

論文の内容の要旨

論文題目

不規則散乱に起因する量子力学的遷移確率の揺らぎ

氏名 高橋 誠志

第1章 序論

化学反応の生起、進行する仕組みを理解し、また種々の複雑な反応のコントロールを実現させるためには、反応の遷移状態で起こる現象を解明することが不可欠である。多数の原子が関連する現象の理解のためにたとえば各原子の古典軌跡を追跡するような方法を用いるならば、膨大な計算量が必要となる。そこで、遷移状態理論、RRKM理論、および位相空間理論に代表される、いわゆる「化学反応の統計理論」が利用されている。これらの統計理論は、「等重率の仮定」すなわち、「エネルギー的に到達可能なすべての終状態は等しい確率で実現する」という仮定に基づいている。そのような「統計的振舞い」は、反応過程の中で原子の古典軌道がカオスの振舞いをするときによく成り立つと考えられてきた。

しかし「状態から状態への化学」の進展により、統計理論が適用できないような強い状態選択性が存在することが明らかになってきた。すなわちレーザー分光学の進歩により、これまで統計的振舞いを示すと信じられてきた系は複雑な状態選択性を示すことが明らかになり、等重率の仮定が実現していると解釈できなくなった。

最近では、統計的振舞いについて新しい解釈が提案されている。遷移確率、スペクトルの強度、および解離速度の分布などには、現実には従来の理論による結果からの「ゆらぎ」が生じている。すなわち、等重率に基づく理論から予測される値は結果の期待値であり、その期待値のまわりで「ゆらぎ」が生じるという考え方である。この「ゆらぎ」を探る最近の研究では、相互作用行列要素、フランクコンドン行列あるいは散乱のS行列の行列要素が正規分布に従うという視点で分析されてきている。しかし、それらの行列要素が正規分布に従う理由は未だに知られていない。

本研究では、この「ゆらぎ」の原因が、衝突の古典カオスである「不規則散乱」で説明できることを示す。原子-二原子分子の共線形衝突について、半古典論の手法を用いて量子力学的遷移確

率を計算し、不規則散乱の現象が生じる際に遷移確率が「ゆらぎ」を持つことを示す。また、S行列要素の「ゆらぎ」の成分が正規分布に従うことを示す。

不規則散乱

不規則散乱では振動非弾性衝突の始状態の振動角変数 ϕ_i に対して振動終状態の振動作用変数 J_f の値をプロットしたグラフ「励起プロファイル」にフラクタル図形が現れる(図1)。そのフラクタル図形は無数の「つらら(icicle)」の名称で呼ばれる図形の折り畳みで形成されている。不規則散乱は、衝突過程での古典カオスの出現であり、「トラッピング(trapping)」に起因する。トラッピングは、非弾性衝突の際、入射粒子が瞬時に脱出せず捕捉される現象である。

半古典S行列

半古典S行列の手法により、古典軌道を用いて振動励起・脱励起の遷移確率を求めることができる。Millerの半古典S行列の表式は、次の形になる。

$$S_{J_f \leftarrow J_i}(E) = \sum_n r_n e^{i\theta_n/\hbar} \quad (1)$$

和は衝突始状態の作用変数 J_i から出発し、与えられた J_f に到達する全ての古典軌跡についてとる。また r_n はprimitive半古典S行列では、停留位相近似に基づき、

$$r_n = \left[-2\pi i \hbar \frac{\partial J_f}{\partial \phi_i} \right]^{-\frac{1}{2}} \quad (2)$$

と表される。但し古典軌道の焦線では $\partial J_f / \partial \phi_i$ が0となり上式は発散する。

停留位相の近似よりも高次の項を取り入れる手法がユニフォーム近似である。ユニフォーム近似を用いた場合、primitive法の場合と異なり、焦線近傍の古典軌道についても発散を回避できる。

不規則散乱の場合、半古典S行列は無限級数となる。本研究では無限級数を絶対値の大きい順に項を足し上げ、十分に級数が収束したところで打ち切る処方を用いた。

第2章 漸化式モデルによる遷移確率の「ゆらぎ」の出現

本章では、原子・二原子分子の非弾性衝突を単純化したモデル「漸化式モデル」を用いる。このモデルでは、少ない計算量で不規則散乱後の分子振動の終状態(J_f, ϕ_f)を得ることができ、励起プロファイル上でのつららのフラクタル図形を再現することができる。

半古典S行列の手法により遷移確率 $|S_{J_f \leftarrow J_i}|^2$ の J_f 依存性を計算した。遷移確率の変動が生じる様子が見られた。量子干渉を考慮しない場合、すなわち古典確率にはこのような変動は見出せなかった。すなわち、量子干渉効果が「ゆらぎ」の原因となっている。

一方、トラッピングの起こらない「directな軌道」のみ散乱の場合では、その干渉の効果は遷移確率の単純な振動をもたらすに過ぎない。不規則散乱の場合にはじめて遷移確率の変動は予測を許さない複雑なものとなる。

この複雑な変化が遷移確率の「ゆらぎ」である。その原因は不規則散乱の際のカオス的な古典軌道である。すなわち、不規則散乱では多数の古典軌跡がひとつのS行列要素に寄与する。その多数の古典軌跡の確率振幅が互いに干渉し、S行列要素にゆらぎをもたらす。この「ゆらぎ」は、 $\hbar \rightarrow 0$ の操作により特に顕著に出現する。

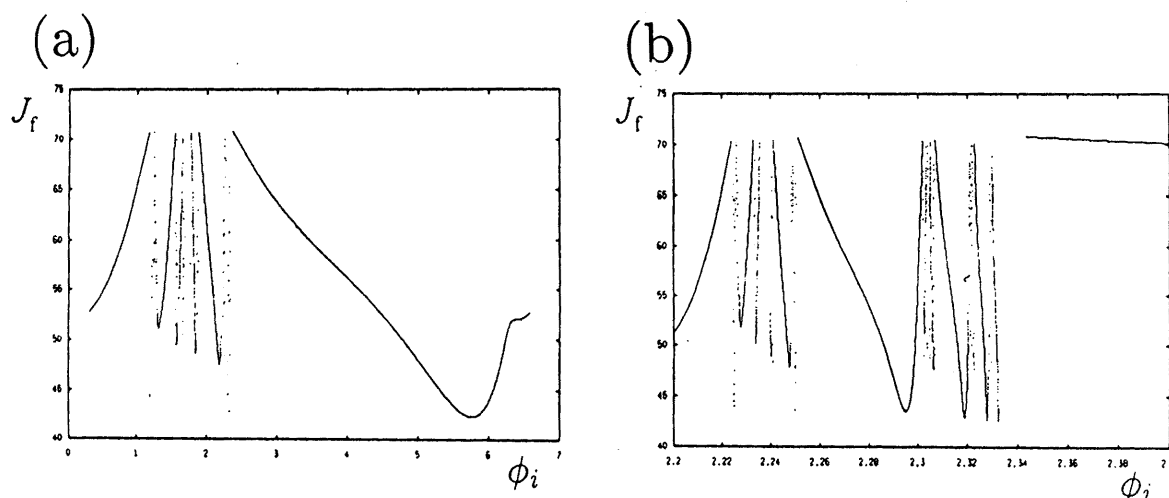


図 1: Xe + I₂ の衝突による励起プロファイル。(a) は全体像。(b) は (a) の一部の拡大図。

第 3 章 桶型モデルによる散乱

本章では、不規則散乱の源であるトラッピングが起こるような最も単純化されたポテンシャル散乱を議論する。桶の形状を持つポテンシャルを組み合わせたモデルポテンシャルを用い、 $\hbar \rightarrow 0$ の操作を用いなくても遷移確率のゆらぎが出現することを示した。

第 4 章 共線型 Xe + I₂ 衝突における遷移確率の「ゆらぎ」

単純化されたモデルではなく、共線形非弾性衝突 Xe + I₂ の半古典 S 行列の計算を行った。

S 行列の各項の足し上げを行う際、絶対値の大きい項から順に足し上げ、有限項で打ち切る。最初の数項の和を「deterministic part」と呼び、 $S^{(D)}$ と表す。 $S - S^{(D)}$ を「fluctuating part」と呼び、 $S^{(F)}$ と表す。

数値計算により $S^{(F)}$ を求めた。 $S^{(F)}$ は J_f に依存して非常に乱雑な変化を示す様子が見られた。また、遷移確率 $|\sum S^{(D)} + \sum S^{(F)}|^2$ と $|\sum S^{(D)}|^2$ の差も、 J_f の値の変化に従って非常に乱雑に変化した (図 2)。これは遷移確率の「ゆらぎ」である。この計算結果により、現実的な分子系の非弾性衝突で、遷移確率に「ゆらぎ」が発生することが示された。

S 行列級数の各項の絶対値の度数分布を求めると、大きさの小さい項ほど多数存在することがわかる。その個数は両対数グラフで近似的に直線状に増加する。すなわち式 (1) の r の大きさの分布 $P(r)$ について次式を得ることができる。

$$P(r) = \frac{A}{r^\gamma} \quad (3)$$

また S 行列級数の各項 r_n の複素数の偏角の分布を調べた。偏角はいずれの角度にも偏ることなく一様に分布している様子が見出された。

第 5 章 確率分布関数の定式化

半古典 S 行列の要素の各項の偏角の分布が一様であること、および中心極限定理を用いて、半

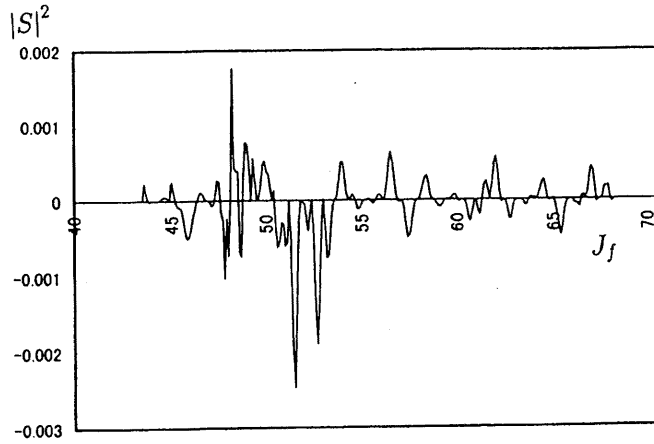


図 2: Xe + I₂の衝突における $\left| \sum S^{(D)} + \sum S^{(F)} \right|^2 - \left| \sum S^{(D)} \right|^2$

古典S行列の行列要素の確率分布関数を導出した。分布関数は

$$P(\text{Re}S^{(F)}, \text{Im}S^{(F)}) = \frac{1}{2\pi\Sigma^2} \exp \left[-\frac{1}{2\Sigma^2} \left\{ (\text{Re}S^{(F)})^2 + (\text{Im}S^{(F)})^2 \right\} \right] \quad (4)$$

のように表される。これは2次元等方正規分布である。分散 Σ^2 は

$$\Sigma^2 = \frac{1}{2} \int_0^{r_{\max}} P(r)r^2 dr \quad (5)$$

で表される。但し r_{\max} は $S^{(F)}$ の級数に寄与する最大の項の大きさである。

漸化式モデルの、 $\hbar = 0.01$ の場合について定式化の妥当性を検討した。半古典S行列の手法で求めた $|S_{J_f \leftarrow J_i}|^2$ のヒストグラムを作り、式(5)および式(6)から導かれる $|S^{(F)}|^2$ の分布関数と比較した。両者は一致し、定式化が妥当であることを確認できた。

極型モデルで同様の比較を行った。 $S_{J_f \leftarrow J_i}^{(F)}$ の分布は、二次元等方正規分布の特徴を備えた分布となっていることが確認できた。

Xe + I₂非弾性衝突について、量子化された J_f の値を持つ $S_{J_f \leftarrow 70.5}^{(F)}$ の値の分布を調べた。 $S_{J_f \leftarrow 70.5}^{(F)}$ の値は複素平面上で二次元等方正規分布に従って分布する様子が見られた。また、 $\left| \sum S^{(D)} + \sum S^{(F)} \right|^2 - \left| \sum S^{(D)} \right|^2$ の値の分布は、正規分布に類似していることを確認できた。また、その分散 Σ^2 は式(5)によって予測される値と合致することが確認された。

以上により、多数の古典軌道からの遷移振幅の寄与が重なり合ってS行列要素にガウス揺らぎが生じるメカニズムが実証された。

第6章 遷移確率の予測

前章で議論した確率分布をS行列要素の値の推定に応用することができる。励起プロファイル上の太いつらはS行列級数の大きな項に対応する。そこで励起プロファイル上の太いつららのみに着目し、有限個の r_n から r_n の分布(式(3))を推定する。式(5)を用いてS行列要素の確率分布(式(4))を求める。その確率分布は無限級数の和であるS行列要素の値の確率分布になっている。すなわち無限級数の和の値を確率予測できるわけである。漸化式モデル、He - I₂非弾性衝突、およびXe - I₂の非弾性衝突の場合について、複素平面上でS行列要素の値の収束先を予測する予報円を求めた。