

第 4 章

量子状態間遷移

第 3 章の反応速度理論では、結果の式が状態密度や分配関数で表されているので、そこに量子準位構造を反映させ得るが、理論構成そのものは古典統計力学によっていた。この章では、時間依存の Schrödinger 方程式に基づき、量子状態間の遷移速度を考察する。中心となるのは、1 次の摂動論から導かれる Fermi の黄金則である。これは、「黄金則」の名の示す通り、多くの問題に適用可能な一般理論となっている。化学へ応用する際には、第 1 章で見たように、電子状態と原子核運動を考慮する必要がある。それは第 5 章で扱う。

4.1 係数ベクトルの時間発展

Hamilton 演算子 (ハミルトニアン) が、時間に依存しない非摂動部分 H_0 と時間に依存する摂動部分 $V(t)$ からなるような系を考える。

$$H = H_0 + V(t) \quad (4.1)$$

例えば、分子分光学を扱う場合には、光などの外場のないときの分子ハミルトニアンを H_0 、分子と光との相互作用を $V(t)$ とする。あるいは、電子ハミルトニアン H_e を H_0 と見なし、非断熱結合または透熱表示のハミルトニアンの非対角項を V と見なしてもよい (第 1 章参照)。 H_0 の固有値 E_n と固有ベクトル $|n\rangle$ は既知とする。

$$H_0|n\rangle = E_n|n\rangle \quad (4.2)$$

$\{|n\rangle\}$ は規格直交完全基底にとれる。摂動のないときの定常状態は

$$|n, t\rangle = |n\rangle e^{-iE_n t/\hbar} \quad (4.3)$$

と表される (式 (2.4) 参照)。目的は、摂動を含んだハミルトニアン H の下で、時間に依存する Schrödinger 方程式

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi, t\rangle = H|\psi, t\rangle \quad (4.4)$$

を調べることである。このために、目的の $|\psi, t\rangle$ を、非摂動解の組 $\{|m, t\rangle\}$ で展開する。

$$|\psi, t\rangle = \sum_m |m\rangle e^{-iE_m t/\hbar} c_m(t) \quad (4.5)$$

■問題 式 (4.5) を式 (4.4) に代入し、 $\langle n|$ との内積をとることによって、

$$\frac{d}{dt} c_n(t) = -\frac{i}{\hbar} \sum_m e^{i\omega_{nm}t} V_{nm}(t) c_m(t) \quad (4.6)$$

を導け。ただし、 $\omega_{nm} = (E_n - E_m)/\hbar$ 、 $V_{nm}(t) = \langle n|V(t)|m\rangle$ である。
($\{|n\rangle\}$ は H_0 の固有関数系なので、規格直交 $\langle n|m\rangle = \delta_{nm}$ にとれる。)

4.1.1 例：2 準位系

簡単な例について調べるのは有益なことが多い。 H_0 の固有状態が $|1\rangle$ と $|2\rangle$ の2つだけであるような2準位系を考える。このとき式 (4.6) は

$$\frac{d}{dt} \begin{bmatrix} c_1(t) \\ c_2(t) \end{bmatrix} = -\frac{i}{\hbar} \begin{bmatrix} V_{11}(t) & e^{-i\omega_{12}t} V_{12}(t) \\ e^{+i\omega_{12}t} V_{21}(t) & V_{22}(t) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} c_1(t) \\ c_2(t) \end{bmatrix} \quad (4.7)$$

となる。さらに次の仮定を導入し、問題を簡単化する。

- $V_{11} = V_{22} = 0$ とする。

これは、摂動 V は元の状態 $|n\rangle$ には影響せず、異なる状態間の相互作用のみに関与することを意味する。実際、光と分子の相互作用について双極子近似を用いれば、このことは対称性から示される。(奇関数である双極子モーメントと偶関数である波動関数の絶対値二乗の積の積分は、 $V_{11} = V_{22} = 0$ 。)

- $V_{12}(t) = V_{21}(t) = v$ (定数) とする。
- $\omega_{12} = 0$ すなわち $E_1 = E_2$ とする。

これは、2状態 $|1\rangle$ 、 $|2\rangle$ のエネルギーが等しく、一定の結合エネルギー v で相互作用している系、すなわち共鳴条件にある2準位系を扱っていることに相当する。例えば、プロトン移動などに見られる二重井戸の系を想定すればよい。

以上の仮定により、式 (4.7) は次のようになる。

$$\frac{d}{dt} c_1 = -\frac{iv}{\hbar} c_2, \quad \frac{d}{dt} c_2 = -\frac{iv}{\hbar} c_1 \quad (4.8)$$

■問題 初期条件を $c_1(0) = 1$, $c_2(0) = 0$ とする. 式 (4.8) の和と差から $c_1 + c_2 = e^{-ivt/\hbar}$, $c_1 - c_2 = e^{+ivt/\hbar}$, よって

$$c_1(t) = \cos(vt/\hbar), \quad c_2(t) = -i \sin(vt/\hbar) \quad (4.9)$$

となることを示せ. また, $|c_1(t)|^2$ と $|c_2(t)|^2$ のグラフの概形を描け.

上問で見たように, 確率分布 $|c_1(t)|^2$ と $|c_2(t)|^2$ は 0 と 1 の間を交互に入れ替わりながら振動する. これは, 2 状態間の共鳴である. 振動の周期は相互作用 v の逆数に比例するので, 相互作用 v が大きいほど速く振動する.

4.2 逐次展開

式 (4.6) の一般形に戻る. これは式 (4.7) と同様に行列形式で書ける.

$$\frac{d}{dt} \mathbf{c}(t) = -\frac{i}{\hbar} \mathbf{W}(t) \mathbf{c}(t) \quad (4.10)$$

ただし, 行列 \mathbf{W} の要素は $[\mathbf{W}(t)]_{nm} = e^{i\omega_{nm}t} V_{nm}(t)$ である. 両辺を形式的に積分し, 左辺の $\mathbf{c}(0)$ を右辺に移項する.

$$\mathbf{c}(t) = \mathbf{c}(0) - \frac{i}{\hbar} \int_0^t d\tau \mathbf{W}(\tau) \mathbf{c}(\tau) \quad (4.11)$$

右辺が $\mathbf{c}(\tau)$ を含んでいるので, 問題を解いたことにはなっていない. しかし, 右辺全体を積分中の $\mathbf{c}(\tau)$ に代入すると,

$$\begin{aligned} \mathbf{c}(t) &= \mathbf{c}(0) - \frac{i}{\hbar} \int_0^t d\tau \mathbf{W}(\tau) \left\{ \mathbf{c}(0) - \frac{i}{\hbar} \int_0^\tau d\tau' \mathbf{W}(\tau') \mathbf{c}(\tau') \right\} \\ &= \mathbf{c}(0) - \frac{i}{\hbar} \int_0^t d\tau \mathbf{W}(\tau) \mathbf{c}(0) + \left(\frac{-i}{\hbar} \right)^2 \int_0^t d\tau \int_0^\tau d\tau' \mathbf{W}(\tau) \mathbf{W}(\tau') \mathbf{c}(\tau') \quad (4.12) \end{aligned}$$

同様の操作を繰り返し, 無限級数の形で表すことが出来る.

$$\begin{aligned} \mathbf{c}(t) &= \mathbf{c}(0) - \frac{i}{\hbar} \int_0^t d\tau \mathbf{W}(\tau) \mathbf{c}(0) + \left(\frac{-i}{\hbar} \right)^2 \int_0^t d\tau \int_0^\tau d\tau' \mathbf{W}(\tau) \mathbf{W}(\tau') \mathbf{c}(0) \\ &\quad + \left(\frac{-i}{\hbar} \right)^3 \int_0^t d\tau \int_0^\tau d\tau' \int_0^{\tau'} d\tau'' \mathbf{W}(\tau) \mathbf{W}(\tau') \mathbf{W}(\tau'') \mathbf{c}(0) + \cdots \quad (4.13) \end{aligned}$$

4.3 1次摂動

4.3.1 Fermiの黄金則

式(4.13)の1次の項のみを取る近似を考える。すなわち、相互作用 V が弱く、高次の項を無視することが妥当と見なせるとする。

$$\mathbf{c}^{(1)}(t) = \mathbf{c}(0) - \frac{i}{\hbar} \int_0^t d\tau \mathbf{W}(\tau) \mathbf{c}(0) \quad (4.14)$$

ここで、左辺の上付添字の(1)は、1次近似であることを表す。

時刻 $t=0$ に、系は m 番目の状態 $|m\rangle$ にあったとする ($c_j(0) = \delta_{jm}$)。 $t > 0$ では、相互作用 V によって他の状態への遷移が引き起こされる。例えば、 $n \neq m$ なる $|n\rangle$ への遷移振幅は、

$$c_n^{(1)}(t) = -\frac{i}{\hbar} \int_0^t d\tau \sum_j W_{nj}(\tau) c_j(0) = -\frac{i}{\hbar} \int_0^t d\tau W_{nm}(\tau) \quad (4.15)$$

したがって、 $|m\rangle$ から $|n\rangle$ への遷移確率は、

$$P_{n \leftarrow m}^{(1)}(t) = |c_n^{(1)}(t)|^2 = \frac{1}{\hbar^2} \left| \int_0^t d\tau V_{nm}(\tau) e^{i\omega_{nm}\tau} \right|^2 \quad (4.16)$$

まず、相互作用 V は $t > 0$ で一定であるとする。(階段関数 $\theta(t)$ を用いて $V(t) = V\theta(t)$ とする。) このとき式(4.16)は容易に積分できて、

$$P_{n \leftarrow m}^{(1)}(t) = |V_{nm}|^2 \left(\frac{t}{\hbar} \right)^2 \frac{\sin^2(\omega_{nm}t/2)}{(\omega_{nm}t/2)^2} \quad (4.17)$$

となる。つまり、 $t < 0$ では系は H_0 の下で定常状態 $|m\rangle$ にあったが、 $t = 0$ で印加された相互作用 V によって他の状態 $\{|n\rangle\}$ への遷移が引き起こされ始める。その遷移確率が上式で与えられる。

■問題 横軸を ω_{nm} として、 $P_{n \leftarrow m}^{(1)}(t)/|V_{nm}|^2$ のグラフの概形を描け。特に、ピークの高さと幅が t にどのように依存するかに着目せよ。

上問で見たように、ある初期状態 $|m\rangle$ とエネルギー E_m に対し、 $P_{n \leftarrow m}^{(1)}(t)$ を終状態エネルギー E_n の関数と見なすとき、 $P_{n \leftarrow m}^{(1)}(t)/|V_{nm}|^2$ は、 $E_n = E_m$ にピークをもつ。これは、エネルギーが近い状態への遷移確率が大きいことを示す。ただし、ピークの幅が $1/t$ に比例するので、短時間内 ($t \simeq 0$) ではエネルギーの離れた状態への遷移も可能となる。これ

は、エネルギーと時間の不確定性関係に相当する。また、 t が大きくなるにつれて、グラフの幅は \hbar/t に比例して小さくなり、高さは $(t/\hbar)^2$ に比例して大きくなる。よって、 t の大きな領域では δ 関数で表される。実際、

$$P_{n\leftarrow m}^{(1)}(t) = |V_{nm}|^2 \frac{2\pi t}{\hbar} \delta(E_n - E_m) \quad (4.18)$$

となることを示すことができる。

■問題

$$\int_{-\infty}^{\infty} \frac{\sin^2 x}{x^2} dx = \pi \quad (4.19)$$

および $\delta(ax) = \delta(x)/a$ を用いて式(4.18)を確かめよ。
(式(4.19)の積分については、章末の補遺参照。)

式(4.18)は t に比例しているので、比例係数を遷移速度と解釈できる。それを

$$w_{nm}^{(1)} = \frac{2\pi}{\hbar} |V_{nm}|^2 \delta(E_n - E_m) \quad (4.20)$$

と書くことにする。これが、状態間遷移速度を表す **Fermi** の黄金則である。

■問題 式(4.17)の幅は、 $\delta E \sim 2\pi\hbar/t$ のように t に反比例する。この式において、 $\delta E = 0.01$ eV となるときの t を求めよ。
(電子励起エネルギーの典型的なオーダーである1 eVの1%とした。)

4.3.2 状態和を取った形

前節では、特定の状態 $|m\rangle$ から $|n\rangle$ への遷移速度を考えた。本節では、始状態 $|m\rangle$ から全ての状態への遷移速度の総和、すなわち始状態 $|m\rangle$ の減衰(または崩壊)速度を考える。そのために、 $P_{n\leftarrow m}^{(1)}(t)$ を終状態のエネルギー E_n の関数と見なして $P_{* \leftarrow m}^{(1)}(t, E)$ と書くことにする。これに合わせて行列要素も $V_{*m}(E)$ と書く。さらに、状態密度

$$\rho(E) = \sum_n \delta(E - E_n) \quad (4.21)$$

を定義する。これらにより, $|m\rangle$ の減衰確率を次式のように書ける。

$$P_{*m}^{(1)}(t) = \sum_{n \neq m} P_{n \leftarrow m}^{(1)}(t) = \int dE \rho(E) P_{* \leftarrow m}^{(1)}(t, E) \quad (4.22)$$

これに式 (4.18) を用いれば,

$$\begin{aligned} P_{*m}^{(1)}(t) &= \int dE \rho(E) |V_{*m}(E)|^2 \frac{2\pi t}{\hbar} \delta(E - E_m) \\ &= \frac{2\pi t}{\hbar} \rho(E_m) |V_{*m}(E_m)|^2 \end{aligned} \quad (4.23)$$

を得る。遷移速度は

$$w_{*m}^{(1)} = \frac{2\pi}{\hbar} \rho(E_m) |V_{*m}(E_m)|^2 \quad (4.24)$$

となる。これが, 状態 $|m\rangle$ の減衰 (崩壊) 速度を表す Fermi の黄金則である。例えば, ある電子励起状態へ励起した後, 他の電子状態への遷移により減衰していく現象に適用できる。

■問題 上では, $P_{n \leftarrow m}^{(1)}(t)$ について, 終状態 n に関する総和を考えたが, 式 (4.20) の $w_{nm}^{(1)}$ の総和からも式 (4.24) が導かれることを示せ。

4.3.3 周期的な摂動

前節では, 相互作用 V は $t > 0$ で一定であると仮定した。本節では, 時間的に振動する相互作用の場合について調べる。典型例は, 光と分子の相互作用において光を古典的な外場として扱う半古典近似の取扱いである。ここでは, 相互作用が次式で記述されるとする。

$$V(t) = U \cos \omega t = \frac{U}{2} (e^{i\omega t} + e^{-i\omega t}) \quad (4.25)$$

例えば, 光と分子の相互作用を双極子近似で扱う場合, 光の電場ベクトルを $\mathbf{E}(t) = \mathbf{E}_0 \cos \omega t$, 分子の双極子モーメントベクトルを $\boldsymbol{\mu}$ とすれば, $U = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{E}_0$ である。このとき, 式 (4.16) の積分において

$$V_{km} \rightarrow U_{km}, \quad \omega_{nm} \rightarrow \omega_{nm} \pm \omega \quad (4.26)$$

と置き換えれば良い。後者は, E_n と E_m の間のエネルギー保存条件が光子エネルギー $\hbar\omega$ だけシフトすることを意味する。

■問題 $V(t)$ が式 (4.25) のとき, 式 (4.20) に相当するのは,

$$w_{nm}^{(1)} = \frac{\pi}{2\hbar} |U_{nm}|^2 [\delta(E_n - E_m + \hbar\omega) + \delta(E_n - E_m - \hbar\omega)] \quad (4.27)$$

であることを示せ.

4.4 補遺

4.4.1 2次摂動

級数展開 (4.13) の次の次数の項を考慮すると

$$\mathbf{c}^{(2)}(t) = \mathbf{c}^{(1)}(t) + \left(\frac{-i}{\hbar}\right)^2 \int_0^t d\tau \int_0^\tau d\tau' \mathbf{W}(\tau) \mathbf{W}(\tau') \mathbf{c}(0) \quad (4.28)$$

となる. $t=0$ で $|m\rangle$ にあったとする ($c_j(0) = \delta_{jm}$) と,

$$[\mathbf{W}(\tau) \mathbf{W}(\tau') \mathbf{c}(0)]_n = \sum_{k,j} W_{nk}(\tau) W_{kj}(\tau') c_j(0) = \sum_k W_{nk}(\tau) W_{km}(\tau') \quad (4.29)$$

よって, $|m\rangle$ から $|n\rangle$ への遷移振幅は,

$$c_n^{(2)}(t) = c_n^{(1)}(t) + \sum_k \left(\frac{-i}{\hbar}\right)^2 \int_0^t d\tau \int_0^\tau d\tau' V_{nk}(\tau) V_{km}(\tau') e^{i\omega_{nk}\tau} e^{i\omega_{km}\tau'} \quad (4.30)$$

右辺の積分中の $V_{nk}V_{km}$ は, 初期状態 $|m\rangle$ から終状態 $|n\rangle$ へ遷移するのに中間状態 $|k\rangle$ を経由することを意味する. k について総和を取るので, V_{km} と V_{nk} が値を持つような中間状態が全て関与し得る.

$|n\rangle$ から $|m\rangle$ への直接遷移の相互作用 V_{nm} が対称性によりゼロ (遷移が禁制) であったり, 値が小さかったりした場合に 2 次摂動が重要となる. 例としては, ラマン散乱や架橋媒介長距離電子遷移がある.

4.4.2 式 (4.19) の導出

$\sin^2 x/x^2 = (1 - \cos 2x)/2x^2$ なので,

$$f(z) = \frac{1 - e^{2iz}}{2z^2}$$

を考える. 複素平面の上半面で原点を中心とする半径 R の大半円 C_R , 半径 ϵ の小半円 C_ϵ , 実軸上の $[-R, -\epsilon]$ および $[\epsilon, R]$ の部分からなる積分路 C を考える. この経路内で $f(z)$ は

正則なので,

$$\int_{-R}^{-\epsilon} f(x)dx + \int_{\epsilon}^R f(x)dx + \int_{C_R} f(z)dz + \int_{C_\epsilon} f(z)dz = 0$$

最初の2項の和は

$$\int_{\epsilon}^R (f(x) + f(-x)) dx = 2 \int_{\epsilon}^R \frac{\sin^2 x}{x^2} dx$$

C_R 上で $|f(z)| \leq 1/R^2$ なので, C_R 上の積分は $R \rightarrow \infty$ で消える. 一方,

$$f(z) = \frac{-i}{z} + 1 + \frac{2i}{3}z - \dots$$

と展開されるので, $z = 0$ は1位の極で留数は $-i$. よって, C_ϵ 上の積分は

$$\int_{C_\epsilon} f(z)dz = -\frac{1}{2}2\pi i(-i) = -\pi$$

以上より,

$$\int_0^\infty \frac{\sin^2 x}{x^2} dx = \frac{\pi}{2}$$

となる. これは式 (4.19) の半分である.