

非断熱系のカオス

東京大学大学院総合文化研究科 高塚和夫¹

分子の非断熱遷移が波束の分岐と融合を繰り返すことによって引き起こすカオスとその観測の可能性について議論する。

1 序

分子を構成する電子の運動は、原子核のそれに比べて圧倒的に速いために、通常、原子核の位置を固定して、電子波動関数を先に計算し、原子核の位置をパラメトリック動かす (Born-Oppenheimer (BO) 近似). その際、全波動関数は通常 $\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}, t) = \phi_1^a(\mathbf{R}, t) \Phi_1^a(\mathbf{r}; \mathbf{R})$ のように分離形に書かれる. ここで、 $\Phi_1^a(\mathbf{r}; \mathbf{R})$ は既知の電子波動関数であり、 \mathbf{r} と \mathbf{R} はそれぞれ電子と核の座標を表す. 未知関数 (核の波動関数) $\phi_1^a(\mathbf{R}, t)$ に対する運動方程式は、 $i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \phi_1^a(\mathbf{R}, t) = (T + V_1^a(\mathbf{R})) \phi_1^a(\mathbf{R}, t)$ のようになるが、ここでの位置エネルギー $V_1^a(\mathbf{R})$ は、予め求めた電子エネルギーに他ならない. BO 近似が悪くなって、電子と核の運動が entangle する場合には、電子波動関数をさらに増やして $\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}, t) = \phi_1^a(\mathbf{R}, t) \Phi_1^a(\mathbf{r}; \mathbf{R}) + \phi_2^a(\mathbf{R}, t) \Phi_2^a(\mathbf{r}; \mathbf{R})$ のように拡張しなければならない. 未知の核波動関数の運動方程式は、連立偏微分方程式

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \begin{pmatrix} \phi_1^a \\ \phi_2^a \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} T + V_1^a(\mathbf{R}) & X_{12}(\mathbf{R}) \\ X_{21}(\mathbf{R}) & T + V_2^a(\mathbf{R}) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \phi_1^a \\ \phi_2^a \end{pmatrix} \quad (1)$$

になる. この式で、 $X_{12}(\mathbf{R})$ と $X_{21}(\mathbf{R})$ が、二つの電子状態間のカップリングを引き起こす. 波束ベクトル $\begin{pmatrix} \phi_1^a \\ \phi_2^a \end{pmatrix}$ の成分は、互いに混じりあったり、分岐しながら時間発展する (後で例を示す.) このような連立した波束の時間発展は、分子に特有の問題ではなく、各方面に現れる普遍的な問題であることに注意したい. 本稿の主題は、この二つの波束成分の「分岐と融合」の繰り返しがカオスを引き起こすか、というものである.

なお、定常状態においては、非断熱のレベル統計を用いて、非断熱結合がそれ自体でカオスを引き起こすと考えてよいことが、藤崎等によって示されている [1]. しかし、レベル統計による結論は間接的であって、個々の波束ダイナミクスに起きるかもしれない非断熱カオスの直接的な議論はなされていない.

2 非断熱遷移が引き起こす波束動力学のカオス

閉じた量子系の「カオス度」を測るには、それ相当の測度が必要である. レベル統計の研究では、隣接順位間のエネルギー差における Wigner 分布や Δ_3 -統計などが良く知られている. しかし、波束自体のカオス性を測るには、別の量が必要なので、そこから議論を始めよう. 非断熱遷移がなければ、カ

¹E-mail: kaztak@mns2.c.u-tokyo.ac.jp

オス度を測る測度はいくつか考案されている。(紙数の制限で引用を控える。[2]の中の参考文献を参照していただきたい。)一例として、 $\phi_1^a(t)$ の粗視化エントロピー $\hat{\Omega} = -\int d\mathbf{R} |\phi_1^a(\mathbf{R},t)|^2 \log |\phi_1^a(\mathbf{R},t)|^2$ を考えてみよう。この直接の拡張は、

$\hat{\Omega}_{nad} = -\int d\mathbf{R} |\phi_1^a(\mathbf{R},t)|^2 \log |\phi_1^a(\mathbf{R},t)|^2 - \int d\mathbf{R} |\phi_2^a(\mathbf{R},t)|^2 \log |\phi_2^a(\mathbf{R},t)|^2$ であろうが、このエントロピーは、波束が二つに分岐した時点でカオスの有無に関わらず大きく増加してしまい、非断熱結合がそれ自体でカオスを引き起こすのか判別できない。

ここで古典カオスで馴染みのアイデアを導入する。まず、二つの分布関数 $\Gamma(t)$ と $\Gamma'(t)$ を考える。初期状態において $\Gamma(0)$ と $\Gamma'(0)$ はわずかに違っているとす。カオスがあって状態に混合性があると、これらは初期状態に拘わらず、不変分布に近づいていくと考えられるから、 $\Gamma(t) - \Gamma'(t) = (\Gamma(0) - \Gamma'(0)) \exp(-\alpha t)$ のように、互いに指数関数的に近づくと期待される。それは、 $\Gamma(t)$ と $\Gamma'(t)$ の間の距離で計量できる。その量子版は、密度演算子 $\rho_\mu(t) = |\psi_\mu(t)\rangle\langle\psi_\mu(t)|$ と $\rho_{\mu'}(t) = |\psi_{\mu'}(t)\rangle\langle\psi_{\mu'}(t)|$ を考えて(μ と μ' は初期値を表す変数とする)、距離 $\text{Tr}(\rho_\mu(t) - \rho_{\mu'}(t))^N$ を計算すれば良いと思われる。しかし実際には、恒等的に $\text{Tr}(\rho_\mu(t) - \rho_{\mu'}(t))^N = \text{Tr}(\rho_\mu(0) - \rho_{\mu'}(0))^N$ が成立するから何らかの粗視化が必要である。この等式は、ハミルトニアンのエルミート性に依っており、これが波動関数の量子力学的 coherence を保障している。従って、これを部分的に破って、「古典性」を回復したい。そのために、配位空間を互いに排他的な部分空間 $A_i (i = 1, 2, \dots)$, $A_i \cap A_j = \emptyset$ に分割し、それに伴う射影演算子 $P_i = \int_{A_i} dr |r\rangle\langle r|$ を考える。その性質は、 $P_i P_j = P_i \delta_{ij}$, $\sum_i^{\text{all}} P_i = I$, $[P_i, H] \neq 0$ 。密度行列演算子を、 P_i によって $\rho_{\mu(i)}(t) = P_i \rho_\mu(t) P_i = P_i |\psi_\mu(t)\rangle\langle\psi_\mu(t)| P_i$ と射影する。 $\rho_{\mu(i)}(t)$ は、部分空間 A_i に観測された密度に対応する。「観測」は非可逆的に coherence を破り、古典的な物理量を与える。こうしておいてから、二つの密度行列の距離を次の式で測る。

$$D_0(t) = \sum_{i=1}^M S_i^{-2} \text{Tr}(\rho_{\mu(i)}(t) - \rho_{\mu'(i)}(t))^2, \quad (2)$$

ここで、 $S_i = \text{Tr} P_i$, M は空間の分割数。以下 $S_i = S_j$ ととることにする。

同様に、密度行列ではなく波動関数の距離をヒルベルト空間内で測る事も考えられる。距離は $|\langle\psi_\mu(t) - \psi_{\mu'}(t)|\psi_\mu(t) - \psi_{\mu'}(t)\rangle|$ であり、粗視化(古典化)した距離は

$$D_3(t) = \sum_i S_i^{-2} |\langle\psi_\mu(t) - \psi_{\mu'}(t)|P_i|\psi_\mu(t) - \psi_{\mu'}(t)\rangle|^2 \quad (3)$$

である。 $D_0(t)$ と $D_3(t)$ は容易に非断熱系に拡張できるが、その前に断熱系でテストをしてみよう。

変形された Hénon-Heiles 系 $H = p_x^2/2m_x + p_y^2/2m_y + (x^2 + y^2)/2 + x^2(ay^2 + y) + y^3(by - 1)/3$ を例にとる。 $a = 0.6$, $b = 0.2$, $m_x = 1.0087$, $m_y = 1.0$ 。初期波束は $\psi_\mu(x, y) = N \exp[-(x - x_0)^2/2\hbar + ip_{x0}(x - x_0)/\hbar - (y - y_0)^2/2\hbar + ip_{y0}(y - y_0)/\hbar]$ で、 $\hbar = 0.005$ としておく。次の四つの典型的な場合を実現するように初期値を選ぶ。(a) レギュラー、(b) 擬セパトラクス近傍のトラス上にある弱いレギュラー、(c) 狭い擬セパトラクスの上にある弱いカオス (d) 強いカオス。図1に以上の四つの場合の $t = 200$ における $|\psi_\mu(x, y, t)|^2$ が示されている。それぞれの特徴が良く表れている。 ψ_μ に近接した $\psi_{\mu'}$ として、 $\mu' = (x_0 - 0.01, p_{x0}, y_0, p_{y0})$ と選ぶ。図1の右側の欄に対応する $D_0(t)$ と $D_3(t)$ の時間変化を示す。 $D_3(t)$ も $D_0(t)$ も初期には指数関数様な減衰を示すが、いずれ飽和する。収束する値は、空間の分割数に依存する。カオスの場合には、「距離」が短くなって $D_3(t)$ も $D_0(t)$ も早く小さな値に減衰するので、カオスの検出に使えるのは明らかである。実際には、どちらかと言えば、 $D_0(t)$ のほうが、綺麗な分離性を示している。

次に、非断熱系への拡張を行う。状態ベクトルは $|\psi_\mu\rangle = \left(\begin{array}{c} |\phi_\mu^{(1)}\rangle \\ |\phi_\mu^{(2)}\rangle \end{array} \right)^{tr}$, 密度行列は $\rho_\mu = \left(\begin{array}{c} |\phi_\mu^{(1)}\rangle \\ |\phi_\mu^{(2)}\rangle \end{array} \right)^{tr} \left(\begin{array}{cc} \langle\phi_\mu^{(1)}| & \langle\phi_\mu^{(2)}| \end{array} \right)$ で、射影した密度行列の対角成分は $\rho_{\mu(i)} = \text{diag.}(P_i |\phi_\mu^{(1)}\rangle \langle\phi_\mu^{(1)}| P_i, P_i |\phi_\mu^{(2)}\rangle \langle\phi_\mu^{(2)}| P_i)$ である。 $D_0(t)$ は

$$D_0(t) = \sum_{i=1}^M S_i^{-2} \text{Tr}(\rho_{\mu(i)} - \rho_{\mu'(i)})^2, \quad (4)$$

$D_3(t)$ は

$$D_3(t) = \sum_i S_i^{-2} \left\{ \left| \langle\phi_\mu^{(1)} - \phi_{\mu'}^{(1)} | P_i | \phi_\mu^{(1)} - \phi_{\mu'}^{(1)} \rangle \right|^2 + \left| \langle\phi_\mu^{(2)} - \phi_{\mu'}^{(2)} | P_i | \phi_\mu^{(2)} - \phi_{\mu'}^{(2)} \rangle \right|^2 \right\} \quad (5)$$

と拡張する。

ようやく非断熱遷移のカオスにとりかかる。用いる系は、二つの2次元調和振動子が透熱的にカップルした、次のハミルトニアンである (Heller による)。 $H_{ij} = T\delta_{ij} + V_{ij}^d$ ($i, j = 1, 2$), $T = \frac{1}{2}(p_x^2 + p_y^2)$, $V_{ii}^d = \frac{1}{2}(\omega_x^2 \xi_i^2 + \omega_y^2 \eta_i^2) + \epsilon_i$ ($i = 1, 2$), $\xi_1 = x \cos \theta - (y + y_0) \sin \theta$, $\eta_1 = x \sin \theta + (y + y_0) \cos \theta$, $\xi_2 = x \cos \theta + (y - y_0) \sin \theta$, $\eta_2 = -x \sin \theta + (y - y_0) \cos \theta$. ただし、非対角要素は Heller のオリジナル版とは違って $V_{12}^d = V_{21}^d = f \exp[-\alpha(V_2^d(x, y) - V_1^d(x, y))^2]$ とする。パラメータは、 $\omega_x^2 = 0.872$, $\omega_y^2 = 1.175$, $\epsilon_2 - \epsilon_1 = 0.001$, $y_0 = 0.25$, $\theta = \pi/6$, $\alpha = 500$, $f = 0.0075$. このハミルトニアン行列を対角化して、二つの断熱ポテンシャル面を得るが、それらを $V_1^a(x, y), V_2^a(x, y)$ とし、 $V_1^a(x, y) < V_2^a(x, y)$ と約束することにする。 $V_1^a(x, y)$ を下断熱面と呼ぶことにする。図2に一般的なケースでおきる例を示す。初期波束は、ここでも Gauss 波束を選び、 $\mu = (x_0, p_{x0}, y_0, p_{y0}) = (0.0, 0.0, -0.770667, 0.0)$ とした。 $V_1^a(x, y)$ 上の古典軌道は (非断熱結合無し)、この初期値に対してレギュラーである。(非断熱運動に素朴に対応する古典運動はもちろん無い。) 実際、その量子波束は、図2(c)であって、レギュラーな形をしている。しかし、ひとたび非断熱結合を入れて2順位問題にすると、その波束が強いカオスに変わることを、図2(a)の $D_3(t)$ が定量的に示している。実際、図2(d)は、この2順位問題 (非断熱系) で得られる波動関数の下断熱面の成分を、時刻 $t = 150$ において示している。そのカオス性は一目瞭然である。 $D_0(t)$ についても図2(b)で、基本的には同様なことが示唆されている。

3 時間分解光電子分光法による波束の分岐の直接観測

非断熱過程における波束の分岐と融合は、単に数理上の問題ではなく、フェムト秒の時間分解光電子分光法を用いて、実時間観測できることが我々の研究で示されている [3]. 詳しくは説明する紙幅は無いが、この手法を使って、量子波束レベルでのカオスの時間発展が観測されるかも知れないと私は想像している。

4 結語

このようにして、非断熱遷移が、波動の分岐・融合の繰り返しの中でカオスを引き起こすことを定量的に示すことができた。上で述べたように、非断熱運動に素朴に対応する古典運動は存在しないので、ここで明らかにしたカオスは、量子力学にのみ存在するカオス、即ち、真の量子カ

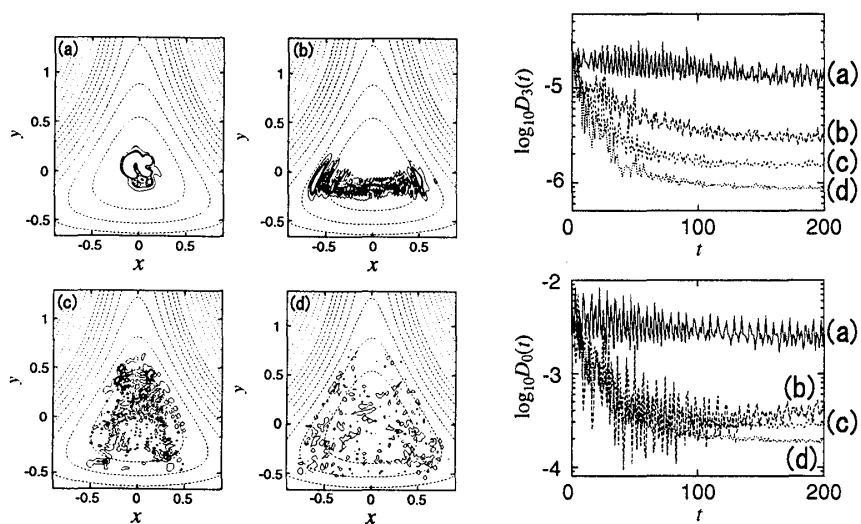


図 1: (左) 典型的な 4 種類の波束のスナップショット. (右) それらのカオス度を測る $\log D_0$ と $\log D_3$.

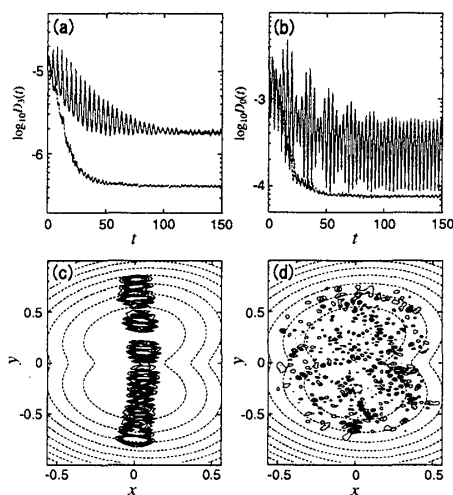


図 2: (c) 断熱系の波束、(d) 非断熱系の波束の下断熱面成分、(a) これらの波束の $\log D_0$ 、(b) これらの波束の $\log D_3$.

オスである。今後、このような基礎的な研究が、分子の動力学のみならず、波束工学、量子観測、量子エンタングルメントの研究に役立つことが期待される。

参考文献

- [1] H. Fujisaki and K. Takatsuka, Phys. Rev. E **63**, 066221 (2001), see also H. Fujisaki and K. Takatsuka, J. Chem. Phys, **114**, 3497 (2001).
- [2] H. Higuchi and K. Takatsuka, Phys. Rev. E **66**, 035203 (2002).
- [3] Y. Arasaki, K. Takatsuka, K. Wang, and V. McKoy, Phys. Rev. Lett. **90**, 248303 (2003).