定磁場中の原子の Born-Oppenheimer 近似

蘆田　聡平 *

京都大学理学研究科，2015 年 2 月

1　イントロダクション

定磁場中の N 個の電子と 1 つの原子核のハミルトニアンは次のように書ける。

$$\hat{P} = \frac{1}{2m}(D_{x_1} - e_1 A(x_1))^2 + \sum_{i=2}^{N+1} \frac{1}{2m_e}(D_{x_i} - eA(x_i))^2 + \sum_{i<j} V_{ij}(x_i - x_j) + \sum_{i=1}^{N+1} V_i(x_i). \quad (1.1)$$

ここで $x_1 \in \mathbb{R}^3$ と m はそれぞれ原子核の位置と質量を表し、$x_j, j \geq 2$ と m_e はそれぞれ電子の位置と質量を表す。V_{ij} と V_i は相互作用のポテンシャルと外部のポテンシャルを表す。e_1 と e はそれぞれ原子核と電子の電荷を表す。A はベクトルポテンシャルを表す。

Born-Oppenheimer 近似とは電子が原子核より軽いので原子核がゆっくり動く間に電子が素早く動き、断熱的に状態を変えていくといういうことに基づく近似である。数学的には電子と原子核の質量の比を h^2 とおいて、h を小さいパラメーターとみなす。簡単のため、まず磁場のない場合を考える。この場合、いくつかの原子核と電子のハミルトニアンは

$$P(h) = -h^2\Delta_x - \Delta_y + V(x, y),$$

のように書かれる。ここで x と y はそれぞれ原子核と電子の座標である。目的はシュレーディンガー方程式 $ih\partial_t\varphi = P(h)\varphi$ の解の $h \to 0$ での漸近的な挙動を調べることである。Born-Oppenheimer 近似の直観的な説明から電子が初期時刻において固定された原子核の配置に対して束縛状態にあれば、すなわち電子のハミルトニアン $P_e := -\Delta_y + V(x, y)$ の束縛状態にあれば、時間がたっても電子は P_e の束縛状態にあると考えられる。このことは電子の束縛状態に近い almost invariant subspace が存在することを示している。

almost invariant subspace は正射影を用いて表現される。もしある正射影 Π が $[P(h), \Pi] = \mathcal{O}(h^\infty)$ を満たしていれば、$e^{-itP}\Pi = \Pi e^{-itP} + \mathcal{O}(h^\infty|t|)$ が成り立ち、RanΠ がほとんど不変であることがわかる。したがって、P_e の離散スペクトルの部分集合に対応する正射影 Π_0 に対して、$\Pi - \Pi_0 = \mathcal{O}(h)$ をみたすような Π が存在することが期待される。Nenciu [7] では帰納的公式により almost invariant subspace が構成された。Helffer-Sjöstrand [4] や Sjöstrand [8] は擬微分作用素を用いて almost invariant subspace を構成した。Born-Oppenheimer 近似ではエネルギーが大きくなると断熱的な分離が弱くなるので almost invariant subspace は存在しないように思われるが、Sordoni [9] は任意のコンパクトな台を持つ cutoff functionχ に対して、ある正射影 Π で $[P(h), \Pi]\chi(P) = \mathcal{O}(h^\infty)$ を満たすものを構成した。この正射影 Π を使って分子の時間発展 $e^{-itP/h}$ は原子核のみに関する

*ashida@math.kyoto-u.ac.jp

時間発展 $e^{-itG/h}$ に帰着される。ここで G は原子核の座標に関する擬微分作用素の自己共役な行列である（Martinez-Sordoni [5, 6]）。

f を原子核の一般化された coherent state として、ψ を電子の束縛状態とすると、$f(x)\psi(x,y)+\mathcal{O}(h)$ という形の初期状態は Hagedorn によって扱われた（Hagedorn [3]）。半古典極限において一般化された coherent state の時間発展は古典力学の軌道によって到達される点を中心とする一般化された coherent state に漸近展開される（Combescure-Robert [1]）。[6] において Martinez と Sordoni はこの展開を適用して Hagedorn のような展開を得た。

電荷をもった粒子が定磁場中に存在するとき、磁場に垂直な方向の座標は古典力学のときと同様に有界な領域にとどまる。N 個の粒子が存在するときは、その質量中心を分離することができないので、粒子の運動を内部の運動と外部の運動に分離できない。それにもかかわらず $L^2(\mathbb{R}^{3N})$ の部分空間 $\mathcal{H}_{bound}$ が存在して、$\mathcal{H}_{bound}$ の状態は内部座標が有界領域にとどまり、粒子全体としては磁場を横切って無限遠へ移動していくことが知られている（Gérard-Łaba [2]）。これは古典力学的には反対の電荷をもつ粒子に働くローレンツ力は反対向きであり、粒子同士は相互作用しあっていることで起きていると考えられる。このことから一つの原子がある時、原子核の周りの電子が磁場の影響を打ち消すことが期待される。したがって G の中に原子核のベクトルポテンシャルは存在しないように思われる。磁場中での Born-Oppenheimer 近似は Martinez-Sordoni [6] によって取り扱われたが、その G の構成では $h^2(D_x - eA(x))^2$ の項が残っていた。われわれの目的は $\hat{P}$ をベクトルポテンシャルを持たない G に帰着させることである。

2　準備と主定理

磁場は第三軸に平行であると仮定する。したがってベクトルポテンシャルは次のように書ける。

$$A(x) = \begin{pmatrix} 0 & -b & 0 \\ b & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} x.$$

ここで $b > 0$ は定数である。電子の質量を 1 として新しい座標系 $(x, y_2, \dots, y_{N+1}) = (x, y) \in \mathbb{R}^3 \times \mathbb{R}^{3N}$ を次のように定める。

$$x = \frac{1}{M}\left(mx_1 + \sum_{i=2}^{N+1} x_i\right),\ M = m + N$$
$$y_i = x_i - x_1,\ 2 \le i \le N+1.$$

ここで M は全質量 x は質量中心の座標 y_i は電子の原子核に対する相対的な座標である。この座標系でハミルトニアンは

$$\tilde{P} = h^2 D_x^2 - 2h^2 e \sum_{i=2}^{N+1} A(y_i) D_x + \sum_{i=2}^{N+1} \tilde{L}_i(x)^2 + h^2 \tilde{Q} + V(x,y)$$

$$
\begin{aligned}
&h^2 = \frac{1}{M},\\
&V(x,y) = \sum_{i=2}^{N+1} V_{1i}(y_i) + \sum_{2\le i<j} V_{ij}(y_i - y_j) + V_1\left(x - h^2 f\right) + \sum_{i=2}^{N+1} V_i\left(x + y_i - h^2 f\right),\\
&\tilde{L}_i(x) = D_{y_i} - eA(y_i + x),\\
&\tilde{Q} = \tilde{Q}_1 + \tilde{Q}_2,\\
&\tilde{Q}_1 = \frac{1}{1-Nh^2}\left(\sum_{i=2}^{N+1} \tilde{L}_i(x)\right)^2,\\
&\tilde{Q}_2 = \frac{1}{1-Nh^2}\left[2\sum_{i=2}^{N+1} \tilde{L}_i(x)\left(\sum_{i=2}^{N+1} eA\left(y_i + h^2 f\right)\right) + \left(\sum_{i=2}^{N+1} eA\left(y_i + h^2 f\right)\right)^2\right]\\
&\quad + 2\sum_{i=2}^{N+1} e\tilde{L}_i(x)A(f) + h^2 e^2 A(f)^2.
\end{aligned}
$$

のようになる。さらにユニタリ変換 $\mathcal{V} := \exp\left(-ieA(x)\sum_{i=2}^{N+1} y_i\right)$ を適用して

$$
\begin{aligned}
P &= \mathcal{V}\tilde{P}\mathcal{V}^*\\
&= h^2 D_x^2 - 4h^2 e \sum_{i=2}^{N+1} A(y_i) D_x + \sum_{i=2}^{N+1} L_i^2 + h^2 Q + V(x,y),
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
&L_i = D_{y_i} - eA(y_i),\\
&Q = Q_1 + Q_2,\\
&Q_1 = \frac{1}{1-Nh^2}\left(\sum_{i=2}^{N+1} L_i\right)^2,\\
&Q_2 = \frac{1}{1-Nh^2}\left[2\sum_{i=2}^{N+1} L_i\left(\sum_{i=2}^{N+1} eA\left(y_i + h^2 f\right)\right) + \left(\sum_{i=2}^{N+1} eA\left(y_i + h^2 f\right)\right)^2\right]\\
&\quad + 2\sum_{i=2}^{N+1} eL_i A(f) + 2h^2 e^2 A(f)^2.
\end{aligned}
$$

のようになる。

$$
V_0(x,y) = \sum_{i=2}^{N+1} V_{1i}(y_i) + \sum_{2\le i<j} V_{ij}(y_i - y_j) + V_1(x) + \sum_{i=2}^{N+1} V_i(x + y_i).
$$

のように書く。$V_0(x,y)$ は h に関するポテンシャル $V(x,y)$ のテイラー展開の 0 次の項である。$P_e(x) = \sum_{i=2}^{N+1} L_i^2 + V_0(x,y)$ を電子のハミルトニアンとする。次のような仮定を置く。

(H1) (i) V_{ij} は実数値関数で Δ-bounded で relative bound 1 である。.

(ii) $V_i \in C^\infty$ は実数値関数であり、すべての $\alpha \in \mathbb{N}^3$ に対し定数 C_α が存在して

$$
|\partial^\alpha V_i(r)| \le C_\alpha
$$

が成り立つ。

さらに次を仮定する。

(H2) スペクトル $\sigma(P_e(x))$ は交わりを持たない 2 つの部分 $\sigma_j(x),\ j=0,1$ の和であり、$\sigma_0(x)$ は $P_e(x)$ の離散スペクトルの部分集合で対応する $L^2(\mathbb{R}^{3N})$ の部分空間は有限次元である定数 $d>0$ が存在して、

$$\inf_{x\in\mathbb{R}^3} \mathrm{dist}(\sigma_0(x),\sigma_1(x)) \geq d$$

が成り立つ。

$\Pi_0(x)$ で $P_e(x)$ の σ_0 に対応するスペクトル射影を表す。以下も仮定する。

(H3) $\mathrm{Ran}\Pi_0(x)$ は正規直行基底 $(u_1(x,y),\ldots,u_k(x,y))\in C^\infty(\mathbb{R}^3;L^2_y)$ で張られ、以下が成り立つ。

$$\int_{\mathbb{R}^{3N}} |u_i(x,y)|^2 e^{2\alpha|y|}dy < C$$

ここで $C>0$ と α は x に依存しない定数である。

以下が主定理である。

定理 2.1. *(H1)-(H3)* が成り立つと仮定する。そのとき、任意の $\Phi\in C_0^\infty(\mathbb{R})$ に対してある $L^2(\mathbb{R}^{3(N+1)})$ の上の正射影 $\Pi(h)$ が存在して以下が成り立つ。

$$\|\Pi-\Pi_0\|_{L^2(\mathbb{R}^{3(N+1)})} = \mathcal{O}(h)$$

またすべての $\chi\in C_0^\infty(\mathbb{R})$ で $\chi\phi=\chi$ となるものに対して

$$\|\chi(P)[\Pi,P]\|_{L^2(\mathbb{R}^{3(N+1)})} + \|[\Pi,P]\chi(P)\|_{L^2(\mathbb{R}^{3(N+1)})} = \mathcal{O}(h^\infty)$$

が成り立つ。

定理 2.2. φ_0 は $\chi(P)\varphi_0=\varphi_0$ をある $\chi\in C_0^\infty(\mathbb{R})$ で $\chi\phi=\chi$ となるものに対して満たすとする。φ を $ih\partial_t\varphi = P\varphi$ の初期値 φ_0 の解とする。そのとき

$$\varphi = e^{-itP_1/h}\Pi\varphi_0 + e^{-itP_2/h}(1-\Pi)\varphi_0 + \mathcal{O}(|t|h^\infty\|\varphi_0\|), \tag{2.1}$$

が成り立つ。ここで $P_1 := \Pi P\Pi$ と $P_2=(1-\Pi)P(1-\Pi)$ は定義域に $D(P)$ を含む自己共役作用素である。

定理 2.3. ある *h-admissible operator*

$$W: L^2(\mathbb{R}^{3(N+1)}) \to (L^2(\mathbb{R}^3_x))^{\oplus k}$$

と k 行 k 列の $L^2(\mathbb{R}^3_x)$ の上の *h-admissible operators* の自己共役な行列 G が存在して以下が成り立つ。W の $\mathrm{Ran}\Pi$ への制限

$$U: \mathrm{Ran}\Pi \to (L^2(\mathbb{R}^3_x))^{\oplus k}$$

はユニタリ作用素であり、

$$UP_1\Pi = GU\Pi,$$

を満たす。さらに $e^{-itP_1/h}\Pi = U^*e^{-itG/h}U\Pi$ が成り立つ。G の表象 $g(x,\xi)$ は次のように書ける。

$$g(x,\xi) = \xi^2 I_k + \mu(x) + \sum_{i\geq 1} h^j g_j(x,\xi),$$

ここで $\mu(x)$ は $\Pi_0(x)P_e(x)$ の $(u_1(x),\ldots,u_k(x))$ による行列である。$g(x,\xi)$ はベクトルポテンシャルの項を含まない。

定理 2.4. $k=1$ とする。$\tilde{\varphi}_0 \in L^2(\mathbb{R}^{3(N+1)})$ を以下のようなものとする。

$$\tilde{\varphi}_0 = (\pi h)^{-3/4}\tilde{\Pi}\chi(\tilde{P})(e^{ix\xi_0/h-(x-x_0)^2/2h}\tilde{u}_1(x)),$$

ここで $\tilde{\Pi} = \mathcal{V}^*\Pi\mathcal{V}$ であり、$\chi = 1$ が $\xi_0^2 + \mu(x_0)$ の近傍で成り立つとする。このとき、ある $C > 0$ が存在して、任意の $J \geq 1$ に対して

$$e^{-it\tilde{P}/h}\tilde{\varphi}_0 = e^{i\delta_t/h}\sum_{\mu=0}^{3(J-1)} c_\mu(t;h)\phi_{\mu,t}\tilde{v}_\mu(x) + \mathcal{O}(h^{J/4}), \tag{2.2}$$

が成り立つ。ここで、

$$c_\mu(t;h) = \sum_{j=0}^{J_\mu} h^{j/2}c_{\mu,j}(t),$$

で $c_{\mu,j}$ はハミルトニアンの古典軌道から定まる定数である。$\delta_t := \int_0^t(\dot{x}_s\xi_s - g(x_s,\xi_s))ds + (x_0\xi_0 - x_t\xi_t)/2$, $\tilde{v}_\mu \in C^\infty(\mathbb{R}^3; L_y^2(\mathbb{R}^{3N}))$。この評価は $h > 0$ が十分小さく $t < C^{-1}\ln\frac{1}{h}$ が成り立つとき (t,h) に関して一様である。さらに h に関して最低次の項は $(\pi h)^{-3/4}(e^{ix\xi_t/h-(x-x_t)^2/2h}\tilde{u}_1(x))$ である。

参考文献

[1] Combescure, M., Robert, D.: Semiclassical spreading of quantum wave packets and applications near unstable fixed points of the classical flow. *Asymptotic Analysis* **14**, 377-404 (1997)

[2] Gérard, C., Łaba, I.: Multiparticle quantum scattering in constant magnetic fields. Math. Surveys and Monographs **90**, AMS, Providence, RI (2002)

[3] Hagedorn, G.A.: High order corrections to the time-dependent Born-Oppenheimer approximation II: Coulomb systems. *Commun. Math. Phys.* **117**, 387-403 (1988)

[4] Helffer, B., Sjöstrand, J.: Analyse semi-classique pour l'equation de Harper II. *Mem. Soc. Math. Fr.* **40**, 1-139 (1990)

[5] Martinez, A., Sordoni, V.: A general reduction scheme for the time-dependent Born-Oppenheimer approximation. *C. R. Acad. Sci. Paris.* **334**, 185-188 (2002)

[6] Martinez, A., Sordoni, V.: Twisted pseudodifferential calculus and application to the quantum evolution of molecules. *Memoirs of the AMS.* **936** (2009)

[7] Nenciu, G.: Linear adiabatic theory. Exponential estimates. *Commun. Math. Phys.* **152**, 479-496 (1993)

[8] Sjöstrand, J: Projecteurs adiabatiques du point de vue pseudodifferentiel *C. R. Acad. Sci. Paris.* **317**, 217-220 (1993)

[9] Sordoni, V.: Reduction scheme for semiclassical operator-valued Schrödinger type equation and application to scattering. *Commun. Partial Differ. Equations.* **28**, 1221-1236 (2003)