
修士論文 (1993年度)

古典力学的手法による原子・分子の探求
(物性研究版)

東京大学 理学系研究科 相関理化学専攻

山本 知幸

(1994 年 3 月 28 日受理)

目次

1 概要	512
2 背景	513
2.1 歴史的背景	513
2.2 保存系のカオス	515
2.3 量子とカオス	515
2.4 実験分野との関係	516
2.5 今後の展望:分子のダイナミクスへ	517
3 一般的考察	518
3.1 計算モデル	518
3.2 自由度	518
3.3 EBK 量子化	519
3.4 量子数の決定	519
3.5 超球座標系	520
4 ヘリウム原子	520
4.1 モデル	520
4.2 目的	521
4.3 初期条件	523
4.4 トーラス	524
4.4.1 double ring トーラス (同方向)	525
4.4.2 double ring トーラス (逆方向)	526
4.4.3 braiding トーラス	528
4.4.4 semicircular トーラス	530
4.5 zone 構造	531

5	ヘリウムの半古典量子化	536
5.1	方法	536
5.2	トーラスの解剖	537
5.2.1	軌道	537
5.2.2	ポアンカレ断面	538
5.3	作用積分	541
5.4	結果	541
5.4.1	楕円の周期点	541
5.4.2	作用積分の計算	543
5.4.3	エネルギー準位	544
5.5	検討	545
5.5.1	問題点	545
5.5.2	他の計算方法	546
5.5.3	同種粒子の問題	547
6	分子のモデル	548
6.1	概論	548
6.1.1	共有結合	548
6.2	H_2^+	549
6.2.1	平面上の H_2^+	550
6.3	H_2	553
6.3.1	配置	553
6.3.2	対称面内での運動	553
6.3.3	3次元空間に広がった軌道	556
6.4	化学反応へ	558
7	検討	559
7.1	アナロジーの破綻	559
7.2	他の原子への応用	560
7.2.1	H^-	561
7.2.2	pHe^+ :異常長寿命反陽子	561
7.3	新たなトーラスを探すには	562
7.3.1	Over Launch 法	563
7.3.2	組紐の応用	564
7.3.3	どこまで探せばいいか	566
7.3.4	島の内部	566
7.3.5	まとめ	567
7.4	何故カオスはイオン化するのか	567
7.5	系への操作	568
8	結論	569

第 1 章

概要

この研究で扱うような原子・分子の古典モデルの歴史は 1920 年代にまで遡る。その発端は、Bohr の水素原子のモデルでは成立した量子古典対応がヘリウムでは成立しないことだった。量子論の前夜の事件であるが、それは今なお未解決の部分が多く含む問題なのである。

量子と古典の間の深い溝は、その両者が異質なものであるということである。しかし、同じ自然に対する複数の記述方法である以上、それらの適用範囲が広がるにつれ交錯する分野が現われるのは必然である。その領域においては、何らかの橋渡しが出来ていなければならない。だがそれはそれぞれに関する深い知識がなければ構築できない類のものである。量子カオスという研究分野はおもにその橋渡しを追求するが、この研究はむしろ古典系側の基盤を探るものである。

古典系に話を限っても、ヘリウム原子ですら三体問題であり、カオス的な性質を持つハミルトン系 (保存力学系) である。運動を決定する積分が足りないために、系の運動を統一的に記述することは未だなされていない。ハミルトン系の相空間の構造は非常に複雑であるので、高い解像度で観察する必要がある。つまり、これらの系における困難とは、広大な初期条件空間をくまなく探索しなければならないということなのである。そうしてはじめて量子系との対応を議論できるようになる。

そのような作業の結果としてこの研究で見出されたことは、1) カオス的な軌道は全て原子から無限遠へ飛び出す (イオン化を起こす)、2) 相空間には非自明なトーラスが埋め込まれている、3) カオスとトーラスの織りなす非常に複雑な構造が見出されたことである。また、それらを応用して原子や分子の古典力学的な表現を探求している。

原子や分子のモデルを、クーロン力によって相互作用する独立した粒子のシステムとして扱う場合、ほとんど単純化をせずに相空間を広汎に調べた研究というものはあまり例がない。そして、その結果として幾つか重要と思われる知見が得られている。単純化したモデルにおいて量子古典対応を研究した例は非常に多いが、それでだけでは量子古典対応などの問題の未解決な点をあらわにすることは出来ないのではないかと考えられる。

なお、この論文内での約束事は次の通りである。1) 軌道の初期条件で、とくに記していない変数はその配置で決まっているか、そうでなければ 0 である。2) 先に刊行されている論文 [1] との用語の統一を図るため、トーラスの名称などはとくに英語で記した。3) 物性研究版では、本文と図の一部が省略されている。

第 2 章

背景

2.1 歴史的背景

古典力学的な描像で原子を表現しようというテーマは、決して新しいものではない。高校の物理の教科書にも載っている Bohr の水素原子モデルをはじめ、量子力学の成立前夜 — 1920 年代前半まで — にはかなり盛んに研究されていたのであったが、1925 年に Schrödinger の波動方程式による量子力学の完成以後はほぼ半世紀の間忘れ去られていた問題であった。そして、「非可積分系における量子古典対応」という重要な問題は未解決のままにされていたのだった。

1920 年代の問題と云うのは、Bohr の原子モデル [2] では水素原子以外 — ヘリウム原子ですら — に量子古典対応が成り立たないことであった。当時の意味での「対応」というのは、実験的に求めたイオン化ポテンシャルと古典的に求めた系のエネルギーの値が合わないということだったのだが、それ以上に深刻な問題には注意が払われていなかった。それが系の非可積分性である。Langmuir[3]、Landé, van Vleck[4] 等がヘリウムの量子古典対応の問題に取り組んだが、いずれも不成功に終わっている。そもそも「成功」「不成功」の意味すら明確になっていなかったのである。

水素原子の次に構造が単純なヘリウム原子でも、粒子の数は 3 である。三体問題の積分不能性は 19 世紀の末に Poincaré によって発見されてはいた [5] が、このことと関連づけて研究されることはなかったようである。ヘリウム原子に関して様々な軌道を用いた研究がなされたが、それらは自明な周期軌道を対象にしているのみであった。

非可積分であるということはカオスの存在を暗示している。相空間中にカオスを含むと、古典モデルを考える時に困難をもたらす。軌道が単純には把握できない。自明な周期軌道しか思い描くことが不可能であった以上、それを基に類推せざるを得なかった。しかし、カオスを含んだ相空間に自明な周期軌道しか考慮しないのは不自然である。つまり、ここで類推が破綻しているのである。水素原子の場合は積分が存在し、全ての有界な軌道は楕円軌道になる。初期条件は、どのような楕円になるかパラメトライズするだけである。この場合は類推が成立している。それに比べて、非可積分な系では積分の数が自由度に満たないために軌道の形自体が初期条件に依存している。非自明な軌道の存在を評価するのは困難を極める。自由度の小さい系であればそれも何とかできるが、一般の系では不可能に近い。この様な大

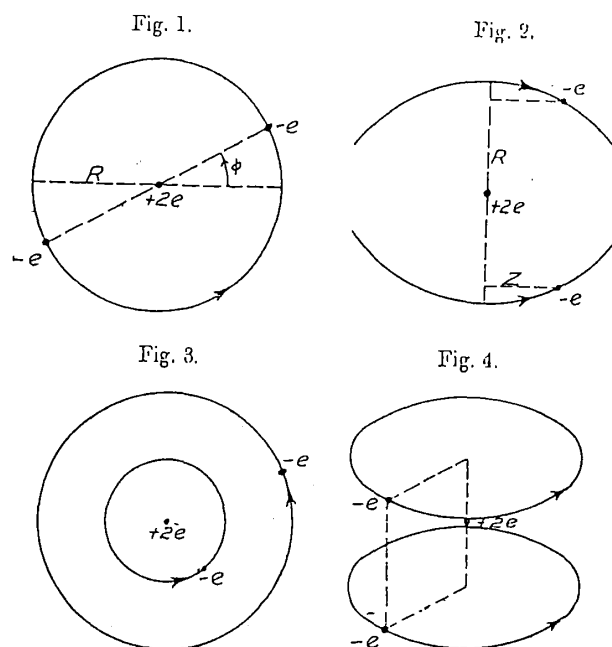


図 2.1: 1920 年代に考えられたヘリウム原子の古典モデル。fig I から IV までそれぞれ Bohr, Langmuir, Landé, Langmuir(3 次元) のもの [4]

自由度の力学系は、保存系 (あるいはハミルトン系) の力学系の分野で研究が進み、その相空間は非常に複雑な構造を持っていることが明らかにされている。1920 年代当時としては (Poincaré でさえ三体問題の研究からカオスを発見した時に、相空間の構造のあまりの複雑さに「自分で描いてみようとは思わない」[5] と述べている程であるから)、カオスの世界にそれ以上踏み込むことが不可能だったのも無理からぬことである。しかし、現在でもその問題は解決されてはいない。原子中の電子はどのような運動をしていると考えるのが妥当だろうか。全ての軌道を統一的に理解することがなされないかぎり、このような疑問は消え去ることがない。

非可積分な系における量子古典対応の問題に唯一触れていたのが、量子論に最後まで反対していた Einstein[6] であったのは皮肉なことかも知れない。非可積分な系では周期軌道はむしろ稀である。それらは一般には測度を持たないために、数値的に発見するのも困難である。トーラス上の準安定軌道 (トーラス) ならば測度を持つが、これは周期軌道ではない。古典系における定常な軌道が量子系での定常状態に対応するとすれば、トーラスも何らかの対応を持つ可能性がある。Einstein の理論はトーラスの殻を決める作用-角変数関係毎の作用積分がプランク定数の整数倍であれば量子-古典対応が成立することを示したものである。しかし、当時は非可積分系におけるトーラスの存在が明らかにされていなかったこともあって、この理論は量子論の成立に関与することが無かった。その後しばらくこの論文はあまり引用されることもなく、眠っていた。

量子力学で厳密に解くことの出来る原子は水素原子のみである。原子番号が 2 以上の元素は何らかの近似に依らざるをえず、それも適用できない高励起状態や化学反応に関しては統計的仮定を用いていた。実験の分野でも、それらでは不十分であるという結果を出せなかったであろうと思われる。

だが、今世紀後半になってからこの状況が一変した。それは、KAM 理論によるハミルトン系の相空間の解明、Gutzwiller[7] や Berry[8] の研究などにより興された量子カオスという分野、そして実験技術が進歩により原子・分子を精密に測定することが出来るようになったことなどによるものである。量子カオスの分野の興隆は実験からのインパクトによるものかなり大きいといえる。

高励起状態での原子・分子の複雑な状態がわかって来た現在、予想もしなかった現象が次々と発見されて来ている。例えば、最外殻電子が高励起状態にある原子(リユードベリ原子)のスペクトルは非常に複雑な構造をしているが、これを量子力学的に説明するのは余りにも困難である。このような現象の例は数多くあるが、なかでも最も衝撃的な実験的事実は、異常長寿命反陽子と呼ばれるものである [9]。反陽子の粒子線を液体ヘリウムに入射したところ平均寿命が $3\mu\text{sec}$ 、長いもので $15\mu\text{sec}$ という—量子系から見るとほとんど無限に近い—時間を持つ、実に魅惑的な現象である。

また、化学反応は物理の立場から見ると古典系との関係を持っていそうに思えるのであるが、如何なものであろうか。今後の研究の発展を期待したい。

2.2 保存系のカオス

Einstein のトーラス量子化の部分でも触れたが、非可積分系におけるトーラスの存在が理論的に証明されたのはそれほど古いことではない。それは Kolmogorov、Arnol'd、Moser の 3 名の頭文字をとって KAM 理論 [10] と呼ばれているが、1960 年代のことである。これは可積分系でのトーラスに摂動を加えた場合でも、可積分トーラスが変形しつつも測度を持つて残ることが出来ることを示したものである。

それ以降現在までの研究によって明らかになった、カオス的な性質を持った保存力学系の相空間の構造の描像は驚く程複雑である。これらの理論的な成果により、可積分トーラスの崩壊、分岐による島構造と呼ばれる自己相似的な構造や、安定/不安定多様体が複雑に織り込まれた構造などを、思い描くことは可能になった。しかし、個々の場合に適用される程の一般性は持ち得ていない。

多粒子系の場合は、大自由度の系を扱わなくてはならない。軌道の特性を細かく知らなくてはならない。なお「大自由度」とは、ここでは自由度 3 以上の系を指す。相空間で考えると 6 次元であり、またアーノルド拡散など 3 自由度以上の系にのみ現われる現象もあるためである。本研究では求めたい状態を探すのには単純に初期条件空間を走査するのみであったが、より大きな自由度の系においては計算量が急増して破綻する可能性がある。軌道をコントロールして欲しい状態におちつけるなどの操作をする方法については組み紐を応用したもの [11] があるが、このような手法の導入も検討すべきかも知れない。

2.3 量子とカオス

量子系では、不確定性原理によって無限に細かい構造は作れないから、古典系でいうようなカオスは存在しない。しかし、 $\hbar \rightarrow 0$ の極限で量子系と古典系が一致するとするなら、カオスになるような古典系に対応するような量子系の状態が存在する筈で、それが何である

かを研究しようとするのが量子カオスの目的である。ただし、それが何かということが分っていないために「量子カオス」という言葉は未定義のままにされている。

その中で本研究と関係が深い話題は、古典軌道の相空間の構造がどれだけ量子的な性質に対応づけられ得るかという問題である。現在までの研究では単純化した系が調べられることが多い。例えば、ビリヤード系や磁場中の水素原子のような、非線形性が大きく周期軌道が発見が容易なモデルに Gutzwiller のトレース公式を適用し、エネルギー準位の分布や固有値・固有関数の状態が類似しているということが見出されている。

それらの研究からも新たな謎が数多く呈示されているが、複雑な系を調べるということは、それとはまた別の局面を開くものと期待される。自由度の大きい系では、少なくとも古典系においては小自由度系と異なった構造を持っている。大自由度 (3 以上) の系では量子カオス系が散逸 (つまり非可逆性) を示唆する挙動を示すなど、量子古典対応がより良く成立するという理論的研究もある [12]。

2.4 実験分野との関係

高励起状態の原子・分子のスペクトルを第一原理 (シュレーディンガー方程式) から解き明かすことはまず不可能と考えられる。実験から観測されるスペクトルは複雑で、例えば原子核の分野で用いられているような準位統計の方法を適用するとウィグナー分布になるということが知られている。準位間に相関があるため、反発力によって準位が存在し難い間隔 (相関の穴) がみられるというものである。

原子核の分野では相互作用がわかっていないから GOE[13] のような統計的仮説を用いている。しかし相互作用が明らかにされていて、粒子数の少ない原子・分子でそのような仮説を導入しなくてはならないということは不可解なことに思える。ビリヤード系のような自由度の小さいモデルでも、古典系で非可積分になっている時に対応して相関の穴ができることが知られている。このようなことから、準位間隔の複雑さは、相互作用の複雑さよりも非線形性にあると考えられる。原子や分子は自由度は大きいけれども無限ではない。その意味で、「少数多体系」という呼び方をされる。

また、量子と古典との対応関係という観点からは、幾つかの「対応」と思われる現象が発見されてきている。磁場中の水素原子の分光では、フーリエ変換して時間領域で見ると古典モデルにおける不安定周期軌道に対応するピークが発見されている。また、そのことは理論的には波動関数の不安定周期軌道への極在として、scar (痕跡) という名称で呼ばれる現象であるとされている。分子系においては古典モデルが整備されていないので、モースポテンシャルで結合した原子核系などとして扱っている。系の単純化した古典モデルがパラメータによってカオス/レギュラーと分類できるときにスペクトルの最近接準位統計がウィグナー分布/ポアソン分布になるなどという対応は見出されているものの、やはり低次元系と同結果だけでは腑に落ちない。しかし、古典モデルの方が単純すぎるために、それ以上の情報を出し得ないという現状もある。したがって、それ以上の結論を得ることが出来ないという状況を何とかして打開したいと考えている。

反応過程になると、どうだろうか。素朴に考えると、無限遠からやって来る粒子はほとんど古典的存在に思える。結合の組み替えなどを古典粒子で表現できれば古典モデルが作れる

訳であるが、量子論における反応速度論のように反応経路がエネルギー超曲面中をエルゴード的に遍歴するかということそれは疑問である。少数多体系の「少数」の所謂は系の状態に統計性が成立していないのではないかという疑問でもある。運動は複雑であるが、決して秩序が無い訳ではない。積分は足りないが、非自明な構造が形成されている。それらによって相空間全域を遍歴する可能性が疑問視されているのである。エルゴード性が成立していない可能性もあるのである。古典力学的に分子のモデルを構築することは、まさにこの少数多体系のダイナミクスの探求なのである。研究の進展によっては、反応理論に対しても寄与はあるのではないかと予想される。

2.5 今後の展望:分子のダイナミクスへ

原子間の結合は、電子の介在によって作られる。それを、古典的な描像で構成することも可能ではないだろうか。それなら、古典も量子も同程度の複雑さを持っていると考えられるので、かえって対応がつけやすくなると予想される。古典系も相当に複雑な系であり、どちらかがどちらかの、より単純な表現であるとは考えられい。その複雑さの質の違いから、互いに相補的な理解が進むことを期待したい。

この研究でとったアプローチのように粒子的描像で結合を表現することは、化学反応などの動的なプロセスを考える際に有効である。結合自体も動的な性質を持っているので、結合の組み換えということを自然に考えることができる。反応経路も同様である。

しかし、勿論このような大きい系を把握するのは非常に困難であるので、ある種の単純化や、軌道をコントロールする手法を開発しなくてはならない。カオス的な性質をもつ系における「重要な情報を失わない単純化」や「制御」という問題をどう取り扱うかが鍵になっている。

科学では対象とする系が複雑である時、単純化したモデルを考えるということ—還元論的手法—を行い続けて来た。対象を分割・還元して求めた結果と、自然が一致することを確認してその対象を理解したということにして来たのであるが、その方法論の限界は近年顕著になって来た。既にそうして厳密に確かめられるような系はほとんど研究され尽くされたかのような感がある(または、単純化に適応する対象を選択して研究が進められているということかも知れない)。

しかし、何かの拍子に今までの理論では扱えない程複雑に見える現象が現われた時一体どう対処すべきなのだろうか。複雑な対象を如何にして類推の破綻をきたさないようにモデル化するか。その方法論が今問われている。

第 3 章

一般的考察

3.1 計算モデル

本研究で扱うモデルは、質量と電荷を持つ粒子 (原子核または電子) がクーロン力による相互作用のもとで運動するという、それ自体は非常に単純なものである。無次元化したハミルトニアンは座標 q 、運動量 p 、電荷 Q として

$$H = \sum_i \frac{1}{2} m_i p_i^2 + \sum_{i \neq j} \frac{Q_i Q_j}{r_{ij}} \quad (3.1)$$

となる。核子と電子の質量比は、単純化のため 2000 としてある。また、この系は次のスケール変換に関して不変である。

$$\frac{L^3}{T^2} = 1, \text{ for } r' = Lr, t' = Tt \quad (3.2)$$

また、スケーラビリティを維持するためもあり、制動放射や相対論的效果は考慮しない。

3.2 自由度

まず、実空間 D_r 次元の n 体系の相空間の次元 D_p を評価する。保存量はエネルギーと質量中心 (位置、運動量)、全角運動量のみであるから、それぞれ $d(E)$, $d(CM)$, $d(L)$ と呼ぶことにすると

$$d(E) = 1 \quad (3.3)$$

$$d(CM) = 2D_r \quad (3.4)$$

$$d(L) = D_r C_2 \quad (3.5)$$

である。これより

$$\begin{aligned} D_p &= 2D_r n - (d(E) + d(CM) + d(L)) \\ &= 2D_r n - (1 + 2D_r + D_r C_2) \\ &= 2D_r (n - 1) - D_r C_2 - 1 \end{aligned} \quad (3.6)$$

となる。2次元のヘリウム原子に関しては6次元、3次元の水素分子に関しては14次元の相空間となり、自由度は作用-角変数関係から半分になってそれぞれ3, 7となる。

3.3 EBK 量子化

Einstein(1917)[6], Brillouin(1926), Keller(1958)[28] による量子化条件は、トーラスの各作用-角変数関係ごとの作用積分を用いて、

$$\frac{1}{2\pi} \oint_{c_j} p \cdot dq = \hbar \left(n_j + \frac{\beta_j}{4} \right) \quad (3.7)$$

c_j : 互いに独立な経路

n_j : 量子数

β_j : マスロフ指数 (Maslov index)

と表される。経路 c_j はトーラスの殻の上に軌道と関係無くとることが出来る。

マスロフ指数 β_j は経路のトポロジカルな性質が求められる。まず、経路上に

$$\det dp/dq = \infty \quad (3.8)$$

となる点を求める。位相空間表示におけるターニング・ポイントの数を調べるのである。 $p = f(q)$ として、その多価性=リーマン面の数を評価することである。リーマン面の数 σ_j は

$$\text{sgn} \left(\frac{dp}{dq} \right) = \begin{cases} +1 & \frac{dp}{dq} > 0 \\ -1 & \frac{dp}{dq} < 0 \end{cases} \quad (3.9)$$

を経路毎に和をとって求める。そのリーマン面の対の数がマスロフ指数なので

$$\beta_j = \frac{\sigma}{2} \quad (3.10)$$

である。

3.4 量子数の決定

トーラスが量子数をもつためには、量子性との対応を考慮しなくてはならない。まず、量子系は零点振動をもっていることを考える。作用積分 S が最小の値をもつ経路に関して $n_j = 0$ のときでも

$$S_j \geq \frac{\pi}{2} \beta_j \quad (3.11)$$

である (ただし、無次元化している)。スケール則 3.2 から、作用積分を

$$S'_j = \alpha S_j \quad (3.12)$$

とスケールする。作用積分の比は変わらないが、エネルギーは異なる次元を持っているから

$$E' = \left(\frac{S}{S'} \right)^2 E \quad (3.13)$$

となる。トーラスの作用積分の大きさが $\hbar$ 程度にならなくてはならないのである。この場合一般には作用積分が整数比にはならないが、トーラスが密であるという仮定から、その内側に整数の作用積分の比を持つものがあることを示せばよい。

3.5 超球座標系

ヘリウムの半古典量子化をする際に用いる超座標系 (hyperspherical coordinate) は、次の θ 、 α 、 R で表される座標系である。

直交座標系において、質量中心から電子1、2への位置ベクトルそれぞれ r_1 、 r_2 とすると

$$\theta = \mathbf{r}_1 \hat{\mathbf{r}}_2 \text{ (二つのベクトルのなす角)} \quad (3.14)$$

$$\alpha = \arctan \frac{r_1}{r_2} \quad (3.15)$$

$$R = \sqrt{r_1^2 + r_2^2} \quad (3.16)$$

となる。 dr/dt の項が無いことに注目する、全角運動量によって見ている座標系であると解釈することも出来る。

第 4 章

ヘリウム原子

4.1 モデル

実空間2次元のヘリウムの古典モデル場合、無次元化した運動方程式は次のようになる。前述の通り自由度は3、相空間6次元の系である。

$$\left\{ \begin{array}{l} M\ddot{\mathbf{r}}_0 = 2\frac{\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_0}{r_{10}^3} + 2\frac{\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_0}{r_{20}^3} \\ \ddot{\mathbf{r}}_1 = -2\frac{\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_0}{r_{10}^3} + \frac{\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2}{r_{12}^3} \\ \ddot{\mathbf{r}}_2 = -2\frac{\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_0}{r_{20}^3} - \frac{\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2}{r_{12}^3} \end{array} \right. \quad (4.1)$$

ただし粒子0は原子核で、質量比 $M = 8000$ とした。数値積分は4次の Runge-Kutta 法で、時間刻幅を調節しながら計算を行なった。

この研究で扱う原子・分子の古典モデルに一般的な特徴は、系の不安定性である。電子と核子の質量比は大きい、電荷は同じオーダーなので相互作用は非常に大きい。そのために全エネルギーが負であっても1個の電子が無限遠に飛び出すということが頻繁に起こる。むしろ、有界な運動になる方が稀である。周期軌道は一般に測度をもたないので自明な対称性などから導かれるもの以外を発見することは困難である。トーラスであれば、発見される可能性があるが、非自明な形を持つものを探するのは困難である。

4.2 目的

では、何を探すべきだろうか。例えば、軌道の最終状態は次のように分類される

- 周期軌道
- トーラス
- イオン化 (無限遠への飛び出し)
- 有界なカオス

また、量子古典対応を評価するためには、

- 十分な数の周期軌道を捜し出し、系の持つ全ての周期軌道を与える文法を発見する (トーラス公式を適用する)
- トーラスを捜し出し、EBK 量子化を行う

のいずれかをする必要がある。

予備実験の結果として、カオス的な軌道は全てイオン化するということがわかった (詳しくは後述)。また、飛び出しを起こす初期条件が圧倒的に多い。飛び出さない初期条件をふるい分けることによって、トーラスを探ることが出来る。2個の電子が離れた軌道にいる場合はほぼ自明な安定性があるが、接近している非自明のトーラスを探ることが、まず第一の目的である。KAM 理論的な描像では、トーラスを基準にしていること、そしてEBKの量子化が可能になることである。

図4.1に一般的な軌道の例を示す。初期条件を僅かに変えただけでかなり軌道の形状が変わることが判る。なお、この図では原子核は描いていないが、今後もとくに必要な場合を除

き省略する。原則として、原子核の初期座標は原点にあってその速度は0である。いずれイオン化するにせよ、それに至るまでの軌道は非常に複雑で、トランジェントなカオスになっている。トーラスを探す他に、イオン化する軌道のメカニズムを探ることにしたい。

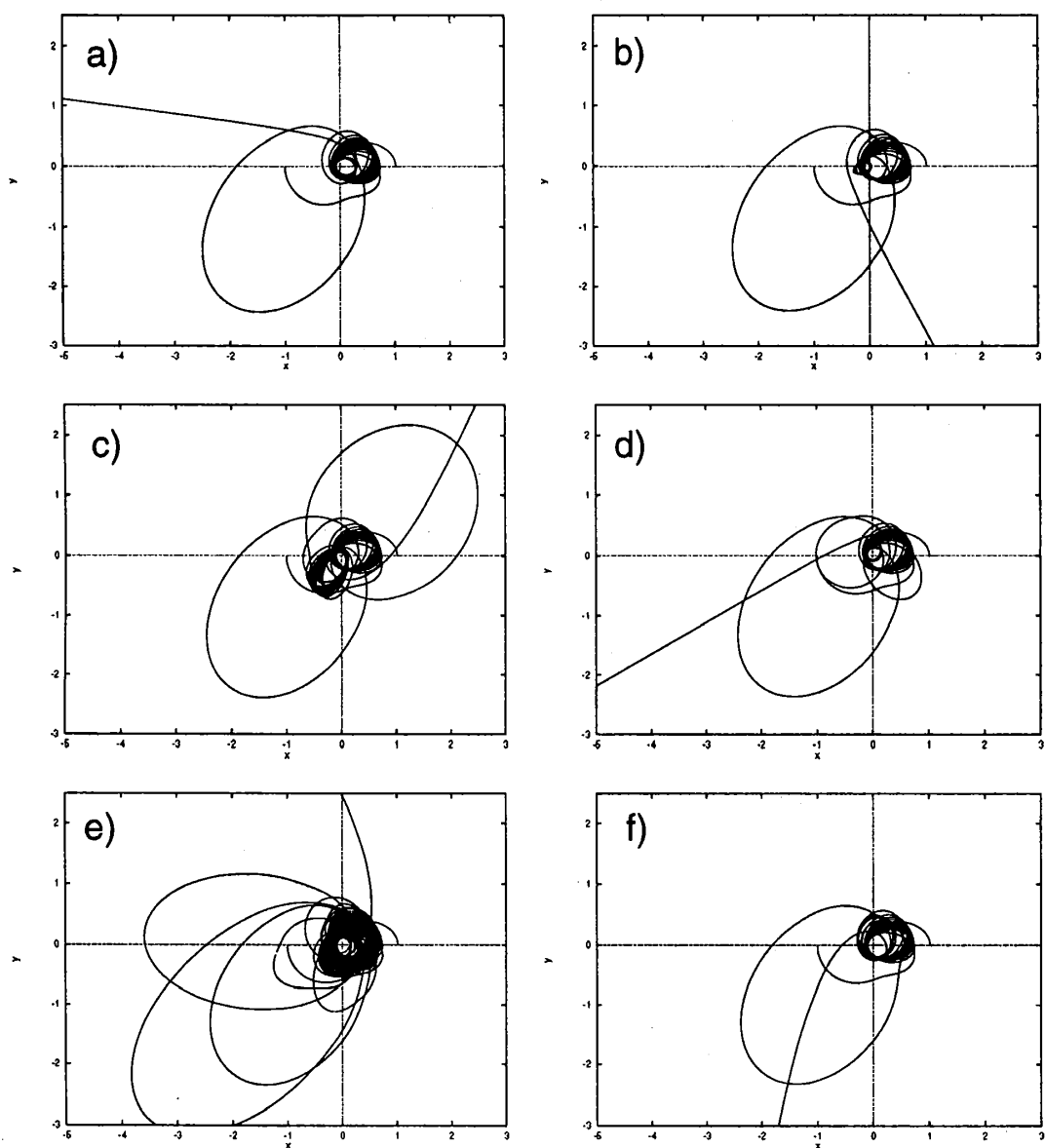


図 4.1: 一般的な軌道。飛び出しが起こるが、僅かな初期条件の差でかなり違った形状になることが判る。初期条件は後述の配置 1 において $x_1 = 1.02$ と固定し $\dot{x}_1$ を a から f まで 0.6601 から 0.0001 刻で変化させた。原子核は原点

4.3 初期条件

複雑な相空間の様相を知るためには、全て調べ尽くすのが最も良い方法であるが、相空間の次元が大きいためにそれは不可能である。また、複雑な構造を調べるためには高い解像度で走査しなくてはならない。数種のパラメータを少なくした配置を定めて、その上で細かく走査することにした。なお、これらの配置は予備実験を重ねた上で決定されたものである。

- 配置 1: circular form (same direction)

電子 2 は $\mathbf{r}_2 = (-1.0, 0.0)$, $\mathbf{v}_2 = (0.0, -1.0)$ に固定。電子 1 をパラメータにとり、 $\mathbf{r}_1 = (x_1, 0.0)$, $\mathbf{v}_1 = (0.0, v_1 > 0)$ とする。この場合、角運動量の向きは一致する。

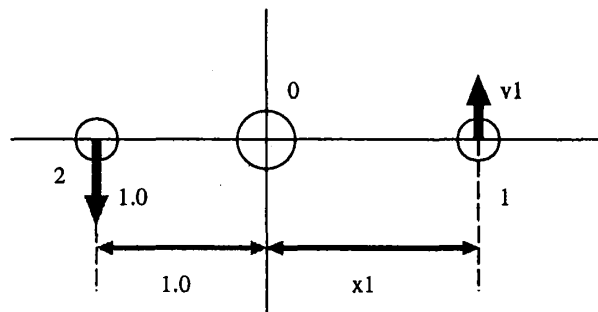


図 4.2: 配置 1

- 配置 2: circular form (inverse direction)

電子 2 を $\mathbf{r}_2 = (1.0, 0.0)$, $\mathbf{v}_2 = (0.0, 1.0)$ に固定、電子 1 を $\mathbf{r}_1 = (r_1, 0.0)$, $\mathbf{v}_1 = (0.0, v_1 > 0)$ とする。ここでは角運動量の向きが逆になる。

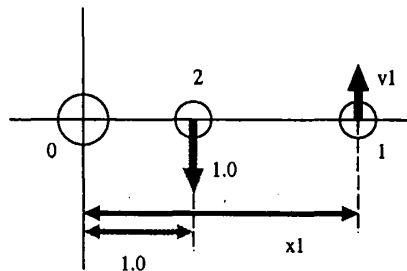


図 4.3: 配置 2

● 配置 3: semicircular form

電子 1、2 とともに初速度を 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 つのモードを持つトーラスになる。ここではその周辺の非対称な領域を含んで走査する。

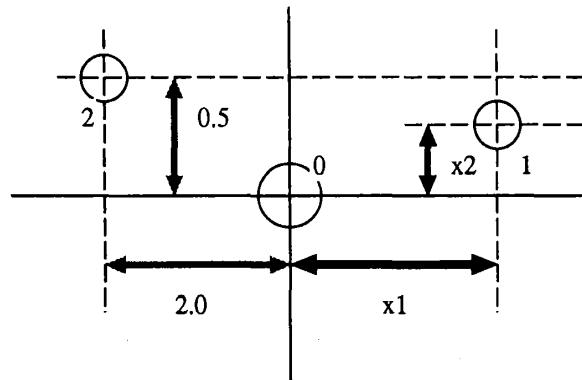


図 4.4: 配置 3

「イオン化」の判定は、それぞれの粒子の運動エネルギーとポテンシャルの和を監視し、充分長く設定された監視時間 (普通は 10 秒) 常に正であり続けた場合とした。0 に近いエネルギーで飛び出した場合はイオン化と判定されないが、その場合は計算打ち切り時間後の座標を調べてトーラスと判別した。

トーラスであることは、イオン化しない定常な軌道のリアプノフ数を測って判定した。例外なく $1/t$ 程度の速度で 0 に漸近することが確かめられている。

4.4 トーラス

次に挙げる数種類のトーラスが発見された。トーラスであることの確認は、リアプノフ数が 0 に漸近することから得た。

1. double ring (same direction)
2. double ring (inverse direction)
3. braiding
4. semicircular

これらには、自明なものも、そうでないものも含まれている。例えば、二つの電子がそれぞれ異なる半径を持つ楕円軌道にある時、十分に離れていればそれぞれ安定である。それは、

配置 1 で x_1 を充分大きくして、 v_1 を適当な値に設定すれば良い。遮蔽を考慮してだいたい円軌道に—つまり飛び出ず、内側にいる電子 2 と干渉しない程度—なるように設定すればそれは容易に発見することが出来る。この場合、2 つの軌道が近付くにつれトーラスは変形し、ついには崩壊するが、KAM 理論的な描像で評価できてしまう。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、自明な対称性から求まるものの以外は発見されていない。

ここで注目すべきことは、自明でない形のトーラスが発見されたことである。braiding トーラスは、2 つの電子間の微妙な関係によって互いに支えあっているような構造をしている。相空間にこのようなトーラスが隠れていることは、今世紀前半の Bohr の研究以来初めて明らかになったことで、驚くべきことである。

4.4.1 double ring トーラス (同方向)

前述の通り、最も予想しやすく簡単に見つかるトーラスである。また、配置 1 はこの形のトーラスを見つけ易くなるように設定したものである。図 4.5 からわかるように二つの軌道は分離している。相互作用でお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。トーラスの探索は、KAM 理論的な描像から、 x_1 の値を基準にして考える。このトーラスは、その存在域の中では軌道半径の異なる 2 つの楕円軌道が互いに摂動を及ぼしあっているものと捉えることが出来る。この場合、摂動パラメータは半径の比 x_1/x_2 となる。そこで、 x_1 を固定して v_1 で走査した。図 4.6 に、その存在域のグラフを示してある。この図では x_1 (横軸) を固定して v_1 (縦軸) を走査しているが、全て連続した領域にはなっておらず、所々穴が空いていることが見てとれるが、これは共鳴などでトーラスが崩壊しているものと考えられる。ほぼ自明な結果ではあるが、半径比 x_1 が大きくなるとトーラスの存在域が大きくなることが確かめられた。ただし、 $x_1 \leq 1.50$ でも存在域が小さいので既に手で探すことは困難だった。

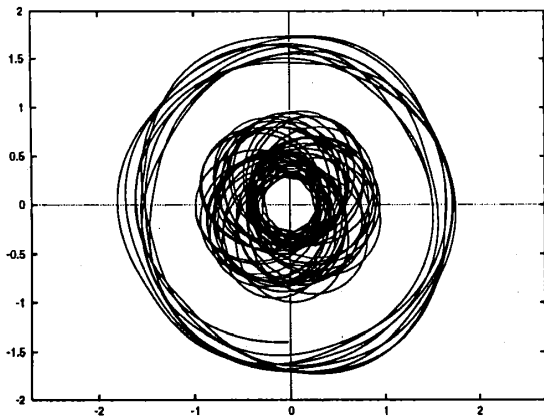


図 4.5: 配置 1 で $(x_1, v_1) = (1.5, 0.98)$ とした double ring トーラス

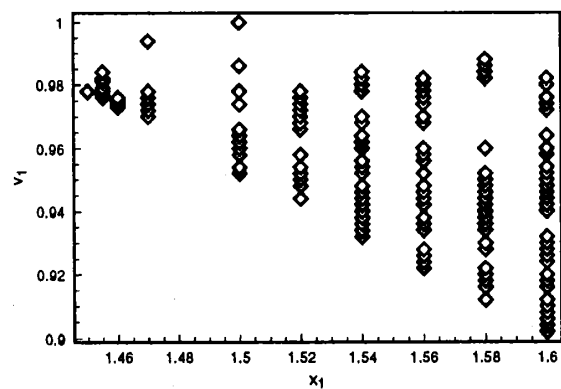


図 4.6: 配置 1 における double ring トーラスの存在域

4.4.2 double ring トーラス (逆方向)

順方向の double ring トーラスを発見するのに比べ、逆方向に回る double ring トーラスを発見するのは困難である。初期条件を 配置 2 にとって走査したが、電子間の距離を離さないと安定な軌道を得ることが出来なかった。

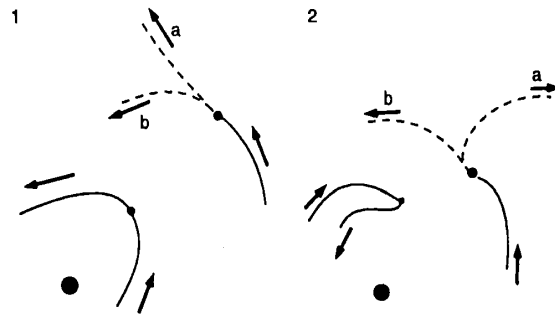


図 4.7: 電子の最接近時の挙動の分類。1 は通過で、2 は反転である。

- 1: a では遮蔽されて飛び出す (内側の電子が核をスイングバイして飛び出す場合もある)
 2: a では外側の電子も反転している。

これは電子が最接近する時に接線方向の速度が大きく変わることに由来するものと考えられる。最接近する時の運動形態は、接線方向の運動で整理すると図 4.7 のようになる。「通過」では内側の電子が外側の電子を追い抜き、「反転」は片方あるいは両方の電子の周回方向が逆転する。通過も反転も全角運動量にのった座標系からは同様に見えるが、軌道半径は角速度により変わるので、一般には角速度の変化が大きい「反転」の方が軌道が大きく変わる。同方向に回っている場合は、角運動量の変化が小さい「通過」になるが、逆向きに回転している場合は互いに減速し合うので同程度の速度の場合は反転が起こることがある。このように、激しく軌道が曲げられるような状況下でもトーラスの存在を確認することは出来た。2つの電子の存在領域が近くなるにつれ反転が起きるようになるために、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 4.8～4.11 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 4.10 と図 4.11 の間で不連続になっている。そのことは、外側にいる電子 1 がループする向きが変わっていることから理解できる。配置 2 とは異なる特殊な走査法を考案すれば、もっと詳しくわかるかも知れない。

この配置に関しては、配置 1 の場合程詳しい探索は行っていない。しかし、後述の zone 構造などの性質は同様である。

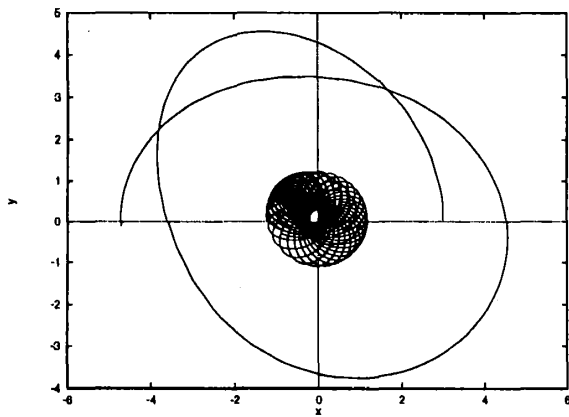


図 4.8: 配置 2 で $(r_1, v_1) = (3.0, 0.50)$ 、時刻 112。変形は見られない。

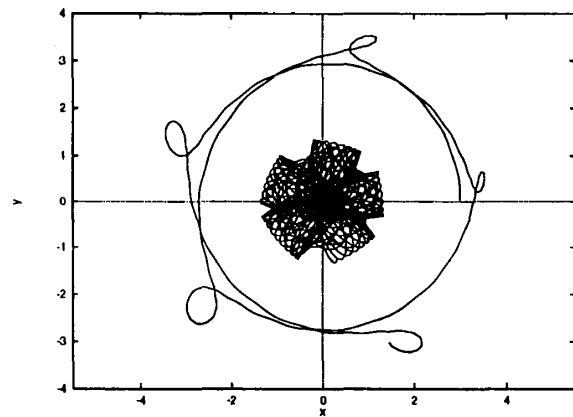


図 4.9: 配置 2 で $(r_1, v_1) = (3.0, 0.42)$ 、時刻 211。外側の電子がループを外側に描いている。内側の電子の軌道の変化にも注意

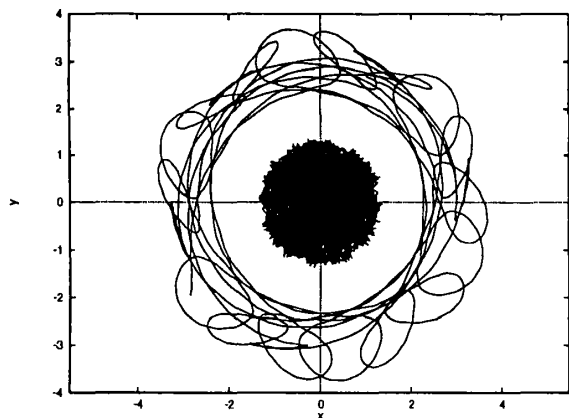


図 4.10: 配置 2 で $(r_1, v_1) = (3.0, 0.40)$ 、時刻 872。ループがかなり不規則になった

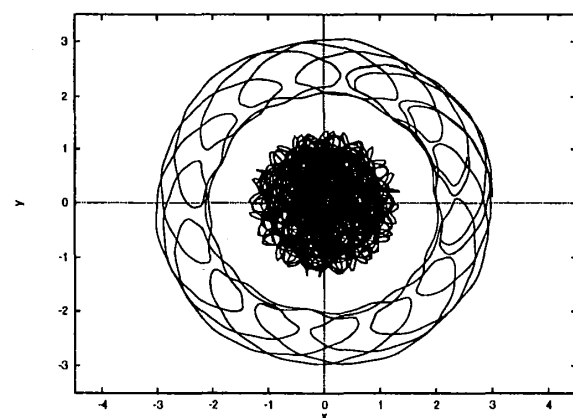


図 4.11: 配置 2 で $(r_1, v_1) = (3.0, 0.34)$ 、時刻 460。周期性のある形になった。ただし、 $\dot{y}_1$ の走査では、前図からは連続的に変形できない。また、ループを描く向きが逆(内側)になっている

4.4.3 braiding トーラス

配置 1 で、 $x_1 < 1.45$ では double ring 型のトーラスは全て崩壊してしまう。しかし、さらに x_1 を小さくすると $x_1 \in [1.385, 1.45]$ 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。このトーラスの軌道は図 4.13 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法に公転して図 4.12 のようになったものである。二つの電子の軌道が絡み合っているのがこのトーラスの名前の由来である。

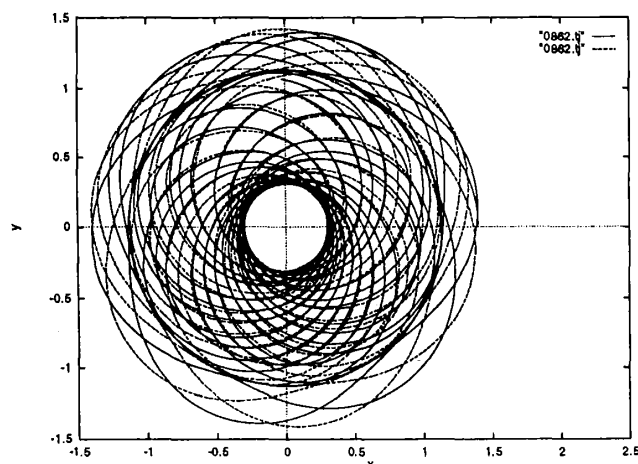


図 4.12: 配置 1: $(r_1, v_1) = (1.40, 0.86)$ 時刻 90。全体が角運動量の方法へ回転している

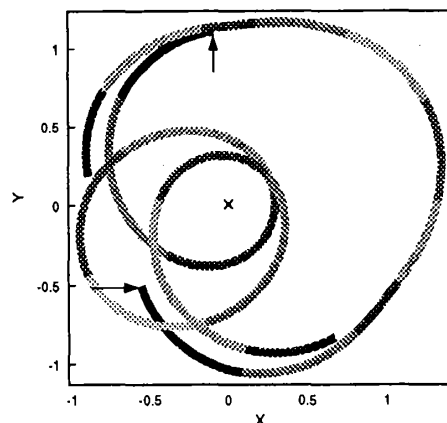


図 4.13: 配置 1: $(r_1, v_1) = (1.40, 0.86)$, 時間間隔約 0.7 で濃度を変えて表示。特徴的な部分を切り出し、矢印の位置から出発している

図 4.13 からは、2 つの電子間の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。しかし、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。

このトーラスの軌道を超球座標で表現したのが図 4.14 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、 2π だけ先行するからである。

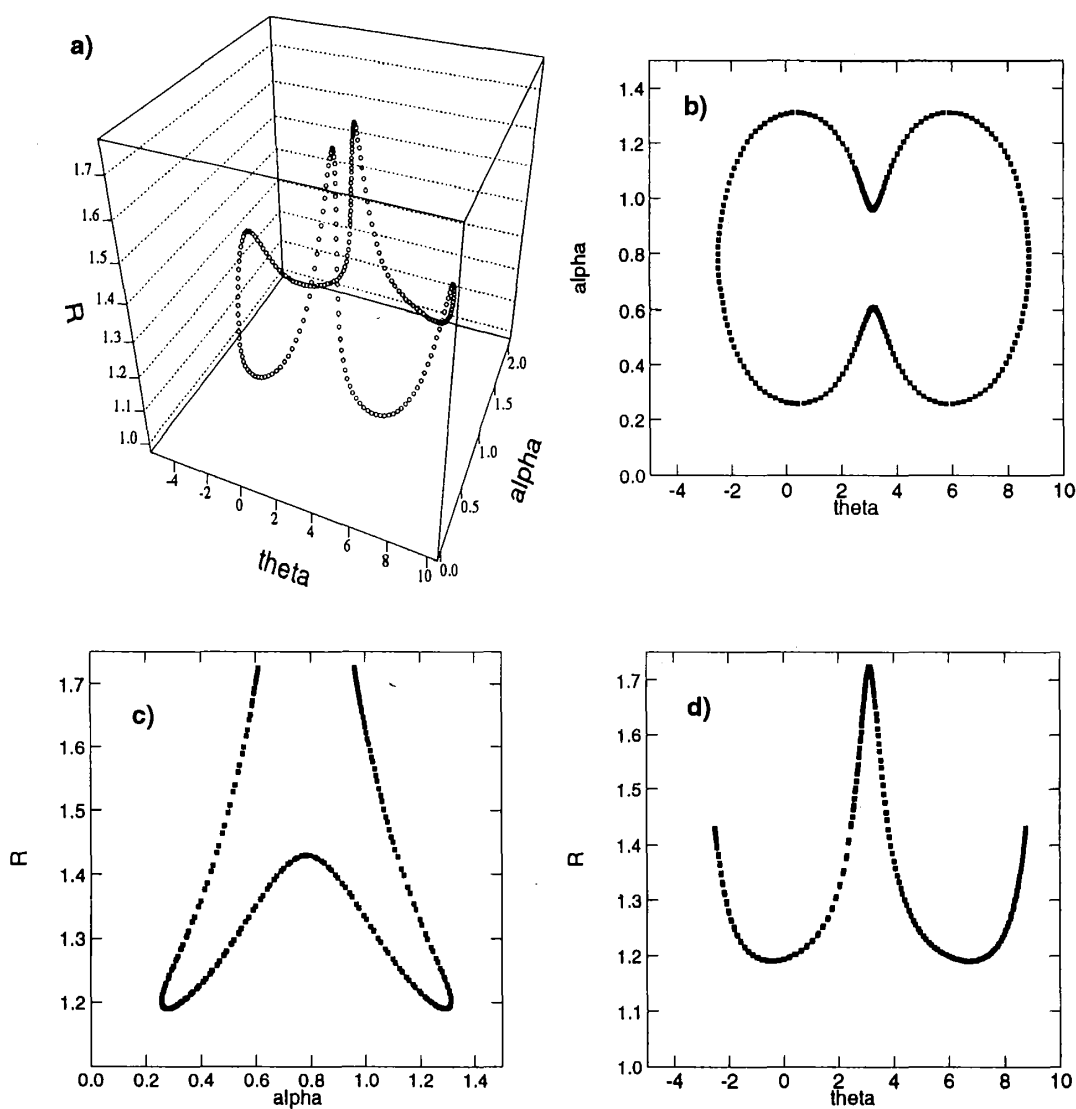


図 4.14: 配置 1: $(r_1, v_1) = (1.40, 0.86)$, 超球座標系で表示

4.4.4 semicircular トーラス

図 2.1における、Langmuir の考えた軌道は、配置 3 の初期条件で、対称にした場合である ($(x_1, y_1) = (2.0, 0.5)$)。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 つ持つトーラスになる。その (準) 周期軌道の近傍を走査

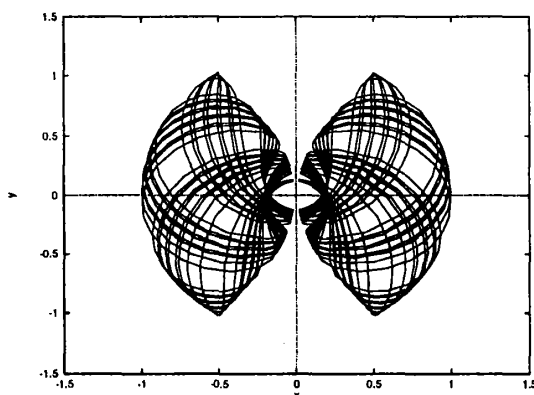


図 4.15: Langmuir の周期軌道の、自由度 2 のトーラスの例

すると、図 4.16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 EBK の方法により半古典的に量子化されている [31]。

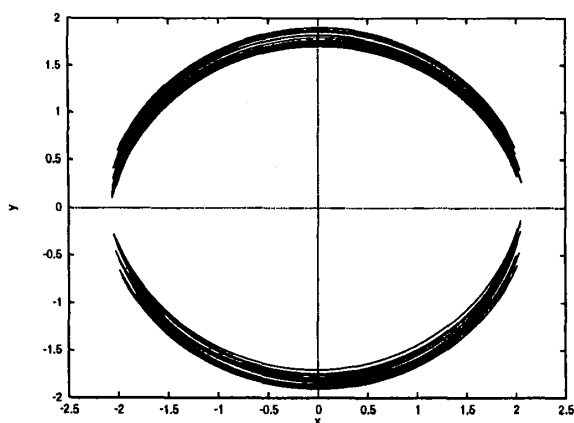


図 4.16: $(x_1, y_1) = (2.00, 0.3475)$ の semicircular トーラス。時刻 130 まで描画

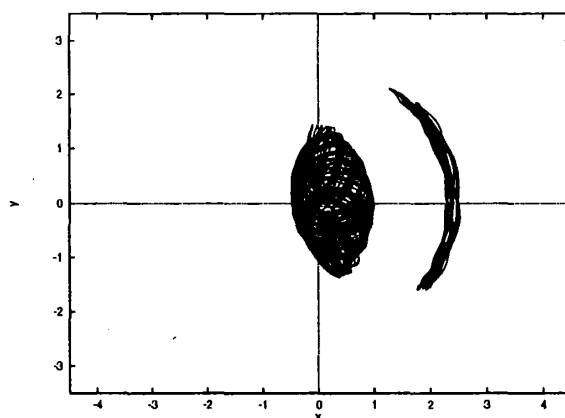


図 4.17: 配置 2 で $(x_1, y_1) = (2.50, 0.40)$ の semicircular トーラス。振動数比は 6 : 1。時刻 232 まで描画

また、配置 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 4.17 の場合、振動数比は 1:6 である。全角運動量は 0 である。別の振動数比を持つ同様な

トーラスの例は [32] にも挙げられているが、任意の振動数比を持つ一連の族が存在すると考えられる。

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。計算したのは相空間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。しかし、これを理解するためにはトーラスのみでなく、イオン化する軌道も含めて考えなくてはならない。

4.5 zone 構造

系の構造を探る試みの一つとして、イオン化時刻の初期条件に対する依存性を調べることにする。この様な系においては、イオン化が起こるということは一般的な終状態である。イオン化の判定は、各粒子の運動エネルギーとポテンシャルの和が一定時間 (ここでは、10sec) のあいだ常に正であった場合とした。イオン化の起きた後、原子に残った方の電子と原子核は二体運動になることと、この系は時間反転に関して対称であることから、イオン化という現象は He^+ に電子を打ち込む散乱過程として捉えることが出来る。ただし、トーラスもあるのでこの見方では系の特徴を全て描ける訳ではない。しかし、イオン化が起きるのは電子間の相互作用の結果として遮蔽やスイング-バイ¹が起きるからなので、イオン化が起きる動的なプロセスとトーラスの作用-角変数の構造の生成というのは密接な関係を持っていると考えられる。非自明なトーラスの作用-角変数関係は相互作用によって形成された複雑な形状になっているのである。

ここで得られた図 4.18 は、配置 1 で $x_1 = 1.45$ とし、イオン化時刻を v_1 の関数としてプロットしたものである。これ以外の配置やパラメータでも同様な構造が見られる。

縦軸の最も上の点が計算打ち切り時刻であるが、イオン化したと判定されなかったといっても全てがトーラスという訳ではない。トーラスは図中に示してある braiding と double ring の 2 種類の部分のみである。他の全てのピークは飛び出した電子のエネルギーがほぼ 0 の、放物的な軌道で飛び出している。原子に残った電子の影響を考慮して、飛び出しの判定には判定時間という安全マージンを設けたので、それに引っ掛かって判定できない軌道である。トーラスは、図中に示した 2 つの領域のみに存在する。ここには double ring と braiding の 2 種類のトーラスが存在するが、それぞれ分かれて存在していることが分る。また、同じ断面に複数の種類のトーラスが共に発見されることは稀である。

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、その構造を放物軌道で囲まれていることから 'zone' と呼ぶことにする。

zone 構造は、散乱問題のパラメータ走査において一般的に見られる構造である。この問題全般に共通であるといっても良く、例えばこれに類似した系ではヘリウム の 1 価イオン He^+ による電子の散乱の古典モデル [33] でも同様な構造が見出されている。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も適合する [24]。

¹大きな質量の粒子のまわりを周回することによってエネルギーを得ること

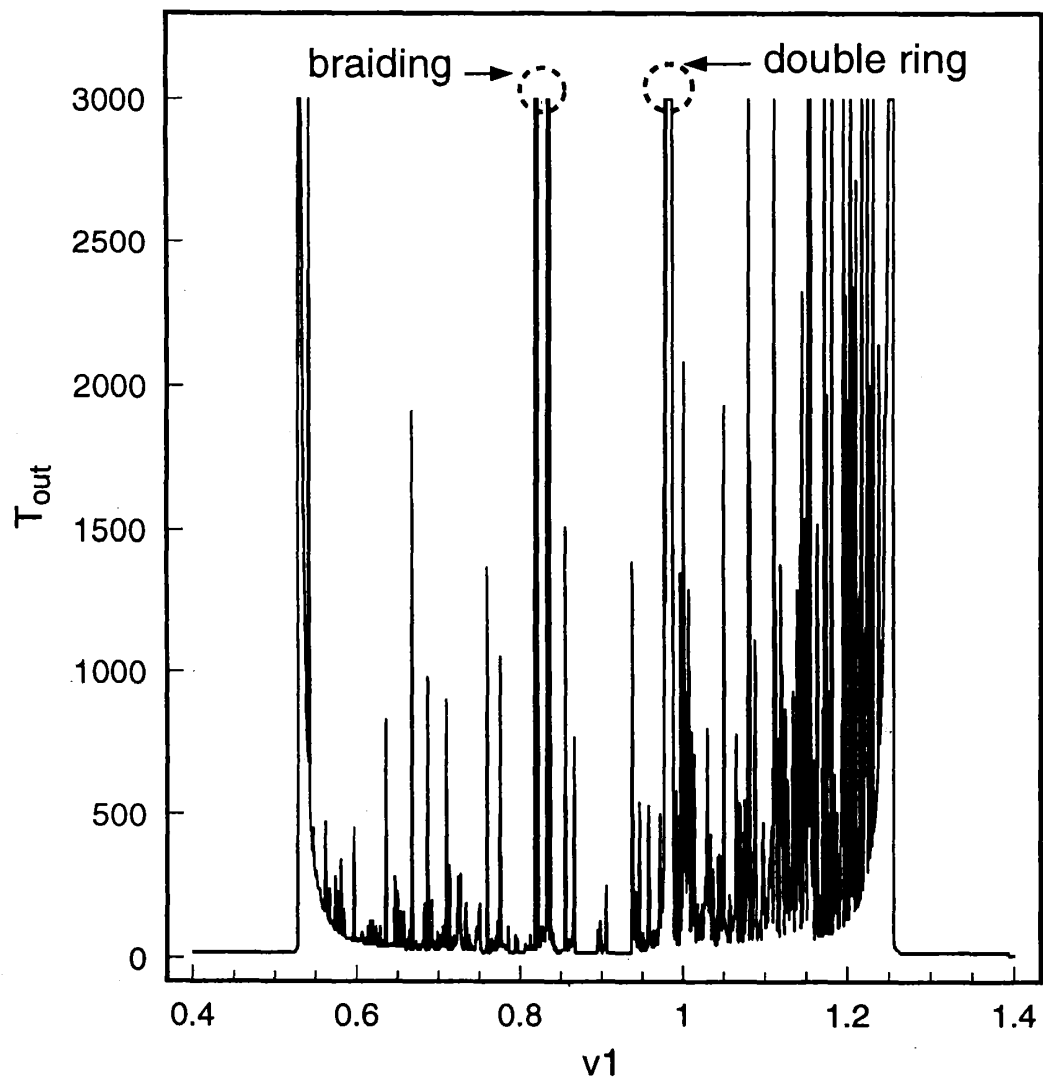


図 4.18: イオン化時刻 T_{out} のプロット。配置 1: $r_1 = 1.45$ において v_1 で走査した。二種類のトーラスの存在域を図中に示す。

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。散乱問題にはある種の馬蹄力学系的なダイナミクスが埋め込まれているために zone 構造現われているのであると考えてよいが、実際のコーディングを探すのは困難を究める作業である。定性的な表現を、現象に即して造り上げることにしたい。大きな zone の内側の zone ではイオン化時刻の初期条件に対する依存性が大きいために、数値計算の、限られた解像度では理解するのが難しい。まず、外側から観察することにする (図 4.19)。この図から読み取れることは次の通りである。

- zone の 外側ではトポロジカルに同じ軌道が同相性を保たまま連続的に変化をする。
- zone に区切られた領域では、それぞれ常に同じ電子が同じ周回数で外に飛び出すことが決まっている。
- 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。

境界を調べてみると (図 4.20) 次のようなことが判る、

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はじまる。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。

このような構造が、相空間をどのように形作っているかを示したものが図 4.21 である。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。また、zone は x_1 の軸に沿っているということは、このパラメータ領域では半径の比が軌道の形を決めるのに主な変数であるということである。この領域では、2つの楕円軌道間の相互作用というような類推が比較的成り立つと考えられる。

赤い部分がトーラスであるが、これも図 4.18 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。この配置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。

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などによる coding が成功するのならば、この系の解明がかなりの程度まで進むと期待される。しかし、トーラスが残っている中程度の非線形性の系であることと、自由度が大きいことから記号列にダイナミクスを縮約することは難しい。

また、不安定周期軌道が全て求まったとしても、カオス的な軌道はイオン化する。量子古典対応を信ずるかぎり、イオン化に対応する状態が量子系になくってはならない。原子が定常であるということに基づいた類推が、ここで破綻を来している。

量子化をするためには、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。ただし、2つ電子が共線上にあってかつ全角運動量が 0 という配置に限ると二次元上の運動になり、トレース公式が適用できたという研究例もある [29]。

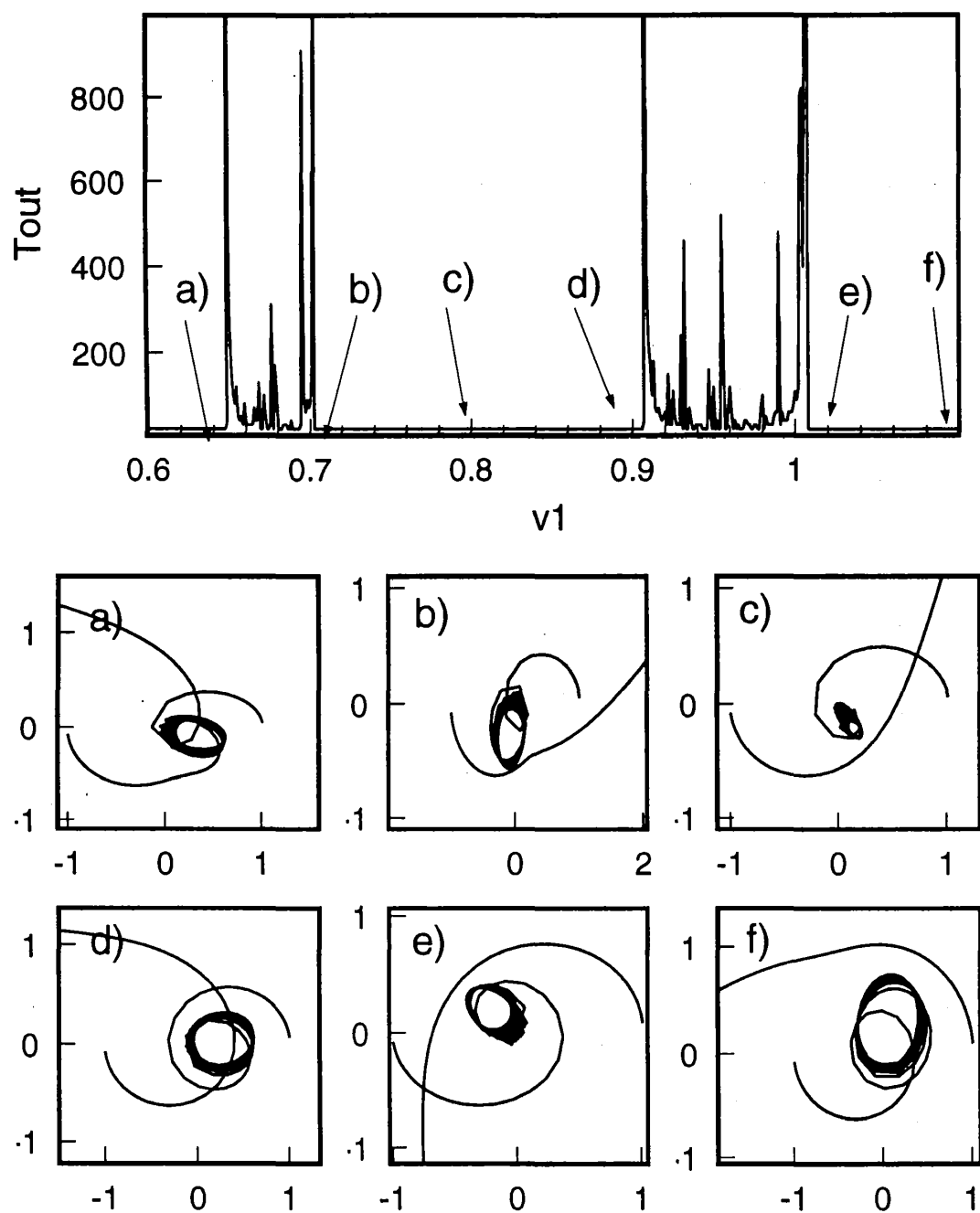


図 4.19: $x_1 = 1.02$ における zone の外側のパラメータ v_1 に関する変化

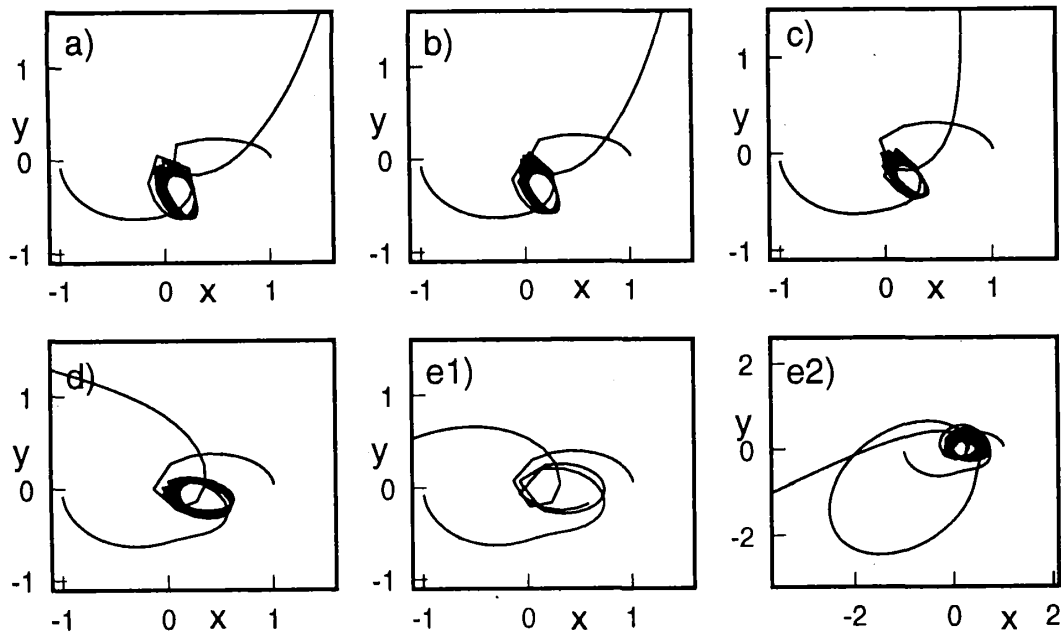


図 4.20: $x_1 = 1.02$ における zone の境界。配置 1 で $x_1 = 1.02$ とし、 v_1 で走査。a) 0.406, b) 0.45, c) 0.55, d) 0.64(zone の境界となる放物軌道) e1) 0.66(zone の内側)、時刻 10 まで。e2) 0.66 で、その後電子が戻って来て飛び出す

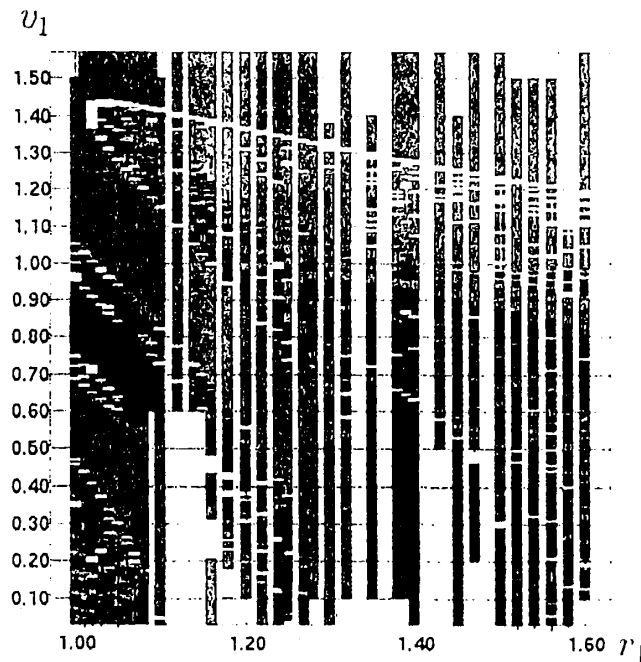


FIG. 6. Initial condition dependence of final state for the type-I configuration. Color shows the final state: torus (red), ionization of electron 1 (green), ionization of electron 2 (blue), and an orbit close to parabolic one (yellow). The red region around $(r_1, v_1) = (1.50, 0.98)$ corresponds to the type A tori, while the type B tori exist in regions too small to be recognized in the figure, around $(r_1, v_1) = (1.40, 0.86)$.

図 4.21: 配置 1 の初期条件空間を最終状態で色分けしてプロットした。[1] より引用

第 5 章

ヘリウムの半古典量子化

ヘリウムの古典モデルと、量子系との対応を確かめるために、その一例として braiding トーラスの半古典量子化を行った。なお、既に Noid らによって振動数比 1 : 1 の semicircular トーラスは量子化されており [31]、手法も基本的には同じである。しかし、braiding トーラスは semicircular トーラスと違い、全角運動量が 0 でないので、別の系列の量子準位が現われる筈であるので、計算する価値はある。

5.1 方法

トーラスの量子化は、EBK 量子化 (式 3.8) を用いて行った。スケール則からエネルギーを任意の値に変換することが出来るが、量子数の比を変えることは出来ない。作用積分の最も小さい成分が整数になるように設定し (さらに他の成分が整数の値を持つようにそれを整数倍するという作業を経て)、量子数の割当が出来る。

基本的には (スケール変換を含めて) トーラスと量子準位は一対一に対応するが、トーラスは島構造をなしているため、同じ形のトーラスによる島全体をまとめて評価することが出来る。このことは軌道の群と準位の対応を調べることであり、量子古典対応という問題をより掘り下げることにつながると思われる。

ここで対象とするトーラスの島も、理論の章で説明したような構造をしている。ただし、ここでは島の内部は同じ形のトーラスで稠密に満たされていると仮定する。また、KAM の島の中心には楕円的周期軌道 (elliptic point) があると考えてよい。

自由度 3 のトーラスでは 3 つの独立な作用-角変数関係があり、作用積分

$$\frac{1}{2\pi} \oint_{c_j} p \cdot dq \quad (5.1)$$

の大きさは作用-角変数で位相空間表示された、トーラスの断面積に比例する。例えば elliptic point は断面積 0 のトーラスと考えられるから、断面上の作用積分の大きさは 0 である。これを基準にして、初期条件における elliptic point からの変位で作用積分の値を評価することにする。ただし、量子準位と対応するためには少なくとも零点振動より大きい値をもつことが必要であるから、あまり内側の軌道は対応が取れないということになる。また、スケールの変換をして対応する量子数の範囲を変えることが出来る。

5.2 トーラスの解剖

作用積分を計算するためには適当な経路 c_j を設定しなくてはならないが、そのためにはまずトーラスの殻の形を知らなくてはならない。殻の形は作用-角変数の関係によって規定されているが、積分が足りないためにその関係は自明ではない。つまり、ポアンカレ断面をとって調べなくてはならない。

5.2.1 軌道

軌道の実空間表示は21頁の図4.14に示してあるが、マスロフ指数を知るために必要なのは位相空間中の軌道である。軌道を位相空間で表示したものが図5.1である。 θ および α 方向における周期は約10.3で、 R 方向のみ、その1/2である。 θ に関しては範囲を $[-\pi, 3\pi]$ で描いている。前章の通り、内廻りをする電子が1周先行するためである。

図5.1からも、軌道は θ 方向に回転していると捉えると把握しやすいことがわかる。また、 α と R は初期条件によって範囲の変化が大きいことと軌道に交差している部分があるために断面を設定し難い。 θ 方向に断面を設定することにした。初期条件では $\theta = \pi$ であるので、その角度を断面に採用することにする。

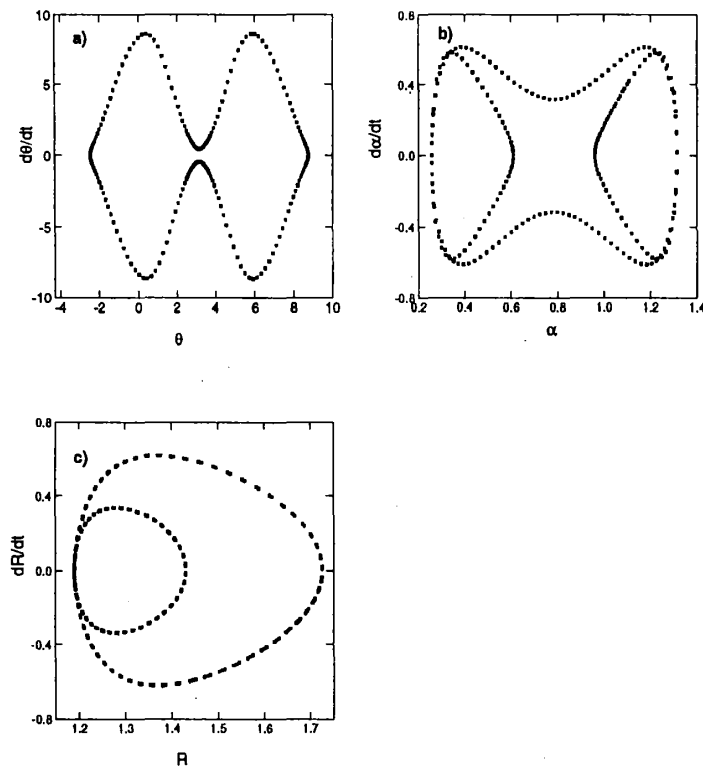


図 5.1: braiding トーラスの位相空間表示。投影した面は、a: $\dot{\theta} - \theta$ 、b: $\dot{\alpha} - \alpha$ 、c: $\dot{R} - R$ である

5.2.2 ポアンカレ断面

まず軌道(図 4.14) を $\theta = \pi$ で切った断面を求めたのが図 (5.2:a-d) である。 θ 方向の自由度は消えるがまだ α と R 方向の 2 自由度が残っているので、一般の座標系では 4 次元の多様体である。ここでは、それぞれの平面に正射影して表現している。ただし、このポアンカレ断面をさらにスライスしたポアンカレ断面と区別するために便宜上「ポアンカレ多様体」と呼ぶことにする。

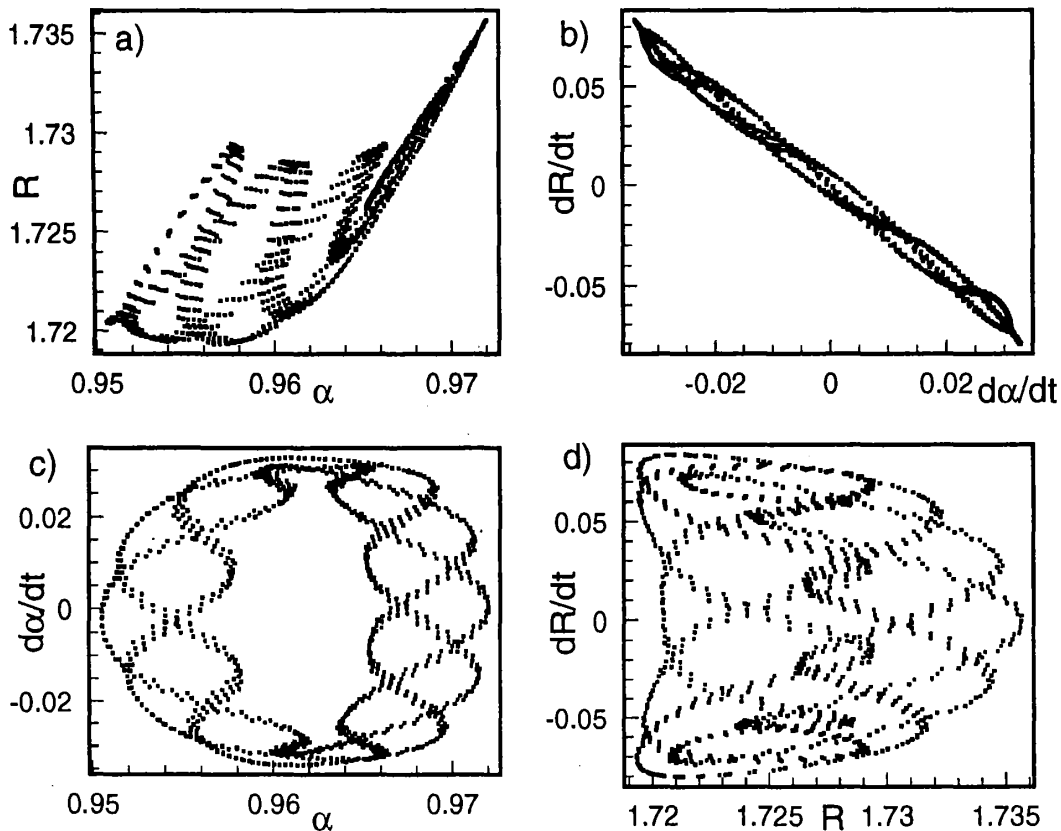


図 5.2: 初期条件を配置 1: $(x_1, y_1) = (1.40, 0.86)$ として、 $\theta = \pi$ で切ったポアンカレ断面 (ポアンカレ多様体)。最初の 1000 点を描画 (時刻は約 1030)。a から d まで投影面を変えて表示

さらに、このポアンカレ多様体のポアンカレ断面を切り出して自由度 1 の閉曲線を取り出す作業をしたものが図 5.3 である。これは、 $\dot{R} = 0.0 \pm 0.0005$ の点を $\dot{R} - R$ 平面上にプロットしたものである。以降、この断面のことをポアンカレ断面と呼ぶことにする。

初期条件を変化させても対応できるような断面であることが望ましいので、幾つかの変数の組合せを調べてみたところ、 $\dot{R} - \alpha$ 平面上で切るのが適当であるとわかった。初期条件を変化させても、ポアンカレ多様体の平行移動が小さいのが判る。

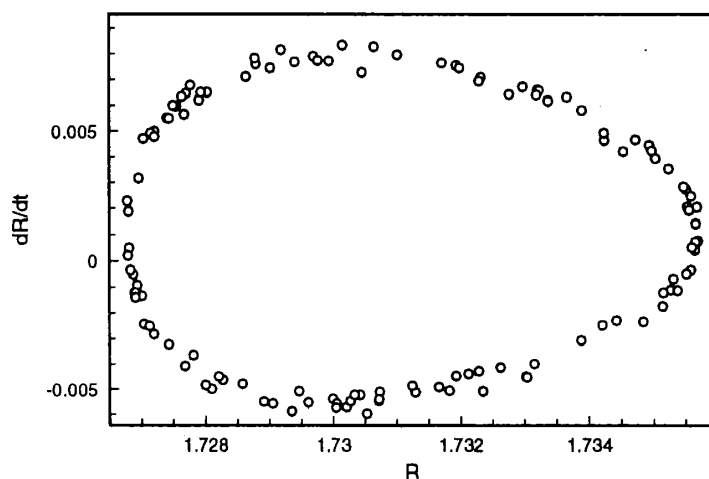


図 5.3: ポアンカレ多様体をスライスして得られる自由度 1 のポアンカレ断面。初期条件は配置 1 で $(x_1, \dot{y}_1) = (1.40, 0.86)$ 。時刻 5×10^5 までの軌道から切り出した

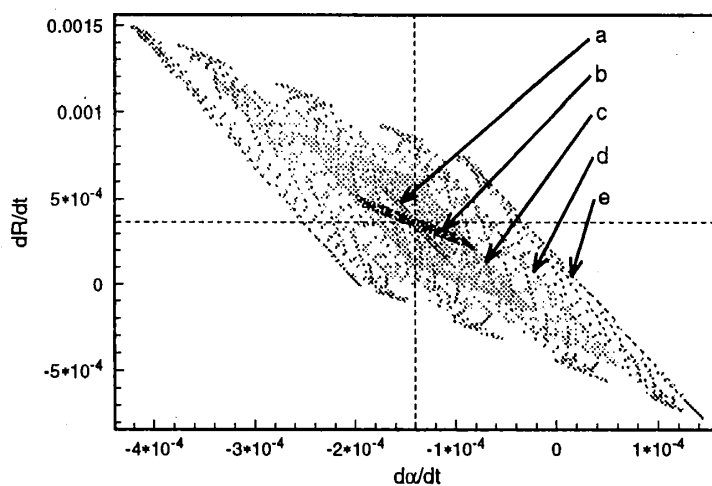


図 5.4: ポアンカレ多様体の dR/dt - $d\alpha/dt$ 方向への射影。初期条件のバリエーションをとっても中心の移動がないのが判る。なお、初期条件は表 5.1 に記載されている

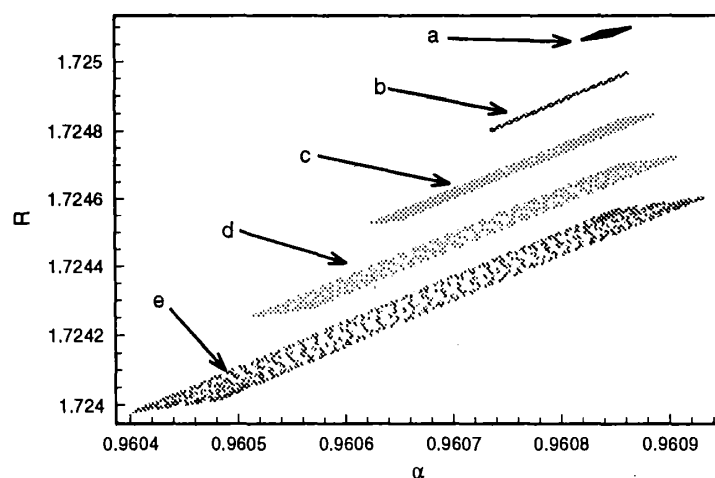


図 5.5: ポアンカレ多様体の R - α 方向への射影。初期条件のバリエーションをとると中心の移動が大きいのが判る。初期条件は 5.4 と同じ

		x_1	$\dot{y}_1$	x_2	$\dot{y}_2$
a	A	1.414058	0.845480	-0.988115	-1.020197
	B	1.413891	0.845580	-0.988115	-1.020197
b	C	1.413724	0.845680	-0.988115	-1.020197
	D	1.413556	0.845780	-0.988115	-1.020197
c	E	1.413389	0.845880	-0.988115	-1.020197
	F	1.413222	0.845980	-0.988115	-1.020197
d		1.413055	0.846080	-0.988115	-1.020197
e		1.412721	0.846280	-0.988115	-1.020197

表 5.1: 図 5.4 および 5.5(a-e)、5.6 および 5.7(A-E) で用いた初期条件。a(A) の楕円的周期点近傍で、角運動量を固定している

5.3 作用積分

積分経路は、超球座標系の3成分でとした。

1. S_θ : 軌道に沿った作用積分(但し、 S_α 、 S_R の成分を差し引く)
2. S_α : ポアンカレ断面の α - $\dot{\alpha}$ 断面
3. S_R : ポアンカレ断面の R - $\dot{R}$ 断面

また、断面内での回転数をそれぞれ ω_α 、 ω_R とかくと、量子数 n とスケールされた作用積分 S^{th} の関係はマスロフ指数 β_θ 、 β_α 、 β_R を使って

$$S_\theta^{th} = 2\pi \left(n_\theta + \frac{\beta_\theta}{4} + \omega_\alpha \left(n_\alpha + \frac{\beta_\alpha}{4} \right) + \omega_R \left(n_R + \frac{\beta_R}{4} \right) \right) \quad (5.2)$$

$$S_\alpha^{th} = 2\pi \left(n_\alpha + \frac{\beta_\alpha}{4} \right) \quad (5.3)$$

$$S_R^{th} = 2\pi \left(n_R + \frac{\beta_R}{4} \right) \quad (5.4)$$

と表すことが出来る。マスロフ指数は全ての経路について2である。

これらの値を数値計算より求めるのである。

5.4 結果

5.4.1 楕円的周期点

まず、KAMの島の中心にある周期軌道を求めた。数値的に求めるために厳密な周期点を求める事は無理であるから、半径が $\sim 5 \times 10^{-5}$ となる軌道が求まったことをもって島の中心の基準とした。この初期条件は

$$(x_1, \dot{y}_1, x_2, \dot{y}_2) = (1.414058, 0.845480, -0.9881155, -1.020197) \quad (5.5)$$

である。例えば $(x_1, \dot{y}_1) = (1.40, 0.86)$ では半径が0.01程度であるからこの値は十分小さいものとする。また、楕円的周期点のポアンカレ多様体の中心は

$$(\dot{\alpha}, \dot{R}) = (-1.40 \times 10^{-4}, 3.63 \times 10^{-4}) \quad (5.6)$$

である。 $\dot{\alpha}$ 、 $\dot{R}$ ともにこの値を基準にして、ポアンカレ断面を切り出すことにする。

島の大きさを評価するために、楕円的周期点を起点として初期条件空間を走査した。直交座標の各変数においてそれぞれ0.01程度の範囲までは、密にトーラスが存在する事が確認された。それよりも広い範囲にトーラスが存在することが調べられているから、トーラスの島にカオスの穴が空いていることが考えられる。

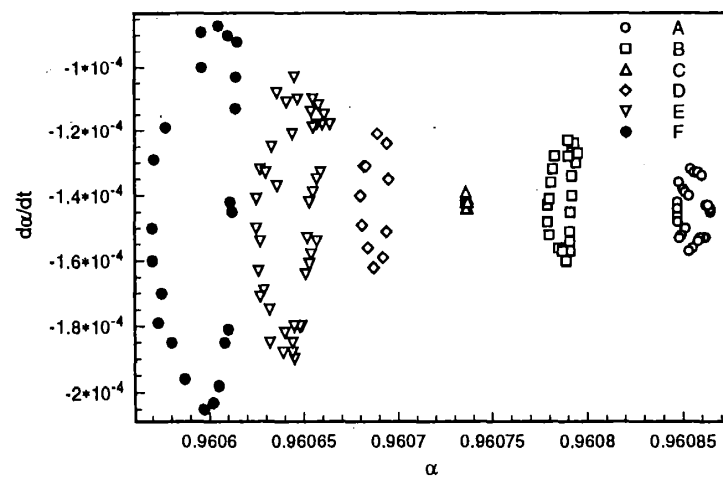


図 5.6: 島の中の構造 (α 断面)。初期条件は表 5.1に記載されている

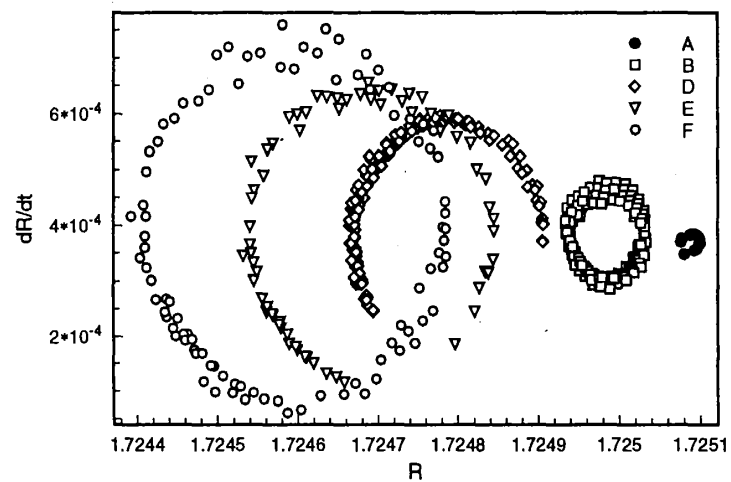


図 5.7: 島の中の構造 (R 断面)。初期条件は表 5.1に記載されている

5.4.2 作用積分の計算

約点の初期条件に関して作用積分を計算した。ポアンカレ断面における作用積分の値は、断面の形状が計算で求められたものであるために計算精度が悪い。そのため、それらの値は統計処理をして評価する。初期条件のポアンカレ断面における半径 δ_α 、 δ_R を用いて、作用積分の値は断面の面積に比例すると考えられる事から

$$S_\theta = S_0 + a_1\delta_\alpha^4 + a_2\delta_\alpha^2\delta_R^2 + a_3\delta_R^4 \quad (5.7)$$

$$S_\alpha = a_4\delta_\alpha^2 \quad (5.8)$$

$$S_R = a_5\delta_R^2 \quad (5.9)$$

$$(5.10)$$

となる。

しかし、検討の節で述べるように十分な点数を得ることが出来なかったので、第2項以降は求められなかった。また、作用積分の比が大きく異なるので S_0 への影響は無視する。

$$S_0 = 18.44 \quad (5.11)$$

$$a_4 = 12 \quad (5.12)$$

$$a_5 = 1.6 \quad (5.13)$$

また、 δ_α 、 δ_R の範囲はそれぞれ

$$\delta_\alpha \in [0.0, 5.6 \times 10^{-3}] \quad (5.14)$$

$$\delta_R \in [0.0, 1.6 \times 10^{-2}] \quad (5.15)$$

である。この最大値は、両方とも1つの初期条件から得られたものである。 S_α 、 S_R の最大値はそれぞれ

$$S_\alpha^{max} = 3.7 \times 10^{-4} \quad (5.16)$$

$$S_R^{max} = 4.1 \times 10^{-4} \quad (5.17)$$

である事が分る。 S_0 との比を求めると

$$\begin{aligned} \frac{S_0}{S_\alpha^{max}} &= \frac{18.44}{3.7 \times 10^{-4}} \\ &= 4.9 \times 10^4 \end{aligned} \quad (5.18)$$

である。以上から、少なくともこの値より大きな主量子数を持った準位に対応する事が分る。

ただし、この δ_α 、 δ_R の範囲は実験値であり、相空間の探索の進展如何によってはより大きくなることもあり得る。現在求められているもので、 α 、 R 方向に最も大きいトーラスのポアンカレ断面を図5.8に示す。それぞれに範囲は大きいものの、 R 軸、 α 軸における断面積を同時に大きくできていない。

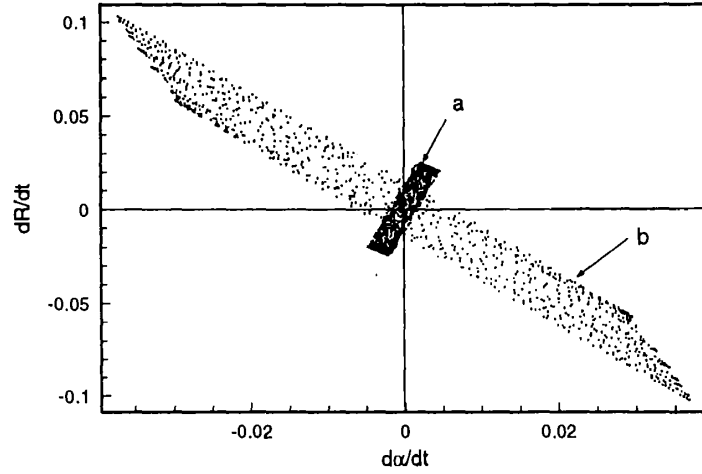


図 5.8: 計算で求められた中で、最大のポアンカレ多様体。初期条件 a: $(x_1, \dot{y}_1, x_2, \dot{y}_2) = (1.4.4058, 0.8503, -0.9881155, -1.020197)$ b: $(x_1, \dot{y}_1, x_2, \dot{y}_2) = (1.385, 0.8682, -1.0, -1.0)$

5.4.3 エネルギー準位

前述の通り、作用積分の値は少なくとも零点振動よりも大きくなくてはならない。この値により最小のスケールが決まる。以上から求められたのは、直接対応する事の出来る量子準位は非常に大きな主量子数を持っている状態であるということである。

では、スケールを決めてエネルギー準位の値を求めることにする。スケール則 (9頁、式 3.2) から、作用積分を S から S' に変換するとエネルギー E と角運動量 L は、

$$E' = \left(\frac{S}{S'} \right)^2 E \quad (5.19)$$

$$L' = \frac{S'}{S} L \quad (5.20)$$

となる。スケールを α 方向を基準に行うとして、

$$\begin{aligned} E' &= \left(\frac{\max(S_\alpha)}{S_\alpha^{th}} \right)^2 E \\ &= \left(\frac{3.7 \times 10^{-4}}{2\pi(0 + 1/2)} \right)^2 \cdot (-2.15) \\ &= -2.98 \times 10^{-8} \end{aligned} \quad (5.21)$$

$$\begin{aligned} L' &= \frac{2\pi(0 + 1/2)}{3.7 \times 10^{-4}} \cdot 2.19 \\ &= 1.86 \times 10^4 \end{aligned} \quad (5.22)$$

となる。ちなみに、原子半径は主量子数の2乗に比例するから、ボーア半径が $O(10^{-10})\text{m}$ 程度であることを用いて、 cm のオーダーであることがわかる。この準位のヘリウム原子は実験室内ではまだ作り出せず、また主量子数が1万に近いものが発見されているという星間物質でも存在するかどうかは定かではない。

5.5 検討

5.5.1 問題点

これまでの研究では計算時間が不足していることもあって統計が有意になる程のデータ数はとれていない。現有の機器で最も高速なインテル 486DX2/66MHz のプロセッサを持った計算機で CPU 時間を占有した場合でも、十分な点をとるには1つの初期条件について2日必要である。ただし、これはポアンカレ断面が最も大きい部類に関して必要な時間である。

この場合、時刻 1×10^5 まで計算し、ポアンカレ多様体に関しては 10^4 程度の点がとれる。しかし、ポアンカレ断面を切り出す際に問題が生じ得ることが分った。ポアンカレ断面が十分な点だけ得られるためには、断面の中を軌道がまんべんなく周回する必要がある。ところが、作用-角変数関係でレゾナンスが起きていると比較的整数に近い回転比で周回するために、断面内の n (回転比) 点付近に点が集中してしまう。このために作用積分の値を十分な精度で求められなくなる。この様な点は、十分長い時間の計算をしないとか、除外しなくてはならない。

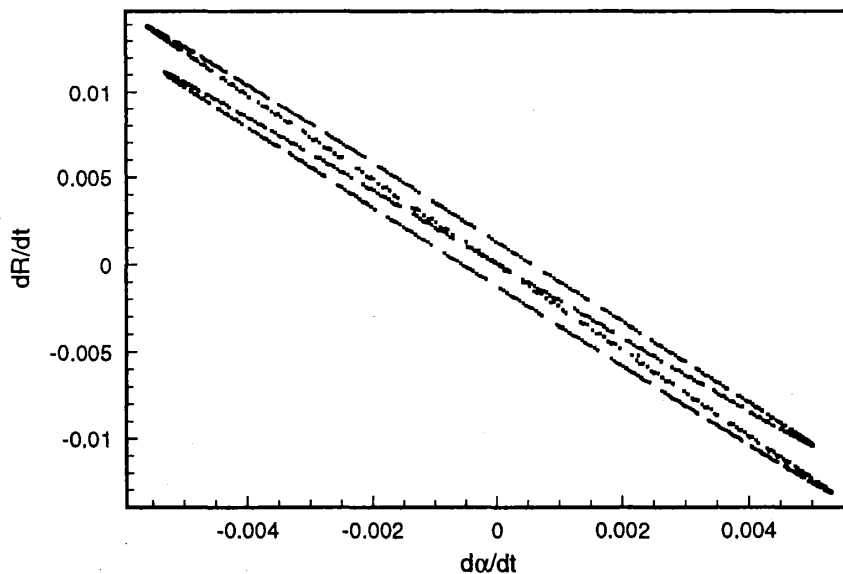


図 5.9: レゾナンスをおこしている軌道のポアンカレ多様体。約 1000 点がプロットされているが、周期的な軌道付近に集中していることが判る。初期条件は $(x_1, \dot{y}_1, x_2, \dot{y}_2) = (1.14058, 0.8403, -0.9881155, -1.020197)$ で時刻 1×10^4 までのプロット。

楕円の周期点周辺ではこの $1/5$ 程度の計算時間をとれば十分であると考えて計算を行って 100 点程度の計算が出来たが、レゾナンスを生じたものが多く、実際に作用積分が計算できたのはその $1/5$ 位である。例えば、図 5.7 の D をみると断面が欠けた形になっていることが判る。これほど楕円の周期点に近いところでも点の集中がおきてしまって、ポアンカレ断面を切り出すスライスを厚くしても閉じた円にはならない。周期はいくらでも整数に近い値をとることができるので、計算中にそれを判定するなどの操作が必要になるものと考えられる。いずれにせよ、予想した以上に計算量を要求する計算である。2 自由度の系の EBK 量子化は既に 1970 年代から行われている [34] もの、ヘリウムの EBK 量子化は 1990 年代から現われているというとその計算の量的な難しさを物語っているように思える。

5.5.2 他の計算方法

ヘリウム原子の半古典量子化の研究例は、前述の Noid[31] の EBK 量子化の他にも Ezra、Tanner、Wintgen のトレース公式を用いた周期軌道量子化 [29] がある。EBK 量子化で問題になるのは、広い範囲の準位を調べることができないということである。系列として複数の準位を求めることは可能であるが、別の系列はトーラスが発見されなくては求めようが無いのである。

フーリエ変換法

トーラスの作用-角変数関係を求めるのには、この論文ではポアンカレ断面を切ったが、別の方法も提案されている。Martens と Ezra[35][36] および Noid と Marcus[37] らは軌道の時系列をフーリエ変換して求めるという方法を用いている。braiding トーラスの時系列のフーリエ変換を行ってみたものの、ハーモニクスが非常に多く現われることと、観察する座標系によってもかなりその見え方が異なるのでうまく行かなかった。3 自由度あることと、軌道成分以外の周期が長いために、非常に長時間の計算が必要と思われる。それを決めるためにはポアンカレ断面をとるなどしてトーラスの形状を知っておくことが必要である。結局、位相空間の詳しい情報無しには独立なモードを特定できないということになる。

単純化した原子

もう一つ、別の方法として、周期軌道を用いてトレース公式を適用するという手法がある。ただし、この論文で扱った 2 次元の系では非自明な周期軌道を探索するのはトーラスよりも困難である。トレース公式は全ての周期軌道の作用積分の和を必要とするために、通常は記号力学で全ての周期軌道をコード化してしまうのであるが前章の zone 構造の節で触れたように、それもまた非常に困難である。前述の Wintgen[29] らの例はどのようにしてそれを克服したのかというと、それは粒子の配置の大胆な単化によってである。

彼らのモデルの特徴は次の通りである。

- 粒子の運動を、全角運動量 $L = 0$ の領域に限る
- 粒子の配置を $e^{-\alpha e^{-}}$ に限る
- 電子は、常に同一の線分上にある
- 電子は、核と衝突したら反発する

こうすると、各粒子の原点からの距離 r_1 および r_2 で運動を記述することが可能になる。この系も非可積分であり、また自発的イオン化も起こるが、自由度をかなり小さくしていることから周期軌道を発見することが可能になる。また、トーラスは存在しないので島の中の複雑な軌道を評価する必要がなくなりトレース公式が適用可能である。また、この系では、記号力学の全てのコードが対応する周期軌道を持つので、「枝切り (pruning)」作業は必要ない。さらに自由度が小さいために、周期軌道を探すことは可能になっている。

計算した結果的としては、量子力学的計算と比較して、非常に良い精度の値を出している。しかし、相空間をこれほどまでに単純化することには疑問を感じる。彼らのモデルで無視した、大自由度のダイナミクスの性質はどこに消えたのだろうか。また、分子など、より規模の大きい系において同様に上手く単純化するための一般的手法は存在しないように思える。

5.5.3 同種粒子の問題

多粒子系の半古典論を考える場合、古典系にはない性質を考慮しなくてはならない。粒子の持つスピンと、粒子の交換対称性である。これらは、固有値や固有関数を求める際に必要となる。

古典的には全ての粒子は区別されるために、内在的な性質としてそれらを持つことが出来ない。そのためにそれらは、外的な条件として加える必要がある。例えば周期軌道の場合、対称性から「粒子が交換されて対称になっている」という条件を軌道の形から発見できる。つまり互いの粒子の座標と運動量を交換した点が同じ周期軌道の上にあるということである。これをパリティとして扱えばよい。この方法をトレース公式と併せて用いてヘリウム原子の準位を求めたものが [29] である。

トーラス軌道の場合は厳密な周期性が無いために適用することは出来ない。Percival らは、相空間内で粒子を交換する経路の作用積分を計算することで交換対称性を導入している [30]。

交換対称群 G の要素 g_i の操作によって、系に含まれるすべての可能な粒子の交換を行うとする。そのとき、1 回の交換操作によって、ある座標はトーラス上の粒子を交換して対称な別の点に移される。その 2 点を結ぶ経路を D_i と呼ぶことにする。全ての交換操作をして、トーラス上を 1 周してもとの位置関係に戻る経路 C を作ることができるが、その経路上での作用積分を $I(C)$ とする。 $I(C)$ も量子化されていなければならないから、量子数 ν を用いて

$$I(C) = 2\pi\nu \quad (5.23)$$

となる。また、対称性から群の要素の数を R とすると対称性から全ての対称変換の作用積分は等しいから D_0 で代表させて、

$$\begin{aligned} I(C) &= \frac{1}{2\pi} \int_C p \, dq \\ &= R \frac{1}{2\pi} \int_{D_0} p \, dq \\ &= RI(D_0) \end{aligned} \quad (5.24)$$

となる。2 粒子系の場合は 2 回の交換作用でもとに戻るから、 $R = 2$ である。つまり、粒子の交換に関して $\pi\nu$ だけの位相の変化があることになる。ここで注意しなくてはならないのは、例えば相互作用がない場合は $\nu = 0$ であるから、変換に対して常に対称でありフェルミオン

には対応しない。これらのことから、トーラスの存在だけでは量子準位の存在が厳密に証明されないということがわかる。また、スピンは波動関数を対称・反対称の両方を計算すればどちらの場合も含んでしまえる。

第 6 章

分子のモデル

6.1 概論

単純なシステムでは対称性をうまく利用して問題を単純化することが出来る。ヘリウムでは、2次元で2つの電子が共線上にあるという条件を課すと1次元化でき、この上で記号力学を構築してトレース公式を適用したという例がある [29]。しかしこの様な方法ではより大きなシステムに適用できる見込みは無さそうである。この章では、古典粒子的描像で分子系を表現することが出来るかということの水素分子の構成を通じて検討する。

複雑な系のモデルを考える際には、より、配置という問題に考慮しなくてはならない。既にヘリウムの6次元の相空間ですら走査しきれていないのであるから、求めたい軌道に応じた配置を考案する必要がある。やはりここで最初の疑問— 原子中の電子はどのような運動をしていると考えるのが妥当だろうか— が再び、より鮮明に浮上して来るのである。

6.1.1 共有結合

分子軌道を考えるのであれば、まず共有結合を表現したいという興味がある。古典力学的な意味での結合とは、電子が原子核間の反発力を遮蔽して原子の乖離を防ぐものであると考えるのが自然な類推であると思われる。

このモデルでは原子核は固定されていないので、電子が存在しない場合は核同志の斥力によって乖離してしまう。電子の軌道が核間の間で互いの電荷を遮蔽する事に成功した場合にかぎり、分子として存在できる。ここで求めたいのは、ダイナミカルなプロセスとしての結合というものである。遮蔽が出来る軌道というものは、少なくとも十分な時間原子核の間に滞在する必要がある。トポロジカルに同じ軌道でも、微妙な差異により分子が乖離してしまう事があるのは十分考えられる。また、核の運動との関係が見える事が期待される。

ここでは、まず簡単な系から共有結合を構成しようと試みる。とは言え単純な分子の、3次元中の H_2 分子 (4 体問題) でも 7 自由度 14 次元の力学系であるから、詳細を調べ尽くす事はしていない。結合に関係あると思える領域のみ計算した。

6.2 H_2^+

Strand と Reinhardt[38] により、原子核 2 個を固定した、ポテンシャル中の 1 体問題として H_2^+ を扱われた例がある。この場合、保存量が足りているので系は可積分になり、EBK の方法による半古典論が適用されている。彼らの研究で得られた結果で、古典論的に重要な事は軌道の分類がなされている事である。平面上の軌道は次の 3 種類に分類される

- クラス P1: 電子が 2 つの核の外側を周回する (図 6.1a)
- クラス P2: 電子は核の間に入り込んで 8 の字を描く (図 6.1b)
- クラス P3: 電子は一方の核のみ周回する (図 6.1c)

無次元化した運動量 $\tilde{E}$ と、Erickson と Hill の保存量 Ω とエネルギーの差¹ $\tilde{\gamma}$ を用いた相図を図 6.1d に示す。例えば電子の持つエネルギーで比較すると $P1 > P2 > P3$ である。

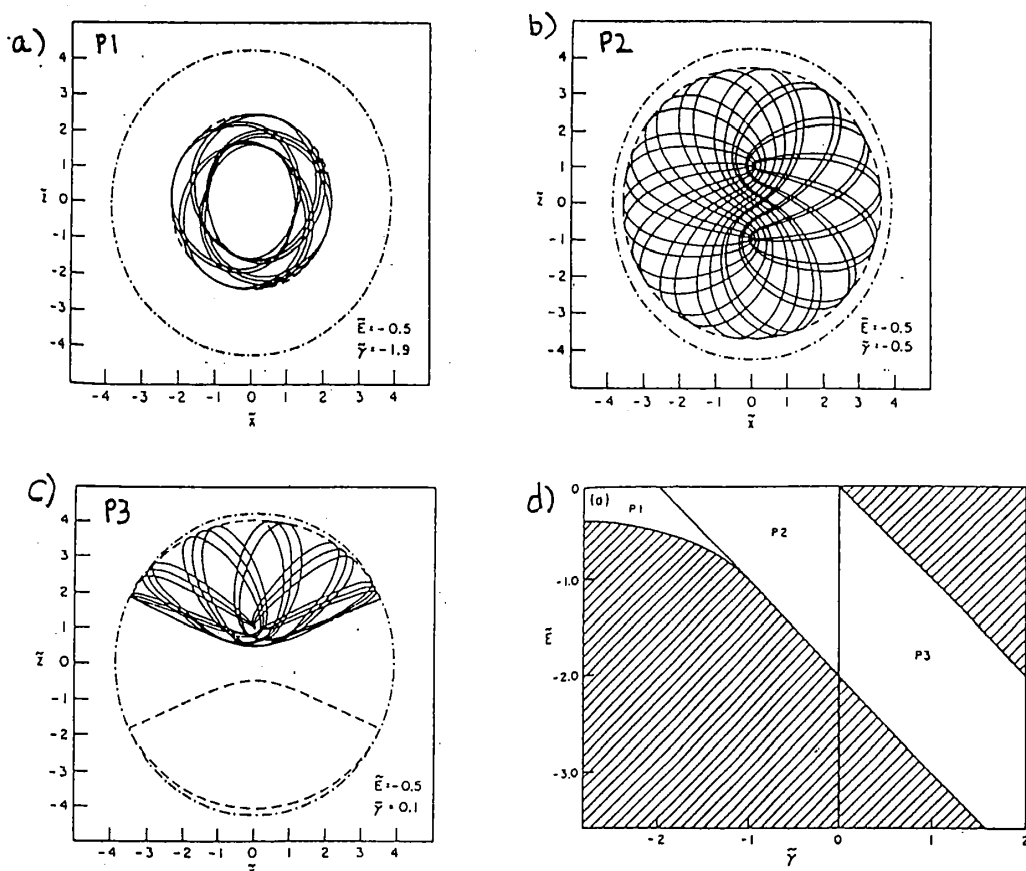


図 6.1: クラス P1~P3 の軌道と相図 ([38] より引用)。相図は縦軸にエネルギー $\tilde{E}$ 、横軸に保存量 $\tilde{\gamma}$

¹電子 A,B に関して $\Omega = L_A + L_B + 2mr_0Ze^2(\cos\theta_A - \cos\theta_B)$ ただし L は角運動量、ともに半径 r_0 から出発するとする

ただし、この例では原子核を固定しているので断熱近似における電子準位は求められるが結合は表現されていない。

6.2.1 平面上の H_2^+

では、原子核に有限の質量を与えて運動できるようにするとどうなるか。例えば、クラス P1 の軌道を原子核を動けるようにして軌道を計算すると乖離してしまう。つまり、原子間の結合はそれほど自明なものではない。一般の初期条件においては遮蔽がうまく出来るような軌道にはなっていないのである。

乖離する時の様子を図 6.2~6.4 に示す。原子核が運動するために電子のエネルギーが少なくなり、P1~P3 の形の軌道を変遷する様子が見てとれる。

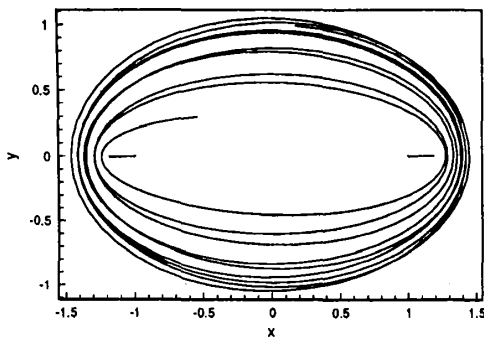


図 6.2: 電子を粒子 1 として、初期条件は $(x_0, y_0, x_1, y_1, x_2, y_2) = (1, 0, 0, 1, -1, 0)$ 、 $\dot{y}_1 = 1.2$ 。クラス P1 の軌道。時刻 40 まで

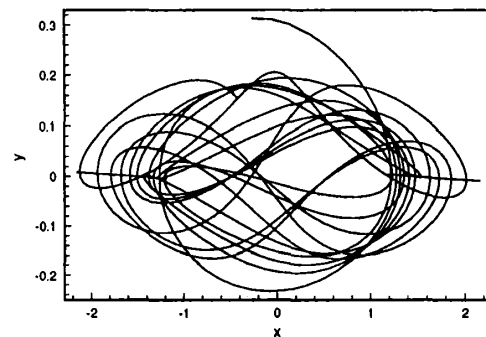


図 6.3: 原子核がある程度離れるとクラス P2 の軌道になる。時刻 40 から 105 まで

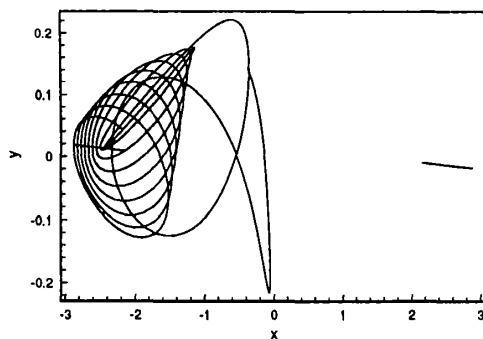


図 6.4: 分子が乖離して、クラス P3 の軌道となり水素原子と陽子に分れる。時刻 105 から 150 まで

2次元で電子が核の間に長く滞在するようにするのは、クラス P1、P3 の軌道では難しい。クラス P2 の軌道の中で詳しい探索を行えば、トーラスが発見できる可能性がある。

平面上の H_2 のパラメータ探索をしている時に発見したのが、図 6.5 である。

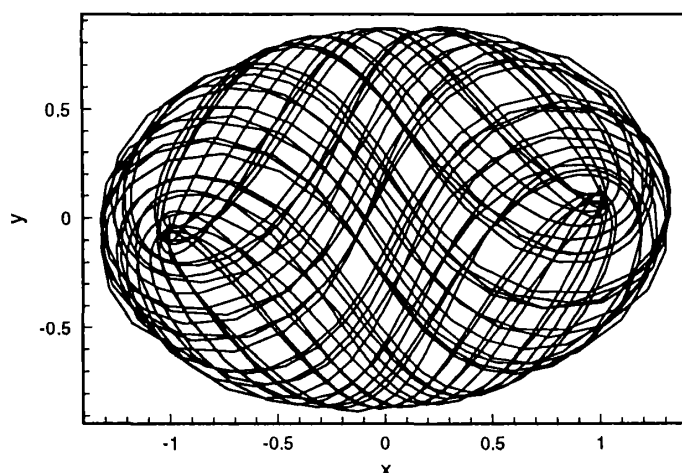


図 6.5: H_2^+ のトーラス軌道。初期条件 $(x_0, x_1, y_1, x_2, \dot{y}_1) = (-1.0, 1.1, 0.1, 1.0, 3.5)$ 、時刻 140 までの軌道

この軌道のリアプノフ数が $1/t$ 程度で 0 に漸近することから、トーラスであることが確認された。核の運動は、必ずしも乖離を導くものではなく、このように安定な状態もつくり得るのである。次に、核の運動を調べることにする。図 6.5 のデータから、核の振動運動の部分を取り出したものを図 6.6 に示した。全角運動量が 0 でないために、2 つの核も質量中心のまわりを回転する。原子核 (粒子 0) の x 座標から、その影響をスプラインで差し引いたものである。そのため振幅は正しい値を評価できないが、周期に関しては、質量中心座表系で評価したものと本質的に変わることはない。図を見ると、振幅の小さい振動が電子の運動による影響でそれよりもかなり長い周期をもって多重周期的に振動していることが判る。電子の周期は 5.9 であるのに対し、核の最初の 1 振動の周期は約 280 である。その比は 47.4 であるから、質量比の平方根の 44.7 に近い。電子と原子核にそれぞれ同じ位のエネルギーが分配されていることが確認された。その後の振動数の変化に関しては、電子の周期と結合した非自明なモードが見えていいると考えられる。リアプノフ数はこれより長い計算時間で確認している。けっして軌道が乱れている訳ではない。

空間を 3 次元にしても、これと同様なトーラス軌道が存在することが確認された。軌道を図 6.7 に示す。これも 2 次元のトーラスと同様に、 H_2 から電子が 1 個飛び出したあとに残った電子がとる軌道から発見された。

これは図 6.5 の軌道において z 軸方向に速度を与えたものとみてよい。原子核を結ぶ線分に関して回転対称性があるから、平面のトーラスが発見されてしまえばその存在はほとんど自明なものである。平面の軌道からの類推とは異なった形のトーラスが存在する可能性は否定しないが、少なくとも核を大きく運動させないという条件のもとでは無さそうである。前述の Strand と Reinhardt[38] でも 3 次元の運動を調べているが、平面の運動を分子の軸で回転させたものの以外のクラスは報告されていない。

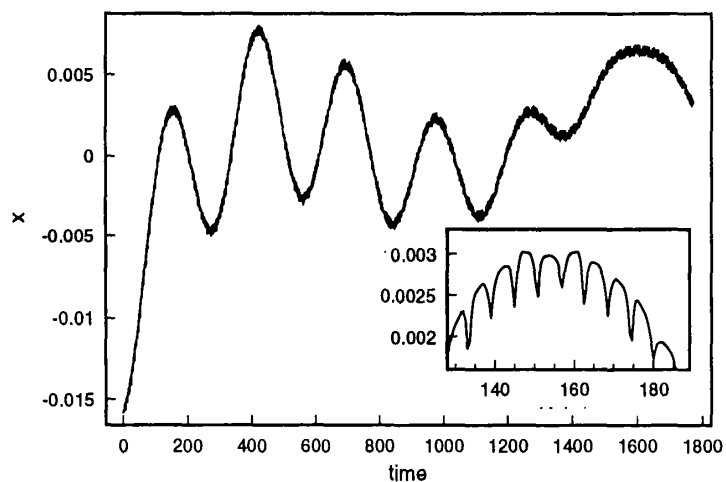


図 6.6: H_2^+ のトーラス軌道の核 x_0 の時系列。全体の回転運動を手動で差し引いたもの。サブグラフは拡大図

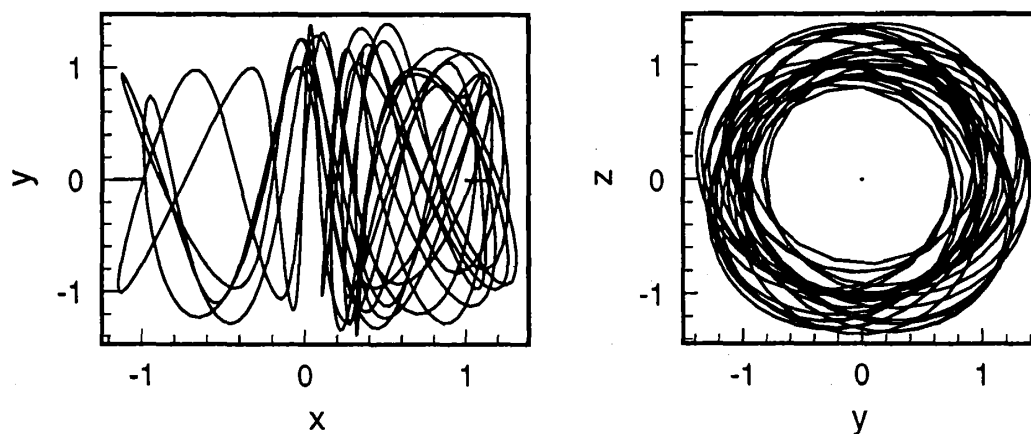


図 6.7: 3次元にした H_2^+ のトーラス軌道

6.3 H_2

ここでは、 H_2^+ で得られたデータを元に H_2 の 3 次元空間中の運動を考える。これ以降は、3 次元の運動を中心に考えてゆくことにしたい。実空間の次元を上げることは自由度を増やすことになるから、相空間の探索はより困難になる。しかし、複数の結合のある分子を考える場合などには 2 次元では限界があると考えられる。

例えば、分子を設計する際に結合の組み立てを容易にしたいとする。求める分子を構成するのに、すでに作られている各部分の結合をつなげて構成することができると非常に都合が良い。しかし 2 次元上の分子では、前節で求めた軌道を使うのであれば電子は結合している核の外側を回るから、結合を複数持つ原子において電子が衝突してしまう。無論、衝突しても結合が壊れないような軌道を探索することも可能かも知れないが、その手間は膨大である。

電子が主に原子の間にあるようなトーラス軌道は、3 次元に多く見つかる期待される。 H_2 では、後述するように「対称面上」の運動をまず調べるがそれはこのような理由にもよっている。

6.3.1 配置

ヘリウムとの整合性をとるために、粒子 1 と 2 を電子とする。原子核は粒子 0 と 3 である。2 つの核の初期座標を固定しても一般性を失わないので、次の通り定めた。

$$\text{粒子 0: } (x_0, y_0, z_0) = (1.0, 0.0, 0.0) \quad (6.1)$$

$$\text{粒子 1: } (x_1, y_1, z_1) = (-1.0, 0.0, 0.0) \quad (6.2)$$

2 つの原子核を結ぶ線分 (分子の軸) の中点を含み、その線分に垂直な面内では双方の核からの影響が対称になる。そのために、面に垂直な方向へのクーロン力は打ち消し合うのでその面に留まった運動をすることが可能になる。この平面を、ここでは対称面と呼ぶことにする。原子核の位置の初期値は $x = \pm 1$ であるから、対称面は $x = 0$ 、つまり yz 平面となる。

6.3.2 対称面内での運動

まず、原子核間を結ぶ軸上の対称面上の運動を考える事にする。ヘリウムとの相違点をみてる事にする。ポテンシャルの形が多少違うが、対称面内においては中心力であるから、この中で電子を 2 個運動させた場合はヘリウムと同様な軌道が現われる筈である。ただし、原点付近ではポテンシャルの形が異なるから braiding トーラスのような、微妙な位相関係を作ることが必要なものは存在しないことも考えられる。

まず、 $(y_1, z_1, \dot{y}_1, \dot{z}_1) = (1.0, 0.0, 0.0, 1.0)$ 、 $(y_2, z_2, \dot{y}_2, \dot{z}_2) = (-1.0, 0.0, 0.0, -1.0)$ とした軌道を図 6.8 に示した。初期条件で電子の位置を原点に対して対称にとっているために、自由度の減ったトーラスになっている。これは、ヘリウムにおける Bohr の (楕) 円軌道に対応するものであるが、トーラスになっているのは対称性の数よりも自由度の方が多いためである。核の振動と、電子の回転の 2 自由度系になっている。

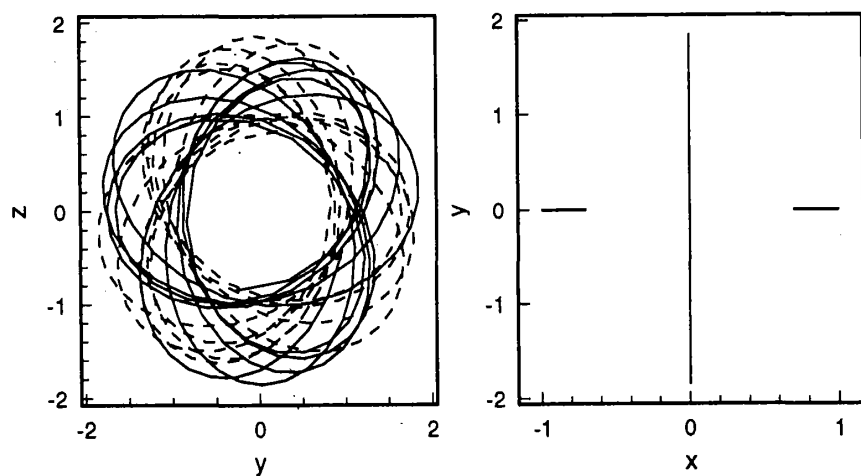


図 6.8: 対称面内での (対称性から自由度の減った) トーラス軌道

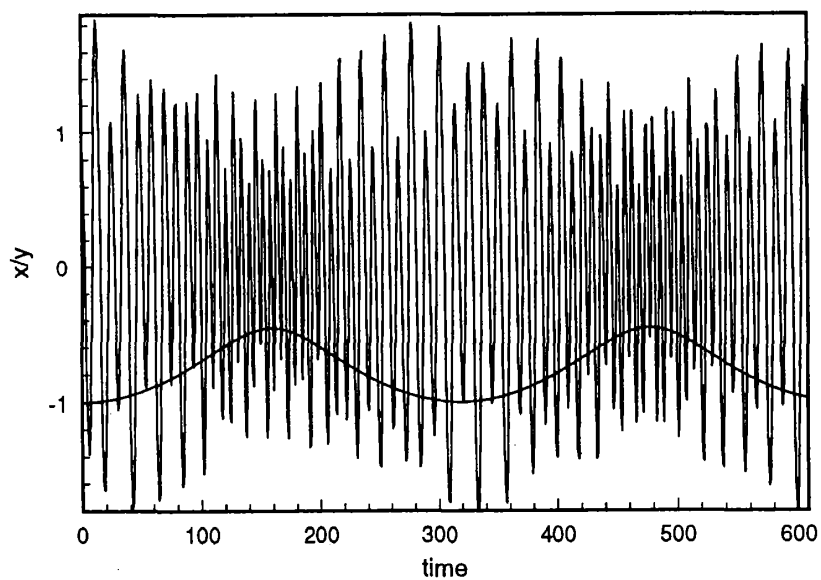


図 6.9: 対称面内でのトーラス軌道の時系列。電子と核の相互作用が見える

時系列を図 6.9 に示す。核の振動周期は約 320 であるが、電子の周期は振幅によって変わり、6 ~ 12 程度である。

対称面内の運動でも、ポテンシャルの形状が違ってもあってヘリウムとは軌道の安定性が異なることがわかった。分子の軸から離れれば、核は一体という近似が成立しやすくなるので同様な状態になると考えられる。しかし、それは核間の間隔よりも遠くに電子が存在していることになるので、それを分子といて良いのかは疑問である。とりあえず、古典力学的な興味のみで探索するとするならば、double ring トーラスの存在はほぼ自明である。

ただ、この計算を通じて、新たな問題が生じることがわかった。それは、数値誤差による対称性の破壊である。電子の軌道が対称面を離れてしまう現象が現われたのである。平面上の運動では粒子はその面を離れることができないが、3 次元空間では平面に垂直な方向に関して一般に安定ではない。2 次元上のトーラスとはいっても、対称性を崩す(この場合は平面に垂直)方向への安定性はないことが普通である。

とくに、対称面内の運動では 2 つの核の位置が(分子の軸方向で)対称から僅かにずれただけでも、必ず電子を対称面から引き離す方向に動かす。一度対称性が失われると系のカオス的な性質が現われて、イオン化してしまう。カオスは誤差を指数的に増大させるから、変数の最小の位の桁の数字がずれただけでも起こり得るのである。避けるためには対称性を常に満たすような条件を加える他はない。例えば、ヘリウムの double ring トーラスに対応する軌道を計算してみる。初期条件 $(y_1, z_1, y_2, z_2) = (4.0, 0.43, -1.0, -1.0)$ から計算したものが図 6.10 である。以上のことから、計算で求まる範囲の中で探索を続けるには、3 次元的なトーラスを発見する方がよいことがわかる。

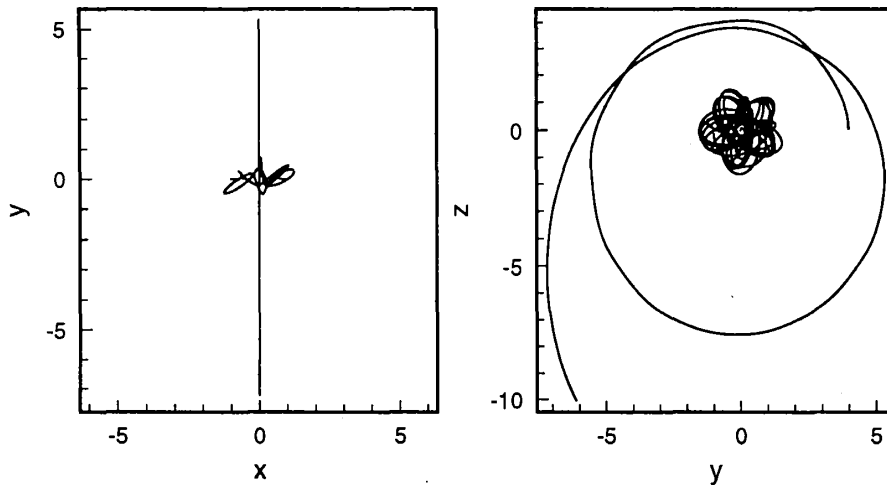


図 6.10: 対称面内の軌道は計算誤差で飛び出しやすい。初期条件 $(y_1, z_1, y_2, z_2) = (4.0, 0.43, -1.0, -1.0)$ で時刻 150 まで描画。内側の電子 2 が飛び出していることが判る

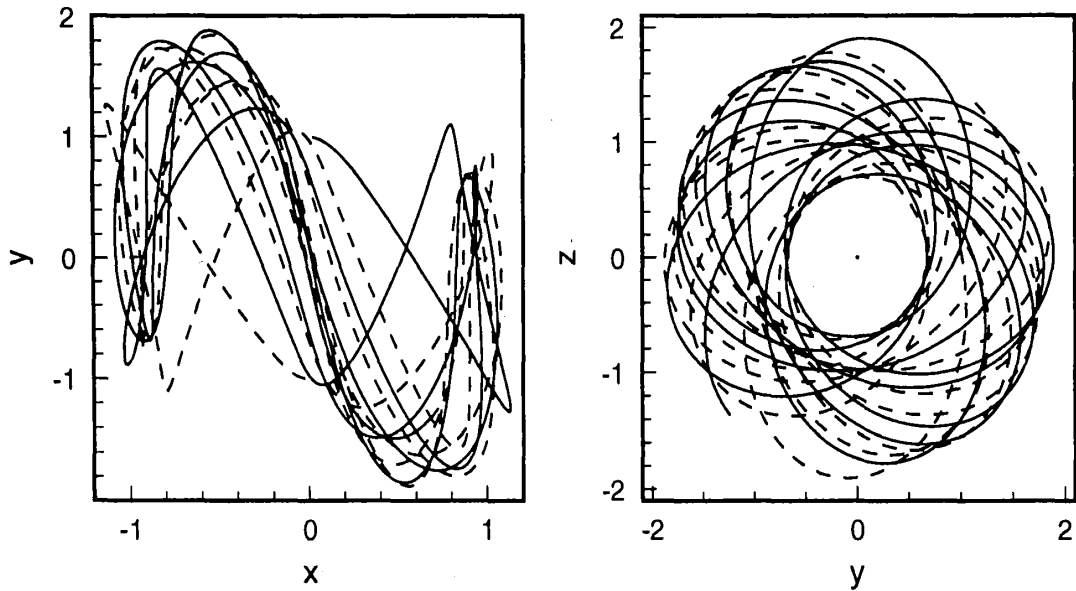


図 6.11: 3 次元空間中の H_2^+ のトーラス。 H_2^+ のトーラス軌道に 2 つの電子入れている。初期条件は $(y_1, \dot{x}_1, \dot{z}_1, y_2, \dot{x}_2, \dot{z}_2) = (1.0, 0.2, 1.0, -1.0, -0.2, -1.0)$

また、古典力学的な興味の問題を付け加えておくことにする。 H_2 の対称面内の運動では braiding トーラスの別のトポロジーを持つものが探しやすいのではないかと期待される。 braiding トーラスは直交座標系でみると「外回り」と「内回り」の 2 種類の半径をもっているが、内回りの半径を変えることを考える。 H_2 では核間の間隔を固定しているから電子の周回半径のスケール性はないので、半径の比は一定でも内回りと外回りの周回周期の比を変化させることができる（ヘリウムの場合はスケール性があるので、それは固定されている）。このことから、半径の比（相互作用の強さ）と周期の比（位相関係）を選択することができるということがわかる。

このトーラスの探索をするのであれば、ヘリウムの配置 1 と比較して電子 2 の座標も動かさなくてはならなくなるので、電子 2 の速度を固定しても 3 次元の空間を走査することになる。

6.3.3 3 次元空間に広がった軌道

まず、3 次元の H_2^+ で発見されたトーラスを基準にして考えることにする。ほとんど自明なことではあるが、最初に H_2^+ でトーラスの軌道に 2 つの電子を対称に入れたものが図 6.11 である。ただし、これも前の最後に述べたのと同じ理由によって長時間の計算はできない。

また double ring トーラスからの類推より、 H_2^+ のトーラスの外側にもう 1 個電子を周回

させる試みを行った。しかし、少なくとも $y_1/y_2 \leq 4$ 程度まででは安定な軌道は得られていない。配置は、3次元の H_2^+ トーラスで内側の電子を核からの半径1程度で周回させている時に外側の電子を核からの距離2.0～4.0程度としたもので、おもに z (分子の軸には垂直)方向の速度で走査た。多少 x, y 方向の速度も変えたが、2～3周程度周回したところでイオン化するか H_2 2つに乖離してしまう。

まだ相空間の探索は中途であるが、前節でも述べたように内側の電子を、核からより離して周回させればトーラスが発見しやすくなると考えられる。しかし、原子核の間隔よりも遥か大きい電子雲しか発見できないということは、分子の高励起状態にしか対応し得ないということである。

また、double ring の様なほぼ自明に安定と思われるようなトーラスでも探索が難しいのは、核を中心とした運動ではないからであると思われる。分子の軸上では軸に平行な方向にしか力は働かない。また、その近傍でも核に近いのでなければスイングバイしても速度を稼ぐことができない。さらに、核の振動モードとのエネルギーの授受もある。摂動を受けている様な状況になる。それらの理由によって、存在領域がかなり狭くなっていると考えられる。

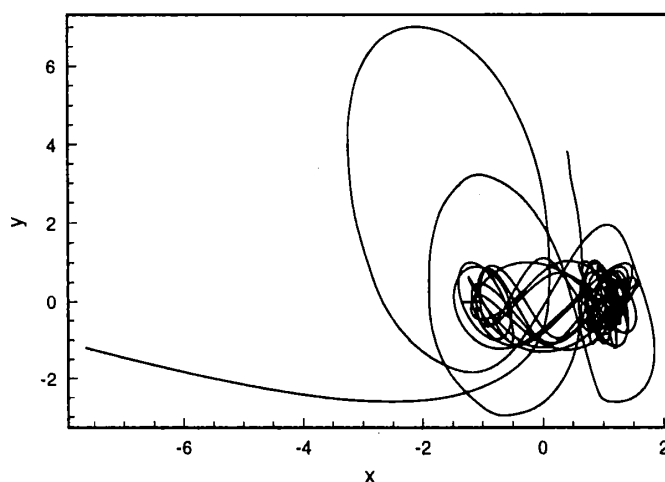


図 6.12: 初期条件 $(x_1, y_1, \dot{x}_1, \dot{z}_1) = (0.4, 3.8, 0.02, 0.35)$ 、 $(x_2, y_2, \dot{x}_2, \dot{z}_2) = (0.0, -1.0, -0.2, -1.0)$ の軌道。時刻 150 まで描画。内側の電子は右側の核に捕獲されて乖離が起きている

これまでのトーラスとは異なる形のトーラスを探索しようと、幾つかの配置で計算を行ったが、発見はできなかった。イオン化する事がやはり非常に多い。また、計算打ち切り時間まで到達した場合でも乖離している場合が多い。分子であるのは非常に稀な場合であろうと予測される。

分子との対応を考えるのであれば、あまり大きな電子雲—ここでは素朴に、電子の存在領域が電子雲に対応すると考えている—の分子が求められたところで、応用範囲は狭いものと思われる。大きな分子を組み上げることが困難になると考えられるからである。

今後の探索の方針としては、2通り考えられる。一つは、ヘリウムで求められるものと類

似したトーラスをより核から離れた領域で探索することである。3次元的に広がったものの存在はそれほど自明なことではない。もう一つは、より内側で広範な探索を行うというものである。例えば、 H_2^+ のトーラスの内側に電子をもう一つ置くような配置を考えている。片方の電子が核の内側にトラップされているような軌道が発見されれば、複数の結合による干渉の影響が少なくなるので、結合の組み上げというプロセスへの可能性が開けると考えられる。

6.4 化学反応へ

粒子による動的な結合という描像が、ポテンシャルで規定されるような固定された結合との決定的な差異は、結合の組替えの起こるプロセスにおいて現われると考えられる。例えば、化学反応である。

化学反応というものを素朴に古典力学の世界に置き換えるとしたら、非常に遠くから(電子の運動に対しては)ゆっくりと近付いて来る別の原子との相互作用であると思われる。もし化学反応のようなプロセスが起きるとしたら、まず、そのプロセスはエルゴード的か否かという問がなされる筈である。RRKM[39]などの反応理論では、反応プロセスはエルゴード的であるという仮定をしているからである。しかし古典系では、粒子数が多いといえ小数である事と、相空間にはトーラスなどの構造がまだ残っている事からエルゴード性は成立しないと予測される。そのために、反応プロセスが古典力学的に記述できるとするならば、エルゴード的でない可能性がある。もし、この性質が量子系に反映されているとするならば、RRKMなどの反応理論の前提を崩すことになるので、それらの見直しのきっかけとなるかも知れない。

反応プロセスを構築するには、原子核の運動をも評価しなくてはならない。そのために探索する空間の次元が更に増えるので、まだ手を付けていないが、今後の課題もしくは展望として問題を提起しておくことにする。

第 7 章

検討

7.1 アナロジーの破綻

2 章でも触れたように、モデルを構成する時やその意味を考える時には常に付きまとう問題がある。モデルとは、詰まるところ類推である。「原子中の電子はどのような運動をしていると考えるのが妥当だろうか」という疑問は、その類推の基盤をどこに求めたら良いのかが分からないまま構築を続けているということに端を発している。

しかし、その基盤というのは知りたい事。つまり非可積分系における量子古典対応そのものであるが故に問題は深刻なのである。全てが研究され尽くした時に結果が自己無撞着であればいいのであるが、そのような予定調和を当てにして研究するのは望ましい事ではない様に思える。その考察を通じて基盤を作り出す態度でいるべきである。

原子・分子の古典モデルを作る際の基盤は、

- ハミルトン系における諸現象—トーラス、カオスなど
- 半古典論—EBK、トレース公式などの量子化のための理論
- 量子論および実験からの知見

である。それらがそれぞれ独立の分野に分かれている事からも察しがつくが、全てに跨って橋渡しをする理論なり概念なりというものは存在しない。個々の現象間には半古典論で橋渡しが出来ているのであるが、それらには統合性がないのである。理論的に扱いやすい現象だけしか含んでいない系というものは稀であるから、依然量子とカオスの間の incompatibility は深いのである。現在までの段階では、「叩けば埃が出る」状態であると云わざるを得ない。叩けるだけ叩いて埃を出し尽くし、それらをまとめあげてはじめて self-consistent な理論というものが出来上がるのである。

量子系では原子や分子は定常なものとして扱うが、古典モデルでは定常な状態の方が少ない。イオン化のような非定常な条件の方が測度としては大きいのである。例えば、トレース公式の面から言えば測度が 0 の周期軌道さえ全て求まってしまう相空間内の他の点では何が起こっても建前としては構わないことになっている。事実、単純化した配置のヘリウム原子のモデルでは、イオン化が起こる状況下でもトレース公式の適用がなされている [29]。

量子古典対応を信ずるかぎり、「イオン化」という状態がどこかに反映されていると思われるが、そのような可能性を考慮しなくても良いものなのだろうか。

半古典論の幾つかの手法は、それぞれの間に統合性がない。しかしながらそれぞれが適用できる範囲においては、量子力学とよく一致するのである。それはまだ半古典論は未完成の分野であって幾つかの手法の対立があらわになる問題に衝突していないからだけなのだろうか。それとも本質的に量子論と古典論の世界は別物であって、対応など無くて、見たいものの違いによって対応すると思えるものが変わってしまうということなのか。

その問の答えが後者であるという保証は無い。それぞれの分野を突き詰めれば全体が分って、別々の方法が一つに統合されるという保証もない。統合ということを考えずに進んでゆくことは、現実からの逃避のようにも思える。物理学は伝統的には還元の科学であったが、その弊害が現われているように思える。それぞれを深く追求する事は決して誤りではないのであるが、類推の綻びを通じて、それらを理解しようとする事で新たな局面が開けるのではないかと考える。

この研究で原子の自発的イオン化以外に扱いが問題になった事は、分子における核の振動の問題である。電子と核子の質量比は 1700 倍以上あるために分子の準位構造にはそれほど影響が無いものとされている(断熱近似)が、実は結合を構成する際に重要な役割を担っている事が明らかにされた。原子核を固定しておく、許されない軌道の形が表現されてしまうのである。古典力学的な手法で結合を表現しようとすると、断熱近似的な描像は破綻するのである。

例えば原子を直接操作することが可能になったとき、我々の目の前に現われて来るものは一体なんであると考えるか。測定機の出力をどう解釈すればよいのか。多くの場合はナイーヴな描像が作られるが、それらの正しさを評価する方法はあるだろうか。このように、橋を構築する作業を続けていると求めたいものは何か、それを定義することが難しいという事に気付くのである。

すでに STM(トンネル型走査電子顕微鏡) を使って「原子 1 個」を掴んだり移動させる技術や、「電子 1 個」で状態を記憶させるメモリーも実験段階では成功している。STM でみると、確かに原子は丸かった。存在を確かめることは出来た。我々の想像力より、現実の方が常に先を越しているようである。従来の描像が破綻した後に、新たな描像をどうやって作るのか。その問題はあらゆる分野に共通していると思われる。その方法論をいかにして構築すべきなのだろうか。

7.2 他の原子への応用

本研究で最も詳しく調べられたモデルはヘリウムであるが、例えばこの結果を他の原子に応用することは可能だろうか。同じ粒子の配置をとる水素イオン H^- や価電子のみ考えたベリリウムなどにも、同じようなトーラスがあると考えて良いのだろうか。原子系の場合は、原子核を固定しても本質的な違いは、少なくともトーラスの存在に関しては無い。ということとは、閉殻電子も原子核に含めてしまえば、価電子 2 個の原子には応用可能である。

7.2.1 H^-

次に原子核の電荷による影響を考える。 H^- では、原子核の電荷+1で電子を2個引き留めていなくてはならない。原子がイオン化される時の原因の一つが電荷の遮蔽であるから、原子核の電荷が少なくなった分だけ遮蔽の効果は大きくなると考えてよい。とすると、非常に微妙な位相関係をもって安定性を保っている braiding トーラスなどは安定でなくなると考えられる。実際にパラメーター探索を試みたが、発見できなかった。存在しないか、非常に小さな測度しか持っていないと考えられる。また、Richter らの研究によると [40]、Langmuir の周期軌道 (図 2.1内の figIII 参照) は原子核の電荷 Z が 2 のときにのみ安定になるという¹。そして、double ring も遮蔽によりかなり飛び出しやすくなる。 H^- で配置 1 で実験してみたところ、

- 通過によって遮蔽が起きる時に、外側の電子は正のエネルギーで飛び出しを完了してしまいう。遮蔽が終っても戻らない
- x_1 を大きくすると、内側の電子による遮蔽の影響がより強くなる。小さい速度でも周回できずに飛び出してしまいう

ので、容易には発見できなかった。また、ある軌道半径を維持するには十分な角運動量が必要であるが、通過が起きる場合は角運動量が大きいと遮蔽中に飛び出しが完了してしまうために不安定であるという説明もできる。この場合、可能性がありそうなのは逆回転の場合である。逆回転の場合であれば通過が起きて遮蔽される時間も短く、角運動量の向きが違うためにそれぞれが軌道を維持するのに十分なだけの角運動量を持つ事が出来る。短い時間ではあるが、そのような形を維持している軌道が発見されたので図 7.1 に挙げておく。無論、ここでの議論は別の形のトーラスの存在を否定するものではない。しかし、ということは、ほとんどのトーラスの探索をやり直さなくてはならないということである。

7.2.2 pHe^+ : 異常長寿命反陽子

さらに、異常長寿命反陽子のモデルについて考察する。その現象が発見された当初 [9] から、電子が基底状態にいるならば反陽子は 38 (反陽子と電子の質量比の平方) 程度の主量子数を持っていると予測されていたが、ごく最近の実験 [41] によりそれが確認された。また、Beck [42] らの研究では古典モデルでヘリウム原子に反陽子を打ち込んで、初期条件をランダムに選ぶというモンテカルロ法で研究した例がある [42]。ただし、この研究では相空間の構造を解剖するようなことはしていない。

モデルを構成するにあたり、 He^+ と反陽子が定常な軌道を作るという予想を立てた。実験では反陽子は原子核に吸収されて消滅するが、その原因は双極子放射にあると考えられるのでここではそれは考慮しない。また、トーラスが発見されれば島を形成していると考えられるので、核に衝突するような非定常な軌道でもその付近に滞在することがあると考えられる。

¹ただし、彼らの研究における安定性とは、全角運動量が 0 になる初期条件に限定されている。そのため、直交座標系においては Langmuir の周期軌道は不安定である

この系は3粒子からなる、ヘリウムや H_2^+ と異なる点は粒子の質量が全て異なるということである。その点以外は同じである。ただ、当然のことながら初期条件空間の探索の結果を流用することは出来ない。

このモデルに関しては予備的な計算実験しか行えなかったが、幾つかの点でヘリウムよりも困難であるということがわかった。困難を生んでいるのは、ヘリウムとの差である質量比に起因するものである。このモデルでは質量比の大きい反陽子と電子を同時に動かさなくてはならない。例えばエネルギーが同程度に分配されていると、速度の比は質量比の逆数の平方根であるから約45である。計算の時間は最も運動の速い粒子に合わせるために電子の運動の時間スケールで行う。しかし、この場合は常に45倍程度遅い粒子の運動も観察しなければならないためにより長い観察時間が必要となってしまう。つまり、質量比がダイナミクスにマルチタイムスケール性を生じさせているのである。ヘリウム、 H_2^+ や H_2 においては核の運動は電子の運動の付随的なものとして捉えることが出来たが、 pHe^+ ではそうは行かないのである。なお、軌道の1例を図7.2に示した。

この軌道は[43]でも触れられているが、ヘリウムの semicircular トーラスで外側の電子を反陽子と交換したものである。また、この軌道はトーラスの近傍の軌道で、時刻1300程度で飛び出しを起こしている。

時間反転まで考えると「無限遠からやって来た反陽子がしばらくトーラス的な軌道に留まって出てゆく」という軌道になるが、このことは非常に素朴な描像ながらトラップの可能性を示唆しているものと思われる。

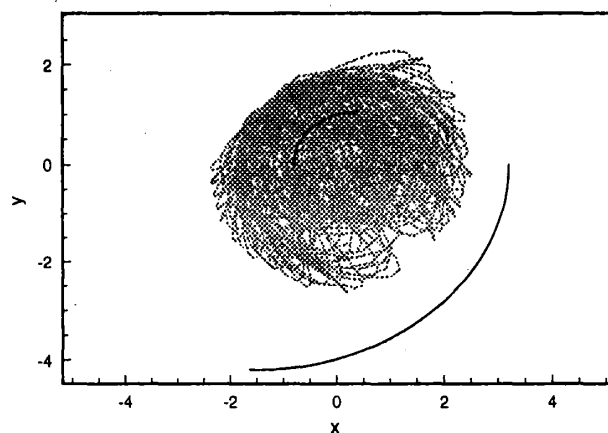
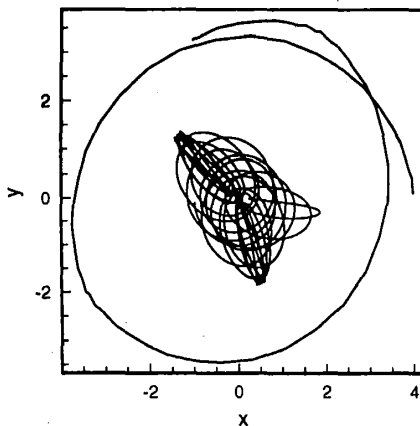


図 7.1: H^- における、トーラス 図 7.2: pHe^+ の軌道の1例。初期条件は近傍の軌道。初期条件は配置 1: $(x_1, \dot{y}_1, x_2, \dot{y}_2) = (2.0, 0.6, 4.0, -0.01)$ 。時刻1000までの軌道。核の運動も大きいことに注意
 $(x_1, \dot{y}_1) = (4.0, 0.045)$

7.3 新たなトーラスを探すには

トーラスを探索するのには、現在に至るまで単純なパラメータ走査によっている。走査した空間に存在していないトーラスや、存在域が走査の刻幅よりも小さいものは発見できな

い。平面ヘリウムですら 6 次元の相空間をもっているのに、全ての領域を細かく調べ尽くすのは不可能である。

ヘリウムの研究での最大の成果である braiding トーラスが発見されたのは、予期された事ではなかった。double ring トーラスの存在域を細かく調べようとしている時に、その副産物として発見されたのである。以降、もっと複雑に絡み合った軌道を探索しようとして様々な配置を試みたが、得られたものは全て領域が分離した形のトーラスだった。それなりの驚きはあったものの、形状にほとんど予測のつくものだった。braid になっているトーラスは微妙な位相関係を要求するので、別の braid のトーラスがあるとして、より複雑なものの存在域はかなり小さいと思われる。たとえそれらが存在するとしても、すでに単純な走査方法では発見できないのかも知れない。

トーラスの形状から探索する事は不可能だろうか。また、軌道が近傍のトーラスに落ち込むような緩和過程は存在しないだろうか。軌道を観察していると、軌道がしばらくトーラス的な形を描いてから飛び出すことがある。zone 構造の部分で調べたように、軌道のトポロジーとトーラスのトポロジーが類似しているだけの場合もあるが、トーラスの存在を暗示する事もあり得る。トーラスの島の中は楕円の安定性を持っているが、その内部でなくてもトーラスの島の外側にあると考えられるトーラスの残骸としての楕円の周期点の安定性によりしばらくその近傍に留まる事が出来ると考えられる。

しかし、安定性といっても保存系であるのでそれは過渡的な振舞に過ぎず、十分な時間の後にはイオン化してしまう。常に観察をしていないと「トーラスらしい」部分を見る事が出来ないで、自動的に走査するという手を使えず、おのずから探索範囲が限られてしまう。トーラスに「緩和」させる事は不可能だろうか。それが出来るならば、非常に広範な相空間を調べたのと同様な事になる。ここに、幾つかの方法を挙げることにする。

7.3.1 Over Launch 法

時間反転まで考えれば、原子・分子の古典モデルは散乱問題に似ている。トーラスや周期軌道は入射も放出も無い特殊な場合と考える。ここでの類推は、ヘリウムの場合は He^+ に電子を打ち込むというものである。ただし、実際はどちらの粒子が飛び出すかを前もって決定する事は出来ない。

そこで、その類推をもう一段進める事にする。例えば、 He に電子を打ち込んだりすることを考える。外からなにがしかの摂動を加える事を考えるのである。トーラスの島には、少なくとも中心部の周期軌道については楕円の安定性があるので、相空間を経巡る途中で遭遇した場合でも有限時間はその付近に滞在すると考える。入射した粒子との相互作用でエネルギーのやりとりが起こるが、これも zone 構造同様に初期条件に大なる依存性が大きい筈である。つまり、少ない初期条件で広い範囲を探索する事が可能になる。 H_2^+ のトーラスはこの方法によって発見されたものである。

しかし、いずれにせよトーラスの存在域は小さいので、求めたい形のトーラスが必ず発見されるというものではない。実際にヘリウムで、電子を 1 つ多くした He^- の系で多少の試行を行ったがいずれの場合も電子が 2 個イオン化してしまい、 He^+ が残るのみであった。basin 構造などを含めて検討しなおすことが必要かも知れない。

7.3.2 組紐の応用

Cristopher Moore[11]によれば、平面上の運動では求めたいトーラスのトポロジーから軌道を探す方法がある。彼は2次元中の粒子の運動を、時間を加えた3次元空間における結び目として捉えることにより、力学系の定性的理解の手段とすることが出来るということを示した。低次元の力学系では相空間を適当に分割して軌道を記述する記号力学を用いることが出来るが、複雑な相空間を持つ高次元の力学系では有効ではない。しかし、組紐群はトポロジカルな性質を用いる為に多体問題に関しても有効である。

系のポテンシャルは、

$$V = \sum_{ij} V_{ij}, \quad V_{ij} = A m_i m_j r_{ij}^{\alpha} \quad (7.1)$$

とし、引力型 ($A < 0$) の場合のみ考える。 α はパラメーターで、 $\alpha = -1$ のときに重力型の問題になる。時間を含めた3次元の軌道 $\mathbf{x}$ が、運動方程式を満たすように、擬時間 τ を用いて変形させ、緩和に導く。また、この手法で斥力を含むダイナミクスを扱う事も可能である。

$$\partial_{\tau} \mathbf{x} = \frac{d^2 \mathbf{x}}{dt^2} - \frac{F(\mathbf{x})}{m} \quad (7.2)$$

この緩和を用いて任意のトポロジーを持つ軌道を、それが存在するのであれば得ることが出来る。アクションが減少する為に、緩和のダイナミクスはカオスもリミットサイクルにもならない。 $\alpha < 2$ では粒子の飛び出しは起こらず、 $\alpha \leq -2$ では衝突は起こらない。ポテンシャルの次数 α で整理すると、以下の知見が得られた。

- 全粒子の内2つだけが充分接近した場合は、他の粒子の影響を無視して考えることが出来る。そのとき近日点と遠日点の角度差 $\Phi = \pi/(\alpha + 2)$ ($\alpha < 2$)、および $\pi/4$ ($\alpha \geq 2$) である。
- $\alpha = 2$ では可積分であから、harmonic に質量中心の周りを周回する。この時は一部のタイプの結び目しか現れない。回転数は $0, \pm 1$ に限られる。
- $\alpha = -2$ では、全てのタイプの結び目が現れる。 α を増加させて行くと、結び目を支えるのに必要な回転角をとれなくなるためである。
- 例外はあるものの、 L_{α} を各 α において存在する結び目の集合とすると $\alpha < \beta$ のとき $L_{\alpha} \subset L_{\beta}$ である。

ただし、緩和過程においては双曲的な安定性を持つ周期点を見つける事は出来ない。しかし、トーラスの島の中心にある周期軌道は楕円的なのでこれを求める事が出来るので、有効な方法と考えられる。しかし、3次元の運動はこの方法では扱えない。4次元 (+1次元は時間) では結び目は全てほどけてしまうからである。

TABLE I. The first few braids of 2 and 3 strands and the α for which they exist.

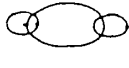
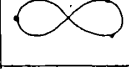
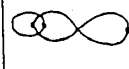
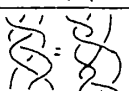
braid	b_i	orbit	existence
	b_1^2		exists for all α
	—		exists for all α
	$b_1^2 b_2^2$		$\alpha < -1.1 \pm 0.05$
	$b_1^2 b_2^{-2}$		$\alpha < -1.4 \pm 0.05$
	$(b_1 b_2)^3$		exists for all α
	$(b_1 b_2^{-1})^3$		$\alpha < 2$
	$(b_1^2 b_2)^2$		$\alpha < -1.0 \pm 0.05$
	$(b_1^2 b_2^{-1})^2$		$\alpha < -1.7 \pm 0.05$
	$b_1 b_2 b_1^{-1} b_2 b_1 b_2^{-1}$ $= b_1^2 b_2 b_1^{-2} b_2$		at least $\alpha \leq 2$

表 7.1: [11] における、求められた軌道とその存在する α の領域の一例 ([11] より引用)

7.3.3 どこまで探せばいいか

半古典量子化の章で計算した braiding トーラスが非常に大きい主量子数しか持ち得なかったのは、存在領域が小さいことに最大の原因がある。では、主量子数が低いトーラスのみを探そうとするならば、存在領域の大きいものだけを探せば良いということになるだろうか。主量子数を定めるスケールは3つの作用積分の比であるので、存在域が小さくても作用積分の大きさが同程度のトーラスがあることは否定しない。

しかし存在域の小さなトーラスは、例えば braiding トーラスのバリエーションを期待するのならば作用積分の比は大きいと予測される。さらに何桁か大きな主量子数の準位に対応するものにあたる。

ここで、作用積分の比の大きさと存在域と主量子数の関係の見積りを行う。まず作用積分の比の大きさであるが、この研究で扱った braiding トーラスと Noid らの研究 [31] の結果から、仮想的なトーラスの軌道に沿った作用積分の値 S_0 と最小の作用積分の値 S_1 を

$$S_0 = 10 \quad (7.3)$$

$$S_1 = 1 \times \delta^2 \quad (7.4)$$

とする。このトーラスは、相空間を δ の最大値 δ_{max} 程度の解像度で全域走査するならば、必ず発見される筈である。考え得る最小の主量子数は

$$\begin{aligned} n &= \frac{S_0}{S_1} \\ &= 0.1 \times \delta_{max}^{-2} \end{aligned} \quad (7.5)$$

である。 δ について解くと、

$$\delta_{max} = \sqrt{\frac{0.1}{n}} \quad (7.6)$$

であるから、 $n = 1$ に対応するトーラスを発見したければ 0.31、 $n = 100$ であれば 0.031 の解像度で走査すれば良いことになる。ただし、発見されたトーラスが本当にその程度の主量子数に対応するか否かはまずそのトーラスの作用-角変数関係を調べて、その座標系において全方向にそれだけの測度を持っているか確認しなくてはならない。トーラスの作用-角変数関係は非自明であるために、走査した座標系からだけでは判断できないからである。

7.3.4 島の内部

トーラスの島の中にも、別の形のトーラスが存在し得る。ハミルトン系の相空間の一般的な描像では、共鳴で崩壊したトーラスの残骸である楕円的周期点の周囲にトーラスが生じる。ただし、そのようなトーラスは一般的に測度が小さいので数値的に発見されるかどうかは保証されない。半古典量子化のために楕円的周期点の周囲を細かく走査した braiding トーラスでは、レゾナンスを起こしているトーラスは見えるが、それが別の形であるという確証はない。それを知るにはもっと長く計算して、充分薄くしたポアンカレ断面をみて評価する必要がある。もし、そういうトーラスであれば断面が一つではなく幾つかの閉曲線から成ることが見える筈である。

島の中部の構造に関しては、存在領域の内側でもイオン化する軌道が存在することから、むしろ双曲的周期点の作る不安定帯の存在であると思われる。ただし、量子化という操作では n のオーダーよりも小さい構造は見えなくなってしまう。相当大きなスケールで拡大しないかぎり影響はないと考えられる。

7.3.5 まとめ

最も単純な探索法は初期条件空間の全域走査である。この方法の利点はアルゴリズムが単純である事と、どのような系にも適用可能な事である。また、計算した部分に関しては原理的に見落としをしないので、新たな発見に当たる可能性もある。ただし、高次元の相空間を調べるのは難しい事と出力された膨大なデータの処理をどうするかという問題がある。但し、最大のボトルネックは計算機の処理速度である。計算機の速度の向上は18ヵ月で2倍であるという観測があるので、最初にヘリウムの計算を始めた3年前[44]に比較して4倍以上速くなっている事になる。ただし、それは最高速のマイクロチップの話であって、価格が安くなっている事を考えると、それ以上である。ちなみに、自分の経験からいって約10倍である。また、パラメータ探索は完全に並列なプロセスなので、現在実用化されつつある超並列計算機が利用可能になれば、計算機のプロセッサ数倍の速度向上は確実に期待できるのである。つまり、単純な探索しか方法がないのであれば、細かい全域探索の計算を「今」始める事は徒労になりかねないのである²。

しかし、事前の予備調査が十分でないと、単純な探索を全域に試みる事自体が徒労かどうかを判定できない。たとえ1000倍の速度をもってしても、高次元空間はあまりにも広大である。その時、探索領域を選択するのに必要な知識をどうやって得るかという問題があるのである。この研究においては、軌道を眺め尽くす事によりそれらを得たが、既に限界かも知れない。軌道から相空間の中を類推する事が、職人芸の領域になる日も近いのである。

7.4 何故カオスはイオン化するのか

乱れた軌道がイオン化してしまうのは見慣れてしまうと何でもないことだが、それは一体何故なのだろうか。相互作用が強いことから軌道の形が複雑になるのは自明なことに思えるが、カオス的な軌道が有界であるか否かということには直接関係付けられない。

3自由度以上の系の相空間ではアーノルド拡散が起こることと同じ理由によって、カオスの領域は全て連結されていると考えられている。カオス軌道がエルゴード的に相空間を遍歴するならば、他の任意のカオス軌道の近傍にゆくことが可能である。この研究で扱ったモデルはイオン化を起こすが、それを例えば相空間のどこかに、カオス領域につながっている「イオン化に導くチャンネル」に入るからだと考えるならば、いずれカオスは全てイオン化することになる。

しかしイオン化という現象は、その多くが時間10から30程度で起きている。観察した経験によるかぎり、複雑な軌道でも時刻200までカオス的な軌道を描くものはまれである。

²このことを、ヴォークト効果と呼ぶ。SFで、通常推力で何世代にもわたる恒星間航行を続けた宇宙船が目的地に辿りつくときそれより後に「超光速」駆動の宇宙船で地球を出発して、追い抜いて先に到着していた彼らの子孫の歓迎を受けるという話の作者名からきている

braiding トーラスが θ 方向に1周するのが10.3であるから、短い時間であると考えられる。勿論、zone の内部で非常に長いイオン化時刻になるものもあるが、それは1個の電子が非常に長周期の軌道を周回していることがほとんどであるので原子の近くでカオス的な軌道を描いている時間は短い。そして、それらは一般には非常に長いと考えられているアーノルド拡散のタイムスケールとは大きく異なるのである。最終的にイオン化が起こることの保証でしかないと考えられる。実際にイオン化の起こるプロセスはそれとは別であると思われる。

また、乱れた軌道が不安定であるのは、軌道が高周波成分を含んでいるからではないか[45]という質問を受けた事がある。

トーラスは自由度だけの周期しか持たないから高周波成分は持たないが、滑らかな軌道だけではない。逆方向の double ring トーラスや semicircular トーラスは反転が起こることと、核のすぐそばを通抜ける軌道があるために直交座標系でみると高周波成分を持っている。飛び出す軌道との違いは、それぞれに適した座標系では滑らかな軌道がみられるという事である。高周波成分を持っていると、それが他のモードを誘起してカオス的な軌道になるという言及は、確かに説得力があるが十分ではない。

いずれにせよ、トーラスの非自明な作用-角変数関係を発見する手段を持たねばならないのである。

7.5 系への操作

系を manipulate する方法は実験技術との類推をより確かに成立させるためだけでなく、古典力学的に相空間を解剖するためにも重要である。

必要な情報量をどうやって得る事が出来るだろうか。知識が体系化されていない時、役に立つ方法は何だろうか。帰納的に考えを進める事は不可能である。「徹底的に眺め尽くして分類する事で内部の因果を探る方法」だけでは既に限界に到達しつつある事は前節で述べた。それを補助する方法は、系に外からの操作を加えて、その応答を調べる事ではないかと考えている。つまりインタラクティブ性を加える事である。

観察を続けていて、何か予想が立てられる時がある。しかし、眺めているだけではそれを証明する事が出来ない。証明に適するような状況を作らねばならないが、それを探すにも走査して探索しなければならないという退行に陥ってしまう。その場で適当な方法で操作できる事が必要になるのである。

操作というのは、直接相空間内の座標を変化させる事以外に例えば次のような方法が考えられる。

- 電磁波 (振動電場) を加える
周期を変える事が出来る。モードの安定性を調べる事が出来る
- 摩擦 (制動放射) を任意に入/切する
適当な軌道に緩和させることができる
- ハミルトニアンを変化させる。ポテンシャルの次数を変化させる
組紐の方法の節で触れた通り、トーラスの安定性を変えられる。

- 粒子の生成、消滅
粒子を入射させて、エネルギーを変える

これは、実験室内の環境を計算機の中に構築するようなものである。思考実験を計算機で行えるようになる。観察から得られた仮定を、幾つもの関連する現象から検証し、次第に consistent な知見を構成するという作業は、人間の思考方法にとって自然なものである。そのような方法で系全体を把握、ある種の「因果関係」というものが理解できるようになることを期待したい。そうなれば、より大なシステムを扱えるようになる。とくに、結合を組み上げて分子を設計する時に有効であると考えられる。

対話的に操作を行うシステムを構築するのは、ソフトウェア工学的にも大仕事であるので、今後の計画としても着手するかどうかは未定である。

操作という事を通じて、他の原子や粒子との相互作用を考える事が出来る様になる筈である。反応程を構築する事が可能になるかも知れない。

第 8 章

結論

この研究では以下に述べるような結論が得られた。ヘリウム原子以外のモデルについては、まだ相空間の探索が不十分であるためにまだ予想を含んだものになっている。

古典力学的側面

この研究を通じて、大自由度のハミルトン系の複雑な相空間の構造の一端が明らかにされたと考える。

まず、ヘリウムのモデルを通じて得られた知見は以下の通りである。

1. カオス的な軌道はイオン化する
調べたかぎり、全エネルギーが負であっても、周期軌道とトーラス以外の軌道は全て 1 個の電子が飛び出しを起こす。
2. 非自明なトーラスの発見
braiding トーラスは、摂動論的な描像からは導かれないものである。

3. zone 構造に代表される自己相似的な構造の確認

イオン化する軌道を調べたところ、相空間が複雑な構造をなしていることが確認された。その構造は、飛び出しを起こすまでの周回数によって分類することが可能である。ただし、その構造を抽象化して記述するには至っていない。

また、分子のモデルへの拡張の第一歩として H_2^+ 、 H_2 のモデルを構成した。 H_2^+ に関しては 2 次元でも 3 次元でもトーラスを発見することができた。3 次元の H_2 分子に関しては、 H_2^+ のトーラスをもとに探索を行った。

今後はより大自由度の系を扱うことが予想されるが、それにはヘリウムなどで相空間の一般的な性質を把握しておくことが重要である。複数の結合を含む分子では、幾つかの結合で「組み立てる」ような扱いができなければ構成することが不可能と思われる。今のうちに、現象を翻訳する質的理解の構築を進める必要があるのである。

例えば、zone 構造を形成するトランジェントなカオスとトーラスの形状を統一的に理解することができれば、これらの系の相空間の構造の理解は非常に進展すると考えられる。zone のなかにトーラスが埋め込まれているので、関連付けて軌道の形のトポロジカルな classification は可能であると考えられる。トーラスの周辺にもやはり (短時間) 同相な軌道になるものがあるからで、トーラスの領域も一種の zone という見方もできる。

ただし、実際に起きているのは動的なプロセスである。何度か試みて失敗してはいるが、粒子が「飛び出し」を起こすに至る「引金」となる状態を探る試みも続けてゆく必要があると思われる。

半古典論的側面

braiding トーラスの EBK 量子化を行ったが、主量子数が 5×10^4 以上という極端に大きなものになった。主量子数が大きくなる原因は、3 つの作用積分の大きさの比が大きいことであるが、それはトーラスの存在領域が小さいことによるものである。トーラスが複雑な形状をしているものほど内部での微妙な位相関係に依存しているために存在域は一般的に小さいものと考えられる。

しかし、古典力学的な興味では「複雑な」形状の状態を探したいと考えている。小さな存在域でも小さい主量子数まで対応できるためには、各作用積分が同じ位の値を持っていれば良い。しかし、その様な軌道を想像することは今の所困難である。

今後の課題

今後の課題としては、次の通りである。

- 相空間の構造の質的理解
- 統計性の問題
波動関数を評価する場合には必要である。
- 反応プロセスの構築
いずれは、化学反応の古典モデルを目指す予定である。

謝辞

まず指導教官である金子邦彦助教授と、この研究のアイデアを下さった川合敏雄慶應義塾大学教授に深く感謝します。

この研究は慶應義塾大学理工学部物理学科在学中に卒業研究としてはじめたもので、思えば3年間がこの問題とともに過ぎ去ったことになります。その間に、多くの方々に議論に参加して頂きました。特に、東京工業大学理学部の足立聡助手、名古屋大学理学部の小西哲郎助手には多くの助言を頂きました。

また、ヘリウムの量子力学を研究されている電気通信大学の松澤通生教授と渡辺信一助教授、および粒子線実験の小牧研一教授と山崎泰規助教授にはそれぞれセミナーに招いて頂き、良い経験になりました。

それから、最後に金子研究室のメンバーにも感謝の意を表します。

参考文献

- [1] Tomoyuki Yamamoto and Kunihiro Kaneko. Helium atom as a classical three-body problem. *Phys. Rev. Lett.*, 70:1928, 1993.
- [2] N. Bohr. *Phil. Mag.*, 26:492, 1913.
- [3] Irving Langmuir. The structure of the helium atom. *Physical Review*, 17:339, 1921.
- [4] J. H. van Vleck. The normal Helium Atom and its relation to the Quantum Theory. *Philosophical Magazine*, 44:842, 1922.
- [5] H. Poincaré. *Les Méthodes Nouvelles de la Mécanique Céleste Tome*. Gauthier-Villars, 1892,1899.
- [6] Albert Einstein. Zum quantensatz von Sommerfeld und Epstein. *Verh. Dtsch. Phys. Ges.*, 19(82), 1917.
- [7] M.C.Gutzwiller. . *J. Math. Phys.*, 8:1979, 1967.
- [8] M. V. Berry. The bakerian lecture, 1987. *Proc. R. Soc. Lond A.*, 413:183, 1987.
- [9] M. Iwasaki et al. Discovery of antiproton trapping by long-lived metastable states in liquid helium. *Phs. Rev. Lett.*, 67(10):1246-1249, 1991.

- [10] V. I. Arnold and A. Avez. *Ergodic Problems of Classical Mechanics*. W A Benjamin, 1968.
- [11] Cristopher Moore. Braids in classical dynamics. *Phys. Rev. Lett.*, 70(24):3675, 1993.
- [12] S. Adachi, M. Toda, and K. Ikeda. Quantam-classical correspondence in many-dimansional quantum chaos. *Phys. Rev. Lett.*, 61:659, 1988.
- [13] M. L. Mehta. *Random Matrices*. Academic N. Y., 1967.
- [14] M. Hénon and C. Heiles. *Astron. J.*, 69:73, 1964.
- [15] A. N. Kolmogolov. *Dokl. Akad. Nauk. SSSR*, 98:537, 1954. also Proc. Int. Congr. Math. 1954: 315 , reprinted by Abraham and Marsden(1978).
- [16] V. I. Arnold. *Russian Math Surveys*, 18:9, 1963.
- [17] J. Moser. *Nacher. Akad. Wiss. Göttingen*, 1, 1962.
- [18] Heintz George Schuster. *Deterministic Chaos*. VCH, 1984.
- [19] G. D. Birkoff. On the periodic motions of dynamical systems. *Acta Mathematica*, 50:359, 1927.
- [20] J. Moser. *Stable and Random Motions in Dynamical Systems*. Princeton University Press, 1973.
- [21] M.C.Gutzwiller. . *J. Math. Phys.*, 12:343, 1971.
- [22] M.C.Gutzwiller. . *J. Math. Phys.*, 14:139, 1973.
- [23] S. Smale. Diffeomorphisms wirh many periodic orbits. In S. S. Cairns, editor, *Differential and Combinatorial Toporogy*, page 65. Princeton University Press, 1965.
- [24] Siegfried Bleher, Celso Grebogi, Edward Ott, and Reggie Brown. Fractal boundaries for exit in hamiltonian dynamics. *Phys. Rev. A*, 38:930–938, 1988.
- [25] 杉本大一郎, 浜田隆士. 宇宙地球科学. 東京大学出版会, 1975.
- [26] 小西哲郎, 1993. private communication.
- [27] M. C. Gutzwiller. . *J. Math. Phys.*, 11:1791, 1970.
- [28] J. B. Keller. *Ann. Phys(New York)*, 4:180.
- [29] G. S. Ezra, K. Richter, G. Tanner, and D. Wintgen. Semiclassical cycle expansion for the helium atom. *J. Phys B*, 24:L413–L420, 1991.

- [30] J. G. Leopold, I. C. Persival, and D. Richards. Classical and semiclassical theory for the exchange symmetry of identical particles. *J. Phys A*, 15:805–824, 1982.
- [31] Jörg Müller, Joachim Burgdörfer, and Donald Noid. Torus quantization of symmetrically excited helium. *Phys. Rev. A*, 45(3):1471, 1992.
- [32] K. Richter and D. Wintgen. Stable planetary atom configurations. *Phys. Rev. Lett.*, 65:1965, 1990.
- [33] Yan Gu and Jian-Min Yuan. Chaotic scattering of electron with He^+ . *Phys. Rev. A*, 47:R2442–2445, 1993.
- [34] D. W. Noid and R. A. Marcus. Semiclassical calculation of bound states in a multidimensional system for nearly 1:1 degenerate systems. *J. Chem. Phys.*, 67:559–567, 1977.
- [35] Craig C. Martens and Gregory S. Ezra. EBK quantization of nonseparable systems: A fourier transform method. *J. Chem. Phys.*, 83:2990–3001, 1985.
- [36] Craig C. Martens and Gregory S. Ezra. Classical and semiclassical mechanics of strongly resonant systems: A fourier transform approach. *J. Chem. Phys.*, 86:279–307, 1987.
- [37] D. W. Noid, M. L. Koszykowski, and R. A. Marcus. A spectral analysis method of obtaining molecular spectra from classical trajectories. *J. Chem. Phys.*, 67:404–408, 1977.
- [38] Michael P. Strand and William P. Reinhardt. Semiclassical quantization of the low lying electronic states of H_2^+ . *J. Chem. Phys.*, 70(8):3812–3827, 1979.
- [39] R. A. Marcus. *J. Chem. Phys.*, 20:359, 1952.
- [40] K. Richter and D. Wintgen. Analysis of classical motion on the wannier ridge. *J. Phys B*, 23:L197–L201, 1990.
- [41] N. Morita et al. First observation of laser-induced resonant annihilation in metastable antiprotonic helium atoms, 1994. preprint.
- [42] W. A. Beck, L. Willets, and M. A. Alberg. Semiclassical description of antiproton capture on atomic helium. *Phys. Rev. A*, 48(4):2779–2785, 1993.
- [43] D. Wintgen, K. Richter, and G. Tanner. The semiclassical helium atom. *CHAOS*, 2:19–33, 1992.
- [44] 山本知幸. (卒業論文)「ヘリウム原子型三体問題におけるカオスの挙動」, 1992.
- [45] 池田研介, 1992, 1993. private communication.