

現在、注目されている問題の一つは分子の高振動励起状態の研究である。分子の振動運動は他の力学系と同様低エネルギーの領域では準周期運動、高エネルギーの領域ではカオスの運動を程する。このカオスの運動の存在が上のエネルギー乱雑化の仮定に対応すると与えられる。従って、準周期-カオス遷移の臨界エネルギーより高いエネルギーではエネルギー乱雑化の仮定が成り立つと考えられるが、現実の分子についての古典力学計算によると事情はそれほど単純なものではなく、例えば二硫化炭素 (CS_2) では解離エネルギーよりも高い領域で準周期、カオスの2つの運動様式が共存していることが示されている。カオス領域においても分子のある領域から他の領域へのエネルギーの移動に要する時間は有限でありこの時間が反応の時間スケールと同程度または遅い場合は上述の反応の統計理論は不適当となる。分子内のエネルギー移動、緩和については実験、理論の両面から多くの研究がおこなわれているが一般性をもった結論は得られていない。分子の高振動励起状態の理論で最も困難なのはその量子力学的記述である。実験ではアセチレン等では高振動励起状態でのエネルギー準位は Wigner 分布を示し、カオスの運動に対応することが知られているがこの分子の高エネルギーの振動状態を量子力学により計算する手段は今のところ存在せず、今後の展望も明るくない。この意味でも分子の動力学についての半古典論の開発が要求されている。

化学反応動力学の統計性に関連するもう一つの興味ある問題は反応生成物の振動や回転状態のエネルギー分布にみられる。反応によって生成した分子の量子状態の分布は一般に統計的仮定から予測されるものと異なっているが、ある自由度にあるエネルギーの平均値を制約条件とした下でのエントロピー最大の分布を考えることで実験結果をよく説明することができることが知られている。これは分子の力学における統計性の表われであると考えられるがその物理的理由は明確でない。

以上のように分子の動力学は少数多体系の一つの顕著な例であり、化学の中心課題の一つであるだけでなく、力学と統計力学を結ぶ量子力学系として物理学にも興味ある題材を与えてくれる。

16. 粗視化された古典系と伏見関数

早大・理工 高橋 公也

伏見関数は Wigner 関数を粗視化したもので粗視化の効果により古典力学とよく対応する。

しかし、線形のポテンシャルの場合、Wigner 関数の時間発展は古典系と完全に一致するのに
対し伏見関数は粗視化のため付加項が付く。そこで同じ方法による粗視化をした粗視化された
古典系を作ると、線形ポテンシャルの場合伏見関数と完全に一致する。伏見関数 ρ_H と粗視化
された古典系の分布関数 ρ_{CC} は Wigner 関数 ρ_W と古典系の分布関数 ρ_C に次の関係がある。

$$\rho_H(q, p) = \frac{1}{\pi\hbar} \int \exp\left\{-\frac{(q'-q)^2}{\hbar} - \frac{(p'-p)^2}{\hbar}\right\} \rho_W(q', p') dq' dp' \quad (1)$$

$$\rho_{CC}(q, p) = \frac{1}{\pi\hbar} \int \exp\left\{-\frac{(q'-q)^2}{\hbar} - \frac{(p'-p)^2}{\hbar}\right\} \rho_C(q', p') dq' dp' \quad (2)$$

力学量も同様にして定義される。力学量の積に対する公式は、

$$(AB)_H = A_H \exp\left\{\frac{\hbar}{2} i \left(\frac{\overleftarrow{\partial}}{\partial q} \frac{\overrightarrow{\partial}}{\partial p} - \frac{\overleftarrow{\partial}}{\partial p} \frac{\overrightarrow{\partial}}{\partial q}\right)\right\} \exp\left\{\frac{\hbar}{2} \left(\frac{\overleftarrow{\partial}}{\partial p} \frac{\overrightarrow{\partial}}{\partial p} + \frac{\overleftarrow{\partial}}{\partial q} \frac{\overrightarrow{\partial}}{\partial q}\right)\right\} B_H \quad (3)$$

$$(A_C B_C)_C = A_{CC} \exp\left\{\frac{\hbar}{2} \left(\frac{\overleftarrow{\partial}}{\partial p} \frac{\overrightarrow{\partial}}{\partial p} + \frac{\overleftarrow{\partial}}{\partial q} \frac{\overrightarrow{\partial}}{\partial q}\right)\right\} B_{CC} = (B_C A_C)_C \quad (4)$$

粗視化された古典系のポアソンカッコ式とこれに対応する伏見関数の交換関係は、

$$\begin{aligned} & (\{A_C, B_C\})_C \\ &= A_{CC} \left(\frac{\overleftarrow{\partial}}{\partial q} \frac{\overrightarrow{\partial}}{\partial p} - \frac{\overleftarrow{\partial}}{\partial p} \frac{\overrightarrow{\partial}}{\partial q}\right) \exp\left\{\frac{\hbar}{2} \left(\frac{\overleftarrow{\partial}}{\partial p} \frac{\overrightarrow{\partial}}{\partial p} + \frac{\overleftarrow{\partial}}{\partial q} \frac{\overrightarrow{\partial}}{\partial q}\right)\right\} B_{CC} \end{aligned} \quad (5)$$

$$((i\hbar)^{-1} [A, B])_H = \frac{2}{\hbar} \text{Im}(AB)_H \quad (6)$$

となる。したがって ρ_{CC} と ρ_H の時間発展は、

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho_{CC} = (\{H_C, \rho_C\})_C, \quad \frac{\partial}{\partial t} \rho_H = \frac{2}{\hbar} \text{Im}(H\rho)_H \quad (7)$$

となる。 ρ_{CC} のミクロカノニカルな定常状態は、エネルギー決定の式と定常状態を示す式の二
つで決まる。

$$\begin{cases} E_C \rho_{CC} = (H_C \rho_C)_C \\ (\{H_C, \rho_C\})_C = 0 \end{cases} \quad (8)$$

これに対し伏見関数の固有方程式は、

$$E_n \rho_H = (H\rho)_H \quad (E_n \rho_H = \text{Re}(H\rho)_H, \text{Im}(H\rho)_H = 0) \quad (9)$$

となる。実部はエネルギー決定の式で虚部が定常状態を表わす式になっている。

今回は、双曲不動点のまわりの ρ_{CC} と ρ_H の定常状態について考える。定性的な性質を調べるために線形化されたハミルトニアンを使う。

$$H_H = H_{CC} = \frac{1}{2} p^2 - \frac{1}{2} q^2 \quad (10)$$

ρ_H と ρ_{CC} は q 軸 p 軸に対称なので、

$$\left. \begin{array}{l} \rho_H \\ \rho_{CC} \end{array} \right\} = \tilde{C} \sum_{\substack{k=0 \\ m=0}}^{\infty} C_{2k,2m} \left(\frac{q}{\sqrt{\hbar}} \right)^{2k} \left(\frac{p}{\sqrt{\hbar}} \right)^{2m} \quad C_{k,m} = C_{m,k} \quad (11)$$

と展開できる。このとき $C_{k,m}$ は(8), (9)式より次の漸化式を満す。

$$\left\{ \begin{array}{l} k C_{k,m-2} + m C_{k-2,m} + k m C_{k,m} = 0 \\ C_{k,m-2} - C_{k-2,m} - (k-m) C_{k,m} \\ = \begin{cases} \frac{1}{2} (C_{k+2,m} (k+2)(k+1) - C_{k,m+2} (m+2)(m+1)) & (\text{伏見表示}) \\ \frac{1}{4} (C_{k+2,m} (k+2)(k+1) - C_{k,m+2} (m+2)(m+1)) & (\text{粗視化された古典系}) \end{cases} \end{array} \right. \quad (12)$$

ここで伏見関数と粗視化された古典系の差は、定数だけである。又この式の解は $C_{0,0}$ と $C_{2,0} = C_{0,2}$ を決めればすべての $C_{k,m}$ を決めることができる。従って両者の解は類似することが期待できる。しかし、量子力学及び古典力学の解としてゆるされるのはある特定の値をとる場合だけである。伏見関数では、波動

関数が偶パリティを持つ場合には

$$C_{2,0}/C_{0,0} = -\frac{1}{2}, \quad \rho_H(0,0) \neq 0$$

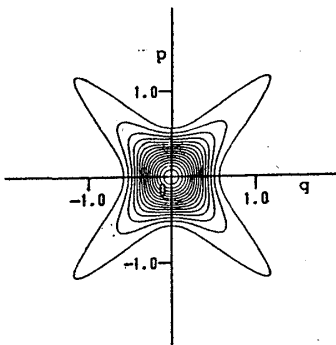


図1 双曲不動点の回りの偶パリティに対応する伏見関数 ($\hbar = 0.08$)

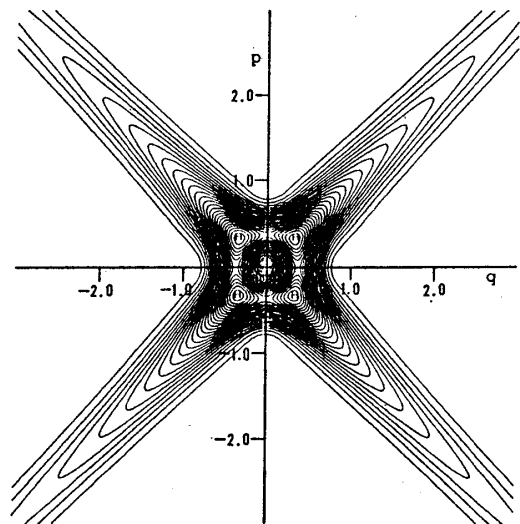


図2 双曲不動点の回りの奇パリティに対応する伏見関数 ($\hbar = 0.08$)

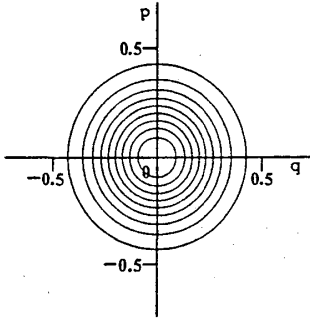


図3 双曲不動点に対応する粗視化された古典系の分布関数
($\hbar = 0.08$)

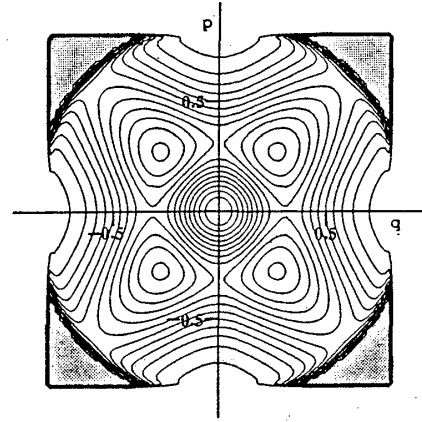


図4 粗視化された古典系の分布関数で、セパトトリックスに対応する解の中で有限の大きさを持った項に対応する解の近似解(60乗までの近似)。近似の悪さにより影をつけた部分では四つの最大値より大きくなる。($\hbar = 0.08$)

となり(図1), 奇パリティの場合には

$$C_{0,0} = 0, \quad C_{2,0} \neq 0, \quad \rho_H(0,0) = 0 \text{ と}$$

なる(図2)。これに対し粗視化された古典系では双曲不動点に対応する解は,

$$\rho_{CC} = \frac{1}{\pi \hbar} \exp\left(-\frac{q^2 + p^2}{\hbar}\right) \quad (13)$$

となり, $C_{2,0}/C_{0,0} = -1$, $\rho_{CC}(0,0) \neq 0$ である(図3)。これに対しセパトトリックスに対応する解は,

$$\begin{aligned} \rho_{CC} = & \frac{1}{\pi \hbar} \exp\left(-\frac{q^2 + p^2}{\hbar}\right) \times \infty + \frac{2}{\pi \hbar} \sum_{n+m \geq 1} \frac{(n+m-1)!}{(2n)!(2m)!} \left(\frac{2}{\hbar}\right)^{n+m} \\ & \cdot q^{2n} p^{2m} \exp\left(-\frac{q^2 + p^2}{\hbar}\right) \end{aligned} \quad (14)$$

となる。第一項は双曲不動点に無限大の定数が掛ったもので、第二項は $C_{0,0} = 0$, $C_{2,0} \neq 0$, $\rho_{CC}(0,0) = 0$ の解となっていて双曲不動点の解とは独立である(図4)。伏見関数では二つの解は対等の立場で存在する。これに対し粗視化された古典系では双曲不動点が他の解を圧倒する。従って、双曲不動点のまわりでは伏見関数と粗視化された古典系の分布関数は同じ形の方程式を満たすが、その解は量子力学と古典力学の特性をそれぞれ反映しているためにかなり異なった性質をもつ。