

特別講演 分光学と量子カオス

東大教養 山内 薫

【1】はじめに

古典力学系の結合振動子は、低いエネルギーにおいて、準周期的トラジェクトリーを示すが、高いエネルギー領域では、しばしばカオストラジェクトリーを示す。カオス領域では、初期状態のわずかに違ふとなりあう軌道の位相空間における距離が指数関数的に増大しその挙動を将来にわたって予測することは不可能である^{1,2)}。それではカオスに相当する状態が量子系においても存在するのだろうか、また、それはいかなる状態だろうか。

このような問題意識から、比較的小さな多原子分子を量子系における結合振動子としてとらえ、その対応する古典系が振動カオスを示すエネルギー領域において量子系がいかにふるまうのかを明かにしようとする研究がはじまっている³⁾。本講演では、著者らの研究結果もふくめ、いくつかの研究例を紹介し、エネルギー準位構造からその振動ダイナミックスがいかに理解されているかをのべる。

【2】量子系における振動カオスの徴候

(i) 波動関数のノーダルパターン

カオス状態に対応する量子状態とはいかなる状態であるのかについては明確な説明は与えられていない。しかし、古典系でいうカオス状態に対応する何らかの徴候が量子系においても見いだされると期待される。たとえば、振動の波動関数のノーダルパターンから量子系のカオスの徴候を議論することも行なわれている。分かりやすい例として、LiCN の理論計算がある⁴⁾。

LiCN では変角振動のポテンシャルはゆるやかで CN の回りを Li が回転することができ、LiCN は比較的低い障壁を経て LiNC に異性化する。縦軸および横軸に変角振動のモードと Li と CN の間の伸縮振動モードとの2つの振動モードの方向をとり振動波動関数のノーダルパターンを描くことができる。高振動励起状態では、その量子数を推測するのは不可能であるような複雑なノーダルパターンが現われる様になり、それが量子カオスの徴候と考えられている。

(ii) エネルギー準位の分布

実験的には波動関数そのものを知ることは困難であり、むしろエネルギー準位構造からその振動ダイナミックスを探る方法がとられる。理論においても準位間隔の分布という統計的観点からいくつかの研究がある。最近接準位間隔の分布がポアソン分布からウィグナー分布に変化することがカオスへの変化ととらえられており、ランダム行列の理論と密接に関係している⁵⁾。最近接準位間隔の分布の他にも量子準位の相関を表すための統計として Δ_3 がある。

実験によって得た分子のスペクトルから最近接準位間隔や Δ_3 を求めた例として、NO₂ の振電準位構造の研究がある⁶⁾。NO₂ の可視から紫外領域にかけての振電準位構造は、電子励起状態 ${}^2\tilde{B}_2$ が振動基底状態の高振動領域と結合しているた

めに複雑である。17000 から 19000 cm^{-1} の範囲にわたって存在する141 の準位についての最近接準位間隔の分布と Δ_3 統計はいずれも準位分布に相関があることを示しており、このエネルギー領域にある NO_2 のカオスの徴候とされている。しかし、 NO_2 の場合は電子励起状態と電子基底状態の両方のポテンシャルが核の振動運動に影響を及ぼしており、振動カオスを探る上では、電子基底状態における振動準位構造を知ることがより直接的である。

【3】高振動励起状態の準位構造

電子基底状態にある孤立分子の高い振動領域のエネルギー準位構造を調べるのに有効な方法としては、(1)倍音分光、(2)蛍光分散 (dispersed fluorescence: DF) 分光、(3)誘導放出 (stimulated emission pumping: SEP) 分光が知られている。広い量子準位分布を測定できるという点では(2)と(3)の方法が優れている。DF 法は、分解能が分光器により制限されるもののスペクトル分布の全域を測定するのに適しており、また、SEP 法は分解能が高く (0.5 cm^{-1} 以下)、準位密度の高い領域を調べるのに有効である。

最近、我々のグループは、二酸化硫黄 (SO_2) の振動準位構造を DF 法によって調べ、21500 cm^{-1} までの 484 個の準位の分布とその振動量子数の帰属を行なった⁷⁾。その結果、準位エネルギーはよく知られた非調和展開によって実験の誤差の範囲内で表されることが明らかとなり、準位分布という点ではカオスの徴候は見いだされていない。このことは、これまでの古典系での理論計算⁸⁾において 12000-15000 cm^{-1} の付近にカオストラジェクトリーの発現のしきい値があることと対応しない様に見える。しかし、SEP 法により、分解能を上げて 17000 cm^{-1} より高いエネルギー領域を調べたところ非調和共鳴による振動準位混合の徴候が見いだされている。非調和共鳴が果してウィグナー分布で表わされるような量子カオスの徴候を生み出すのかどうかは、更に高いエネルギー領域を SEP 法により調べることによって明かにされるであろう。

【4】スペクトルの統計フーリエ変換法

実測のスペクトルにおいては、すべての準位が観測されているとは限らず、また、たとえ観測されていても測定の分解能が低いために重なったピークを分離できない場合、その様なスペクトルから最近接準位間隔の分布や Δ_3 統計を計算すると誤った結論を導きかねない。そこで、ある有限の分解能をもったスペクトルから準位分布についての情報を引き出すために統計フーリエ変換 (FT) 法が考案された⁹⁾。この方法は、スペクトルの FT の 2 乗がその系のある時間領域における波動関数の時間発展に等価であるとする Heller の理論¹⁰⁾ に基づいている。強度の等しい線スペクトルがポアソン分布を構成している時、その FT は時間に関して一定の関数となるが、ウィグナー分布をしている時、 $t=0$ から相関時間 t_c までの間に相関による穴が空く。したがって、その相関の穴によって、準位分布がカオス的であるかどうかを判断できる。

この FT 法はアセチレン (C_2H_2) の 26500 cm^{-1} 領域の SEP スペクトルに適用され、相関時間が t_c の 6 分の 1 であるものの相関の穴が観測された。そのことから、アセチレンの振動準位構造は部分的にカオス的であるとされている。また、

FT スペクトルに現れた再帰構造から、このエネルギー領域においては、ビニリデン構造 ($\text{H}^{\text{H}} > \text{C}=\text{C}:$) 構造とアセチレン構造 ($\text{HC}\equiv\text{CH}$) を行ったり来たりする様に、一つの H 原子が CCH の周囲を回る様な大振幅振動の存在が示唆されている。¹⁾ この新しい運動は、基準振動で記述することが難しく、いくつかの振動量子数がよい量子数でなくなりこの運動を表す量子数が新たにより量子数となったと考えることもできる。量子系の”カオス”の極限ではエネルギーだけが意味をなし、他の量子数が消滅すると考えられるので、このことから部分的にカオス的であることが支持される。

【5】おわりに

高い振動励起状態にある多原子分子の量子準位構造の研究により、量子系における結合振動子系のふるまいが実験から明らかにされようとしている。理論との対応を考えると、最も単純な三原子系において広いエネルギー範囲の量子準位構造を知ることが望まれる。非調和性が大きく結合エネルギーの小さいファンデルワールス力で結びついた三原子クラスターではエネルギーの増加とともに、より顕著に振動準位構造が変化すると予想され、今後の研究が期待される。

【文献】

- (1) 高橋陽一郎、日本物理学会誌、44, 269 (1989).
- (2) 池田研介、高橋陽一郎、物理学の最先端常識II、後藤憲一編（共立出版1988）8章、カオスの数理と物理.
- (3) K. Yamanouchi, S. Takeuchi, and S. Tsuchiya, Progress of Theoretical Physics, Supplement 98, 420 (1989).
- (4) S. C. Farantos and J. Tennyson, J. Chem. Phys., 82, 800 (1985).
- (5) T. A. Brody, J. Flores, J. B. French, P. A. Mello, A. Pandey, and S. M. S. Wong, Rev. Mod. Phys. 53, 385 (1981).
- (6) G. Persch, E. Mehdizadeh, W. Demtroder, T. Zimmermann, H. Koppel, and L. S. Cederbaum, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 92, 312 (1988).
- (7) K. Yamanouchi, S. Takeuchi, and S. Tsuchiya, J. Chem. Phys. in press.
- (8) S. C. Farantos and J. N. Murrell, Chem. Phys., 55, 205 (1981).
- (9) J. Pique, Y. Chen, R. W. Field, and J. L. Kinsey, Phys. Rev. Lett., 58, 475 (1987).
- (10) E. J. Heller and R. L. Sundberg, in Chaotic Behavior in Quantum Systems, ed. G. Casati (Plenum, 1985), p.255.
- (11) J. P. Pique, M. Lombardi, Y. Chen, R. W. Field, and J. L. Kinsey, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 92, 422 (1988).