

高励起振動状態の分子のダイナミックスとカオス

奈良女子大学 理学部 戸田 幹人¹

1 はじめに

従来の化学反応論では、局所平衡の仮定の下に、いわゆる「反応座標」と「熱浴」の分離を行ない、「反応座標」と「熱浴」の間のエネルギー授受は確率過程として扱う。このような枠組に代わる反応理論の枠組みを構築するため、本研究では、ハミルトン力学系において Arnold の網の目と呼ばれる、非線型共鳴の成すネットワークを手がかりに解析を行っている。この方法は、高励起振動状態の分子における分子内振動エネルギー再分配 (IVR) を主な対象とする。この解析の発展方向として、IVR の力学的なメカニズムを利用した、強レーザー場による分子制御の可能性を探っているのでここで述べる。

本来、「制御可能性」と「統計性」は、コインの表裏の関係にある考えである。熱力学が、外界とのエネルギー授受に、「仕事」と「熱」という2種類の様式を想定しているのも、「制御可能性」と「統計性」の表裏関係の現れであるといつて良い。エネルギー授受における2種類の様式の存在は、着目している自由度の特徴的な時間スケールと「熱浴」の時間スケールが大きく異なる、漸近的な極限で成立する「普遍性のクラス」であろうと推測できる。

このことから、時間スケールの分離が十分でない場合における「制御可能性」と「統計性」の間隙が、反応過程論にとって重要なのではないかと予想される。このような予想の下に、モデル的な系や具体的な分子系において、「制御可能性」を決める要因は何かという問いが生まれる。

2 Arnold の網の目

分子内振動エネルギー再分配 (IVR) の具体例として、本研究ではこれまで、高励起振動状態のアセチレンを対象としてきた。高励起振動状態のアセチレンでは、アセチレンからビニリデンへの異性化反応が関心を持たれている。特に、初期条件や外部から加えるレーザーによって、反応速度等に差が観測されれば、「反応選択性の可能性を探る」という観点から興味がある。

高励起振動状態のアセチレンにおける Arnold の網の目は、対称性から来る制約のため極めて非エルゴード性が強い。これは、「反応制御」という観点から考えれば好都合な状況である。この非エルゴード性は、Kellman によって見出された下記の保存量による。

¹ E-mail: toda@ki-rin.phys.nara-wu.ac.jp

$$P = 5n_1 + 3n_2 + 5n_3 + n_4 + n_5 \quad (1)$$

$$R = n_1 + n_2 + n_3 \quad (2)$$

他方で、これらの保存量が保たれる限り、SEP で到達できる初期状態からビニリデンへ向かう IVR は、存在しない事が容易にわかる。従って、SEP 初期状態から出発してアセチレンとビニリデンの間の遷移状態へ向かうには、外部からレーザーを加える必要がある。これが、本研究で、赤外レーザー下の IVR を調べた第一の動機である。

レーザー下の IVR を調べた第二の動機は次の点にある。従来行われてきた反応制御の研究では、主に 1 自由度系が対象となってきた。この時、この自由度とレーザーとは直接に相互作用をすることから、制御スキームを適切に設計することで、場合によっては 100% の効率で反応制御を行うことができる。しかし実際の分子は多自由度である。多自由度系では、IVR のようなカオス的なダイナミクスが存在する。さらに、対称性から来る制約のために、レーザーと反応座標が直接に相互作用できるとは限らない。このような状況では、反応が IVR によって妨げられない事が必要となるし、場合によっては、IVR を利用して反応を制御する必要性すら存在する。高励起振動状態のアセチレンは、そのような典型例なのである。これが、アセチレンを対象として、レーザーの下での IVR を研究する第二の動機である。

アセチレンからビニリデンとの間の遷移状態へ向かう「反応座標」として、アセチレンのモードのうち、 n_4 と n_5 の線形結合を暫定的に考えることにしよう。この「反応座標」が、考えている過程を記述するのに適しているかどうかは、「遷移状態」に想定する法双曲的不変多様体と、その安定多様体・不安定多様体の構造の解析を通じて、あらためて問う必要があるが、現時点ではそこまでできていない。

「反応座標」を構成する二つのモードのうちで、レーザーと直接に結合できるのは n_5 だけである。従って、反応座標を励起するには、レーザーで励起された n_5 から n_4 への IVR が必要となる。これが、アセチレンからビニリデンへ向かう反応において、IVR を利用する必要がある理由である。

計算は、SEP で得られたスペクトルを再現するべく作られた実効ハミルトニアンを用いて、古典論で行った。初期条件は、量子数に対応する作用変数の値が一定で、それに正準共役な角度変数に関して、ランダムなアンサンブルを選んである。初期条件を指定する作用変数の値は、 v_5 と v_4 の非線型共鳴の近くになるように $v_4 + v_5 = 22$ と取り、レーザーの周波数は、 v_5 と共鳴するように $\omega = 700[\text{cm}^{-1}]$ に選んだ。この二つの条件が成り立つ場合にのみ、反応座標がビニリデンの方へと動く。

図 1 はその結果である。この図には、同じアンサンブルに属する初期状態の点が、(a) $T = 20$ ピコ秒の時、および (b) $T = 40$ ピコ秒の時に、どこにいるかを図示してある。ここで横軸は v_4 、縦軸は v_5 を示す。

図から見て取れるように、SEP 初期条件から出発して、 $v_4 + v_5$ の値が拡散的に散らばり、そ

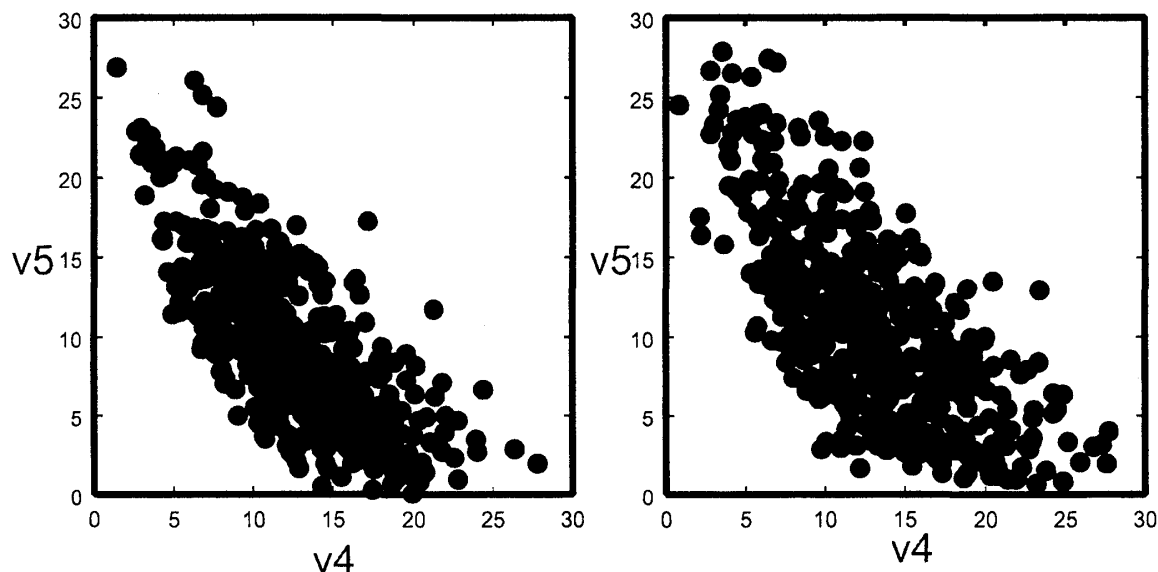


図 1: 赤外レーザーを加えた場合のアセチレンのダイナミクス、 $E = 30[\text{cm}^{-1}]$ の場合。
横軸は v_4 、縦軸は v_5 を示す。
(a) $T = 20$ の場合。(b) $T = 40$ の場合。

の一部に関してアセチレンからビニリデンの方に向かっている。しかし、この動きはカオスに起因するためにランダムであり、反応制御と呼ぶには効率が悪い。

このダイナミクスを詳しく解析するためには、反応に大きく効いている非線型共鳴を知る必要がある。前述の計算では、実験的に特定された共鳴をすべて含んだモデルハミルトニアンを用いているが、異性化反応において重要な共鳴を特定するために、特定の共鳴モードのみを持つモデルハミルトニアンを構成し、その挙動を調べた。図 2 に示したのは、 v_4 と v_5 の間の 2 対 2 共鳴と、振動角運動量 l_4 と l_5 の 1 対 1 共鳴の二つだけを残し、それに赤外レーザーを加えた場合の挙動である。この図から、異性化反応のモデル化には、この二つが本質的である事が分かる。この二つの共鳴が共に必要であることは、例えば、 v_4 と v_5 の間の 2 対 2 共鳴だけを残したモデルでは、異性化反応が見られないことから分かる。このように、外場を含めて、3 対の共鳴が必要であることは、この反応過程が「Arnold 拡散」と関係していることを強く示唆する。この点の解明と、反応制御の効率化は、今後の課題である。

3 今後の展望

本研究では、実験的に可能な場合に対して、反応制御の可能性を考えてきたが、より一般的な場合を考えるにはモデル系の解析が必要であろう。特に、異なる特性を持つ「Arnold の編みの目」を設計し、それらの特性と制御可能性の関係を明らかにする研究が重要であろう。そもそも「制

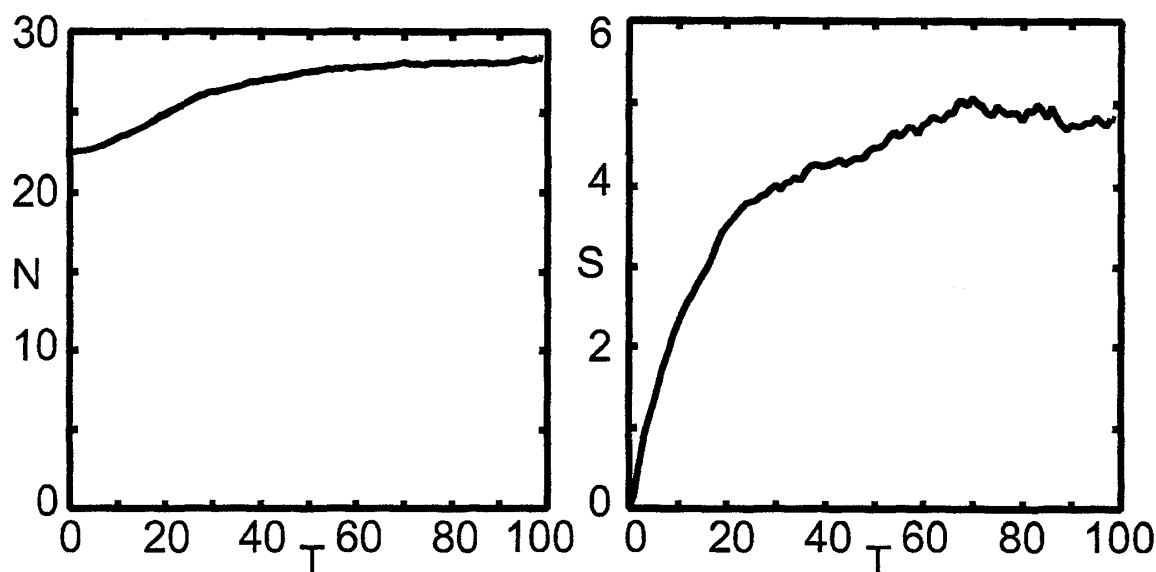


図 2: 赤外レーザーを加えた場合のアセチレンの
モデルハミルトニアンダイナミクス
(a) 反応座標の平均値の時間変化
(b) 反応座標の標準偏差の時間変化

御可能性」とは何なのか。量子計算の研究から明らかなように、有限次元のヒルベルト空間では、原理的にはすべての系が制御可能である。従って、反応過程の制御可能性を議論するには、制御の容易さを定量化する指標が必要となろう。

謝辞

本研究は 科研費特定領域「分子設計と反応制御」(代表: 平尾東大教授) および科研費特定領域「強レーザー場による分子制御」(代表: 山内東大教授) に基付く。

参考文献

- [1] 戸田 幹人, 物性研究 **74** (2000), 597.
- [2] M. Toda, Adv. Chem. Phys. **123** (2002), 153.
- [3] Proceeding of the international conference on
'Geometrical Structures of Phase Space in Multi-Dimensional Chaos:
Applications to Chemical Reaction Dynamics in Complex Systems',
ed., T. Komatsuzaki and M. Toda, Adv. Chem. Phys., special volume to be published.