

論文の内容の要旨

論文題目 古典力学から見た水素分子イオン H_2^+ の
断熱および非断熱ダイナミクス

氏名 湊上 壮太郎

【序論】

化学反応を理解するには、分子の運動を量子力学にもとづいて解析する必要がある。このとき、断熱近似（または、Born-Oppenheimer 近似）を用いて分子の運動を核の遅い運動と電子の速い運動とに分離するのが常套手段である。しかし、断熱近似にもとづいて化学反応のすべてが理解できるわけではない。断熱近似の破れである「非断熱遷移」の重要性も広く認識されている。しかし、非断熱遷移の動的機構についてはほとんど議論されていない。本研究の目的は、この未解明である非断熱遷移の動的機構について明らかにすることである。

非断熱遷移の動的機構について調べるには、核の運動と電子の運動を同時に取り扱わなければならない。しかし、量子力学にもとづいてこれを行うことは非常に困難であり、ごく一部の簡単な分子を除いて現実的でない。そこで本研究では、核と電子をともに古典粒子とみなし、古典力学にもとづいてその運動を解析する。古典力学においても、量子力学と同様に、遅い運動と速い運動を分離するという近似概念が存し、同じく断熱近似と呼ばれる。よって、この断熱近似の破れとして「非断熱運動」を定義することができる。この非断熱運動は量子力学における非断熱遷移に対応するものと考えられる。したがって、非断熱運動を抽出しそのダイナミクスを特徴づけることにより、非断熱遷移の動的機構を定性的に理解することを目指す。

古典力学において断熱近似を実際に行うための指導原理として、Haken による隷従化原理がよく知られている。この原理によれば、異なる時間スケールの運動が混在する系において、速い運動を記述する変数は断熱的に消去することができ、遅い運動を記述する変数のみを用いて系の運動を議論することができる。しかし、この隷従化原理はカオス系において破綻することが知られている。

分子は核と電子からなるクーロン多体系であり、核と電子の大きな質量差ゆえ、核の遅い運動と電子の速い運動が混在する。しかし、その振舞いは一般にカオス的であるので、隷従化原理を適用する

ことができない。よって、分子に断熱近似を適用するには、隷従化原理に取って代わる新しい指導原理が必要である。本研究では、この新しい指導原理を探索するとともに、分子における断熱運動がどのようなメカニズムによって実現されるのかを明らかにする。

【水素分子イオン H_2^+ 】

本研究では、対象系として、最も簡単な分子である水素分子イオン H_2^+ を取り上げる。水素分子イオン H_2^+ は 2 核 1 電子からなるクーロン 3 体系であり、重力 3 体系と同様にそのダイナミクスはカオス的である。ここで、核は空間に固定された分子軸上のみを動くことと仮定する。また、電子が 2 次元平面上を動く場合のみを考える。したがって、系の自由度は核 1 自由度、電子 2 自由度の計 3 自由度である。

この系の古典軌道計算を行った。核間にはたらくクーロン斥力により分子が解離してしまう場合と、電子が媒介となって核間に引力がはたらき、分子が解離することなく結合が維持される場合とが見られる。結合が維持されているとき分子は振動するが、ほぼ周期的な振動を示す場合と、振幅・振動の中心がともに大きく変動する場合とがある。前者は断熱描像がよく成り立っている場合、後者は非断熱運動が顕著な場合に相当すると考えられる。

【断熱不変量にもとづく断熱ダイナミクス】

古典力学においても、量子力学と同様に、断熱ポテンシャルを考えることができる。具体的には、断熱パラメータの各値に対して断熱不変量が常に一定となる、という条件にもとづき構成する。このようにして構成された断熱ポテンシャルは、断熱パラメータの時間変化が緩やかである限り、妥当なものであることが断熱定理により保証されている。よって、断熱ダイナミクスは、断熱ポテンシャル上の運動として、断熱パラメータの時間発展によって記述される。

今考えている系では、断熱パラメータは核間距離 R である。核間距離を固定したとき、水素分子イオン H_2^+ は 2 自由度可積分系となる。したがって、2 つの作用変数 J_ξ, J_η を定義することができる。この J_ξ, J_η は断熱不変量であるので、その値を一定に保つという条件によって、断熱ポテンシャルを構成することができる。

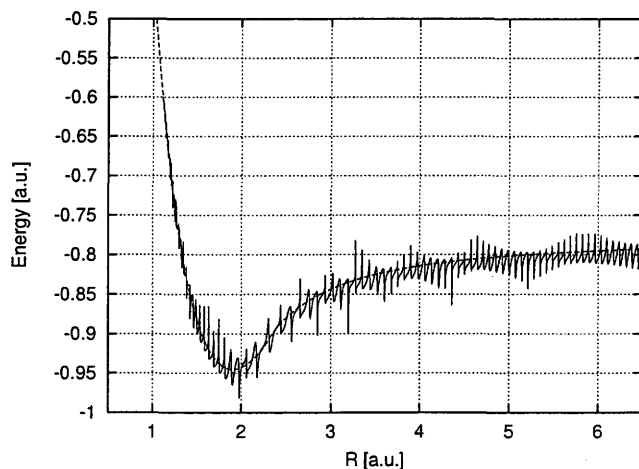


図 1: 断熱ポテンシャル (破線) と実際の古典軌道 (実線)。断熱ポテンシャルの接続点は $R = 2.30$ [a.u.] である。

しかし、この構成法では、ある範囲の核間距離に対して断熱ポテンシャルが定義できず、断熱ポテンシャルが不連続となってしまう。そこで本研究では、断熱ポテンシャルの構成法を改良することにより、断熱ポテンシャルの連続性を回復させた。図1に断熱ポテンシャルの例を示す。実際の古典軌道の数値計算結果は、断熱ポテンシャルが有効であることを示唆している。

図1に示した古典軌道には、一定間隔でスパイク構造が見られる。このスパイク構造は、電子が核のごく近くを、高速で、しかも急激に向きを変えながら通り過ぎていくというスイング・バイ運動によるものである。断熱ポテンシャル上の断熱運動に対して、電子の速い運動はノイズのように作用するのではないことがわかる。つまり、隷従化原理で述べられているような遅い運動が速い運動を支配するという描像は成り立っていない。むしろ、遅い運動と速い運動が時間スケールの違いを超えて、協調しあうことによって断熱運動が維持されている。このような時間スケールの異なる運動間の協調は、不安定な遅い運動を安定に維持するための新しいメカニズムであると考えられる。

【断熱不変量で見る非断熱ダイナミクス】

系が断熱運動をしているとき、その定義から断熱不変量は一定である。したがって、断熱不変量の変化が非断熱運動を表していることになる。図2に断熱不変量 J_ξ, J_η の時間発展の例を示す。この図より、 J_ξ, J_η がブラウン運動のような確率過程的な挙動を示していることがわかる。このことは、平均2乗変位の時間発展が線形に増加することからも確かめることができる。非断熱運動が決定論的な挙動を示しているならば、平均2乗変位の時間発展は時間の2乗に比例して増加するはずである。つまり、非断熱運動は決定論的な運動方程式に従っているにもかかわらず、核の運動の時間スケールでは確率過程的な運動として捉えることができる。この確率過程的な挙動の駆動力は、電子のスイング・バイ運動である。電子のスイング・バイ運動はとても速い運動であるので、断熱運動に対して激力的に作用するとみなすことができる。つまり、この激力によって断熱運動がカオス的になり、非断熱運動はそれにとまなう拡散現象と考えることができる。

また、図2より、 $(2J_\xi + J_\eta)/3$ の時間変化が J_ξ, J_η の変動に比べてはるかに小さく、近似保存量とみなせることがわかる。実際には、電子がスイング・バイ運動をしている最中には、この近似保存量

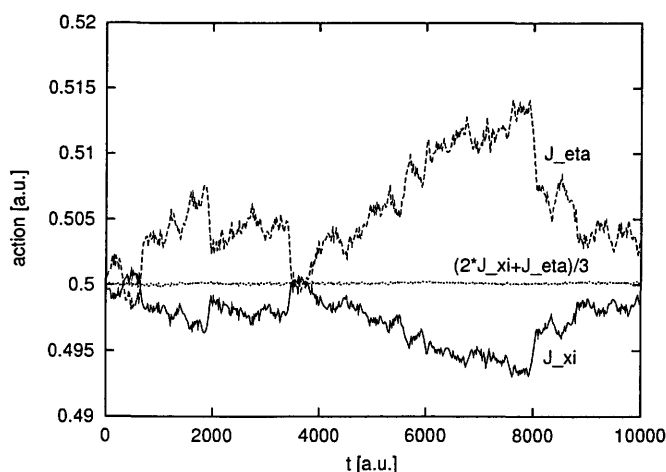


図2: 非断熱運動 (J_ξ : 実線, J_η : 破線) と近似保存量 $(2J_\xi + J_\eta)/3$ (点線)。

は保存量とみなすことができないのであるが、電子が高速に運動することからそのような時間はごくわずかであり、電子が核から遠ざかると、再び保存量とみなせるようになる。つまり、この近似保存量はまったく新しいタイプの近似保存量であるということができる。

この近似保存量の存在により、電子の2つの自由度が非断熱運動を担っているのではなく、「非断熱自由度」と呼ぶべき1つの自由度のみが非断熱運動を担っていることがわかる。残りの1自由度は断熱運動を乱すことのない自由度であり、断熱運動を協調的に作り出す電子の運動を記述している。

【埋め込み手法で見る断熱・非断熱ダイナミクス】

一般に、断熱ポテンシャルを構成するのに必要な数だけの断熱不変量が見つかることは稀である。したがって、断熱不変量を用いずに断熱・非断熱運動の解析を行いたい。そこで、相空間の構造によって断熱・非断熱ダイナミクスを直接特徴づけることを試みた。

ポアンカレ断面により離散化した核間距離の時系列データに対し、時間遅れ座標系への埋め込みという手法（埋め込み手法と呼ぶことにする）を適用することにより、相空間の構造を再構成した。図3に再構成された相空間の構造の例を示す。得られた構造はある軸（非断熱軸と呼ぶことにする）周りの回転と軸方向の運動から構成されていると解釈できる。前者が断熱運動である核間振動を、後者が非断熱運動を表していると考えられる。

再構成相空間内の軌道を非断熱軸へ射影することにより非断熱運動と考えられる運動を抽出することができる。この抽出された運動は断熱不変量の時間発展と良い線形関係が成り立つ。これより、非断熱軸への射影によって抽出された運動が確かに目的とする非断熱運動であることが確認できた。抽出された非断熱運動に対しても、断熱不変量に対する解析と同様の解析を行い、確率拡散的な挙動を示すことがわかった。

以上のように、散逸系においてアトラクタの構造を調べるための強力な解析手法である埋め込み手法が、時間スケールの異なる運動が混在するハミルトン系においても有力な解析手法となり得ることがわかった。

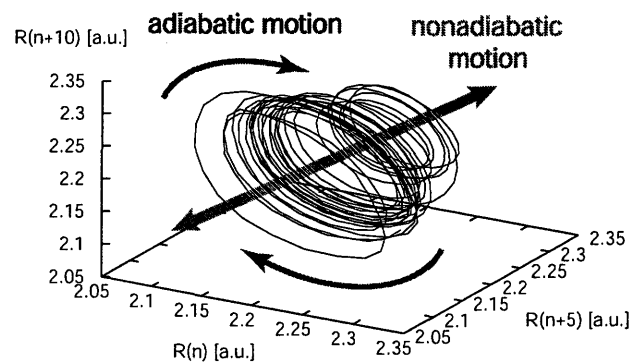


図 3: 埋め込み手法による相空間の構造の再構成。