

弱いカオス系におけるスペクトル特性

名古屋大学 人間情報学研究科 橋本 直行 ・ 高塚 和夫

I. はじめに

カオスの概念は、いろいろな分野において重要な役割を演じている。特に、化学反応においては、遷移状態理論やIVR (intra-molecular vibrational energy redistribution) などの基本的な原理として考えられている。その重要性から、現在までにさまざまな研究がなされており、成果をあげている。

そのような研究の多くはカオスの持つ統計性に注目し、比較的強いカオスを取り扱っている。しかしながら、現実の世界ではそのような強いカオスばかりが起こるわけではない。例えば化学反応においては、ある秩序を持った分子が原子の組み替えを行ない、ある秩序を持った分子になる、といった描像で捉えることができるので、弱いカオスが重要な役割を果たすであろう。

弱いカオスの研究も、今までに多くなされているが[1]、そのひとつに筆者の一人である高塚が表したものがある[2]。これは、トラジェクトリーが擬セパトリクスの中を運動することによって、今までに知られていない興味深い現象が見られることを表したものであり、この運動はPSLAM(phase-space large-amplitude motion)と呼ばれている。

今回は、このPSLAMを量子論的に取り扱ってその特性を調べた。特に、観測できる物理量であるスペクトルに注目し、重要な結果を得た。これらの結果は、最近盛んになってきているsingle molecule spectroscopy [3] 等の実験との結び付きによって実際に観測できるものと強く期待している。

II. PSLAM の古典的取り扱い

PSLAMをみるために、Hénon-Heiles ポテンシャルに修正項を加えたポテンシャルを用いた。そのHamiltonianは

$$H = \frac{p_x^2}{2m_x} + \frac{p_y^2}{2m_y} + \frac{1}{2}(x^2 + y^2) + x^2(ay^2 + y) + \frac{1}{3}y^3(by - 1) \quad (1)$$

である。このポテンシャルの形を図1に示す。図1からわかるようにこのポテンシャルには角動方向には目に見えるバリアーはない。補正項を加えたのは、量子論での取り扱いで波束が逃げないようにするためである。実際の計算では、 $m_x = 1.0087$, $m_y = 1.0$, $a = 0.6$, $b = 0.2$ とした。また、トラジェクトリーは $x = 0$, $y = 0$ からある運動量をもたせて出発させる。運動量の初期値は x 方向への運動量の割合 f_x を使って割り当てられている。

$E = 0.15$, $f_x = 0.52$ の場合に、トラジェクトリーが、 $p_x > 0$ で $x = 0$ の平面を横切ったときの y と p_y の値をプロットしていったPoincaré断面を図2に示す。それぞれのセルは、秤動モード (L)、回転モード (R^+ , R^-) に対応する。ここで、これらのモードはポテンシャルバリアーではなくセパトリクスによって分けられている。

これらのモードを見分けるために振動の角運動量 [2] (vibrational angular momentum) $L(\tau) = x(\tau)\dot{y}(\tau) - y(\tau)\dot{x}(\tau)$ と面積座標 [2] (area coordinate) $S(t) = \int_0^t L(\tau) d\tau$ を導入する。 $S(t)$ は、回転モードのときには正及び負の勾配を持つ直線になり、秤動モードのときには正負の値を繰り返す線になることがわかっている。

この面積座標を、エネルギー一定 ($E = 0.15$) の条件のもと、 f_x を変えて計算した結果を図 3 に示す。図 3 では、ほぼ $t = 1000$ まで右回転をし続けた後、振動を $t = 1500$ までして、再び右回転になり、その後振動と回転を不規則に行ったり来たりしている様子を表している。このような複数のモード間への不規則な、かつ非予測的な遷移が位相空間大振幅運動 (Phase-Space Large-Amplitude Motion) の特徴である。

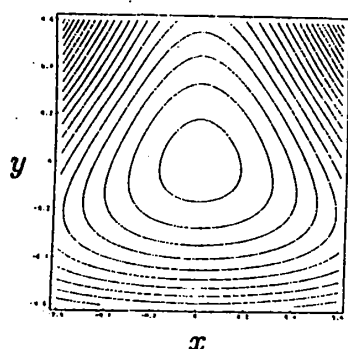


図 1

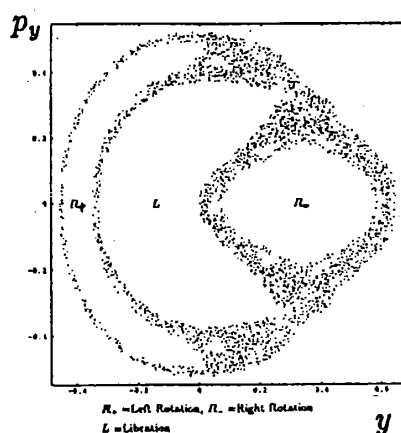


図 2

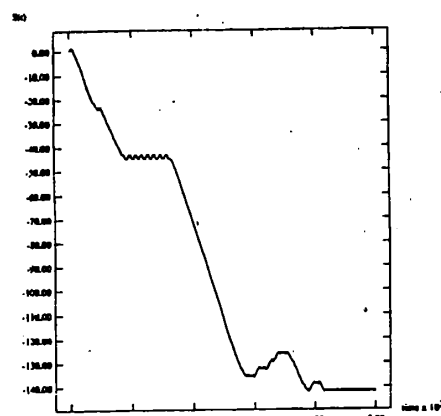


図 3

III.PSLAM の量子論的取り扱い [4]

量子論的取り扱いでは、正準量子化したハミルトニアンを用いる。そして、時間依存のシュレーディンガー方程式 $i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \hat{H}\psi$ に従う波束の運動は高速フーリエ変換 (FFT) を用いた 6 次のシンプレクティックインテグレーター [5] を使って求めた。初期波束としては、通常、最小不確定性波束が用いられているが、この系の場合、それを初期波束として採用すると低エネルギーから高エネルギーまで非常に多くの成分を含んでしまう。古典論において PSLAM が見られるのはあるエネルギー領域に限られるので、初期波束がエネルギー的に局在していなければならない。そこで、我々は energy screening 法 [6] というものを導入して、適切な初期波束を作った。

古典論において PSLAM を特徴付ける物理量は角運動量と面積座標であったので、量子論でも以下の式に定義されるような量を考えることにする。

$$\hat{L}(\tau) = \hbar \operatorname{Im} \left(\int_{-\infty}^{+\infty} dx dy \psi^*(x, y, t) \left[x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right] \psi(x, y, t) \right) \quad (2)$$

$$\hat{S}(t) = \int_0^t \hat{L}(\tau) d\tau \quad (3)$$

$\hat{S}(t)$ は、古典論における振る舞いと同様に、秤動モードのときには正負の値を繰り返し、回転モードのときには正あるいは負の勾配を持つことが予備的な計算から確かめられてい

る。よって、この物理量から量子論的 PSLAM が特徴付けられる。

次に、数値計算の結果を示す。まず、 $\hbar$ 依存性を見てみよう (図 4)。 $\hbar$ が比較的大きいときには ($\hbar = 0.017$) 概周期的な振る舞いであるが、小さくするにつれて古典論で見られたような PSLAM の運動を示すようになっていく様子がわかる。さらに、この波束が擬セパトリクス近傍に局在しているかどうか、 $\hbar = 0.005$ の場合について、各時刻ごとに Husimi 表示 [7] をとり、それらの時間平均を用いて量子 Poincaré 断面を計算した (図 5)。この結果を古典論の Poincaré 断面と比較すると波束が擬セパトリクス付近に高い確率密度を持っていることが明らかにわかる。

このように量子力学においても PSLAM の存在が確かめられたので、それが、実際に観測できる物理量であるスペクトルにどのように影響するかを考えてみる。図 4 において $\hbar = 0.01$ のケースでは、時間 $T = [0, 257]$ では回転モード、 $T = [257, 514]$ では稜動モードをしているように見えるので、その時間間隔についてそれぞれスペクトルを計算し、比較してみた (図 6)。なお、以下の式で定義される時間に依存するスペクトルを用いて計算した。

$$P(E; T_1, T_2) = \left| \frac{1}{T_1 - T_2} \int_{T_2}^{T_1} dt \langle \psi(x, y, 0) | \psi(x, y, t) \rangle \exp\left[+\frac{i}{\hbar} Et\right] \right| \quad (4)$$

図 6 から、スペクトルが時間に依存している様子がわかる。なお、概周期的であった $\hbar = 0.017$ の場合にはこのような差異は見られない。

さらに、スペクトルの初期値依存性も検討した。実際には、古典的エネルギーを固定して、初期値である y_0 を変化させて、それぞれから作られるスペクトルを比較した (図 7)。この図から、スペクトルの初期値に対する極めて強い依存性が存在することがわかる。なお、このような依存性は、初期値に対して指数関数的に情報を失うような強カオス系においては見られないのではないだろうか、という予想をしている。

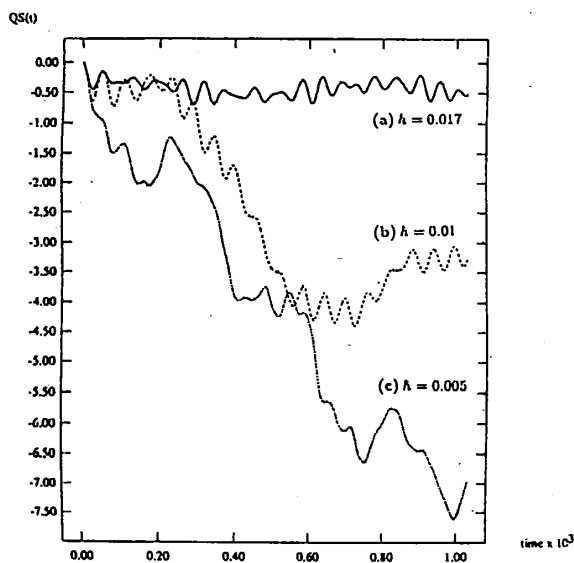


図 4

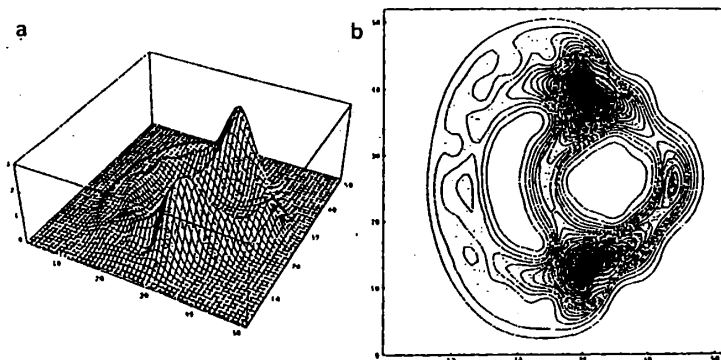


図 5

IV. まとめと考察

本研究では、PSLAM の運動を中心に 2 次元の弱カオス系の量子ダイナミクスを調べた。数値計算の結果から、量子力学においても適当にパラメタを調節することによって、古典力学の PSLAM の特徴が見られることがわかった。分子振動では、ノーマルモード、ローカルモード、及びフェルミ共鳴などが知られている。これらの他に、新しいスペクトル特性を持つ PSLAM が付け加えられることを提案する。

特に、ここで強調したいことはスペクトルの時間依存性と初期値依存性である。これらの特性は、波束の長時間特性と量子力学的不確定性（波束の位置をコントロールできない）に由来するものである。通常の実験では、アンサンブル平均及び時間平均のスペクトルを見ているが、そのような実験では我々の見出したスペクトル特性は見えなくなってしまう。しかしながら、最近 single molecule spectroscopy の技術が発達し [3]、これらのスペクトル特性が実際に観測される可能性が出てきた。今後、具体的な分子のハミルトニアンも取り扱い、実験との対応を研究する予定である。

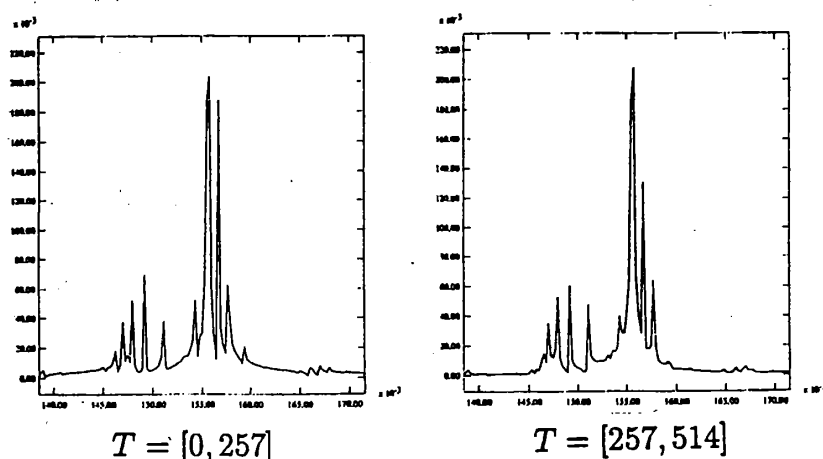


図 6

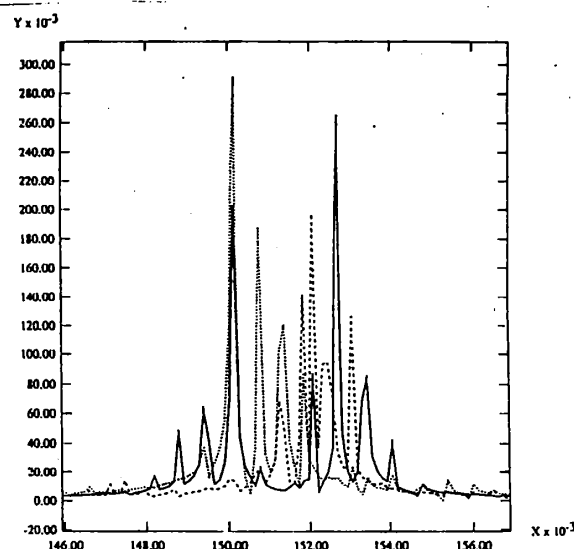


図 7

参考文献

- [1] K.G.Kay and B.Ramachandran, J.Chem.Phys.**88**, 5688(1988), and references therein.
- [2] K.Takatsuka, Chem.Phys.Lett.**204**, 491(1993).
- [3] For example, M.Ishikawa and *et al.*, Jpn.J.Appl.Phys.**33**, 1571(1994), H.Masuhara and *et al.*, J.Phys.Chem.**96**, 2909(1992), W.E.Moerner, Science**265**, 46(1994), E.Betzig, Nature**369**, 40(1994)
- [4] N.Hashimoto and K.Takatsuka, to be submitted.
- [5] H.Yoshida, Phys.Lett.A.**150**, 262(1990), K.Takahashi and K.Ikeda, J.Chem.Phys.**99**, 8680(1993).
- [6] K.Takatsuka and N.Hashimoto, to be published.
- [7] K.Husimi, Proc.Phys.Math.Soc.Jpn.**22**, 264(1940), K.Takahashi, J.Phys.Soc.Jpn**55**, 762(1986), *ibid*, **55**, 1443(1986).