

2 自由度非線型振動子 (Morse) 系における 解離点近傍での不変トーラスの振舞い

慶大・理工 松 下 利 樹

Morse ポテンシャル

$$V(r) = D(1 - \exp(-ar))^2 \quad (1)$$

は非線型ポテンシャルの中でも、わずか2個のパラメーター（解離エネルギー D ，スケールパラメーター a ）で、1) 現実の2原子分子の核運動のポテンシャルを平衡位置のまわりの相当の範囲に渡ってよく再現する。2) 2原子系（1自由度系）では、このポテンシャルに対し、量子力学的核振動の波動関数が解析的に求まる、というモデル計算上、優れた利点を持つ。本報告は、最近、分子の高い振動量子状態からの動的過程に際し、従来仮定されてきたエルゴード仮定（各運動自由度間での等エネルギー分配）の是非に関する関心が高まっていることに鑑み、直線三原子系をモデル系として、振動モード間の coupling に関する知見を得る一手段として、その古典極限における位相空間内での相曲線のふるまいを、不変トーラス（Kolmogorov-Arnold-Moser (KAM) 曲面）並びに Poincaré 写像のエネルギー、質量依存性を通して解析したものである^{1,2)}

モデル系の Hamiltonian は重心系、更に2つの回転モード、2つの縮重変角モードを近似的に分離することにより、次のように書ける。

$$H = \frac{1}{2} \{ (\mu_1 + \mu_2) \hat{p}_1^2 - 2\mu_2 \hat{p}_1 \hat{p}_2 + (\mu_2 + \mu_3) \hat{p}_2^2 \} + V_1(r_1) + V_2(r_2) \quad (2)$$

ここで、 μ_1, μ_2, μ_3 は、この順序に並んだ原子の質量の逆数、 $\hat{p}_1, \hat{p}_2$ は2つの bond の平衡核間距離からのずれ r_1, r_2 に共役な運動量、 $V_1(r_1), V_2(r_2)$ は、その関数形が(1)式で与えられる bond 1, 及び2のポテンシャルである。 $\tan 2\theta = 2\mu_2/(\mu_3 - \mu_1)$ で与えられる直交変換 $(r_1, r_2) \rightarrow (q'_1, q'_2)$ ，更に変数のスケーリングを行うことにより、4次元相空間における相曲線を決定する正準方程式は、

$$\dot{q}_1 = (\Gamma_1 - \Gamma_2)p_1, \quad \dot{q}_2 = (\Gamma_1 + \Gamma_2)p_2$$

$$\begin{aligned} \dot{p}_1 = & -2 [\alpha \delta \cos \theta \exp \{-\alpha(q_1 \cos \theta - q_2 \sin \theta)\} \cdot \{1 - \exp \{-\alpha(q_1 \cos \theta - q_2 \sin \theta)\}\} \\ & + \sin \theta \cdot \exp \{-(q_1 \sin \theta + q_2 \cos \theta)\} \cdot \{1 - \exp \{-(q_1 \sin \theta + q_2 \cos \theta)\}\}] \end{aligned}$$

$$\dot{p}_2 = -2 [-\alpha \delta \sin \theta \exp \{-\alpha(q_1 \cos \theta - q_2 \sin \theta)\} \cdot \{1 - \exp \{-\alpha(q_1 \cos \theta - q_2 \sin \theta)\}\}$$

$$+ \cos \theta \exp \{-(q_1 \sin \theta + q_2 \cos \theta)\} \cdot \{1 - \exp \{-(q_1 \sin \theta + q_2 \cos \theta)\}\} \} \quad (3)$$

と書ける。ここに $\Gamma_1 = r_1 + r_2 + 2$, $\Gamma_2 = \{(r_1 - r_2)^2 + 4\}^{1/2}$, $r_1 = \mu_1/\mu_2$, $r_2 = \mu_3/\mu_2$,
 $\alpha = a_1/a_2$, $\delta = D_1/D_2$, $q_1 = a_2 q'_1$, $q_2 = a_2 q'_2$, $\tau = (a_2^2 \mu_2 D_2/2)^{1/2} t$, $\cdot = d/d\tau$.
 以下, (3)式で, $\mu_1 = \mu_3$ (対称型分子) に対して行った解析結果を示す。

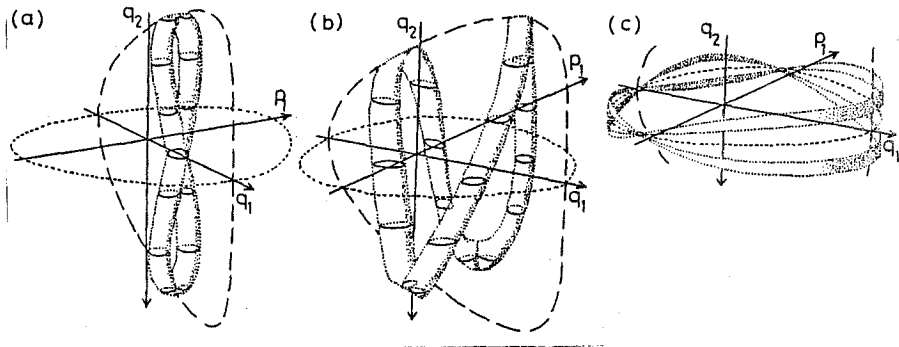


図1 (p_1, q_1, q_2) 空間におけるKAM曲面

図1はモデル CO_2 分子 ($r = \mu_1/\mu_2 = 0.75$) のエネルギー $E = 0.5$ (D単位)におけるKAM曲面のいくつかを示したものである。1(a)及び1(b)は相曲線が主として q_2 軸 (CO_2 分子の逆対称伸縮振動モードの座標軸) 方向, 1(c)は q_1 軸 (対称伸縮軸) 方向に伸びているものの例である。図2は同じ系に対する Poincaré map のエネルギー依存性 (D単位) を示す。なお1(a)図のKAM曲面は2(c)図で q_1 軸上の不動点 (以下 central fixed point と呼ぶ) の回りの曲面の一つに対応する。図2より, 2自由度 Morse 系は, Hénon-Heiles 系³⁾と比較して, はるかに non-mixing (従って, より非エルゴード的) であるようにみえる。特に central fixed point を囲む島は極めて安定で, 解離点 ($E = 1\text{D}$) を越えても消滅せず, 系の崩壊 ($E = 2\text{D}$ での3体解離) によって, はじめて消失する。これはある特定の初期値に属する相曲線が, エネルギー的に許される相空間が非コンパクトになっても, ある一定領域の相空間内に閉じ込められることを意味し, 量子力学的には, 系の非線型解離に際し, 一種の抑制効果を与えるものと解される。類似の結果が, 最近他のポテンシャル曲面 (H-C-C ラジカル⁴⁾モデル H_2O 分子⁵⁾) に対する数値解析からも得られている。

図3は $E = 1.0\text{D}$ において, Poincaré map 上における central fixed point の回りの非カオス領域と更にその外部のカオス領域の面積比の $r' = (1+r)^{-1} = (1+\mu_1/\mu_2)^{-1}$ による変化を近似的に示したものである。注目すべきことは $r' \simeq 0.264$ の附近で, ほぼ完全

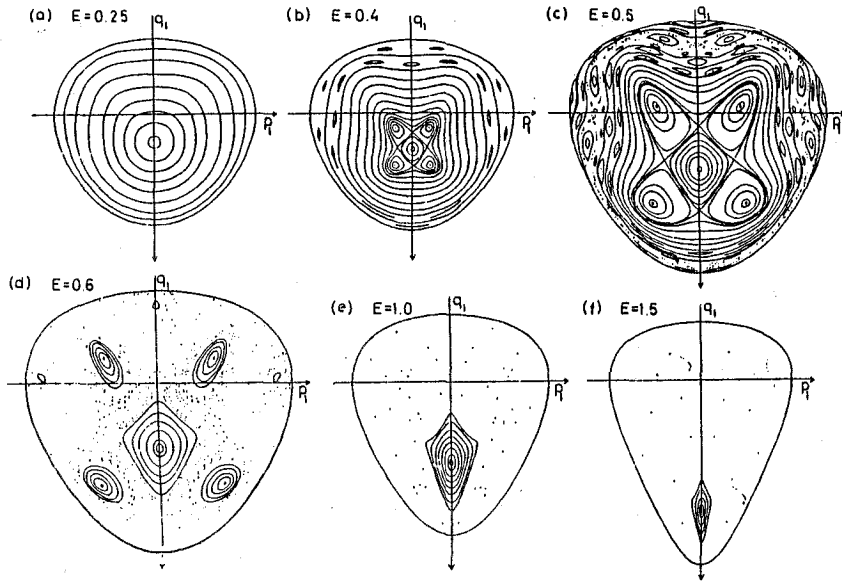


図2 対称型直線モデル分子 ($\mu_1, \mu_2, r=0.75$, CO_2 に相当) の Poincaré map

mixing が起こっているようにみえることである。この r' 値の近傍における central fixed point の回りの Poincaré map を図4に示す。これは典型的な3:1共鳴のパターンである^{6,7)} 全く同様のパターンは $E=0.8D$ においても観察される。現実の3原子分子で丁度この r' 値を持つ

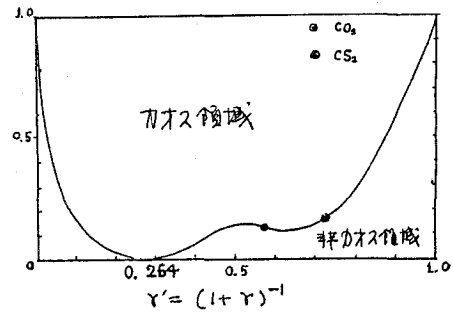


図3 カオス領域の質量比による変化

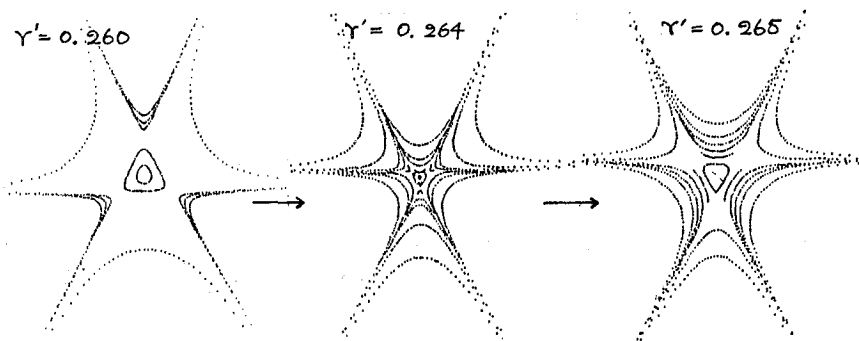


図4 $r' \approx 0.264$ における3:1共鳴の通過

ものは存在しそうにないが、上記の結果は、少くともこの r' 値に近い質量比を持つ分子の高い振動励起状態が、古典極限として、“カオス的”であることを示唆しているように思われる。現実の分子は量子力学的系であり、上記の古典的解析結果が、ただちにいわゆる“量子的カオス”（現時点においては、この概念とその定義は確立されているとはとうてい考えられないが、⁸⁾）の存在を断言するものではない。しかし、いわゆる Wogner 分布関数のふるまいと、古典的な Poincaré map の間には近似的な平行関係があることが指摘されており、⁹⁾ 古典極限における解析も、量子力学的解析への一つの参考材料になるものと思われる。

References

- 1) T. Matsushita, A. Narita and T. Terasaka, Chem. Phys. Letters (to be published).
- 2) A. Narita, T. Terasaka and T. Matsushita, (in preparation).
- 3) M. Hénon and C. Heiles, Astron. J. **69** (1964) 73.
- 4) R. J. Wolf and W. L. Hase, J. Chem. Phys. **73** (1980) 3779.
- 5) R. T. Lawton and M. S. Child, Mol. Phys. **44** (1981) 709.
- 6) J. M. Greene, R. S. Mackay, E. Vivaldi and M. J. Feigenbaum, Physica **D3** (1981) 468.
- 7) V. I. Arnold, *Mathematical Methods of Classical Mechanics* (Springer-Verlag, New York, 1978) App. 7 and 8.
- 8) For example, M. Shapiro and M. S. Child, J. Chem. Phys. **76** (1982) 6176 and references cited therein.
- 9) J. S. Hutchinson and R. E. Wyatt, Chem. Phys. Letters **72** (1980) 378; Phys. Rev. **A23** (1981) 1567.

Chaos around hyperbolic points

H. Hirooka, Faculty of General Education,
Hosei University

N. Saitô, Department of Applied Physics,
Waseda University

Here we want to illustrate some generic properties of two-dimensional nonlinear, area-preserving mappings, such as on the Poincaré surface of Hamiltonian systems with two degrees of freedom, by means of a simple model of a billiard between non-concentric circles. Most features of the mapping could be well understood from the knowledge of fixed points on the plane. As regards