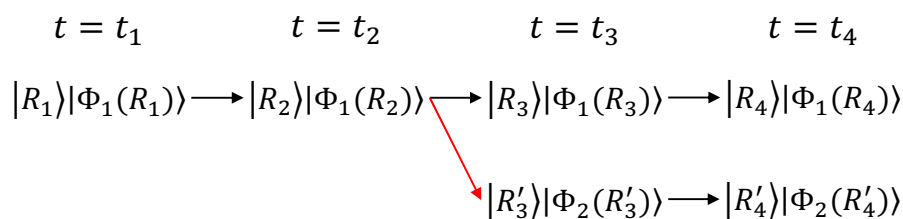
(d) *Non*-adiabatic time evolution

図 2.1 量子系の時間発展の模式図. (a) 固有状態を基底としたときの時間発展. (b) 非固有状態を基底としたときの時間発展. (c) 原子核の運動が電子の運動より十分遅いときの系全体の断熱的時間発展. (d) 断熱近似が破れたときの時間発展. 赤線は非断熱遷移で, 多くの場合, 局所的に起こる.

はじめ電子固有状態 $|\Phi_j(\mathbf{R})\rangle$ にあった系はその後も同じ電子固有状態に留まり続ける. これを模式的に表したものが図 2.1(c) である. このような断熱的時間発展を仮定すれば, 固有状態を基底として選択した場合と同じように, 電子状態に関して複雑な交錯は起こらない. 電子状態に関する固有方程式 (2.3) を解くことを主目的とするのが「量子化学」あるいは「電子状態理論」とよばれる分野である. 電子状態理論は本論文の主題ではないのでこれ以上立ち入らず, 固有方程式 (2.3) は解けたものと仮定して先に進む.

近似的に図 2.1(c) のような断熱時間発展が成り立っているのなら, これらの状態のセットを使って時

間依存 Schrödinger 方程式 (2.1) を書き下した場合の解析は比較的容易であると期待できる。そこで、全系の状態ベクトルを

$$|\Psi(t)\rangle = \sum_j \int d\mathbf{R} \Psi_j(\mathbf{R}, t) |\mathbf{R}\rangle |\Phi_j(\mathbf{R})\rangle \quad (2.5)$$

のように展開する。これは Born–Huang 展開とよばれ^{13, 68)}、状態のセット $\{|\mathbf{R}\rangle |\Phi_j(\mathbf{R})\rangle\}$ は \mathcal{H} の正規直交基底であるので、この展開は断熱時間発展の近似の妥当性にかかわらずいつでも厳密である。展開係数 $\Psi_j(\mathbf{R}, t)$ は原子核の波動関数、または核波束とよばれる^{*3}。また、Born–Huang 展開に用いた電子状態に関する基底 $\{|\Phi_j(\mathbf{R})\rangle\}$ は断熱基底とよばれる。これで \mathcal{H} のよい（と期待される）基底を定めることができた。

2.1.3 化学動力学の基礎方程式

前項で状態空間 \mathcal{H} の基底を定めたので、時間依存 Schrödinger 方程式 (2.1) のこの基底のもとでの具体的表現を書き下す。Born–Huang 展開 (2.5) を時間依存 Schrödinger 方程式 (2.1) に代入することで次式を得る：

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi_j(\mathbf{R}, t) = \left[-\sum_I \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2 + V_j(\mathbf{R}) \right] \Psi_j(\mathbf{R}, t) + \sum_k \hat{C}_{jk}(\mathbf{R}) \Psi_k(\mathbf{R}, t). \quad (2.6)$$

ここで

$$\hat{C}_{jk}(\mathbf{R}) = -\sum_I \left[\frac{\hbar^2}{M_I} \langle \Phi_j(\mathbf{R}) | \nabla_I | \Phi_k(\mathbf{R}) \rangle \cdot \nabla_I + \frac{\hbar^2}{2M_I} \langle \Phi_j(\mathbf{R}) | \nabla_I^2 | \Phi_k(\mathbf{R}) \rangle \right] \quad (2.7)$$

であり、 $j = k$ の項は非断熱補正項、 $j \neq k$ の項は非断熱相互作用項とよばれる。非断熱相互作用項は、異なる電子状態間の遷移を誘起する項である。

実際に計算してみると、多くの場合 $\hat{C}_{jk}(\mathbf{R})$ の値は小さいことが分かる^{*4}。 $\hat{C}_{jk} \equiv 0$ とする近似は Born–Oppenheimer 近似とよばれ^{*5}、この近似の元では原子核の波動関数は電子状態ごとに有効ポテンシャル $V_j(\mathbf{R})$ に従って独立に運動するとみなせる。原子核の断熱的運動を支配する有効ポテンシャル $V_j(\mathbf{R})$ は断熱ポテンシャルエネルギー面 (adiabatic Potential Energy Surface: adiabatic PES) あるいは Born–Oppenheimer ポテンシャルエネルギー面 (BO PES) などとよばれる^{*6}。

多くの場合非断熱相互作用項は無視できるが、その第1項は

$$\langle \Phi_j(\mathbf{R}) | \nabla_I | \Phi_k(\mathbf{R}) \rangle = \frac{\langle \Phi_j(\mathbf{R}) | \nabla_I \hat{H}_{\text{el}}(\mathbf{R}) | \Phi_k(\mathbf{R}) \rangle}{V_k(\mathbf{R}) - V_j(\mathbf{R})} \quad (2.8)$$

のように変形できるので、 $V_j(\mathbf{R}) \approx V_k(\mathbf{R})$ となる点の近傍では非断熱相互作用項は無視できない。この

*3 「原子核の」波動関数とよばれているが、 \mathbf{R} のみならず電子状態ラベル j にも依存するので、実際には電子の運動の情報ももっている。

*4 WKB 近似などの半古典論によると $\Psi(\mathbf{R}, t) \sim \exp(iPR/\hbar)$ であるので、 \hat{C}_{jk} の第一項は \hbar のオーダー、第二項は \hbar^2 のオーダーであり、各項の係数が異常に大きくない限りは半古典極限において \hat{C}_{jk} は無視できる。

*5 非断熱補正項は考慮するが非断熱相互作用項は無視する近似は Born–Huang 近似とよばれる。電子状態間の遷移を無視する近似はまとめて断熱近似とよばれる⁶⁹⁾。

*6 原子核の自由度が1の場合はポテンシャルエネルギー曲線ともよばれる。また、Born–Huang 近似のもとで非断熱補正項で補正されたポテンシャルエネルギー面は Born–Huang PES とよばれる。Born–Oppenheimer PES と Born–Huang PES の大きな違いは前者が原子核の質量に依存しない、したがって同位体効果が現れない点にある。

ような点は擬交差や円錐交差などによれば*7, この点の近傍では電子状態間の遷移が起こる(図 2.1(d)). この遷移を非断熱遷移とよび, 次節でその理論的取り扱いを説明する. 第1章でも述べたように, 光化学反応, 電子移動反応, 生化学反応, 高強度レーザー場中の化学反応などは, この非断熱遷移が重要な役割を演ずる^{13, 15, 25)}.

時間依存 Schrödinger 方程式 (2.6) において非断熱相互作用項も考慮した化学反応系の動力学が本論文の主題である非断熱化学動力学である.

2.2 非断熱化学動力学の理論

2.2.1 透熱基底

非断熱遷移の理論解析の説明の前に, 非断熱化学動力学でしばしば用いられる「透熱基底」の概念について説明する. 透熱基底は断熱基底に代わる基底で, しばしば断熱基底を用いるよりも解析を容易にしてくれる. また, 透熱基底の方が物理的意味が分かりやすいこともある*8.

非断熱化学動力学の基礎方程式 (2.6) の計算において一番厄介であるのは, 非断熱相互作用項に含まれる $\langle \Phi_j(\mathbf{R}) | \nabla_I | \Phi_k(\mathbf{R}) \rangle \cdot \nabla_I$ の項である. この項は一次の微分演算子を含む上に, $V_j(\mathbf{R}) = V_k(\mathbf{R})$ となる点で発散する. これを回避するためには

$$\langle \Phi_j^d(\mathbf{R}) | \nabla_I | \Phi_k^d(\mathbf{R}) \rangle = 0 \quad (2.9)$$

を満たす基底を代わりに用いればよく, この条件を満たす基底を透熱基底とよぶ. 透熱基底のもとで方程式 (2.6) は

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi_j^d(\mathbf{R}, t) = - \sum_I \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2 \Psi_j^d(\mathbf{R}, t) + \sum_k V_{jk}^d(\mathbf{R}) \Psi_k^d(\mathbf{R}, t) \quad (2.10)$$

のようになる. 非断熱相互作用項がなくなる代わりに, 透熱ポテンシャル $V^d(\mathbf{R})$ に非対角項が存在し, これが電子状態間の遷移を誘起する. この透熱ポテンシャルの非対角項は演算子ではないため, 適切な透熱基底を用いることで, 演算子を含む断熱表現より解析を容易にすることができる. なお, 一般に, 断熱ポテンシャルエネルギー面の擬交差領域で, 透熱ポテンシャルエネルギー面は交差する.

式 (2.9) を満たす基底は無数に存在するが*9, 不適切な透熱基底のもとでは透熱状態間の遷移が非局所的に起こってしまうなど解析が複雑になるため, ここでもよい透熱基底の選択が必要になる. 断熱ポテンシャル面が近接している領域以外では条件 (2.9) は近似的に満たされているため, この領域で断熱基底と一致するように透熱基底を選べば, この断熱的領域における透熱状態間の遷移を無視することができ, 非局所的な透熱状態間の遷移は防げる. このような透熱基底は断熱基底を \mathbf{R} に関して滑らかにユニタリー変換することで得られ, とくに 1 自由度 2 準位系では条件 (2.9) を厳密に満たすようにユニタリー変換できる. 残念ながらこの変換は 1 自由度 2 準位系以外では厳密に実行できないが, 近似的にこれを実行する手法が提案されている⁷¹⁾.

*7一般に, 同じ対称性をもつ二つの電子状態の N 次元断熱ポテンシャルエネルギー曲面は, $N - 2$ 次元以上の多様体上でない限り交差することができない (Neumann-Wigner の非交差則). したがって, 原子核自由度が 1 である二原子分子の断熱ポテンシャルエネルギー曲線は交わることができないので, 二つのポテンシャルエネルギー曲線が最接近する点は「擬」交差点 (avoided crossing) とよばれる. また, 多次元ポテンシャルエネルギー曲面が 1 点 (0 次元多様体) で交差することを円錐交差 (conical intersection) とよぶ⁷⁰⁾.

*8本章後半の 2.4 節で説明する LiF 分子モデルでは, 透熱基底に「イオン結合性」, 「共有結合性」という物理的意味がある. 詳しくは, 2.4 節を参照.

*9例えば \mathbf{R} に全く依存しない $\{\Phi_j^d\}$ なる基底は自明に条件 (2.9) を満たす.

2.2.2 Landau–Zener モデル

二つの断熱ポテンシャルエネルギー面が接近する擬交差点において Born–Oppenheimer 近似は破れるが、この擬交差領域において系の時間発展はどのようなになるであろうか？ 1927 年に Born–Oppenheimer 近似¹¹⁾が確立してから5年後の1932年に、Landau²¹⁾、Zener²²⁾、Stückelberg²³⁾らがそれぞれ独立に、擬交差点における非断熱遷移に関する先駆的な研究成果を発表した。この項では、Landau–Zener モデルとよばれている非断熱遷移のモデルに関して、Zener の原論文²²⁾のアプローチをもとに解説する。

1 自由度 2 電子状態系における擬交差点近傍での運動を考える。原子核は古典的に運動し、擬交差領域通過中に運動エネルギー変化が無視できるほどに十分大きな運動エネルギーをもつと仮定する。すなわち、原子核の運動は等速運動であると仮定し、原子核座標 $R(t)$ は時間の関数として分かっているとす。このとき、電子の運動は以下の時間依存 Schrödinger 方程式に従う：

$$i\hbar \frac{d}{dt} |\Phi_{\text{elec}}(t)\rangle = \hat{H}_{\text{elec}}(R(t)) |\Phi_{\text{elec}}(t)\rangle. \quad (2.11)$$

ここで、 $\hat{H}_{\text{elec}}(R(t))$ は電子 Hamiltonian で、時間に陽に依存する。電子状態ベクトルを透熱基底 $\{|\Phi_j^{\text{d}}(R)\rangle | j = 1, 2\}$ によって

$$|\Phi_{\text{elec}}(t)\rangle = c_1(t) |\Phi_1^{\text{d}}(R(t))\rangle + c_2(t) |\Phi_2^{\text{d}}(R(t))\rangle \quad (2.12)$$

のように展開し、時間依存 Schrödinger 方程式 (2.11) を具体的に表現する。透熱条件 (2.9) より

$$\begin{aligned} & \left\langle \Phi_j^{\text{d}}(R(t)) \left| \frac{d}{dt} \right| \Phi_{\text{elec}}(t) \right\rangle \\ &= \dot{c}_j(t) + c_1(t) \dot{R}(t) \left\langle \Phi_j^{\text{d}}(R(t)) \left| \frac{\partial}{\partial R} \right| \Phi_1^{\text{d}}(R(t)) \right\rangle + c_2(t) \dot{R}(t) \left\langle \Phi_j^{\text{d}}(R(t)) \left| \frac{\partial}{\partial R} \right| \Phi_2^{\text{d}}(R(t)) \right\rangle \\ &= \dot{c}_j(t) \end{aligned} \quad (2.13)$$

が成り立つことに注意すれば

$$i\hbar \frac{d}{dt} \begin{pmatrix} c_1(t) \\ c_2(t) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \varepsilon_1(t) & \varepsilon_{12}(t) \\ \varepsilon_{12}(t) & \varepsilon_2(t) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1(t) \\ c_2(t) \end{pmatrix} \quad (2.14)$$

を得る。ここで、

$$\varepsilon_j(t) = V_{jj}^{\text{d}}(R(t)), \quad (2.15)$$

$$\varepsilon_{jk}(t) = V_{jk}^{\text{d}}(R(t)) \quad (2.16)$$

とおいた。さらにここで、非断熱遷移が起こりうる擬交差領域は十分局所的であると仮定する。 $c_j(t)$ のダイナミクスに影響を及ぼすのはこの狭い擬交差領域のパラメータだけであるので、全域で透熱結合 $V_{12}(R)$ は擬交差点のそれに等しいと仮定し、さらに擬交差領域で透熱ポテンシャルエネルギー曲線は線形に交差すると仮定する。すなわち、

$$\frac{1}{\hbar} [\varepsilon_2(t) - \varepsilon_1(t)] = \alpha t, \quad (2.17)$$

$$\frac{1}{\hbar} \varepsilon_{12}(t) = \Delta \quad (2.18)$$

とする。ここで $\alpha > 0$ を仮定しても一般性を失わない。初期条件を

$$|c_1(-\infty)|^2 = 1, \quad (2.19a)$$

$$|c_2(-\infty)|^2 = 0 \quad (2.19b)$$

として方程式 (2.14) を解き、解の $t \rightarrow \infty$ の振る舞いから非断熱遷移確率などを求めることができる。

$$c_1(t) = u_1(t) \exp \left[-\frac{i}{\hbar} \int \frac{\varepsilon_1(t) + \varepsilon_2(t) dt}{2} \right], \quad (2.20a)$$

$$c_2(t) = u_2(t) \exp \left[-\frac{i}{\hbar} \int \frac{\varepsilon_1(t) + \varepsilon_2(t) dt}{2} \right] \quad (2.20b)$$

とおくと方程式 (2.14) は

$$\frac{d^2}{dt^2} u_1 + \left(\Delta^2 - \frac{i\alpha}{2} + \left(\frac{\alpha t}{2} \right)^2 \right) u_1 = 0, \quad (2.21a)$$

$$\frac{d^2}{dt^2} u_2 + \left(\Delta^2 + \frac{i\alpha}{2} + \left(\frac{\alpha t}{2} \right)^2 \right) u_2 = 0 \quad (2.21b)$$

となる。さらに

$$z = \sqrt{\alpha} e^{i\frac{\pi}{4}} t, \quad (2.22)$$

$$n = i\nu, \quad (2.23)$$

$$\nu = \frac{\Delta^2}{\alpha} \quad (2.24)$$

と置き換えをして $w_i(z) \equiv u_i(t)$ とすると、

$$\frac{d^2}{dz^2} w_1 + \left(n + \frac{1}{2} - \frac{z^2}{4} \right) w_1 = 0, \quad (2.25a)$$

$$\frac{d^2}{dz^2} w_2 + \left(n - \frac{1}{2} - \frac{z^2}{4} \right) w_2 = 0 \quad (2.25b)$$

となるが、この方程式の解は Weber 関数 $D_n(z)$ で表されることが知られている。初期条件 (2.19) を満たす解は

$$w_1(z) = e^{-\frac{\pi}{4}\nu} D_n(z), \quad (2.26a)$$

$$w_2(z) = \sqrt{\nu} e^{-i\frac{\pi}{4} - \frac{\pi}{4}\nu} D_{n-1}(z) \quad (2.26b)$$

である。Weber 関数の漸近挙動は分かっているのでこれを用いれば、

$$u_1(t) \stackrel{t \rightarrow -\infty}{\sim} \exp \left[i \left(\frac{\alpha t^2}{4} + \frac{\nu}{2} \ln \alpha + \nu \ln |t| \right) \right], \quad (2.27a)$$

$$u_2(t) \stackrel{t \rightarrow -\infty}{\sim} 0, \quad (2.27b)$$

および

$$u_1(t) \stackrel{t \rightarrow +\infty}{\sim} e^{-\pi\nu} \exp \left[i \left(\frac{\alpha t^2}{4} + \frac{\nu}{2} \ln \alpha + \nu \ln |t| \right) \right], \quad (2.28a)$$

$$u_2(t) \stackrel{t \rightarrow +\infty}{\sim} \frac{\sqrt{2\pi\nu} e^{-\frac{\pi\nu}{2}}}{\Gamma(1-i\nu)} \exp \left[i \left(-\frac{\alpha t^2}{4} - \frac{\nu}{2} \ln \alpha - \nu \ln |t| - \frac{\pi}{4} \right) \right] \quad (2.28b)$$

を得る。これより、透熱状態 1 から透熱状態 1 へと通過する確率は

$$P_{LZ} \equiv \frac{|c_1(\infty)|^2}{|c_1(-\infty)|^2} = e^{-2\pi\nu} \quad (2.29)$$

と評価できる。透熱ポテンシャル V_j の交差点近傍での傾きを F_j ，原子核の速さを v で表せば

$$\alpha = \frac{(F_2 - F_1)v}{\hbar} \quad (2.30)$$

が成り立つので最終的に

$$P_{LZ} = \exp \left[-\frac{2\pi V_{12}^2}{\hbar v |F_1 - F_2|} \right] \quad (2.31)$$

を得る。これが有名な Landau-Zener 公式である。以上では透熱表現で考えたが，断熱表現で考えれば， $t \rightarrow -\infty$ と $t \rightarrow \infty$ で透熱状態 1 はそれぞれ別の断熱状態に漸近するから，公式 (2.31) は，断熱状態間の遷移の確率，すなわち非断熱遷移確率の表式でもある。

非断熱遷移によって波動関数が獲得する位相についても，上記の解析から評価できる。この位相は Stückelberg 位相とよばれる²⁵⁾。量子干渉効果を取りこんだ解析をおこなうためには，この位相も評価する必要がある。Stückelberg 位相は， $t \rightarrow \infty$ での漸近解 (2.28) の振舞いから次のように評価できる。この漸近解の位相因子には断熱ポテンシャル

$$E(t) = \pm \sqrt{\Delta^2 + \left(\frac{\alpha t}{2}\right)^2} \quad (2.32)$$

に起因する位相因子

$$\int_0^t \sqrt{\Delta^2 + \left(\frac{\alpha t'}{2}\right)^2} dt' \simeq \frac{\alpha^2 t^2}{4} + \frac{\nu}{2}(1 - \ln \nu) + \frac{1}{2}\nu \ln \alpha + \nu \ln |t| \quad (2.33)$$

が含まれる。これを除去すると，非断熱領域通過前後の確率振幅をつなぐ以下の転送行列を得る^{25,37,52)}
*10 :

$$\begin{pmatrix} \psi_1^+ \\ \psi_2^+ \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sqrt{p} & -\sqrt{1-p}e^{-i\chi} \\ \sqrt{1-p}e^{i\chi} & \sqrt{p} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \phi_1^+ \\ \phi_2^+ \end{pmatrix}, \quad (2.34a)$$

$$\begin{pmatrix} \phi_1^- \\ \phi_2^- \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sqrt{p} & \sqrt{1-p}e^{i\chi} \\ -\sqrt{1-p}e^{-i\chi} & \sqrt{p} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \psi_1^- \\ \psi_2^- \end{pmatrix}. \quad (2.34b)$$

ただし，

$$p = \exp(-2\pi\nu), \quad (2.35)$$

$$\nu = \frac{V_{12}^2}{\hbar v (F_1 - F_2)}, \quad (2.36)$$

$$\chi = \arg \Gamma(i\nu) - \nu \ln \nu + \nu + \frac{\pi}{4} \quad (2.37)$$

であり， ϕ_i^\pm は交差点左側領域， ψ_i^\pm は交差点右側領域での振幅で，符号 \pm は正が左側から右側への通過，負がその逆方向の通過を表す。また， i は透熱状態のラベルを表す。この転送行列中の位相 χ が Stückelberg 位相とよばれるものである。

以上の導出からわかるように，Landau-Zener 公式は高エネルギー領域でしか使えない。また，原子核の運動と電子の運動の分離の仮定，2つの電子状態で原子核の運動が一致するという仮定なども，破れることがある。このような仮定を取り除くには R が陽に時間に依存しない時間非依存問題として扱う必要がある。Landau や Stückelberg が取り組んだのは，この時間非依存の線形ポテンシャル交差問題であった。

*10 ここで示す転送行列は透熱表示のものである

Landau–Zener–Stückelberg 理論の公表から約 60 年後、Zhu と Nakamura によって時間非依存の線形ポテンシャル交差問題の完全解が得られた。これは Zhu–Nakamura 公式として知られている²⁵⁾。Zhu–Nakamura 公式は任意のエネルギー領域、任意の勾配の線形ポテンシャル交差問題に適用でき、高エネルギー極限として Landau–Zener 公式を含む。ただし、本研究で扱う状況では Landau–Zener 公式で十分であり、Zhu–Nakamura 公式は用いない。

2.2.3 surface-hopping モデル

前項で紹介した通り、非断熱領域が局在している場合には、非断熱領域での振舞いは Landau–Zener 理論や Zhu–Nakamura 理論によって記述できる。それ以外の断熱近似が有効な領域では、原子核は断熱ポテンシャルエネルギー面上を古典的あるいは半古典的に運動するとみなせる。1971 年に Tully と Preston は、断熱領域における古典軌道計算と、非断熱領域における Landau–Zener 公式 (2.31) に従った確率的な電子状態遷移とを組み合わせた、簡便な非断熱化学動力学計算手法を提案した²⁴⁾。この手法は Trajectory Surface Hopping 法とよばれている。

断熱ポテンシャルエネルギー面上の (半) 古典軌道計算と確率的な電子状態遷移によって非断熱化学動力学を捉えようとするモデルは総称して surface-hopping モデルとよばれる^{13,26)}。これらのモデルには Tully らが最初に提案した Landau–Zener 公式を用いる Landau–Zener Trajectory Surface Hopping 法 (LZ-TSH 法)²⁴⁾ の他にも、Fewest Switch Surface Hopping 法 (FSSH 法)⁷²⁾、Zhu–Nakamura 公式を用いた Zhu–Nakamura Trajectory Surface Hopping 法 (ZN-TSH 法)⁷³⁾ などがある。古典軌道計算では量子力学的位相の情報が欠落するので、核波束の量子干渉効果を記述できない。そこで古典軌道計算の代わりに半古典力学計算を用いる手法も開発されている^{74,75)}。

2.3 光と分子の相互作用

2.3.1 光と分子の相互作用の記述と長波長近似

この項では、光と相互作用する分子系を記述する基礎方程式について説明する。

光も本来は量子的な存在であるが、光の強度がそれほど弱くなければ、光は振幅と位相が定まった古典的な電磁波として考えてよい。古典的電磁場中に置かれた分子系の Hamiltonian は Coulomb ゲージのもと次のように書ける：

$$\hat{H}(t) = \sum_I \frac{1}{2M_I} [\hat{\mathbf{P}}_I - Z_I e \mathbf{A}_{\text{ex}}(\hat{\mathbf{R}}_I, t)]^2 + \sum_i \frac{1}{2m_e} [\hat{\mathbf{p}}_i - e \mathbf{A}_{\text{ex}}(\hat{\mathbf{r}}_i, t)]^2 + V_{\text{Coulomb}}(\hat{\mathbf{R}}, \hat{\mathbf{r}}). \quad (2.38)$$

ここで $\mathbf{A}_{\text{ex}}(\mathbf{x}, t)$ はレーザー外場のベクトルポテンシャル、 $V_{\text{Coulomb}}(\hat{\mathbf{R}}, \hat{\mathbf{r}})$ は分子系の Coulomb ポテンシャル (スカラーポテンシャル) である。また、ここでは分子系自身が作るベクトルポテンシャルは無視する^{*11)}。

式 (2.38) の Hamiltonian には運動量演算子と位置演算子の交差項が存在して取り扱いが面倒であるから、できればゲージ変換により運動エネルギー項内のベクトルポテンシャル \mathbf{A}_{ex} を $\mathbf{0}$ にしたい。このような変換は厳密には行えないので、通常は長波長近似とよばれる近似を用いてこれを近似的に実行する。電磁波の波長は、例えば可視光では 100 nm のオーダーであり、低分子量の分子系の大きさはこれより十

^{*11)} 分子系自身が作るベクトルポテンシャルの効果をあらわに取り入れるためには Maxwell 方程式と Schrödinger 方程式を連立して解く必要がある⁷⁶⁾。なお、Coulomb ゲージでは電磁波のスカラーポテンシャルは 0 である。

分に小さいので、分子のスケールではベクトルポテンシャルの値はほぼ一定とみなしてよい。すなわち、分子系の中心を $\mathbf{x} = \mathbf{0}$ とし、以下のような冪級数展開の低次の項の寄与のみを考慮するという近似が妥当である：

$$\mathbf{A}_{\text{ex}}(\mathbf{x}, t) = \mathbf{A}_{\text{ex}}(\mathbf{0}, t) + \nabla \mathbf{A}_{\text{ex}}(\mathbf{0}, t) \cdot \mathbf{x} + O(|\mathbf{x}|^2). \quad (2.39)$$

これが長波長近似と呼ばれるものである。この近似のもとゲージ変換

$$\mathbf{A}'(\mathbf{x}, t) = \mathbf{A}(\mathbf{x}, t) + \nabla f(\mathbf{x}, t), \quad (2.40)$$

$$\varphi'(\mathbf{x}, t) = \varphi(\mathbf{x}, t) - \frac{\partial}{\partial t} f(\mathbf{x}, t) \quad (2.41)$$

を用いてベクトルポテンシャルの項を $\mathbf{0}$ にすることを考える。ここで $f(\mathbf{x}, t)$ は任意のスカラー関数である。式 (2.39) の 0 次の項に関して、条件

$$\mathbf{A}(\mathbf{0}, t) + \nabla f(\mathbf{x}, t) = \mathbf{0} \quad (2.42)$$

を満たすスカラー関数は

$$f(\mathbf{x}, t) = -\mathbf{x} \cdot \mathbf{A}(\mathbf{0}, t) \quad (2.43)$$

である。これを用いてゲージ変換を施すと、

$$\mathbf{A}'(\mathbf{x}, t) = \mathbf{0}, \quad (2.44)$$

$$\varphi'(\mathbf{x}, t) = \varphi(\mathbf{x}, t) - \mathbf{x} \cdot \mathbf{E}_{\text{ex}}(\mathbf{0}, t) \quad (2.45)$$

となり、0 次のベクトルポテンシャルを完全に消すことができる。代わりにスカラーポテンシャルに付加的な項が加わる。ここで

$$\mathbf{E}_{\text{ex}}(\mathbf{0}, t) = -\frac{\partial}{\partial t} \mathbf{A}_{\text{ex}}(\mathbf{0}, t) \quad (2.46)$$

は光電場である。これより、0 次の長波長近似の Hamiltonian は

$$\hat{H} = \sum_I \frac{\hat{P}_I^2}{2M_I} + \sum_i \frac{\hat{p}_i^2}{2m_e} + V_{\text{coulomb}}(\hat{\mathbf{R}}, \hat{\mathbf{r}}) - \hat{\boldsymbol{\mu}} \cdot \mathbf{E}_{\text{ex}}(\mathbf{0}, t) \quad (2.47)$$

のように書くことができる。ここで

$$\hat{\boldsymbol{\mu}} = \sum_I Z_I e \hat{\mathbf{R}}_I + \sum_i e \hat{\mathbf{r}}_i \quad (2.48)$$

は分子双極子モーメント演算子である。この表示では運動量演算子と位置演算子が分離している。式 (2.47) の Hamiltonian は、分子と電磁場との相互作用が双極子モーメントによって書かれているため、この近似を双極子近似ともいう。また、長波長近似の 1 次の項では磁気双極子相互作用と電気四重極子相互作用の項が加わり、これを高次まで展開していけばいわゆる多重極展開となる⁷⁰⁾。

Born–Huang 展開と双極子近似を併用すると、核波束 $\Psi_j(\mathbf{R}, t)$ は時間変動する有効ポテンシャル

$$V_{jk}^{\text{eff}}(\mathbf{R}, t) = V_j(\mathbf{R}) \delta_{jk} - \boldsymbol{\mu}_{jk}(\mathbf{R}) \cdot \mathbf{E}_{\text{ex}}(t) \quad (2.49)$$

に従って運動するとみなせる。ここで

$$\boldsymbol{\mu}_{jk}(\mathbf{R}) = \langle \Phi_j(\mathbf{R}) | \hat{\boldsymbol{\mu}} | \Phi_k(\mathbf{R}) \rangle \quad (2.50)$$

であり、この非対角項は遷移双極子モーメントとよばれる、異なる電子状態間の遷移を誘起する項である。透熱基底を使用した場合も同様に時間変動する有効ポテンシャルを定義できる。高強度レーザー場では、核波束の運動に大きな影響を与えられるほどに、有効ポテンシャル (2.49) を動的に変動させることができる。これを動的 Stark 効果といい、レーザーによる化学反応制御にこの効果が用いられることは、序章で説明したとおりである。

2.3.2 Floquet 理論

前項では、古典電磁場中の核波束の運動は時間変動する有効ポテンシャルエネルギー面上の運動とみなせることを説明した。しかし、時間変動するポテンシャルエネルギー面上の運動を直観的に想像するのは難しく、数理的な扱いも厄介である。特に可視・紫外光などの時間変動が速い電磁場の場合には、後述のように直観を超えた非自明な運動が起こりうる。有効ポテンシャルエネルギー面の時間依存性を何らかの変換によって取り除くことが出来れば、より分かりやすい描像が得られるはずである。本項で説明する Floquet 理論は、まさにこのような描像の転換をもたらしてくれる理論である。

時間依存 Hamiltonian

$$\hat{H}(t) = \hat{T}_N + \hat{H}_{\text{elec}} - \hat{\boldsymbol{\mu}} \cdot \mathbf{E}_0 \cos \omega t \quad (2.51)$$

で記述される分子系の運動を考える。 \hat{T}_N は原子核の運動エネルギー演算子、 \hat{H}_{elec} は電子 Hamiltonian、 $\hat{\boldsymbol{\mu}}$ は双極子モーメント演算子、 \mathbf{E}_0 と ω はそれぞれ光電場の振幅と振動数である。ここでは説明の簡略化のために \mathbf{E}_0 と ω が定数の場合、すなわち CW レーザー^{*12} の場合を考える。ここでの目的は Hamiltonian (2.51) の時間依存性を取り除くことである。

そもそも電磁場と相互作用する分子系の Hamiltonian が時間依存性を持つてしまうのは、電磁場を外部変数として扱い、分子系の状態空間 \mathcal{H} の中だけで考えているからに他ならない。分子と電磁場の複合系の Hamiltonian には時間依存性はないはずである。そこで電磁場の状態を記述する状態空間 $\mathcal{H}_{\text{field}}$ と電磁場の運動を記述する Hamiltonian \hat{H}_{field} を構築すれば、複合状態空間 $\tilde{\mathcal{H}} = \mathcal{H} \otimes \mathcal{H}_{\text{field}}$ 上の演算子として、時間に依存しない Hamiltonian が得られると期待できる。

電磁場の状態空間 $\mathcal{H}_{\text{field}}$ と Hamiltonian \hat{H}_{field} を具体的に構築する。CW レーザーの場合は位相 $\theta = \omega t$ が状態変数として利用できる。位相 θ は円周 S^1 上の変数であるからそれに対応する状態の Hilbert 空間として Lebesgue 空間 $L^2(S^1, d\theta/2\pi)$ がとれる。すなわち、 $\mathcal{H}_{\text{field}} = L^2(S^1, d\theta/2\pi)$ とする。このとき、 $\mathcal{H}_{\text{field}}$ に属する関数 f, g の内積は

$$\langle f|g \rangle = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} f^*(\theta)g(\theta)d\theta \quad (2.52)$$

で与えられる。また、 $\mathcal{H}_{\text{field}}$ の基底として Fourier 基底

$$\langle \theta|n \rangle = e^{in\theta} \quad (2.53)$$

が利用できる。さて、電磁場の位相 θ は等角速度 ω で運動していくので、電磁場の状態を表す θ 表示の関数は

$$F(\theta, t) = F(\theta - \omega t, 0) \quad (2.54)$$

のように時間発展する。対応する時間発展演算子は

$$\hat{U}(t, 0) = e^{-\omega t \hat{\partial}_\theta} \quad (2.55)$$

である。ここで $\hat{\partial}_\theta$ は θ に関する微分演算子である。この時間発展演算子が $\exp(-i\hat{H}_{\text{field}}t/\hbar)$ と一致するという条件から、

$$\hat{H}_{\text{field}} = -i\hbar\omega\hat{\partial}_\theta \quad (2.56)$$

^{*12}CW = Continuous Wave. 定常レーザー (Stationary Laser) ともいう。

を得る*13.

以上より, 分子系と電磁場の複合系の運動を記述する Hamiltonian は

$$\hat{H}_{\text{Floq}} = \hat{T}_{\text{N}} + \hat{H}_{\text{elec}} - \hat{\boldsymbol{\mu}} \cdot \mathbf{E}_0 \cos \hat{\theta} - i\hbar\omega\hat{\partial}_\theta \quad (2.57)$$

と書ける. ここで, 第3項は電磁場と分子系の相互作用項であり, もとの Hamiltonian (2.51) の第3項における ωt を $\hat{\theta}$ で置き換えたものである. Hamiltonian (2.57) は Floquet Hamiltonian とよばれるもので, 時間に陽に依存しない. 複合状態空間 $\tilde{\mathcal{H}}$ の元 $|\tilde{\Psi}(t)\rangle$ の時間発展は, 時間依存 Schrödinger 方程式

$$i\hbar \frac{d}{dt} |\tilde{\Psi}(t)\rangle = \hat{H}_{\text{Floq}} |\tilde{\Psi}(t)\rangle \quad (2.58)$$

によって計算できる. 各種物理量も

$$\langle \hat{A}(t) \rangle = \langle \tilde{\Psi}(t) | \hat{A} | \tilde{\Psi}(t) \rangle \quad (2.59)$$

から計算できる*14.

時間依存 Schrödinger 方程式 (2.58) を具体的に計算するには基底展開が必要である. 先述のとおり光の電磁場の時間変動のタイムスケールは原子核の運動のタイムスケールよりも短い. したがって, Born–Huang 展開のときと同様に, \mathbf{R} を固定したときの電子・電磁場複合系の固有状態を用いるのがよい. すなわち, 電子 Floquet Hamiltonian

$$\hat{H}_{\text{Floq}}^{\text{elec}}(\mathbf{R}) = \hat{H}_{\text{elec}}(\mathbf{R}) - \hat{\boldsymbol{\mu}}(\mathbf{R}) \cdot \mathbf{E}_0 \cos \hat{\theta} - i\hbar\omega\hat{\partial}_\theta \quad (2.60)$$

に関する時間非依存 Schrödinger 方程式

$$\hat{H}_{\text{Floq}}^{\text{elec}}(\mathbf{R}) |\tilde{\Phi}(\mathbf{R})\rangle = \tilde{V}(\mathbf{R}) |\tilde{\Phi}(\mathbf{R})\rangle \quad (2.61)$$

をまずは解く. 電子 Floquet Hamiltonian が $\hat{\theta}$ を 2π 進める操作に関して不変であることの帰結として, $|\tilde{\Phi}(\mathbf{R})\rangle$ が固有値 $\tilde{V}(\mathbf{R})$ に対応する固有状態であるならば, $\exp[in\hat{\theta}]|\tilde{\Phi}(\mathbf{R})\rangle$ は固有値 $\tilde{V}(\mathbf{R}) + n\hbar\omega$ に対応する固有状態であることが従う. この事実は Floquet の定理とよばれている*15. Floquet の定理より, 電子 Floquet Hamiltonian の固有状態を $|\tilde{\Phi}_j^n(\mathbf{R})\rangle$ のようにラベル付けできる. ただし, $|\tilde{\Phi}_j^n(\mathbf{R})\rangle = \exp[in\hat{\theta}]|\tilde{\Phi}_j^0(\mathbf{R})\rangle$ である. この固有状態は Floquet 状態, あるいは, 衣をまとった状態 (dressed state) とよばれ, その固有値は Floquet エネルギー, または, 擬エネルギー (quasi energy) とよばれる⁹⁾. Floquet 固有状態の求め方については後回しにして, Floquet 固有状態が求まったとの仮定の上で話を進める. Born–Huang 展開のときと同じように複合状態空間 $\tilde{\mathcal{H}}$ の元を

$$|\tilde{\Psi}(t)\rangle = \sum_j \sum_n \int d\mathbf{R} \tilde{\Psi}_j^n(\mathbf{R}, t) |\mathbf{R}\rangle |\tilde{\Phi}_j^n(\mathbf{R})\rangle \quad (2.62)$$

のように展開し, 時間依存 Schrödinger 方程式 (2.58) に代入すると,

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \tilde{\Psi}_j^n(\mathbf{R}, t) = \left[-\sum_I \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2 + \tilde{V}_j^n(\mathbf{R}) \right] \tilde{\Psi}_j^n(\mathbf{R}, t) + \sum_j \sum_m \tilde{C}_{jk}^{nm}(\mathbf{R}) \tilde{\Psi}_k^m(\mathbf{R}, t) \quad (2.63)$$

*13 古典極限 (光子数が十分大きい極限) では位相演算子 $\hat{\theta}$ に対し, 光子数演算子 $\hat{N} = -i\hat{\partial}_\theta$ となる. 調和振動子の Hamiltonian は $\hat{H} = \hbar\omega(\hat{N} + 1/2)$ と書けたので, 零点エネルギーを無視すれば, この \hat{H}_{field} は振動数 ω のモードの電磁波の運動を記述する Hamiltonian に等しい. 77)

*14 このブラケットを実際に計算する際には, 分子系の変数 \mathbf{R} や \mathbf{r} だけでなく, 電磁場の状態を表す変数 θ に関する積分が必要なことに注意する.

*15 結晶の電子状態に関する Bloch の定理の時間版 (あるいは電磁場位相版) である. Floquet の定理はもともと周期関数係数線形常微分方程式に関する定理であり, Shirley が時間周期的な Hamiltonian を持つ Schrödinger 方程式の解法に応用した⁷⁸⁾.

を得る。ここで

$$\tilde{C}_{jk}^{nm}(\mathbf{R}) = - \sum_I \left[\frac{\hbar^2}{M_I} \langle \tilde{\Phi}_j^n(\mathbf{R}) | \nabla_I | \tilde{\Phi}_k^m(\mathbf{R}) \rangle \cdot \nabla_I + \frac{\hbar^2}{2M_I} \langle \tilde{\Phi}_j^n(\mathbf{R}) | \nabla_I^2 | \tilde{\Phi}_k^m(\mathbf{R}) \rangle \right] \quad (2.64)$$

は非断熱補正項・非断熱相互作用項であり、 n と m に関しては差 $n-m$ にのみ依存する。以上より、CWレーザー場中の分子系の非断熱化学動力学は、場がないときの非断熱化学動力学と形式的に同じであることが分かる。Born–Oppenheimer PES に対応する $\tilde{V}_j^n(\mathbf{R})$ は、laser-dressed ポテンシャルエネルギー面⁷⁹⁾、擬エネルギー面 (QES: Quasi Energy Surface)⁸⁰⁾、Floquet 面^{81,82)} などとよばれる。本論文ではこれを擬エネルギー面 (QES) とよぶことにする*16。Born–Oppenheimer ポテンシャルエネルギー面 (PES) の擬交差点や円錐交差で電子状態間の遷移が局所的に起きると同様に、擬エネルギー面 (QES) の擬交差点や円錐交差でも局所的な Floquet 状態間遷移が起こる。この事実は、時間変動する有効ポテンシャルエネルギー面上の運動という描像からは直観的に理解しがたい非自明なものである。また、通常非断熱化学動力学のときと同じように、擬エネルギー面を用いた surface-hopping 計算も行うことができる^{79,81,82)}。

次に、先ほど後回しにした Floquet 固有状態の求め方について考える。最も素朴な方法は電子 Floquet Hamiltonian を基底 $\{|\Phi_j(\mathbf{R})\rangle|n\rangle\}$ で行列表示し、それを対角化することである。ただし、 $|\Phi_j(\mathbf{R})\rangle$ は電子固有状態で、 $|n\rangle$ は式 (2.53) の Fourier 基底である。状態 $|\Phi_j(\mathbf{R})\rangle|n\rangle$ は場の衣をまとった状態 (field-dressed state) とよばれる*17。このとき、電子 Floquet Hamiltonian は無限次元行列で表され、その行列要素は

$$\langle n | \langle \Phi_j(\mathbf{R}) | \hat{H}_{\text{Floq}}^{\text{elec}} | \Phi_k(\mathbf{R}) \rangle | m \rangle = \begin{cases} V_j(\mathbf{R}) + n\hbar\omega & j = k, n = m \\ -\frac{1}{2}\boldsymbol{\mu}_{jk}(\mathbf{R}) \cdot \mathbf{E}_0 & |n - m| = 1 \\ 0 & \text{otherwise} \end{cases} \quad (2.65)$$

である。この対角項は元のポテンシャルエネルギー面を光の光子エネルギーの整数倍だけ上げ下げしたものであり、これを field-dressed PES とよぶ。この無限次元行列を適当な有限次元で打ち切って数値対角化すれば Floquet 固有状態と Floquet エネルギー (擬エネルギー) が求まる。しかし、対角化すべき行列の次元は光電場振幅 \mathbf{E}_0 が大きくなればなるほど増大する。これは非対角成分が \mathbf{E}_0 に比例するためである。

本論文では上記の標準的な手法は用いず、以下で説明する簡便な摂動論的方法によって擬エネルギー面を求めた。先の素朴な方法の問題点は電子 Floquet Hamiltonian を行列表示したときに非対角項が振幅 \mathbf{E}_0 に比例することである。その原因は、基底として電子状態ベクトルと電磁場状態ベクトルのテンソル積状態を用いたこと、すなわち電子状態と電磁場が相互作用していない状態を第0近似として選択したことにある。つまり、 \mathbf{E}_0 が大きいときには $\{|\Psi_j(\mathbf{R})\rangle|n\rangle\}$ はよい基底ではないということである。そこで筆者は出版論文⁴⁰⁾ および本論文において、双極子モーメント行列を対角化する電子状態基底 $\{|\Phi_j^{\text{DM}}(\mathbf{R})\rangle\}$ を用いて

$$|\tilde{\Phi}_j^n(\mathbf{R})\rangle = \exp \left[-i \frac{\mathbf{E}_0}{\hbar\omega} \cdot \boldsymbol{\mu}_j(\mathbf{R}) \sin \hat{\theta} \right] |\Phi_j^{\text{DM}}(\mathbf{R})\rangle|n\rangle \quad (2.66)$$

という基底で電子 Floquet Hamiltonian を行列表示した。ここで、

$$\boldsymbol{\mu}_j(\mathbf{R}) = \langle \Phi_j^{\text{DM}}(\mathbf{R}) | \hat{\boldsymbol{\mu}}(\mathbf{R}) | \Phi_j^{\text{DM}}(\mathbf{R}) \rangle \quad (2.67)$$

*16 「PES」と「QES」の対比がわかりやすいため、「QES」を用いる。Floquet エネルギー面の略記 FES は自由エネルギー面と混同のおそれがある。

*17 Tannor⁹⁾によると、dressed state は電子 Floquet Hamiltonian の固有状態 $|\tilde{\Phi}_j^n(\mathbf{R})\rangle$ を指し、field-dressed state はテンソル積 $|\Phi_j(\mathbf{R})\rangle|n\rangle$ を指す。

である。この基底の指数因子の肩は分子系と電磁場との相互作用を含む項となっており、これにより電子状態と電磁場が相互作用している状態を作り出している。この基底を用いると電子 Floquet Hamiltonian の行列要素は

$$\langle \bar{\Phi}_j^n(\mathbf{R}) | \hat{H}_{\text{elec}}(\mathbf{R}) | \bar{\Phi}_k^m(\mathbf{R}) \rangle = V_{jk}^{\text{DM}}(\mathbf{R}) J_{n-m}[z_{jk}(\mathbf{R})] + n\hbar\omega \delta_{jk} \delta_{nm} \quad (2.68)$$

となる。\$J_n[z]\$ は第1種 Bessel 関数であり、引数 \$z\$ は

$$z_{jk}(\mathbf{R}) = \frac{\mathbf{E}_0}{\hbar\omega} [\boldsymbol{\mu}_j(\mathbf{R}) - \boldsymbol{\mu}_k(\mathbf{R})] \quad (2.69)$$

で与えられる。\$J_n[z]\$ の絶対値は1を超えないことに注意する。すなわち、光電場振幅 \$\mathbf{E}_0\$ がいくら増大しても非対角成分の大きさは

$$V_{jk}^{\text{DM}}(\mathbf{R}) = \langle \Phi_j^{\text{DM}}(\mathbf{R}) | \hat{H}_{\text{elec}}(\mathbf{R}) | \Phi_k^{\text{DM}}(\mathbf{R}) \rangle \quad (2.70)$$

を超えない。したがって、\$V_{jk}^{\text{DM}}(\mathbf{R})\$ が十分小さければ光電場の振幅の大きさに関わらず、摂動論的に擬エネルギーを求めることができる。簡単のために2電子状態系を考えると、電子 Floquet Hamiltonian を表す無限次元行列 (2.68) は、2次の van Vleck 摂動論^{83,84)} を用いることで、以下の \$2 \times 2\$ 行列の有効 Hamiltonian に簡略化される^{*18)} :

$$\mathbf{H}_{\text{FVV}} = \begin{pmatrix} V_{11}(\mathbf{R}) + \Delta_n(\mathbf{R}) + n\hbar\omega & V_{12}(\mathbf{R}) J_n[z_{12}(\mathbf{R})] \\ V_{12}(\mathbf{R}) J_n[z_{12}(\mathbf{R})] & V_{22}(\mathbf{R}) - \Delta_n(\mathbf{R}) \end{pmatrix}. \quad (2.71)$$

ここで

$$\Delta_n(\mathbf{R}) = \sum_{m \neq n} \frac{|V_{12}(\mathbf{R}) J_n[z_{12}(\mathbf{R})]|^2}{V_{11}(\mathbf{R}) - V_{22}(\mathbf{R}) + m\hbar\omega} \quad (2.72)$$

は van Vleck 摂動による2次のエネルギー補正項である。\$\Delta_n\$ は無限和であるが、\$|n| > |z|\$ のとき \$J_n[z] \simeq 0\$ となるので実際には有限和として計算できる^{*19)}。行列 (2.71) の固有値は解析的に求まり、大規模行列の対角化の必要がない。行列の対角項が等しくなる、すなわち

$$V_{11}(\mathbf{R}) - V_{22}(\mathbf{R}) = n\hbar\omega - 2\Delta_n(\mathbf{R}) \quad (2.73)$$

となる点が擬エネルギー面の擬交差点であり、ここで Floquet 状態間遷移が起こる。条件 (2.73) は、光が弱い場合には \$\Delta_n \simeq 0\$ となるので、\$\mathbf{E}_0\$ に関する摂動論で得られる共鳴条件に一致する。逆に言えば、高強度レーザーの場合には共鳴条件がずれることを条件 (2.73) は示唆している。いま、van Vleck 摂動パラメータは

$$\epsilon = \max_{n \neq m} \left| \frac{V_{12}(\mathbf{R}) J_n[z_{12}(\mathbf{R})]}{V_{11}(\mathbf{R}) - V_{22}(\mathbf{R}) + m\hbar\omega} \right| \quad (2.74)$$

であり、各 \$\mathbf{R}\$ ごとに

$$n = \underset{l}{\operatorname{argmin}} |V_{11}(\mathbf{R}) - V_{22}(\mathbf{R}) + l\hbar\omega| \quad (2.75)$$

と \$n\$ を選んでおけば^{*20)},

$$\epsilon < \left| \frac{2V_{12}(\mathbf{R}) J_n[z_{12}(\mathbf{R})]}{\hbar\omega} \right| < \left| \frac{2V_{12}(\mathbf{R})}{\hbar\omega} \right| \quad (2.76)$$

^{*18)} 正確には \$2 \times 2\$ 行列 \$\mathbf{H}_{\text{FVV}} + k\hbar\omega \mathbf{1}\$ (\$k \in \mathbb{Z}\$) を対角項にもつブロック対角行列で電子 Floquet Hamiltonian 行列 (2.68) を近似できる。van Vleck 摂動論を擬エネルギーを求めるのに初めて用いたのは Hausinger らである⁸⁵⁾。

^{*19)} \$z_{jk}(\mathbf{R})\$ は \$\mathbf{E}_0\$ に関して線形に増大するので、\$\Delta_n\$ の計算コストは \$O(|\mathbf{E}_0|)\$ である。

^{*20)} 式 (2.75) から定まる \$n\$ は \$\mathbf{R}\$ に関して不連続であるが、van Vleck 摂動が有効ならば、2次補正項を加えた有効 Hamiltonian 行列 (2.71) から求まる擬エネルギー面は誤差の範囲内で滑らかであることを筆者は確かめた。それに対して、補正項を用いない場合は明らかに不連続になってしまう。

と抑えられる。したがって、 $V_{12}(\mathbf{R}) \ll \hbar\omega$ のときにはこの摂動は有効である*21。

2.4 非断熱化学動力学のモデル分子

非断熱過程が関与する分子は多くあるが、特に NaI や NaBr, LiF といったアルカリハライドとよばれる分子はモデル系としてよく研究されている^{27,28,36,57,58,86-88}。中でも、1999年のノーベル化学賞受賞者 A. H. Zewail のグループが行った NaI の核波束動力学の分光学的観測^{57,58}は有名である。本研究においては、理論構築・検証のための具体的なモデル分子として LiF 分子を取り上げる。そこで本節では、LiF 分子モデルについて説明し、その核波束動力学計算の結果を示す。特に、複雑な核波束分岐融合過程や光解離反応の速度過程に見られる暴動的挙動など、本論文で理解を目指す現象を提示し、本研究で理解を目指すターゲットを明確にする。

2.4.1 LiF 分子モデル

本研究において用いた LiF 分子モデルについて説明する。本研究においては、LiF 分子の電子状態は基底状態と第一励起状態の2状態のみを考慮し、簡単のために回転運動は無視した。

LiF 分子の断熱ポテンシャルエネルギー曲線を図 2.2(a) に示す*22。 $R \simeq 7 \text{ \AA}$ で二つのポテンシャルエネルギー曲線が接近しているが、これが擬交差である。平衡核間距離は $R_{\text{eq}} = 1.58 \text{ \AA}$ であり、この点近傍において基底状態はイオン結合性 (ionic)、第一励起状態は共有結合性 (covalent) をもつ。この性質は図 2.2(b) に示す断熱表現における双極子モーメントの様子からわかる；平衡核間距離近傍では基底状態の双極子モーメントは原子核間距離 R に対してほぼ線形に増大しているのに対し、励起状態では原子核間距離 R への依存性は小さく、 R が大きくなるにつれて 0 に近づく。しかし、断熱表現での双極子モーメントの様子は $R \simeq 7 \text{ \AA}$ 付近で劇的な変化を見せ、 $R > 8 \text{ \AA}$ の領域では基底状態が共有結合性、励起状態がイオン結合性を持つ。また、この双極子モーメントが劇的に変化する領域は擬交差領域と一致する。この事実は次のように理解できる。先述のとおり平衡核間距離近傍ではイオン結合性状態の方がエネルギーが低い。しかし、平衡核間距離 R が十分大きい領域では、 Li^+ イオンと F^- イオンが大きく引きはがされたイオン結合性状態より、中性の Li 原子と F 原子が離れて存在するだけの共有結合性状態の方がエネルギーが低くなる。ゆえに、 R が大きい領域では、共有結合性状態が基底状態、イオン結合性状態が励起状態となり、 R の中間領域において電子状態の切り替えが起こる。これが双極子モーメントの劇的な変化の原因である。さらに、この電子状態の切り替えが起こるのはイオン結合性状態と共有結合性状態のエネルギーがほぼ等しくなる領域であり、この領域は断熱ポテンシャルエネルギー曲線の擬交差領域に一致する。また、擬交差点で電子状態の大きな変化があることから、非断熱相互作用項の係数 $\langle \Phi_1(R) | \hat{\partial}_R | \Phi_2(R) \rangle$ が擬交差点において大きな値を持つことが理解できる。この事実は、イオン結合性状態と共有結合性状態の急激な切り替えをなくせば非断熱相互作用項を小さくでき、透熱基底が得られることを示唆する。この透熱化は双極子モーメント行列を対角化することで実行できる⁷¹。

断熱表現における双極子モーメント行列を対角化することによって近似的に得られた透熱ポテンシャルエネルギー曲線と双極子モーメントを図 2.2(c) と (d) に示す。この透熱化は近似的なものであるが、厳

*21 逆に $\hbar\omega$ が小さくなる赤外レーザーの場合にはこの摂動は破綻しうる。筆者は以前にこの領域に適用しうる別の摂動理論を展開したが³⁹、本研究では用いない。

*22 本研究で用いたポテンシャルエネルギー曲線と双極子モーメントは、文献⁸⁹において高精度 *ab initio* 量子化学計算で得られたものを核波束動力学計算用に補間・外挿したものである。補間・外挿作業は共同研究者の新崎康樹博士がおこなってくださった。

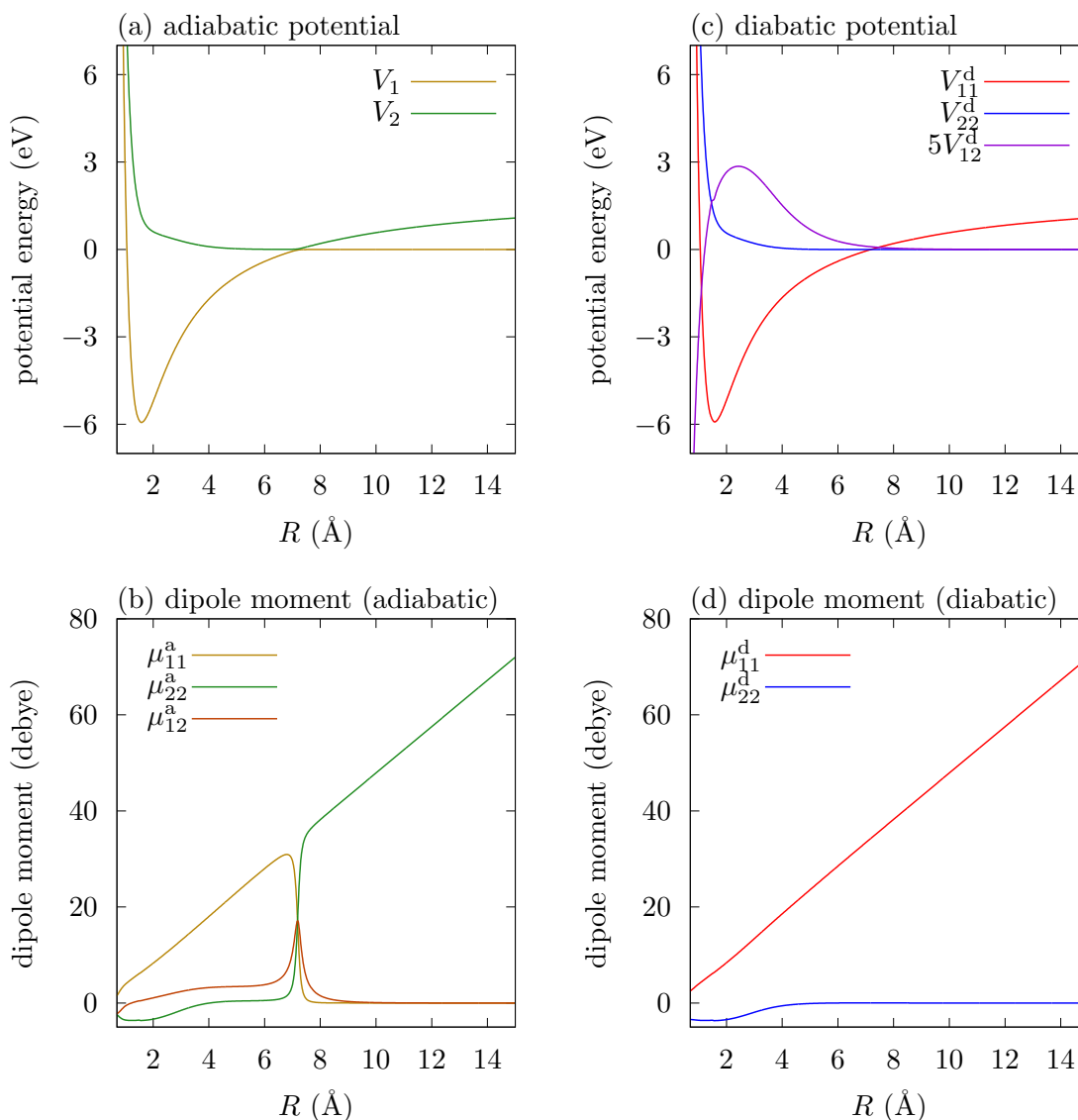


図 2.2 LiF 分子のポテンシャルエネルギーと双極子モーメント. (a) 断熱ポテンシャルエネルギー曲線. (b) 断熱表示の双極子モーメント. (c) 透熱ポテンシャルエネルギー曲線. (d) 透熱表示の双極子モーメント. 今回用いた近似透熱化の定義により $\mu_{12}^d \equiv 0$ である.

密透熱化^{*23}の結果と整合することが分かっている¹⁹⁾. 赤線で示された透熱ポテンシャル V_{11} はイオン結合性, 青線で示された透熱ポテンシャル V_{22} は共有結合性であり, $R = 7.18 \text{ \AA}$ で交差する. 紫線で示されているのは透熱結合 V_{12} で, 交差点では比較的小さいが, $R = 2.43 \text{ \AA}$ で $V_{12} = 0.57 \text{ eV}$ という比較的大きな最大値をとる. 双極子モーメント行列は対角化されているので $\mu_{12}^d(\mathbf{R}) \equiv 0$ である. 期待通り, 透熱状態 1 の双極子モーメントは R に対して線形に増大するイオン結合性を R の全領域で示し, 他方, 透熱状態 2 の双極子モーメントは R の小さい領域を除いて全領域でほぼ 0 であり共有結合性を示す. 双極子モーメント行列を対角化する透熱表現の方が, イオン結合性・共有結合性という直観的な意味づけができ, Floquet-van-Vleck 摂動論においても有用であるから, 本論文では基本的に透熱表現で議論を進める. 図 2.3 に透熱ポテンシャルエネルギー曲線を外場光子エネルギーの整数倍だけ上げ下げして得られる field-dressed 透熱ポテンシャルエネルギー曲線を示し, それを van Vleck 摂動論を用いて近似対角化して

*23 1 自由度 2 電子状態系においては厳密透熱化が可能である.

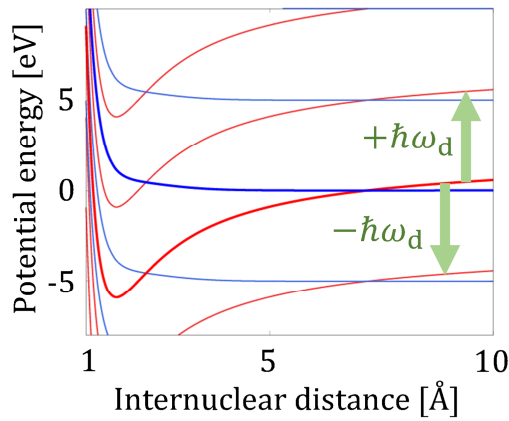


図 2.3 LiF 分子の field-dressed PES.
 $\hbar\omega_d = 5.0$ eV.

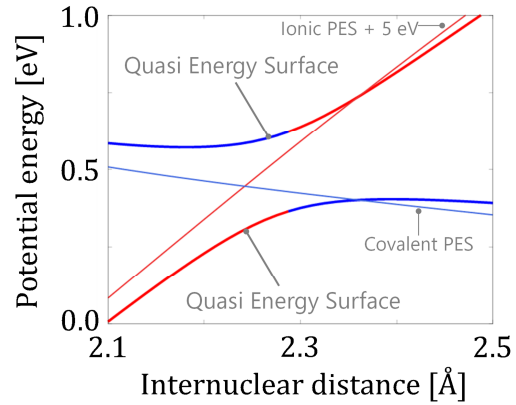


図 2.4 van Vleck 摂動論を用いて得られた擬エネルギー面の交差点近傍の拡大図. 赤はイオン結合性, 青は共有結合性を表す. 擬エネルギー曲線では, 擬交差を挟んでイオン結合性と共有結合性が入れ替わる.

得られた擬エネルギー曲線を図 2.4 に示す.

光と相互作用する LiF 分子の核波束動力学を記述する時間依存 Schrödinger 方程式は透熱表現で^{*24}

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \begin{pmatrix} \Psi_1(R, t) \\ \Psi_2(R, t) \end{pmatrix} = \hat{H}(t) \begin{pmatrix} \Psi_1(R, t) \\ \Psi_2(R, t) \end{pmatrix} \quad (2.77)$$

である. ここで Hamiltonian は

$$\hat{H}(t) = \hat{T}_N \mathbf{1} + \mathbf{V}(R) + \mathbf{V}_F(R, t) \quad (2.78)$$

である. \hat{T}_N は原子核の運動エネルギー演算子

$$\hat{T}_N = -\frac{\hbar^2}{2M} \frac{\partial^2}{\partial R^2} \quad (2.79)$$

で, M は換算質量である^{*25}. 他の二項は,

$$\mathbf{V}(R) = \begin{pmatrix} V_{11}(R) & V_{12}(R) \\ V_{12}(R) & V_{22}(R) \end{pmatrix} \quad (2.80)$$

が透熱ポテンシャル項,

$$\mathbf{V}_F(R, t) = -\begin{pmatrix} \mu_{11}(R) & \mu_{12}(R) \\ \mu_{12}(R) & \mu_{22}(R) \end{pmatrix} E(t) \quad (2.81)$$

が光と LiF 分子の双極子相互作用項である. ここで $E(t)$ は光電場で, 本論文では分子軸と平行な直線偏光を仮定し, 特に断りのない限り CW レーザー

$$E(t) = E_d \sin \omega_d t \quad (2.82)$$

の場合を考える^{*26}. なお, レーザー振幅 E_d とレーザー強度 I_d には

$$I_d = \frac{1}{2} \varepsilon_0 c E_d^2 \quad (2.83)$$

の関係があり, 本論文においてはレーザー強度 I_d によってレーザーの強さを表示する. ここで ε_0 は真空の誘電率, c は光速である.

^{*24}以下, 特に断らない限り透熱表現で考え, 数式に用いる記号においても, 透熱表現を表す d の文字を省略する.

^{*25}本論文においては ${}^7\text{Li}{}^{19}\text{F}$ の換算質量 $M = 5.124$ u を用いた.

^{*26}添え字 d は駆動場 (driving field) の d である.

2.4.2 LiF 光解離反応と核波束動力学の様相

前項で説明した LiF 分子モデルの核波束動力学の数値計算結果を示す。ここで計算したのは、光解離反応



のうち、後者の矢印が表す過程である。ここで、 $h\nu$ は励起光、 $h\nu'$ は核波束動力学を変調させる CW 駆動レーザー場である。解析の簡略化のため、特に断らない限り、初期波束は第一電子励起状態の平衡核間距離に置かれた Gauss 波束とする。数値計算手法や条件の詳細は付録 A に記した。なお、核波束動力学計算においては時間変動する Hamiltonian を用い、擬エネルギー面は用いていないことに注意する^{*27*28}。

図 2.5 は振動数 $\hbar\omega_d = 5.0$ eV、強度 $I_d = 1.0 \times 10^{13}$ W/cm² の CW レーザー場中の LiF 分子の核波束動力学のスナップショットである。各パネルの右上の数字は時刻 t で、赤実線はイオン結合性波束の絶対値二乗 $|\Psi_1(R, t)|^2$ 、青実線は共有結合性波束の絶対値二乗 $|\Psi_2(R, t)|^2$ である。また、赤点線は $V_{11}(R)$ と $V_{11}(R) + \hbar\omega_d$ 、青点線は $V_{22}(R)$ を示す。緑点線は波束の全エネルギー $E_{\text{tot}} = 1.15$ eV を示している。初期波束は 0 fs のパネルに示したように共有結合性の Gauss 波束である。以下、時系列に沿って起こるイベントを箇条書きにする：

- 00 fs 初期状態の共有結合性波束
- 10 fs 解離性の共有結合性ポテンシャルの勾配に従って共有結合性波束が右方向へ移動
- 20 fs 共有結合性波束が $V_{11}(R) + \hbar\omega_d$ と $V_{22}(R)$ の交差点を通過、一部がイオン結合性へ遷移
- 30 fs $V_{11}(R) + \hbar\omega_d$ 上のイオン結合性波束は転回中、
 $V_{22}(R)$ 上の共有結合性波束は右方向へ運動を続ける
- 40 fs $V_{11}(R) + \hbar\omega_d$ 上のイオン結合性波束が左方向へ移動中、交差点に差し掛かる
- 50 fs 左方向へ移動していたイオン結合性波束が交差点を通過し 2 つに分岐
- 60 fs 50 fs において分岐した 2 つの波束が左側の転回点で転回中
- 70 fs 60 fs で転回していたイオン結合性波束が一足先に右方向へ移動中
- 80 fs 60 fs で転回していた共有結合性波束も右方向へ移動中、
一足先に移動していたイオン結合性波束が交差点を通過し分岐
- 90 fs $V_{11}(R) + \hbar\omega_d$ へ遷移した波束群は再び転回中、
 $V_{22}(R)$ へ遷移した波束群は右方向へ進む

図 2.6 は、図 2.5 に続く長時間の時間発展を示す核波束スナップショット図である。全体的に核波束の分岐が進み、1 Å から 3 Å の領域に細かく分岐した核波束が見え、複雑な様相を呈している。0.1 ps から 0.5 ps までは、間欠的に解離していく共有結合性波束が見られるが、0.6 ps 以後、解離波束の割合が 1 Å から 3 Å の領域にある核波束の割合に比べて有意に少ないように見える。

以上の核波束動力学に対応する解離過程の反応物ポピュレーション減衰の様子を図 2.7 に示す。ここで、ポピュレーション $P(t)$ の定義は、

$$P(t) = \int_0^{R_d} [|\Psi_1(R, t)|^2 + |\Psi_2(R, t)|^2] dR \quad (2.85)$$

^{*27} 擬エネルギー面は第 3 章と第 4 章における理論解析に用いる。

^{*28} この核波束動力学計算では数値計算のための離散化以外の近似—摂動論や半古典近似—を用いていないので、本論文では核波束動力学計算の結果を指して“full-quantum”とよぶことがある。

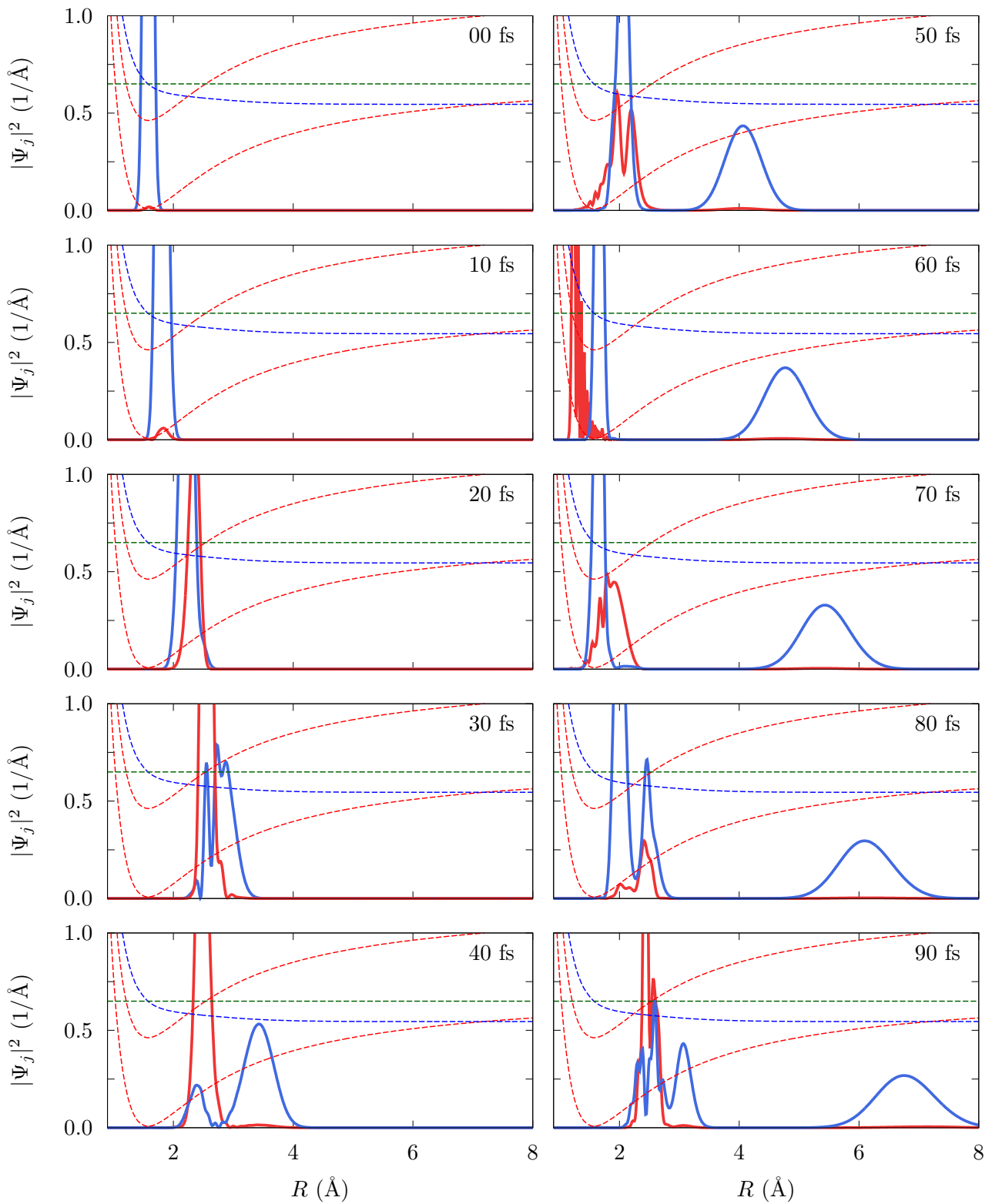


図 2.5 CW レーザー場中の LiF 分子の核波束動力学のスナップショット。CW レーザーの振動数は $\hbar\omega_d = 5.0$ eV, 強度は $I_d = 1.0 \times 10^{13}$ W/cm² である。各パネルの右上の数字は時刻 t で, 赤実線はイオン結合性波束の絶対値二乗 $|\Psi_1(R, t)|^2$, 青実線は共有結合性波束の絶対値二乗 $|\Psi_2(R, t)|^2$ である。また, 赤点線は $V_{11}(R)$ と $V_{11}(R) + \hbar\omega_d$ を, 青点線は $V_{22}(R)$ である。緑点線は波束の全エネルギー $E_{\text{tot}} = 1.15$ eV を示している。なお, 時刻の値は 0.1 fs の桁を四捨五入してある。

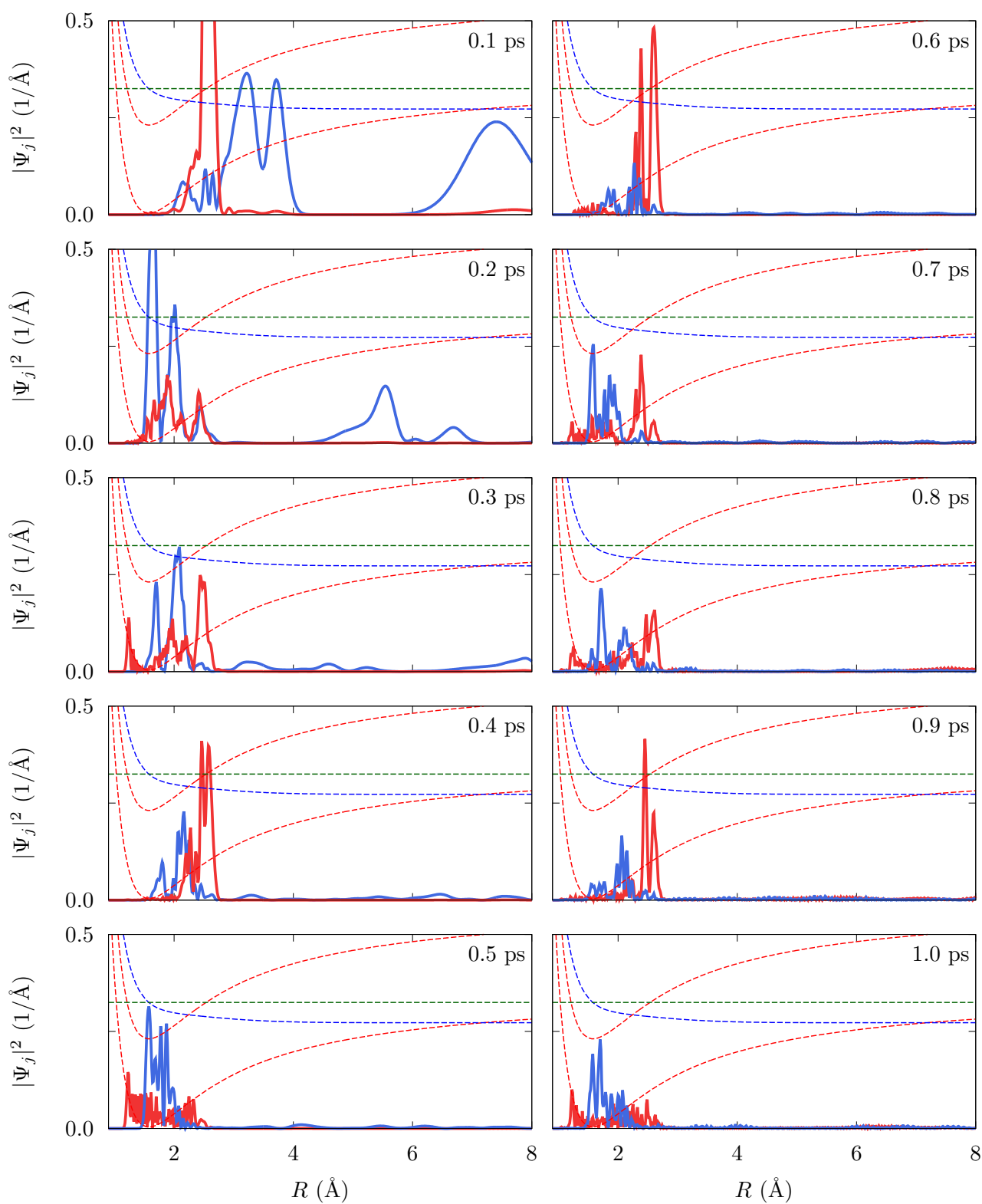


図 2.6 CW レーザー場中の LiF 分子の核波束動力学のスナップショット。状況設定、表示法は図 2.5 に同じ。

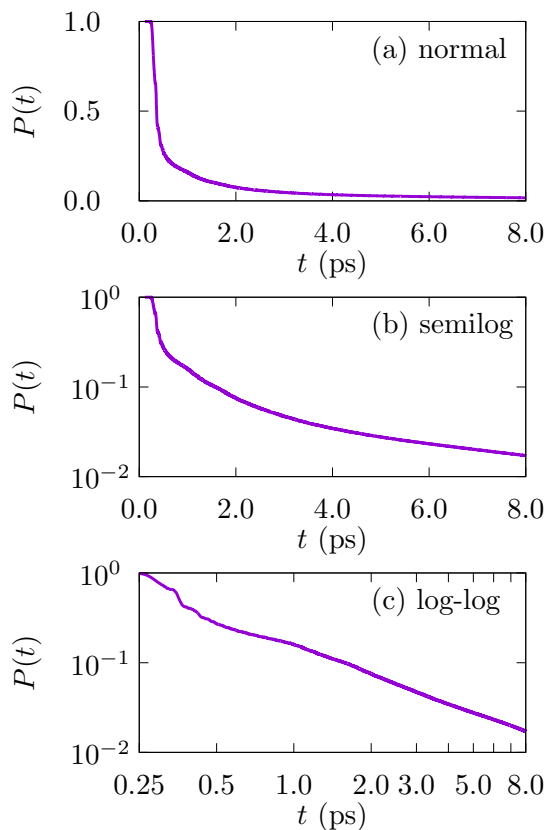


図 2.7 CW レーザー場中の LiF 分子光解離反応の反応物ポピュレーション減衰の様子。ポピュレーション $P(t)$ は $R \leq 20 \text{ \AA}$ の領域に存在する波束の絶対値二乗の積分である。いずれも CW レーザーの振動数は $\hbar\omega_d = 5.0 \text{ eV}$ 、強度は $I_d = 1.0 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$ である。同じものを上から順に (a) 通常、(b) 片対数、(c) 両対数で示している。

である。つまり、 $P(t)$ とは、解離せずに残っている励起 LiF 分子 (LiF^*) の量のことであり、定義より $P(0) = 1$ である。 R_d は解離極限を決めるパラメータで、本論文では一貫して $R_d = 20 \text{ \AA}$ とする。図 2.7 では同じ $P(t)$ を、上から順に (a) 通常、(b) 片対数、(c) 両対数で示している。この図から、初期の急激な減衰の後、減衰が緩やかになることがわかる。すなわち、長時間領域では解離が抑制されている。これは先ほどの核波束のスナップショットの図 2.6 でも確認したことである。図 2.7(b) の片対数プロットでは複数の指数関数でフィッティングできそうであるが、同図 (c) の両対数プロットでは冪関数でもフィッティングできそうである。現象論的には速度過程が複数の指数関数の和で表されるか冪関数で表されるかは判別しがたいが、場のない状況における LiF 分子モデルの量子波束計算を行った Balakrishnan ら⁸⁶⁾ は、LiF 光解離反応において冪的挙動が見られると報告した。彼らは、この冪的挙動の原因を「共鳴状態の重ね合わせ」として定性的に説明した。しかし、この説明は複数の指数関数の和ではなく冪関数によって速度過程が記述できることの説明になっていない。すなわち、LiF 分子光解離反応の詳細な動力学的メカニズムには未解明な点がある。

以上の数値計算結果からわかることを以下にまとめる：

- 核波束は field-dressed ポテンシャルエネルギー面上を古典的粒子（集団）のように運動する。
- 核波束は field-dressed ポテンシャルエネルギー曲線の交差点において局所的に分岐する。

- 核波束は時間が経つにつれて分岐を繰り返す、その動力学は複雑な様相を呈する。
- 長時間領域では、励起 LiF 分子の解離が抑制される。
- LiF 分子光解離反応の速度過程は単純な指数関数では記述できない。

2.4.3 本研究のターゲット

本研究で理解を目指すターゲットは、前項の数値計算例で示した高強度 CW レーザー場中の LiF 分子の光解離反応に見られる以下の現象である：

- 複雑な波束分岐融合過程の構造
- 反応物ポピュレーションの減衰に見られる非指数関数的挙動^{*29}

ミクロな動力学は非常に複雑で、時系列をただ眺めていてもその振る舞いを理解することは困難である。マクロな速度過程^{*30}は、非指数関数的挙動を示し、複数の指数関数で表されるのか、冪関数で表されるのかは現象論的には判別できない。この非指数関数的挙動の実態を把握するためにも、ミクロな動力学の理解が必要である。複雑なミクロな動力学を理解し、それに基づいてマクロな速度過程の性質を説明するためには、第1章でも述べたように、《構造》の観点が必要である。

次章では、非断熱化学動力学の構造を捉え、可視化・記述するための理論を提示する。続く第4章は本研究で提案する理論を用いた解析の実践例を示し、とくに、マクロな速度過程の非指数関数的挙動をミクロな動力学の構造から明らかにする。結局、Balakrishnan ら⁸⁶⁾が報告したとおり、この非指数関数的挙動は冪的であることが示される。

^{*29}ここでは、単純な指数減衰ではないという意味。

^{*30}「マクロ」というにはミクロすぎる現象ではあるが、系の構成成分の量的変化を見ているという点で、ミクロな動力学というよりはマクロな速度過程であるといえる。

第3章

非断熱化学動力学の構造

この章では、非断熱化学動力学の《構造》を記述するための理論を提案する。3.1節では、非断熱化学動力学の議論に入る前の予備考察として、動的現象一般に関する考察を行う。この節で、本研究で着目する《状態遷移構造》を詳細に分類し、とくに《状態空間構造》と《時間発展構造》という二つの異なる状態遷移構造の概念を導入する。その考察を受け、3.2節では非断熱化学動力学の状態空間構造、3.3節では時間発展構造について、それらをダイアグラムにより可視化し、数理的に記述する方法を提示する。続く3.4節では、非断熱化学動力学の状態空間構造と時間発展構造を結びつける「転送方程式」を導出し、転送方程式の簡約、古典極限、定常状態極限について考察した後、転送方程式の時間粗視化によって「速度方程式」が導出されることを示す。3.5節では、状態空間構造のダイアグラムの構築アルゴリズムや転送方程式の数値解法などの数値計算手法を提示し、数値実験を行うことで本理論の妥当性を検証する。最後に3.6節で本章のまとめと議論を行う。

3.1 状態遷移構造に関する考察

本節では、本研究で着目する《状態遷移構造》について概念の整理を行う。はじめに、一般の動的現象の構造について考察し、状態を「○」、遷移を「→」として一般の動的現象の構造を表現できることを示す。次に、状態と遷移からなる状態遷移構造には意味合いが異なる種々のレベルがあることを説明し、特に《時間発展構造》と《状態空間構造》という二つの異なる状態遷移構造の概念を導入する。続いて、「○」と「→」からなるダイアグラムとして状態遷移構造を表現するときには、動力学の記述に重要な状態(=「イベント」)のみを「○」として表現する方法が適切であることを説明する。最後に、次節以降の議論の方針と構成を簡単に述べる。

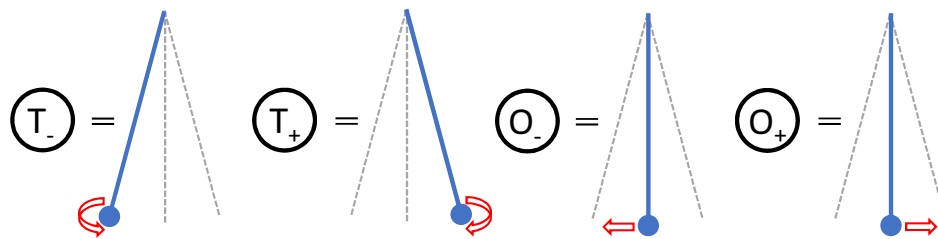
3.1.1 「○」と「→」によって動的現象を表す

まずは原点に立ち返って、「動的現象」あるいは「過程」*1 とよばれるものの一般的定義を確認する。辞書を引くと、それはおよそ以下のとおりである^{90,91}：

過程：物事が変化・進行・発展していくみちすじ。

*1 「過程」には自然現象としての過程と人為的な過程（計算や工業生産など）があるが本論文では前者の意味で使う。

(a) 振り子の運動状態を○で表す



(b) 振り子の過程のダイアグラム

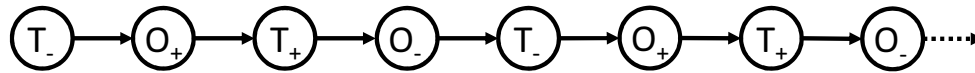


図 3.1 過程のダイアグラムの例 (古典力学における振り子). (a) 振り子の運動状態を「○」で表す. ここでは, 転回 (T_{\pm}) と最下点通過 (O_{\pm}) の四つの状態にのみ着目する. (b) 振動する振り子の運動状態の時間発展過程をダイアグラムで表したものの.

この定義に従えば, 一般に, 過程は以下のようにダイアグラムとして表現できる*2:

過程を表すダイアグラム:

物事の状態を「○」, 変化・進行・発展を「→」で表し,
それらを発展の順序に従って連結したもの

ここで「順序に従って連結したもの」が, 過程の定義における「みちすじ」の表現となっている. 図 3.1 に古典力学的振り子の振動運動の例を示す. 図 3.1(a) のように, 振り子の運動状態のうち転回 (T_{\pm}) と最下点通過 (O_{\pm}) という特徴的な状態に着目し, それらを「○」で表す. このとき, 振り子の振動運動は図 3.1(b) のように表せる. これが過程を表すダイアグラムである.

上記において「○」は状態を表すとしたが, 「状態」という概念についてもここで明確にしておく:

状態: 系の未来の挙動を予測するために必要な情報のすべて*3

これは, 「現在の状態が定まれば, 過去の状態の履歴に依らず, 未来の挙動に関する条件付き確率分布が定まる」ことを要請する. すなわち, 状態間の遷移に関して Markov 性*4 を要請する. 振り子の例でいえば, 「現在の振り子の角度が $\theta = 0$ である」という情報から未来を予測することはできない. なぜならば, 振り子の角速度 $\dot{\theta}$ によって振り子その後に右に振れるか左に振れるかが異なるからである. つまり, θ のみでは振り子の状態を表現できない. 振り子は古典力学系であるから, その状態は運動量と位置の組 (p_{θ}, θ) で表されるのである.

上記で定義される「状態」は, 現象として実際に観測されるとは限らない. そこで, 「状態」と実際に観測される「事象」とを本論文では区別する. 振り子の例でいえば, θ は状態ではないが, 実際に観測さ

*2本論文では自然過程にのみ着目するが, このダイアグラム表現の定義は人為過程にも適用可能である. (例) アルゴリズムのフローチャート.

*3この定義は一般的な辞書に載っている定義とは異なるが, 時系列解析・力学系理論・量子力学等における「状態」はこの定義に当てはまる. 文献 92) も参照.

*4将来の状態に関する条件付き確率分布が, 過去の状態の履歴に依らず, 現在の状態にのみ依存するという確率過程の特性のことを「Markov 性」という.

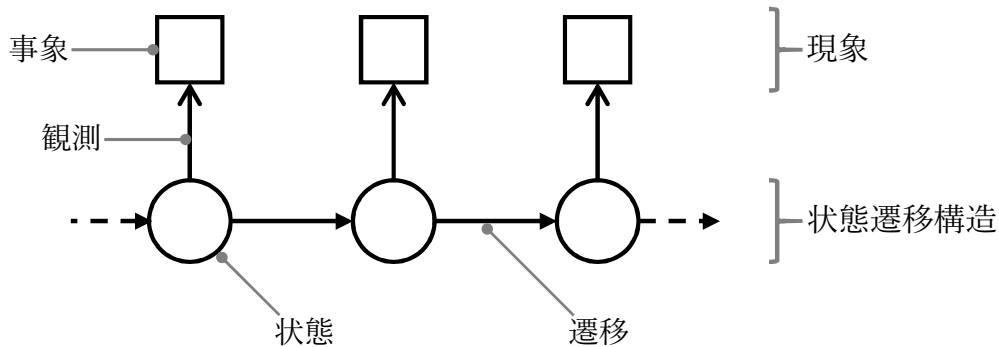


図 3.2 動的現象の一般構造。「○」は状態を表し、○と○を結ぶ「→」は遷移を表す。「□」は現象として観測される事象を表す。

れる事象ではある。「状態」の定義より、事象に関する確率分布は、状態によって規定される。

以上で述べた、「遷移が Markov 性を満たす状態」と「実際に観測される事象」からなる動的現象の一般構造を図 3.2 に図解する*5。この図で、「○」は状態、○と○を結ぶ「→」は遷移を表し、これらからなる一本のみちすじが上記で定義した「過程のダイアグラム」である。また、「□」は現象として観測される事象を表す。第 1 章の図 1.2 に示した力学の構造のうち、状態遷移構造に相当するものが図 3.2 の「○」とそれらを結ぶ「→」からなる構造であり、現象に相当するものが図 3.2 の「□」である。

以上のように本研究で着目する状態遷移構造は「○」と「→」で表されるが*6、実は状態遷移構造を表すダイアグラムとしては、図 3.1 や図 3.2 のように「○」と「→」が一本の筋としてつながった「過程のダイアグラム」の他にも、種々の表現を考えることが可能である。この点に関して、次項で整理する。

3.1.2 状態遷移構造の種々のレベル

本項では、状態「○」と遷移「→」からなる状態遷移構造には、意味合いが異なる種々のレベルがあることを説明する。特に、前項で導入した「過程」という構造のほかに、《時間発展構造》と《状態空間構造》の二種の状態遷移構造概念を導入する。なお、時間発展構造と状態空間構造の詳細な特徴づけについては、付録 B に述べる。

典型的な確率過程である 1 次元ランダムウォークを例として、状態遷移構造に種々のレベルがあることを説明する。図 3.3 に図解を示す。

図 3.3 の最上段は、前項で定義した過程のダイアグラムである。ランダムウォークは確率過程であるため、初期値が同じであっても試行ごとに異なる過程*7 が実現される。1 次元ランダムウォークの場合、初期値が同じ過程は 3 ターン目までで 2^3 種類存在する。図の最上段にはその 8 種類の過程のダイアグラムが描かれている。これらの複数の過程のダイアグラムで途中まで経路が同じ過程を束ねると、図の二段目となる。ここで、束ねた過程の数の割合（確率）に従って濃淡をつけた。このように複数の過程のダイアグラムを束ねることで濃淡のある「木」を描くことができる。このダイアグラムにおいて矢印をたどることによって元の 8 本の過程のダイアグラムが、頻度も含めて、復元できる。この意味で、この木は 8 本の過程の情報を可逆圧縮したものである。

*5このような動的現象のモデルは、時系列解析の分野では「状態空間モデル」とよばれる⁹²⁾。

*6連続状態の場合には、適当な離散化を行わなければ図示はできない。この点に関しては、3.1.3 項を参照。

*7この実際に実現される「過程＝一本のみちすじ」は確率過程理論では標本路 (sample path) とよばれる。

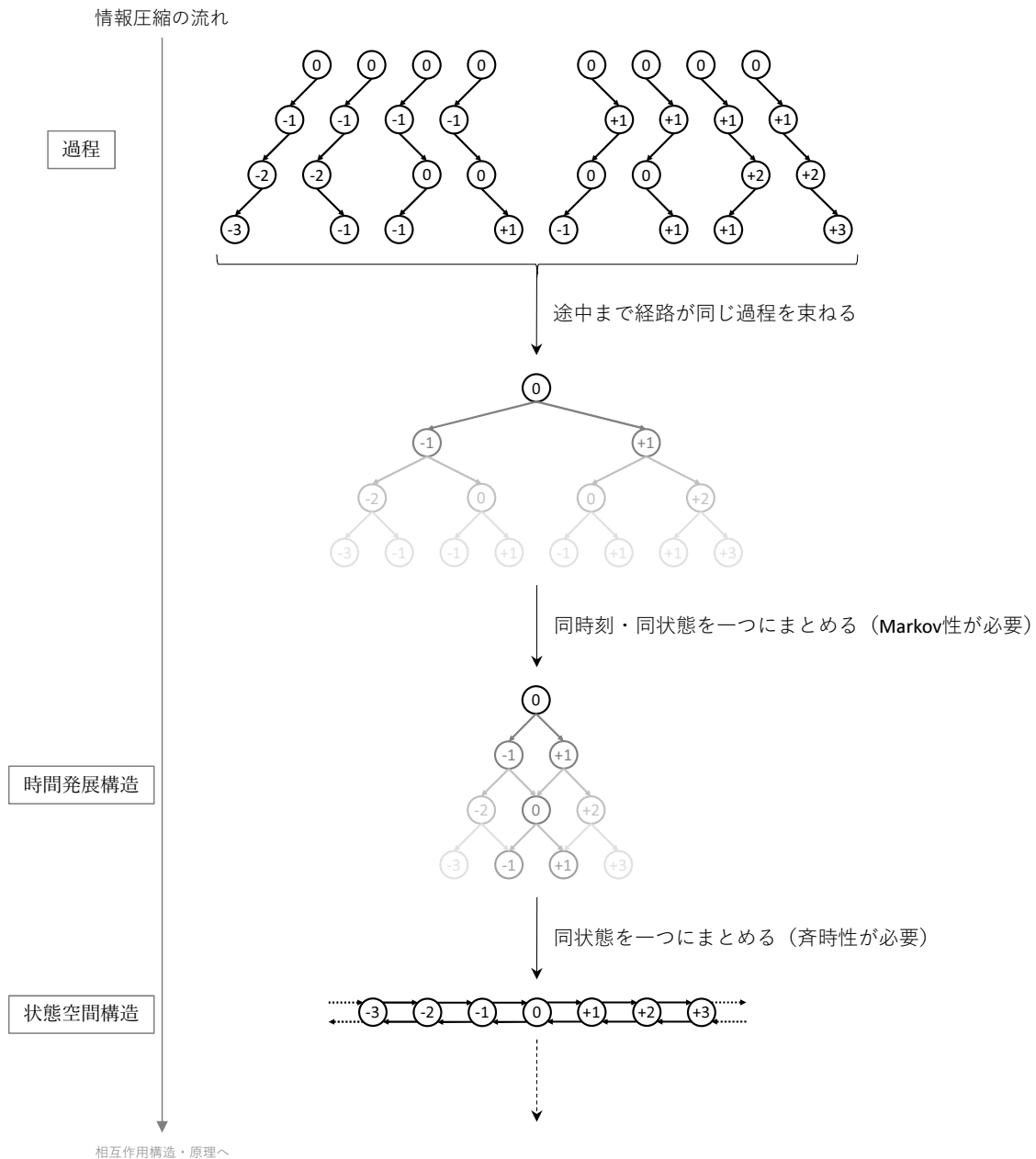


図 3.3 状態遷移構造の階層図：1次元ランダムウォークによる例示。最上段の 8 つのダイアグラムは、試行ごとに実際に実現される過程としての一本のみちすじを表すダイアグラムである。二段目は、これら 8 本のみちすじを、途中経路が同じものは束ねるという方針で束ねたものであり、木構造をもつ。濃淡は何本のみちすじを束ねたかを表す。三段目は、二段目の木において同時刻・同状態の○を一つにまとめたもので、これが《時間発展構造》である。さらに、遷移を支配する規則性が時間的に不変ならば（斉時的であれば）、時刻に関係なく同状態の○を一つにまとめることができ、その結果が四段目の《状態空間構造》である。上段から下段に向かって情報が圧縮され、コンパクトな表現となっていく。また、この情報圧縮は可逆であり、各ダイアグラムにおいて矢印をたどることにより一つ上の段のダイアグラムを得ることができる。このように情報圧縮の段階により意味合いが異なるいくつかの状態遷移構造を考えることができる。

図 3.3 の二段目の木には途中から同じ構造をもつ部分（枝）が存在するため、これらの重複する構造をまとめ上げることによって、この木をさらに情報圧縮することができる。いま、前項で状態遷移に関して要請した Markov 性により、同時刻・同状態の○から下流の構造は（上流に依らず）等しい。したがって、同時刻・同状態の○を一つにまとめ上げることができる。その結果が図の三段目のダイアグラムである。やはりこのダイアグラムにおいても矢印をたどることでもとの過程を復元でき、このダイアグラムは最上段のダイアグラムに比べてコンパクトに対象の動的現象の情報を記述できる。この三段目の図はランダムウォークの確率分布の時間発展の計算でよく見る図である。本論文ではこのダイアグラムが表している構造のことを《時間発展構造》とよぶ。確定過程である振り子の振動運動の場合、過程のダイアグラム（図 3.1(b)）は時間発展構造のダイアグラムでもある。また、第 2 章の図 2.1 は、量子力学的な時間発展構造のダイアグラムである。

状態遷移を支配する規則が時間的に不変ならば*8、時間発展構造において同種の状態を時刻に関係なく一つにまとめる操作も可逆圧縮となる。図 3.3 の三段目の時間発展構造のダイアグラムにおいて、同種の状態を時刻に関係なく一つにまとめると四段目のダイアグラムが得られる。これは 1 次元ランダムウォーク系の状態空間（state space）*9 内の遷移ネットワークを表している。本論文ではこの構造のことを《状態空間構造》とよぶ。状態空間構造のダイアグラムにおいて、ある初期状態から順に矢印をたどっていくことで、時間発展構造のダイアグラムを復元できる。この復元にはそれぞれの遷移に遷移確率や遷移時間などの必要な情報を付随させておく必要がある一方、各状態に確率情報（図で濃淡で表すもの）を付随させる必要はない。また、初期状態ごとに定まる時間発展構造とは違い、状態空間構造は初期状態に依存しない。

この状態空間構造のダイアグラムは、Markov 過程を生成する線形作用素に対応するグラフ表現とみなせ、動的現象の背後にある規則性・機構・メカニズムを可視化するものである。例えば、1 次元ランダムウォークの例（図 3.3）では、状態空間構造のダイアグラムは遷移確率行列を重み付き隣接行列とする重み付き有向グラフとみなせる。状態空間構造で表される遷移規則からすべての状態遷移が生成されるという意味で、状態空間構造は状態遷移構造の階層では最も根源的な構造である*10。

以上のように、状態と遷移からなる状態遷移構造として種々のレベルを考えることができるが、一段目の過程のダイアグラムから四段目の状態空間構造のダイアグラムに至るまでに情報が圧縮されていくのに伴って、各ダイアグラムにおいて○が持つ意味合いも変わる。はじめの過程のダイアグラムのそれぞれの○は、状態の種別と発生時刻・試行で区別される。図 3.3 の二段目の木では、状態の種別・発生時刻に加えて経路履歴によってもそれぞれの○は区別され、さらに確率情報（濃淡）が付随する。Markov 性を有するときには経路履歴情報を消去することが可能で、時間発展構造のダイアグラムの○は状態の種別と発生時刻で区別され、確率情報が付随する。さらに状態遷移規則が時間的に不変であれば、発生時刻の情報を消去することも可能で、状態空間構造のダイアグラムの○は状態の種別によってのみ区別され、時刻情報や確率情報は付随しない。状態空間構造において○から消去された確率や時刻の情報は、先述のとおり、遷移に付随する遷移確率と遷移時間として保持される。以上を表 3.1 にまとめる。

*8 「斉時的」、「時間的に一様」、「time homogeneous」などともいう。

*9 系のとりうる状態全体の集合を「状態空間」とよぶ。「空間」とよばれることから分かる通り、状態空間は位相構造をとる。また、力学系理論では状態空間のことを「相空間（phase space）」とよぶが、量子力学や確率過程論などの他の分野では相空間に相当するものが状態空間とよばれることが多いので、本論文では「状態空間」で統一する。

*10 力学ではさらに《相互作用構造》(=Hamiltonian)にまで遡ることは、序章でも述べたとおりである。

表 3.1 各種の状態遷移構造における「○」と「→」の意味合いのまとめ

構造種	○を区別する情報	○に付随する情報	→に付随する情報
過程 (図 3.3 の二段目)	状態種・発生時刻・試行		
時間発展構造	状態種・発生時刻・経路履歴	発生頻度 (確率)	
状態空間構造	状態種	発生頻度 (確率)	遷移確率・遷移時間

3.1.3 連続的状态と離散的事件

一般に実世界の物事の多くは連続的である(と信じられている)。しかし、状態空間が連続的である場合、前項で導入した種々の状態遷移構造のダイアグラムを描くことができない。特に、高次元の連続的状态空間の直接的可視化は原理的に不可能である。また、「連続」という概念は人間の直感的理解を超えた側面をもち、計算機で取り扱うこともできない。

そこで本研究では、状態空間を離散化して状態遷移構造を捉えるという方針をとる。例えば、本研究では、古典力学的振り子の状態空間構造を図 3.4(a) のような離散的・有限個の頂点「○」をもつ有向グラフとして捉える。一方、状態空間の離散化を行わない場合、古典力学的振り子の状態空間構造は図 3.4(b) のような「相図 (phase portrait)」として一般に可視化される。この相図による状態空間構造の把握は力学系理論で古くからおこなわれてきたが、この可視化方法は高次元状態空間に対しては通用せず、確率的軌道分岐も表現しづらい。しかし、状態空間の離散化を行えば、図 3.4(a) や前項で示したようなダイアグラムを原理的にはいつでも 3 次元空間内に図示することができ、種々の状態遷移構造の直感的な把握が可能となる。連続的で高精度な情報の表示をあきらめて、必要な情報のみをダイアグラムの形で図示することで、より直感的に把握しやすい表現が得られるのである^{*11}。さらに、有向グラフのような離散的データ構造は計算機による扱いも容易であることも、状態空間を離散化することの利点の一つである。もちろん、状態空間の離散化により失われる情報もあるが、本研究で用いる種々のダイアグラムは、状態空間全体の大まかな把握に十分な情報を保持している^{*12}。

状態空間の離散化の最も素朴な方法は、状態空間を格子状に分割する方法である。振り子の例でいうと、角度 θ を 1° ごと区切って考えるような場合に相当する。しかし、この方法は、計算量が状態空間の次元に対して指数関数的に増大し、状態遷移の Markov 性をも毀損しかねない。

一方、本研究で採用する状態空間離散化の方法は、動力学の記述に重要ないくつかの状態(=「イベント」^{*13})にのみ着目する方法である。振り子の例でいうと、転回点や最下点通過といった特徴的な運動状態にのみ着目する方法である^{*14}。本論文でここまで示したダイアグラムは、この方式ののりついている。この方法は、動的現象の理解や予測に必要な情報を簡潔に表示することが可能である。さらに、適切なイ

^{*11}現代の鉄道路線図が、正確な地理的情報を捨て、駅間のつながりのみに着目したトポロジカルな情報を表現するものであることもこの一例である。初期の鉄道路線図は、地図をベースにしたものであった。しかし、利用客の多くが正確な地理的情報を求めていることに気がついたロンドン市交通局の技師の H. Beck によって、トポロジーベースの路線図が作成された。1933 年にリリースされた Beck のロンドン地下鉄路線図は、現代に続くダイアグラム型路線図の源流である⁹³⁾。

^{*12}本研究で用いる種々のダイアグラムによって、どのような情報を得ることができるかは、本章の後半や次章の応用例を参照。

^{*13}ここでいう「イベント」とは着目する特別な「状態」のことを指す。すなわち“瞬間的な”イベントである。また、実際に観測される事象のことではない。

^{*14}この手法は力学系理論における「Poincaré 写像」の方法と同じ精神に基づく。Poincaré 写像の方法は、相空間内に置かれた Poincaré 断面を軌道が横切るイベントのみに着目し、連続力学系の問題を離散力学系(反復写像系)の問題に焼き直す手法である。

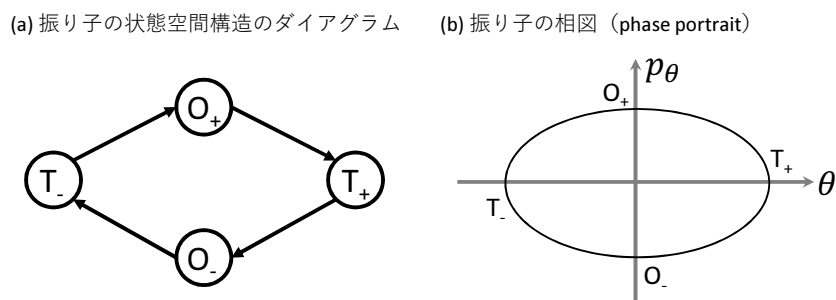


図 3.4 振り子の状態空間構造の二つの可視化方法. (a) 状態空間を離散化して「○」と「→」からなる有向グラフとして表現する方法 (状態空間構造のダイアグラム). (b) 状態空間を離散化しない連続的な表現方法 (相図, phase portrait). ここで, θ は振り子の角度, p_θ は θ の共役運動量, 記号 T_\pm は転回, O_\pm は最下点通過に対応する運動状態を示す. 本研究では, (a) のタイプのダイアグラム表現によって状態空間構造や時間発展構造を捉える.

イベントの選択によって, Markov 性を大きく毀損することなく動力学を記述することも可能である^{*15}. これが, 本研究で離散的イベントを○として選択する event-driven 的方策を採用する理由である.

3.1.4 本論展開の方針

本節では, 《時間発展構造》と《状態空間構造》の二つの概念を, 現象からその生成機構へ向かう情報圧縮の流れに沿って整理した. 一方で, 物理化学のように原理や相互作用構造が分かっている分野では, この逆の“過程”, すなわち原理から現象に向かう流れに沿った議論が可能である. この流れは原理に圧縮された情報を展開する“過程”であり, 本論文ではこれ以後こちらの流れに沿って議論を進める. すなわち, 第2章で説明した原理と相互作用構造をもとに非断熱化学動力学の状態空間構造に関する理論を構築し (3.2 節), 次に時間発展構造について議論して (3.3 節), 状態空間構造から時間発展構造を「展開」する方法を定式化する (3.4 節).

3.2 非断熱化学動力学の状態空間構造

本節では, 非断熱化学動力学の状態空間構造について理論を展開する. 状態空間構造を記述するにあたっては, 動力学を適切に記述するための状態と, それらを結ぶ遷移を明らかにする必要がある. そこでまずは, 状態の量子力学的定式化を行い, 非断熱化学動力学における遷移として「断熱時間発展」と「非断熱遷移」に関する半古典力学的定式化を行う. 次に, 連続的状态による記述から離散的イベントによる記述に移行するために, 無限個ある状態の中から着目すべき有限個のイベントを選び出す. 最後に, 選ばれたイベント「○」とそれらを結ぶ遷移「→」の組み合わせとして表される状態空間構造のダイアグラムを導入する. なお, 本節の説明は原子核自由度が1の場合に限定する. 多自由度系への拡張の展望に関しては結論部の5.2節で議論する.

^{*15} 正確に言えば, イベントを○としてモデル化した場合, その動力学は Markov 過程ではなく Markov 再生過程として記述する必要がある.

3.2.1 非断熱化学動力学における「○」

本項では非断熱化学動力学の構造を記述するための状態「○」を量子力学的に定式化する．すなわち、非断熱化学動力学を記述しやすい状態表現—よい基底—を定める．

第2章でも説明したように、化学動力学においては Born–Huang 展開がよい基底展開である．また、原子核は古典性が強い（物質波長が短い）ので、原子核については古典的あるいは半古典的に扱うことがよい戦略である．よって、電子状態に関しては断熱基底を用い、原子核の状態に関しては古典力学的状態である運動量と位置の組 (p, q) に対応する表示が見通し良い．元々の Born–Huang 展開 (2.5) では原子核の状態に関して位置表示 $\{|R\rangle\}$ を用いていたが、本研究ではそれに代えて、原子核の量子状態を (p, q) で表す相空間表示を用いる．

本研究では、量子状態の相空間表示としてコヒーレント状態表示を用いる．コヒーレント状態とは、対応する位置表示の波動関数が

$$\langle x | pq\gamma \rangle = \left(\frac{\gamma}{\pi}\right)^{\frac{1}{4}} \exp\left[-\frac{\gamma}{2}(x-q)^2 + \frac{i}{\hbar}p(x-q)\right] \quad (3.1)$$

なる Gauss 波束で表される状態 $|pq\gamma\rangle$ である．ここで p, q, γ は実パラメータで、それぞれ波束の運動量の期待値、位置の期待値、波束幅である．コヒーレント状態のセット $\{|pq\gamma\rangle | p \in \mathbb{R}, q \in \mathbb{R}, \gamma = \text{const.}\}$ は非直交であるが完全系をなすことが知られている⁹⁾．コヒーレント状態に対する完全性関係は

$$\frac{1}{2\pi\hbar} \iint dpdq |pq\gamma\rangle \langle pq\gamma| = \hat{1} \quad (3.2)$$

である．

本研究では、量子状態

$$|p, q, j\rangle \stackrel{\text{def}}{=} |pq\gamma\rangle |\Phi_j(q)\rangle \quad (3.3)$$

を非断熱化学動力学の構造を記述するための「○」とする．ここで、 $|pq\gamma\rangle$ は原子核の状態を記述するコヒーレント状態、 $|\Phi_j(q)\rangle$ は断熱電子状態である．また、一つの○を定める組 (p, q, j) を○のラベルとよぶ．これを用いて、系の状態を以下のように展開する：

$$|\Psi(t)\rangle = \frac{1}{2\pi\hbar} \sum_j \iint dpdq \bar{\Psi}_j(p, q, t) |p, q, j\rangle. \quad (3.4)$$

ここで展開係数 $\bar{\Psi}_j(p, q, t)$ は

$$\bar{\Psi}_j(p, q, t) = \langle p, q, j | \Psi(t) \rangle \quad (3.5)$$

によって定める^{*16}．

高強度 CW レーザー場中での非断熱化学動力学では、断熱基底の代わりに Floquet 状態を用いる．前節で状態空間構造を導入する際に時間発展規則の斉時性を要請したが、時間発展を記述する Hamiltonian が斉時的でない高強度 CW レーザー場中の動力学においても、Floquet 理論によって Hamiltonian の時間依存性を取り除けるため、外場のないときと同じように議論を展開できる．

^{*16}コヒーレント状態のセットは過剰完備であるので、式 (3.4) の展開係数は一意に定まらない．例えば、 $|pq\gamma\rangle$ をコヒーレント状態で展開することを考えると、 $|pq\gamma\rangle$ 自身もコヒーレント状態であるので、 $|pq\gamma\rangle$ 一つでも展開できる．一方で、展開係数を $\langle p'q'\gamma | pq\gamma \rangle (\neq 0)$ で定めて、無限個のコヒーレント状態 $\{|p'q'\gamma\rangle\}$ で展開することも可能である．したがって、本研究においては、展開係数の定義を式 (3.5) で定めた．

いま○をラベルする p, q は連続値をとりうるが、この非可算無限個の状態のうち記述に必要な有限個のイベントを選ぶ必要がある。どのイベントに着目すべきかは動力学の構造に依る。したがって、イベントを選び出す前に、非断熱化学動力学の構造における遷移「 \rightarrow 」に関して次項と次々項で定式化を行う。

3.2.2 非断熱化学動力学における「 \rightarrow 」 I : 断熱時間発展

本項では、非断熱化学動力学における遷移「 \rightarrow 」のうち断熱時間発展、すなわち、一枚の断熱ポテンシャルエネルギー面 (PES) あるいは擬エネルギー面 (QES) 上の核波束の時間発展の記述に関して議論する。

原子核は古典性が強い (物質波長が短い) ので、Planck 定数 \hbar が十分小さい極限での動力学を記述する半古典力学の手法が使える。半古典力学には WKB 法などの Schrödinger の波動力学に基づくものと、van Vleck–Gutzwiller 伝播演算子などの Feynman の経路積分に基づくものがある。本研究では、これらの中でもコヒーレント状態経路積分に基づく Herman–Kluk の理論⁹⁴⁾を採用する。その理由は、本研究では原子核の状態をコヒーレント状態として定式化したため、コヒーレント状態表示を基盤とする Herman–Kluk の理論が本研究における状態間の遷移の記述として適切であるからである。また、Herman–Kluk の理論は、他の半古典力学的手法が抱える問題 (経路軌道探索問題・振幅発散など) を回避した手法であり、扱いが容易であることも採用理由の一つである。

Herman–Kluk の理論によれば、時間発展演算子は半古典極限で以下のように近似できる^{*17} :

$$e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}t} \approx \frac{1}{2\pi\hbar} \iint dp_0 dq_0 |p_t q_t \gamma\rangle C_t(p_0, q_0) e^{\frac{i}{\hbar}S_t(p_0, q_0)} \langle p_0 q_0 \gamma|. \quad (3.6)$$

ここで、 (p_t, q_t) は時刻 0 に (p_0, q_0) から出発する古典軌道の時刻 t における運動量と座標を表し、

$$C_t(p_0, q_0) = \left[\frac{1}{2} \left(\frac{\partial p_t}{\partial p_0} + \frac{\partial q_t}{\partial q_0} - i\hbar\gamma \frac{\partial q_t}{\partial p_0} - \frac{1}{i\hbar\gamma} \frac{\partial p_t}{\partial q_0} \right) \right]^{\frac{1}{2}}, \quad (3.7)$$

$$S_t(p_0, q_0) = \int_0^t [p_{t'} \dot{q}_{t'} - H(p_{t'}, q_{t'}, t')] dt' \quad (3.8)$$

である。この $S_t(p_0, q_0)$ は古典軌道に沿った作用積分である。また、 $C_t(p_0, q_0)$ は複素数の平方根であるから一般に多価関数であるが、 t に関して連続であるように値を選ぶ^{*18}。式 (3.6) を用いれば、古典軌道計算のみによって量子力学的な時間発展演算子の近似表現 (半古典伝播演算子) を計算できる。

Herman–Kluk 半古典伝播演算子を用いることで核波束の断熱時間発展は以下のように記述される^{*19} :

$$|\Psi(t)\rangle = \frac{1}{2\pi\hbar} \iint dp_0 dq_0 |p_t q_t \gamma\rangle C_t(p_0, q_0) e^{\frac{i}{\hbar}S_t(p_0, q_0)} \langle p_0 q_0 \gamma | \Psi(0)\rangle. \quad (3.9)$$

この式が表す断熱時間発展の様子を図 3.5 に図解する。図中の白抜きの○は式 (3.3)–(3.5) で定義された非断熱化学動力学の状態空間構造を表すための○である。初期波束 $|\Psi(0)\rangle$ はこの白抜きの○の重ね合わせで表現される^{*20}。始状態の白抜きの○ ($|p_0 q_0 \gamma\rangle$) は Herman–Kluk 半古典伝播演算子により、古典軌道に沿ってコヒーレント状態 $|p_t q_t \gamma\rangle$ (灰色の○) に遷移し、その遷移振幅は $C_t(p_0, q_0) \exp[iS_t(p_0, q_0)/\hbar]$

^{*17}ここでは 1 次元系に対する表式を示すが、Herman–Kluk の理論は高次元でも適用可能である。

^{*18} $C_t(p_0, q_0)$ が t に関して連続となるようにすると、自動的に Maslov 位相が考慮される⁹⁵⁾。Maslov 位相は、定常状態に関する WKB 法で、転回点において右進行波の関数と左進行波の関数を接続するときの接続係数にも出てくる位相である。WKB 法や van Vleck–Gutzwiller 伝播演算子においては、転回点を通過するごとに量子振幅は位相 $-\pi/2$ を獲得する。

^{*19}以下では電子状態のラベルに関する表記を省略する。

^{*20}式 (3.9) の $|\Psi(0)\rangle$ に左から $\langle p_0 q_0 \gamma |$ を掛ける操作に相当する。

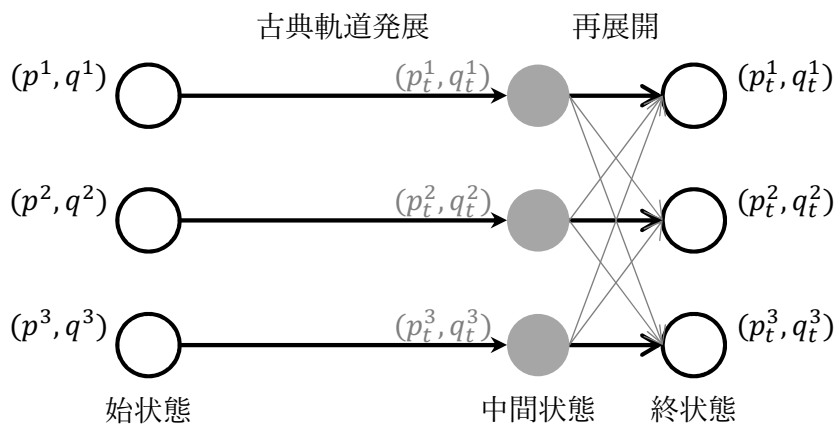


図 3.5 半古典近似の断熱時間発展のダイアグラム. 白抜きのおは式 (3.3)–(3.5) で定義された非断熱化学動力学の状態空間構造を表すための「○」である. 灰色に塗りつぶされた○は Herman-Kluk 半古典伝播演算子の式 (3.6) 中に現れるコヒーレント状態 $|p_t q_t \gamma\rangle$ を表す. 始状態である白抜きの○は Herman-Kluk 半古典伝播演算子により灰色の○で表される中間状態に遷移する. この遷移は古典軌道計算により計算できる. 灰色の○は式 (3.3)–(3.5) で定義された白抜きの○とは異なるので, 再展開の操作が必要となる. 再展開の薄灰色の細い矢印は, 古典軌道発展の結果を相空間内で“滲ませる”.

である. ここで, 「白抜きの○」と「灰色の○」は違う意味を持つことに注意する. すなわち, 式 (3.9) は $|\Psi(t)\rangle$ をコヒーレント状態で展開してはいるが, この展開の展開係数は式 (3.5) で定義された展開係数とは一般に異なる. したがって, 灰色の○による展開から白抜きの○による展開への再展開が必要である. この再展開の操作は具体的に以下の数式で記述される:

$$|p_t q_t \gamma\rangle = \frac{1}{2\pi\hbar} \iint dpdq |pq\gamma\rangle \langle pq\gamma | p_t q_t \gamma\rangle. \tag{3.10}$$

ここで,

$$|\langle pq\gamma | p_t q_t \gamma\rangle| \propto \exp \left[-\frac{\gamma}{4}(q - q_t)^2 - \frac{1}{4\gamma\hbar^2}(p - p_t)^2 \right] \tag{3.11}$$

である. 式 (3.10) が表す再展開の操作は, 古典軌道に沿った時間発展の結果を相空間内で“滲ませる”. 図 3.5 でいうと, 再展開の薄灰色の細い矢印が“滲み効果”を表す. このように, 古典軌道発展と再展開の矢印の合成として, 非断熱化学動力学の状態空間構造を表す○同士を結ぶ「→」が表現される.

しかし, 本研究では上記で説明した再展開による相空間の“滲み効果”を無視し, 以下の近似的な時間発展の計算式を用いる:

$$\bar{\Psi}(p_t, q_t, t) \approx C_t(p_0, q_0) e^{\frac{i}{\hbar} S_t(p_0, q_0)} \bar{\Psi}(p_0, q_0, 0). \tag{3.12}$$

各々の古典軌道発展の結果が似ている場合には“滲み効果”は薄いと考えられるから, この近似は妥当である*21*22. この近似のもとでは, 確率振幅 $\bar{\Psi}(p, q, t)$ は古典軌道の“レール”に乗って相空間内を移送されるという直感的描像が成り立つ. このとき, 断熱時間発展を表す「→」に付随する遷移時間は古典粒子の遷移時間に等しく, 遷移振幅は $C_t(p_0, q_0) \exp[iS_t(p_0, q_0)/\hbar]$ である.

*21たとえば, 調和振動子のように同じ振動数で相空間内を回る軌道群では, 式 (3.12) から厳密に時間発展を計算できる.

*22逆に, セパレートリクス上では隣り合う古典軌道の性質が大きく異なるため, この近似は容易に破綻する. セパレートリクス上では相空間の“滲み効果”が重要となり, 古典力学においてセパレートリクスによって隔てられた相空間は, 量子力学においては“滲み効果”によって結びつく. これはダイナミカル・トンネリングとして知られる現象の一種である³⁸⁾.

本研究では、非断熱化学動力学の構造を記述するための理論的枠組みの開発に焦点を当てるために、開発の第一歩として比較的直感的で扱いやすい「“滲み効果”無視」の近似を用いる。このような粗い近似を用いても、後述のように非断熱化学動力学現象の多くの部分を捉えることができる。

3.2.3 非断熱化学動力学における「→」II：非断熱遷移

本項では非断熱化学動力学におけるもう一つの遷移である非断熱遷移の記述を考える。

本研究では、非断熱遷移は PES や QES の擬交差点近傍でのみ局所的に起こることを仮定し、Landau-Zener-Stückelberg 理論による非断熱遷移の転送行列によって非断熱遷移を記述する^{*23}。第2章で導出した非断熱遷移を記述する転送行列 (2.34) を以下に再掲する：

$$\begin{pmatrix} \psi_{2R}^+ \\ \psi_{1R}^+ \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sqrt{1-p_{LZ}}e^{-ix} & -\sqrt{p_{LZ}} \\ \sqrt{p_{LZ}} & \sqrt{1-p_{LZ}}e^{ix} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \psi_{2L}^+ \\ \psi_{1L}^+ \end{pmatrix}, \quad (3.13a)$$

$$\begin{pmatrix} \psi_{2L}^- \\ \psi_{1L}^- \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sqrt{1-p_{LZ}}e^{-ix} & \sqrt{p_{LZ}} \\ -\sqrt{p_{LZ}} & \sqrt{1-p_{LZ}}e^{ix} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \psi_{2R}^- \\ \psi_{1R}^- \end{pmatrix}. \quad (3.13b)$$

ただし、

$$p_{LZ} = \exp(-2\pi\nu), \quad (3.14)$$

$$\nu = \frac{V_{12}^2}{\hbar v |F_1 - F_2|}, \quad (3.15)$$

$$\chi = \arg \Gamma(i\nu) - \nu \ln \nu + \nu + \frac{\pi}{4} \quad (3.16)$$

であり、 ψ_{jL}^\pm は擬交差点左側領域 ($R < R_C$, R_C : 擬交差点の座標), ψ_{jR}^\pm は擬交差点右側領域 ($R > R_C$) での振幅で、 j は「断熱」状態のラベル、符号 \pm は正が左側から右側への通過、負がその逆方向の通過を表している。

本研究では、振幅 ψ_{jL}^\pm と擬交差点 R_C の左側直近 ($R_C - 0$) にある \circ の振幅を同一視し、振幅 ψ_{jR}^\pm と擬交差点 R_C の右側直近 ($R_C + 0$) にある \circ の振幅を同一視する (図 3.6 の左側参照)。この取り扱いは正しい取り扱いではないが^{*24}、まずはこの便法を用いて先の定式化を進める。この同一視のもとで、非断熱遷移を表す「→」は転送行列 (3.13) で表される遷移振幅をもち、遷移時間は無限小であると定式化される。

3.2.4 イベントの選択

本項では、非断熱化学動力学の構造を記述するために注目すべきイベントを選び出す。結論から言えば、本研究では分岐、解離、転回の3種類のイベントに着目する。以下、それぞれについて詳述する。

非断熱遷移による波束の分岐は、非断熱化学動力学におけるもっとも特徴的なイベントである。これを着目すべきイベントとして採用し、記号 B (Bifurcate) で表すことにする。また、右方向 ($P > 0$)、左方向 ($P < 0$) の区別が必要な時はそれぞれ B_+ , B_- で表す。対応するダイアグラムを図 3.6 に示す。本来は、図の左側のように、4つの状態間を非断熱遷移の矢印が交差したダイアグラムを描くべきであるが、系全体のダイアグラムを描くときに煩雑になるのでこれらをまとめて、図の右側のように一つの頂点「 \circ 」で表すことにする。いままでの議論でイベントとよんできたものは特別な状態のことであり、「瞬間的な”

^{*23}Zhu-Nakamura 理論を用いたほうがより正確である。しかし、本研究で扱う問題に対してはそこまでの精度は必要ない。

^{*24}より正確な扱いは例えば文献⁷⁵⁾を参照。

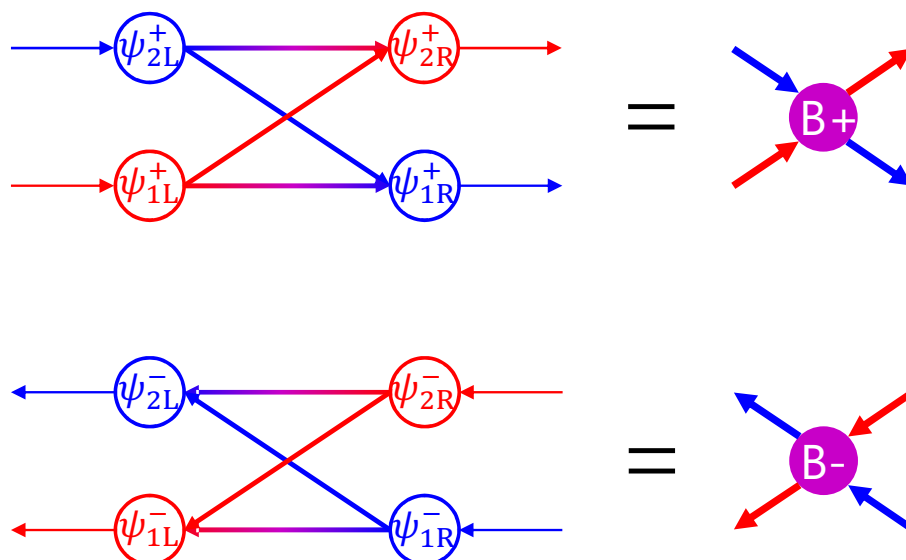


図 3.6 分岐イベント (B) のダイアグラム. 左側の図において ψ_{jL}^{\pm} は交差点左側領域, ψ_{jR}^{\pm} は交差点右側領域での振幅を表し, j は断熱状態のラベル, 符号 \pm は正が左側から右側への通過, 負がその逆方向の通過を表している. 色は透熱状態としての区別を表している. 左側の図における \circ はその実体が $|pq\gamma\rangle|\Psi_j(q)\rangle$ として表される状態空間 \mathcal{H} の元である. 右側の図は左側の図を簡略化して表記するためのダイアグラムであり, ここでの \circ は状態空間 \mathcal{H} の元ではない.

イベントであった. 一方, 分岐イベントを一つの頂点で表したときの \circ は, その内部に非断熱遷移の「 \rightarrow 」も含んだ“時間的に幅のある”イベントである^{*25}. 分岐イベントを一つの頂点で表すことは, 非断熱遷移のモジュール化といえる. 一つの \circ で描いてはいるが, 内実は図の左側のようにすることに注意する.

解離反応を考える場合には, 解離というイベントも考慮する. すなわち, 考察対象の配位空間領域から波束が外に出ていくイベントを解離イベントとして扱い, 記号 D (Dissociate) で表すことにする^{*26}. また, 右方向 ($P > 0$), 左方向 ($P < 0$) の区別が必要な時はそれぞれ D_+ , D_- で表す. 具体的には, ある解離点^{*27} R_D を定め, $q = R_D$ となる \circ を解離イベントとする. 解離イベントを考慮することで, 解離反応の速度に関する議論が可能になる.

また, 本研究では波束の転回というイベントも着目すべきイベントとして扱う. すなわち, 波束が進行方向を変えるイベントを転回イベントとして扱い, 記号 T (Turn) で表すことにする. また, 右側転回 (右向き進行から左向き進行への転回), 左側転回 (左向き進行から右向き進行への転回) の区別が必要な時はそれぞれ T_+ , T_- で表す. 具体的には, $p = 0$ である \circ を転回イベントとする. 転回イベントを考慮することの重要性は, 本章後半 3.4.2 項における「Poincaré 簡約」に関する議論で明らかになる^{*28}.

^{*25}ただし, 本研究では非断熱遷移に関する遷移時間は無視できるほど小さいものと仮定している.

^{*26}考察対象の配位空間領域外から波束が侵入してくる結合イベントは解離の逆過程であり, 本論文ではこれも一括して記号「D」で表す.

^{*27}本研究では「解離点」と「解離イベント」を区別する. 「点」は配位空間における位置を指し, 「イベント」は状態空間内の特定の状態を表す. 後述の「転回点」, 「転回イベント」の区別も同様.

^{*28}3.4.2 項における議論で明らかになる転回イベントの重要性の他にも, 転回点はトンネル軌道の出入り口になるという半古典力学的な重要性もある. ただし, 本研究ではトンネル現象は扱わない.

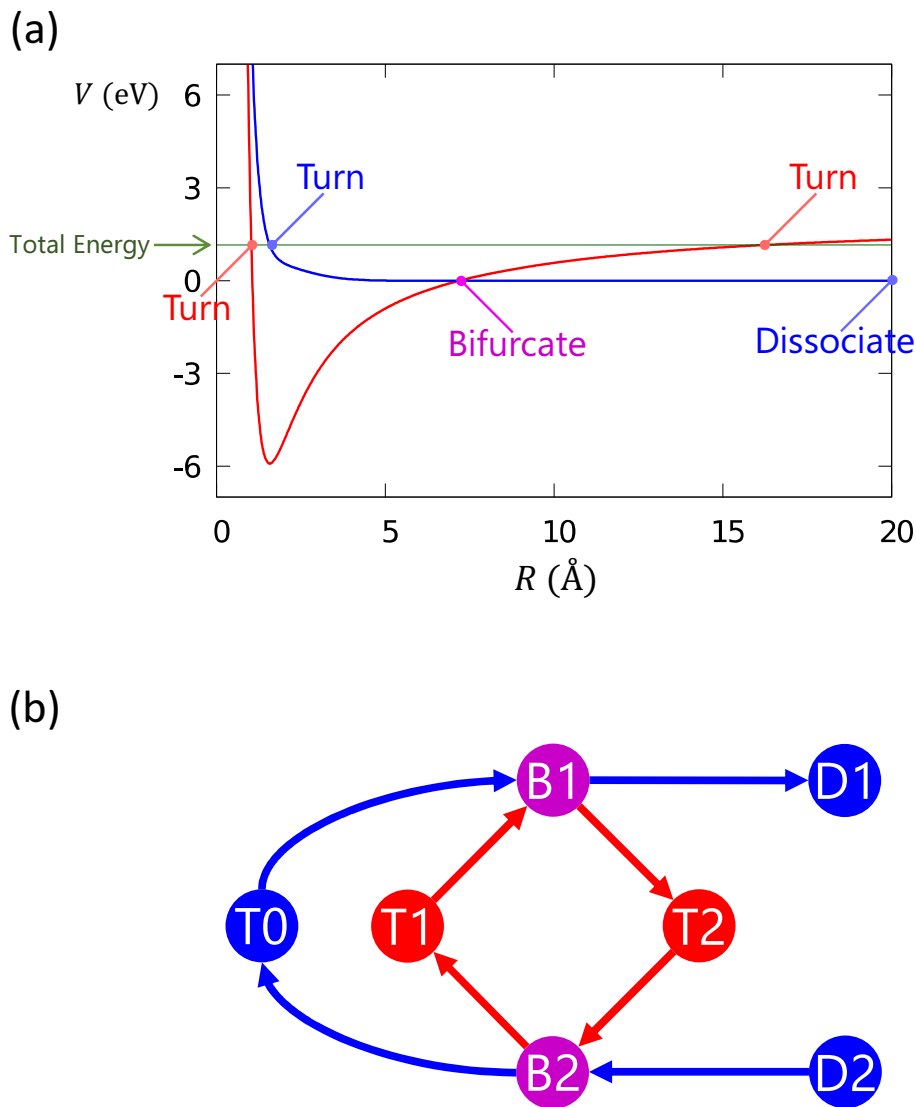


図 3.7 非断熱化学動力学の状態空間構造を表すダイアグラムの例. (a) LiF 分子の透熱ポテンシャルエネルギー曲線. 赤はイオン結合性, 青は共有結合性を表す. 緑線は系の全エネルギーを示す. 緑線とポテンシャルエネルギー曲線の交点が転回点となる. (b) (a) の状況設定に対応する状態空間構造のダイアグラム. 本論文ではこれを「有向グラフ表現 (DGR: Directed Graph Representation)」とよぶ. 頂点「○」はイベントを表す. ラベルに T がつくものは転回イベント, B がつくものは分岐イベント, D がつくものは解離イベントで, 数字はイベントを識別するためのラベルである. 有向辺「→」はイベント間の遷移を表す. また, 頂点と有向辺の色は, 赤がイオン結合性, 青が共有結合性を表し, 紫はその混合である.

3.2.5 状態空間構造のダイアグラム

前項まででイベント「○」と遷移「→」の定式化を終えたので, 本項ではこれらの組み合わせにより非断熱化学動力学の状態空間構造のダイアグラムを構築する.

系の全エネルギー E_{tot} を定めると, 確率振幅が移送される状態空間内のレール (古典軌道) が断熱電子状態ごとに定まり, これらの異なる断熱電子状態に属するレールは擬交差点において交差する. このよ

うに各エネルギーごとに定まったレール上には、レールの交差点である分岐イベント、レールが $q = R_D$ を横切る点である解離イベント、レールが $p = 0$ を横切る点である転回イベントが存在する。これらのイベント点を「○」、これらを結ぶ一方通行のレールを「→」で表すことによって、確率振幅移送の“路線図”を描くことができる。この路線図こそが、非断熱化学動力学の状態空間構造のダイアグラムである。本論文では、これを非断熱化学動力学の「有向グラフ表現 (DGR: Directed Graph Representation)」とよぶことにする。

図 3.7 は、LiF 分子における有向グラフ表現の構築例である。ここで、外場はないものとし、分子の全エネルギーは図 3.7(a) の緑線の値に固定されているとする。このとき、図 3.7(a) のように、共有結合性左側転回点、イオン結合性左側転回点・右側転回点、交差点、解離点がそれぞれひとつずつ存在する。交差点と解離点ではそれぞれ右向き進行・左向き進行の二つのイベントがあることに注意すると、図 3.7(b) のような有向グラフ表現が描ける。各有向辺には断熱時間発展に関する遷移時間と遷移振幅の情報が付随し、分岐イベントには転送行列 (3.13) の情報が付随する。また、頂点と有向辺の色は、赤がイオン結合性、青が共有結合性を表し、紫はその混合である^{*29}。

動力学に参与する PES/QES の数が増えるほど分岐イベントの数が増え、状態空間構造は複雑なネットワーク構造となる。高強度 CW レーザー場中の LiF 分子の非断熱化学動力学は、まさにこのような状況である。このような場合、“手”で有向グラフ表現を構築するのは難しいため、自動的に有向グラフ表現を構築してくれるアルゴリズムがあると便利である。本章後半の 3.5.1 項で、原子核自由度が 1 の場合にではあるが、有向グラフ表現を自動構築するアルゴリズムを提案する。

3.3 非断熱化学動力学の時間発展構造

本節では、非断熱化学動力学の時間発展構造について理論を展開する。まず、非断熱化学動力学の時間発展構造のダイアグラムを導入し、続いて時間発展構造の数理的記述に関して議論する。本節第 2 項で述べる数理的定式化は、次節の「転送方程式」の導出の理論的準備となる。

3.3.1 時間発展構造のダイアグラム

前節で導入した状態空間構造のダイアグラムである有向グラフ表現 (DGR: Directed Graph Representation) をもとに、時間発展構造のダイアグラムを構築する。

3.1 節で述べたとおり、状態空間構造のダイアグラムにおいて矢印をたどっていくことで、時間発展構造のダイアグラムが得られる。図 3.8 は、図 3.7 の DGR において、イベント T_0 を出発点として矢印をたどることで得られた、時間発展構造のダイアグラムである。図 3.8 の左側に並ぶ数字はたどった矢印の個数を表す。矢印を 9 個分たどったところで、中央のイベント B_1 で経路が両側から合流している。これは合流する二つの経路の B_1 到達時刻が等しく、時間発展構造においては同時刻・同状態 (イベント) の ○ は一つにまとめるとしたからである。一方、同じく矢印を 9 個分たどったところにある左と右のイベント B_1 が中央のそれと同一視されないのは、イベントの種別は同じでも、発生時刻が異なるためである。図 3.8 は、非断熱化学動力学において特徴的な、カスケード状の波束分岐融合過程を表現している。

^{*29} 厳密には頂点や有向辺は断熱状態に属するものであり、透熱状態の分類であるイオン結合性/共有結合性のラベルを与えるべきではない。しかし、イオン結合性/共有結合性のラベルは直感的にわかりやすい解釈を与えてくれるため、便宜上、イオン結合性が強い断熱状態に属す頂点や有向辺をイオン結合性を表す赤色で示し、共有結合性が強い断熱状態に属す頂点や有向辺をイオン結合性を表す青色で示す。擬交差点から十分離れたところでは断熱状態と透熱状態はほぼ一致するため、大まかな分類としては間違いないといえる。

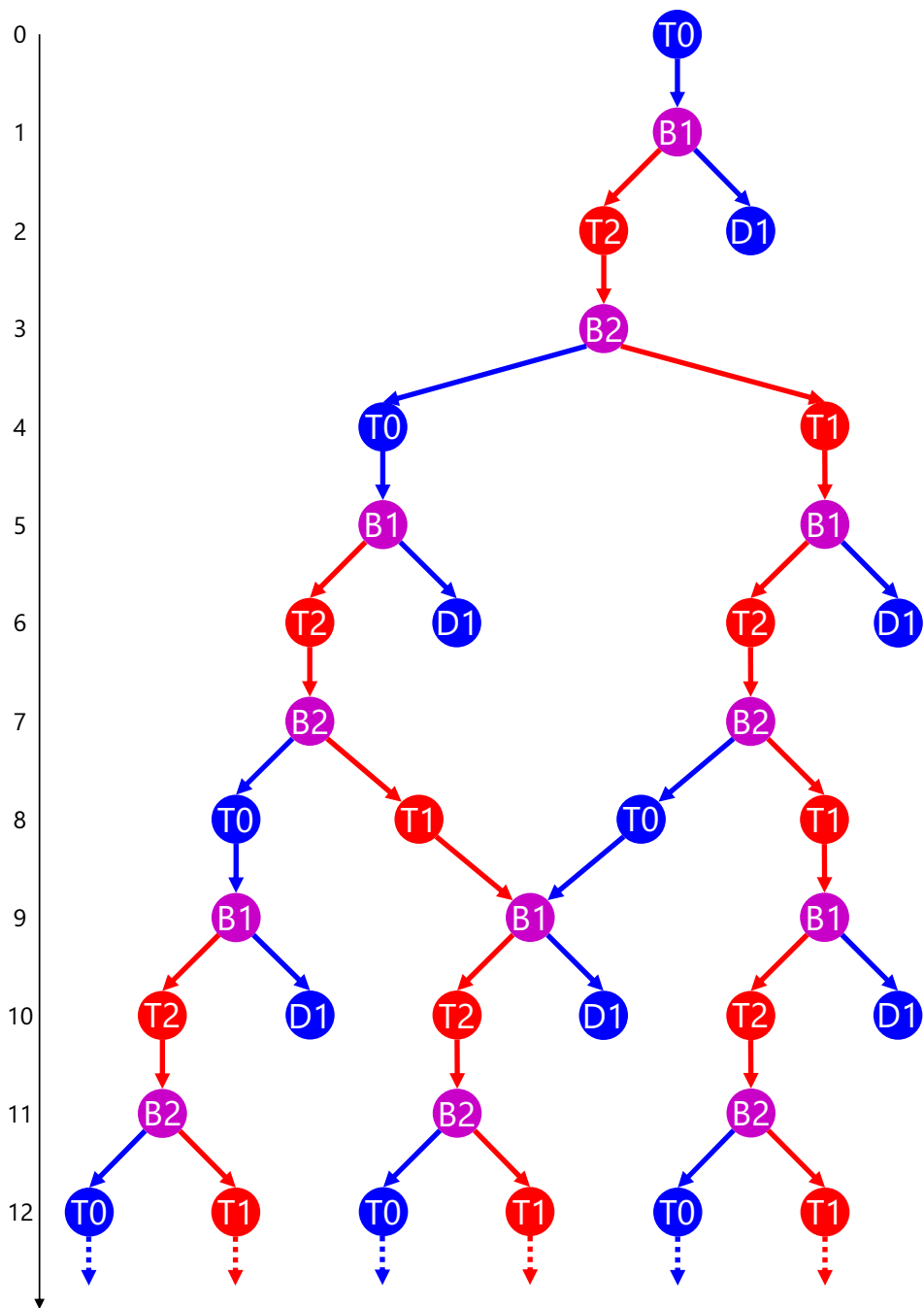


図 3.8 非断熱化学動力学の時間発展構造を表すダイアグラムの例。これは、図 3.7 の有向グラフ表現において、イベント T_0 を出発点として矢印をたどることで得られたものである。ここで、同時刻・同状態（イベント）の○は融合させる。この融合は、波束の融合とそれによる干渉効果を表現するために必要である。左側に縦に並ぶ数字はたどった矢印の個数を表す。

同時刻・同状態の○のまとめあげによる経路合流は、量子力学においては経路干渉を表現する。したがって、このまとめ上げの規則は人為的な取り決めではなく、量子力学の本質に根差した規則である。この経路合流によって、古典的ダイナミクスと量子的ダイナミクスは質的に異なる様相を呈する。経路合流による干渉効果については次章の 4.2 節で詳しく論ずる。

3.3.2 時間発展構造の数理的記述

前項で示した非断熱化学動力学の時間発展構造のダイアグラムに対応する数理的記述について述べる。3.1節で説明した通り、時間発展構造における○はイベント種別とイベント発生時刻の組 (i, t) でラベルされ、イベント種別が同じでも発生時刻が異なれば異なるものとみなす。また、各○には発生確率（または確率振幅）の情報が付随する。この事実をもとに数理的定式化を行う。

時刻 t にイベント i が起こる確率振幅（展開係数） $\psi_i(t)$ は以下のように表せる：

$$\psi_i(t) = \langle p_i, q_i, j_i | \Psi(t) \rangle. \quad (3.17)$$

ここで、 (p_i, q_i, j_i) はイベント i のラベルである。したがって、時間発展構造の情報は、複素ベクトル値関数

$$\begin{pmatrix} \psi_1(t) \\ \psi_2(t) \\ \vdots \\ \psi_N(t) \end{pmatrix} \quad (3.18)$$

によって数理的に記述される。ここで、 N は着目するイベントの総数である。

以下、議論の見通しをよくするために、時間発展構造を表す複素ベクトル値関数 (3.18) を以下のよう
にブラ・ケット表記する：

$$|\psi\rangle = \sum_i \int dt \psi_i(t) |i, t\rangle. \quad (3.19)$$

式中のケット・ベクトル $|i, t\rangle$ は「イベント i 」と「時刻 t 」によってラベルされ、これは時間発展構造の○に対応する数理表現とみなせる。さらに、ケット・ベクトル $|i, t\rangle$ を

$$|i, t\rangle = |i\rangle |t\rangle \quad (3.20)$$

のようにケット・ベクトル $|i\rangle$ と $|t\rangle$ のテンソル積で表し、

$$\mathcal{E} \stackrel{\text{def}}{=} \text{span} \{|1\rangle, |2\rangle, \dots, |N\rangle\} \quad (3.21)$$

および

$$\mathcal{T} \stackrel{\text{def}}{=} \text{span} \{|t\rangle | t \in \mathbb{R}\} \quad (3.22)$$

によってベクトル空間 \mathcal{E} と \mathcal{T} を定義する。ベクトル空間 \mathcal{E} と \mathcal{T} における内積の定義はそれぞれ、

$$\langle i | i' \rangle = \delta_{ii'} \quad (3.23)$$

および

$$\langle t | t' \rangle = \delta(t - t') \quad (3.24)$$

である^{*30}。このように、時間発展構造はベクトル空間 $\mathcal{E} \otimes \mathcal{T}$ の元 $|\psi\rangle$ によって数理的に記述できる。

以上はケット・ベクトルによる定式化であったが、密度演算子による記述も可能である。ケット・ベクトル $|\psi\rangle$ に対応する密度演算子を

$$\hat{\rho} \stackrel{\text{def}}{=} |\psi\rangle \langle \psi| \quad (3.25)$$

^{*30}ケット・ベクトル $|i\rangle$ は「イベント i 」によってラベルされるので $|p_i, q_i, j_i\rangle$ と対応するが、 $|i\rangle$ と $|p_i, q_i, j_i\rangle$ は同じものではない。 $|p_i, q_i, j_i\rangle$ は量子状態であり \mathcal{H} の元であるが、式 (3.18) を形式的に表現するために導入した $|i\rangle$ は \mathcal{H} の元ではない。コヒーレント状態のセット $\{|p, q, j\rangle\}$ は直交系でないが、式 (3.23) にあるように $\{|i\rangle\}$ は直交系をなすと定義するのが自然である。

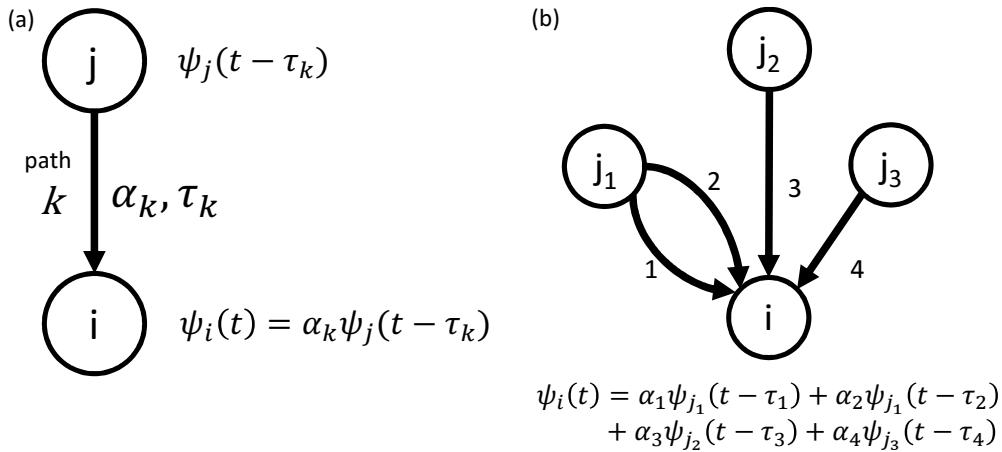


図 3.9 転送演算子のダイアグラムの説明. (a) イベント j とイベント i が一つの経路 k で結ばれている場合に確率振幅が転送される様子. (b) イベント i に至る複数の経路がある場合.

で定義する. さらに, これを基底 $\{|i, t\rangle\}$ のもとで行列表示した密度行列の (it, jt') 成分を

$$\rho_{ij}(t, t') \stackrel{\text{def}}{=} \langle i, t | \hat{\rho} | j, t' \rangle \quad (3.26)$$

と書くことにする. 密度行列の対角成分

$$\rho_{ii}(t, t) = |\psi_i(t)|^2, \quad (3.27)$$

は時刻 t にイベント i が起こる確率密度 (ポピュレーション) を表し, 非対角成分はコヒーレンスの情報を表す.

3.4 転送方程式と速度方程式

前節までで非断熱化学動力学の状態空間構造と時間発展構造の定式化が完了したので, 本節では, これら二つを結ぶ方程式に関して理論を展開する. そこでまず, 状態空間構造から定まる転送演算子 \hat{G} を導入し, 時間発展構造を表す $|\psi\rangle$ を計算する「転送方程式」を導出する. 続いて, 転送方程式の記述を簡略化するための方法や, 古典極限, 定常状態極限について議論する. 本節の最後に, 転送方程式の時間粗視化により, 「速度方程式」が導出されることを示す.

3.4.1 転送演算子と転送方程式

本項では, 状態空間構造から時間発展構造を計算する「転送方程式」を導出する. ダイアグラムの上では, 状態空間構造のダイアグラムの矢印をたどって, 時間発展構造のダイアグラムを得ることができる. この操作を数理的に記述したものが「転送方程式」である.

まず, 「一個分矢印をたどる」という操作の数理的記述について考察する. 図 3.9(a) のように, 有向グラフ表現においてイベント j とイベント i が一つの経路 k で結ばれている場合を考える. 経路 k の遷移時間を τ_k , 遷移振幅を α_k とすると, 時刻 t におけるイベント i の確率振幅は, 経路 k に沿って τ_k だけさかのぼった時刻 $t - \tau_k$ におけるイベント j の確率振幅に, α_k を掛け合わせたものに等しい. この操作は抽象的に

$$\hat{G}_k = \int dt |i, t\rangle \alpha_k \langle j, t - \tau_k| \quad (3.28)$$

と書ける．ここで時間平行移動演算子

$$\hat{T}_\tau = \int dt |t\rangle\langle t - \tau| \quad (3.29)$$

を用いると、

$$\hat{G}_k = |i\rangle\alpha_k\hat{T}_{\tau_k}\langle j| \quad (3.30)$$

と書ける．これは $\mathcal{E} \otimes \mathcal{T}$ 上の演算子であり、本論文ではこれを「(経路 k に沿った) 転送演算子 (transfer operator)」とよぶことにする^{*31}．さらに、図 3.9(b) のように一つのイベントノードに至る経路が複数ある場合も、確率振幅は重ね合わせの原理に従うので、各経路からの寄与を足し合わせればよい．したがって、系全体で「一個分矢印をたどる」という操作は

$$\hat{G} = \sum_{k \in \text{path}} \hat{G}_k \quad (3.31)$$

と書ける．ここで path は経路の集合である．この転送演算子は状態空間構造、すなわち有向グラフ表現の有向辺の全情報を表す．ゆえに、転送演算子 \hat{G} は有向グラフ表現の数理表現とみなせる^{*32}．また、本論文ではしばしば以下の転送演算子の行列表現を用いる：

$$\hat{G} = \sum_{i,j} |i\rangle\hat{G}_{ij}\langle j|, \quad (3.32)$$

$$\hat{G}_{ij} = \sum_{\substack{k \in \text{path} \\ i \leftarrow j}} \alpha_k \hat{T}_{\tau_k}. \quad (3.33)$$

ここで、 $\text{path}_{i \leftarrow j}$ はイベント j からイベント i に至る経路の集合であり、 \hat{G}_{ij} はこれらの経路に沿ったイベント j からイベント i への確率振幅の転送を表す、 \mathcal{T} 上の演算子である．

つぎに、状態空間構造の数理表現 \hat{G} を用いて時間発展構造の数理表現 $|\psi\rangle$ を計算する方程式を構築する．状態空間構造のダイアグラムの矢印をたどって時間発展構造のダイアグラムを得るには、出発点 (初期値) を決める必要がある．この出発点となる、時間発展構造のダイアグラムにおける○の情報を、入力 $|\phi\rangle \in \mathcal{E} \otimes \mathcal{T}$ とする^{*33}．転送演算子を $|\phi\rangle$ に n 回作用させると、入力された確率振幅が経路に沿って n 回分転送される．これを

$$|\psi^{(n)}\rangle = \hat{G}^n |\phi\rangle \quad (3.34)$$

と表すと、 $|\psi^{(n)}\rangle$ は全体の時間発展構造のうち、入力から n 回分転送された部分構造を記述する．つまり、3.3.1 項に前掲の図 3.8 において左側に付した数字を n とし、 n の段にある部分の情報である．また、図 3.8 の 9 段目にあるような経路合流も \hat{G}^n の作用では自動的に考慮される．全体の時間発展構造は n について和を取って

$$|\psi\rangle = \sum_{n=0}^{\infty} |\psi^{(n)}\rangle \quad (3.35)$$

$$= \sum_{n=0}^{\infty} \hat{G}^n |\phi\rangle \quad (3.36)$$

^{*31}物理学における伝播関数 (propagator) または Green 関数、制御工学における伝達関数 (transfer function) と同等のものであり、これらは記号 G で表される．また、力学系理論で転送作用素 (transfer operator) または Ruelle–Perron–Frobenius 作用素と呼ばれるものに類似する．以上より、確率振幅転送を表すこの演算子を転送演算子 (transfer operator) とよぶことにし、記号は \hat{G} を用いることとする．

^{*32}より厳密に言えば、転送演算子とそれが定義される空間 $\mathcal{E} \otimes \mathcal{T}$ を合わせたものが有向グラフ表現と対応する．この対応は、3.1.2 項において述べた 1 次元ランダムウォークの状態空間構造を表すダイアグラムと遷移確率行列の対応と同じである．

^{*33}LiF 分子の励起状態ダイナミクスの例でいうと、励起光により基底状態から励起されてくる波束成分が入力にあたる．

となる。さらに式 (3.36) は

$$|\psi\rangle = |\phi\rangle + \hat{G} \sum_{n=0}^{\infty} \hat{G}^n |\phi\rangle \quad (3.37)$$

$$= |\phi\rangle + \hat{G} |\psi\rangle \quad (3.38)$$

のように書き換えることができるので、以下の自己無撞着型の転送方程式を得る：

$$|\psi\rangle = |\phi\rangle + \hat{G} |\psi\rangle. \quad (3.39)$$

確率振幅に対する転送方程式 (3.39) から密度演算子に対する転送方程式も得られる：

$$\left(1 - \hat{G}\right) \hat{\rho} \left(1 - \hat{G}\right)^\dagger = \hat{\rho}_{\text{in}}. \quad (3.40)$$

ここで $\hat{\rho}_{\text{in}}$ は入力に関する密度演算子である。

以上により、状態空間構造 (\hat{G}) から時間発展構造 ($|\psi\rangle$) を展開する方程式を得ることができた。次項以降では、この転送方程式に関する理論解析を行う。

3.4.2 転送方程式の簡約

この項では、転送方程式、あるいは転送演算子を簡単化する方法について述べる。

前項で定義した転送演算子 \hat{G} は、Hamilton 系の回帰構造を利用するとより単純な形に書き換えられる。いま、全イベントのうち、内側転回イベント（あるいは外側転回イベントでもよい）だけに着目する。有向グラフ表現で表された転送演算子 \hat{G} は内側転回イベントから内側転回イベントへの直接の転送を表さないが、その情報を用いて内側転回イベント間を直接転送する転送演算子を構築することが可能である。3.2.5 項に前掲の図 3.7 の有向グラフ表現を例にとりて説明する。図 3.10(a) のように、一つの内側転回イベントから出発し、内側転回イベントあるいは解離イベントに至るまで有向グラフ表現上の矢印をたどっていくことで、一つの「木」を描くことができる。この木の「根」から「葉」までの遷移振幅や遷移時間を計算すれば^{*34}、内側転回イベント間を直接結ぶ転送演算子が得られる。この転送演算子は、一般化された Poincaré 写像に対応する。この転送演算子を用いれば、前項の転送演算子と同様の方程式によって、内側転回イベントのみに着目した場合の時間発展構造の計算が閉じた形でできる。このとき、内側転回イベント以外のイベントに関する時間発展の情報は、図 3.10 の一般化された Poincaré 写像を表す木から一意に決定できる。したがって、情報量を減らさずに、着目すべきイベントを削減して記述を簡単にできる。この記述の簡単化の方法を、Poincaré に敬意を表して「Poincaré 簡約」とよぶことにする。また、図 3.10(b) は外側転回イベントに着目した場合の木である。この場合、外側転回イベントに着目したほうが木の木数が少ないので転送演算子の表現はより簡単となり、簡約された転送演算子

$$\hat{G}^{\text{P}} = \alpha_1 \hat{T}_{\tau_1} + \alpha_2 \hat{T}_{\tau_2} \quad (3.41)$$

のように表せる。ここで α_i は遷移振幅、 \hat{T}_{τ_i} は時間平行移動演算子で、添え字は内側転回イベント T_0 を通るか T_1 を通るかを区別する^{*35}。

^{*34}ここでは、「根」は出発点である内側転回イベント、「葉」は終点である内側転回イベントまたは解離イベントを指す。

^{*35}内側転回イベント T_0 を通る経路は「断熱的経路」、 T_1 を通る経路は「透熱的経路」である。

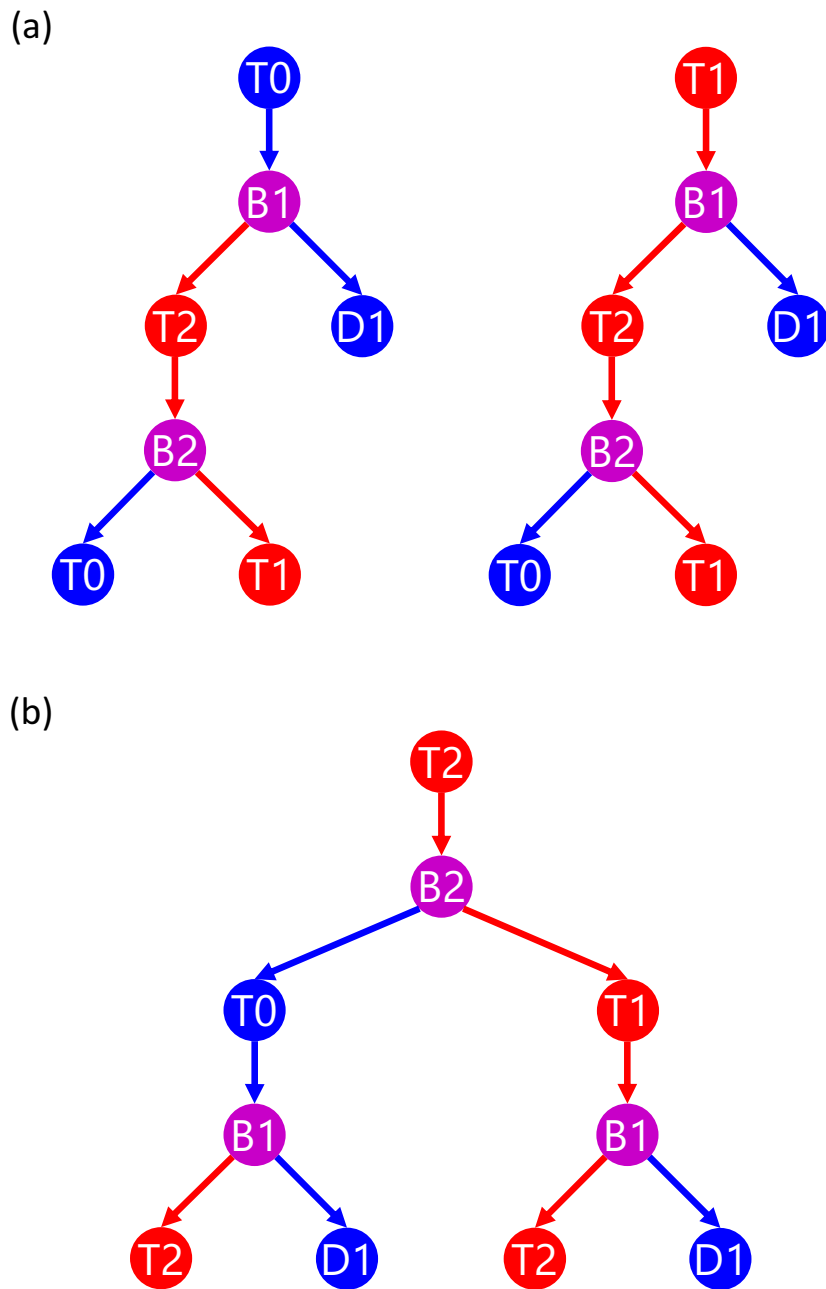


図 3.10 Poincaré 簡約のための説明図. 図 3.7 において内側転回イベント T_0 から出発して矢印をたどり, 解離イベントか次の内側転回イベントに到達するまでの時間発展を展開すると図の (a) 左側の木が得られる. (a) の右側は出発点を T_1 にした場合, (b) は外側転回イベント T_2 から出発して矢印をたどり, 解離イベントか次の外側転回イベントに到達するまでの時間発展を展開したもの. この木は一般化された Poincaré 写像を表しており, これを用いることで転送演算子を簡単にできる (Poincaré 簡約).

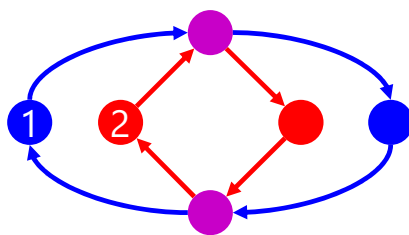


図 3.11 一点簡約のための説明図. この図のような有向グラフ表現をもつ系では, 内側転回イベントと外側転回イベントのどちらに着目しても, Poincaré 簡約後の転送演算子は 2×2 行列になる. これを一つの転回イベント (本文中の例ではこの図の 1 でラベルされたイベント) に着目してスカラー形式の転送演算子を得る方法が一点簡約である.

Poincaré 簡約からさらに一歩進んだ簡約法を考えることもできる. 例えば, 図 3.11 のように内側転回イベントの数が 2 のとき, Poincaré 簡約によって

$$\hat{G}^P = \begin{pmatrix} \hat{G}_{11}^P & \hat{G}_{12}^P \\ \hat{G}_{21}^P & \hat{G}_{22}^P \end{pmatrix} \quad (3.42)$$

という 2×2 行列の形にまで簡約できるが, これは以下のようにさらなる簡約が可能である. 二つの内側転回イベントのうちの片方 (ここでは 1 とする) に注目し, 1 から 1 へと至る全経路の寄与を足し合わせた転送演算子は

$$\hat{G}_{11}^O = \hat{G}_{11}^P + \hat{G}_{12}^P \left[\sum_{n=0}^{\infty} \hat{G}_{22}^P \right] \hat{G}_{21}^P \quad (3.43)$$

$$= \hat{G}_{11}^P + \hat{G}_{12}^P \left[1 - \hat{G}_{22}^P \right]^{-1} \hat{G}_{21}^P \quad (3.44)$$

と書ける. ここで右辺第一項は 1 から 1 へ直接戻ってくる経路, 第二項は 1 から 2 へ転送されてから 2 を通る周期軌道を n 回周った後に 2 から 1 へ戻る経路の和である. この一点のみに注目した簡約を「一点簡約」とよぶことにする. 一点簡約では, 行列形式の転送演算子をスカラー形式に書き直せるという利点がある一方で, 無限和 $\sum_{n=0}^{\infty} \hat{G}_{22}^P$ もしくは逆演算子 $[1 - \hat{G}_{22}^P]^{-1}$ を含むという欠点がある. したがって, Poincaré 簡約から一歩進んで一点簡約をすべきかどうかは, 状況次第である. 特に数値計算を行う場合には, 行列形式の Poincaré 簡約で十分である.

一部の転回イベントを無視した一点簡約において無限和 (無限ループの寄与) が出現することは, すべての転回イベントをわれわれがイベントとして選択すべき理由を与える. Poincaré の回帰定理により, すべての古典軌道は有限時間間隔で転回又は解離を経験する. したがって, 転回イベントと解離イベントを押さえておけば, 無限ループは出現せず, Poincaré 簡約が実施でき, 簡潔に過不足なく動力学の情報を記述できるのである. これが, 転回イベントや解離イベントに注目すべき動力学的理由である.

以後の項では, 特に断らない限り, 転送演算子は Poincaré 簡約したものをを用いることとし, 誤解のおそれのない限りこれも記号 \hat{G} で表すことにする.

3.4.3 転送方程式の古典極限とデコヒーレンス

ここまで半古典力学的に非断熱化学動力学を捉えてきたが, surface-hopping モデルには, 半古典軌道計算を用いず, 古典軌道計算を用いるものが多く存在する. そこでこの項では, 半古典力学によって得られた転送方程式の「古典極限」を考える. ここでいう「古典極限」とは, 「位相の情報を無視する」, 「コ

ヒールネスを無視する」という意味である。これは、密度演算子の非対角項を恒等的に0とおくことに等しい。

密度演算子の非対角項を0とおく近似をおこなう：

$$\hat{\rho} \approx \sum_i \int dt |i, t\rangle P_i(t) \langle i, t|, \quad (3.45)$$

$$\hat{\rho}^{\text{in}} \approx \sum_i \int dt |i, t\rangle P_i^{\text{in}}(t) \langle i, t|. \quad (3.46)$$

半古典転送方程式は

$$\hat{\rho} = \sum_n \sum_m \hat{G}^n \hat{\rho}^{\text{in}} \hat{G}^{\dagger m} \quad (3.47)$$

と書けるが、この両辺の対角項をとると、

$$P_i(t) = \sum_n \sum_m \sum_j \int dt' \langle i, t | \hat{G}^n | j, t' \rangle P_j^{\text{in}}(t') \langle j, t' | \hat{G}^{\dagger m} | i, t \rangle \quad (3.48)$$

となる。この式の右辺の $n \neq m$ となる項において、 $\langle i, t | \hat{G}^n | j, t' \rangle$ と $\langle j, t' | \hat{G}^{\dagger m} | i, t \rangle$ が同時に有限値を持つのは、同時刻に同じイベント点を出発して再び同時刻に同じイベント点に到達する、たどった矢印の個数が“異なる”経路が存在するときのみであり、これは偶然的状況を除いて起こりえない^{*36}。したがって、 $n \neq m$ となる項は0とおけて、

$$\hat{\rho} = \sum_n \hat{G}^n \hat{\rho}^{\text{in}} \hat{G}^{\dagger n} \quad (3.49)$$

$$= \hat{\rho}^{\text{in}} + \hat{G} \left[\sum_n \hat{G}^n \hat{\rho}^{\text{in}} \hat{G}^{\dagger n} \right] \hat{G}^{\dagger} \quad (3.50)$$

$$= \hat{\rho}^{\text{in}} + \hat{G} \hat{\rho} \hat{G}^{\dagger} \quad (3.51)$$

となる。これより、

$$P_i(t) = P_i^{\text{in}}(t) + \sum_j \int dt' \langle i, t | \hat{G} | j, t' \rangle P_j(t') \langle j, t' | \hat{G}^{\dagger} | i, t \rangle \quad (3.52)$$

$$= P_i^{\text{in}}(t) + \sum_j \int dt' |\langle i, t | \hat{G} | j, t' \rangle|^2 P_j(t') \quad (3.53)$$

$$= P_i^{\text{in}}(t) + \sum_j \sum_{\substack{k \in \text{path} \\ i \leftarrow j}} |\alpha_k|^2 P_j(t - \tau_k) \quad (3.54)$$

が成り立つので、 $p_k = |\alpha_k|^2$ とおいて

$$\hat{J}_{ij} = \sum_{\substack{k \in \text{path} \\ i \leftarrow j}} p_k \hat{T}_{\tau_k} \quad (3.55)$$

とすれば、

$$\mathbf{P}(t) = \mathbf{P}_{\text{in}}(t) + \hat{\mathbf{J}} \mathbf{P}(t) \quad (3.56)$$

という転送方程式が得られる。ただし、 $\mathbf{P}(t) = (P_1(t), \dots, P_N(t))^{\text{T}}$ 、 $\mathbf{P}_{\text{in}}(t) = (P_1^{\text{in}}(t), \dots, P_N^{\text{in}}(t))^{\text{T}}$ である。 p_k は古典的な転送確率を表すので、 $\hat{\mathbf{J}}$ は古典的転送演算子である。したがって、古典軌道計算を

^{*36}図 3.8 における経路合流は、たどった矢印の個数が“同じ”経路の合流である。たどった矢印の個数が同じ経路の合流は、経路の対称性から“必然的”に生じることがある。

用いた surface-hopping モデルは、 \hat{J} が生成する時間発展を計算していることになる。また、古典転送方程式 (3.56) は形式的には確率振幅に対する転送方程式 (3.39) と同じであり、異なるのは転送されるものが古典確率（ポピュレーション）か量子確率振幅かという点である。このように、半古典転送方程式にデコヒーレンスを導入することで古典転送方程式が得られる。

3.4.4 転送方程式の定常状態極限と半古典量子化条件

本項では転送方程式の定常状態極限について述べる。本論文の目的は、非断熱化学動力学の構造を実時間領域の視点から解明することであるが、非断熱化学動力学に関する定常状態の問題を構造的かつダイアグラムの捉えた Child の半古典量子化理論⁵²⁾ や、Fujii の非断熱跡公式⁵⁹⁾ との比較のために、あえて定常状態極限を考えてみる。結論から言えば、Child の半古典量子化理論や Fujii の非断熱跡公式と同型のものが本理論の定常状態極限として得られる。

以下の定常状態を仮定する：

$$\psi(t) = e^{-\frac{i}{\hbar}Et} \tilde{\psi}, \quad (3.57)$$

$$\phi(t) = e^{-\frac{i}{\hbar}Et} \tilde{\phi}. \quad (3.58)$$

ここで、 E は系の全エネルギーである。これを半古典転送方程式 (3.39) に代入すると、

$$\tilde{\psi} = \tilde{\phi} + \mathbf{G}' \tilde{\psi} \quad (3.59)$$

を得る。ただし、

$$G'_{ij} = \sum_{\substack{k \in \text{path} \\ i \leftarrow j}} \alpha_k e^{\frac{i}{\hbar}E\tau_k} \quad (3.60)$$

である。これより

$$\tilde{\psi} = [\mathbf{1} - \mathbf{G}']^{-1} \tilde{\phi} \quad (3.61)$$

となるが、これは

$$\det [\mathbf{1} - \mathbf{G}'] = 0 \quad (3.62)$$

のとき発散する。すなわち、条件 (3.62) が成立するエネルギー E においてエネルギースペクトルは共鳴ピークを持つ。よって、この条件は半古典量子化条件である。この条件の表式は、Child の半古典量子化理論の帰結と同型である*37。とくに、付録 C に示す時間依存 WKB 法による有向グラフ表現の定式化の場合には、完全に一致する。

また、半古典量子化条件 (3.62) で一点簡約された転送演算子を用いた場合は、Fujii の非断熱跡公式⁵⁹⁾ と同型の条件を与える*38。非断熱跡公式では、Fujii らの原論文で「相空間内で同一の点を通る互いに素なホッピング周期軌道 (PHPO)」とよばれる特別な軌道の集合を考えており、この軌道のセットを考えることは一点簡約を考えていることに相当する。

以上のように、本理論の定常状態極限は、定常状態に関する Child の半古典量子化理論や Fujii の非断熱跡公式と同型である。

*37ここでの「同型」は、半古典的位相の数値的差異を除いて同じ式が得られるという意味。半古典的位相は定式化の方法によって数値的に異なる。

*38ただし遷移振幅の計算に関しては、Fujii は自身が開発した非断熱経路積分と停留位相近似を用いた評価を行っており⁶⁰⁾、Child の理論や本理論の定常状態極限と完全に一致するわけではない。

3.4.5 転送方程式の速度論極限 I : 古典の場合

前項では転送方程式の定常状態極限を考えたが、本項と次項では定常状態に至るまでの速度過程に焦点を当てる。すなわち、前項では Fourier 変換（あるいは Laplace 変換でもよい）の $\omega = 0$ の点に着目していたが、本項と次項では $|\omega| \ll 1$ の領域に着目するということである。本項では古典転送方程式 (3.56) の速度論極限 $|\omega| \ll 1$ を考える。

関数 $f(t)$ の Fourier 変換を $\tilde{f}(\omega)$ と表す記法を用いると、古典転送方程式 (3.56) の Fourier 変換は

$$\tilde{\mathbf{P}}(\omega) = \tilde{\mathbf{P}}_{\text{in}}(\omega) + \tilde{\mathbf{J}}(\omega)\tilde{\mathbf{P}}(\omega) \quad (3.63)$$

である。ここで

$$\tilde{J}_{ij}(\omega) = \sum_{\substack{k \in \text{path} \\ i \leftarrow j}} p_k e^{-i\tau_k \omega} \quad (3.64)$$

である。速度論極限を考えると、

$$\tilde{J}_{ij}(\omega) \approx \sum_{\substack{k \in \text{path} \\ i \leftarrow j}} p_k (1 - i\tau_k \omega) \quad (|\omega| \ll 1) \quad (3.65)$$

である。

$$Q_{ij} = \sum_{\substack{k \in \text{path} \\ i \leftarrow j}} p_k, \quad (3.66)$$

$$R_{ij} = \sum_{\substack{k \in \text{path} \\ i \leftarrow j}} p_k \tau_k \quad (3.67)$$

とおき、 $f_{\text{lowpass}}(\omega)$ を適当なローパスフィルタ関数として

$$\tilde{\mathbf{P}}^{\text{K}}(\omega) = f_{\text{lowpass}}(\omega)\tilde{\mathbf{P}}(\omega), \quad (3.68)$$

$$\tilde{\mathbf{P}}_{\text{in}}^{\text{K}}(\omega) = f_{\text{lowpass}}(\omega)\tilde{\mathbf{P}}_{\text{in}}(\omega) \quad (3.69)$$

とおけば、

$$\mathbf{R}[i\omega\tilde{\mathbf{P}}^{\text{K}}(\omega)] = -(\mathbf{1} - \mathbf{Q})\tilde{\mathbf{P}}^{\text{K}}(\omega) + \tilde{\mathbf{P}}_{\text{in}}^{\text{K}}(\omega) \quad (3.70)$$

がすべての ω に対して近似的に成り立ち、これを逆 Fourier 変換すれば、

$$\mathbf{R}\frac{d}{dt}\mathbf{P}^{\text{K}}(t) = -(\mathbf{1} - \mathbf{Q})\mathbf{P}^{\text{K}}(t) + \mathbf{P}_{\text{in}}^{\text{K}}(t) \quad (3.71)$$

を得る。 \mathbf{R}^{-1} が存在すれば、以下の速度方程式を得る^{*39}：

$$\frac{d}{dt}\mathbf{P}^{\text{K}}(t) = -\mathbf{K}\mathbf{P}^{\text{K}}(t) + \mathbf{R}^{-1}\mathbf{P}_{\text{in}}^{\text{K}}(t). \quad (3.72)$$

ここで、

$$\mathbf{K} = \mathbf{R}^{-1}(\mathbf{1} - \mathbf{Q}) \quad (3.73)$$

^{*39} \mathbf{R}^{-1} が存在しないときには、少なくとも一つの状態に関して寿命が 0 であることを意味する。仮にこのような状態が存在する場合には、この状態を除外した部分空間において速度方程式を考えればよい。

は速度定数行列である。古典速度方程式 (3.72) の解は

$$\mathbf{P}^K(t) = e^{-t\mathbf{K}} \int_0^t e^{t'\mathbf{K}} \mathbf{R}^{-1} \mathbf{P}_{\text{in}}^K(t') dt' \quad (3.74)$$

である。このように、位相情報を無視した古典転送方程式を時間粗視化することで有限次元線形常微分方程式として速度方程式が得られる。

3.4.6 転送方程式の速度論極限 II：半古典の場合

本項では、密度演算子に関する半古典転送方程式 (3.40) の速度論極限を考える。結論から先に述べれば、位相情報が無視できる古典の場合には有限次元線形常微分方程式として速度方程式が導出されたが、半古典の場合には無限次元線形常微分方程式として速度方程式が導出される。

密度行列の時間対角項

$$\rho_{ij}(t, t) = \langle i, t | \hat{\rho} | j, t \rangle \quad (3.75)$$

の時間粗視化を行うために、これを Fourier 変換する^{*40}。時刻固有基底 $\{|t\rangle\}$ に対応する周波数固有基底を $\{|\omega\rangle\}$ とすると、

$$\rho_{ij}(t, t) = \langle i, t | \hat{\rho} | j, t \rangle \quad (3.76)$$

$$= \int d\omega \int d\omega' \langle t | \omega \rangle \langle \omega | \langle i | \hat{\rho} | j \rangle | \omega' \rangle \langle \omega' | t \rangle \quad (3.77)$$

$$= \int d\omega \int d\omega' \tilde{\rho}_{ij}(\omega, \omega') e^{i(\omega - \omega')t} \quad (3.78)$$

である。ここで

$$\tilde{\rho}_{ij}(\omega, \omega') = \langle \omega | \langle i | \hat{\rho} | j \rangle | \omega' \rangle \quad (3.79)$$

とした。変数変換 $\omega = \omega_2 + \omega_1/2$, $\omega' = \omega_2 - \omega_1/2$ を行うと、

$$\rho_{ij}(t, t) = \int d\omega_1 e^{i\omega_1 t} \left[\int d\omega_2 \tilde{\rho}_{ij} \left(\omega_2 + \frac{\omega_1}{2}, \omega_2 - \frac{\omega_1}{2} \right) \right] \quad (3.80)$$

を得る。上式で ω_2 に関する積分の項は t に依存しないので、これを時間粗視化するには、 $|\omega_1| \ll 1$ の極限を考えればよい。

転送演算子を周波数表示すると、

$$\tilde{G}_{ij}(\omega) \equiv \langle \omega | \hat{G}_{ij} | \omega \rangle \quad (3.81)$$

$$= \sum_{k \in \text{path}_{i \leftarrow j}} \alpha_k e^{-i\omega \tau_k} \quad (3.82)$$

である。これを用いて半古典転送方程式 (3.40) は以下のように周波数表示される：

$$\left[\mathbf{1} - \tilde{G} \left(\omega_2 + \frac{\omega_1}{2} \right) \right] \tilde{\rho} \left(\omega_2 + \frac{\omega_1}{2}, \omega_2 - \frac{\omega_1}{2} \right) \left[\mathbf{1} - \tilde{G} \left(\omega_2 - \frac{\omega_1}{2} \right) \right]^\dagger = \tilde{\rho}_{\text{in}} \left(\omega_2 + \frac{\omega_1}{2}, \omega_2 - \frac{\omega_1}{2} \right). \quad (3.83)$$

ここで、太字は (i, j) に関する行列表示を表す。極限 $|\omega_1| \ll 1$ において

$$\tilde{G} \left(\omega_2 + \frac{\omega_1}{2} \right) \approx \tilde{G}(\omega_2) - i\omega_1 \tilde{F}(\omega_2) \quad (3.84)$$

^{*40}われわれが実際観測する量は、常に、時間対角項から計算される。時間非対角項は、時間発展を計算するときのみ必要となる。したがって、時間対角項に関する時間粗視化を考えるべきである。

と近似できる．ここで

$$\tilde{F}_{ij}(\omega_2) = \frac{1}{2} \sum_{\substack{k \in \text{path} \\ i \leftarrow j}} \alpha_k \tau_k e^{-i\omega_2 \tau_k} \quad (3.85)$$

である．これより，

$$\begin{aligned} \left(\mathbf{1} - \tilde{\mathbf{G}}(\omega_2) + i\omega_1 \tilde{\mathbf{F}}(\omega_2) \right) \tilde{\rho} \left(\omega_2 + \frac{\omega_1}{2}, \omega_2 - \frac{\omega_1}{2} \right) \left(\mathbf{1} - \tilde{\mathbf{G}}(\omega_2) - i\omega_1 \tilde{\mathbf{F}}(\omega_2) \right)^\dagger \\ = \tilde{\rho}_{\text{in}} \left(\omega_2 + \frac{\omega_1}{2}, \omega_2 - \frac{\omega_1}{2} \right) \end{aligned} \quad (3.86)$$

となる．これを ω_1 と ω_2 に関して逆 Fourier 変換により時間領域に戻したいが， $\tilde{\rho}$ の中に ω_1 と ω_2 の交差項があり，このままでは変換は難しい．そこで，式 (3.80) の右辺を少し変形して，

$$\bar{\rho}_{ij}(t, \Delta t) \stackrel{\text{def}}{=} \int d\omega_1 \int d\omega_2 \tilde{\rho}_{ij} \left(\omega_2 + \frac{\omega_1}{2}, \omega_2 - \frac{\omega_1}{2} \right) e^{i\omega_1 t} e^{i\omega_2 \Delta t} \quad (3.87)$$

で新しい密度行列 $\bar{\rho}$ を定義する．式 (3.87) の積分において式 (3.80) を計算するのに用いた変数変換を用いることで，もとの密度行列との関係が

$$\bar{\rho}_{ij}(t, \Delta t) = \rho_{ij} \left(t + \frac{\Delta t}{2}, t - \frac{\Delta t}{2} \right) \quad (3.88)$$

であることがわかる^{*41}．すなわち，新しい密度行列 $\bar{\rho}_{ij}(t, \Delta t)$ は， $\Delta t = 0$ のときはもとの密度行列の時間対角項を表し， $\Delta t \neq 0$ のときは異時点での確率振幅のコヒーレンスを表す．この新しい密度行列 $\bar{\rho}$ を用いて，式 (3.86) を逆 Fourier 変換することで，以下の速度方程式を得る：

$$\tilde{\mathbf{F}} \frac{d}{dt} \bar{\rho}(t, \Delta t) (\mathbf{1} - \check{\mathbf{G}})^\dagger + (\mathbf{1} - \check{\mathbf{G}}) \frac{d}{dt} \bar{\rho}(t, \Delta t) \tilde{\mathbf{F}}^\dagger = -(\mathbf{1} - \check{\mathbf{G}}) \bar{\rho}(t, \Delta t) (\mathbf{1} - \check{\mathbf{G}})^\dagger + \bar{\rho}_{\text{in}}(t, \Delta t). \quad (3.89)$$

ここで，

$$\check{F}_{ij} = \frac{1}{2} \sum_{\substack{k \in \text{path} \\ i \leftarrow j}} \alpha_k \tau_k \check{T}_{\tau_k}, \quad (3.90)$$

$$\check{G}_{ij} = \frac{1}{2} \sum_{\substack{k \in \text{path} \\ i \leftarrow j}} \alpha_k \check{T}_{\tau_k} \quad (3.91)$$

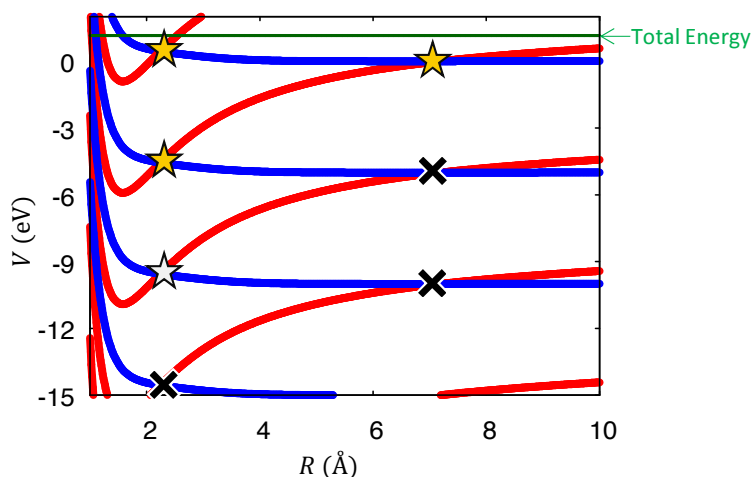
であり， \check{T}_τ は Δt に関する時間平行移動演算子である：

$$\check{T}_\tau f(t, \Delta t) = f(t, \Delta t - \tau), \quad (3.92)$$

$$f(t, \Delta t) \check{T}_\tau^\dagger = f(t, \Delta t + \tau). \quad (3.93)$$

半古典速度方程式 (3.89) は実時間 t に関して無限次元線形常微分方程式である．これは演算子 \check{T}_τ によって異なる Δt の項同士が結合していることによる．したがって，もはや速度過程を有限個の指数関数の和として書くことはできない．実際，2.4 節で述べたように，LiF 分子の光解離反応には冪的と思われる挙動が見られる．この点に関しては，後に 4.2 節で詳しく議論する．

^{*41}式 (3.88) を Δt に関して Fourier 変換したものは，信号処理の分野で Wigner 分布とよばれる．



- ★ 有意な透熱状態遷移がある到達可能な交差点
- ☆ 有意な透熱状態遷移がありうるが到達不可能な交差点
- ✕ 有意な透熱状態遷移が起こらない交差点

図 3.12 非透熱的交差点と到達可能交差点の説明図. 高強度 CW レーザー場中の LiF 分子の場合で, レーザーの振動数は $\hbar\omega_d = 5.0$ eV, 強度は $I_d = 1.0 \times 10^{13}$ W/cm² を想定している. 赤線はイオン結合性, 青線は共有結合性の, 電子状態と電磁場が結合した field-dressed 透熱状態のポテンシャルエネルギー曲線である. 緑線は系の全エネルギーの値を示し, 星印とバツ印の意味は図中の説明のとおりである. 有意な透熱状態遷移がある交差点が「非透熱的交差点」であり, 初期状態から非透熱的交差点でのポテンシャルエネルギー曲線の乗り換えによりたどり着ける交差点が「到達可能交差点」である.

3.5 アルゴリズムと数値実験

本節では, 前節までに提示した理論に関する数値計算手法を提案し, 理論の検証のための数値実験の結果について示す. まず, 3.2 節で導入した非断熱化学動力学の有向グラフ表現 (DGR: Directed Graph Representation) を自動構築するアルゴリズムを提案し, いくつかの事例に関して有向グラフ表現を自動構築した結果を示す. 続いて, 3.4 節で導出した転送方程式の数値計算手法について述べ, 転送方程式の数値計算の結果と核波束動力学計算の結果を比較する. 最後に, 3.4 節で導出した古典速度方程式に関する数値検証結果を示す.

3.5.1 有向グラフ表現構築アルゴリズムと計算例

本項では, 3.2 節で導入した非断熱化学動力学の有向グラフ表現 (状態空間構造のダイアグラム) を自動構築するアルゴリズムを提案し, 自動構築例を示す. ここで, 原子核の自由度は 1 とし, 高強度レーザー場中の LiF 分子系のように多数の電子状態がダイナミクスに関与するような状況を考える. とくに, 高強度 CW レーザー場中の LiF 分子系を例に説明する*42.

*42LiF 分子モデルについては 2.4 節を参照.

予備考察：非透熱性と到達可能性

高強度 CW レーザー場中の分子のダイナミクスは field-dressed ポテンシャルエネルギー面あるいは擬エネルギー面 (QES) 上での非断熱動力学とみなせる。以下の説明では、直感的に意味の理解しやすい field-dressed ポテンシャルエネルギー面 ($V_{jj}(R) + n\hbar\omega_d$) を基準に説明する*43。原理的には、無限枚の field-dressed ポテンシャルエネルギー面が存在するが、これらをすべて考慮する必要はない。これについて図 3.12 を用いて説明する。図 3.12 は高強度 CW レーザー場中に置かれた LiF 分子の field-dressed ポテンシャルエネルギー曲線の様子を透熱的に描いたものである。ここでは $R \simeq 2 \text{ \AA}$ と $R \simeq 7 \text{ \AA}$ の 2 か所で field-dressed ポテンシャルエネルギー曲線が交差する。この交差点近傍を核波束が通過するとき field-dressed 状態間の遷移が起こる。しかし、すべての交差点で有意な量の遷移が起こるわけではない。第 2 章で説明した Landau-Zener 理論によると、透熱状態間の遷移確率は、交差点通過速度が速いほど小さくなり、状態間の相互作用項が大きいほど大きくなる。各 field-dressed ポテンシャルエネルギー面上で、交差点を通過する際の運動エネルギーが異なるので、交差点通過速度は異なる。高強度 CW レーザー場中において、後者の状態間相互作用項は、場のないときの電子状態の相互作用の強さに加え、レーザーの振動数や強度にも依存する。このように、図 3.12 では同じに見える交差点でも、それぞれの持つ遷移確率は異なる。そこで、以下の条件を用いて交差点を透熱的と非透熱的の二つに分類する*44：

$$1 - P \geq \theta. \quad (3.94)$$

ここで、 P は透熱的に通過する確率、すなわち Landau-Zener 公式で評価される確率で、 $1 - P$ は透熱状態間遷移が起こる確率である。 θ はこちらから与える閾値パラメータであり、 θ 以上の確率で透熱状態間遷移が起こる交差点を非透熱的交差点とよぶ。非透熱的交差点を核波束が通過する際、透熱状態間の遷移が“有意に”起こる。一方、非透熱条件 (3.94) が成立しない交差点を透熱的交差点とよぶ。透熱表現において、核波束は透熱的交差点を素通りするように見える。すなわち、非透熱的交差点は透熱状態間を結びつける“生きている”交差点であり、透熱的交差点はダイナミクスに影響を及ぼさない“死んでいる”交差点である。有向グラフ表現を作成するときには、この“生きている”非透熱的交差点のみを考慮に入れればよい。図 3.12 では、星印で非透熱的交差点を示し、バツ印で透熱的交差点を示している。一般に、交差点のエネルギーが低いほど原子核の速度は速くなるので*45、交差点は透熱的となる。したがって、ポテンシャルエネルギー曲線図のエネルギーが低いほうにある交差点はほとんどが“死んでいる”ので、考慮に入れる必要がない。

非断熱化学動力学を考える上で考慮しなくてもよい交差点には、上記の透熱的交差点以外にも、動力学的に到達不可能な交差点という種類がある。一番わかりやすいのは、古典的に到達不可能な交差点である。図 3.12 において、緑線が系の全エネルギーを表し、これより上にある交差点は古典的に到達不可能な点にあるので、考慮する必要がない。さらに、ダイナミクスの初期核波束が図の一番上の共有結合性ポテンシャル上にあったとすると、この核波束は図の灰色の星印で示された非透熱的交差点には到達できない。なぜならば、一番上の共有結合性ポテンシャルエネルギー曲線からこの灰色星印の交差点に行くには、途中で右側一番上のバツ印で表された交差点を経由する必要があるが、この点は透熱的であるため

*43ただし、実際に数値計算するときは、QES を基準に計算したほうが精度がよい。

*44断熱表示で考えるとき、すなわち断熱表現が適する状況においては、断熱的・非断熱的の二つに分類する。もしくは、断熱的・非断熱的・透熱的の三段階に分類する。

*45Floquet 理論の描像においても系の全エネルギーは保存する。したがって、交差点のエネルギーが低ければ低いほど原子核の運動エネルギーは大きい。

テンシャルの“乗り換え駅”としての利用はできないためである。このように、到達不可能な点も有向グラフ表現構築の際には無視してよい。

アルゴリズム

非透熱的かつ到達可能な交差点のみを考慮して有向グラフ表現を構築するアルゴリズムについて説明する。図 3.13 と図 3.14 に、アルゴリズムの概略フローチャートを示す。図 3.13(a) の概略フローチャートはメインプログラムのものである。メインプログラムでは、まず系の全エネルギー E_{tot} , CW レーザーの振動数 $\hbar\omega_d$, 強度 I_d , 解離点の位置 R_D , 非透熱条件判定閾値 θ , 初期状態の情報を入力として受け取る。次に、第2章で説明した Floquet–van Vleck 理論によって、擬エネルギー曲線 (QES) を計算する。QES を計算するのは、断熱時間発展に関する古典軌道計算は QES ベースでおこなうからである。QES を計算したら、擬交差点をリストアップする。ここで計算した QES と擬交差点のリストを用いて、field-dressed ポテンシャルエネルギー曲線 (fdPES) 上を1枚ずつ探索していくのがこのアルゴリズムの核心部分である。初期状態が存在する fdPES 上に探索起点を設定し、この fdPES 上を探索してイベントと遷移を記録していく。この fdPES 探索において非透熱的交差点が検出された場合には、この交差点によってつながった fdPES を探索すべき fdPES としてリストしておく。1枚の fdPES に対する探索が終了したら、探索候補 fdPES リストから次に探索する fdPES を取り出す。取り出した fdPES を記録したときの交差点を探索起点として、この fdPES 上の探索を実行し、イベントと遷移を記録していく。この fdPES の探索を繰り返し、探索すべき fdPES の候補がなくなった時点で有向グラフ表現の構築を終了する。この fdPES 探索のルーチンの概略フローチャートは、図 3.13(b) である。fdPES 上を右側方向 (R の正の方向) と左側方向 (R の負の方向) の二方向に探索する。この片側方向に関するルーチンの概略フローチャートは、図 3.14 である。QES 上の古典軌道計算を行いつつ、各種イベントが発生した場合には、フローチャートに書かれている処理を行う。擬交差点に到達した場合、擬交差点を透熱的に通過するときに擬交差ギャップを超えなければならないので、エネルギー保存のための運動量補正を行う。また、この擬交差点を境に透熱状態が切り替わるので、古典軌道計算用の QES も切り替える。交差点では非透熱条件の判定を行い、非透熱的だと判断した交差点を記録し、さらにその交差点から“乗り換える”ことができる fdPES を探索候補リストに入れる。このとき、リストに入れた fdPES の探索起点として、現在地の交差点も合わせて記録する。1枚の fdPES 上の探索は、転回イベントまたは解離イベントに到達して終了する。

数値実験

図 3.15 に、自動構築した LiF 分子モデルの非断熱化学動力学の有向グラフ表現の例を示す。この図では、外場がない状況での有向グラフ表現を異なる全エネルギーの値に関して計算したものを示す。系の全エネルギーは図の上部に付した。分岐イベントを表す頂点の近くにある数字は透熱通過の確率を表す。各有向辺に付された数字はその有向辺の遷移時間を表す。その他の数値的情報 (断熱時間発展に関する位相、非断熱遷移に伴う位相など) は表示していない。また、イオン結合性状態に関するものは赤色、共有結合性状態に関するものは青色で示している。(a) の全エネルギーはイオン結合性状態の解離エネルギーより低く、(b) ではイオン結合性状態の解離エネルギーより高い。この違いを反映して、(a) ではイオン結合性状態に右側転回イベント T2 が存在する一方、(b) ではこの転回点は存在しない代わりに解離イベント D3 と D4 が存在する。また、(b) のほうが原子核の運動エネルギーが大きく、原子核の速度も大きくなるので、各有向辺に付された遷移時間の値は (a) よりも (b) のほうが小さく、透熱通過確率は (a) より (b) のほうが大きい。

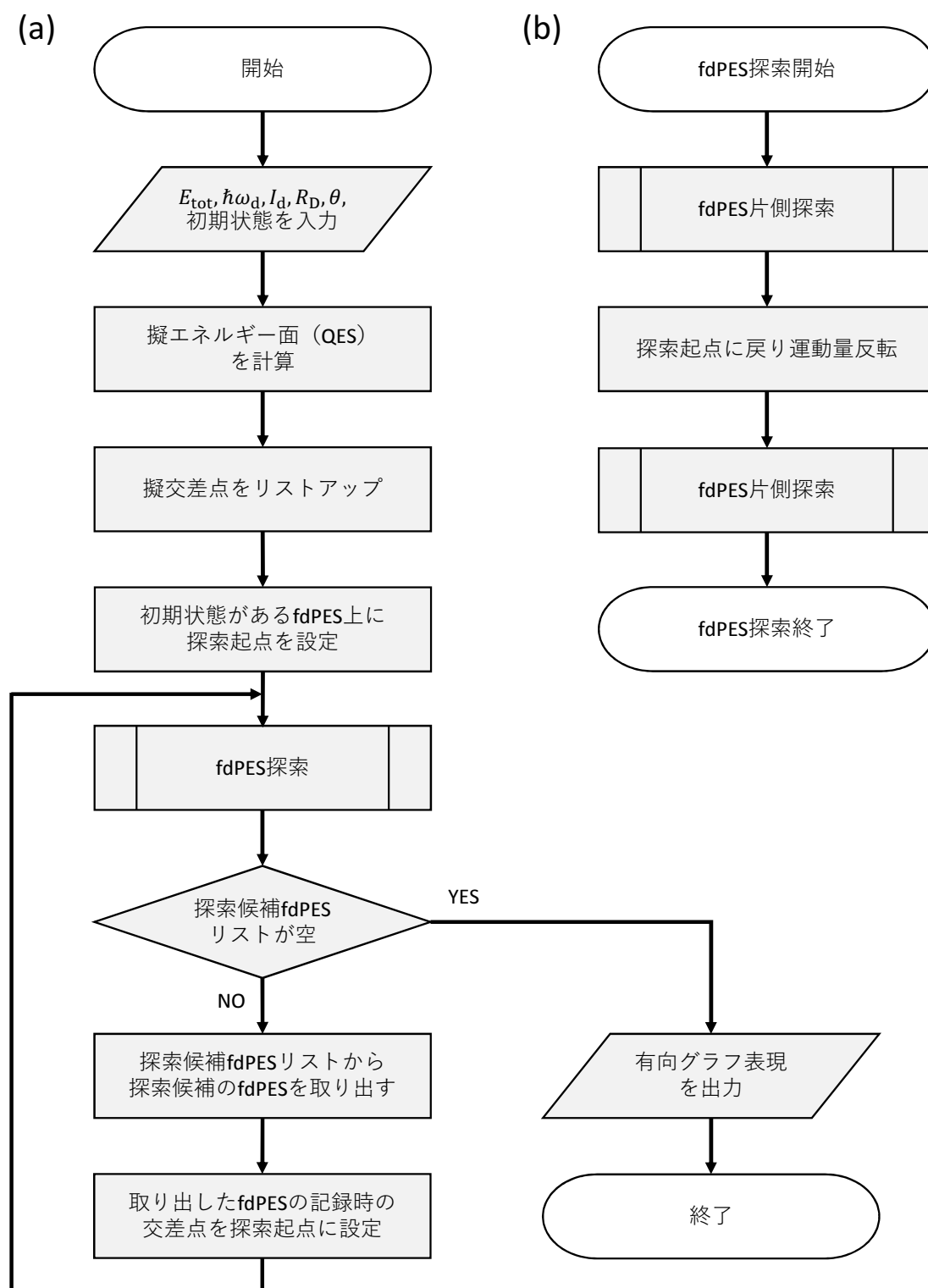


図 3.13 有向グラフ表現構築アルゴリズムの概略フローチャート：(a) メインプログラム (b) fdPES 探索ルーチン。

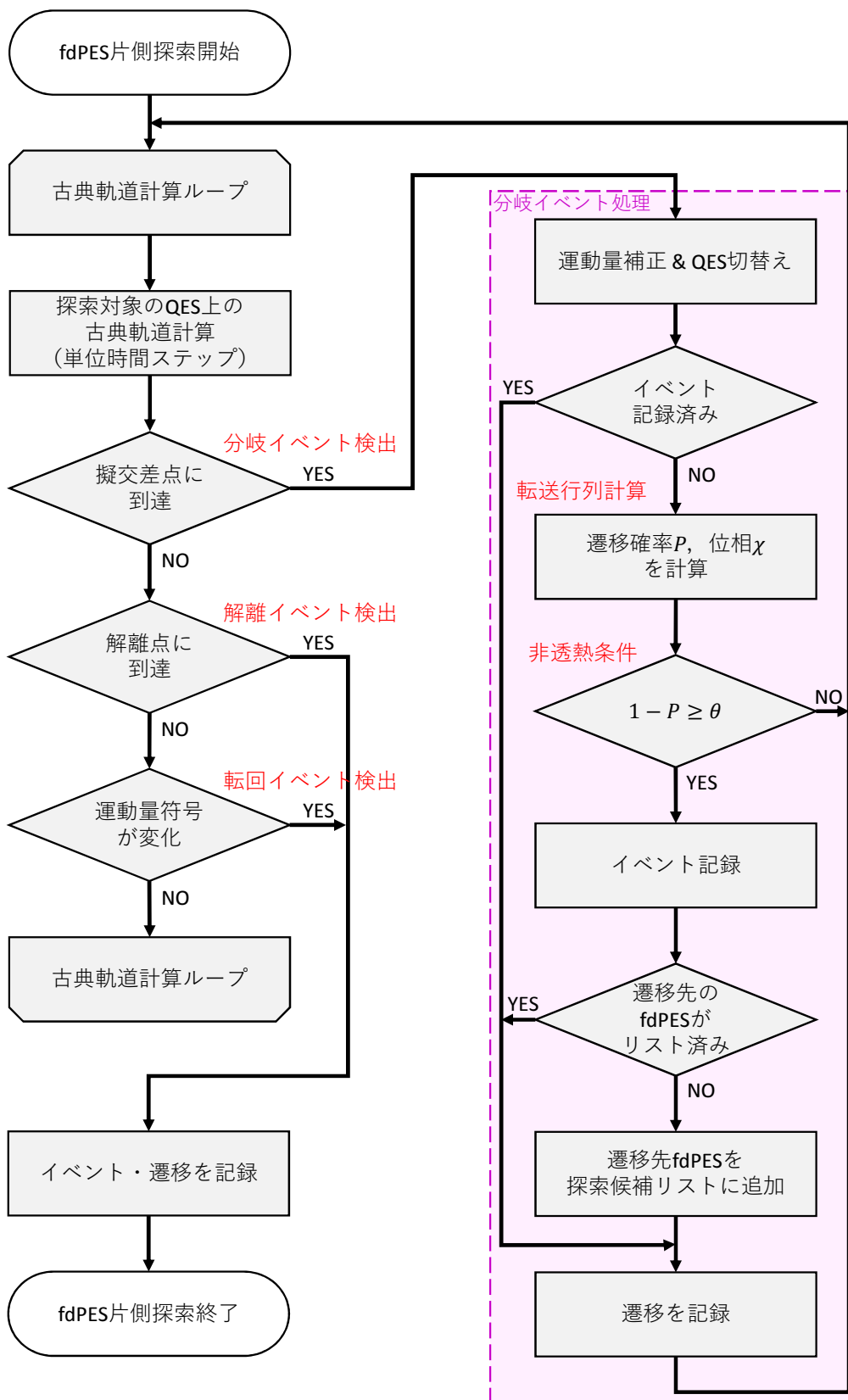


図 3.14 有向グラフ表現構築アルゴリズムの概略フローチャート：fdPES 片側探索ルーチン。

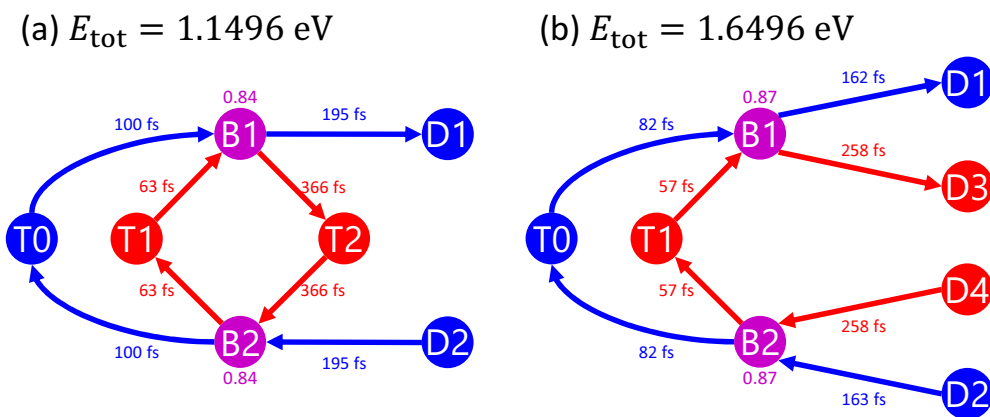


図 3.15 LiF 分子の非断熱化学動力学の有向グラフ表現構築例：外場がない場合．各図の上部に系の全エネルギーを付す．(a) の全エネルギーはイオン結合性状態の解離エネルギーより低く，(b) では高い．分岐イベントを表す頂点の近くにある数字は透熱通過の確率を表し，各有向辺に付された数字はその有向辺の遷移時間を表す．イオン結合性状態に関するものは赤色，共有結合性状態に関するものは青色で示している．

$$\hbar\omega_d = 5.0 \text{ eV}, I_d = 1.0 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2, E_{\text{tot}} = 1.1496 \text{ eV}$$

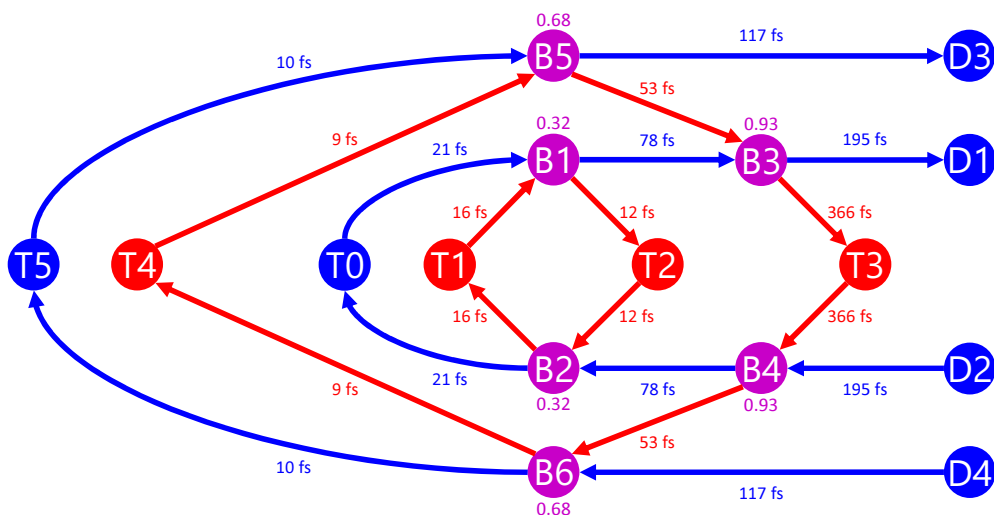


図 3.16 LiF 分子の非断熱化学動力学の有向グラフ表現構築例：CW レーザー場中．レーザーの振動数，強度，系の全エネルギーは図の上部に示したとおりである．分岐イベントを表す頂点の近くにある数字は透熱通過の確率を表し，各有向辺に付された数字はその有向辺の遷移時間を表す．イオン結合性状態に関するものは赤色，共有結合性状態に関するものは青色で示している．交差点の有効性判定条件（非透熱条件）における閾値 θ の値は 0.05 として計算した．

図 3.16 は、高強度 CW レーザー場中の非断熱化学動力学の有向グラフ表現の構築例である。レーザーの振動数と強度は図の左上に示したとおり、 $\hbar\omega_d = 5.0$ eV, $I_d = 1.0 \times 10^{13}$ W/cm² であり、系の全エネルギー E_{tot} は図 3.15(a) と同じ値である。また、交差点の有効性判定条件（非透熱条件）の閾値 θ は 0.05 とした。原理的には無限種類の分岐イベントが存在しうるが、上記の閾値において有効かつ到達可能な交差点での分岐イベントは、右向き通過左向き通過の別を除いて 3 種類しかないとわかる。高強度 CW レーザー場中の非断熱化学動力学の有向グラフ表現は、レーザーの振動数や強度に応じて多様なトポロジーをとる。この点に関しては 4.1 節において、LiF 分子系をモデルとして詳しく議論する。

3.5.2 転送方程式計算アルゴリズムと計算例

本項では転送方程式の数値計算手法を提案し、その数値実験の結果について述べる。この数値実験の結果によって、本研究で定式化した有向グラフ表現や転送方程式の現象記述に関する有効性と限界が明らかになる。

アルゴリズム

自己無撞着型の転送方程式 (3.39) は、形式的な解析に向く面がある一方、数値計算においては取り扱いづらい。そこで、自己無撞着型転送方程式の導出途上に現れた無限和による表式 (3.36) を、有限和で打ち切ったものを利用する^{*46}：

$$|\psi\rangle = \sum_{m=1}^M \hat{G}^m |\phi\rangle. \quad (3.95)$$

ここで M は有限な自然数とする。また、転送演算子としては Poincaré 簡約したものを利用すると効率が良い。この計算は線形なので、インパルス入力 $|i, 0\rangle$ ^{*47} を入力として計算し、最後に畳み込みによって任意の入力 $|\phi\rangle$ に関する結果を得ることができる。入力として $|i, 0\rangle$ を選ぶと、式 (3.95) は

$$0 \leq t \leq M \min_{k \in \text{path}} \tau_k \quad (3.96)$$

の時刻領域においては厳密となる。したがって、次数 M は計算したい時刻の上限と式 (3.96) から決められる。

式 (3.95) の計算は、有向グラフ表現上の確率振幅の「パケット転送」によって行う。入力が $|i, 0\rangle$ のとき、初期のパケットは時刻 0 にイベント i にあり、そのパケット内容の確率振幅は 1 である。これは有限和 (3.95) の第 0 項が記述する部分である。この初期パケットは、Poincaré 簡約された転送演算子 \hat{G} によって転送される。この転送の転送路は、3.4.2 項の図 3.10 に示したような「木」により可視化される。すなわち、この木の「根」から「葉」に向かってパケットが転送される。転送路上で分岐する度にパケットを分割し、パケットの内容としての確率振幅は根から葉への遷移振幅の掛け算によって計算する。また、パケットの葉への到着時刻は根から葉への遷移時間によって計算する。これによって、有限和 (3.95) の第 1 項が記述する部分を計算できる。同様にパケット転送を繰り返すことにより、逐次的に有限和の各項を計算できる。このとき、1 回分の転送を表す木を最初に 1 回だけ計算しておき再利用することで、転送計算の計算量を削減できる。さらに、パケット転送中に同時刻・同イベントに到着したパケットをマー

^{*46} 自己無撞着型転送方程式は散乱理論における Lippmann-Schwinger 方程式と形が同じであり、以下の有限和は Born 近似と形式的に同じものである。

^{*47} これは、イベント i に対するデルタ関数的な入力 $\phi_i(t) = \delta(t)$ である。

じすると計算量を抑えることができる*48.

パケット数が増えすぎた場合には、 m 回目の転送を終えたパケットで、その中身の振幅が

$$|\varphi_k^{(m)}| \leq \epsilon \max_{k' \in \text{packet}_m} |\varphi_{k'}^{(m)}| \quad (3.97)$$

なるパケットは $m + 1$ 回目以降の転送をしないことにすると、計算量を抑えて近似的に良い解が得られる。ここで、 packet_m は m 回転送を終えたパケット全体の集合に対する添字集合、 ϵ はコントロールパラメータで、 $\epsilon = 0$ のときには式 (3.95) の厳密計算に等しい。

数値実験

有向グラフ表現と転送方程式および上記アルゴリズムの有効性を検証するために、数値実験を行った。LiF 光解離反応における反応物ポピュレーション $P(t)$ の減衰の様子を、有向グラフ表現・転送方程式から計算した結果と、量子波束計算から計算した結果を比較した (図 3.17)。解離反応中に、振動数 $\hbar\omega_d = 5.0$ eV、強度 $I_d = 1.0 \times 10^{13}$ W/cm² の CW レーザーを照射する状況を想定し、初期波束は

$$\Psi_1(R, 0) = 0, \quad (3.98)$$

$$\Psi_2(R, 0) = \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{\frac{1}{4}} \exp\left[-\frac{\alpha}{2}(R - R_{\text{eq}})^2\right] \quad (3.99)$$

とした。ここで $\Psi_2(R, 0)$ は電子基底状態の振動基底波束を電子励起状態にそのまま移動させたものである*49。初期波束は相空間上で広がりを持つため、この初期波束の時間発展は複数の古典軌道ルール上の確率振幅移送として計算しなければならない (3.2.2 項参照)。すなわち、有向グラフ表現と転送方程式を用いて計算するためには、複数のエネルギーに対する有向グラフ表現を用いる必要がある。しかし、ここでは初期波束の中心を通るルールを“代表軌道”として考え、それに対応する一つの有向グラフ表現と転送方程式から反応物ポピュレーション減衰を計算した*50。この“代表軌道”である有向グラフ表現は前項の図 3.16 である。初期波束の中心は、共有結合性状態の内側転回イベント T0 に相当する。したがって、転送方程式の入力 $|\phi\rangle$ は T0 以外のイベントでは 0 であり、T0 では以下のように計算した。まず、初期波束を有向グラフ表現のルール上のコヒーレント状態によって展開する。このときの展開係数は

$$A(p, q) = \mathcal{A} \exp\left[-\frac{\alpha}{4}(q - R_{\text{eq}})^2 - \frac{p^2}{4\alpha\hbar^2} + \frac{i}{\hbar} \frac{p(q - R_{\text{eq}})}{2}\right] \quad (3.100)$$

によって計算できる。ここで、 (p, q) はルール上のコヒーレント状態の運動量と位置である。また、 \mathcal{A} は適当な規格因子であり、後述の入力 $\phi(t)$ の時間積分が 1 になるように定める。展開された確率振幅のパケットのうち、時刻 t にイベント T0—波束中心 $(p_0, q_0) = (0, R_{\text{eq}})$ —にくるものは時刻 0 に (p_{-t}, q_{-t}) にあったパケットなので、イベント T0 に関する入力振幅は

$$\phi(t) = A(p_{-t}, q_{-t}) e^{\frac{i}{\hbar} S_t(p_{-t}, q_{-t}) + \arg[C_t(p_{-t}, q_{-t})]} \quad (3.101)$$

である。ここで、有向グラフ表現を一つしか用いない場合は、断熱時間発展の遷移振幅因子 C_t に関しては位相のみを考慮する。また、未解離の LiF 分子のポピュレーション $P(t)$ は、初期値 $P(0) \equiv 1$ から、

*48 1次元ランダムウォークのように Pascal の三角形の時間発展構造をもつような場合、パケットマージなしでは m 回目の全パケット転送にかかる計算量は $O(2^m)$ であるが、パケットマージありでは $O(m)$ である。マージに別の計算コストがかかるが、指数関数的に大きくなることはない。

*49 解析の簡便のため、電子基底状態から励起光で励起させるという設定は用いなかった。

*50 ルールを一つしか用いないため、断熱時間発展の遷移振幅因子 C_t に関しては位相のみを考慮し、絶対値は 1 とした。

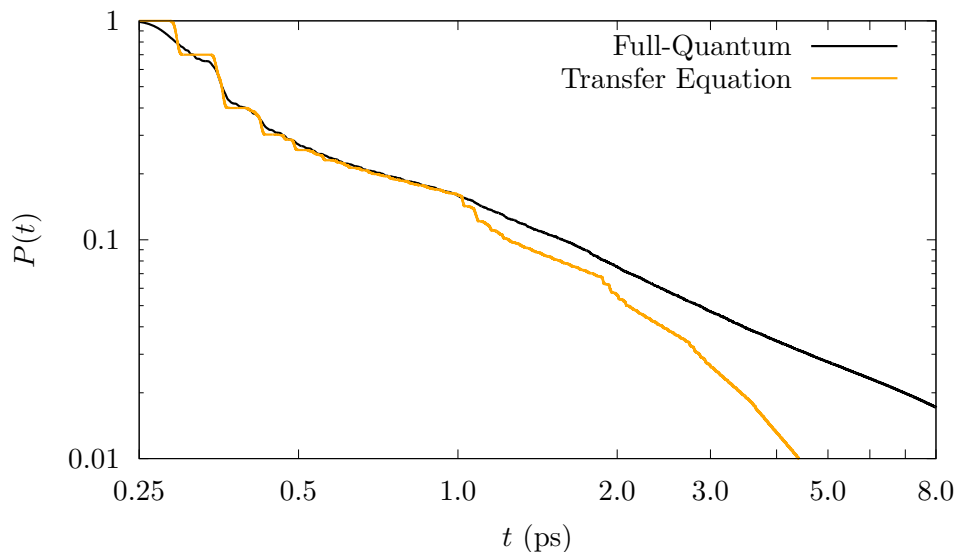


図 3.17 LiF 光解離反応における反応物ポピュレーション $P(t)$ の減衰の様子を有向グラフ表現・転送方程式から計算した結果（橙線）と、その量子波束計算による結果（黒線）との比較。両軸とも対数でプロットしてある。解離反応中に、振動数 $\hbar\omega_d = 5.0$ eV、強度 $I_d = 1.0 \times 10^{13}$ W/cm² の CW レーザーを照射する状況を想定した。初期波束は、電子基底状態の振動基底波束を電子励起状態にそのまま移動させたものである。初期波束の中心を通る古典軌道を“代表軌道”として、これに対応する一つの有向グラフ表現のみを用いて計算した。パケット打ち切り閾値 ϵ （式 (3.97) 参照）は 10^{-5} とした。その他の計算の詳細は本文参照。

解離イベント D1, D3 を経験したポピュレーションの時間積分を引いたものとして計算した：

$$P(t) = 1 - \sum_{\Lambda=D1, D3} \int_0^t |\psi_{\Lambda}(t')|^2 dt'. \quad (3.102)$$

図 3.17 に示すとおり、転送方程式による計算結果は 1.0 ps 程度まで量子波束計算の結果を再現している。数百 fs の初期において、転送方程式の結果は角ばっているのに対し、量子波束計算の結果は滑らかである。量子波束計算の結果が滑らかである理由は、解離に至るまでに波束が広がり、これが解離過程の時間方向の広がりをもたらすためである。この波束の広がり、波束の中に異なる移動速度の成分が混在することによる。すなわち、移動速度が異なる古典軌道のルール上を移送される確率振幅の集団として波束が表現されることによる。今回は一つの有向グラフ表現のみを用いているので、この波束が広がる効果は無視している。したがって、転送方程式による計算結果では波束の広がりが十分でなく、解離が瞬間的に起こることでポピュレーション減衰に角が現れる。一方で、0.5 ps から 1.0 ps までの間では、転送方程式による計算結果も滑らかである。これは、この時間帯では波束分岐が十分に進んでおり、有向グラフ表現によるモデル化においても解離が連続的になるためである。1.0 ps あたりでは、転送方程式による計算結果に折れ曲がりが見られる。対応する有向グラフ表現を確認すると、1.0 ps というタイミングは解離イベント D3 からの解離が始まるタイミングと一致している。この 1.0 ps を過ぎると、転送方程式による計算結果と量子波束計算の結果との乖離が大きくなる。とくに、転送方程式による計算結果は急激な指数関数的減衰を示す。

以上で述べた転送方程式の数値解の挙動については、4.2 節でより詳細に議論する。とくに、4.2 節では、転送方程式による計算結果と量子波束計算の結果が一致する 1.0 ps までの時間領域では、ポピュレーション減衰は指数-1/2 の冪減衰であることを、このモデルを用いて論証する。

転送方程式による計算結果と量子波束計算の結果との乖離の原因の一つは、代表軌道としての一つの有向グラフ表現のみですべての挙動を記述しようとした点にある。複数の有向グラフ表現を用いた計算は、本研究の今後の課題である。

3.5.3 古典速度方程式に関する数値実験

本節の最後に、3.4.5 項で導出した古典速度方程式に関する数値検証の結果を示す。なお、半古典速度方程式は無次元系のため数値計算が難しいので、半古典速度方程式に関する数値検証の結果は本論文では示さない。

図 3.18 は、古典転送方程式の数値解と、それに対応する古典速度方程式の解析解を比較した図である。ここでは、3.5.1 項の図 3.15(a) と図 3.16 で示した LiF 分子の非断熱動力学の有向グラフ表現に対応する古典転送方程式と古典速度方程式の計算結果を示す。古典転送方程式の数値計算法は、3.5.2 項で示した確率振幅に関する半古典転送方程式の数値計算法において、遷移振幅 α_k を遷移確率 p_k に、確率振幅 ψ をポピュレーション P に置き換えたものを用いた。古典転送方程式および古典速度方程式の計算において、古典転送演算子は外側転回イベントで Poincaré 簡約したものを用い、初期イベントも外側転回イベントの一つを用い、入力インパルス入力を仮定した。図に示しているのは、光解離反応における未解離の LiF 分子のポピュレーション減衰である。図 3.18(a1) と (a2) は、駆動場がない状況における LiF 分子の非断熱化学動力学の有向グラフ表現（図 3.15(a)）に対応する古典動力学に関する結果である。古典転送方程式の数値解（橙線）は階段状であるが、細かい階段状の変動を無視すれば全体では単一の指数関数減衰のように見える。古典速度方程式の解析解（緑線）はこの単一指数減衰の様子を捉えている。図 3.18(b1) と (b2) は、高強度 CW レーザー場中の LiF 分子の非断熱化学動力学の有向グラフ表現（図 3.16）に対応する古典動力学に関する結果である。初期イベントは外側転回イベント T2 とした。古典転送方程式の数値解（橙線）が示す階段の勾配は、片対数プロットを見ると 0.5 ps 前後で切り替わっているように見え、これは 2 つの指数関数で速度過程が記述できることを意味する。この場合も、古典速度方程式の解析解（緑線）はこの 2 つの指数減衰の様子を捉えている。

以上の計算では、転送演算子として外側転回イベントで Poincaré 簡約したものを用いたため、計算される古典速度定数の個数と外側転回イベントの個数は一致する。これは、転送演算子の行列の次数と古典速度定数行列の次数が一致するからである。つまり、古典速度定数の個数は用いる転送演算子に依存する。例えば、内側転回イベントで Poincaré 簡約したものを用いると、図 3.18(a) では 2 個、(b) では 4 個の速度定数が得られる。また、内側転回イベントで Poincaré 簡約した転送演算子より得られる速度定数には負のものが存在する。すなわち、転送演算子の簡約の仕方によって速度定数行列の次数が変わり、さらに速度定数行列の正定性は保証されない。これはこの理論が抱える大きな問題であり、この問題の解決は今後の課題である。

本項で示した古典速度方程式の結果は、量子干渉効果を無視しているため、波束計算と直接の比較はできない。とくに古典動力学においてはポピュレーションは指数減衰を示すが、量子干渉効果を考慮すると必ずしも有限個の指数関数の和で速度過程は記述できない。これは 3.4.6 項で導出した半古典速度方程式が示唆することであり、本論文の 4.2 節でより詳細に検討する事項である。

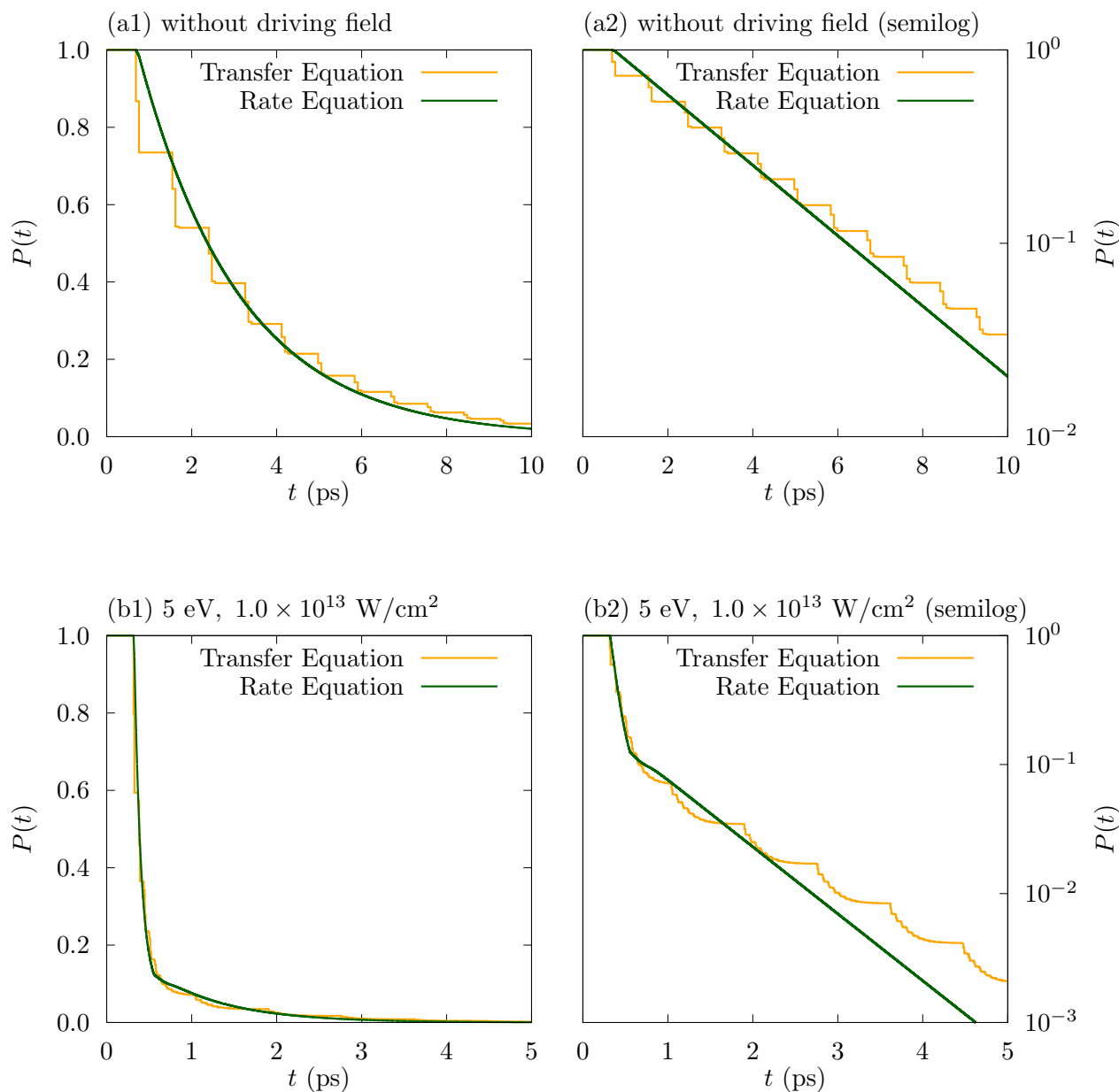


図 3.18 古典速度方程式の数値検証結果. (a) 駆動場がない状況における LiF 分子の非断熱化学動力学の有向グラフ表現 (図 3.15(a)) に対応する古典転送方程式の数値計算結果 (橙線) と古典速度方程式の解析解 (緑線). 初期イベントは外側転回イベント T2 でのインパルス入力とし, 転送演算子は外側転回点で Poincaré 簡約したものを用いた. 左の (a1) は通常のプロット, 右の (a2) はポピュレーション $P(t)$ を対数プロットしてある. (b) 高強度 CW レーザー場中の LiF 分子の非断熱化学動力学の有向グラフ表現 (図 3.16) に対応する古典速度方程式の数値計算結果 (橙線) と古典速度方程式の解析解 (緑線). 初期イベントは外側転回イベント T2 でのインパルス入力とし, 転送演算子は外側転回点で Poincaré 簡約したものを用いた. 左の (b1) は通常のプロット, 右の (b2) はポピュレーション $P(t)$ を対数プロットしてある.

3.6 まとめと議論

本章では、《時間発展構造》と《状態空間構造》という、動的現象を記述する二つの状態遷移構造概念について整理し、非断熱化学動力学においてこれらを可視化するダイアグラムを導入し、数理的に記述する理論を構築した。特に、状態空間構造を記述する「有向グラフ表現 (DGR: Directed Graph Representation)」を導入し、有向グラフ表現の情報から時間発展構造を計算する「転送方程式」を導出した。さらに、転送方程式の理論解析により、「半古典量子化条件」や「速度方程式」を導出した。

3.4.4 項では、転送方程式の定常状態極限から、Child の半古典量子化条件⁵²⁾ や Fujii の非断熱跡公式⁵⁹⁾ と同型のもので導出されることを示した。また、3.5.1 項と 3.5.2 項で行った数値検証により、一つの有向グラフ表現によるモデルは量子波束計算の結果を部分的に再現することがわかった。このモデルで再現できない部分は複数の有向グラフ表現による記述が必要な部分—例えば、波束の広がり・崩壊など—であると筆者は考えており、この複数の有向グラフ表現によるモデルの数値計算は今後の課題である。さらに、3.5.3 項で行った数値検証により、古典転送方程式の時間粗視化によって導出される古典速度方程式の妥当性を部分的に示した。しかし同時に、本理論で導出した速度定数行列が必ずしも正定値でないことも判明し、この問題の解決は今後の課題として残った。3.4.6 項で導出した半古典速度方程式は無次元線形常微分方程式であり解析が困難であるため、これについては本論文では数値的に検証しなかった。この半古典速度方程式の理論的・数値的解析も今後の課題である。

以上のように、本章で構築・検証した理論には残された課題もあるが、先行研究^{51,52,59)} ではなされなかった半古典論的かつ実時間領域での非断熱化学動力学の記述に成功している部分もある。次章では、本章で提示した理論を用い、その記述が妥当な範囲内において、具体的な非断熱化学動力学系を解析した結果について述べる。

第 4 章

LiF 分子光解離反応の構造

この章では、前章で構築した非断熱化学動力学の構造を可視化・記述する理論を、LiF 分子光解離反応^{*1}



という具体的現象の解析に応用し、非断熱化学動力学の構造的観点からの理解の実践例を示す。4.1 節では、高強度 CW レーザー場中の LiF 分子光解離反応の状態空間構造が、レーザーの強度や振動数に対してどのように変わるのが有向グラフ表現を用いて可視化する。4.2 節では、2.4 節において問題提起した LiF 光解離反応の速度過程における幕的挙動に関して、時間発展構造の観点から定量的に解析する。4.3 節では、やや趣向を変えて、LiF 分子光解離反応の構造の分光観測可能性に関して議論する。

4.1 高強度 CW レーザー場中の LiF 分子光解離反応の状態空間構造

本節では、高強度 CW レーザー場中の LiF 分子光解離反応の状態空間構造が、レーザーの強度や振動数を変えることでどのように変化するかを、前章で導入した有向グラフ表現を用いて可視化し、考察する。とくに、状態空間構造の複雑性は、同一ポテンシャルエネルギー曲線上に複数の非透熱的交差点が同時に存在することにより生じることを示す。

4.1.1 状態空間構造のレーザー強度依存性

本項では、高強度 CW レーザー場中の LiF 分子光解離反応の状態空間構造を表す有向グラフ表現が、レーザーの強度 I_d に対してどのように変わるかを示す。

レーザー振動数を $\hbar\omega_d = 5.0$ eV とした場合を例に示す。この場合の field-dressed 透熱ポテンシャルエネルギー曲線 $V_{jj}(R) + n\hbar\omega_d$ の様子を図 4.1 に示す。紫色の「 \otimes 」は field-dressed 透熱ポテンシャルエネルギー曲線の交差点を指し、C で始まるラベルは以下の本文中で各交差点を指し示すのに用いる。field-dressed 透熱ポテンシャルエネルギー曲線はレーザー強度に依存しない。しかし、その相互作用項はレーザー強度に依存するため、図示された各交差点における遷移確率は異なる。この field-dressed 透熱ポテンシャルエネルギーを対角化して得られる擬エネルギー曲線を図 4.2 に示す。擬エネルギー曲線は、field-dressed 透熱ポテンシャルエネルギー曲線の相互作用項の情報を含んでいるので、レーザー強度に依存する。図 4.2 は、図 4.1 の各交差点に対応する擬エネルギー曲線の擬交差点近傍の様子を拡大して示し

^{*1}光解離反応は「光による励起」と「励起分子の解離」の二段階に分解できるが、ここでは後者の解離の過程のみに着目する。

たものである。図 4.2 の左列は交差点 C1, C3, C5 に対応し、右列は C2, C4, C6 に対応している。レーザー強度によって、各擬交差のギャップの大きさが大きく変化している。一般に、擬交差のギャップが開いているほど非透熱的であり、閉じているほど透熱的である。したがって、レーザー強度を変えると、各交差点の「非透熱性」が変化することがわかる。さらに、一つのポテンシャルエネルギー曲線上に交差点が二つあることから、3.5.1 項で説明した「到達可能性」もレーザー強度によって変わる。そのため、状態空間構造を表す有向グラフ表現のトポロジーも、レーザー強度によって変わる。この様子を図 4.3 に示す。図の下から上へ向かってレーザー強度が大きくなるように並べた。ここで、 $E_{\text{tot}} = 1.1496$ eV、非透熱条件判定閾値は $\theta = 0.05$ とし、3.5.1 項で提示した有向グラフ表現構築アルゴリズムを用いて有向グラフ表現を構築した。この図において、各有向グラフ表現におけるイベントのラベルは共通のものを用い、異なる有向グラフ表現で同じラベルのイベントは実体も同じものを指す。また、図 4.1 の各交差点と、図 4.3 の各分岐イベントは以下のように対応する：C1 \leftrightarrow (B1, B2), C2 \leftrightarrow (B3, B4), C3 \leftrightarrow (B5, B6), C4 \leftrightarrow (B7, B8), C5 \leftrightarrow (B9, B10), C6 \leftrightarrow 対応なし。

図 4.3 に見られる、有向グラフ表現のトポロジーのレーザー強度依存性に関して詳しく考察する。

図中で最も低強度の $I_d = 1.0 \times 10^{11}$ W/cm² の場合の有向グラフ表現は、場のないときの有向グラフ表現 (3.5.1 項の図 3.15(a)) と、遷移時間と遷移振幅も含めてほとんど同じものである。すなわち、この強度では外場は LiF 分子のダイナミクスにほとんど影響を与えない。実際、図 4.2 の対応する擬エネルギー曲線 (太線) と場のないときの断熱ポテンシャルエネルギー曲線 (細線) は一致している。

レーザー強度が $I_d = 1.0 \times 10^{12}$ W/cm² の場合では、分岐イベントは 4 つある。新たに出現した分岐イベント B1, B2 は、交差点 C1 と対応する。交差点 C1 に対応する擬交差のギャップが開いていることから分かるように、分岐イベント B1, B2 の出現は交差点 C1 の非透熱性の増大によるものである。

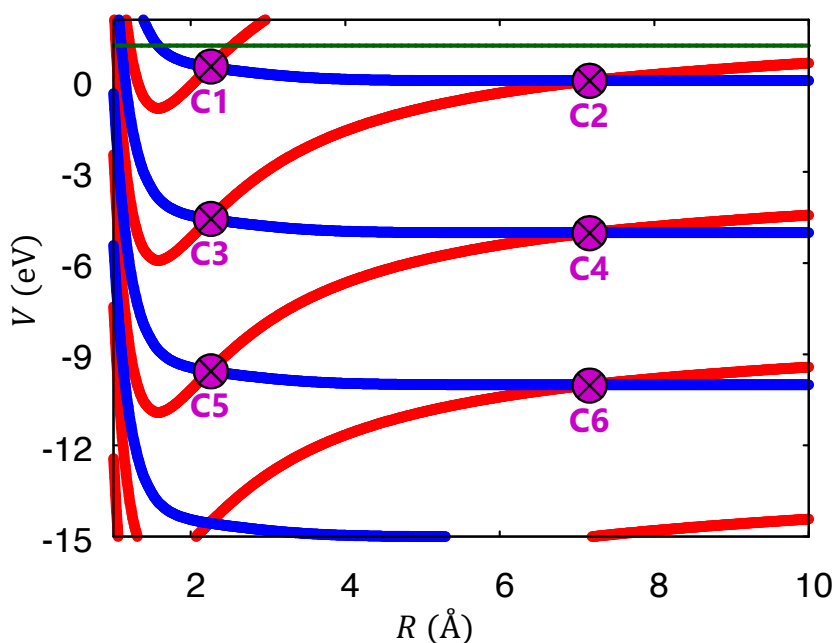


図 4.1 高強度 CW レーザー場中の LiF 分子の field-dressed 透熱ポテンシャルエネルギー曲線。 $\hbar\omega_d = 5.0$ eV の場合。緑線は図 4.3 の有向グラフ表現に対応する系の全エネルギー E_{tot} を表す。紫色の「 \otimes 」は field-dressed 透熱ポテンシャルエネルギー曲線の交差点を指し、C で始まるラベルは本文中で用いる交差点名称である。この field-dressed 透熱ポテンシャルエネルギー行列を対角化すると、図 4.2 に示す擬エネルギー曲線が得られる。

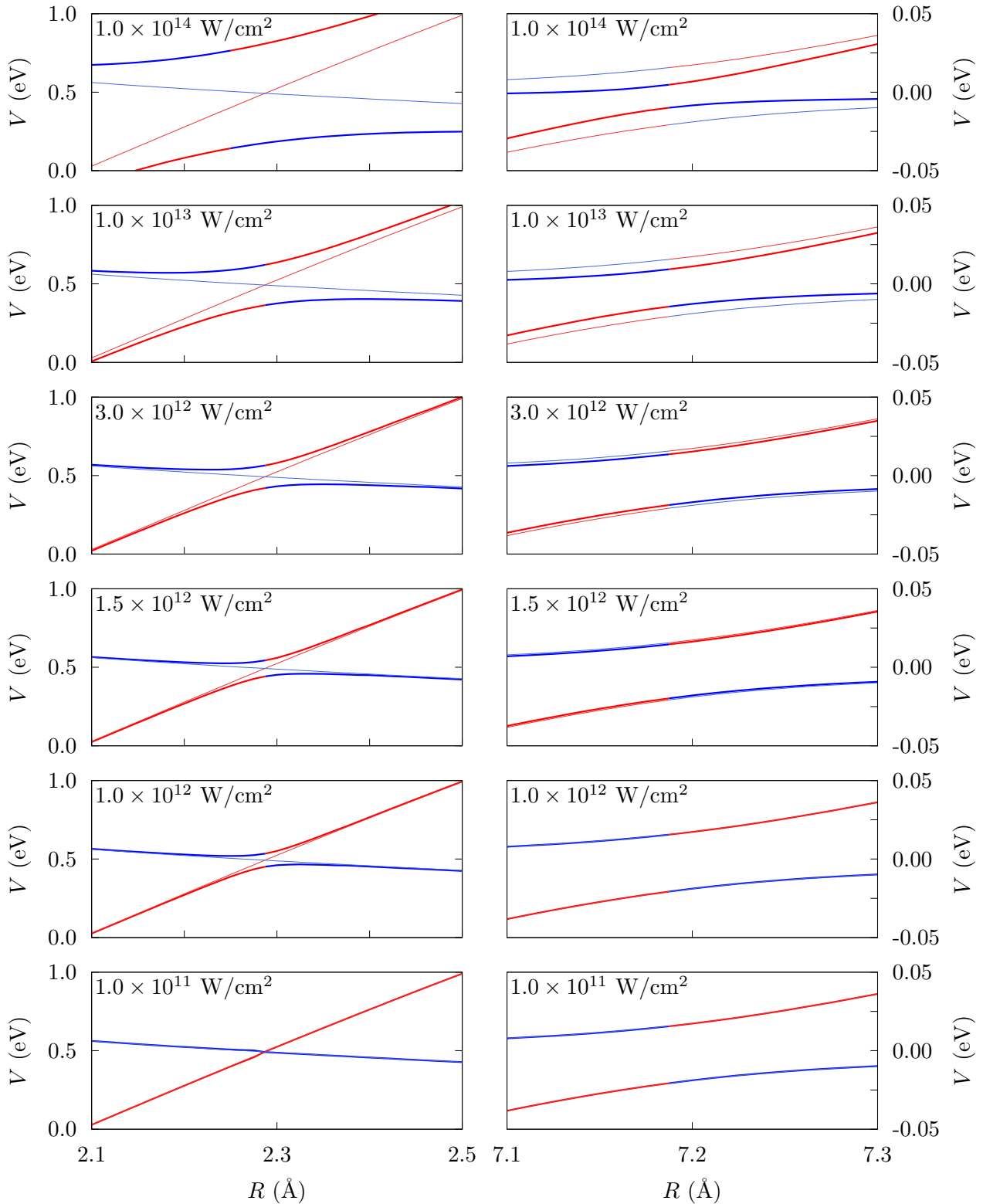


図 4.2 擬エネルギー曲線のレーザー強度依存性. $\hbar\omega_d = 5.0$ eV の場合. 擬交差点の近傍を拡大している. 太線は擬エネルギー曲線を表し, 細線は field-dressed 断熱ポテンシャルエネルギー曲線を表す. 赤色はイオン結合性, 青色は共有結合性を表し, 擬交差点を境にイオン結合性と共有結合性が切り替わるとして色分けしてある. 強度の並びは図 4.3 と同じである. 左列は, 図 4.1 における交差点 C1, C3, C5 に対応する擬交差点近傍の様子であり, 右列は, 交差点 C2, C4, C6 に対応する擬交差点近傍の様子である. なお, C1, C3, C5 と C2, C4, C6 はそれぞれ同じ擬交差構造をもつ (Floquet の定理). また, 左列最上段の field-dressed 断熱ポテンシャルエネルギー曲線の交差点と擬エネルギー曲線の擬交差点がずれているのは, 2.3.2 項で述べたように, 高強度レーザー場中では van Vleck 摂動補正項 Δ_n によって共鳴条件がずれることに対応している.

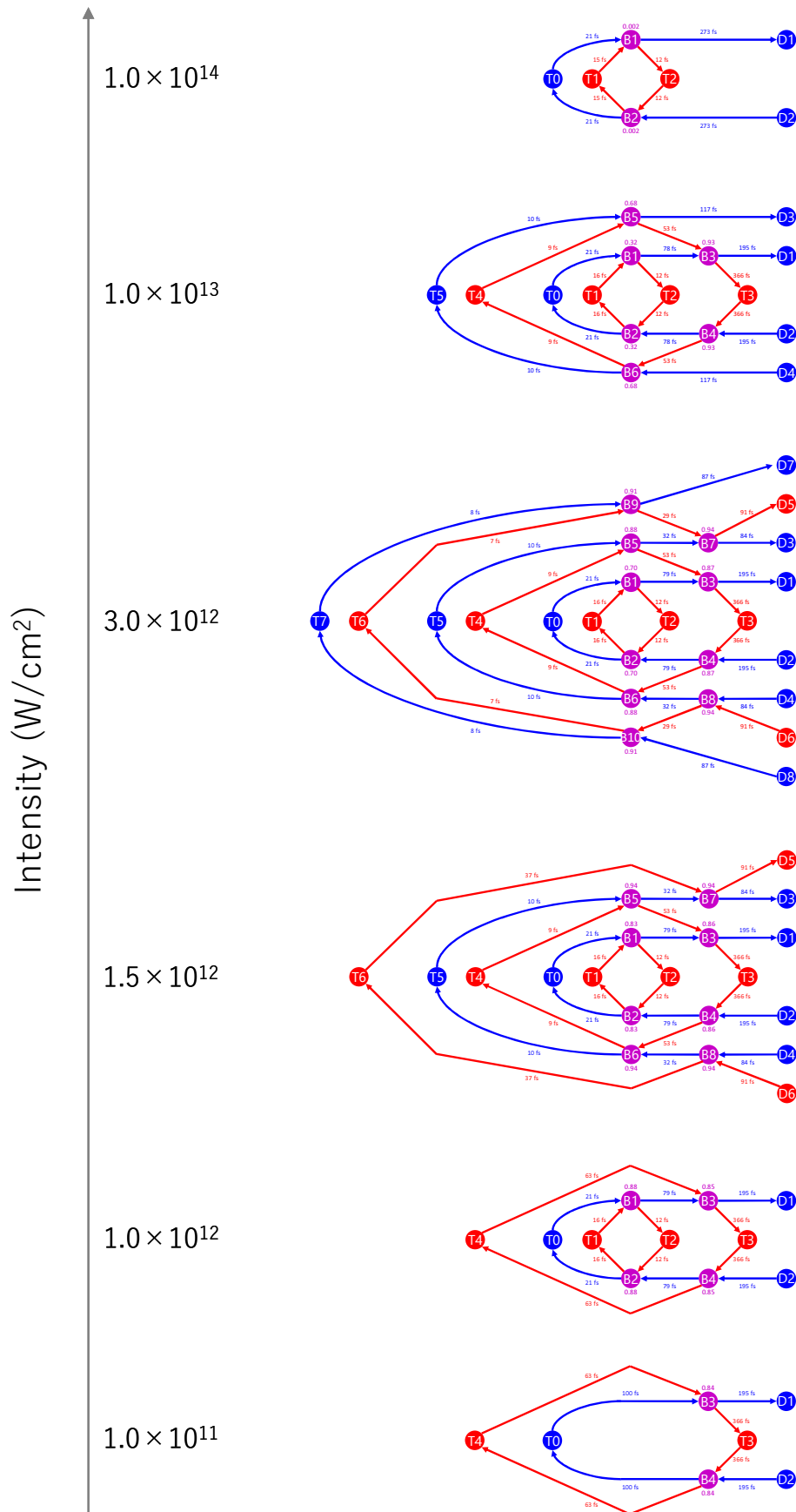


図 4.3 有向グラフ表現のレーザー強度依存性. $\hbar\omega_d = 5.0$ eV の場合. 全エネルギーは $E_{\text{tot}} = 1.1496$ eV, 非透熱条件判定閾値は $\theta = 0.05$ とした. この比較図においては, イベントのラベルは共通のものを用い, 異なる有向グラフ表現で同じラベルのイベントは実体も同じものを指す.

レーザー強度を $I_d = 1.5 \times 10^{12} \text{ W/cm}^2$ とすると、分岐イベントの数が8個になり、複雑なネットワーク構造が現れる。新たに出てきた分岐イベント B5, B6 に対応する交差点は C3 である。交差点 C3 は、分岐イベント B1, B2 に対応する交差点 C1 よりもエネルギーが $\hbar\omega_d (= 5.0 \text{ eV})$ だけ低い。3.5.1 項でも述べたように、一般にエネルギーが低い擬交差点ほど透熱的であるが、レーザー強度が $I_d = 1.5 \times 10^{12} \text{ W/cm}^2$ 以上になると、交差点 C3 も十分非透熱的になることで分岐イベント B5, B6 が出現する。もう一对の新たに現れた分岐イベント B7, B8 は、交差点 C4 と対応する。交差点 C4 では、レーザーによって非透熱性は増していない。そうであるのに、このレーザー強度で分岐イベント B7, B8 が出現するのは、交差点 C3 の「非透熱性」の獲得により、交差点 C4 が「到達可能性」を獲得したためである。さらに、分岐イベント B7, B8 の出現に伴い、イオン結合性状態のまま分子が解離するイベント D5, D6 が現れる。

レーザー強度が $I_d = 3.0 \times 10^{12} \text{ W/cm}^2$ の場合では、交差点 C5 の非透熱性の獲得により、新たな分岐イベント B9, B10 が出現する。一方、このレーザー強度では C2, C4, C6 に対応する擬交差のギャップがやや閉じており、透熱性が強まっている。したがって、交差点 C6 は到達可能ではあるが、透熱的であるので、対応する分岐イベントは新たに現れない。

ここまででは、レーザー強度が高くなるにつれて、有向グラフ表現のトポロジーは複雑になる一方であった。しかし、レーザー強度 $I_d = 1.0 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$ の場合の有向グラフ表現のトポロジーは、レーザー強度 $I_d = 3.0 \times 10^{12} \text{ W/cm}^2$ の場合のものより単純になっている。これは、交差点 C4 に対応する擬交差のギャップがレーザーの影響で閉じてきており、交差点 C4 と対応する分岐イベント B7, B8 が消失し、これに伴い交差点 C5 が到達可能性を喪失することで対応する分岐イベント B9, B10 も消失するからである。

さらにレーザー強度を上げて $I_d = 1.0 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$ までになると、交差点 C2 に対応する擬交差のギャップが狭くなることで交差点 C2 も透熱的となり、分岐イベント B3, B4 が消失する。この交差点 C2 と分岐イベント B3, B4 は、外場がないときの LiF 分子が元々持っていた交差点と分岐イベントである。このように、レーザー強度を十分大きくすると分子系が元々持っていた交差点・分岐イベントを消し去ることができる。また、交差点 C2 とは対照的に、交差点 C1 のギャップはレーザー強度を十分強くすると大きく開く。したがって、 $I_d = 1.0 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$ の場合の交差点 C1 は非透熱的というよりはむしろ断熱的になっており、対応する分岐イベント B1, B2 の透熱通過確率 (= 非断熱遷移確率) は 0.002 という非常に小さい値になっている*2。すなわち、高強度 CW レーザーを照射することで、本来解離性の励起状態の LiF 分子の解離を有意に抑制することができる²⁰⁾。

4.1.2 状態空間構造のレーザー振動数依存性

本項では、高強度 CW レーザー場中の LiF 分子光解離過程の状態空間構造を表す有向グラフ表現が、レーザー振動数 $\hbar\omega_d$ に対してどのように変わるかを示す。

前項ではレーザー振動数 $\hbar\omega_d = 5.0 \text{ eV}$ の場合を例に取り上げて、有向グラフ表現のレーザー強度 I_d 依存性について詳しく調べた。レーザー振動数 $\hbar\omega_d = 5.0 \text{ eV}$ は紫外領域に相当する。対して、赤外領域のレーザーを用いた場合に有向グラフ表現がどうなるかを示した一例が、図 4.4 である。ここで、レーザー振動数は $\hbar\omega_d = 0.5 \text{ eV}$ とし、レーザー強度は $I_d = 1.0 \times 10^{12} \text{ W/cm}^2$ とした。また、系の全エネルギー E_{tot} と非透熱条件閾値 θ は前項の図 4.3 と同じにした。有向グラフ表現構築アルゴリズムで自動構築し

*2 「非断熱遷移確率が非常に小さいのならば、もはや分岐イベントとして扱わなくてもよいのでは？」と思われるかもしれないが、長時間挙動を考えると、いずれすべてのポピュレーションはこの分岐点から共有結合性の解離経路に向かうので、分岐イベントとして扱うのが妥当である。

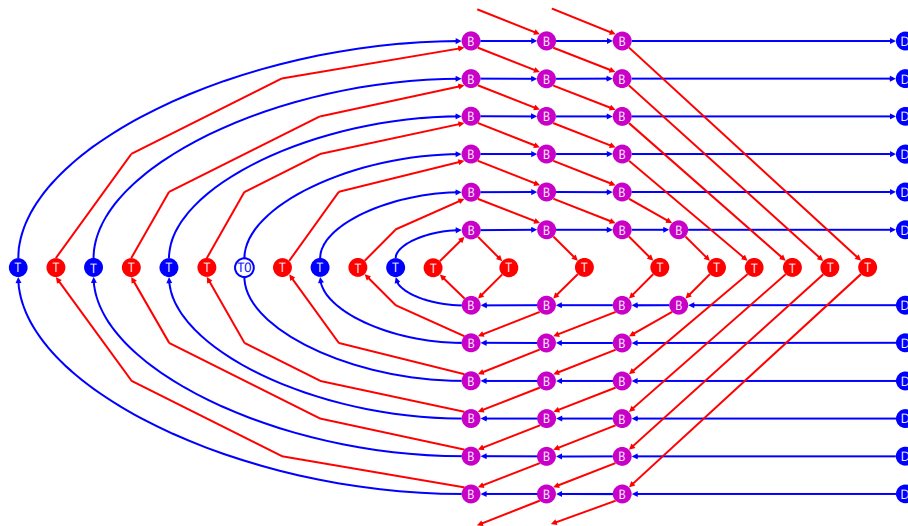


図 4.4 赤外領域のレーザー場に対する有向グラフ表現. $\hbar\omega_d = 0.5 \text{ eV}$, $I_d = 1.0 \times 10^{12} \text{ W/cm}^2$ の場合. 非常に複雑であるので, 遷移確率と遷移時間, およびイベントのラベル付けは省略し, イベントには種別のみ表記した. また, この有向グラフ表現では外周のサイクルの多くの描画を省略した. 非透熱条件の閾値を $\theta = 0.05$ に設定した場合, 少なくとも 550 以上のイベント, イオン結合性・共有結合性合わせて 100 以上の Floquet 状態が関与する. (余りにも多くのイベントが列挙されるため, イベント列挙を途中で打ち切った. したがって, 正確なイベント数は不明.) また, 分岐イベント左列, 中央列, 右列と対応する擬交差点の位置はそれぞれ

たところ, 非常に多数のイベントが列挙されたため, 描画は一部のイベントに留め, 遷移振幅, 遷移時間, イベントラベルは表示せず, イベント種別のみを表示した. このとき列挙されたイベント数は 550 以上であり, 関与する擬エネルギー曲線の数はいオン結合性・共有結合性合わせて 100 以上である. 列挙数上限に達して列挙を中断したため, 実際にはより多くのイベント, Floquet 状態が列挙されるはずである.

図 4.5 は, レーザー振動数 $\hbar\omega_d = 5.0 \text{ eV}$ の場合の透熱 field-dressed ポテンシャルエネルギー曲線の様子を描いたものである. field-dressed ポテンシャルエネルギー曲線は外場の光子エネルギー分の間隔を空けて並ぶ. したがって, レーザーが低振動数であればあるほど, field-dressed ポテンシャルエネルギー曲線が密に並ぶ. そのため, 交差点が R 方向 (左右方向) に多く生じることになる. 上部の $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ は, その下に伸びる垂直線上の交差点のグループを指し示すラベルである. 対応する有向グラフ表現 (図 4.4) の分岐イベントの縦の並びとそれぞれ対応する. いま考えている状況では, α, β, γ が主要な交差点のグループであり, δ は緑線のすぐ下の交差点のみが非透熱的である. このように, 非透熱性の強い主要な交差点のグループが複数存在する場合, それらの“乗換駅”を駆使することで, 核波束はかなりエネルギーの低い field-dressed ポテンシャルエネルギー曲線にまで“潜”ることができる. これによって対応する有向グラフ表現は非常にイベント数の多い複雑なものになる. 一方, 前項の $\hbar\omega_d = 5.0 \text{ eV}$ の場合のように, 非透熱性の強い交差点が一つで, それ以外の交差点の非透熱性が弱いような場合には, このような核波束の“潜行”は起こらず, 有向グラフ表現はそこまで複雑にならない.

レーザー振動数を変えることで, 交差点の位置や数を変えることができる. 交差点の透熱性は, 2.3.2 項の式 (2.68) によると, その交差点における場のないときの相互作用項 V_{12} と場と電子状態の相互作用を表す $J_n[z]$ なる項で決まる. 後者の項は 1 を超えないので, V_{12} の値が小さいところではそもそも交差点の非透熱性が強くなりようがない. したがって, V_{12} が比較的大きな値を持つ領域で交差点を作れる振動数と, $J_n[z]$ が有意な値をもちうる強度をもつレーザーを用いることで, 非透熱性の強い交差点を作り

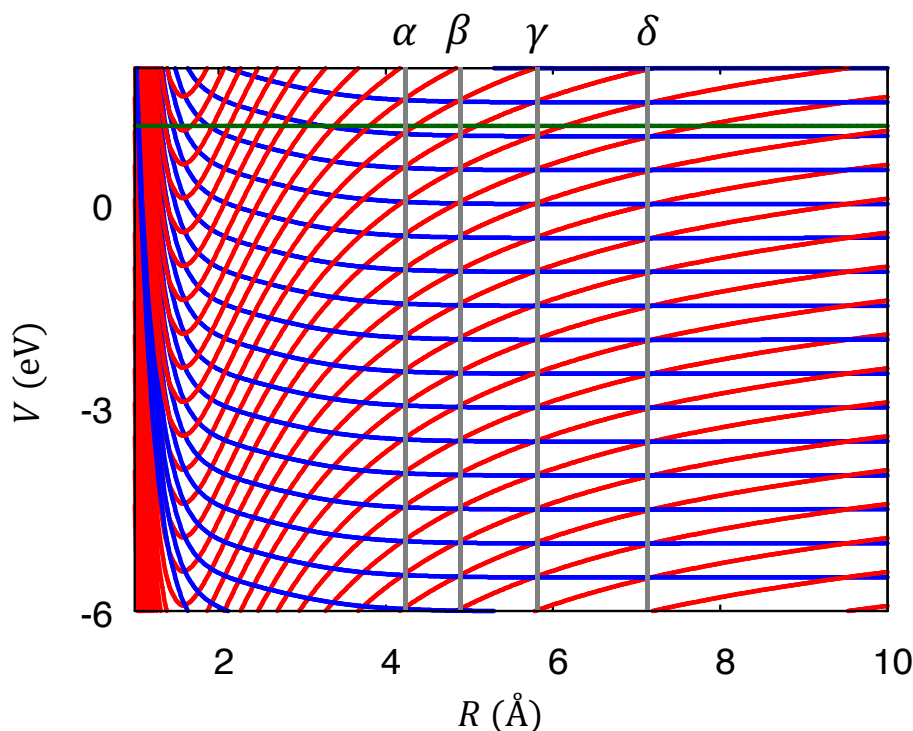


図 4.5 レーザー振動数 $\hbar\omega_d = 0.5$ eV の場合の透熱 field-dressed ポテンシャルエネルギー曲線の様子. 上部の $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ は, その下に伸びる垂直線上の交差点のグループを指し示すラベルである. 対応する有向グラフ表現 (図 4.4) の分岐イベントの縦の並びとそれぞれ対応する. また, 緑線は系の全エネルギーを表す.

出すことができる. このように, レーザーの振動数 (と強度) を適切に選ぶことで, 非透熱的交差点の発生を制御し, 状態空間構造の複雑性をも制御できる.

4.1.3 まとめと議論

本節では, 高強度 CW レーザー場中の LiF 分子光解離反応の状態空間構造を有向グラフ表現によって可視化し, とくにレーザーの強度と振動数に対する状態空間構造の依存性に関して考察した. レーザーの強度を変えることで擬エネルギー曲線の擬交差ギャップの大きさ (=非透熱性) が変わり, レーザーの振動数を変えることで擬エネルギー曲線の擬交差の位置と数が変わる. これに伴って, 状態空間構造も変わり, とくに非透熱性のつよい交差点のグループ (位置 R が共通でポテンシャルエネルギー曲線の図において縦に並ぶ群) が複数存在するとき, 状態空間構造は複雑になる. ここで「複数」の交差点のグループの存在が必要であり, 単独の非透熱性の強い交差点のグループだけでは状態空間構造は複雑にならない. これは, 単独の非透熱交差点のグループでは, エネルギーの低い field-dressed ポテンシャル曲線まで“潜る”ことができないためである.

このような状態空間構造の変化や複雑性は, 有向グラフ表現によって直感的に把握できる. field-dressed ポテンシャルエネルギー曲線や擬エネルギー曲線の図を眺めるだけでもある程度は状態空間構造の想像はつくが, これらの図には「到達可能性」の情報が直感的に把握できるように可視化されておらず, ダイナミクスに直接関与しない透熱的交差点も同時に表示してしまっている. これに対して, 有向グラフ表現は, 「非透熱性」と「到達可能性」をあらわに考慮に入れているため, 状態空間構造の把握がより容易である. また, ポテンシャルエネルギー曲線の図と状態空間構造が直感的に結びつくのは原子核の自

自由度が1の場合のみであり、多自由度の場合はポテンシャルエネルギー曲面と有向グラフ表現の結びつきは自明ではない。したがって、多自由度系においては有向グラフ表現による可視化の重要性がより増すであろうと筆者は考える。

ただ、有向グラフ表現を眺めて「なぜこのような状態空間構造になるのか?」という疑問を抱くときには、field-dressed ポテンシャルエネルギー曲線や擬エネルギー曲線の図も参照する必要がある。《状態空間構造》を表す有向グラフ表現と《相互作用構造》を表すポテンシャルエネルギー曲線図の二種の構造図を併用することにより、対象とする非断熱化学動力学系の理解がより深まると筆者は考える。

4.2 LiF 分子光解離反応における冪的挙動

本節では、LiF 分子光解離反応に見られる冪的挙動に関して議論する。とくに、この冪的挙動の起源が、時間発展構造に潜む Pascal の三角形構造と、量子力学的経路干渉効果によるものであることを論証する。

2.4 節において、LiF 分子光解離反応の数値計算の結果は単純な指数関数的挙動を示さないことを述べた。また、外場のない LiF 分子モデルの長時間の量子波束計算を行った Balakrishnan ら⁸⁶⁾は、解離過程における反応物ポピュレーションの減衰は $P(t) \propto t^{-1/2}$ であると報告している。彼らは、複数の長寿命の共鳴エネルギー準位の重ね合わせがこの冪的挙動の原因であるとしているが、定性的な説明にとどまり、冪の指数が $-1/2$ である理由は説明していない。本節では、この LiF 分子光解離反応に見られる冪的挙動を時間発展構造の観点から説明し、さらに指数 $-1/2$ の起源を明らかにする。

4.2.1 時間発展構造の Pascal の三角形と $t^{-1/2}$ 減衰

図 4.6(a) は、LiF 分子光解離反応の最も単純な状態空間構造の有向グラフ表現である。ここで、分岐イベントの近くにある紫字の p は透熱通過確率を表す。同図 (b) は、この有向グラフ表現において転回イベント T2 を起点にして描いた、一般化 Poincaré 写像を表す木である。同図 (c) は、有向グラフ表現 (a) において転回イベント T0 を初期イベントとしたときの時間発展構造のダイアグラムである。時間発展構造のダイアグラム (c) の中には、部分構造として一般化 Poincaré 写像を表す木が反復的に現れる。さらに、一般化 Poincaré 写像を表す木 (b) を同図 (d) のように簡約して描くと*3、同図 (e) のような時間発展構造のダイアグラムが描ける。ここで、時間発展構造のダイアグラム (c) の頭の部分は簡約できないので、(e) でも簡約せずに描いてある。また、(d) において、 $(1-p)e^{i\theta_a}$ 、 τ_a はそれぞれ転回イベント T0 を経由する断熱的経路の遷移振幅と遷移時間、 $pe^{i\theta_a}$ 、 τ_a はそれぞれ転回イベント T1 を経由する透熱的経路の遷移振幅と遷移時間を表す。時間発展構造のダイアグラム (e) は、明らかな Pascal の三角形構造をもつ。

時間発展構造のダイアグラムに現れる Pascal の三角形構造は、転送演算子による記述では二項分布構造に対応する。転回イベント T2 を用いて Poincaré 簡約した転送演算子は、

$$\hat{G} = pe^{i\theta_a}\hat{T}_{\tau_a} + (1-p)e^{i\theta_a}\hat{T}_{\tau_a} \quad (4.2)$$

である。これより、イベント T2 にのみ着目した時間発展構造は

$$|\psi\rangle = \sum_{n=0}^{\infty} \hat{G}^n |\phi\rangle \quad (4.3)$$

*3 解離イベントは省略して描く。

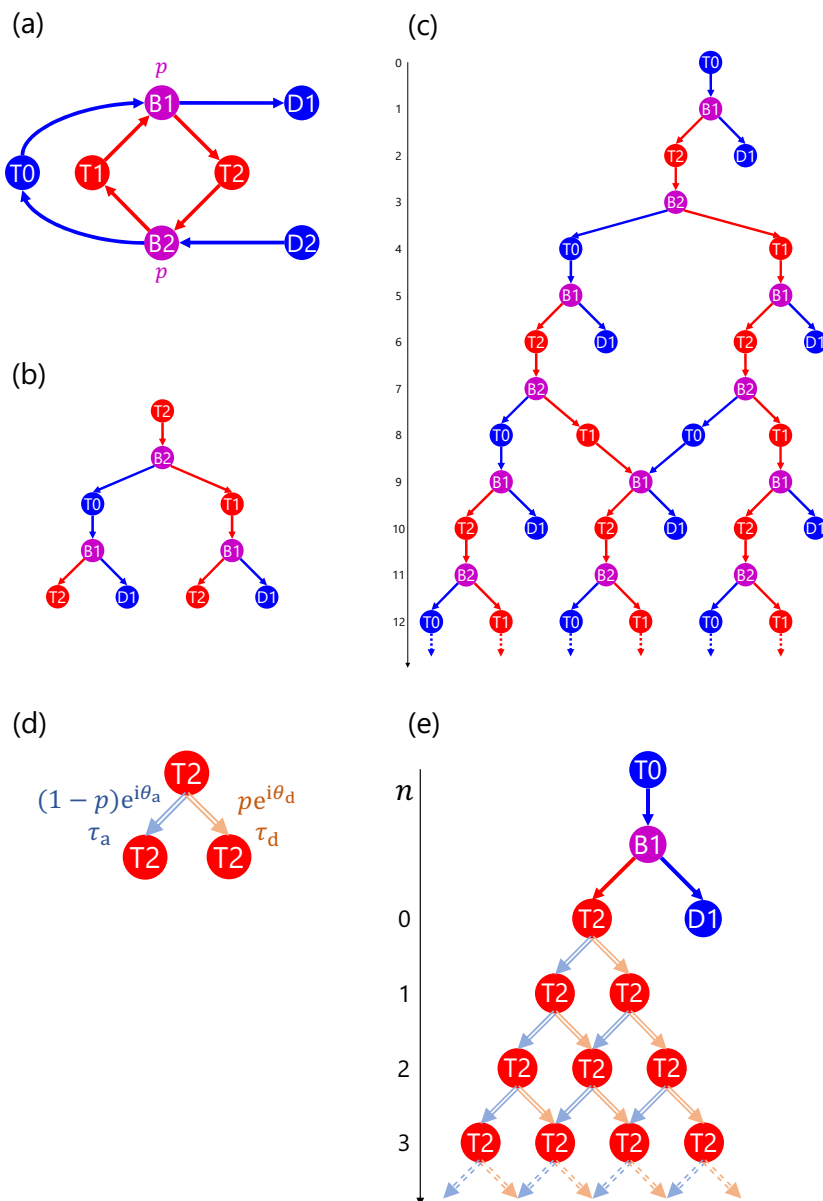


図 4.6 LiF 分子光解離反応の時間発展構造に現れる Pascal の三角形. (a) LiF 分子光解離反応の最も単純な状態空間構造の有向グラフ表現. 紫字の p は透熱通過確率を表す. (b) 有向グラフ表現 (a) において T2 を起点とした, 一般化 Poincaré 写像を表す木. (c) 有向グラフ表現 (a) において T0 を初期イベントとした, 時間発展構造のダイアグラム. (d) Poincaré 写像を表す木 (b) を簡約化して描いたもの. 二重線の矢印は簡約された矢印であることを示す. $(1-p)e^{i\theta_a}$, τ_a はそれぞれ転回イベント T0 を経由する断熱的経路の遷移振幅と遷移時間, $pe^{i\theta_d}$, τ_d はそれぞれ転回イベント T1 を経由する透熱的経路の遷移振幅と遷移時間である. このダイアグラムは Poincaré 簡約された転送演算子のダイアグラム表現である. (e) 時間発展構造のダイアグラム (c) を Poincaré 簡約したもの. 頭の部分は (d) のダイアグラムで描けないので簡約していない. これは Pascal の三角形の構造をもつ.

となる。二項定理より,

$$\hat{G}^n = \sum_{k=0}^n \binom{n}{k} p^k (1-p)^{n-k} e^{i\theta_k^n} \hat{T}_{\tau_k^n} \quad (4.4)$$

と書ける。ここで

$$\theta_k^n \stackrel{\text{def}}{=} k\theta_d + (n-k)\theta_a, \quad (4.5)$$

$$\tau_k^n \stackrel{\text{def}}{=} k\tau_d + (n-k)\tau_a \quad (4.6)$$

とした。また、時間推進演算子 \hat{T}_τ の性質

$$\hat{T}_\tau \hat{T}_\sigma = \hat{T}_{\tau+\sigma} \quad (4.7)$$

を用いた。入力 $|\phi\rangle = |\text{T2}, 0\rangle$ のとき*4,

$$|\psi^{(n)}\rangle \equiv \hat{G}^n |\text{T2}, 0\rangle \quad (4.8)$$

$$= \sum_{k=0}^n \binom{n}{k} p^k (1-p)^{n-k} e^{i\theta_k^n} |\text{T2}, \tau_k^n\rangle \quad (4.9)$$

であり、 n 回転送した結果の「確率振幅」の絶対値は二項分布になる。

二項分布は n が十分大きいときに正規分布で近似できる。この近似により、式 (4.9) は、

$$|\psi^{(n)}\rangle \approx \sum_{k=0}^n \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma_n^2}} \exp\left[-\frac{(\tau_k^n - n\langle\tau\rangle)^2}{2\sigma_n^2\Delta\tau^2} + i\theta_k^n\right] |\text{T2}, \tau_k^n\rangle \quad (4.10)$$

となる。ここで

$$\langle\tau\rangle = p\tau_d + (1-p)\tau_a, \quad (4.11)$$

$$\Delta\tau = \tau_d - \tau_a, \quad (4.12)$$

$$\sigma_n = \sqrt{np(1-p)} \quad (4.13)$$

とした。これらの量はそれぞれ、 n 個に分岐したパケット群の平均の T2 到達時刻、透熱経路と断熱経路の遷移時間の差、振幅分布の分散を意味する。異なる転送回数 n, m に対して偶然に $\tau_k^n = \tau_{k'}^m$ となる k, k' が存在する状況を除けば、

$$\langle\text{T2}, \tau_k^n | \text{T2}, \tau_{k'}^m\rangle = \delta_{nm} \delta_{kk'} \quad (4.14)$$

が成り立つ。これより、

$$\langle\psi|\psi\rangle = \sum_{n=0}^{\infty} \langle\psi^{(n)}|\psi^{(n)}\rangle, \quad (4.15)$$

$$\langle\psi^{(n)}|\psi^{(n)}\rangle = \frac{1}{2\pi\sigma_n^2} \sum_{k=0}^n \exp\left[-\frac{(\tau_k^n - n\langle\tau\rangle)^2}{\sigma_n^2\Delta\tau^2}\right] \quad (4.16)$$

を得る。この第2式は、 n 回転送した後も解離せずに転回イベント T2 に戻ってくるポピュレーションを表し、

$$\frac{1}{2\pi\sigma_n^2} \sum_{k=0}^n \exp\left[-\frac{(\tau_k^n - n\langle\tau\rangle)^2}{\sigma_n^2\Delta\tau^2}\right] \quad (4.17)$$

$$\approx \frac{1}{2\pi\sigma_n^2} \frac{1}{\Delta\tau} \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left[-\frac{(t - n\langle\tau\rangle)^2}{\sigma_n^2\Delta\tau^2}\right] dt \quad (4.18)$$

$$= \frac{1}{\sqrt{4\pi\sigma_n^2}} \quad (4.19)$$

*4すなわち、時刻 0、イベント T2 にインパルス入力を仮定する。つまり、 $\phi_{\text{T2}} = \delta(t)$ ということ。

と計算できる．おおまかには， $n \approx t/\langle\tau\rangle$ であるから，時刻 t において解離せずに残っているポピュレーションは

$$P(t) \approx \frac{1}{\sqrt{4\pi p(1-p)}} \sqrt{\frac{\langle\tau\rangle}{t}}, \quad t/\langle\tau\rangle \gg 1 \quad (4.20)$$

と近似的に評価できる．初期イベントを T_0 とする現実的な状況設定では，図 4.6(e) の簡約された時間発展構造のダイアグラムの，簡約できなかった頭の部分からくる補正と，解離までのタイムラグに関する補正を考慮して，

$$P(t) \approx \frac{P_0}{\sqrt{4\pi p(1-p)}} \sqrt{\frac{\langle\tau\rangle}{t-t_0}}, \quad (t-t_0)/\langle\tau\rangle \gg 1 \quad (4.21)$$

となる．ここで， P_0 は初期イベント T_0 から初めて T_2 に到達するポピュレーションで $1-p$ に等しく， t_0 はイベント T_0 から直接解離する解離波束が解離イベント D_1 に到達する時刻である．以上より，入力がインパルスの ($|T_2, 0\rangle$) であれば—言い換えると波束の幅が十分小さければ— LiF 分子光解離反応において，反応物ポピュレーションは $P(t) \propto t^{-1/2}$ のように冪減衰することが近似的に示された．

図 4.7 に，解析式 (4.21) と，量子波束計算および転送方程式の数値計算結果との比較を示す．いままで計算例として用いてきた，振動数が $\hbar\omega_d = 5.0$ eV，強度が $I_d = 1.0 \times 10^{13}$ W/cm² の CW レーザーを駆動場とし，系の全エネルギーは $E_{\text{tot}} = 1.1496$ eV という状況設定のもと計算した．この場合の有向グラフ表現を図 4.8 に再掲する．これは図 4.6(a) のような単純な構造ではない．しかし，この場合の有向グラフ表現の外側サイクルの周期は 1 ps のオーダーであるので，短時間の解離挙動は内側サイクルのみで決まる．よって十分短時間であるなら，この場合においても解析式 (4.21) を適用できる．ただし，外側サイクルにトラップされるポピュレーションの若干の補正項として，以下の項を解析式 (4.21) に付け加える：

$$p(1-p')f_1(t) + 2p(1-p)^2(1-p')f_2(t). \quad (4.22)$$

ここで，第 1 項は初期イベント T_0 から直接 B_3 に到達して外側サイクルに入ったポピュレーションの挙動を表す項，第 2 項は初期イベント T_0 から一周だけ内側サイクルを回って B_3 に至り外側サイクルに入ったポピュレーションの挙動を表す項である．内側サイクルを二周以上回ってから外側サイクルに入るポピュレーションや，外側サイクルから内側サイクルに戻ってくるポピュレーションは十分小さいので無視する． p' は分岐イベント B_3, B_4 における透熱通過確率であり，減衰関数 $f_i(t)$ は古典的指数減衰を仮定した^{*5}：

$$f_i(t) = \begin{cases} 1 & t < t_i \\ e^{-kt} & t \geq t_i \end{cases}. \quad (4.23)$$

ここで，速度定数 k は，外側サイクルに関する古典速度定数行列 (3.73) で定まり， t_i は各ポピュレーションがはじめて解離イベント D_3 に到達する時刻である．

図 4.7 で黒垂直線で示した時刻 t_1 までは，量子波束計算，転送方程式，解析式 (4.21) の計算結果は一致する．この 3 つの結果の一致は，時刻 t_1 までは，LiF 分子光解離過程は確かに指数 $-1/2$ 冪の挙動を示すことを示唆する．ここで時刻 t_1 は，外側サイクルに入った波束が初めて解離イベント D_3 に到達する時刻である．このことから，外側サイクルの影響の補正項 (4.22) の近似の悪さが，解析式と量子波束計算・転送方程式計算の結果との乖離の原因と考えたくなる．しかし，この外側サイクル補正に関する近似以外にも，解析式 (4.21) を導出する際に仮定したインパルス入力，すなわち波束の幅を無視するという仮定が妥当でない可能性もある．波束が有限の幅をもつ場合，分岐した波束同士が「偶然的に」重なり

^{*5} 半古典速度過程と古典速度過程が乖離し始めるのは経路合流干渉が起こり始めてからである．経路合流が起こるのは 3 周目以降であるから，少なくとも 2 周目までの挙動は古典的指数減衰で記述できる．

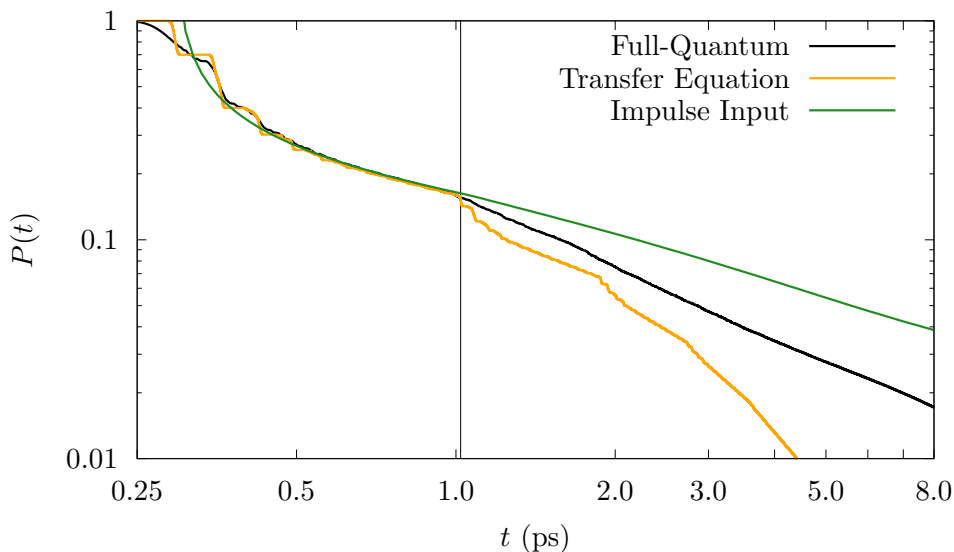


図 4.7 LiF 分子光解離反応における冪的挙動を説明する解析式 (4.21) と、量子波束計算および転送方程式の数値計算との結果の比較. “Impulse Input” が解析式を表す. レーザー振動数 $\hbar\omega_d = 5.0$ eV, レーザー強度 $I_d = 1.0 \times 10^{13}$ W/cm² の CW レーザーを駆動場とし, 系の全エネルギーは $E_{tot} = 1.1496$ eV とした. 外側サイクルが存在することに対する補正項 (4.22) を用いた. 中央の垂直線は, 外側サイクルに入った波束が初めて解離イベント D3 に到達する時刻 t_1 を示す. なお, $p = 0.3217$, $\langle\tau\rangle = 62.11$ fs である.

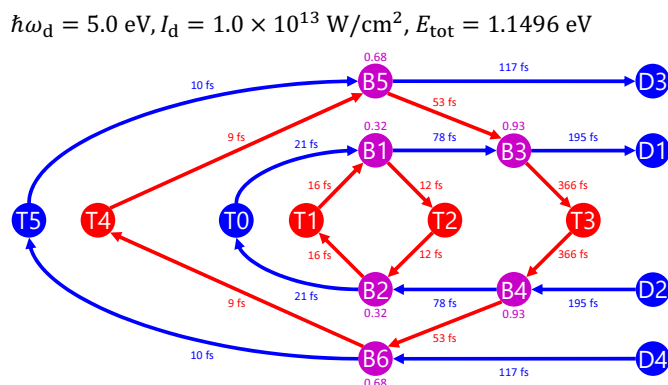


図 4.8 図 4.7 で想定した状況に対応する有向グラフ表現. レーザーの振動数, 強度, 系の全エネルギーは図の上部に示したとおりである. 分岐イベントを表す頂点の近くにある数字は透熱通過の確率を表し, 各有向辺に付された数字はその有向辺の遷移時間を表す. イオン結合性状態に関するものは赤色, 共有結合性状態に関するものは青色で示している. (前章の図 3.16 と同じもの)

合い, 干渉を起こすことがありうる. 波束の分岐が進み多くの波束が同時に運動する長時間領域ではとくに, この偶然的干渉の効果は無視できなくなるだろう. そこで次項では, この偶然的干渉効果について議論する.

4.2.2 周回遅れ波束の干渉効果と冪減衰の終焉

インパルス入力の中には、LiF 分子光反応の速度過程は、指数 $-1/2$ の冪減衰に従うことがわかったが、実際には入力は幅をもつ。入力が幅を持つ場合、異なる n, m に対して、 $\langle \psi^{(n)} | \psi^{(m)} \rangle \neq 0$ となることがあり得る。これは「周回遅れ」の波束との干渉効果であり、この項ではこの干渉効果に関して粗い見積もりを試みる。

入りに依存して、周回遅れ干渉の効果は変わってしまうので、ここでは理想化された状況を考える。インパルス入力するとき、 $|\psi^{(n)}\rangle$ は二項分布構造をもつが、前項ではこれを正規分布で近似した。ここでもその近似を用い、離散的分布を次の連続分布で置き換える：

$$\langle T2, t | \psi^{(n)} \rangle \approx \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma_n^2\Delta\tau}} \exp \left[-\frac{(t - n\langle\tau\rangle)^2}{2\sigma_n^2\Delta\tau^2} + i\alpha(t - n\tau_d) + in\theta_d \right]. \quad (4.24)$$

ここで、

$$\alpha \stackrel{\text{def}}{=} \frac{\theta_d - \theta_a}{\tau_d - \tau_a} \quad (4.25)$$

とする。これは、 $\langle \psi^{(n)} | \psi^{(n)} \rangle$ を計算するとき和を積分に置き換えた時と同様の連続化であり、 $\langle \psi^{(n)} | \psi^{(n)} \rangle$ を連続近似 (4.24) を用いて計算すると前項の結果を得る。このとき、Gauss 積分を用いることで

$$\langle \psi^{(n)} | \psi^{(m)} \rangle \approx \frac{1}{\sqrt{4\pi p(1-p)}} \frac{1}{\sqrt{(n+m)/2}} e^{-\frac{(n-m)^2}{n+m}\beta^2} e^{i(m-n)\varphi} \quad (4.26)$$

と計算できる。ただし、

$$\beta \stackrel{\text{def}}{=} \frac{1}{\sqrt{2p(1-p)}} \frac{\langle\tau\rangle}{\Delta\tau}, \quad (4.27)$$

$$\varphi \stackrel{\text{def}}{=} \frac{\theta_a\tau_d - \theta_d\tau_a}{\tau_d - \tau_a} \quad (4.28)$$

で定義する。これより、 $t \sim n\tau$ にて解離せずに残っているポピュレーションは

$$\langle \psi^{(n)} | \psi \rangle \approx \frac{1}{\sqrt{4\pi p(1-p)}} \sum_{k=-\infty}^{\infty} \frac{1}{\sqrt{n+k/2}} e^{-\frac{k^2}{2n+k}\beta^2} \cos k\varphi \quad (4.29)$$

と見積もれる。この和の第 k 項は、 n 周回目の波束群 $|\psi^{(n)}\rangle$ に対して、 k 周回遅れの波束群がどれだけ重なりをもつか (=干渉するか) を表している。Gauss 分布の性質から、この和の第 k 項は \sqrt{n} より小さいオーダーでないと有意な値をもたないので、

$$\langle \psi^{(n)} | \psi \rangle \approx \frac{1}{\sqrt{4\pi p(1-p)}} \frac{1}{\sqrt{n}} \sum_{k=-\infty}^{\infty} e^{-\frac{k^2}{2n}\beta^2} \cos k\varphi \quad (4.30)$$

$$\approx \frac{1}{\sqrt{4\pi p(1-p)}} \sqrt{\frac{\langle\tau\rangle}{t}} \sum_{k=-\infty}^{\infty} e^{-\frac{k^2\beta^2}{2} \frac{\langle\tau\rangle}{t}} \cos k\varphi \quad (4.31)$$

と近似できる。

式 (4.31) による粗い見積もりの結果を図 4.9 に示した。明らかに、波束が幅をもつことによる周回遅れ干渉によって、 $t > 1.0$ ps から解離が加速していることがわかる。ただし、連続化の近似が粗いので長時間挙動はこの解析解では記述できていない。

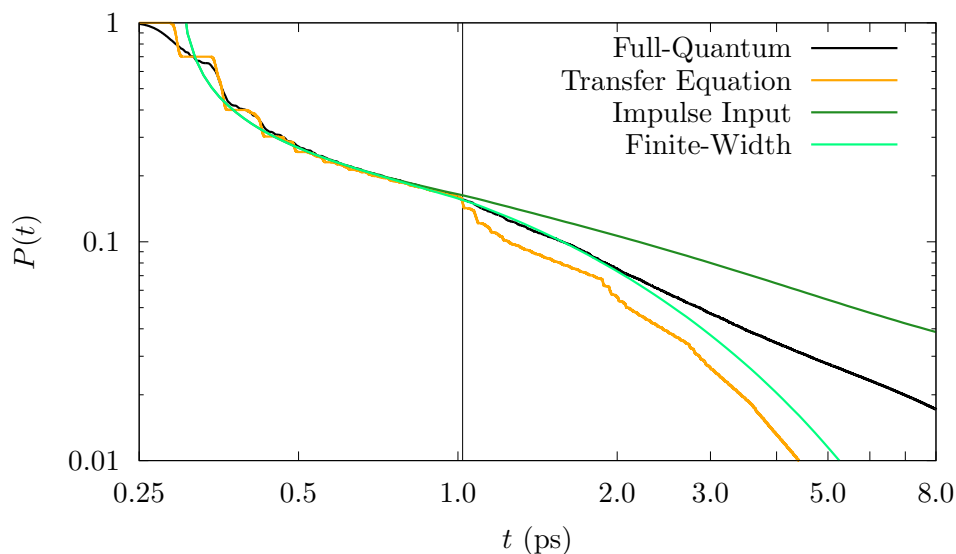


図 4.9 LiF 分子光解離反応における周回遅れ波束干渉の効果. “Finite-Width” は, 解析式 (4.31) に外側サイクル補正項を加えたものをプロットした. ここで, $\beta = -8.735$, $\varphi = 2.601$ rad である. それ以外は図 4.7 と同じである.

4.2.3 まとめと議論

本節では, LiF 光解離反応の時間発展構造が Pascal の三角形構造をもつということから, 速度過程の $t^{-1/2}$ 減衰を定量的に説明した. また, この Pascal の三角形構造から生じる量子経路干渉は状態空間構造から生じる必然的な干渉であり, この必然的経路干渉による冪減衰は, 周回遅れ干渉などの波束の幅や位相の条件に依存する偶然的干渉によって崩壊することを示唆する結果を得た. この成果は, 構造的観点による解析の有用性を示すものである.

既存の波束干渉効果の研究は, 私が知る限り, 偶然的波束干渉に関するものである²⁷⁻³⁷). すなわち, 初期波束の幅や位相などのパラメータにより影響を受けるものであるか, 偶然的に状態空間構造に対称性が生じる場合についての解析である. 本研究で見出した必然的経路干渉による冪挙動は, 波束幅が十分狭いという条件さえ満たせば, 必然的に発生する普遍的なメカニズムであると筆者は考える.

化学動力学において冪的挙動が見られるという報告・理論解析は, 例えば古典断熱 3 自由度系などでされている⁹⁶⁻⁹⁸). この場合の冪的挙動の背後には「アーノルドの網の目」の存在がある. 本研究で扱ったモデルは原子核自由度が 1 であり, かつ本研究で見出された冪的挙動は核波束の干渉効果によって生じるものである. したがって, 本研究で見出された冪的挙動はアーノルドの網の目とは別の機構によるものである. 「非断熱遷移によるカオス」という概念が提唱されているが³⁸), 本研究の結果は非断熱遷移によるカオスが古典カオスと同様に冪的挙動を引き起こしうることを示すものである.

今回は Pascal の三角形という特殊な構造に依存した方法で現象の解析を行った. より一般的な系に対して今回のように解析がうまくいくとは限らない. その場合には, 半古典速度方程式を解析するなど, 別の解析手段が必要である. 3.4.6 項で導出した半古典速度方程式は無次元線形常微分方程式であるため, 速度過程を表す解が有限個の指数関数の和で書ける保証はなく, 冪的挙動を示す解が存在しうる. 半古典速度方程式に関する数値計算や理論解析手法の開発を進めることは, 化学反応動力学のみならず非線形科学や複雑系科学のさらなる発展に寄与すると筆者は期待する.

4.3 LiF 分子光解離反応の構造の分光観測可能性

本節では、いままでの議論とは趣向を変えて、LiF 分子光解離反応の構造の分光観測可能性に関して議論する。前節までの議論では、非断熱化学動力学の状態空間構造を表す有向グラフ表現を第一原理的に構築し、それを用いて現象の解析を行ってきた。すなわち、「原理→状態空間構造→時間発展構造→観測量」の流れに沿って議論を進めてきた。では、この矢印を逆向きに進んで、観測量から時間発展構造や状態空間構造を明らかにできるであろうか？本節では、筆者が提案した「誘導輻射スペクトログラム」による、LiF 分子光解離反応の構造の分光観測可能性に関して議論する。「誘導輻射スペクトログラム」とは、Takatsuka, Arasaki らが理論的に予言した非断熱動力学による誘導輻射現象^{64,65})を応用して、非断熱化学動力学の時間分解分光観測手法として筆者が理論的に提案したものである⁴⁰)。以下では、まず非断熱誘導輻射の原理について説明し、誘導輻射スペクトログラムの概念を導入する。続いて数値実験結果を示し、最後に「観測量→時間発展構造・状態空間構造」の流れの実現可能性について簡単に議論する。

なお、本節の主な内容は、筆者の原著論文として出版済みである。[Y. Mizuno, Y. Arasaki, and K. Takatsuka, *The Journal of Chemical Physics* **145**, 184305 (2016).]

4.3.1 誘導輻射現象

この項では、近年 Takatsuka によって理論的に予測され、Arasaki らによって詳細に研究された、レーザー場によって駆動された非断熱動力学からの誘導輻射現象^{64,65})について説明する。レーザー場によって分子の電子状態が非断熱的に揺さぶられ、電荷分布が激しく時間変動すれば、分子は電気双極子輻射を起こすはずだ——というのが、この現象のメカニズムの直観的説明である。

電荷分布や電流分布が時間的に激しく変動するとき、周囲の空間に電磁波が放出されることは古典電磁気学における基本事項である⁹⁹)。この事実は量子論でも成り立ち、分子の(電気)双極子モーメントの時間変動から生ずる電気双極子輻射のパワースペクトルは、希薄ガス中では、次式で計算できる^{100,101}):

$$S(\omega) = \frac{N^2 \omega^2}{16 \epsilon_0 \pi^2 c^3 r^2 T} \left| \int_t^{t+T} \dot{\mu}(t') e^{i\omega t'} dt' \right|^2 d\Omega. \quad (4.32)$$

ここで、 $\dot{\mu}$ は時間変動する電気双極子モーメントの時間微分、 N は分子数、 r は分子と光検出器との距離、 $d\Omega$ は受光面積、 T は観測時間である。通常は $T \rightarrow \infty$ とする。LiF 分子モデルにおいては*⁶、双極子モーメントの時間変動 $\mu(t)$ は、

$$\mu(t) = \int [\mu_1(R) |\Psi_1(R, t)|^2 + \mu_2(R) |\Psi_2(R, t)|^2] dR \quad (4.33)$$

によって計算できる。ここで Ψ_i は透熱表示の核波束である。LiF 分子では、イオン結合性状態と共有結合性状態の間で透熱状態間遷移が起こる。イオン結合性状態と共有結合性状態の双極子モーメント μ_1 と μ_2 は値が大きく異なるから、この透熱状態間遷移は分子の双極子モーメントの激しい変動を引き起こす。4.1 節で述べたとおり、透熱状態間遷移は高強度 CW レーザーによって誘起することができる。したがって、高強度 CW レーザー場中の LiF 分子は、場によって誘起された透熱状態間遷移により、双極子輻射を起こすと期待できる。実際、Arasaki らは数値計算によって、高強度 CW レーザー場中の LiF 分子が発光しうることを確認した⁶⁴)。以上が誘導輻射現象の原理である。

*⁶LiF 分子モデルの各種ノテーションについては 2.4 節を参照。

以上の原理の説明からわかるように、透熱状態間遷移が有意に起こる核配置にない限り、誘導輻射は観測されない。LiF 分子の場合には、この透熱状態間遷移が有意に起こる核配置には以下の2種類がある：

- field-dressed ポテンシャルエネルギー曲線の交差領域
- 基底状態に残された波束との空間的重なりが大きくなる左側転回点

はじめの項はほぼ自明である。交差領域において、まさに核波束の分岐イベントが起こっているときに、誘導輻射の強度が強くなる。このときは、おおざっぱに言って、分子は共鳴的に光子の吸収・放出を起こすので、外場レーザーの振動数の整数倍の振動数の光が誘導輻射される（高次高調波発生）。2番目の項は、はじめ基底状態にある波束をパルスレーザーによって電子励起することで反応をスタートさせるといった現実的な問題設定のときに重要になる。基底状態からパルスレーザーで電子励起するとき、実際には多くの成分は励起されずに基底状態に残る。この基底状態の波束と励起状態の波束が空間的に重なり合うと、干渉によって有意な双極子モーメントの時間変動がみられる。このときの双極子モーメントの時間変動の振動数は、基底状態波束と励起状態波束のエネルギー差の程度である。

以上のように、分岐イベントと左側転回イベントが起こっているときに LiF 分子は発光し、しかも輻射される光の振動数はイベントごとに異なる。この性質を利用すれば、「いつ、どのイベントが起こっているのか」検出できるのではないかと期待できる。次の項で、この誘導輻射現象の性質を用いた時間分解分光法として筆者が提案した「誘導輻射スペクトログラム」について解説する。

4.3.2 誘導輻射スペクトログラム

前項の議論より、「いつ、どの振動数の光が輻射されているか」を検出できれば、「いつ、どのイベントが起きているか」を検出できる可能性があることがわかった。すなわち、時間 t と振動数 ω の関数として誘導輻射のパワースペクトルが測定できれば、時間発展構造（の一部）を観測量から求めることができるだろう。そこで、次の短時間 Fourier 変換 (STFT: Short Time Fourier Transform) を考える：

$$\text{STFT}_{\dot{\mu}, w}(t, \omega) = \int_{-\infty}^{\infty} \dot{\mu}(t') w(t' - t) e^{i\omega t'} dt'. \quad (4.34)$$

ここで、 w は窓関数とよばれるもので、本研究では Hann 窓

$$w_{\text{Hann}}(t') = \begin{cases} \frac{1}{2} \left(1 - \cos \frac{2\pi(t'+\tau)}{2\tau} \right) & -\tau < t' < \tau \\ 0 & \text{otherwise} \end{cases} \quad (4.35)$$

を用いた。ここで τ は窓関数の幅を決めるパラメータである。短時間 Fourier 変換 (4.34) は、時刻 t 近傍の振動数成分の情報を切り出すものであり、実験的には周波数分解光ゲート法 (FROG: Frequency Resolved Optical Gating)¹⁰²⁾ や光スペクトログラムスコープ^{103,104)} などを実現できる*7。式 (4.34) を t と ω の関数として表示した2次元のグラフが「誘導輻射スペクトログラム」である。

以下では、高強度 CW レーザー場中の LiF 分子光解離に反応ついて、誘導輻射スペクトログラムを数値計算した結果を示す。ここで、前節までの議論と異なり、初期条件は基底状態に用意し、Gauss 型の包絡線をもつパルスレーザー（振動数 $\hbar\omega_p = 6.94\text{eV}$ 、強度 $I_p = I_d$ 、半値全幅 20 fs）により、基底状態の波束を励起状態に励起するという、より現実的な状況設定のもと計算を行った。この状況設定では、転回イベントからの発光のピークは振動数 $\omega \sim \omega_p$ に現れ、分岐イベントからの発光のピークは振動数 ω_d の整数倍のところに現れる。

*7ただし、本研究で測定したい誘導輻射スペクトログラムに関して十分な精度がでるかは定かではない。

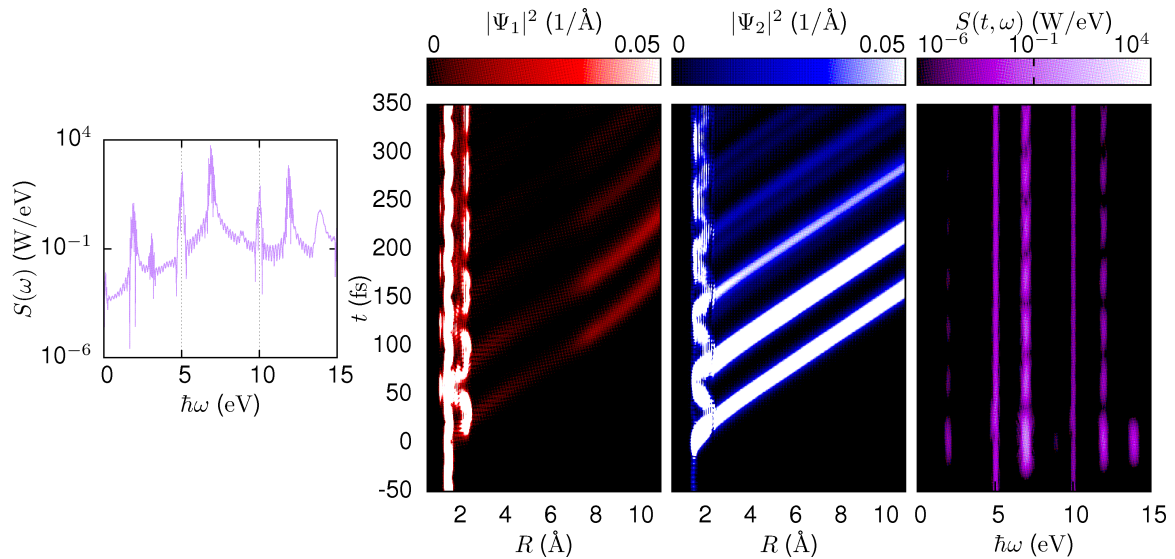


図 4.10 Case A: $\hbar\omega_d = 5.0$ eV, $I_d = 1.0 \times 10^{13}$ W/cm². 左から順に, (i) 長時間観測した場合の誘導放射スペクトル $S(\omega)$, (ii) イオン結合性状態の透熱核波束の絶対値二乗の時間発展の様子 $|\Psi_1(R, t)|^2$, (iii) 共有結合性状態の透熱核波束の絶対値二乗の時間発展の様子 $|\Psi_2(R, t)|^2$, (iv) 誘導放射スペクトログラム $S(t, \omega)$ を示す. 左の定常スペクトル $S(\omega)$ における縦点線は, 外場の CW レーザーの整数倍のところに引いてある.

Case A: $\hbar\omega_d = 5.0$ eV, $I_d = 1.0 \times 10^{13}$ W/cm²

まず最初の例は, 本論文中でたびたび取り上げた $\hbar\omega_d = 5.0$ eV, $I_d = 1.0 \times 10^{13}$ W/cm² の場合である. 図 4.10 に結果を示す. 図に掲載したのは左から順に, (i) 長時間観測した場合の誘導放射スペクトル $S(\omega)$, (ii) イオン結合性状態の透熱核波束の絶対値二乗の時間発展の様子 $|\Psi_1(R, t)|^2$, (iii) 共有結合性状態の透熱核波束の絶対値二乗の時間発展の様子 $|\Psi_2(R, t)|^2$, (iv) 誘導放射スペクトログラム $S(t, \omega)$ である.

核波束の時間発展において, $R \sim 2$ Å の領域で周期 $\tau_{\text{vib}} \sim 60$ fs の振動運動が見られる. これに対応するように, 振動数が $\omega \sim \omega_p$ である誘導放射も周期 $T \sim 60$ fs で明滅を繰り返している. 先述のとおり, この発光は転回イベントに由来し, 振動運動の転回のタイミングに合わせて発光する. したがって, この発光の明滅周期から波束の振動運動の周期を推定できる. また, 振動数 $\omega \sim 2\omega_p$ においても明滅が見られるが, これは振動数 ω_p の 2 倍波である. この 2 倍波の強度は時間的に減衰していくが, これは解離による励起波束の減少を反映している.

Case B: $\hbar\omega_d = 0.5$ eV, $I_d = 1.0 \times 10^{12}$ W/cm²

次に, $\hbar\omega_d = 0.5$ eV, $I_d = 1.0 \times 10^{12}$ W/cm² の場合を例として取り上げる. 図 4.11 が計算結果である. これは 4.1 節において状態空間構造のレーザー振動数依存性を議論したときに, 非常に複雑な状態空間構造をもつ例として示した場合と同じである. 対応する有向グラフ表現は図 4.4 である.

複雑な状態空間を反映するように, 核波束の時間発展構造においても複雑な分岐融合構造が見られる. 分岐した核波束は異なるタイミングで左側転回点に戻ってくる. それに対応するように, $\omega \sim \omega_p$ の領域での発光は, もはや Case A のときのように周期的ではなく, それぞれの核波束が左側転回点に戻ってく

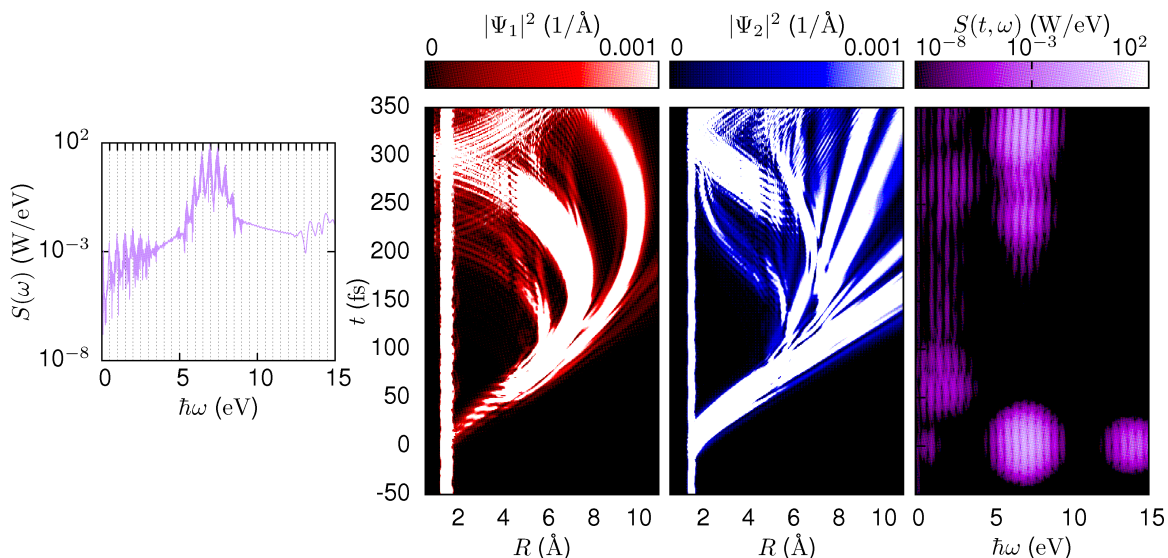


図 4.11 Case B: $\hbar\omega_d = 0.5 \text{ eV}$, $I_d = 1.0 \times 10^{12} \text{ W/cm}^2$. 図 4.10 と表示方法は同じである.

るタイミングで発光する．このように，複数の周期をもつ核波束の振動運動の情報が誘導輻射スペクトログラムに反映されている．また，発光強度には各経路の分岐比の情報が反映される．

この複数周期の振動運動の分光観測は，field-dressed ポテンシャルエネルギー曲線という概念が“物理的に実在する”実験的証拠になる．field-dressed ポテンシャルエネルギー曲線は，電磁場中の動力学を記述しやすいように時間依存 Hamiltonian を数学的に変形することで得られた概念である．この概念が物理的な現象に直接関与し物理的に意味のある“実在”であることを，誘導輻射スペクトログラムによる観測で確認できると筆者らは考える．

さらに，分岐イベントに由来する発光も見られる． $R \sim 5.5 \text{ \AA}$ の領域における波束分岐イベント（75 fs, 250 fs 近傍）に合わせて， $\hbar\omega \sim 2.5 \text{ eV}$ の低振動数領域で発光が見られる．この領域での発光は外場の高調波になっており，分岐イベント由来であることがわかる．核波束の枝分かれが目に見えて分かるようになる時刻で，ちょうど誘導輻射もスイッチが切れたように弱まっている．これは，異なる状態間の核波束がコヒーレントに重なり合って干渉する時間帯でしか，誘導輻射の強度は強くないからである*8．したがって，この低振動数領域の高調波の発光持続時間と，波束分岐において 2 つの状態に分かれた核波束同士のコヒーレンスが持続する時間は概ね等しい．この分岐核波束のコヒーレンス持続時間 (coherence time) の概念は，非断熱遷移理論において用いられる概念である¹⁰⁷⁻¹¹⁴．この数値検証の結果は，誘導輻射スペクトログラムによってそれを実際に観測できる可能性を示唆する．

Case C: $\hbar\omega_d = 0.5 \text{ eV}$, $I_d = 1.0 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$

最後に， $\hbar\omega_d = 0.5 \text{ eV}$, $I_d = 1.0 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$ の例を示す．図 4.12 が計算結果である．

いままでの二つの例と異なり，共有結合性の解離波束を表す“筋”が幅の広い帯状になっている．この理由は以下のように説明できる：この状況では，たまたま右側転回点がポテンシャル交差領域に重なって

*8 コヒーレントな核波束の重なりが発光に必要な点は誘導輻射スペクトログラムの特徴であり，pump-probe 光電子分光 (105, 106) のような他の手法とは異なる点である．

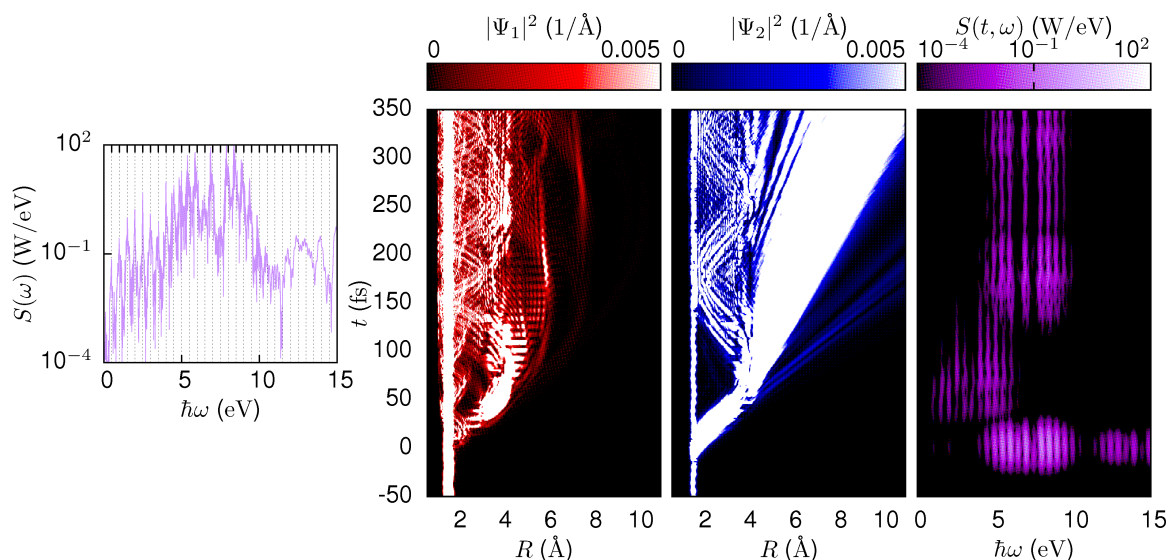


図 4.12 Case C: $\hbar\omega_d = 0.5$ eV, $I_d = 1.0 \times 10^{13}$ W/cm². 図 4.10 と表示方法は同じである.

いる^{*9}；したがって、この交差領域において波束の速度はほぼ 0 である；この交差点から共有結合性状態に波束成分がじわじわと漏れ出し、解離性の共有結合性ポテンシャル上にほぼ速度 0 の波束が生成される；共有結合性ポテンシャル上速度 0 の波束は波束幅を広げながら解離していくため、図のように幅の広い帯状の解離波束の筋が現れる。この波束の広がり情報は、対応する誘導スペクトログラムにおける時間的な信号の広がりによって反映されている。

4.3.3 まとめと議論

本節では、転回イベントと分岐イベントを検出できると期待される「誘導輻射スペクトログラム」について説明した。数値計算の結果、誘導輻射スペクトログラムには核波束動力学的情報が反映されていることがわかった。とくに、核波束の振動周期や分岐比、分岐時のコヒーレンスの持続時間などの情報を得られることがわかった。

一般に、分光学的情報から核波束動力学的“動画”を復元することは困難である。しかし、時間発展構造あるいは状態空間構造のダイアグラムに関しては、分光データと理論化学・計算化学の知見と組み合わせることで、波束復元に比べて復元は容易であると筆者は考える^{*10}。実際、誘導輻射スペクトログラムから得られる振動周期や分岐比などの情報は、時間発展構造や状態遷移構造のパラメータと直接関係する量である。また、生体分子動力学分野では一分子観測の時系列データから状態空間構造を再構成する研究も存在する¹¹⁵⁾。実験データをも取り込んで非断熱化学動力学的構造を明らかにする研究も、本研究の発展の方向性の一つであろう。

^{*9}fixed-dressed ポテンシャルエネルギー曲線で確認できる。

^{*10}誘導輻射スペクトログラムだけから時間発展構造/状態空間構造を完全に復元できるとは筆者は主張しない。誘導輻射スペクトログラムは、すべてのイベントについての情報を得られるわけではないし、複雑な信号の分離等の困難も存在する。

第 5 章

結論

5.1 本研究のまとめ

本研究では、非断熱化学動力学を《状態空間構造》と《時間発展構造》の二つの観点から捉え、それぞれを可視化するダイアグラムと数理表現を定式化した。さらに、この理論を用いて LiF 分子光解離反応モデルを解析し、とくに反応物ポピュレーション減衰の冪的挙動を定量的に説明することで、本理論・構造的観点の有用性を示した。

第 3 章では、非断熱化学動力学の《状態空間構造》と《時間発展構造》という二つの状態遷移構造を可視化するダイアグラムを導入し、数理的に記述する理論を構築した。3.1 節では、一般の動的現象の状態遷移構造に関する予備的考察をおこない、概念を整理した。3.2 節では、状態空間構造を記述する「有向グラフ表現 (DGR)」を Herman-Kluk 理論と Landau-Zener 理論を用いて半古典力学的に定式化した。3.3 節では、時間発展構造を表すダイアグラムと数理表現を定式化した。これを基に、3.4 節では、状態空間構造と時間発展構造をつなぐ「転送方程式」を導出し、その簡約法・古典極限・定常状態極限を議論し、転送方程式を時間粗視化することで「速度方程式」を導出した。3.5 節では、有向グラフ表現を自動構築するアルゴリズムや転送方程式を数值的に解くアルゴリズムを提案し、数値実験を行うことで本理論モデルの有効性を部分的に示した。また、古典速度方程式についても数値検証を行い、時間粗視化操作の有効性を部分的に示した。ここで「部分的に示した」とあるように、本理論のモデルで記述できない部分、記述が破綻する場合があることも明らかとなり、これらは更なる課題として残った。これらの残された課題に関しては次節で議論する。

第 4 章では、第 3 章で構築した理論を用いて LiF 分子光解離反応モデルを解析した。4.1 節では、光解離反応中に照射する CW レーザーの強度や振動数に対して状態空間構造がどのように変化するかを、有向グラフ表現を用いて可視化・整理して考察した。4.2 節では、LiF 分子光解離反応の速度過程における冪的挙動のミクロな動力学的理解を目指し、この冪的挙動が時間発展構造に潜む Pascal の三角形と量子干渉効果に起因することを定量的に示した。4.3 節では、高強度レーザー場によって誘起された非断熱遷移による誘導輻射現象を時間分解分光に応用して、「誘導輻射スペクトログラム」という分光手法を理論的に提案し、非断熱化学動力学の時間発展構造の情報（遷移時間や遷移確率など）がこの誘導スペクトログラムに反映されることを数値計算で示した。

非断熱化学動力学の状態遷移構造に着目した数少ない先行研究である Child⁵²⁾ と Fujii⁵⁹⁾ の理論と同型の結果は、本理論において転送方程式の定常状態極限をとることで得られる。本理論はこれらの先行理論の「実時間領域」への拡張版として位置づけられる。また、非断熱化学動力学の構造を古典力学的に捉えた Kawano⁵¹⁾ の準 Markov モデル理論に対しては、本理論はその 1 自由度半古典版と位置づけられる。

本理論は、現状ではその記述が妥当な範囲は限定的であるものの、これらの先行理論では記述できない半古典論的かつ実時間的な非断熱化学動力学の構造の記述に成功したと筆者は考える。

序論でも述べたとおり、surface-hopping モデルや半古典力学による多くの研究は、非断熱化学動力学の状態遷移構造が断熱時間発展や非断熱遷移という素過程からなるという原理的・普遍的なことは明らかにするが、個別の系において素過程がどのように組み合わせたり、どのような状態遷移構造をなし、それがどのように現象に影響を与えるかという点については明らかにしない。本研究において定式化した有向グラフ表現は、個別系の素過程の組み合わせ方を記述するものである。譬えるならば、既存の surface-hopping モデルや半古典力学の研究は「汎用プログラミング言語の開発」のレベルにあたり、本研究における有向グラフ表現の定式化は個別のプログラムのアルゴリズムの理解のための「フローチャートの定式化」にあたる。計算機プログラムの理解や開発に「言語」と「アルゴリズム」の理解の両方が必要であるように、非断熱化学動力学においても既存研究と本研究は相補的な関係にあると筆者は考える*1。

また、他分野において状態遷移構造に着目した研究の代表例である生体分子動力学の Markov 状態モデル (MSM) と本理論モデル (DGR) の相違点は以下のとおりである：MSM は連続時間または離散時間の Markov 過程としてモデル化され、状態間遷移の遷移時間分布は指数分布であると仮定されている；対して、DGR は Markov 再生過程*2としての定式化であり、状態間遷移の遷移時間分布はデルタ関数的である。MSM において遷移時間分布を指数分布でモデル化するのは、MSM の状態間遷移が稀なイベントであると仮定しているためである*3。すなわち、MSM における「マクロな状態」はもとのミクロな動力学の状態空間内の領域として定式化されるが、この状態空間領域内のミクロな状態間遷移の時間スケールとマクロな状態間遷移の時間スケールの分離を MSM では仮定しているのである。一方、本研究で扱うような気相中の低分子においてはこのような仮定は成り立たず、単純な Markov 過程としての定式化はできない。DGR から導かれる転送方程式を時間粗視化することで速度方程式が得られるが、この速度方程式は線形常微分方程式で表されるので連続時間 Markov 過程によるモデル化と等価である。つまり、DGR の時間粗視化によって MSM に移行できる可能性がある*4。

本研究の成果は、非断熱化学動力学の構造的観点による研究を一步前進させたものと筆者は考える。しかし、研究を進めるうちに新たな課題も浮上し、多くの課題が残された。次節では、本研究において残された課題、本研究の更なる発展のための課題について簡単に議論する。

5.2 残された課題と発展的課題

本節では、本研究において残された課題、発展的課題に関して述べる。

有向グラフ表現構築の際の適切な閾値設定や刈り込みのアルゴリズムの構築

3.5.1 項で示した有向グラフ表現構築アルゴリズムでは、交差点の有効性判定のための閾値 θ を設定する必要がある。この θ の設定によって得られる有向グラフ表現は変わりうる。閾値 θ を大きくしすぎると、実際には重要な部分状態空間が到達不能と判定されてしまう。逆に θ を小さくしすぎると、実際にはほとんど到達する波束成分がない部分状態空間の構造まで抽出してしまい、不必要に複雑な有向グラフ表

*1物理化学において《相互作用構造》の解明を担当する量子化学（電子状態理論）と、《状態遷移構造》の解明を目指す本研究が相補的關係にあることは言うに及ばない（4.1 節の議論も参照）。

*2Markov 再生過程における遷移時間分布は任意である。これを指数分布に限定すると連続時間 Markov 過程に帰着する。

*3このような仮定が成り立つように状態を定義しているともいえる。

*4DGR から MSM への移行には熱揺らぎの効果を考慮することも重要である。

現が得られてしまう。したがって、必要十分な部分状態空間の構造を抽出できる適切な閾値 θ の設定法、あるいは不必要な部分状態空間に対応する有向グラフ表現の部分グラフを刈り込むアルゴリズムの構築が必要である。

複数の有向グラフ表現を用いたモデル化

3.5.2 項で示した一つの有向グラフ表現を用いた転送方程式の数値計算の結果は、長時間領域において核波束動力学計算の結果と乖離する。3.2.2 項で述べた半古典力学的定式化では、核波束動力学は複数の古典軌道のルール上の確率振幅移送として定式化される。一つの有向グラフ表現によるモデルは、この複数のルールのうちの“代表軌道”によって全挙動を記述しようとする。このモデルでは、ルールごとの遷移時間の差異に由来する波束の広がりや、遷移振幅の違いによる解離速度の差異を記述できない。したがって、一つの代表軌道ではなく、複数の有向グラフ表現を用いて転送方程式を数値計算することは、本研究の自然な延長である。幸い、相空間の“滲み効果^{*5}”を無視できる場合には、1 自由度系においては各々の有向グラフ表現上の確率振幅移送を独立に計算して最後に重ね合わせればよい。

速度定数行列の非正定値性問題

3.5.3 項で述べた通り、転送方程式の速度論極限によって得られる「速度定数行列」が正定値にならないことがあるのは大きな問題である。なぜならば、負の速度定数は、そのモードの指数関数的増大を意味し、ポピュレーションが無限大に発散するという非物理的挙動を導くためである。筆者はこの問題の解決策のアイデアを今はもっていないが、ミクロな動力学とマクロな速度論を結ぶためにもこの問題は解決すべきである。

半古典速度方程式の数値検証と有用な解析手法の考案

半古典速度方程式に関して、その無限次元性による計算の難しさから、本論文では数値検証を行っていない。LiF 分子光解離反応の冪減衰により、半古典速度方程式が無限次元線形力学系となる事実の間接的証左は得られるものの、やはり直接的な数値検証が必要である。また、半古典速度方程式を解析するための有効な理論手法として、射影演算子法やモード結合理論のような理論構築も重要である。

非定常外場への拡張

本研究では、“環境”の効果の取り込みの第一歩として、定常レーザー場を仮定した。これを非定常レーザー場の場合に拡張することを目指すのは自然な流れである。また、化学反応制御に用いられるレーザーは通常は非定常であるから、この拡張は反応制御理論の立場からも望まれる。

定常レーザー場を扱った本研究では Floquet 理論を用いたが、非定常レーザー場を扱う場合には一般化 Floquet 理論⁸⁰⁾を用いるとよい。一般化 Floquet 理論では、レーザー場の振動数や強度などを断熱パラメータとして扱う。これは、パルスレーザーの強度やチャープパルス^{*6}の振動数は、電子の運動や電磁場の振動に対してゆっくり変動するとみなせることが多いからである。原子核座標を断熱パラメータとして扱うことで、原子核座標に対してポテンシャルエネルギー面が定義されるように、原子核座標とレーザー

*5 3.2.2 項参照。

*6 振動数が時間変化するパルスレーザーのこと。

強度・振動数を断熱パラメータとして扱うことで、原子核座標とレーザー強度・振動数に対する擬エネルギー曲面が定義される。時間的に高速に振動するポテンシャルエネルギー面上の動力学よりも、擬エネルギー面上の動力学のほうが直感的に理解しやすい。これが一般化 Floquet 理論の利点である。また、アト秒パルスのようにレーザー強度や振動数の時間変化が速いときには、擬エネルギー面間の非断熱遷移が起こる。

上記の一般化 Floquet 理論を用いた定式化の場合、有向グラフ表現は時間変動するネットワーク構造となる。このような時間変動する有向グラフ表現についての理論構築が必要である。

多自由度系への拡張

本論文においては、非断熱化学動力学の状態遷移構造を捉える理論の定式化の第一歩として、二原子分子という最も単純な分子を念頭において議論を展開してきた。この構造的アプローチを多自由度に拡張することは容易ではない。多自由度の場合には基本的に軌道は閉じないため、有限個の頂点をもつネットワーク構造として捉えるのには何らかの粗視化・平均化操作が必要である。例えば、序論でも紹介した D. Leon や Kawano の理論では、“reaction tube” という軌道の束^{*7}に対する粗視化をおこなう。半古典力学の場合、この相空間粗視化操作が正しい量子干渉の記述に対する致命傷になる可能性がある^{*8}。理論的構築以外の方策として、MSM の研究が分子動力学計算や一分子計測のデータから状態遷移構造を抽出するように、半古典動力学計算のデータから状態遷移構造を抽出するというデータ駆動科学的方策も考えられる。

なお、ネットワーク構造として定式化さえできれば、多自由度系でも状態遷移構造を原理的に 3 次元図示可能である。この点は、有向グラフによる可視化の大きな利点である。

トンネル効果の取り込み

トンネル効果の取り込みも考えられる理論発展のひとつである。トンネル効果は非断熱遷移と並ぶ重要な量子効果である。Child⁵²⁾ の理論でもトンネル効果を取り扱っている。多次元トンネル理論^{*9}と本手法を組み合わせることは、概念的には難しいことではないと筆者は考える。

5.3 むすび

本論文のむすびとして、本論文で提示した理論（以下、DGR 理論）の更なる発展の構想について記す。

DGR は、個々の知を結びつけ全体の知の発展を加速する「結び目」になると筆者は期待する。すなわち、本理論は次の四つの〈むすび〉^{*10} の機能を有するものに発展していけると筆者は期待する：(1) 理論・実験・計算の〈むすび〉、(2) 基礎と応用の〈むすび〉、(3) ミクロとマクロの〈むすび〉、(4) 人と知の〈むすび〉。

*7あるいは Poincaré 断面上の領域。

*8ただし、ポテンシャルエネルギー面の鞍点近傍の半古典力学的相空間構造の研究は存在する¹¹⁶⁾。

*9例えば、文献²⁵⁾の第6章参照。

*10日本語の「むすび」には、物事をつなげるという意味の他に、物事を生み出し発展させる力（「産霊」と書き、本来は「むすび」と読んだ）という意味もある。

理論・実験・計算の〈むすび〉

DGRは「理論・実験・計算の〈むすび〉」となりうる。本論文中では、DGRは理論的に構築した。しかし、スペクトログラムの節での議論からわかるように、DGRの各パラメータは分光学的に決定できる可能性がある。あるいは、核波束動力学計算や半古典動力学計算のデータを用いて、DGRをデータ科学的に構築できる可能性もある。理論・実験・計算によって構築したそれぞれのDGRの比較・統合により、DGRは理論化学・計算化学・実験化学の研究成果を結ぶことができると筆者は期待する^{*11}。実際、生体分子動力学における状態空間構造を表したMSMは、分子動力学計算のデータからも構築でき、一分子計測による時系列データからも構築できる¹¹⁵⁾。さらに、計算データと実験データをハイブリットして構築することもできる¹¹⁷⁾。同じ系に対する複数の知見やデータの要約・統合形式として、DGRは使えるものと筆者は期待する。

基礎と応用の〈むすび〉

DGRは「基礎と応用の〈むすび〉」となりうる。すなわち、理解・説明・予測といった基礎科学的営みと、制御・設計などの応用技術的営みとの架け橋となりうる。ある分子や反応系に関するDGRが手に入れば、その反応系の「路線図」を手に入れたことになる。この「路線図」を眺めれば、反応の行く末を予測し、さらには目的の生成物へ到達する最短経路も見えてくるだろう。その最短経路を通るように、レーザーによって「路線図上の流れ」をデザインするという方針によって、化学反応制御に対する指針を与えられるのではないかと筆者は考えている^{*12}。また、複数の分子に関するDGRのデータベースを構築し、各々の分子や反応系の「個性」を表すDGRを記述子とするダイナミクス・インフォマティクスを展開することで、分子マシンなどの動的機能をもった分子の設計指針を与えられる可能性もある。このように、DGRを分子の「路線図」あるいは個性を写し取った「ポートレイト^{*13}」として利用することで、「ものづくり」の学問としての化学の発展はより加速されると筆者は期待する。

ミクロとマクロの〈むすび〉

DGRは「ミクロとマクロの〈むすび〉」となりうる。DGRやMSMなどの状態空間構造のネットワーク表現は、斉時的Markov過程の一般的近似表現であり、それに類する表現は、生体分子動力学、神経科学¹¹⁹⁾などをはじめ、この現象世界のあらゆる階層で見られる¹²⁰⁾。このようにDGR、MSMは動的で複雑・多様な現象世界を系統的に理解するための普遍的枠組みとしてのポテンシャルを有する。これらの異なる階層で成立するDGR、MSMを理論的に結び付けていくことによって、ミクロとマクロが結ばれ、各階層・各学問分野ごとに培われてきた知も結ばれると筆者は考える。

この「ミクロとマクロの〈むすび〉」に関して、本研究では一つの方向性を示した。すなわち、DGRの時間粗視化によってMSMに移行できる可能性を示した。一般に、ダイナミクスには時間階層性があり、時間スケールごとにダイナミクスを有効に記述するモデルは異なる¹²¹⁾。例えば、フェムト秒のタイムスケールではLiF分子光解離反応は図5.1に示すDGRで記述できる。もし、DGRのサイクルの周期が

^{*11}いままでは、時間分解分光実験のデータと、核波束動力学計算から得られた分光実験の再現データの比較によって、理論・計算と実験の結果は結び付けられていた。すなわち現象レベルでの比較が主であった。

^{*12}「路線図上のルート探索」のイメージとは違うが、MSMを利用した最適制御理論に関する研究は実際に存在する¹¹⁸⁾。

^{*13}力学系の相空間構造を描いた図は“phase portrait”とよばれる。“phase portrait”は力学系の個性を写し取った肖像画であり、DGRも同様である。

フェムト秒で、解離までに要する時間のスケールがピコ秒のオーダーであれば、DGRのサイクルを一つにまとめ上げた図5.1下の化学反応式によるモデルでピコ秒オーダーの反応過程を記述できる。すなわち、ピコ秒のオーダーでは励起状態のLiF分子は一つの分子種とみなせ、一つの実体的な「もの」として扱える^{*14}。このように、時間粗視化は「マイクロとマクロの〈むすび〉」のための重要なキーであると筆者は考える。

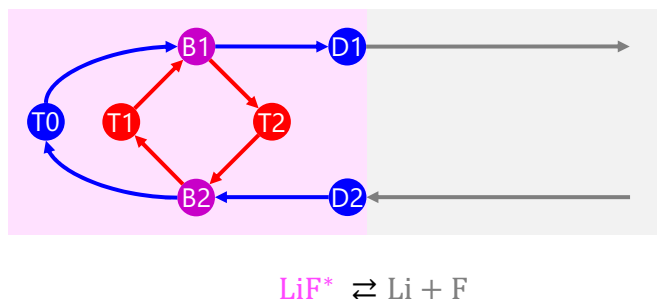


図5.1 時間粗視化によって階層をつなぐ。上段のDGRのサイクルの周期がフェムト秒で、解離までに要する時間のスケールがピコ秒のオーダーであれば、DGRのサイクルを一つにまとめ上げて、下段の化学反応式のように反応過程をモデル化モデルできる。

人と知の〈むすび〉

DGRは「人と知の〈むすび〉」になりうる。ここでいう「人」は、専門家でない一般の人のことを指す。DGRはその直感的・視覚的表現と素朴な解釈により、専門家でなくても読み解くことが容易である。DGRは「○」がイベント、「→」が遷移であるという理解さえあれば、何が描かれているかは把握できる。「直感的」であることは、知の拡散・浸透を促進し、知を専門家の占有物から解放しうる¹²²⁾。これは、直感的なGUI^{*15}が計算機の一般家庭への普及を助けたことと同じ過程である。DGRは、化学動力学—あるいは動力学一般—におけるGUIになると筆者は期待する。

あらゆる現象の「地図」を描く

以上の四つの〈むすび〉の構想を統合した最終的な構想^{*16}を記して、本論文を終えたい。

私が最終的に思い描く構想は、あらゆる現象の「地図」が描かれた「地図帳」を作ることである^{*17}。ここでいう「現象の地図」とは、DGRやMSMなどの《状態遷移構造》を表したダイアグラムや、PESのダイアグラム表現であるDisconnectivity Graph¹²⁶⁾などの《相互作用構造》を表したダイアグラムをはじめとする、この世界の《構造》を表現した各種の科学的ダイアグラムのことを指す。この「地図帳」は、書籍の形式ではなく、「Google Map^{*18}」のようなインターネット上のシステムであり、世界中の人々がアクセスできる。世界中の人々の手による理論科学・実験科学・計算科学の研究成果が、「地図」の形に集

^{*14}逆に言えば、われわれが普段「実体」とみなしている「もの」も、この励起状態のLiF分子のように状態空間の一領域につけられた単なる名前なのかもしれない。

^{*15}Graphical User Interface.

^{*16}これは筆者が自身の研究の社会的貢献について考えて構想したものであり、筆者の所信表明・誓願・夢である。日本学術会議・科学技術振興機構の「科学技術の智プロジェクト」の報告書^{123,124)}や東京大学憲章¹²⁵⁾の前文などを参照した。

^{*17}以下この段落では簡略化のために現在時制で記述するが、すべて筆者の未来の構想である。

^{*18}<https://maps.google.com>.

約される（理論・実験・計算の〈むすび〉）。Google Map にルート検索機能がついているように、人々はこの「地図」を用いて、現象を制御したり、望みの事物を設計したりするための「道」を見つけることができる（基礎と応用の〈むすび〉）。Google Map において世界地図から住宅地図までの階層を自在に視点移動できるように、人々はこの「地図帳」の中で、分子から社会、さらには宇宙までの世界の構造を自在に観ることができる（マイクロとマクロの〈むすび〉）。「地図」は2次元的あるいは3次元的に直感的な形式によって表現され、専門家に限らずすべての人々が直感的に、インタラクティブに「地図帳」を利用することができる（人と知の〈むすび〉）。人々は、目の前の現象に興味を抱いたとき、この「地図帳」にアクセスして、その現象の構造を理解し、知的好奇心を満たす。人々は、目の前の問題を解決したいとき、この「地図帳」にアクセスして、問題となる現象を制御し、問題を解決するツールを設計することによって、問題を解決する。人々は、この世界における自らの立ち位置を明確にしたいとき、この「地図帳」にアクセスして、この世界の構造の中で自らの居所を見つける。人々は、この世界で自らの個性を輝かせたいとき、この「地図帳」にアクセスして、自らにふさわしい道を見つける。人々は、政策決定などの社会的判断を求められたとき、この「地図帳」にアクセスして、自らの判断の根拠の一つとし、他者と協働する。世界の構造を俯瞰できる「地図帳」は、人々の世界観や倫理観も変えることだろう¹²⁷⁾。これらによって、この「地図帳」は人々の自立と協働の基盤となり、自由・平和・共生などの人類社会の理想の実現・維持に貢献すると、私は期待する。

本論文で述べた DGR に関する理論は、この構想の実現のための第一歩である。この構想の実現へは道遙かであるが、本理論を更に発展させ、「われらを自由にするリベラル・アーツ^{*19)}」としての「地図帳」の構想を実現することを誓って、私の博士論文の〈むすび〉とする。

*19 「真理がわれらを自由にする」（『国立国会図書館法』前文より）

付録

A 核波束動力学計算に関する補足情報

本付録では、本研究の核波束動力学計算に関する補足情報を記す。

本研究では、量子波束計算手法として、Fourier 変換を用いた分割演算子法^{128,129)}を用いた。時間刻み幅は 1 as, 空間刻み幅は $\Delta R = 0.0125 \text{ \AA}$, 計算領域は 0.7–26.3 \AA で空間点数は 2048 点である。

LiF 分子では共有結合性状態が解離性であり、解離波束に関する処理が必要である。解離波束を計算領域の端で吸収するために、本研究では線形光学ポテンシャル

$$V_{\text{opt}}(R) = \begin{cases} -ia(R - R_{\text{opt}}) & (R \geq R_{\text{opt}}) \\ 0 & (R < R_{\text{opt}}) \end{cases} \quad (1)$$

を用いた。本研究では $R_{\text{opt}} = 24.7 \text{ \AA}$, $a = 0.1 \text{ eV/\AA}$ と設定した。このポテンシャルは虚部が負であるので、 $R \geq R_{\text{opt}}$ の領域に侵入した波束のポピュレーションは時間がたつにつれ減衰する¹³⁰⁾。

本研究では、エネルギーの単位は eV, 長さの単位は \AA , 時間の単位は fs, 双極子モーメントの単位は debye(D) を用いた。この単位系における基礎物理定数の値を表 1 にまとめる。なお、基礎物理定数の値は 2014 年 CODATA 推奨値¹³¹⁾を使用した。

本研究で用いた LiF 分子モデルに関する定数を表 2 にまとめる。ここで、電子基底状態のポテンシャルエネルギー曲線を平衡核間距離において調和近似することで、振動基底状態波束

$$\Psi_0(R) = \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{\frac{1}{4}} \exp\left[-\frac{\alpha}{2}(R - R_{\text{eq}})^2\right] \quad (2)$$

を求めた。

表 1 基礎物理定数の値

プランク定数	$h = 4.135\ 667\ 662 \text{ eV} \cdot \text{fs}$
光速度	$c = 2.997\ 924\ 580 \times 10^3 \text{ \AA} \cdot \text{fs}^{-1}$
真空の誘電率	$\epsilon_0 = 1.274\ 971\ 644 \times 10^{-1} \text{ D}^2 \cdot \text{\AA}^{-3} \cdot \text{eV}^{-1}$

表 2 LiF モデルに関する定数

${}^7\text{Li}{}^{19}\text{F}$ の換算質量 ¹³²⁾	$M = 5.310\ 454\ 218 \times 10^2 \text{ eV} \cdot \text{fs}^2 \cdot \text{\AA}^{-2}$
平衡核間距離	$R_{\text{eq}} = 1.581 \text{ \AA}$
振動基底状態波束幅	$\alpha = 1.471 \times 10^2 \text{ \AA}^{-2}$

B 時間発展構造と状態空間構造の構造的特徴

本付録では、時間発展構造と状態空間構造の構造的特徴について記す。

B1 時間発展構造における順序構造

時間発展構造がもつ一般的特徴は、それが半順序構造をもつことである。このことは以下のように示せる。まず、時間発展構造のダイアグラムにおける○の集合を X とする。集合 X の元は「時刻 t に状態 s である」という形の情報である。集合 X における二項関係「 \rightsquigarrow 」を、

$$\text{「}x\text{の以後、}y\text{が起こる」} \stackrel{\text{def}}{=} \text{「}x \rightsquigarrow y\text{」} \quad (3)$$

で定める。すなわち二項関係「 \rightsquigarrow 」は時間発展を表し、「 $x \rightsquigarrow y$ 」は時間発展構造のダイアグラムの中に x から y へと至るみちすじがあることを意味する*20。ここで「以後」の意味として「 $x \rightsquigarrow x$ 」も認めれば、二項関係「 \rightsquigarrow 」は X の半順序関係となる。すなわち以下が成り立つ：

$$\forall x \in X, x \rightsquigarrow x, \quad (4)$$

$$\forall x, y \in X, (x \rightsquigarrow y) \wedge (y \rightsquigarrow x) \Rightarrow x = y, \quad (5)$$

$$\forall x, y, z \in X, (x \rightsquigarrow y) \wedge (y \rightsquigarrow z) \Rightarrow x \rightsquigarrow z. \quad (6)$$

これにより、時間発展構造は半順序構造をもつことがわかる。

半順序構造は Hasse 図によって図示されるが⁶¹⁾、時間発展構造のダイアグラムはまさに（濃淡のついた）Hasse 図とみなせる。Hasse 図は閉路のない単純有向グラフであり、時間発展構造のダイアグラムも同様である。有向グラフが単純であるとは、自己ループ（ $i \rightarrow i$ のように始点と終点が同じ有向辺）と多重辺（ $i \xrightarrow{a} j, i \xrightarrow{b} j$ のように始点と終点を共有している複数の辺）が存在しないことをいう。さらに、閉路とは、ある頂点から出発し、有向辺をたどることで出発点と同じ頂点に戻ってくるみちすじのことである。時間発展構造のダイアグラムに閉路がないのは、時間発展構造におけるそれぞれの○は発生時刻によっても区別され、時間は一方方向に流れるため、決してもとの○に戻れないというのが理由である。

B2 状態空間構造における閉路構造

前項において時間発展構造のダイアグラムは一般に閉路をもたないことを示したが、状態空間構造のダイアグラムは一般に閉路をもちうる*21。これは、時間発展構造を考える際には異なる時刻であれば同じ種類の状態でも区別したが、状態空間構造を考える際には異なる時刻でも同じ種類の状態なら区別をしないためである。言い換えれば、状態空間構造のダイアグラムは、時間発展構造のダイアグラムが持っていた大域的な時間順序構造を無視する代わりに状態間の局所的な生起順序関係のみを抽出し、情報を圧縮したものであるからである。

状態空間構造のダイアグラムの閉路の存在は、系の記述を単純にしてくれる。計算プログラムにおいて反復制御構造（do ループ）を使わないコードは複雑・冗長で理解困難なコードとして忌避され、反復制御構造を効果的に用いたいわゆる「構造化された」コードがリーダブルなコードとして推奨されることと事情は同じである。閉路を許すことで複雑な現象も単純な機構で表しうる。逆に言えば、機構は単純でも反

*20時間発展構造のダイアグラム中の「 \rightarrow 」と、ここでいう時間発展「 \rightsquigarrow 」は異なる。「 \rightsquigarrow 」は「 \rightarrow 」を連結したものである。

*21また、状態空間構造のダイアグラムは自己ループや多重辺をもつこともある。

復構造があることにより現象は複雑になりうるということでもある。反復が現象の複雑性と多様性の根源であることは力学系理論が明らかにしてきたことである。

C 時間依存 WKB 理論による断熱時間発展「 \rightarrow 」の半古典力学的定式化

本付録では、断熱時間発展「 \rightarrow 」の時間依存 WKB 理論による半古典力学定式化について記す。この定式化では、確率振幅は WKB 固有関数の“ルール”の上を移送されるとみなせる*22。この定式化を用いた転送方程式の定常状態極限は、Child の半古典量子化理論の結果と厳密に一致する。表 3 に本付録の時間依存 WKB 理論による定式化と本編の Herman-Kluk 理論による定式化の比較をまとめる。

表 3 時間依存 WKB 理論と Herman-Kluk 理論による断熱時間発展「 \rightarrow 」の定式化の比較。 n は転回点を通じた回数 (Maslov 指数)。

基礎理論	遷移時間	遷移振幅
時間依存 WKB 理論	古典遷移時間	$e^{\frac{i}{\hbar} S_t - n \frac{i\pi}{2}}$
Herman-Kluk 理論	古典遷移時間	$C_t e^{\frac{i}{\hbar} S_t}$

C1 時間依存 WKB 理論

本項では、時間依存 WKB 理論について説明する。とくに、転回点から遠く離れた領域では、断熱時間発展の遷移時間は古典力学のそれと等しく、遷移振幅は $e^{\frac{i}{\hbar} S_t}$ (S_t は古典作用) であることを示す。

1次元時間依存 Schrödinger 方程式

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(R, t) = \left[-\frac{\hbar^2}{2M} \frac{\partial^2}{\partial R^2} + V(R) \right] \Psi(R, t) \quad (7)$$

の解の形として

$$\Psi(R, t) = A(R, t) e^{\frac{i}{\hbar} S(R, t)} \quad (8)$$

を考える。 $A(R, t)$, $S(R, t)$ はともに実関数でそれぞれ $\Psi(R, t)$ の絶対値と位相を表す。解 (8) を方程式 (7) に代入し、実部と虚部に分けて整理することで以下の連立方程式が得られる：

$$\frac{\partial S}{\partial t} + \frac{1}{2M} \left(\frac{\partial S}{\partial R} \right)^2 + V(R) = \frac{\hbar^2}{2MA} \frac{\partial^2 A}{\partial R^2}, \quad (9)$$

$$\frac{\partial A}{\partial t} + \frac{1}{M} \frac{\partial S}{\partial R} \frac{\partial A}{\partial R} + \frac{1}{2M} \frac{\partial^2 S}{\partial R^2} A = 0. \quad (10)$$

半古典極限を考え \hbar^2 の項を無視すると、 $A \neq 0$ であれば、式 (9) は

$$\frac{\partial S}{\partial t} + \frac{1}{2M} \left(\frac{\partial S}{\partial R} \right)^2 + V(R) = 0 \quad (11)$$

となる。これは古典力学における Hamilton-Jacobi 方程式そのものであり、その解は

$$S_E(R, t) = \int_{R_0}^R P \, dR - Et \quad (12)$$

*22本編の Herman-Kluk 理論による定式化では古典軌道が“ルール”であった。

で与えられる．ここで P は古典運動量， E はエネルギーに相当する定数で

$$E = \frac{P^2}{2M} + V(R) \quad (13)$$

が成り立つ． $P > 0$ の場合には，振幅 A に関する方程式 (10) は

$$\frac{\partial A_E}{\partial t} + \frac{1}{M} \sqrt{2M[E - V(R)]} \frac{\partial A_E}{\partial R} + \frac{V'(R)}{2M} \sqrt{\frac{2M}{E - V(R)}} A_E = 0 \quad (14)$$

となる．時間 t に関する A の Fourier 変換を $\tilde{A}(R, \omega)$ とすると，

$$i\omega \tilde{A}_E + \frac{1}{M} \sqrt{2M[E - V(R)]} \frac{\partial \tilde{A}_E}{\partial R} + \frac{V'(R)}{2M} \sqrt{\frac{2M}{E - V(R)}} \tilde{A}_E = 0 \quad (15)$$

が成り立つから，

$$\tilde{A}_E(R, \omega) = A_E^\omega \exp \left[-\frac{1}{2} \ln[E - V(R)] - i\omega \tau_E(R) \right] \quad (16)$$

となる．ここで

$$\tau_E(R) = \int_{R_0}^R \sqrt{\frac{M}{2[E - V(R')]} } dR' \quad (17)$$

であり，これはエネルギー E の古典粒子が R_0 から R まで移動するのにかかる遷移時間である．式 (16) を逆 Fourier 変換すると

$$A_E(R, t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} A_E^\omega \exp \left[-\frac{1}{2} \ln[E - V(R)] \right] e^{i\omega(t - \tau_E(R))} d\omega \quad (18)$$

$$\equiv \frac{1}{\sqrt{E - V(R)}} \psi(t - \tau_E(R)) \quad (19)$$

を得る．ここで $\psi(t)$ は任意関数である． $P < 0$ のときも同様の結果を得る．よって，時間依存 Schrödinger 方程式 (7) の半古典近似解は

$$\Psi_E(R, t) = \frac{1}{\sqrt{E - V(R)}} \exp \left[\frac{i}{\hbar} \int_{R_0}^R P dR - Et \right] \psi(t - \tau_E(R)) \quad (20)$$

を P の符号と E に関して重ね合わせたものになる．

ところで，時間非依存問題の WKB 解は

$$\phi_E^{\text{WKB}}(R) \propto \frac{1}{\sqrt{E - V(R)}} \exp \left[\frac{i}{\hbar} \int_{R_0}^R P dR \right] \quad (21)$$

の形で書けることから時間依存解 (20) は

$$\Psi_E(R, t) = \phi_E^{\text{WKB}}(R) e^{-\frac{i}{\hbar} Et} \psi(t - \tau_E(R)) \quad (22)$$

のように書ける．すなわち上で求めた時間依存半古典近似解は WKB 近似解の時間依存拡張である．

半古典近似解 (22) を別の方法で導出することで，時間依存 WKB 近似についてより深い理解が得られる．時間依存 Schrödinger 方程式の解はエネルギー固有関数 ϕ_E の重ね合わせにより表される：

$$\Psi(R, t) = \int dE' \sigma(E') \phi_{E'}(R) e^{-\frac{i}{\hbar} E' t}. \quad (23)$$

ここで $\sigma(E)$ はエネルギースペクトルである．いまこのエネルギースペクトルがエネルギー E において鋭いピークをもち，さらにエネルギー固有関数は時間非依存 WKB 解 (21) で近似できるとすると，

$$\Psi(R, t) \simeq \phi_E^{\text{WKB}}(R) e^{-\frac{i}{\hbar} E t} \int dE' \sigma(E') \frac{\phi_{E'}^{\text{WKB}}(R)}{\phi_E^{\text{WKB}}(R)} e^{-\frac{i}{\hbar} (E' - E) t} \quad (24)$$

$$\simeq \phi_E^{\text{WKB}}(R) e^{-\frac{i}{\hbar} E t} \int dE' \sigma(E') e^{-\frac{i}{\hbar} (E' - E) (t - \tau_E(R))} \quad (25)$$

$$= \phi_E^{\text{WKB}}(R) e^{-\frac{i}{\hbar} E t} \psi(t - \tau_E(R)) \quad (26)$$

のように時間依存 WKB 解 (22) が得られる．ここで $\Delta E = E' - E$ に関する展開

$$\begin{aligned} & \frac{\phi_{E'}^{\text{WKB}}(R)}{\phi_E^{\text{WKB}}(R)} \\ &= \left(\frac{E' - V(R)}{E - V(R)} \right)^{-\frac{1}{4}} \exp \left[\frac{i}{\hbar} \int_{R_0}^R \sqrt{2M[E' - V(R')]} dR' - \frac{i}{\hbar} \int_{R_0}^R \sqrt{2M[E - V(R')]} dR' \right] \\ &= \left(1 - \frac{\Delta E}{4} + \dots \right) \exp \left[\frac{i}{\hbar} \int_{R_0}^R \sqrt{\frac{M}{2[E - V(R')]} dR' \Delta E + \frac{i}{2\hbar} \int_{R_0}^R \sqrt{\frac{M}{2[E - V(R')]^3}} dR' (\Delta E)^2 + \dots \right] \\ &= \left(1 - \frac{\Delta E}{4} + \dots \right) \exp \left[\frac{i}{\hbar} \tau_E(R) \Delta E + \frac{i}{\hbar} \frac{\partial \tau_E(R)}{\partial E} (\Delta E)^2 + \dots \right] \end{aligned}$$

において ΔE の最低次の項のみ考慮する近似を行った*23．この導出から時間依存 WKB 解 $\Psi_E^{\text{WKB}}(R, t)$ はエネルギースペクトルの E 近傍の寄与を足し合わせたものに等しいことが分かる．さらに「 E 近傍」の定量的意味は

$$\Delta E \ll \frac{\hbar}{\frac{\partial \tau_E(R)}{\partial E} \Delta E} \quad (27)$$

であることも分かる．この右辺の分母の意味は「エネルギー E' と E の 2 つの古典軌道の移動時間の差」であり，これが大きいほど「全体が所要時間 $\tau_E(R)$ で移動する」とみなせなくなり，波束の形が広がり崩れていく．

以上より，エネルギースペクトルの E 近傍の成分に関しては，WKB 近似が成り立つ領域において，WKB 固有関数 $\phi_E^{\text{WKB}}(R)$ の“レール”の上を，確率振幅 ψ が“移送されていく”という描像が成り立つ．よって，時間依存 WKB 近似が有効な領域を運動する際，断熱時間発展「 \rightarrow 」に関する遷移振幅と遷移時間は

$$\alpha = \exp \left[\frac{i}{\hbar} \int_{R_i}^{R_f} P dR - \frac{i}{\hbar} E \tau \right], \quad (28)$$

$$\tau = \int_{R_i}^{R_f} \sqrt{\frac{M}{2[E - V(R)]}} dR \quad (29)$$

で計算できる．つまり，古典作用積分と古典遷移時間を評価すればよい．

C2 転回点通過と Maslov 位相

前項で用いた時間依存 WKB 近似は，時間非依存 WKB 近似と同様に，転回点で破綻する．なぜならば，古典 Hamilton–Jacobi 方程式 (11) は振幅項 A が 0 でないという条件のもと半古典極限により導か

*23 半古典極限においては \hbar も小さいので， $\Delta E/\hbar = O(1)$ として扱った．

れたものであるが，転回点では $A = 0$ となってしまうからである．そこで本項では，転回点近傍における波束の挙動を調べて，それを時間依存 WKB 解に接続することを考える．

転回点近傍でポテンシャルが

$$V(R) = a(R - R_{\text{turn}}) \quad (30)$$

で近似できるとして，Gauss 波束の転回の様子を調べる．Gauss 波束

$$\Psi_G(R, t) = \exp \left[-\alpha_t (R - R_t)^2 + \frac{i}{\hbar} P_t (R - R_t) + \frac{i}{\hbar} \gamma_t \right] \quad (31)$$

は線形ポテンシャル (30) のもと以下のように運動する：

$$P_t = -at, \quad (32)$$

$$R_t = R_{\text{turn}} - \frac{a}{2M} t^2, \quad (33)$$

$$\alpha_t = \frac{M}{2i\hbar} \frac{1}{t + \tau_0}, \quad (34)$$

$$\gamma_t = \int_0^t \left[\frac{P_{t'}^2}{2M} - V(R_{t'}) \right] dt' - \frac{\hbar}{2i} \ln(t + \tau_0). \quad (35)$$

ただし $t = 0$ において波束は転回するものとし，

$$\tau_0 = \frac{M}{2i\hbar\alpha_0} \quad (36)$$

で α_0 は正の実数とする． γ_t の第一項は古典軌道 (P_t, R_t) に関する作用積分である．これより

$$\Psi_G(R, t) = \frac{1}{\sqrt{|t + \tau_0|}} \exp \left[-\alpha_t (R - R_t)^2 + \frac{i}{\hbar} P_t (R - R_t) + \frac{i}{\hbar} S_{\text{cl}} - \frac{1}{2} \arg(t + \tau_0) \right] \quad (37)$$

を得る．さらに

$$P_t = -P_{-t}, \quad (38)$$

$$R_t = R_{-t}, \quad (39)$$

$$\Re(\alpha_t) = \Re(\alpha_{-t}), \quad (40)$$

$$\sqrt{|t + \tau_0|} = \sqrt{|-t + \tau_0|} \quad (41)$$

が成り立つ．また， α_0 は正の実数なので， τ_0 の虚部は負であるから，

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \arg(t + \tau_0) - \lim_{t \rightarrow -\infty} \arg(t + \tau_0) = \pi \quad (42)$$

が成り立つ．

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \Im(\alpha_t) - \lim_{t \rightarrow -\infty} \Im(\alpha_t) = 0 \quad (43)$$

も考慮すれば，転回点通過で獲得する正味の位相は

$$\frac{S_{\text{cl}}}{\hbar} - \frac{\pi}{2} \quad (44)$$

となる．第 1 項は WKB 時間発展と同じ古典作用積分による位相獲得であり，第 2 項は Maslov 位相として知られる．また，式 (32) と (33) は古典運動を表すので，遷移時間はやはり古典遷移時間によって評価できる．

参考文献

- [1] 木原志乃, 流転のロゴス——ヘラクレイトスとギリシャ医学 (昭和堂, 2010) .
- [2] *Dhammapada*; 邦訳: 中村元, ブッダの 真理のことば 感興のことば (岩波書店, 1978) .
- [3] 湯浅邦弘 (編著), 概説中国思想史 (ミネルヴァ書房, 2010) .
- [4] 趙匡華 (著), 廣川健 (監), 尾関徹ら (訳), 中国古代化学—新しい技術やものの発明がいかに時代を作ったのか—, p.99–153 (丸善書店, 2017) .
- [5] 日本学術会議, 報告 21 世紀を豊かに生きるための「科学技術の智」(2008) .
- [6] 小宮山宏, 速度論 (朝倉書店, 1990) .
- [7] J. I. Steinfeld, J. S. Francisco, and W. L. Hase, *CHEMICAL KINETICS AND DYNAMICS* (Prentice-Hall, 1989); 邦訳: 佐藤伸 (訳), 化学動力学 (東京化学同人, 1995) .
- [8] 土屋莊次, はじめての化学反応論 (岩波書店, 2003) .
- [9] D. J. Tannor, *Introduction to Quantum Mechanics: A Time-Dependent Perspective* (University Science Books, Sausalito, 2007).
- [10] B. Nordén, “The Nobel Prize in Chemistry 1999 - Advanced Information” (1999). http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/1999/advanced.html (2018 年 1 月 20 日取得).
- [11] M. Born and R. Oppenheimer, Zur Quantentheorie der Molekeln, *Ann. Physik.* **84**, 457 (1927); 邦訳: 坪井正道, 平川暁子 (訳), 「分子の量子論について」, 化学の原典 2 化学結合論 II (東京大学出版会, 1975) .
- [12] 近藤保 (編), 小谷正博・幸田清一郎・染田清彦 (著), 大学院講義 物理化学 (東京化学同人, 1997)
- [13] K. Takatsuka, T. Yonehara, K. Hanasaki, and Y. Arasaki, *Chemical Theory Beyond the BornOppenheimer Paradigm: Nonadiabatic Electronic and Nuclear Dynamics in Chemical Reactions* (World Scientific, Singapore, 2015).
- [14] A. Warshel, Bicycle-pedal model for the first step in the vision process, *Nature* **260**, 679 (1976).
- [15] J. C. Tully, Perspective: Nonadiabatic dynamics theory, *J. Chem. Phys.* **137**, 22A301 (2012).
- [16] R. J. Levis, G. M. Menkir, and H. Rabitz, Selective Bond Dissociation and Rearrangement with Optimally Tailored, Strong-Field Laser Pulses, *Science* **292**, 709 (2001).
- [17] B. J. Sussman, D. Townsend, M. Y. Ivanov, and A. Stolow, Dynamic Stark Control of Photochemical Processes, *Science* **314**, 278 (2006).
- [18] I. R. Solá, J. González-Vázquez, R. de Nalda, and L. Bañares, Strong field laser control of photochemistry, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17**, 13183 (2015).
- [19] S. Scheit, Y. Arasaki, and K. Takatsuka, Controlled Dynamics at an Avoided Crossing Interpreted in Terms of Dynamically Fluctuating Potential Energy Curves, *J. Phys. Chem. A* **116**,

- 2644 (2012).
- [20] Y. Arasaki, Y. Mizuno, S. Scheit, and K. Takatsuka, Stark-assisted quantum confinement of wavepackets. A coupling of nonadiabatic interaction and CW-laser, *J. Chem. Phys.* **144**, 044107 (2016).
- [21] L. D. Landau, To the theory of energy transmission in collisions. II, *Phys. Zs. Sowjet* **2**, 46 (1932).
- [22] C. Zener, Non-Adiabatic Crossing of Energy Levels, *Proc. R. Soc. London, Ser. A* **137**, 696 (1932).
- [23] E. C. G. Stückelberg, Theory of inelastic collisions between atoms, *Helv. Phys. Acta.* **5**, 369 (1932).
- [24] J. C. Tully and R. K. Preston, Trajectory Surface Hopping Approach to Nonadiabatic Molecular Collisions: The Reaction of H + with D₂, *J. Chem. Phys.* **55**, 562 (1971).
- [25] 中村宏樹, 朝倉化学大系 5 化学反応動力学 (朝倉書店, 2004) .
- [26] M. Barbatti, Nonadiabatic dynamics with trajectory surface hopping method, *WIREs: Comput. Mol. Sci.* **1**, 620 (2011).
- [27] H. Kono and Y. Fujimura, Interference between nonadiabatically ramified wavepackets in dissociation dynamics of NaI excited by femtosecond laser pulse *Chem. Phys. Lett.* **184**, 497 (1991).
- [28] H. Dietz and V. Engel, Wave-packet interference and stabilization of a predissociating molecule, *Chem. Phys. Lett.* **225**, 258 (1996).
- [29] G. Granucci and M. Persico, Coherent excitation of wavepackets in two electronic states. Interference effects at an avoided crossing, *Chem. Phys. Lett.* **249**, 228 (1995).
- [30] D. Romstad, G. Granucci, and M. Persico, Nonadiabatic transitions and interference in photodissociation dynamics, *Chem. Phys.* **219**, 21 (1997).
- [31] M. Shapiro, M. J. J. Vrakking, and A. Stolow, Nonadiabatic wave packet dynamics: Experiment and theory in IBr, *J. Chem. Phys.* **110**, 2465 (1999).
- [32] T. Matsuoka and S. Yabushita, Quantum Interference Effects Theoretically Found in the Photodissociation Process of the Second Absorption Bands of ICl and IBr Molecules, *J. Phys. Chem. A* **119**, 9609 (2015).
- [33] B. Zhang, N. Gador, and T. Hansson, Bound-Bound State Quantum Wave Packet Dynamics in the Intermediate Coupling Range: The $A^1\Sigma_u^+$ (0_u^+) and $b^3\Pi_u$ (0_u^+) System in Rb₂, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 173006 (2003).
- [34] N. Gador, B. Zhang, H. O. Karlsson, and T. Hansson, Dynamical interference structure in fully coupled bound-bound state quantum wave-packet dynamics, *Phys. Rev. A* **70**, 033418 (2004).
- [35] N. Gador, B. Zhang, and T. Hansson, Molecular rotation-vibration coupling by quantum wavepacket interference at potential energy curve crossing, *Chem. Phys. Lett.* **412**, 386 (2005).
- [36] Y. Liu, Y. Liu, and Q. Gong, Intensity dependence of NaI predissociation in midinfrared femtosecond laser field, *Phys. Rev. A* **87**, 055402 (2013).
- [37] S. N. Shevchenko, S. Ashhab, and F. Nori, Landau–Zener–Stückelberg interferometry, *Phys. Rep.* **492**, 1 (2010)
- [38] 高塚和夫, 非平衡系の科学 IV 分子の複雑性とカオス (講談社サイエンティフィック, 2001) .

- [39] Y. Mizuno, Y. Arasaki, and K. Takatsuka, A perturbation theoretic approach to the Riccati equation for the Floquet energies, spectral intensities, and cutoff energy of harmonic generation in photon emission from nonadiabatic electron-transfer dynamics driven by infrared CW laser fields, *J. Chem. Phys.* **144**, 024106 (2016).
- [40] Y. Mizuno, Y. Arasaki, and K. Takatsuka, Nonadiabatic dynamics in intense continuous wave laser fields and real-time observation of the associated wavepacket bifurcation in terms of spectrogram of induced photon emission *J. Chem. Phys.* **145**, 184305 (2016).
- [41] Oxford Dictionaries. <https://en.oxforddictionaries.com/definition/structure/> (2018年2月16日閲覧) .
- [42] E. N. Lorenz, Deterministic Nonperiodic Flow, *J. Atmos. Sci.* **20**, 130 (1963).
- [43] M. J. Davis and S. K. Gray, Unimolecular reactions and phase space bottlenecks, *J. Chem. Phys.* **84**, 5389 (1986).
- [44] S. K. Gray and S. A. Rice, Phase space bottlenecks and statistical theories of isomerization reactions, *J. Chem. Phys.* **86**, 2020 (1987).
- [45] N. D. Leon, M. A. Mehta, and R. Q. Topper, Cylindrical manifolds in phase space as mediators of chemical reaction dynamics and kinetics. I. Theory, *J. Chem. Phys.* **94**, 8310 (1991).
- [46] N. D. Leon, M. A. Mehta, and R. Q. Topper, Cylindrical manifolds in phase space as mediators of chemical reaction dynamics and kinetics. II. Numerical consideration and application to models with two degree of freedom, *J. Chem. Phys.* **94**, 8329 (1991).
- [47] N. D. Leon, Cylindrical manifolds and reactive island kinetic theory in the time domain, *J. Chem. Phys.* **96**, 285 (1992).
- [48] N. D. Leon and S. Ling, Simplification of the transition state concept in reactive island theory: Application to the $\text{HCN} \rightleftharpoons \text{CNH}$ isomerization, *J. Chem. Phys.* **101**, 4790 (1994).
- [49] M. Toda, T. Komatsuzaki, T. Konishi, R. S. Berry, and S. A. Rice, Geometrical Structures of Phase Space in Multidimensional Chaos, *Adv. Chem. Phys.* **130** Part A (2005).
- [50] V. S. Pande, K. Beauchamp, and G. R. Bowman, Everything you wanted to know about Markov State Models but afraid to ask, *Methods* **52**, 99 (2010).
- [51] A. Kawano, O. Takahashi, and K. Sato, Nonadiabatic unimolecular reaction kinetic theory based on l th-order semi-Markov model, *J. Chem. Phys.* **116**, 8660 (2002).
- [52] M. S. Child, Semiclassical Theory of Tunneling and Curve-Crossing Problems: a Diagrammatic Approach, *J. Mol. Spectrosc.* **53**, 280 (1974).
- [53] O. Atabek, R. Lefebvre, and A. Requena, Semiclassical Model for Accidental Predissociation in Diatomic Molecules, *J. Mol. Spectrosc.* **82**, 364 (1980).
- [54] O. Atabek, R. Lefebvre, and M. Jacon, Semiclassical Multistate curve-crossing models: Reduction of the transition amplitude to diabatic and adiabatic phase integrals, *J. Chem. Phys.* **81**, 3874 (1984).
- [55] O. Atabek, M. Chrysos, and R. Lefebvre, Isotope separation using intense laser fields, *Phys. Rev. A* **49**, R8 (1994).
- [56] R. Möhlenkamp and H. J. Korsh, Semiclassical complex-energy quantization for coupled equations: Feshbach resonances and predissociation, *Phys. Rev. A* **34**, 4716 (1986).
- [57] T. S. Rose, M. J. Rosker, and A. H. Zewail, Femtosecond real-time observation of wave packet

- oscillations (resonance) in dissociation reactions, *J. Chem. Phys.* **88**, 6672 (1988).
- [58] T. S. Rose, M. J. Rosker, and A. H. Zewail, Femtosecond real-time probing of reactions. IV. The reactions of alkali halides, *J. Chem. Phys.* **91**, 7415 (1989).
- [59] M. Fujii and K. Yamashita, Semiclassical quantization of nonadiabatic systems with hopping periodic orbits, *J. Chem. Phys.* **142**, 074104 (2015).
- [60] M. Fujii, Quantum and semiclassical theories for nonadiabatic transition based overlap integrals related to fast degrees of freedom, *J. Chem. Phys.* **135**, 114102 (2011).
- [61] 三中信宏, 思考の体系学 分類と系統から見たダイアグラム論 (春秋社, 2017) .
- [62] 織田武雄, 地図の歴史—世界篇 (講談社, 1974) .
- [63] 空海, 請来目録, 参照: 宮坂宥勝, 空海コレクション2 (筑摩書房, 2004) .
- [64] Y. Arasaki, S. Scheit, and K. Takatsuka, Communication: Induced photoemission from nonadiabatic dynamics assisted by dynamical Stark effect, *J. Chem. Phys.* **138**, 161103 (2013).
- [65] Y. Arasaki, Y. Mizuno, S. Scheit, and K. Takatsuka, Induced photoemission from driven nonadiabatic dynamics in an avoided crossing system, *J. Chem. Phys.* **141**, 234301 (2014).
- [66] P. Pyykkö, Relativistic Effects in Structural Chemistry, *Chem. Rev.* **88**, 563 (1988).
- [67] P. A. M. Dirac, Quantum Mechanics of Many-Electron Systems, *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A123**, 714 (1929).
- [68] M. Born and K. Huang, *Dynamical Theory of Cristal Lattices* (Oxford Univ. Press, Oxford, 1954).
- [69] 日本化学会 (編), 化学の原典2 化学結合論 II, pp.39-45 (東京大学出版会, 1975) .
- [70] 染田清彦 (編), 大学院講義 物理化学 第2版: 第1巻 量子化学と分子分光学 (東京化学同人, 2013) .
- [71] A. Macias and A. Riera, Calculation of diabatic states from molecular properties, *J. Phys. B* **11**, L489 (1978).
- [72] J. C. Tully, Molecular dynamics with electronic transitions, *J. Chem. Phys.* **93**, 1061 (1990).
- [73] C. Zhu, K. Nobusada, and H. Nakamura, New implementation of the trajectory surface hopping method with use of the Zhu–Nakamura theory,
- [74] G. Yang and M. F. Herman, Semiclassical Surface Hopping H–K propagator: Application to Two-Dimensional, Two-Surface Problems, *J. Phys. Chem. B* **105**, 6562 (2001).
- [75] A. Kondroskiy and H. Nakamura, Semiclassical theory of electronically nonadiabatic chemical dynamics: Incorporation of the Zhu–Nakamura theory into the frozen Gaussian propagation method, *J. Chem. Phys.* **120**, 8937 (2004).
- [76] T. Takeuchi, S. Ohnuki, and T. Sako, Maxwell-Schrodinger hybrid simulation for optically controlling quantum states: A scheme for designing control pulses, *Phys. Rev. A* **91**, 033401 (2015).
- [77] S. Guerin, F. Monti, J-M Dupont, and H. R. Jauslin, On the relation between cavity-dressed states, Floquet states, RWA and semiclassical model, *J. Phys. A: Math Gen.* **30**, 7193 (1997).
- [78] J. H. Shirley, Solution of the Schrödinger Equation with a Hamiltonian Periodic in Time, *Phys. Rev.* **138**, B 979 (1965).
- [79] K. Yamashita and K. Morokuma, A theoretical study of transition state spectroscopy: Laser dressed potential energy surface hopping trajectory calculation on K+NaCl and Na+KCl, *J. Chem. Phys.* **91**, 7477 (1989).

- [80] K. Hanasaki and K. Takatsuka, Unified treatment of field-induced and intrinsic nonadiabatic transitions with a generalized Floquet Hamiltonian method, *Phys. Rev. A* **88**, 053426 (2013).
- [81] T. Fiedlshuster, J. Handt, and R. Schmidt, Floquet surface hopping: Laser-driven dissociation and ionization dynamics of H_2^+ , *Phys. Rev. A* **93**, 053409 (2016).
- [82] T. Fiedlshuster, J. Handt, E. K. U. Gross, and R. Schmidt, Surface hopping in laser-driven molecular dynamics, *Phys. Rev. A* **95**, 063424 (2017).
- [83] H. Primas, Generalized Perturbation Theory in Operator Form, *Rev. Mod. Phys.* **35**, 710 (1963).
- [84] I. Shavitt and L. Redmon, Quasidegenerate perturbation theories. A canonical van Vleck formalism and its relationship to other approaches, *J. Chem. Phys.* **73**, 5711 (1980).
- [85] J. Hausinger and M. Grifoni, Dissipative two-level system under strong ac driving: A combination of Floquet and Van Vleck perturbation theory, *Phys. Rev. A* **81**, 022117 (2010).
- [86] N. Balakrishnan, B. D. Ersy, H. R. Sadeghpour, S. T. Cornett and M. J. Cavagnero, Quantum wave-packet dynamics of the photodissociation of LiF, *Phys. Rev. A* **60**, 1407 (1999).
- [87] H. Schmidt, J. von Vangerow, F. Strienkemeier, A. S. Bogomolov, A. V. Baklanov, D. M. Reich, W. Skomorski, C. P. Koch, and M. Mudrich, Predissociation dynamics of lithium iodide, *J. Chem. Phys.* **142**, 044303 (2015).
- [88] G. Rasskazov, M. Nairat, I. Magoulas, V. V. Lozovoy, P. Piecuch, and M. D'Antus, Femtosecond real-time probing of reactions MMXVII: The predissociation of sodium iodide in the $A\ 0^+$ state, *Chem. Phys. Lett.* **683**, 121 (2017).
- [89] T. J. Giese and D. M. York, Complete basis set extrapolated potential energy, dipole, and polarizability surfaces of alkali halide ion-neutral weakly avoided crossings with and without applied electric fields, *J. Chem. Phys.* **120**, 7939 (2004).
- [90] 新村出 (編), 広辞苑 第六版 (岩波書店, 2008) .
- [91] 松村明 (編), 大辞林 第三版 (三省堂, 2006) .
- [92] 北川源四郎, 状態空間モデル, 岩波データサイエンス刊行委員会 (編), 岩波データサイエンス Vol. 6, p.5–31 (岩波書店, 2017) .
- [93] 永原康史, インフォグラフィックスの潮流—情報と図解の近代史 (誠文堂新光社, 2016) .
- [94] M. F. Herman and E. Kluk, A Semiclassical Justification for the Use of Non-Spreading Wavepackets in Dynamics Calculation, *Chem. Phys.* **91**, 27 (1984).
- [95] K. G. Kay, Integral expressions for the semiclassical time-dependent propagator, *J. Chem. Phys.* **100**, 4377 (1994).
- [96] A. Shojiguchi, C-B. Li, T. Komatsuzaki, and M. Toda, Fractional behavior in nonergodic reaction processes of isomerization, *Phys. Rev. E* **75**, 035204(R) (2007).
- [97] A. Shojiguchi, C-B. Li, T. Komatsuzaki, and M. Toda, Fractional behavior in multidimensional Hamiltonian systems describing reactions, *Phys. Rev. E* **76**, 056205 (2007).
- [98] A. Shojiguchi, C-B. Li, T. Komatsuzaki, and M. Toda, Erratum: Fractional behavior in multidimensional Hamiltonian systems describing reactions, *Phys. Rev. E* **77**, 019902(E) (2008).
- [99] 砂川重信, 理論電磁気学 第3版 (紀伊國屋書店, 1999).
- [100] D. J. Diestler, Harmonic generation: Quantum-electrodynamical theory of the harmonic photon-number spectrum, *Phys. Rev. A* **78**, 033814 (2008).

- [101] 水野雄太, 修士論文「赤外光からの非断熱ダイナミクスからの誘導輻射」(東京大学, 2015).
- [102] R. Trebino, K. W. DeLong, D. N. Fittinghoff, J. N. Sweetser, M. A. Krumbügel, B. A. Richman, and D. J. Kane, Measuring ultrashort laser pulses in the time-frequency domain using frequency-resolved optical gating, *Rev. Sci. Instrum.* **68**, 3277 (1997).
- [103] T. Konishi and Y. Ichioka, Optical Spectrogram Scope Using Time-to-Two-Dimensional Space Conversion and Interferometric Time-of-Flight Cross Correlation, *Opt. Rev.* **6**, 507 (1999).
- [104] K. Tanimura, T. Konishi, Y. Ohshita, W. Yu, K. Itoh, and Y. Ichioka, Sensitive Detection of Transitional Spectral Pattern Using Optical Spectrogram Scope, *Jpn. J. Appl. Phys.* **42**, 7318 (2003).
- [105] Y. Arasaki, K. Takatsuka, K. Wang, and V. McKoy, Pump-Probe Photoionization Study of the Passage and Bifurcation of a Quantum Wave Packet Across an Avoided Crossing, *Phys. Rev. Lett.* **90**, 248303 (2003).
- [106] Y. Arasaki, K. Takatsuka, K. Wang, and V. McKoy, Studies of electron transfer in NaI with pump-probe femtosecond photoelectron spectroscopy, *J. Chem. Phys.* **119**, 7913 (2003).
- [107] E. Neria and A. Nitzan, Semiclassical evaluation of nonadiabatic rates in condensed phases, *J. Chem. Phys.* **99**, 1109 (1993).
- [108] F. J. Webster, J. Schnitker, M. S. Friedrichs, R. A. Friesner, and P. J. Rossky, Solvation dynamics of the hydrated electron: A nonadiabatic quantum simulation, *Phys. Rev. Lett.* **66**, 3172 (1991).
- [109] O. V. Prezhdo and P. J. Rossky, Solvent Mode Participation in the Nonradiative Relaxation of the Hydrated Electron, *J. Phys. Chem.* **100**, 17094 (1996).
- [110] A. W. Jasper, M. D. Hack, A. Chakraborty, D. G. Truhlar, and P. Piecuch, Photodissociation of LiFH and NaFH van der Waals complexes: A semiclassical trajectory study, *J. Chem. Phys.* **115**, 7945 (2001).
- [111] C. Zhu, A. W. Jasper, and D. G. Truhlar, Non-BornOppenheimer trajectories with self-consistent decay of mixing *J. Chem. Phys.* **120**, 5543 (2004).
- [112] R. Valero, D. G. Truhlar, and A. W. Jasper, Adiabatic States Derived from a Spin-Coupled Diabatic Transformation: Semiclassical Trajectory Study of Photodissociation of HBr and the Construction of Potential Curves for LiBr⁺, *J. Phys. Chem. A* **112**, 5756 (2008).
- [113] J. E. Subotnik, Augmented Ehrenfest dynamics yields a rate for surface hopping, *J. Chem. Phys.* **132**, 134112 (2010).
- [114] J. E. Subotnik and N. Shenoi, A new approach to decoherence and momentum rescaling in the surface hopping algorithm, *J. Chem. Phys.* **134**, 024105 (2011).
- [115] C.-B. Li, H. Yang, and T. Komatsuzaki, Multiscale complex network of protein conformational fluctuations in single-molecule time series, *PNAS* **105**, 536 (2008).
- [116] S. Kawai and T. Komatsuzaki, Quantum reaction boundary to mediate reaction in laser fields, *J. Chem. Phys.* **134**, 024317 (2011).
- [117] Y. Matsunaga, A. Kidera, and Y. Sugita, Sequential data assimilation for single-molecule FRET photon-counting data, *J. Chem. Phys.* **142**, 214115 (2015).
- [118] M. Sarich, R. Banisch, C. Hartmann, and C. Schütte, Markov State Models for Rare Events in Molecular Dynamics, *Entropy* **16**, 258 (2014).

- [119] S. Kato, H. S. Kaplan, T. Schrödel, S. Skora, T. H. Lindsay, E. Yemini, S. Lockery, and M. Zimmer, Global Brain Dynamics Embedded the Mortor Command Sequence of *Caenorhabditis elegans*, *Cell* **163**, 656 (2015).
- [120] J. Goutsias and G. Jenkinson, Markovian dynamics on complex reaction networks, *Phys. Rep.* **529**, 199 (2013).
- [121] Y. Nagahata, S. Maeda, H. Teramoto, T. Horiyama, T. Taketsugu, and T. Komatsuzaki, Deciphering Time Scale Hierarchy in Reaction Networks, *Phys. Chem. B* **120**, 1961 (2016).
- [122] 「科学技術の智」プロジェクト, 21世紀の科学技術リテラシー像～豊かに生きるための智～プロジェクト: 総合報告書, p.124 (2010). <http://www.jst.go.jp/csc/knowledge/investigation/s4a.html> (2017年8月8日取得).
- [123] 日本学術会議 科学と社会委員会 科学力増進分科会 科学技術リテラシー小委員会, 報告: 21世紀を豊かに生きるための「科学技術の智」, p.1–20 (2008). <http://www.scj.go.jp/ja/info/kohyo/pdf/kohyo-20-h64-3.pdf> (2017年8月8日取得).
- [124] 「科学技術の智」プロジェクト, 21世紀の科学技術リテラシー像～豊かに生きるための智～プロジェクト: 総合報告書, p.1–234 (2010). <http://www.jst.go.jp/csc/knowledge/investigation/s4a.html> (2017年8月8日取得).
- [125] 東京大学, 東京大学憲章 (2003). <http://www.u-tokyo.ac.jp/gen02/b04-j.html> (2018年1月7日取得).
- [126] O. M. Becker and M. Karplus, The topology of multidimensional potential energy surface: Theory and application to peptide structure and kinetics, *J. Chem. Phys.* **106**, 1495 (1997).
- [127] 日本学術会議 科学と社会委員会 科学力増進分科会 科学技術リテラシー小委員会, 報告: 21世紀を豊かに生きるための「科学技術の智」, p.5 (2008). <http://www.scj.go.jp/ja/info/kohyo/pdf/kohyo-20-h64-3.pdf> (2017年8月8日取得).
- [128] M. D. Feit, J. A. Fleck, Jr., and A. Steiger, Solution of the Schrödinger equation by a spectral method, *J. Comput. Phys.* **47**, 412 (1982).
- [129] J. Alvarellos and H. Metiu, The evolution of the wave function in a curve crossing problem computed by a fast Fourier transform method, *J. Chem. Phys.* **88**, 4957 (1988).
- [130] D. Neuhausuer and M. Baer, The time-dependent Schrödinger equation: Application of absorbing boundary conditions, *J. Chem. Phys.* **90**, 4351 (1989).
- [131] Committee on Data for Science and Technology, CODATA Internationally recommended values of the Fundamental Physical Constants: 2014 (2014). <https://physics.nist.gov/cuu/Constants/index.html>.
- [132] Atomic Mass Data Center, Atomic Mass Evaluation 2016 (2016). <https://www-nds.iaea.org/amdc/index.html>.

謝辞

本博士論文の執筆にあたりご協力いただいた皆様に、この場を借りて御礼申し上げます。

博士課程指導教官である福島孝治教授は、なかなか成果が出ず迷走していた私の研究を辛抱強く見守り、日々の議論の中で私の研究を導いてくださいました。福島先生は幅広い分野に興味を持たれ、そのような先生のもとに集まる学生・スタッフは多種多様な興味関心をもち、福島研究室で行われている研究テーマはとても多彩でした。研究室で毎週行われる定例会では、そのような多彩な研究テーマについて自由に活発な議論が交わされました。その自由で多彩な議論に参加することで、私の心の中でやりたい研究のテーマが少しずつ形をなし、この博士論文へとつながったのだと思います。研究室スタッフの中西（大野）義典助教、観山正道博士、研究室の先輩の高邊賢史博士、酒井佑士博士、小松尚登博士、同期の高橋惇君、西川宜彦君、後輩の安倍君と松麿君は、福島先生と同様に定例会にて議論を交わして下さり、また良い学術的刺激を与えてくださいました。

修士課程指導教官の高塚和夫教授は、私を理論分子科学の研究へと導いてくださいました。高塚先生がこの駒場で教鞭をとられていなかったら、私は分子科学の研究をしていなかったかもしれません。高塚研究室において共同研究者であった新崎康樹博士は、本研究において用いた LiF 分子モデルのポテンシャルエネルギー曲線のデータを用意して下さり、研究に関して多くの助言をくださいました。高塚研究室の高橋聡助教には、学部・修士課程の間、研究室生活の様々な面でお世話になりました。

北海道大学の小松崎民樹教授は、本博士論文の審査の際に、本博士論文に関連する文献を教えてくださいました。小松崎研究室の寺本央准教授は、博士1年生の私を北海道大学で開催された研究会に呼んで下さり、この研究会で見聞きしたことが本研究の着想につながりました。小松崎研究室OBの永幡裕博士は、学会等において本研究に関して議論していただきました。また、永幡博士の仲立ちにより、埼玉大学の堀山貴史准教授と転送方程式の数値計算アルゴリズムに関する議論を交わさせていただきました。

学部時代からの友人である池田宗樹君には、神経科学分野における状態遷移構造に関する論文を教えてくださいました。池田君を筆頭として学部・院生時代の同期とは多くの学術的議論を交わし、また駒場にいる先生方の講義を受けることによって、私のものの見方（構造的観点など）が培われ、この博士論文につながったと考えています。

最後に、大学に入るまで私を育ててくれた両親・祖父母と、博士論文執筆で切羽詰まっていた私を傍で支えてくれた妻・理沙に感謝します。