

Title	ヘリウム原子の古典電子軌道(基研短期研究会「保存力学系カオスにおける古典論と量子論」,研究会報告)
Author(s)	山本, 知幸; 金子, 邦彦
Citation	物性研究 (1993), 59(6): 797-806
Issue Date	1993-03-20
URL	http://hdl.handle.net/2433/95063
Right	
Type	Departmental Bulletin Paper
Textversion	publisher

ヘリウム原子の古典電子軌道

東大教養 山本知幸* 金子邦彦

1 はじめに

「古典ヘリウム (ヘリウム原子の古典モデル)」が、初めて取り上げられたのは 1920 年代のことである。Bohr の対応原理が水素の古典モデルで成立したので、次にヘリウムにモデルを「わずかに」複雑化したのであるが、量子系との対応をつけることが出来なかった。以降、1920 年代には Langmuir、van Vleck らが様々なアプローチを試みたがそれらはことごとく失敗している [1]。

Fig. 1.

Fig. 2.

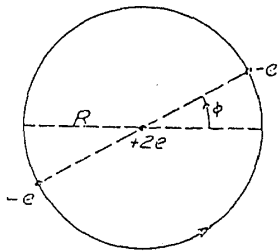


Fig. 3.

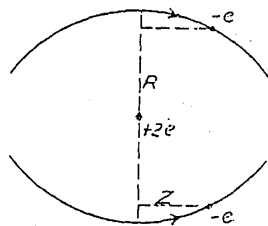


Fig. 4.

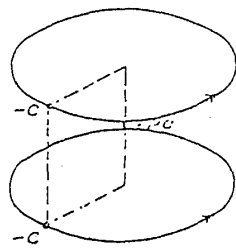
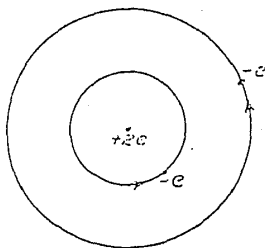


図 1: 1920 年代までに考えられたヘリウム原子の古典モデル [1] fig.1 から順番に Bohr, Langmuir, Landé, Langmuir のモデル

図 1 のような configuration の周期軌道は

*e-mail: yamamoto@complex.c.u-tokyo.ac.jp

trivial な対称性に頼って導出したものであり、すべて不安定である。このような方法で非可積分な系の量子古典対応を求めようというのは適当でない。

Gutzwiller[2]によれば、周期軌道から量子化するにはすべての周期軌道を求めなくてはならないから、特定の形だけ調べるというのでは不十分である。また、KAM理論の描像からするとハミルトン系の相空間の構造は自己相似的な複雑な構造をしているから、そのような trivial な対称性によらない複雑な作用-角変数関係によって成り立つ周期軌道やトーラスは無数に存在する筈である。それらの寄与が無いという保証はどこにもない。

当時すでに Poincaré の三体問題に関する非可積分性に関する研究が存在したが、当時の研究は特定の形の周期軌道の量子化を論じるのみであった。これでは相空間の様相が反映されない。また、トーラスも trivial な形のものに関してはその存在が容易に予想できた筈であるが無視されていた。高速な数値計算の手段がなかった当時としてはそれを要求するのが無理かも知れないが、Einstein[3]を除いてトーラスを取り扱うことに興味を持たなかったらしいことは非常に不幸なことであった。この系の複雑な相空間の構造を把握して、はじめてその理解が進むと考えられるからである。

2 モデル

この系において考慮する相互作用はクーロンのみである。運動方程式は、無次元化したものを用いた。

$$\begin{cases} M\ddot{r}_0 = 2\frac{r_1 - r_0}{r_{10}^3} + 2\frac{r_2 - r_0}{r_{20}^3} \\ \ddot{r}_1 = -2\frac{r_1 - r_0}{r_{10}^3} + \frac{r_1 - r_2}{r_{12}^3} \\ \ddot{r}_2 = -2\frac{r_2 - r_0}{r_{20}^3} - \frac{r_1 - r_2}{r_{12}^3} \end{cases} \quad (1)$$

ただし粒子0は原子核で、質量比 $M = 8000$ とした。

この式は変換 $t \rightarrow Tt, r \rightarrow Lr$ において、条件

$$\frac{L^3}{T^2} = 1 \quad (2)$$

を満たすことによりスケールを変換できる(この変換でエネルギーが変化することに注意)。

また、粒子の運動する、実空間は平面上に限定した。これにより系の自由度は3、相空間は6次元となる。数値積分は4次のRunge-Kutta法で、時間刻幅を自動的に調節しながら計算を行なった。

ほんの数例、任意の初期条件について軌道を計算してみればわかることであるが、全エネルギーが負である場合でも必ずといって良いほど片方の電子が無窮遠への飛び出し(実際の原子にならって「イオン化」と呼ぶ)を起こす。電子間の反発力が核の引力と同じオーダーであるから、系は非常に不安定である。たまたま一方の電子がエネルギーを失い、核付近に束縛されると他方の電子は正のエネルギーを持ち得るからである。しかし、実際には動的にこの現象がおきているわけであり、それをどう記述するかということは非常に難しい。

また、不安定周期軌道はこの相空間の中に埋もれているが、trivialな対称性から求まるもの以外は発見されていない。

2.1 初期条件の設定法

この系の様相を知るためには初期条件に対する依存性がつよいために高い解像度が要求される。しかし相空間の次元が大きいために膨大な計算量が必要となり、全ての領域を調べ尽くすのは不可能である。

ここでは幾つか配置を選び、その中で適当な2次元のパラメータを設定し、その中を細かく走査することにした。これらの configuration は予備実験を繰り返した上で決定されたものである。

1. circular form (same direction)

電子2の初期座標と初期速度は $r_2 = (-1.0, 0.0), v_2 = (0.0, -1.0)$ に固定。電子1の初期条件をパラメータにとり、 $r_1 = (r_1, 0.0), v_1 = (0.0, v_1 > 0)$ とする。この場合、角運動量の向きは一致する。ここで、trivialな周期解 $(r_1, v_1) = (1.0, 1.0)$ が存在するが、一般には非対称な初期条件を与える。

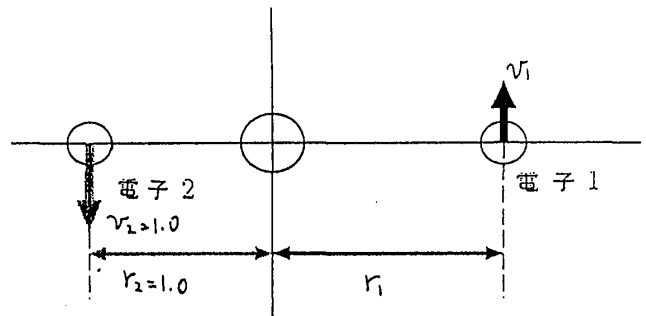


図 2: config.1

2. circular form (inverse direction)

電子2を $r_2 = (1.0, 0.0), v_2 = (0.0, 1.0)$

に固定し、電子1を $r_1 = (r_1, 0.0), v_1 = (0.0, v_1 > 0)$ の範囲で変化させる。ここでは角運動量の向きが逆になる。

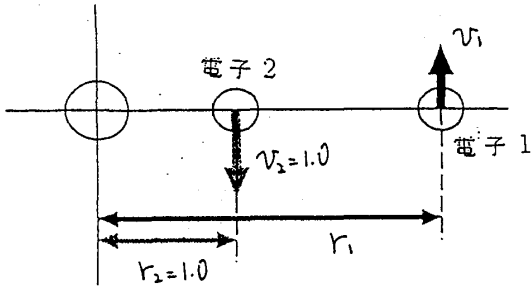


図 3: config.2

3. semicircular form

電子1、2ともに初速度を0とし、 $r_2 = (2.0, 0.5), r_1 = (x_1, y_1)$ とする。ここでは、全角運動量は常に零である。 $(x_1, y_1) = (2.0, 0.5)$ で $r_1 = -r_2$ となり、対称性から自由度が1減って、2つのモードを持つ準周期解になる。ここではその周辺の非対称な領域を含んで走査する。

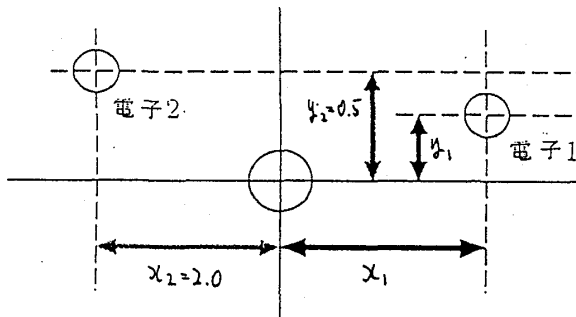


図 4: config.3

なお、「イオン化」の判定は、それぞれの粒子の運動エネルギーと他の2体のクーロン力によるポテンシャルの和を監視し、充分長

い監視時間を設定し、その間常に正であり続けた場合とした。

3 結果

上記のような configuration のもとでパラメータ走査を行なった結果として、もっとも重要なのはトーラスが発見されたことである。初期条件を電子が離れるようにとったものなどはトーラスになることは充分予想できるが、そのような trivial なものだけではなく、全く新しい形のトーラスも発見された。この不安定な系でそのような軌道が発見されたことは驚きである。また、これまでの結果を見る限り安定なものは全てトーラスであり、その他はトランジェントなカオスを経てイオン化してしまう。そのカオスにも構造らしきものがあり、それが後で述べる zone 構造というものである。また、trivial でない不安定周期軌道を発見することは出来なかった。

3.1 トーラスの発見

トーラスが存在するという事は数値的に確認された。trivial なものとしては、2つの電子が離れて各々の軌道を周回するような初期条件を与えてしまえばよい。そのような場合、2つの軌道が近付くにつれトーラスは変形し 最後には崩壊するが、それは resonance-overlap のような方法で評価できると考えられる。そうでないトーラスが存在するとすれば、数値的にその軌道を解剖する必要がある。

この研究においてもっとも重要なことは、trivial でないトーラスが発見されたことである。発見されたトーラスはすべて有限の測度を持っていることが数値的に確認された。なお、トーラスであることの判定はリアプノフ数が0に漸近することによった。

各々の configuration から発見されたトーラスは、次のようなものである。

1. double ring (same direction)

前述の通り、もっとも簡単に発見できるトーラスである (図 5)。config.1 において $r_1 \geq 1.45$ とし、 $v_1 \sim 0.95$ に存在する。図 5 からわかるように二つの軌道は分離している。相互作用で互いに歪んだ楕円軌道を描き、包絡線は同心円状になっている。

1: $r:(1.500000,0.000000) \quad v:(0.000000,1.000000)$
 2: $r:(-1.000000,0.000000) \quad v:(0.000000,-1.000000)$
 _____ = 1.0 (X axis)

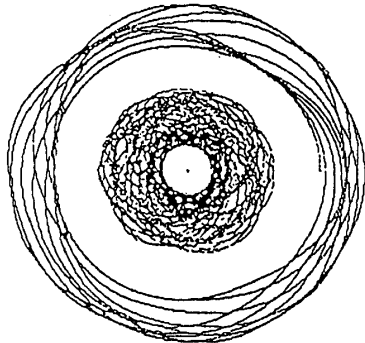


図 5: config.1: $(r_1, v_1) = (1.5, 1.0)$ におけるトーラス (時刻 $T \approx 136$)

2. double ring (inverse direction)

電子の角運動量の向きを逆向きにすると、電子間の接近は正面衝突に近くなり、一般にはほとんど散乱といっても良いような軌道になる。初期条件を config.2 にとって走査したが、電子間の距離を離さないで安定な軌道を得ることが出来なかった。

トーラスの存在を確認することは出来たが、2つの電子の存在領域が近くなるにつれかなり大きな変形を受けるようになる (外側の電子がループを描くようになる)。図 6~9 にはその変形の様

子が示してあるが、トーラスの存在域は図 8 と図 9 の間で不連続になっていると予想している。

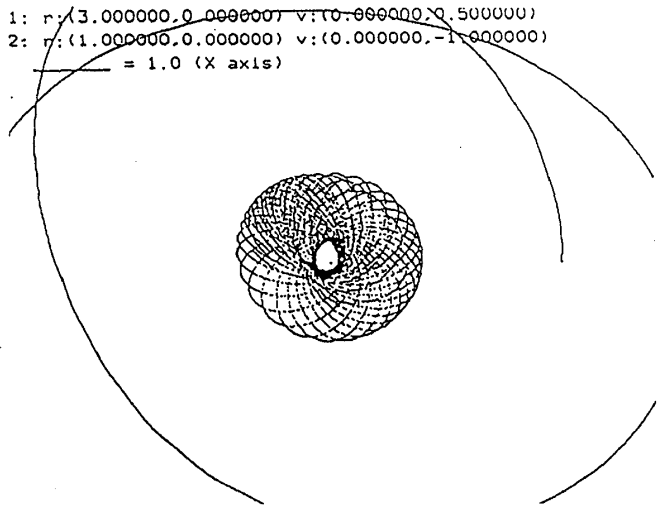


図 6: config.2: $(r_1, v_1) = (3.0, 0.50)$, $T \approx 112$ 変形は見られない。

1: $r:(3.000000,0.000000) \quad v:(0.000000,0.420000)$
 2: $r:(1.000000,0.000000) \quad v:(0.000000,-1.000000)$
 SQver. dt0=0.001000
 _____ = 1.0 (X axis)

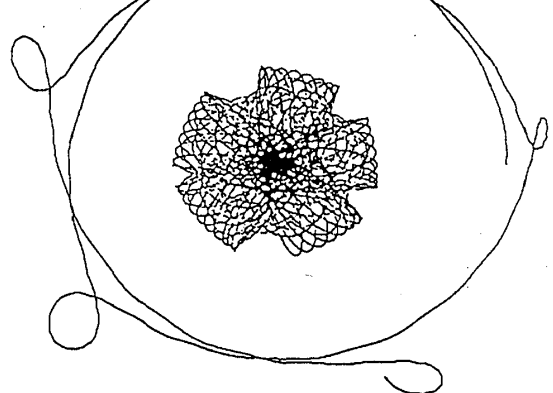


図 7: config.2: $(r_1, v_1) = (3.0, 0.42)$, $T \approx 211$ 外側の電子がループを描いている。内側の電子の軌道の変化にも注意

1: r:(3.000000,0.000000) v:(0.000000,0.400000)
 2: r:(1.000000,0.000000) v:(0.000000,-1.000000)
 SQver, dt0=0.001000

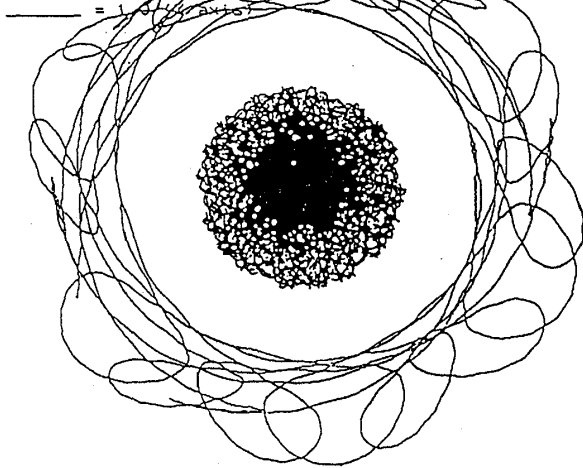


図 8: config.2: $(r_1, v_1) = (3.0, 0.40)$, $T \approx 872$
 ループがかなり不規則になった

1: r:(3.000000,0.000000) v:(0.000000,0.340000)
 2: r:(1.000000,0.000000) v:(0.000000,-1.000000)
 _____ = 1.0 (X axis)

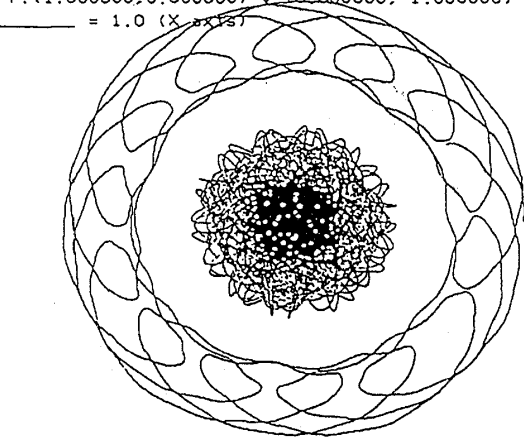


図 9: config.2: $(r_1, v_1) = (3.0, 0.34)$, $T \approx 460$
 周期性のある形になった。ただし、 v_1 の走査では、上図からは連続的に変形できない。

3. braiding

初期条件で、もっと2つの電子が接近するように選んでやると double ring 型のトーラスは全て崩壊してしまう (circular form にて $r_1 \approx 1.40$)。ここで、2つの電子が同じ領域を廻るような新しい形のトーラスが発見された (図 10~図 11)。

_____ = 1.0 (X axis)

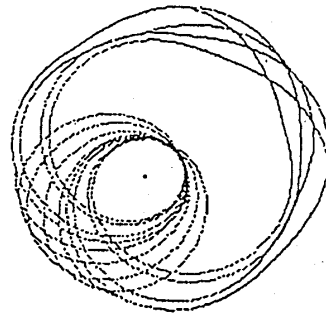


図 10: config.1: $(r_1, v_1) = (1.40, 0.855)$, $T \approx 20$

_____ = 1.0 (X axis)

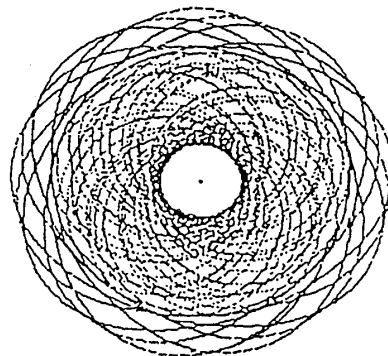


図 11: config.1: $(r_1, v_1) = (1.40, 0.855)$, $T \approx 50$ 全体が角運動量の方へ回転している

1: r:(1.400000,0.000000) v:(0.000000,0.860000)
 2: r:(-1.000000,0.000000) v:(0.000000,-1.000000)
 dt0=0.001000

_____ = 1.0 (X axis)

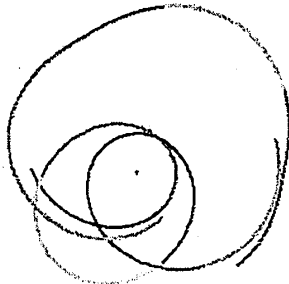


図 12: config.1:(r_1, v_1) = (1.40, 0.86), 時間間隔約 1.6 で色を変えて表示 (原図カラー)

このトーラスの軌道は図 10 に示したようなユニット (1つの電子に注目すると内側を 2 回まわり外側を 1 回まわる) をなしている。それが角運動量の方向に公転して図 11 のようになったものである。図 12 には、2 つの電子の軌道を時間ごとに色を変えて表示した。こうすると、非常に微妙な位相関係のもとにこのトーラスが存在できることがわかる。ここで注意しなくてはならないのは、にもかかわらずこのトーラスは相空間中に有限の測度を持っていることである。

また、興味深いのはこのトーラスの軌道を hyperspherical coordinate で表現した図 13 である。この表示法は、原点を質量中心にとった電子の位置ベクトル r_1, r_2 、なす角 θ とし、

$$R = \sqrt{r_1^2 + r_2^2} \quad (3)$$

$$\alpha = \arctan(r_1/r_2) \quad (4)$$

と定義された R, α を加えて (R, α, θ) で座標を表すものである。ただしここで

は θ を $[0, 4\pi]$ の範囲で描いている。内側にはいった電子が外側の方を追い越して 1 回余分に廻るフェイズがあり、一時的に内側の方が 2π だけ先行するため、この様にした方が理解しやすくなっている。

1: r:(1.400000,0.000000) v:(0.000000,0.860000)
 2: r:(-1.000000,0.000000) v:(0.000000,-1.000000)
 dt0=0.001000

_____ = 1.0 (X axis)

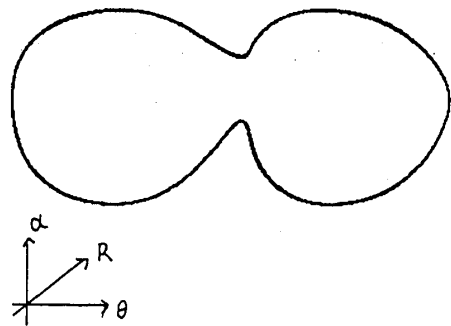


図 13: config.1:(r_1, v_1) = (1.40, 0.86) hyperspherical coordinate による表示。周期 $\approx 10.3, T \approx 746$

4. semicircular

図 1 における、Langmuir の考えた軌道は semicircular form の初期条件で、 $(x_1, y_1) = (2.0, 0.5)$ とした場合である。ただし、Langmuir の軌道は一般的には周期軌道ではなく、対称性から自由度が 1 落ちた、モードを 2 つ持つ準周期軌道になる。その(準)周期軌道の近傍を走査すると、図 14 のような軌道のトーラスが存在する。2 つの電子は同期して振動している。ただし、この形のトーラスは既に Noid らによって Einstein の方法により半古典的に量子化されている [4]。

1: r:(2.000000,0.347500) v:(-0.000000,0.000000)
 2: r:(2.000000,-0.500000) v:(0.000000,-0.000000)
 SQver. dt0=0.001000
 — = 1.0 (X axis)

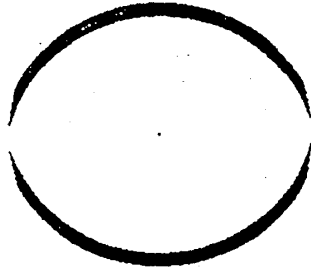


図 14: config.3: $(x_1, y_1) = (2.0, 0.3475)$,
 $T \approx 455$

また、config.2 でも初期条件を適当に
 選ぶと他の振動数比で同期したトーラ
 スが存在する。図 15 の場合、振動数比
 は 1:6 である¹。

1: r:(10.000000,0.000000) v:(0.000000,0.200000)
 2: r:(4.000000,0.000000) v:(0.000000,-0.500000)
 SQver. dt0=0.001000
 — = 1.0 (X axis)



図 15: config.2: $(r_1, v_1) = (2.5, 0.4)$,
 時刻 $T \approx 338$ ただし、式 (2) における
 $L = 1/4, T = 1/8$ というスケール変換をし
 ている。このとき、全角運動量は 0 になっ
 ていることに注意

¹同様なトーラスの例は [5] にも挙げられている

このようにしてトーラスが発見されたので
 あるが、これで形がすべて尽くされたわけ
 ではない筈である。この系においては、非線形
 性の強さを決めるパラメータはエネルギーよ
 りも、初期条件の中に隠されている。トーラ
 スの周辺など、ローカルには例えば初速を僅
 かに変化させてやればよいのであるが、全体
 に通用する探索方法などは見つかっていな
 い。double ring 型であれば config.1,2 は
 電子に相互作用がなければ各々楕円軌道にな
 るので、その場合の平均半径の比で非線形性
 は評価できる。ところが、少し初速を小さく
 すると braiding 型のトーラスになるという
 場合もある (図 16)。semicircular 型は不安
 定周期軌道のすぐそばにあるが、それとは連
 結していない。計算したのは相空間の採相の
 ほんの断片でしかないが、それでも驚くべき
 複雑さや多様性があるということが明らかにな
 った。

3.2 zone 構造

イオン化が起きる動的なプロセスとトーラ
 スの作用 - 角変数の構造というのは密接な関
 係を持っている筈である。ここでは、その一
 端を探るためにイオン化時刻をプロットして
 みた (図 16)。

縦軸の最上部は計算打ち切り時刻である。
 しかし、トーラスは図中に示した、その一部
 でしかない。ほとんどの点は、飛び出した電
 子のエネルギーが零に近く、放物軌道になっ
 ている。エネルギーを監視するアルゴリズム
 では飛び出しと判定されない点である。

プロットの形は非常に複雑に見えるが、ま
 ず目につくのは左右のピークとその内側の滑
 らかな傾斜である。そしてそれが様々な大き
 さで入れ子になっているらしいことが見てと
 れる。ハミルトン系の相空間の一般的な性質
 からして、これらは無限に微細な構造をなし
 ていると予想できる。ここでは、その構造を

'zone' と呼ぶことにする。

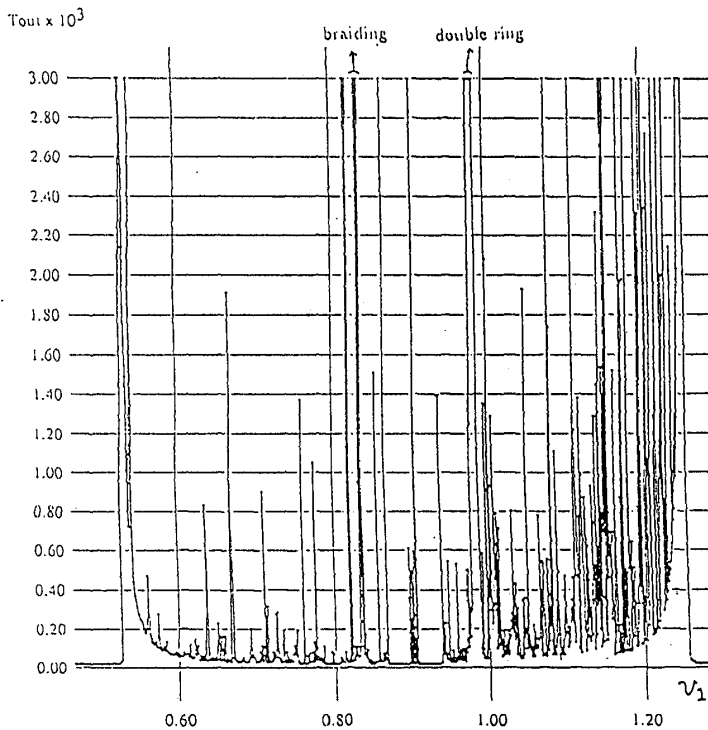


図 16: イオン化時刻 T_{out} のプロット。config.1: $r_1 = 1.45$ において ν_1 で走査した。二種類のトーラスの存在域を图中に示す。

この構造は、軌道の特徴とどのような関係をもっているのだろうか。zone の内側ではイオン化時刻がかなり初期条件に依存するのに対し、その外側では一定である。それに対応して、軌道の形もおよそ次のようになる。

- zone の外側ではトポロジカルに同じ軌道が連続的に変化をする。常に同じ電子が同じ周回数で外に飛び出す。
- zone の境界では、その接している外側の領域と同相な軌道であるが、放物軌道になっている。
- zone の内側では、初期条件に依存してかなり複雑な軌道になる。

また、やや主観的な表現になるが、zone の内側の複雑さを表現しようとするとなつてくる。

zone の内側の乱雑さは、zone の外側では素直に飛び出していた電子が無遠慮に達することが出来ずに原子に戻ってくることから始まる。そこで「散乱」が起き、もう一度いずれかの電子が飛び出す(電子の内外の関係が入れ替わることもある)。この飛び出しにおいても戻ってくる場合があるので、もう一段深いレベルの zone 構造が出来る。

zone 構造が現れるのは特にこの configuration に限ったことではなく、パラメータ走査をした場合一般的に見ることが出来る。これを一種の散乱過程とみなすと、カオス散乱においてフラクタルな構造が見い出されていることと適合する [6]。放物軌道や、その中に埋もれていると考えられる不安定周期軌道により coding が成功すれば、この系の解明がかなりの程度まで進むと期待される。ただし、不安定周期軌道が全て求まったとしても、カオス軌道は全てイオン化するので、それとの対応を持ったエネルギー準位が半古典近似で存在し得るかどうかという疑問はある。直接 トレース公式を適用することは出来ないかもしれない。

この様な構造が、相空間をどのように形作っているかを示したものが図 17 である。(原図がカラーであるので、モノクロにおとすとかなり見づらいが) 飛び出した電子で色分けがされている。

縞になっている領域は zone と一致している。どちらの電子がイオン化するかは初期条件大きく依存しているということが見てとれる。

もっとも黒い部分がトーラスであるが、こ

れも図 16と併せてみると zone 構造の中に組み込まれているということがわかる。この configuration で見ることの出来る、braiding型と double ring 型の二種類のトーラスの存在領域は分離している。ただし、braiding 型のトーラスは測度が非常に小さいのでこの図ではほとんど視認できない。

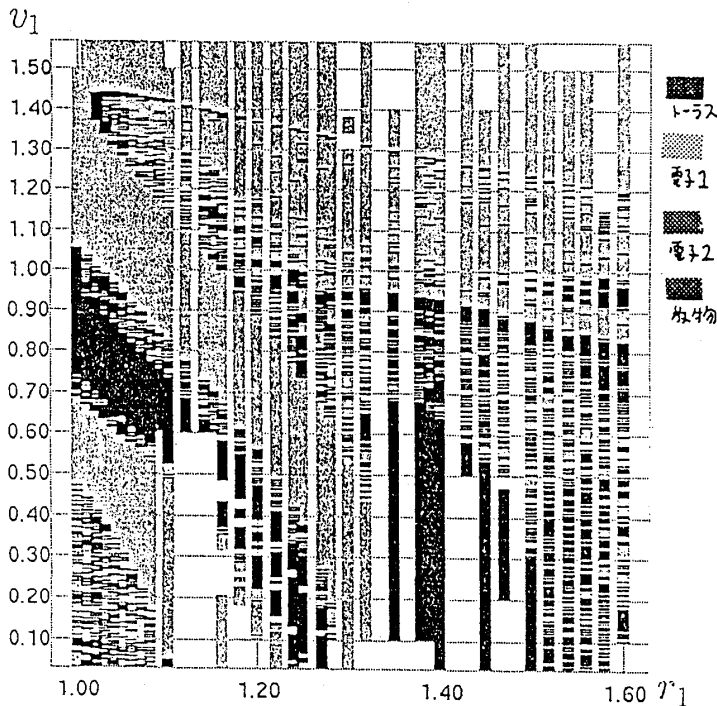


図 17: 相空間の構造の一端。イオン化した電子、最終状態により濃度を変えてある。config.1 において r_1, v_1 の 2次元で走査した。

4 今後の課題

4.1 より広大なパラメータ空間の計算

現在までの計算は、多くの点を調べたとはいえ全パラメータ空間を調べつくしたわけ

はない。この計算は、パラメータ探索の部分で並列化可能であるので、ベクトル/並列計算機で広大な領域を調査する必要があると感じている。zone のグローバルな構造がみえることと、新たな形のトーラスが発見されることが期待される。

4.2 量子系との対応

古典系と量子系の対応という問題は非可積分系に関して未解決である。古典系で得られたトーラスは、例えば半古典的に量子化して、エネルギー準位・固有関数などを量子系で得られたものと比較することは可能である。しかし、相空間の構造がどう反映されるかという問題や、干渉効果で波動関数が局在してできる準位というものは、ここからは明らかにされない。

現在は braiding 型トーラスの半古典量子化を行なっているが、量子系において 2重励起で両方が同じ準位にいるという状態は、いまだ理論的にも実験的にも得られていないというのが現状のようである。Noid 達が計算したトーラスの量子化 [4] も、実現されたことのない高励起状態に対応している。

また、干渉効果が起きる領域というものの候補として、zone の内部が考えられるが、不安定周期軌道の存在密度の評価など、解決しなくてはならない問題が多い。とくに、トーラス以外全てイオン化するということの半古典的な意味を見い出さなくてはならないと考えられる。

5 おわりに

以上、古典ヘリウム系の紹介をしてきた。この系の特徴をまとめると

- 少なくとも数種のトーラスが存在する

- 不安定で、トーラス以外全てイオン化 (トランジェントなカオスになっている)
- 相空間は zone 構造をなしている

ということになる。

研究を始めたころは空白ばかりであった相空間の地図も、計算が進むにつれ書き込まれた部分が増えてきたのであるが (図 17) 未知の領域は依然として広大である。形の手推しできないような新しいトーラスを発見するには、数値計算で直接求めるしかないわけであるが、測度がある程度大きくないと発見することが出来ない。トーラスの形が複雑になるにつれ、満たさねばならない電子間の位相関係は寛容度が小さくなり、測度も小さくなると考えられる。このため、今後の研究の進め方に新たな方策が要求されている。

なお、現在までの結果は [7] にまとめてあるので参照されたい。

最後に、筆者の一人である山本が慶應義塾大学物理学科に在籍中、卒業研究としてこの問題を与えて下さった川合敏雄教授に感謝します。

参考文献

- [1] J. H. van Vleck. The normal Helium Atom and its relation to the Quantum Theory. *Phil. Mag.*, 44:842, 1922.
- [2] Martin C. Gutzwiller. *Chaos in Classical and Quantum Mechanics*. Springer-Verlag, 1990.
- [3] Albert Einstein. Zum quantensatz von Sommerfeld und Epstein. *Verh. Dtch. Phys. Ges.*, 19(82), 1917.
- [4] J. Müller, J. Burgdörfer, and D. Noid. Torus quantization of symmetrically ex-

cited helium. *Phys. Rev. A*, 45(3):1471, 1992.

- [5] K. Richter and D. Wintgen. *Phys. Rev. Lett.*, 65(15):1965, 1990.
- [6] S. Bleher, C. Grebogi, E. Ott, and R. Brown. Fractal boundaries for exit in Hamiltonian dynamics. *Phys. Rev. A*, 38:930, 1988.
- [7] T. Yamamoto and K. Kaneko. Helium atom as a classical three-body problem. *submitted to PRL*, 1992.