

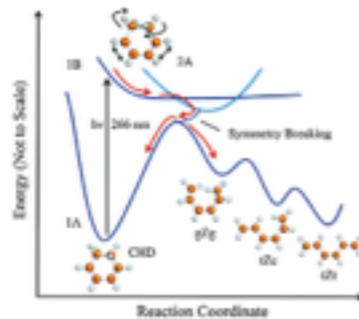
## ～非断熱遷移～

複数の電子固有状態(断熱曲面)間が核波動関数が遷移する運動

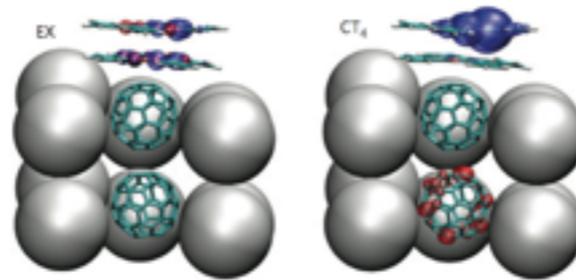
○遷移確率

Landau-Zener,  
Stueckelberg,  
Zhu-Nakamura

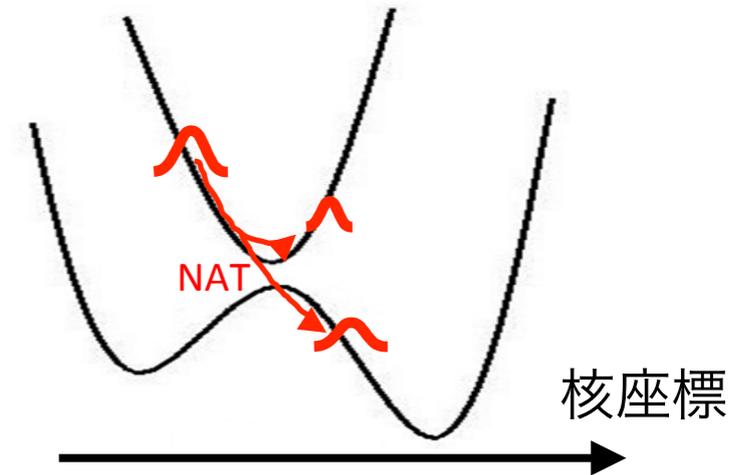
○光化学反応



○有機薄膜太陽電池



X.-Y. Zhu et.al, Nature Materials **12**, 66 (2012)



基礎的

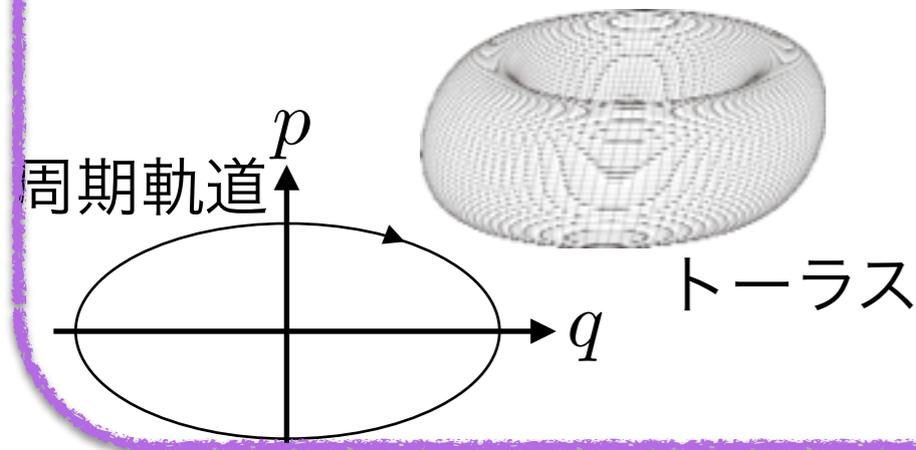
R. J. Sension et.al, PCCP **16**, 4439(2014)

応用的

## ～量子古典対応～

時間推進不変な  
幾何学的構造

古典力学の時間推進不変な幾何学的構造(周期軌道やトーラス)と量子力学の定常状態の対応関係を明らかにすること  
e.g., ボーアの水素原子モデル



対応関係

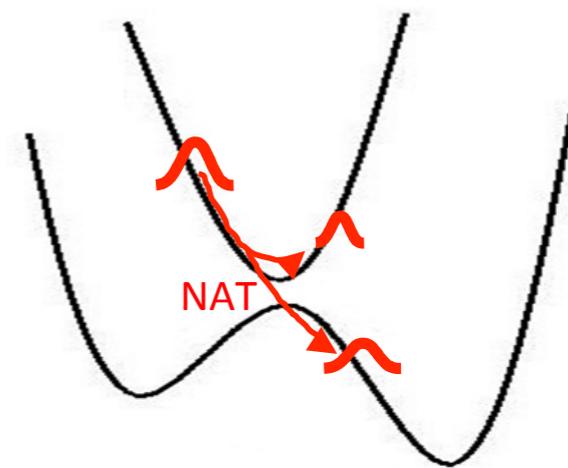
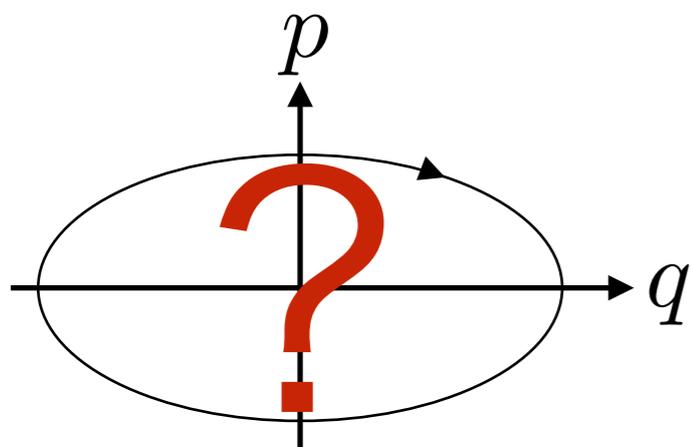
小  $\leftarrow \hbar \rightarrow$  大

量子定常状態

$$\hat{H}|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle$$

# 問い

複数の断熱ポテンシャル面にまたがる  
非断熱系の量子定常状態に対応する  
古典的時間推進不変な幾何学的構造物はあるか。



# Gutzwillerの跡公式

量子的状態密度の経路積分表示に半古典近似を施し、  
状態密度の発散点(エネルギー準位)と周期軌道の対応を明らかにした

$$\Omega(E) \propto \underbrace{\sum_{k=0}^{\infty}}_{\text{k周期までの和}} \left[ \underbrace{\exp\left(\frac{i}{\hbar} S^{\text{cl}} - \frac{i\pi}{2} \nu\right)}_{\text{1周期当たりの幾何学的量}} \right]^{\overbrace{k}}_{\text{k周期からの寄与}} = \underbrace{\left[ 1 - \exp\left(\frac{i}{\hbar} S^{\text{cl}} - \frac{i\pi}{2} \nu\right) \right]^{-1}}_{\text{発散条件がエネルギー準位を決める}}$$

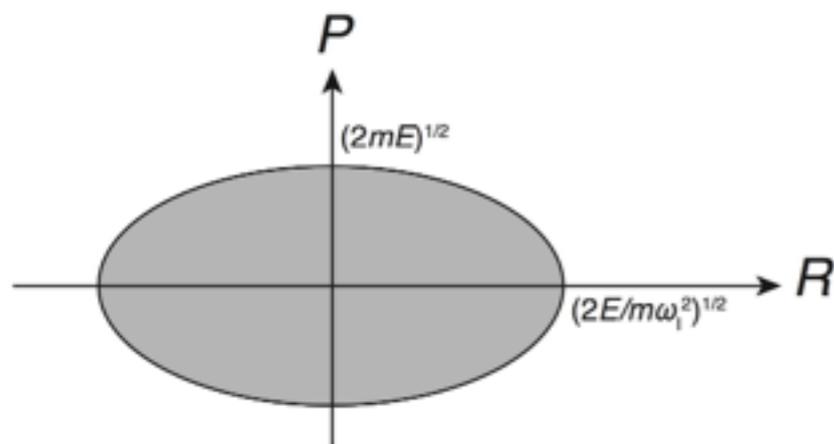
e.g. 調和振動子

古典作用：位相区間面積

$$S^{\text{cl}} = 2\pi E / \omega$$

マスコフ指数：軌道とR軸の交点数

$$\nu = 2$$



$$1 = \exp\left[\left(\frac{i}{\hbar} \frac{2\pi E}{\omega} - i\pi\right)\right]$$

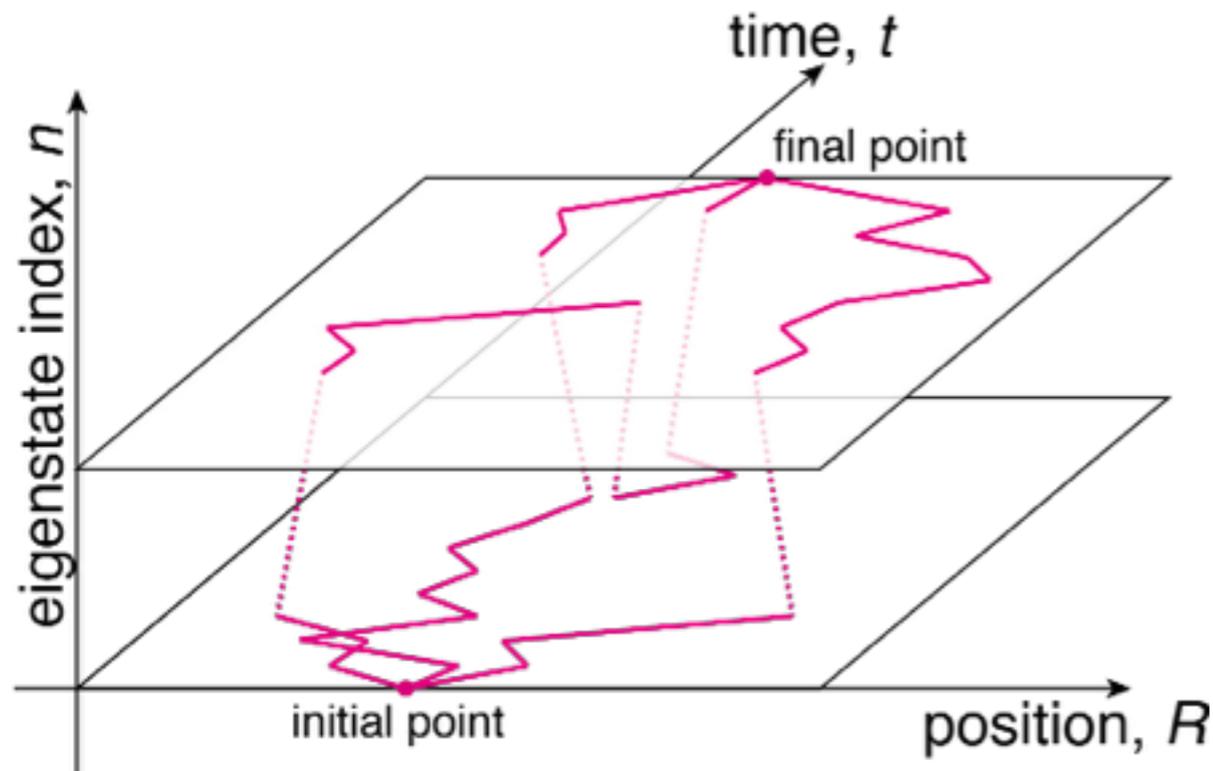
$$\Rightarrow E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega$$

# 重なり積分を用いた非断熱経路積分

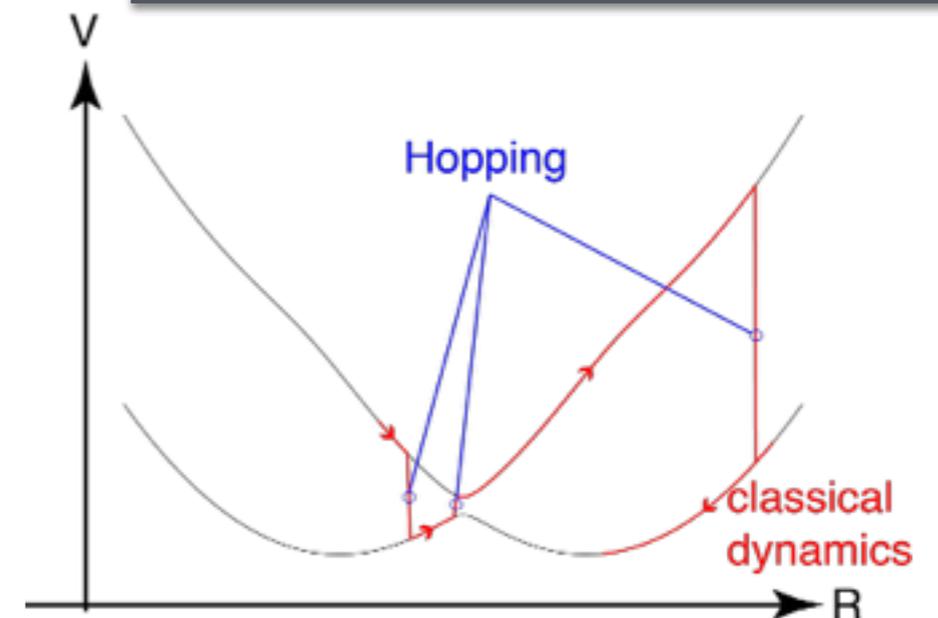
$$K = \int D [R(\tau), n(\tau)] \xi \exp \left[ \frac{i}{\hbar} S \right]$$

①任意の座標と任意の断熱曲面をへめぐる全ての経路  $\{R(\tau), n(\tau)\}$

②電子状態の重なり積分の無限積  $\xi \equiv \lim_{\Gamma \rightarrow \infty} \prod_{k=0}^{\Gamma} \langle n(t_{k+1}); R(t_{k+1}) | n(t_k); R(t_k) \rangle$



半古典近似を用いると、  
断熱曲面上の古典運動と  
断熱曲面間のHoppingを得る



# 非断熱跡公式

$$\Omega(E) \propto \sum_{\lambda \in \text{PHPO}} \sum_{k=0}^{\infty} \left[ \xi_{\lambda} \exp \left( \frac{i}{\hbar} S_{\lambda}^{\text{cl}} - \frac{i\pi}{2} \nu_{\lambda} \right) \right]^k$$

①素なホッピング周期軌道(primitive hopping periodic orbits: PHPO)の和

②電子状態の重なり積分の無限積

$$\xi \equiv \lim_{\Gamma \rightarrow \infty} \prod_{k=0}^{\Gamma} \langle n(t_{k+1}); R(t_{k+1}) | n(t_k); R(t_k) \rangle$$

kに関する無限級数和をとると,

$$\Omega(E) \propto \sum_{\lambda \in \text{PHPO}} \left[ 1 - \xi_{\lambda} \exp \left( \frac{i}{\hbar} S_{\lambda}^{\text{cl}} - \frac{i\pi}{2} \nu_{\lambda} \right) \right]^{-1}$$

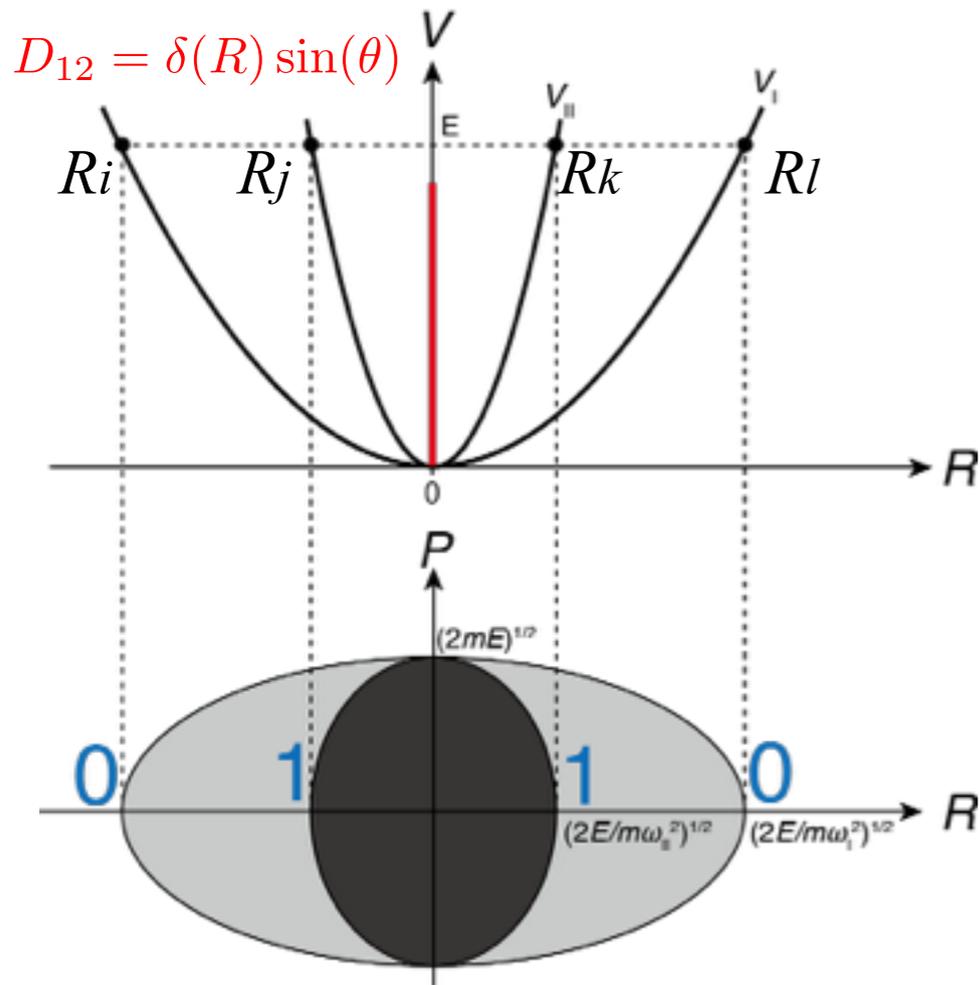
$\xi_{\lambda} < 1$  より発散しない。

個別の素なホッピング周期軌道(PHPO)は量子化されない

⇒和をとる他の方法を考える必要がある

# ホッピング周期軌道のビット化

具体例で考える: 原点で非断熱遷移する2つの断熱調和振動子



## “運動のビット化”

基底状態上の点  $R_i$  から運動する軌道を考えて、  
 $R_i, R_j, R_k, R_l$  を通る時にそれぞれ 0, 1, 1, 0 と表す

例えば,

ホッピングしない断熱的な周期軌道 : 0000000...



必ずホップする透熱的な周期軌道 : 0101010...



運動を 0 と 1 でビット化すると、周期軌道は 0 と 1 の周期列になる、この周期列の最初と最後にドットをつけて表す。

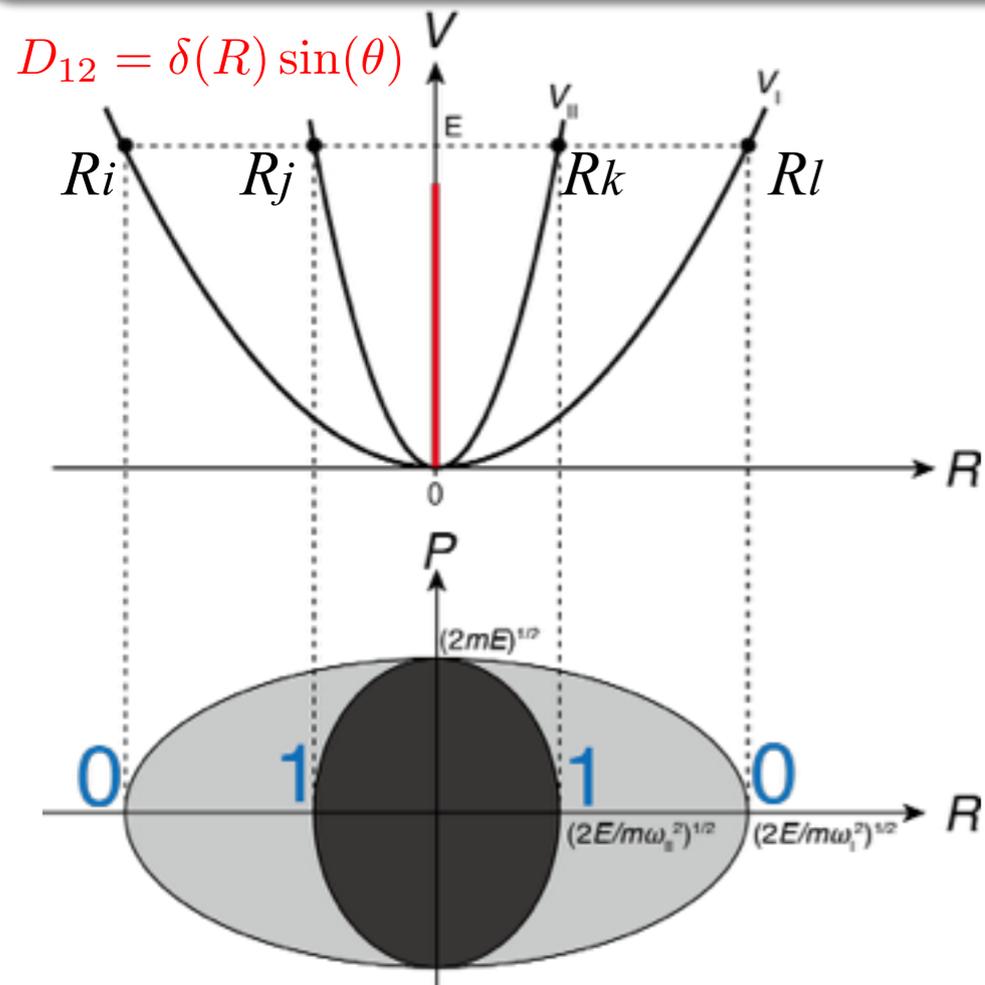
$$\dot{0}\dot{1} \equiv 01010101 \dots$$



$$\dot{0}11\dot{1} \equiv 011101110111 \dots$$



# ホッピング周期軌道の分解



$$\underline{0}1\underline{0}0\underline{0}11\underline{1}0\underline{0}1\underline{1}$$

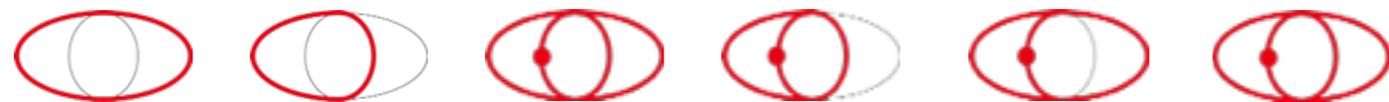
奇数番目の0は“ $R_i$ に戻ってきた”ことを意味する

周期を構成する“より基本的な周期軌道”に分解できる

$$01 + 00 + 0111 + 0011$$

これを押し進めて考えると、点  $R_i$  を通る任意の周期軌道は以下の組み合わせになる。

$$00, 01, 0110, 0111, 0010, 0011$$

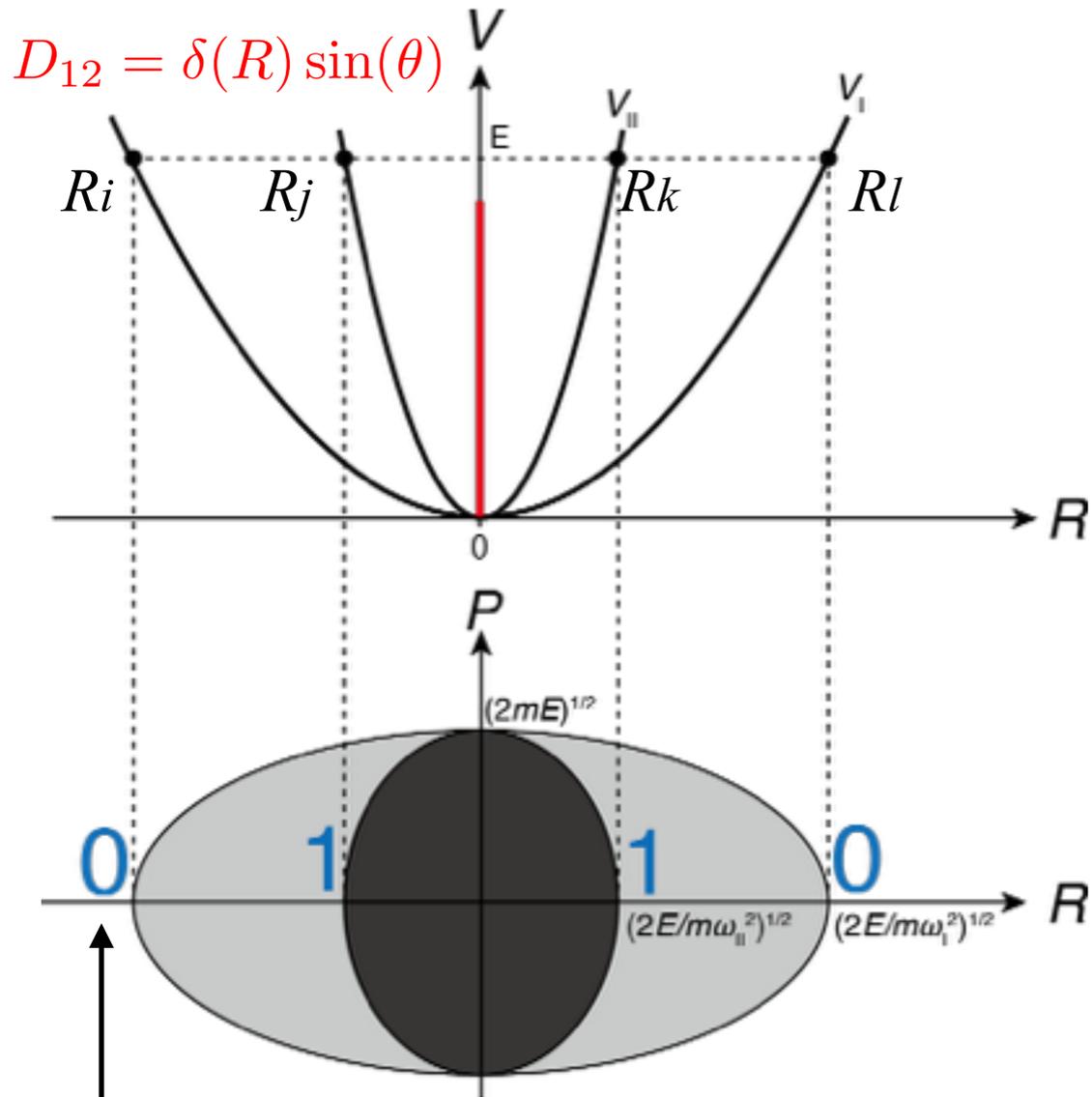


\* 1 は 11 と 10 の組み合わせ

これらより基本的(互いに素)な周期軌道の集合を  $S$  と表記する。

$$S_0 \equiv \{ \text{00}, \text{01}, \text{0110}, \text{0111}, \text{0010}, \text{0011} \}$$

# 素なホッピング周期軌道(PHPO)の"集合S"における和を考える



$$\begin{aligned}
 & \left. \begin{array}{l} 00 \\ + \\ 01 \\ + \\ 0110 \\ \vdots \end{array} \right\} k = 1 \\
 & \left. \begin{array}{l} 0000 \\ + \\ 0101 \\ + \\ 000110 \\ \vdots \end{array} \right\} k = 2 \\
 & \left. \begin{array}{l} 000000 \\ + \\ 010101 \\ \vdots \end{array} \right\} k = 3
 \end{aligned}$$

$$= \sum_{k \in \mathbb{N}} (00 + 01 + 0110)^k = \sum_{k \in \mathbb{N}} \left( \sum_{\lambda \in S_0} \lambda \right)^k$$

$R_i$ を通るHPOの寄与の和

= 「互いに素なPHPOの  
寄与の和の等比級数和」

# 素なホッピング周期軌道(PHPO)の"集合 $S$ "の定義

(I)  $S$ のすべての要素は位相空間上のある同一の点を通過する

(II)  $S$ の任意の要素組は互いに素である.

"互いに素である"とはPHPOの組 $(\Gamma, \Gamma')$ に対して,

$\Gamma' \not\subset \Gamma \vee \Gamma \setminus \Gamma' \notin S$  である.

この $S$ を用いると量子状態密度は以下になる(集合 $S$ が複数あることに注意)

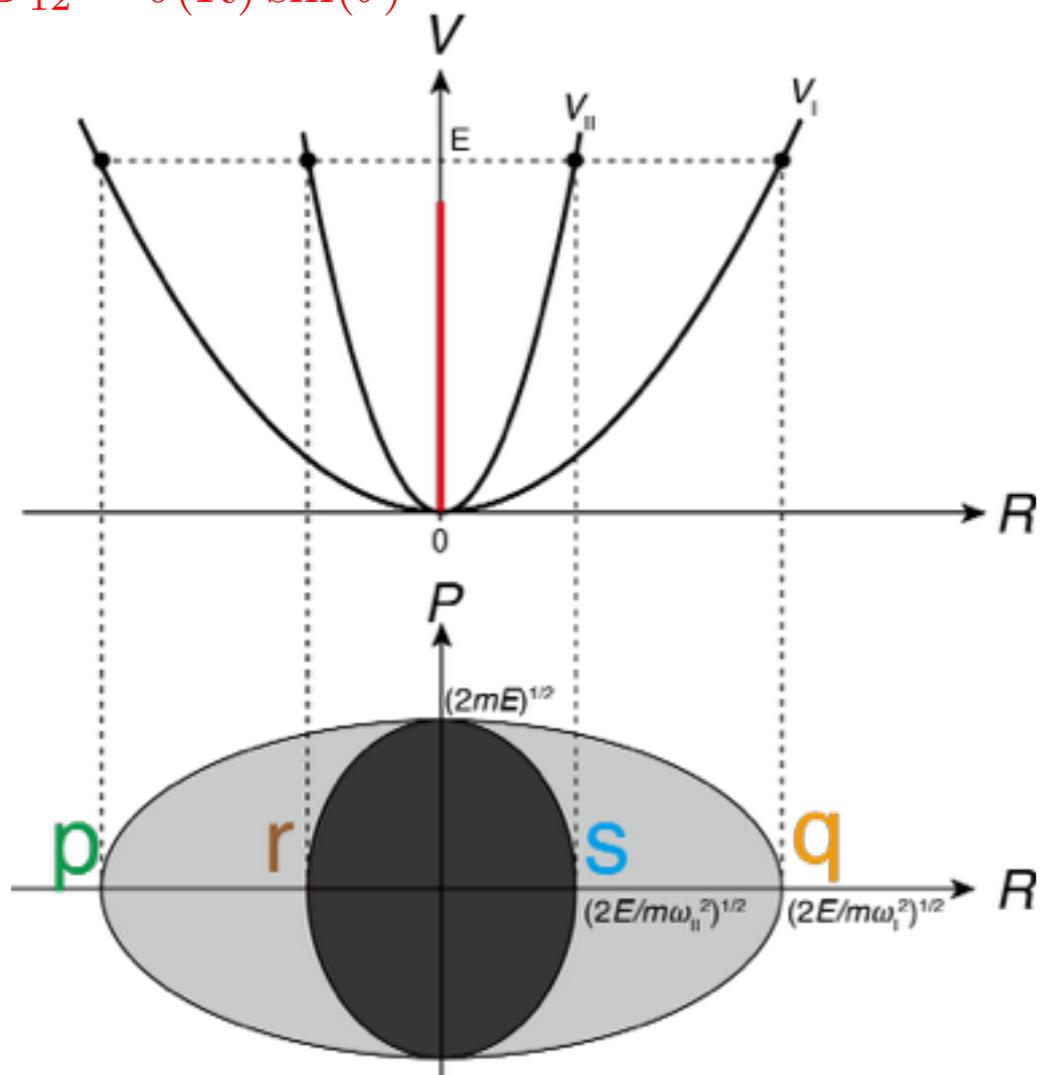
$$\begin{aligned}\Omega(E) &\propto \sum_{S_i \in \{S\}} \sum_{k=0}^{\infty} \left[ \sum_{\lambda \in S_i} \xi_{\lambda} \exp \left( \frac{i}{\hbar} S_{\lambda}^{\text{cl}} - \frac{i\pi}{2} \nu_{\lambda} \right) \right]^k \\ &= \sum_{S_i \in \{S\}} \left[ 1 - \sum_{\lambda \in S_i} \xi_{\lambda} \exp \left( \frac{i}{\hbar} S_{\lambda}^{\text{cl}} - \frac{i\pi}{2} \nu_{\lambda} \right) \right]^{-1}\end{aligned}$$

**発散点がエネルギー準位を与える=量子化条件**

$$\Omega(E) \propto \sum_{S_i \in \{S\}} \left[ 1 - \sum_{\lambda \in S_i} \xi_\lambda \exp \left( \frac{i}{\hbar} S_\lambda^{\text{cl}} - \frac{i\pi}{2} \nu_\lambda \right) \right]^{-1}$$

発散点がエネルギー準位を与える = 量子化条件

$$D_{12} = \delta(R) \sin(\theta)$$

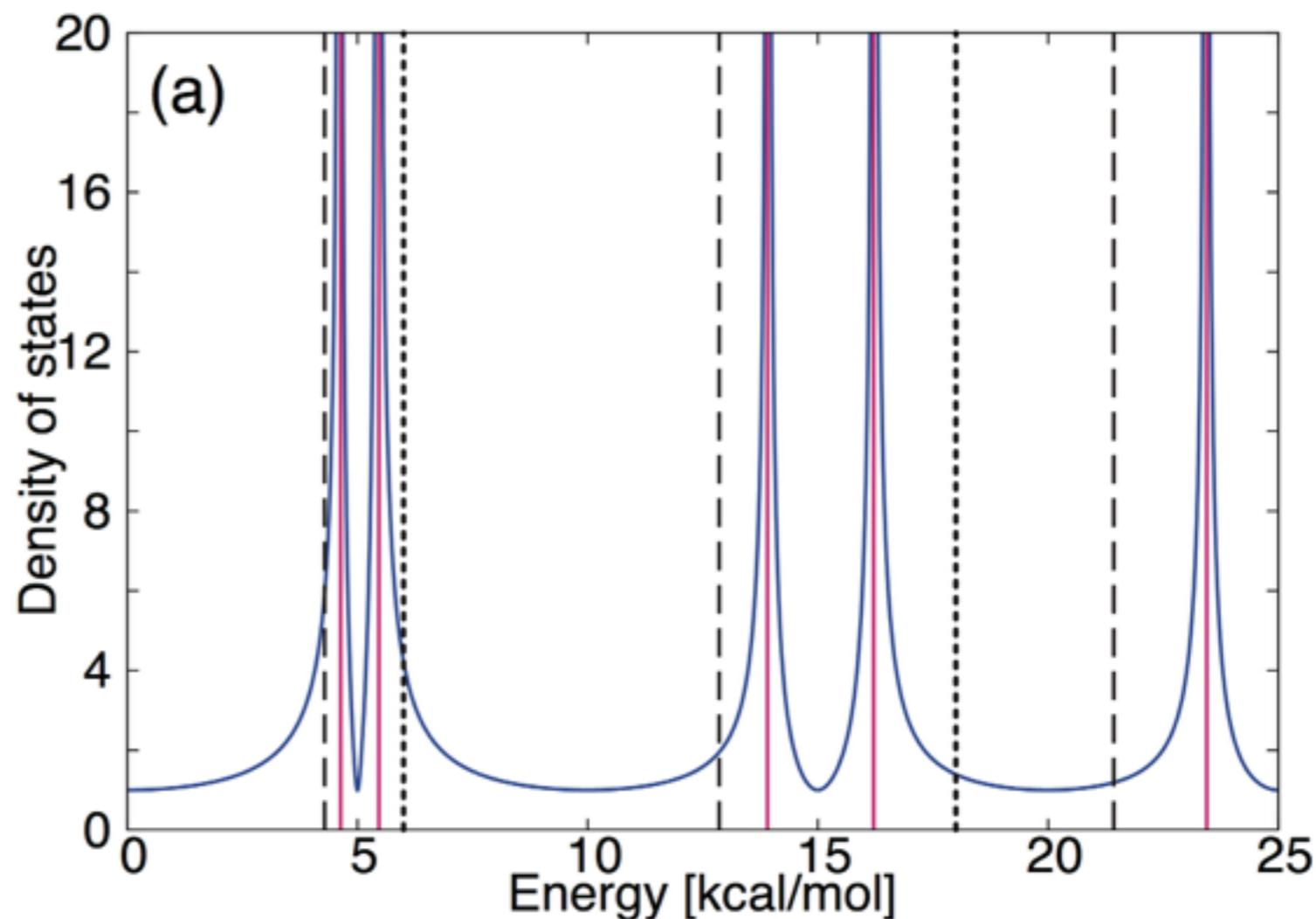


$$\omega_I = 27.6 [\text{kcal}^{1/2} \text{mol}^{-1/2} \text{\AA}^{-1} \text{amu}^{-1/2}]$$

$$\omega_{II} = 82.8 [\text{kcal}^{1/2} \text{mol}^{-1/2} \text{\AA}^{-1} \text{amu}^{-1/2}]$$

$$m = 1 [\text{amu}]$$

$$S_0 \equiv \{ \text{diagrams of paths in phase space} \}$$



- 半古典量子化(非断熱)
- - - 数值的厳密解(非断熱)
- ..... 解析的厳密解(断熱)

# まとめ

## 【量子古典対応】

1自由度非断熱系において、

量子定常状態に対応する時間推進不変な幾何学的構造は、  
位相空間で同一の点を通り互いに素なPHPOの集合 $S$ である

$$S_0 \equiv \left\{ \text{Diagram 1}, \text{Diagram 2}, \text{Diagram 3}, \text{Diagram 4}, \text{Diagram 5}, \text{Diagram 6} \right\}$$


## 【量子化条件】

集合 $S$ が以下の幾何学的条件を満たす時に量子化される

$$1 = \sum_{\lambda \in S} \xi_{\lambda} \exp \left( \frac{i}{\hbar} S_{\lambda}^{\text{cl}} - \frac{i\pi}{2} \nu_{\lambda} \right)$$

Mikiya Fujii and Koichi Yamashita, arXiv:1406.3769