

古典力学から見た分子の非断熱過程

東京大学大学院 総合文化研究科 淵上 壮太郎[†]

分子は、大きな質量差をもつ2種類の粒子、原子核と電子から構成される。その質量差ゆえ、量子力学で分子を扱う場合、断熱近似にもとづいて原子核と電子の自由度を分離することが常套手段となっている。これによって、核の運動は、断熱ポテンシャル上のダイナミクス、および、断熱ポテンシャル間の乗り移り（非断熱遷移）によって記述される。同様に、古典力学においても、核の運動を断熱近似にもとづいて抜き出すことが可能である。さらに、非断熱遷移に相当するダイナミクス（非断熱過程）を考えることができる。本研究では、水素分子イオン H_2^+ を例として、非断熱過程を相空間の構造で特徴づける試みを紹介した。

1 はじめに

断熱近似¹によって原子核と電子の運動を分離することは化学反応を理解しようとする上で必要不可欠な手法である。核配置毎に電子の量子状態を決定することにより断熱ポテンシャルを構成し、その断熱ポテンシャル上の核の運動を解析することになる²。つまり、断熱近似によって電子の運動は断熱ポテンシャルに押し込められて消されてしまい、化学反応ダイナミクスは断熱ポテンシャル上の核の運動へと還元される。

この断熱近似なくして量子化学は成り立ち得ない。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く、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 [1, 2]。実際、電子励起状態が関与する化学反応を理解するには、1つの断熱ポテンシャルで事足りることは稀である。非断熱遷移によって断熱ポテンシャル間の乗り移りがおこるため、複数の断熱ポテンシャルが必要となる。

この非断熱遷移は核の自由度と電子の自由度との相互作用によって引き起こされるわけだが、電子の運動という視点からはあまり議論されていない³。原子核の質量が電子の質量よりもはるかに大きいことから、非断熱遷移を支配するダイナミクスは電子のダイナミクスそのものである。よって、非断熱遷移のダイナミクスを議論しようとする、一旦押し込められたはずの電子のダイナミクスが再び表舞台へと顔を出してくるのである。

[†]E-mail: sotaro@isolde.c.u-tokyo.ac.jp

¹Born-Oppenheimer 近似とよぶことも多い。この近似の名称にはいくつかの流儀があるので注意を要する [1]。

²核の自由度を量子力学的に取り扱う手法（対角化、波束計算）と、古典力学的に取り扱う手法（軌道計算）とがある。

³遷移確率の計算しかおこなわれていないようである。

しかし、原子核と電子を含めた全系を量子力学にもとづいて解析することは非常に困難であり、ごく一部の系を除いて現実的ではない。そこで、本研究でとる戦略は「原子核だけでなく電子までも古典力学で取り扱う」ことである。電子は強い波動性を示すことから、量子力学的取り扱いが必須であり、粒子描像にもとづく古典力学で取り扱うことには意味がないのではないかと、という指摘があるだろう。しかし、電子を古典力学で扱うことは、現実の電子のダイナミクスが古典力学的であると主張しているわけではない。

古典力学においても量子力学と同様に断熱近似を適用することができ⁴、したがって、断熱近似の破れとして非断熱過程を考えることができる⁵。これにより、量子力学系の非断熱遷移に対応する古典力学系の非断熱過程の存在が示唆され、この非断熱過程を解析することによって量子力学的非断熱遷移に対する理解が深まると期待される。

ところが、実際には問題はそれほど単純ではない。最も簡単な分子である水素分子イオン H_2^+ を対象として、この問題に取り組んでいるのであるが、本稿ではその途中経過を紹介する。

2 水素分子イオン H_2^+

水素分子イオンは2つの水素原子核と1つの電子からなるクーロン3体系であり、重力3体系と同様、カオス系である。本研究では以下のような近似ハミルトニアンを用いた。

$$H = \frac{P_R^2}{2\mu} + \frac{p^2}{2} + \frac{1}{R} - \frac{1}{r_A} - \frac{1}{r_B} \quad (1)$$

ここで、 R は核間距離、 P_R は R に共役な運動量、 p は電子の3次元デカルト座標 x に共役な運動量、 r_A, r_B はそれぞれ電子と2つの原子核との距離、 μ は2つの原子核の換算質量である。原子単位系を用いている。本研究では、電子の分子軸周りの角運動量をゼロとした。これにより、電子は2次元平面上を動き、系の自由度は3となる。

量子力学では、この系が安定な分子を形成することが知られている。それでは、古典力学においても分子として安定なのだろうか。このことは自明ではない⁶。なぜなら、エネルギー的には常に解離することが可能だからである。しかし、経験的には、適当な初期状態のもとでは分子として安定に振舞うようである。そのような軌道の具体例を図1に示す。図1の時間内では、この系が分子として安定であることが見て取れるが、核間距離の振動は断熱ポテンシャル（後述）から予想される規則正しい振動からは大きくずれており、振幅、振動の中心、ともに変化していることがわかる。以下、この軌道を解析の対象とする。

⁴断熱近似の概念は、もともと古典力学におけるものであり、量子力学創始の段階で重要視された [3]。

⁵古典力学では、断熱近似の破れは離散的な状態間の遷移ではなく、連続的な状態間のダイナミカルな過程として記述される。したがって、そのことを明示するために非断熱過程と呼ぶ。

⁶古典力学における分子の安定性の条件を求めることは大変興味深い。しかし、今のところ、分子の安定性を作り出している相空間の構造がどんなものであるのかよくわかっていないため、条件を求めるに至っていない。

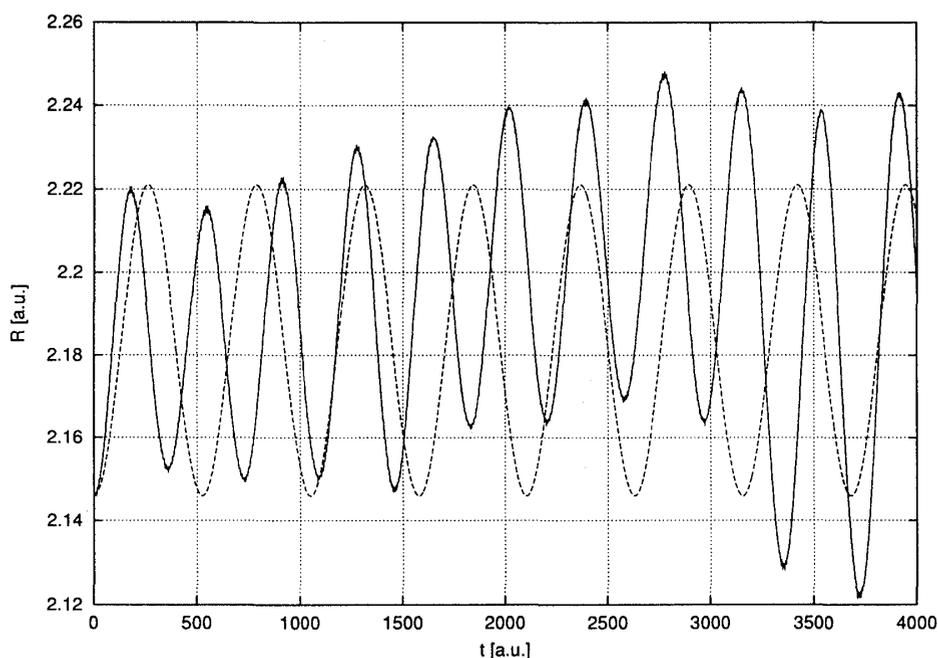


図 1: 分子として安定に存在し得る軌道の例。核間距離 R の時間発展 (実線)。破線は断熱ポテンシャルから予想される時間発展。

3 断熱近似にもとづいた解析

まず素朴に核の自由度と電子の自由度を分離してみよう⁷。水素分子イオンでは、核の自由度は核間距離の 1 自由度のみであるから、核間距離に対する 1 次元断熱ポテンシャルを構成する。しかし、作用変数一定という条件による断熱ポテンシャルの構成法には、3.1 節で述べるように、断熱ポテンシャルの不連続性という大きな問題点がある。この問題点は断熱ポテンシャルの構成法に手を加えることによって回避することができる。また、3.2 節で Poincaré 写像を導入し、断熱不変量 J_ξ, J_η を用いることによって、近似的な保存量の存在が経験的に見出される。この近似保存量にもとづいて断熱ポテンシャル間の乗り移り、つまり、非断熱過程を理解することができる。

3.1 断熱ポテンシャルの構成

原子核を空間に固定すると、自由度は電子の 2 自由度のみとなり、系は可積分系となる [4]。このとき、系は楕円座標 (ξ, η) を用いて変数分離することができ、また、2 組の作用角変数 $(J_\xi, \theta_\xi), (J_\eta, \theta_\eta)$ で記述することができる。したがって、2 つの作用変数 J_ξ, J_η が一定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。

しかし、このようにして構成した断熱ポテンシャルには大きな問題点がある。ある区間の核間距離に対して断熱ポテンシャルが定義されず、断熱ポテンシャルが不連続になるの

⁷実は、核の自由度と電子の自由度の分離はそれほど自明なことではない。4 節でそのことを示す。

である⁸ (図2参照) [5]。したがって、断熱ポテンシャルとしての機能を果たし得ない。

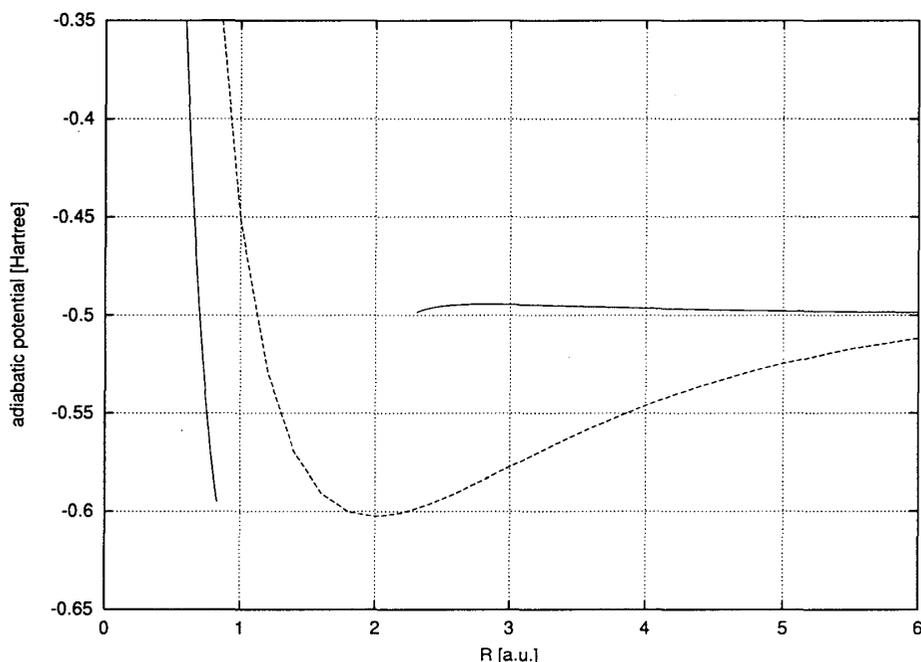


図 2: 2つの作用変数が一定という条件によって構成した断熱ポテンシャル (実線)。 $J_\xi = J_\eta = 0.5$ 。破線は量子力学で得られる電子基底状態 $1\sigma_g$ 。

この断熱ポテンシャルの不連続性を解消するために、作用変数一定の条件を次のように変更した。

$$\begin{aligned}
 J_\xi &= C \\
 J_\eta &= \begin{cases} C' & (\gamma > 0) \\ 2C' & (\gamma < 0) \end{cases} \quad (C, C' \text{ は非負の定数}) \quad (2)
 \end{aligned}$$

ここで、 γ は系の保存量である⁹。この条件にしたがって断熱ポテンシャルを構成すると、図3に示すように連続な断熱ポテンシャルが得られる。しかし残念ながら、この断熱ポテンシャルの微分は不連続になっているようである。この微分不連続性の解消は今のところ未解決である。

また、 C と C' を半奇数に制限することにより EBK 量子化することができる。EBK 量子化をして得られる断熱ポテンシャルは、図3に示すように、量子力学から得られる断熱ポテンシャルと大きく異なる¹⁰。可積分系だからといって、EBK 量子化と正準量子化が一致するわけではないことは興味深い。この不一致の原因を考察することによって、量子化に対する理解がさらに深まるかもしれない。

⁸これは、2つの作用変数 J_ξ, J_η によって、電子の軌道を一意に指定できないことが原因となっている。電子の軌道で片方の原子核の周りに偏在するものが存在するのであるが、2つの原子核、それぞれの周りに偏在する2つの軌道が共に等しい作用変数の値を与えるのである。

⁹ γ の定義は文献 [5] 参照のこと。 γ が負のとき電子は2つの原子核の周りを巡り、 γ が正のときには片方の原子核の周りに偏在する。

¹⁰実は、解析の対象としている軌道の初期状態は、量子力学との対応を意識して、EBK 量子化したとき電子基底状態となるように設定してある。

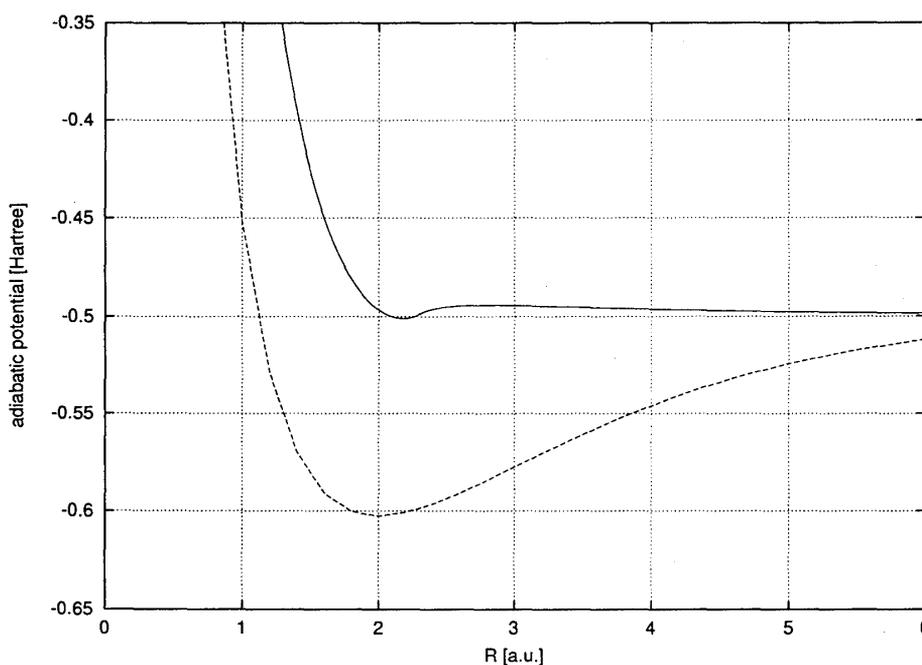


図 3: 構成条件を変更して不連続性を解消した断熱ポテンシャル (実線)。 $C = C' = 0.5$ 。この断熱ポテンシャルは EBK 量子化したとき電子基底状態となる。破線は量子力学で得られる電子基底状態 $1s\sigma_g$ 。2つの断熱ポテンシャルが大きく異なることがわかる。

3.2 Poincaré 写像の構成

電子は、原子核とのクーロン引力によって、原子核のかなり近くまで接近する¹¹。そのとき、電子と原子核の間には非常に強い引力がはたらく。しかも、原子核の近傍を通り過ぎるときの電子の速度は非常に大きいので、核間距離 R の振動の時間スケールに比べて電子が原子核の近傍を通過する時間はごく短く、この強い引力は瞬間的にはたらくとみなすことができる。このことは図 4 に示した運動量 P_R の時間発展に、スパイク構造が見られることから読み取れる。

このような撃力的相互作用が R の非断熱的な運動を産み出していると考えられる。この撃力的相互作用は R の振動周期あたり何十回と加えられるのであるが、その強さが不規則であるがため、 R の振動の中心および振幅が揺動するのであろう。しかし、興味があるのは撃力的相互作用そのものではなく、撃力的相互作用がはたらく前後の系の変化である。そこで、撃力的相互作用がはたらいっているときを避けるように Poincaré 断面を考え、Poincaré 写像を構成する。図 5 に示すように、この Poincaré 写像によって得られる P_R の時系列はスパイク構造をもたないので、より解析がしやすくなっている。以下、この Poincaré 写像によって得られる時系列を解析の対象とする。

¹¹ この近接のため、エネルギー精度を保った数値計算を行うことは非常に難しく、数値計算上のテクニックを要する。

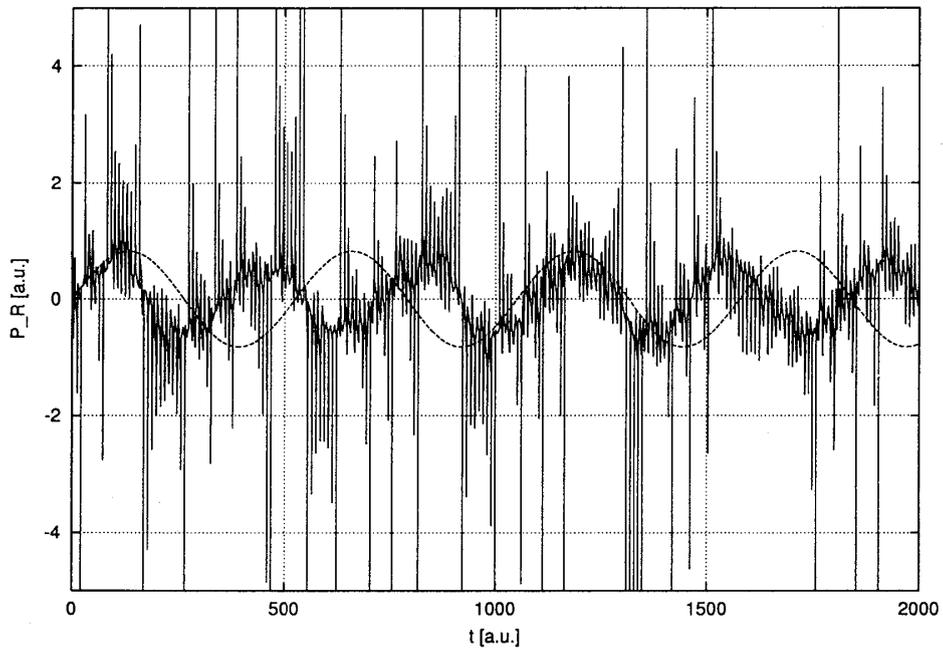


図 4: 運動量 P_R の時間発展の例 (実線)。図 1 と同じ軌道。破線は断熱ポテンシャルから予想される時間発展。

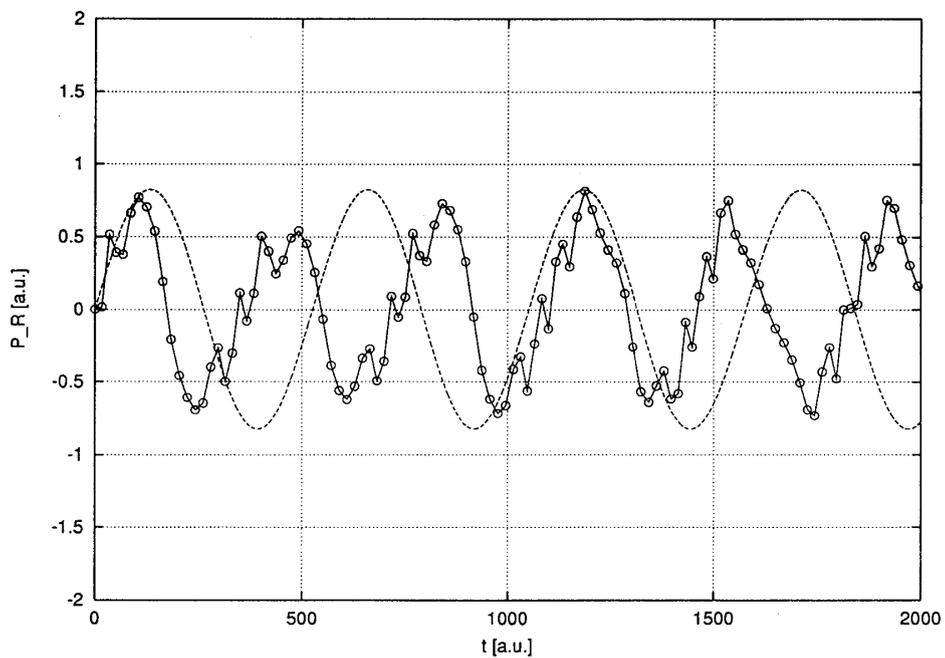


図 5: Poincaré 写像によって得られる運動量 P_R の時系列 (白丸)。図 1 と同じ軌道を元にして。破線は断熱ポテンシャルから予想される時間発展。

3.3 近似保存量の発見

非断熱的な運動を特徴づける量として、核間距離を固定したときに定義された作用変数 J_ξ, J_η を考える。 J_ξ, J_η は断熱不変量なので、核が1つの断熱ポテンシャル上のみを運動するときには一定になる。つまり、 J_ξ, J_η の変動が非断熱過程の現われである。 J_ξ, J_η の Poincaré 写像による時系列は図6のようになる。

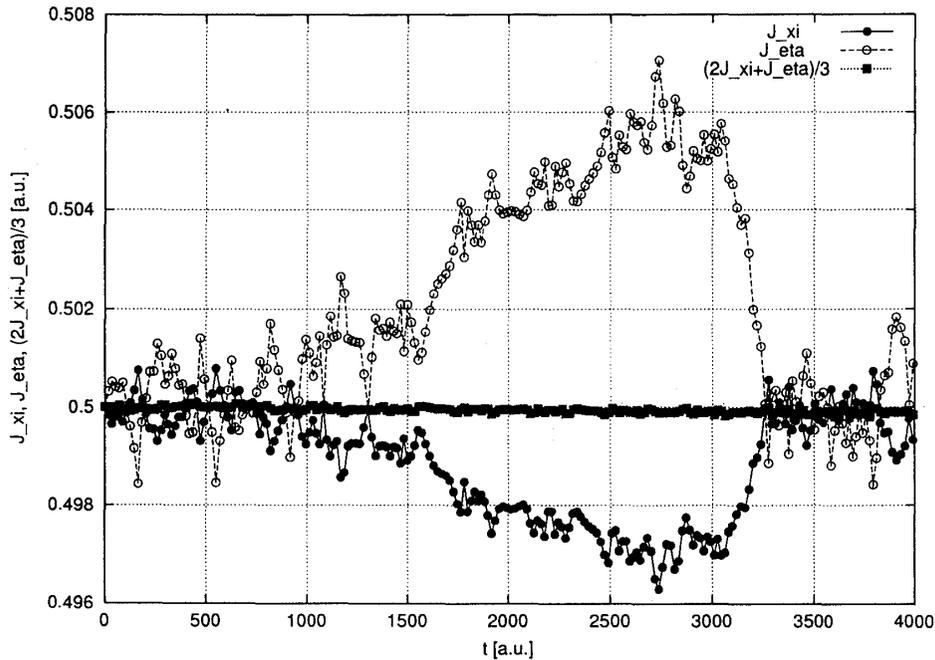


図6: Poincaré 写像によって得られる $J_\xi, J_\eta, (2J_\xi + J_\eta)/3$ の時系列。それぞれ、黒丸が J_ξ 、白丸が J_η 、黒四角が $(2J_\xi + J_\eta)/3$ の時系列を表す。図1と同じ軌道を元にしてている。 $J_\xi, J_\eta, (2J_\xi + J_\eta)/3$ の初期値はともに0.5である。

図6より、 J_ξ, J_η の値は小刻みに振動し続けており、非断熱過程が微小ながらも恒常的に引き起こされていることがわかる。つまり、断熱過程が支配的で間欠的に非断熱過程が誘起されているわけでもなく、漸次的に非断熱過程が実現されているわけでもない。

また、 J_ξ と J_η の時系列が初期値を境に対称的な挙動を示していることがわかる。しかも、初期値からのズレは J_η の方が J_ξ より約2倍大きいことが見て取れる。よって、 $2J_\xi + J_\eta$ が近似保存量になっていると考えられる。そこで、図6に $(2J_\xi + J_\eta)/3$ の時系列をプロットした¹²。これより、 $2J_\xi + J_\eta$ が近似保存量であることが見て取れる。 $2J_\xi + J_\eta$ の物理的意味合いについては現在検討中である。

¹² $2J_\xi + J_\eta$ でなく $(2J_\xi + J_\eta)/3$ をプロットしたのはスケールを J_ξ, J_η とあわせるためである。

3.4 断熱ポテンシャル間の乗り移り

$2J_\xi + J_\eta$ が近似保存量であることから、断熱ポテンシャルの乗り移りは $2J_\xi + J_\eta$ が保存するように起こることがわかる。図7に、 $2J_\xi + J_\eta$ が等しい断熱ポテンシャルをいくつか示す。

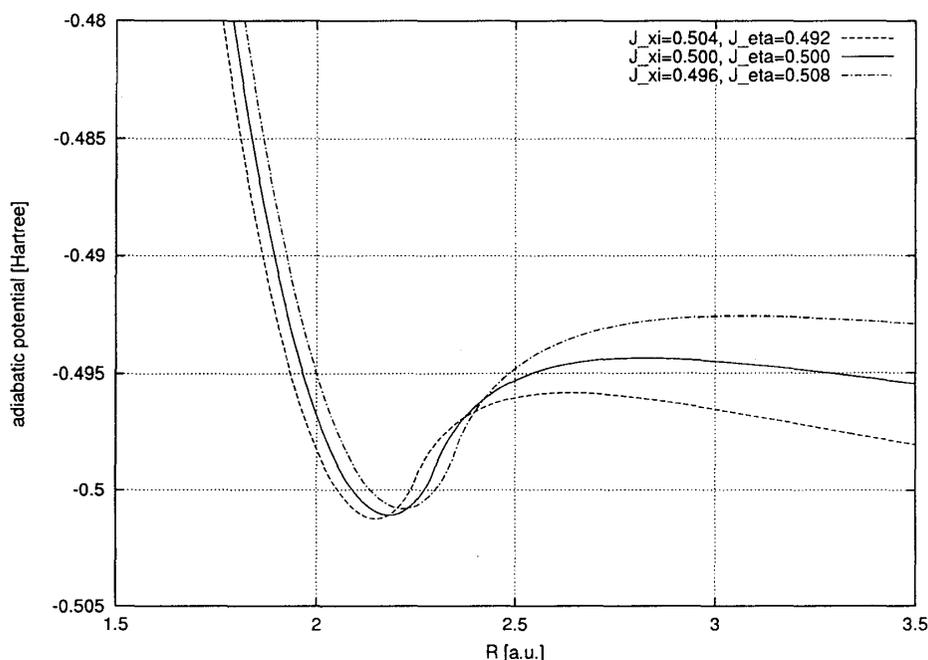


図7: 近似保存量 $2J_\xi + J_\eta$ が等しい断熱ポテンシャル。ここでは $2J_\xi + J_\eta = 1.5$ とした。実線が初期状態 $J_\xi = J_\eta = 0.5$ の場合、破線が $J_\xi = 0.504, J_\eta = 0.492$ の場合、一点鎖線が $J_\xi = 0.496, J_\eta = 0.508$ の場合である。

図7より、 J_ξ の値が小さくなるように断熱ポテンシャルの乗り移りが起こると、核間距離 R の振動の中心が R の大きい方にずれ、振動の振幅は大きくなるが見て取れる。また逆に、 J_ξ の値が大きくなるように断熱ポテンシャルの乗り移りが起こると、核間距離 R の振動の中心が R の小さい方にずれ、振動の振幅は小さくなる。これは図1に示した核間距離の挙動をおおよそ説明していると考えられる。

しかし、振動の周期が短くなっている理由は説明できていない。また、どの核間距離で断熱ポテンシャルの乗り移りが起こるかということもまだよくわかっていない。これからさらに解析を進める予定である。それによって、断熱ポテンシャルの乗り移り、つまり、非断熱過程がどのようなダイナミクスによって生じているのかを明らかにできるのではないかと期待している。

4 埋め込み論にもとづいた解析

前章の解析は断熱ポテンシャルをその基盤にしている。水素分子イオンでは、核を固定したときの電子の運動が可積分であるので、断熱ポテンシャルを構成することができた。しかし、電子が2つ以上に増えると、核を固定したときの電子の運動はもはや可積分ではないので、3.1節のような断熱ポテンシャルの構成は不可能である。そこで、より一般に、核の運動を抜き出し相空間の構造で特徴づける方法が望まれる。そのような手法の一つとして、埋め込み論にもとづいた手法¹³が考えられる。以下では、この手法の簡単な説明とそれを用いた結果を紹介する。

埋め込み手法は、実験や数値計算から得られた時系列データより、系のダイナミクスを特徴づける相空間の構造を再構成する発見的な手法である [6, 7, 8]。まず、得られた時系列データ $s(t)$ を時間遅れ座標系 $\{s(t), s(t+\tau), s(t+2\tau), \dots, s(t+(m-1)\tau)\}$ に埋め込む。ここで、 τ は時間遅れの大きさ、 m は自然数である。 τ の値は任意でよいが、実際の応用上はその値を適切に設定することが重要であり、最適な値の決定について多くの手法が提案されている。 m の値は、時間遅れ座標系で表示された軌道が自分自身と交差することのないように、十分大きく取っておかなければならない。「 m が十分大きいとき、いくつかの条件の下で元の相空間の構造が時間遅れ座標系に忠実に再現される」ことが、Takens の埋め込み定理 [9] と Sauer らによる拡張定理 [10] により保証されている。このようにして、系のダイナミクスを特徴づける相空間の構造と等価な構造が再構成される。この再構成された相空間の構造を解析することによって、系のダイナミクスが理解される。

図 8 に、埋め込み手法を水素分子イオンに適用した結果を示す。時系列データとして核間距離 R の時間発展を用い¹⁴、時間遅れ τ を 5、 m を 3 とした¹⁵。再構成された相空間の構造は、ある軸の周りの回転、および、軸方向の運動によって特徴づけられることが図 8 より見て取れる。軸の周りの回転が断熱ポテンシャル上の振動運動に相当し、軸方向の運動が非断熱過程に相当すると考えられる。

上の例は、埋め込み手法を用いると、核の断熱的な運動と非断熱過程が分離されて見えてくることを示している。しかし、常に分離できる保証はない。むしろ、埋め込み手法で得られた相空間の構造によってその分離可能性が判定されるべきであり、分離が可能などきにのみ、核の断熱的な運動、および、その破れとしての非断熱過程が定義できると考えるべきであろう。

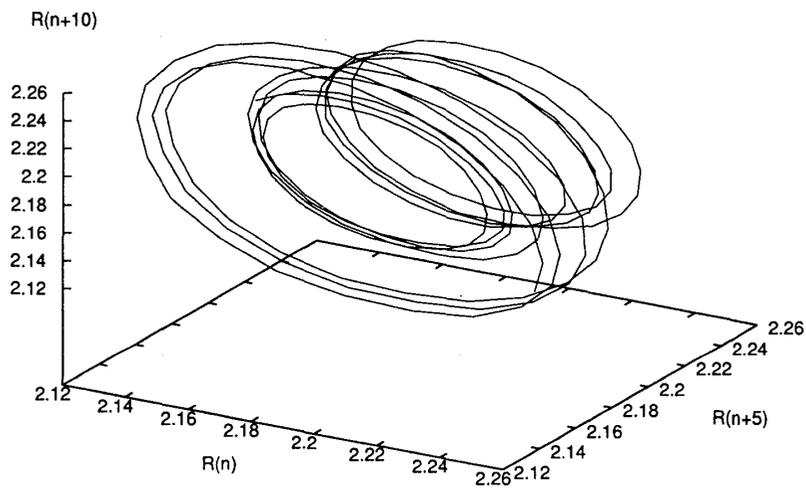
核の断熱的な運動が存在するとしても、その運動が核の座標と共役な運動量のみで記述されとは限らない。図 9 に、Poincaré 写像によって得られた時系列の相空間 P_{R-R} における軌道を示す。これは核の断熱的な運動を核の座標と共役な運動量のみで記述した場合

¹³まだ統一的な名称が定まっていないようである。本稿では「埋め込み手法」と呼ぶことにする。

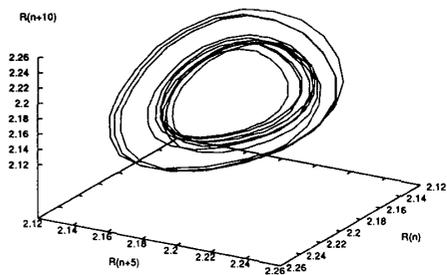
¹⁴数値計算の都合上、3.2 節で構成した Poincaré 写像によって得られる時系列に対して解析を行なった。よって、時間としては連続時間ではなく、Poincaré 写像の回数を表す離散時間を用いている。したがって、時間遅れ τ は整数である。

¹⁵ τ と m の値は、実際に値を動かして得られた結果を目で見ても最適と思われるものにした。今後、数値的な判定法で妥当性を確認する予定である。

(a)



(b)



(c)

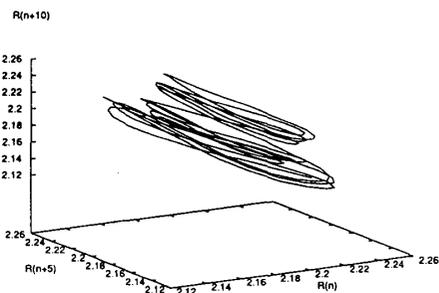


図 8: 埋め込み手法による相空間の構造の再構成。(a) は核間距離 R の時系列に、 $\tau = 5$ 、 $m = 3$ として埋め込み手法を適用した例。図 1 と同じ軌道を元にしてある。(b) は、ある軸の周りに回転してる様子がわかりやすいように、回転軸の方向から (a) を見た図。(c) は、軸方向の移動がわかりやすいように、(b) と直交する方向から (a) を見た図。

である。断熱ポテンシャル上の振動運動や非断熱過程の結果による振幅の変化が見て取れる。しかし、図9と図8(b)を比べると、後者の方がよりきれいな構造を示していることがわかる。つまり、後者の方が系のダイナミクスを特徴づけるのに適している。図8(b)の座標系である時間遅れ座標系は、その作り方からして、ハミルトニアンを記述するすべての変数から構成されている。したがって、図8(b)に示した軸周りの運動は、核の座標と共役な運動量だけでなく、電子の座標と共役な運動量まで用いてはじめて記述することができる。つまり、核の断熱的な運動を、核の自由度だけで記述するよりも、電子の自由度まで含めた座標系で記述した方がよいことがわかる。しかし、時間遅れ座標系が元の相空間の座標で具体的にどのように構成されているかは今のところ不明である。

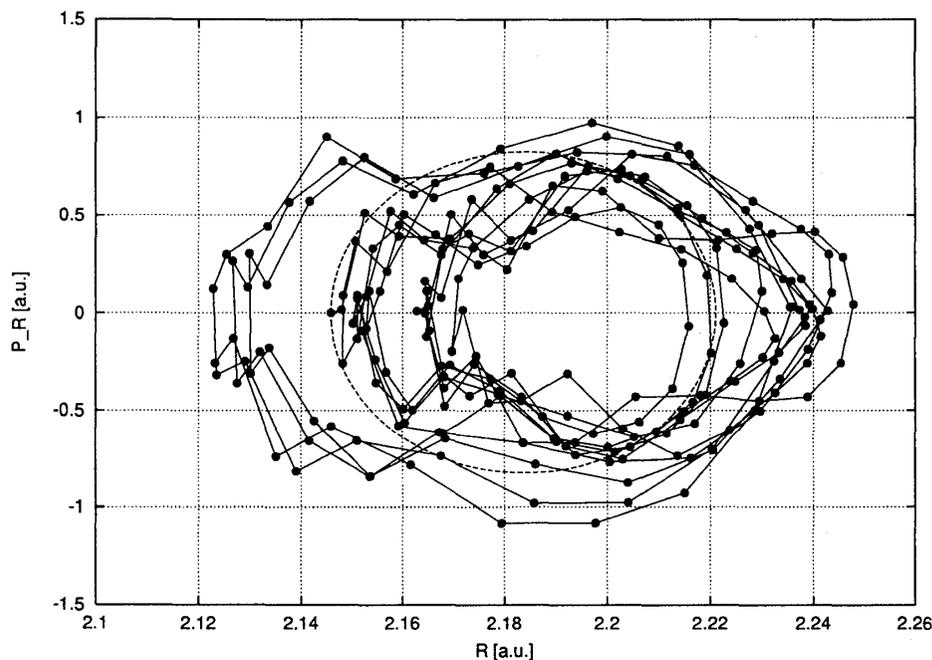


図9: Poincaré写像によって得られる相空間 P_R-R 内の軌道 (黒丸)。図1と同じ軌道を元にしてしている。破線は断熱ポテンシャルから予想される軌道。

図8(c)より、非断熱過程は軸の方向を表す1つの座標で記述できると考えられる。しかし、この座標が元の相空間の座標でどのように構成されているかを解析していないため、非断熱過程のダイナミクスが具体的にどのような電子のダイナミクスと結び付けられるのかは今のところわかっていない。

5 おわりに

はじめにお断りしたように、本稿で紹介した内容は研究の途中経過であり、まだ具体的な結論を導き出す段階には至っていない。しかし、多くの興味ある結果が期待できそうであることは示せたと思う。内容に関して気がついた点があれば遠慮なく指摘していただき

たい。

謝辞

本稿で紹介した研究は著者が、染田清彦助教授の指導のもと、博士課程の研究テーマとしてすすめているものです。著者の自由奔放な研究活動を温かく見守りつつ要所所で鋭い指摘をしてくださる染田清彦助教授に深く感謝します。本研究は学術振興会 (JSPS) の支援を受けており併せてここに感謝の意を表します。

参考文献

- [1] 近藤保 編、小谷正博、幸田清一郎、染田清彦 著、「大学院講義 物理化学」東京化学同人 (1997)
- [2] H. Nakamura, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **48** (1997), 299、および、この文献の reference
- [3] 朝永振一郎 著、「量子力学 I」みすず書房 (1952)
- [4] W. Pauli Jr., *Ann. Phys.* **68** (1922), 177
- [5] M. P. Strand and W. P. Reinhardt, *J. Chem. Phys.* **70** (1979), 3812
- [6] H. D. I. Abarbanel, R. Brown, J. J. Sidorowich and L. S. Tsimring, *Rev. Mod. Phys.* **65** (1993), 1331
- [7] H. D. I. Abarbanel, "Analysis of Observed Chaotic Data" Springer-Verlag (1995)
- [8] 合原一幸 編、池口徹、山田泰司、小室元政 著、「カオス時系列解析の基礎と応用」産業図書 (2000)
- [9] F. Takens, in "Dynamical systems and turbulence, Warwick 1980" ed. D. A. Rand and L. -S. Young, Springer-Verlag (1981), 366
- [10] T. Sauer, J. A. Yorke and M. Casdagli, *J. Stat. Phys.* **65** (1991), 579