化学反応のダイナミックスとカオス
— 「遷移状態」概念再考 —

神戸大学 理学部　小松崎 民樹 [1]

(2003 年 8 月 6-10 日 第 43 回分子科学若手の会夏の学校予稿)

化学反応を制御するためには、反応の「静」と「動」の両面を理解する必要がある。「静」の側面とは物質設計に基礎を置く化学反応系のポテンシャルエネルギー曲面の設計であり、「動」の側面とは化学反応の速度論に基づいた動的な設計である。電子状態理論が円熟期を迎えつつあるのに対し、化学反応理論は未開拓な部分が多く残っているが、近年、遷移状態分光などの実験技術ならびにカオス力学系の進展により、「反応の「前」と「後」の中間領域である遷移状態において系はどのような動力学的特性を有しているか？」が次第に解明され、従来の化学反応理論を見直す必要性が問われている。すなわち、従来の反応理論では、反応座標はポテンシャルエネルギー面の幾何学情報から導かれ、運動量には陽に依存しないものとして捉えられてきたが、「なにを反応に直接携わる自由度、反応自由度、として捉えるべきなのか」という基本が改めて問われているのである。元来、Eyring, Wigner らによって導入された遷移状態とは系が反応する際に反応系から生成系へ至る過程において一回だけ交差する（一般には相空間の)“ 超曲面（反応分割面とも呼ぶ）” を指し、ポテンシャルエネルギー面の鞍部点（サドル）を意味するものではない。しかしながら、（反応のプロセスで一回しか通過しない）反応分割面は実存し得るのだろうか？よく知られる（Kramers-）Grote-Hynes 理論は、point-of-no-return としての遷移状態が真に存在するか否かを問う代りに、（与えられた反応分割面に対して）しばしば観測される再交差現象を（一般化）ランジュバン方程式におけるミクロな ”摩擦“ として解釈している。本稿では、”再交差を与えない反応分割面（遷移状態）は存在しえるのか、原点に立ち返って、なぜ系は始原系から生成系へ至りえるのか（＝なぜ反応が生起するのか)“ という問いに関する答えを真摯に求めたい。

目 次

[1] E-mail: tamiki@kobe-u.ac.jp

1 はじめに

化学反応とは、系が環境（熱浴）から何らかの形でエネルギーを獲得して励起し、ある安定状態（反応系）から別の安定状態（生成系）へ変化するプロセス全般を指し、必ずしも化学結合の解離生成を包含する必要はなく、相転移なども広い意味で化学反応と云える。化学反応理論は「大

域的なエネルギー超曲面が与えられているものとした場合に」系が如何に速く、ある安定状態から別の安定状態へ移行するかを問うものであり、1930 年代後半に導入された “遷移状態” 概念は化学反応理論に於いて多大な成果を収めてきた。すなわち、遷移状態とは系が反応する際に反応系から生成系へ至る過程において少なくとも一回通過しなければならない「反応系と生成系とを分割する」相空間における “超曲面（これを反応分割面と呼ぶ）” を意味し[2] 、遷移状態概念の導入は複雑な化学反応の速さを「系が如何に反応系から遷移状態へ到達するのか」という大域的性質（〜遷移状態における状態密度分布）と「如何に遷移状態を通過するのか」という反応ボトルネック[3] 近傍の局所的性質（〜再交差の有無、通過の速度）という 2 つの視点から論じることを可能にした。Eyring ならびに Wigner に始まる遷移状態理論 (1935 年,1938 年)、ミクロカノニカルな遷移状態理論に当たる Rice-Ramsperger-Kassel-Marcus (RRKM) 理論 (1928 年,1952 年)、Keck による変分的遷移状態理論 (1967 年) および Kramers-Grote-Hynes(KGH) 理論（1940 年,1980 年）は、化学反応のダイナミックスの研究において、これまで中心的な役割を果たしてきた。いずれも系は与えられたエネルギーの下、「遷移状態」を探し当てるまでに、許される相空間を “エルゴード的” に経巡る ‘局所平衡仮説’ を基本的な出発点としている[4] 。また、ボトルネック近傍の局所的な動力学に関しては、遷移状態理論は（その改良版も含めて）一旦、遷移状態を通過した系は再びその遷移状態へ戻ることはない（＝非再交差仮定)、KGH 理論は再交差は系が反応座標方向に沿って進行することを阻害する “微視レベルでの摩擦（＝分子摩擦）” として働く、という描像に基づいている。一般に KGH 理論は摩擦が無視できる場合において遷移状態理論を包含する。1980 年代後半からの化学反応に関連する実験・理論の飛躍的進展により「ある短い時間滞在する、反応の「前」と「後」の中間領域にある、遷移状態において化学反応系はどのような動力学的特性を有しているか？」が次第に解明され[5] 、従来の化学反応理論を抜本的に見直す必要性が問われ始めた。この結果、化学反応の統計性と力学的決定性の「中間」が化学反応ダイナミックスを理解する上で非常に重要であることが次第に分かってきた。

化学反応理論において、「系」とは、通常、化学反応を起こす分子群そのものを指すのではなく、「反応に直接携わる自由度とその自由度と強く結合している（“熱” として切り離すことが困難な）自由度から構成される要素」を指す。殆どの化学反応理論では、反応自由度（＝反応座標）はポテンシャルエネルギー超曲面の幾何学的情報のみから導かれ、運動量にはあらわに依存しないものと仮定されており、前述の一般化 Langevin 方程式に基づく Kramers-Grote-Hynes 理論もこうした配位空間情報だけを含んだ反応座標を取り扱っている。しかしながら、本稿で解説する近年の理論・実験研究の成果は「なにを反応に直接携わる自由度、反応自由度、として捉えるべきなのか？」という根幹を真剣に問う必要性を唱えている。

---

[2] 慣例的には鞍点でのヘシアン行列 $\frac{\partial^2 V(\mathbf{q})}{\partial q_i \partial q_j}$ （$V(\mathbf{q}), q_i$ はポテンシャルエネルギーと座標) の固有値のうち、負の固有値を伴う固有ベクトルを零とする配位空間上の多次元面ないしは単に鞍点近傍の領域を指す場合が多い。

[3] 「ボトルネック」も殆んど「遷移状態」と同義に使われている場合が多いが、ここでは反応の「前」と「後」を繋ぐ相空間上の局所領域を指す。

[4] 唯一、Kramers 理論の低摩擦極限の表式がエネルギーを供給する媒質と系の相互作用が非常に小さい場合を取り扱っていて、系内部の作用空間（相互作用のない零次では作用は保存する）上での拡散を反応の律速段階と考えている。

[5] http://www.nobel.se/chemistry/laureates/1999/index.html 1999 年のノーベル化学賞はこの分野の実験技術に関する功績を讃えている。

2　化学反応を理解する上で必要なカオスの予備的基礎知識

n 自由度系の古典軌道は $t = t_0$ における正準運動量 $p_i(t)$ とその共役な座標 $q_i(t)$ に対する初期条件 $p_i(t_0), q_i(t_0)(i = 1, \ldots, n)$ が与えられれば、ハミルトンの正準（運動）方程式

$$\frac{dp_i}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial q_i} \tag{1}$$

$$\frac{dq_i}{dt} = \frac{\partial H}{\partial p_i} \tag{2}$$

により一義的に決定され、この方程式は $2n$ 次元の相空間上の決して交わることのない[6] 軌道の一群を構成する。（自明な）運動の恒量である全エネルギーが存在するとき、任意の保存力学系の軌道はすべて $2n$ 次元の相空間上の $(2n-1)$ 次元の超曲面に束縛される。また、エネルギー以外に m 個の運動の恒量が存在する系においては $(2n-m-1)$ 次元の超曲面に束縛されることになる。n 粒子系の場合、系全体の並進運動量と共役な座標の各々3 つおよび全角運動量の 3 つの計 9 つが全エネルギー以外に自明な運動の恒量であり、n 粒子系の運動は少なくとも $(6n-10)$ 次元相空間に束縛されている。加えて、非自明な運動の恒量が存在する場合、系が動き得る相空間の次元は更に減少し、一般に非自明な運動の恒量が存在するか否かは系のもつ全エネルギーの値に依存する[7] 。

殆どの化学反応理論では、反応座標はポテンシャルエネルギー面の幾何学的情報のみから導かれ、運動量にはあらわに依存しないものと殆んど無条件に仮定されている。しかしながら、力学の立場から考えるならば、運動量と座標空間から成る $2n$ 次元の相空間を舞台に議論するほうがむしろ自然である。この章では、化学反応のダイナミックスを理解する上で、どのような場合に運動量空間の情報が必要であり、また無視し得るのかを考察するうえで、必要なカオス力学系の基礎知識[8] を学ぶ。

2.1　作用—角変数

簡単のために、2 つの独立な調和振動子系を例に考える。

$$H(\mathbf{p}, \mathbf{q}) = \sum_{i=1}^{2} \left(\frac{p_i^2}{2m_i} + \frac{m_i \omega_i^2 q_i^2}{2}\right) \tag{3}$$

$q_i \leftarrow \sqrt{m_i} q_i,\ p_i \leftarrow \frac{p_i}{\sqrt{m_i}}$ と置き換えると、

$$H(\mathbf{p}, \mathbf{q}) = \frac{1}{2}(p_1^2 + \omega_1^2 q_1^2) + \frac{1}{2}(p_2^2 + \omega_2^2 q_2^2) \tag{4}$$

[6] 力学系の解の一意性から、交差することは「初期条件 1 つに対して、未来が複数存在する」ことを意味するため、$2n$ 次元相空間上の軌道は決して交わらない。時間に依存する外力が存在する非自律系の場合には同時刻でなければ $2n$ 次元相空間上の軌道は交差し得る。

[7] 例えば、T.L. Beck, D.M. Leitner, and R.S. Berry, *J. Chem. Phys.* **89** 1681 (1988) の Ar_3 の異性化ダイナミックスの相空間次元の解析など。

[8] カオス力学系の諸概念は化学反応を理解する上で非常に有用であり、ここに挙げる基礎知識はそのうちのほんの少しであり、興味のある方は参考文献に挙げた本を読んで新しい化学反応動力学理論の可能性を発掘してほしい。

となり、一般性を失わずに $m_i = 1$ と置くことができる[9] 。q_i および p_i の一般解は

$$q_i(t) = A_i \cos(\omega_i t + \beta_i),\ p_i(t) = -A_i \omega_i \sin(\omega_i t + \beta_i) \tag{5}$$

となり（$A_i, \omega_i,$ および β_i はそれぞれ i 番目の自由度の振幅、振動数および初期位相)、新たな運動の恒量 E_i

$$E_i = \frac{1}{2}\left(p_i^2(t) + \omega_i^2 q_i^2(t)\right) = \frac{1}{2}\left(p_i^2(0) + \omega_i^2 q_i^2(0)\right) = \text{constant} \tag{6}$$

が存在することが分かる $(i = 1, 2)$。すなわち、運動は 4 次元相空間上の 2 次元[10] 曲面上に束縛されていることになる。では、その 2 次元曲面を系はどのように運動しているのであろうか？その性質は振動数比 ω_1/ω_2、特に有理数比か無理数比か、に大きく依存している。有理数比の場合、$q_1 - q_2$ 面に投影した軌道は、Lissajous 図形のような閉曲線を形成している（図 1 左参照)。一方、無理数比の場合（図 1 右参照)、$q_1 - q_2$ 面に投影した軌道は周期的な閉曲線を成さず、2 つの振幅から定まる長方形のなかをエルゴード的に埋め尽くすことが分かる（各自由度は周期的であるため、準周期的 (quasi-periodic) と呼ぶ)。

時間に対して不変な運動の恒量が 2 つ存在するということは p_1, q_1, p_2, q_2 は互いに独立ではなく、2 つの独立変数でそれらを記述することができることを意味し、$(\mathbf{p}, \mathbf{q})$ 座標系は “冗長” であり、ハミルトニアンをもっと簡単に書き下すことができる。“（時間に対して不変な）運動の恒量が存在する場合、その運動の恒量を新しい運動量とする正準座標系から運動を眺めると自由な回転運動として焼き直すことができ、相空間構造に対するはっきりした描像を得ることができる。” 以下にそれを説明する：

ちなみに、正準変換とは、Poisson 括弧 {}：

$$\{u, v\} \equiv \sum_i \left(\frac{\partial u}{\partial \xi_i}\frac{\partial v}{\partial \zeta_i} - \frac{\partial v}{\partial \xi_i}\frac{\partial u}{\partial \zeta_i}\right), \tag{7}$$

（u, v は任意の微分可能な関数であり、ζ_i および ξ_i は任意の正準な運動量とそれに共役な座標である）に対して、Poisson 括弧の関係式

$$\{\bar{q}_i, \bar{p}_j\} = \delta_{ij},\ \{\bar{q}_i, \bar{q}_j\} = \{\bar{p}_i, \bar{p}_j\} = 0 \tag{8}$$

（δ_{ij} は Kronecker のデルタ）を保存する座標変換 $(\mathbf{p}, \mathbf{q}) \to (\bar{\mathbf{p}}, \bar{\mathbf{q}})$ を指す。Poisson 括弧の関係式が満たされていればその変数の組は

$$\frac{dp_i}{dt} = -\frac{\partial H(\mathbf{p}, \mathbf{q})}{\partial q_i},\ \frac{dq_i}{dt} = \frac{\partial H(\mathbf{p}, \mathbf{q})}{\partial p_i} \tag{9}$$

から

$$\frac{d\bar{p}_i}{dt} = -\frac{\partial \bar{H}(\bar{\mathbf{p}}, \bar{\mathbf{q}})}{\partial \bar{q}_i},\ \frac{d\bar{q}_i}{dt} = \frac{\partial \bar{H}(\bar{\mathbf{p}}, \bar{\mathbf{q}})}{\partial \bar{p}_i} \tag{10}$$

のように、ハミルトンの正準方程式の形が保存し、どちらの正準座標系で運動を記述しても等価である。また、これらの座標系は

$$\bar{p}_i = \bar{p}_i(\mathbf{p}, \mathbf{q}),\ \bar{q}_i = \bar{q}_i(\mathbf{p}, \mathbf{q}) \tag{11}$$

[9] 本稿では以下すべて $m_i = 1$ で記述する

[10] $E = \sum_{i=1}^{2} E_i$ なので、E 一定のもとで E_1, E_2 は独立ではない。恒量の数は 2 つ。

$$p_i = p_i(\bar{\mathbf{p}}, \bar{\mathbf{q}}),\ q_i = q_i(\bar{\mathbf{p}}, \bar{\mathbf{q}}) \tag{12}$$

のように互換性をもち、正準変換は、例えば、

$$p_i = \frac{\partial F}{\partial q_i}, \tag{13}$$

$$\bar{p}_i = -\frac{\partial F}{\partial \bar{q}_i}, \tag{14}$$

$$\bar{H}(\bar{\mathbf{p}}, \bar{\mathbf{q}}, t) = H(\mathbf{p}, \mathbf{q}, t) + \frac{\partial}{\partial t} F(\mathbf{q}, \bar{\mathbf{q}}, t), \tag{15}$$

を満たす関数（母関数）F などによりおこなうことができる[11] 。

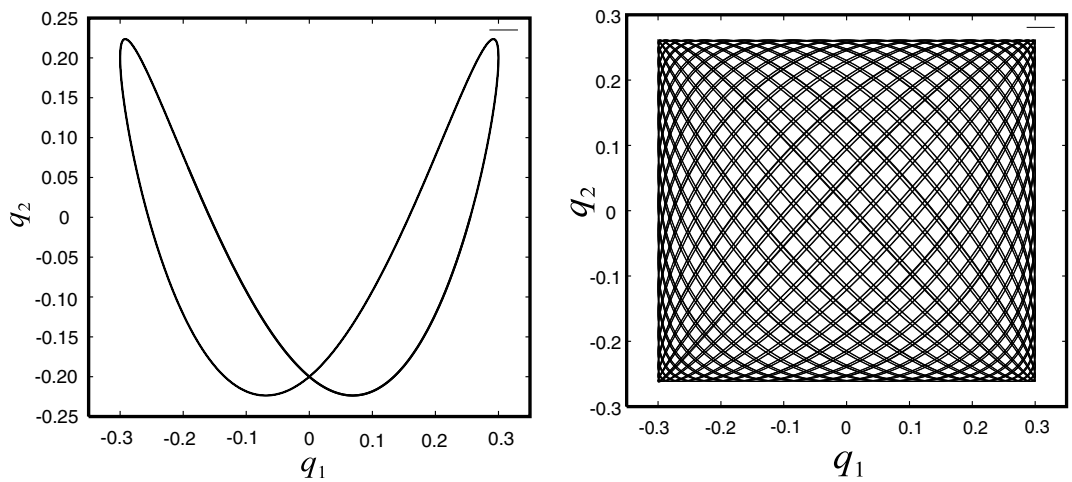

図 1: $q_1 - q_2$ 面に投影した振動数比 $\omega_1/\omega_2 = 2$ の軌道（左)、振動数比 $\omega_1/\omega_2 = \pi$ の軌道（右）

さて、2 つの運動の恒量 α_1, α_2 を運動量 $\bar{p}_1, \bar{p}_2$ とする正準座標系が存在するものとしよう。α_1, α_2 は時間に対して不変であるから、新しいハミルトニアン $\bar{H}$ は「共役な座標 $\bar{q}_1, \bar{q}_2$ に依存しない」$\bar{\mathbf{p}}$ だけの関数でなければならない。

$$0 = \frac{d\alpha_i}{dt} = \frac{d\bar{p}_i}{dt} = -\frac{\partial \bar{H}(\bar{\mathbf{p}})}{\partial \bar{q}_i} \tag{16}$$

また、

$$\frac{d\bar{q}_i}{dt} = \frac{\partial \bar{H}(\bar{\mathbf{p}})}{\partial \bar{p}_i} \equiv \omega_i(\bar{\mathbf{p}}) = \omega_i(\alpha) = \text{constant}, \tag{17}$$

であり、上式の第 2 項めは時間に不変な運動量 $\bar{\mathbf{p}}$ の関数であることから ω_i は一定となり、新しい座標系では運動は自由運動に焼き直されることがわかる。

$$\bar{p}_i = \text{constant},\ \bar{q}_i = \omega_i t + \beta_i \quad \text{（ただし}\beta_1\text{は初期位相）} \tag{18}$$

この $(\bar{\mathbf{p}}, \bar{\mathbf{q}})$ が正準座標系であるためには Poisson 括弧関係式が満足されていることが示されればよい。

[11] 詳細は解析力学の本を参照のこと

2 次元の独立した調和振動子系をもうすこし考察してみよう。(6) 式の不変量 E_i は実は作用変数 J_i と呼ばれる量に比例する。作用変数 J_i は

$$J_i \equiv \frac{1}{2\pi}\oint p_i dq_i \tag{19}$$

と定義される（ここで積分は一周期についてとる)。2 次元調和振動子系の例に対して（5）式を代入すると、J_i は

$$J_i = \frac{A_i^2\omega_i}{2} = \frac{E_i}{\omega_i} \tag{20}$$

となり、この場合の作用変数は時間に対して不変であり、ハミルトニアン H は作用変数にしか依存しないことが分かる:

$$H = \sum_i E_i = \sum \omega_i J_i. \tag{21}$$

作用変数に共役な正準変数を Θ_i とおくと、

$$\frac{d\Theta_i}{dt} = \frac{\partial H(\mathbf{J})}{\partial J_i} = \omega_i = \text{一定} \tag{22}$$

$$\Theta_i(t) = \omega_i t + \beta_i \tag{23}$$

となって、(5) 式から明らかなように、変数 Θ_i は $\frac{2\pi}{\omega_i}$ 毎に相同な運動を与え、$2n\pi$(n は任意の整数) の不定性をもつ性質を有することから角変数と呼ばれる。

作用—角変数を $(\mathbf{p},\mathbf{q})$ で書くと、

$$J_i(\mathbf{p},\mathbf{q}) = \frac{1}{2\omega_i}\left(p_i^2 + \omega_i^2 q_i^2\right),\ \Theta_i(\mathbf{p},\mathbf{q}) = \tan^{-1}(-\frac{\omega_i q_i}{p_i}) \tag{24}$$

となり、作用—角変数が正準であることは Poisson 括弧関係式

$$\{\Theta_i, J_j\} \equiv \sum_k (\frac{\partial\Theta_i}{\partial q_k}\frac{\partial J_j}{\partial p_k} - \frac{\partial J_j}{\partial q_k}\frac{\partial\Theta_i}{\partial p_k}) = \delta_{ij},\ \{\Theta_i,\Theta_j\} = \{J_i, J_j\} = 0 \tag{25}$$

を確かに満たしていることから確認することができる。

調和振動子系に限らず、自由度の数 N と等しい数の独立な運動の恒量が存在する場合、ハミルトニアンは作用だけの関数として表現することができる。

$$H(\mathbf{p},\mathbf{q}) = H(\mathbf{J}), \tag{26}$$

$$\frac{d\Theta_i}{dt} = \frac{\partial H(\mathbf{J})}{\partial J_i} = \omega_i(\mathbf{J}) \tag{27}$$

また、ω_i は運動不変量である作用の関数であるからその値も時間に対して不変である。換言すると、準周期的な規則運動を示すあらゆる力学系の「正体」は自由な回転子のあつまりとみなすことができる。このような系を可積分系と呼ぶ。化学で取り扱う系のほとんどすべては可積分系ではないが、基準モードで系を議論することは暗黙理に可積分であることを想定している。また、相空間上のある特定の領域および特定の自由度空間において “可積分的” であることは大いにあり得る[12] 。

[12] 例えば、後述するように、非線形性が強く殆んどすべての軌道はカオス的であるエネルギー下においても、ポテンシャル曲面上のサドル領域の運動がそれに相当する。KAM トーラスもしかりであるがここでは立ち入らない。

トーラス 2 次元調和振動子系は相空間上でどのような構造をとっているであろうか？図 2 に、$\omega_1 = 1$、$\omega_2 = 2$ の振動数が有理数比の軌道を $q_1 - p_1$ 面および $q_2 - p_2$ 面に投影したものを示す。Stokes の定理[13] から作用 J_i は

$$J_i = \frac{1}{2\pi} \oint p_i dq_i = \int \int_{H(\mathbf{p},\mathbf{q}) \leq E} dp_i dq_i \tag{28}$$

であることから、図 2 の閉曲線で囲まれた面積を指していることが分かる。エネルギー一定のもとでは、初期値 $\{p_1(0), p_2(0), q_1(0), q_2(0)\}$ が与えられた瞬間にある決まった一定値をとる。作用—角座標系で 4 次元相空間上に束縛された 2 次元曲面を眺めると、

$$H(\mathbf{p}, \mathbf{q}) = H(J_1, J_2) = E \tag{29}$$

$$J_1, J_2 = \text{一定} \tag{30}$$

$$\Theta_1 = \omega_1 t + \beta_1, \Theta_2 = \omega_2 t + \beta_2 \tag{31}$$

から、図 3 のように、半径 J_1 および J_2 で角座標 Θ_1 および Θ_2 のちょうど “ドーナツ” のような形を思い浮かべることができる。振動数比 ω_1/ω_2 が 2 の場合、軌道が半径 J_2 の円を 1 周回る間にちょうど半径 J_1 の円を 2 周回り、ドーナツの表面を閉曲線を形成する。振動数比が無理数の場合、軌道は閉曲することなく、「ドーナツの表面上を」隈無くエルゴード的に動き廻る。

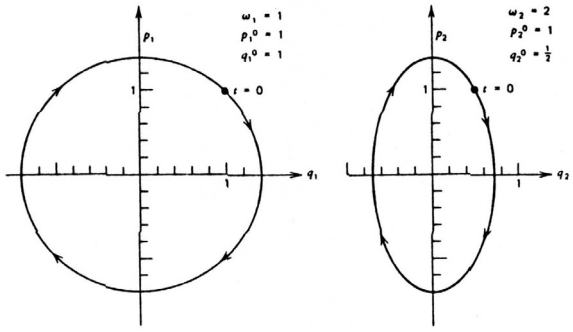

図 2: $\omega_1 = 1,\ \omega_2 = 2$ の軌道を $q_1 - p_1$ 面および $q_2 - p_2$ 面に投影したもの

n 次元可積分系（(26) - (27) 式）の場合は振動数 ω_i が一般に作用 $\mathbf{J}$ の関数であり、半径 J_j などに依存して振動数が変化する。つまり、同じエネルギーであっても初期条件に依存して、あるトーラス（$= n$ 次元のドーナツ）は閉曲軌道によって覆われ（$\sum_{i=1}^{n} k_i \omega_i(\mathbf{J}) = 0$（$k_i$ はゼロでない任意の整数））、別のトーラスは準周期的な軌道で隈無く埋め尽くされる（任意の振動数対は無理数比）ことが想像できるであろう。$\omega_i(\mathbf{J})$ は $\mathbf{J}$ に対する連続関数であり、有理数比を与える実数の組は実数軸上に無数（可算無限個）に存在するが、無理数比を与える組のほうが「より」無数（非可算無限個）に存在するため、一般には準周期的な軌道で埋め尽くされるトーラスが支配的に分布する。

[13] $\int \int_S \left(\frac{\partial p}{\partial y} - \frac{\partial q}{\partial x} \right) dxdy = \oint_C (pdx + qdy)$

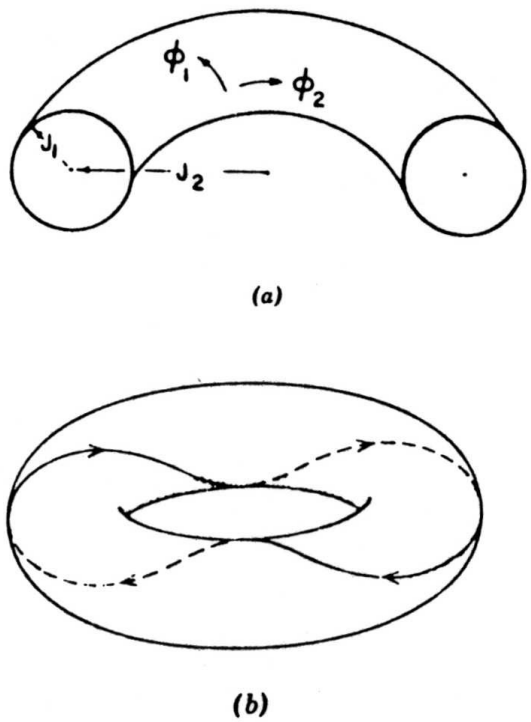

図 3: 2 次元トーラスと $\omega_1/\omega_2 = 2$ の軌道

2.2 正準変換摂動理論

2.1 章で可積分系の代表例である調和振動子系において、観測する視点を変えることによって、“見通しの良い” ダイナミックス描像を得ることができる事を見た。しかしながら、我々が取り扱う系は一般に非線形な非可積分系である。本章では可積分系を零次とする（自律系／非自律系を問わない）任意の非線型ハミルトニアンに対して、できる限り作用が保存するように非線型摂動項を取り込みながら正準変換を実行し新しい座標系へ変換する正準変換摂動理論（canonical perturbation theory, CPT）を紹介する。実際の手順に入るまえに、CPT が与える新しい座標描像はどのようなものなのかを説明する。

2.2.1 相空間のなかの一般化された基準振動概念

正準変換摂動理論は問題とする m 次元ハミルトニアン $H(\mathbf{p},\mathbf{q})$ が摂動パラメータ ϵ で巾級数で展開可能で、かつ零次ハミルトニアン H_0 は作用変数 $\mathbf{J}$ のみで記述されることを仮定する。

$$H(\mathbf{p},\mathbf{q}) = \sum_{n=0} \epsilon^n H_n(\mathbf{p},\mathbf{q}) = H_0(\mathbf{J}) + \sum_{n=1} \epsilon^n H_n(\mathbf{J},\mathbf{\Theta}), \tag{32}$$

正準変換 W は新しいハミルトニアン $\bar{H}$ の角変数依存性を最小にする（すなわち、新しい作用変数 $\bar{\mathbf{J}}$ が出来る限り保存する）ように新しい正準座標系を決定する。

$$H(\mathbf{p},\mathbf{q}) \xrightarrow{W} \bar{H}(\bar{\mathbf{p}},\bar{\mathbf{q}}) = \bar{H}(\bar{\mathbf{J}}) = \sum_{n=0} \epsilon^n \bar{H}_n(\bar{\mathbf{J}}). \tag{33}$$

仮に $\bar{H}$ が、少なくとも、ある有限の摂動次数の範囲において角変数 $\bar{\mathbf{\Theta}}$ に依存しない場合、k 番目のモードに対する新しい作用—角変数の運動方程式は次のように表すことができる。すなわち、

$$\frac{d\bar{J}_k}{dt} = \dot{\bar{J}}_k = -\frac{\partial \bar{H}(\bar{\mathbf{J}})}{\partial \bar{\Theta}_k} = 0, \tag{34}$$

$$\bar{J}_k = \text{constant}, \tag{35}$$

および

$$\dot{\bar{\Theta}}_k = \frac{\partial \bar{H}(\bar{\mathbf{J}})}{\partial \bar{J}_k} \equiv \bar{\omega}_k(\bar{\mathbf{J}}) = \text{constant}, \tag{36}$$

$$\bar{\Theta}_k = \bar{\omega}_k(\bar{\mathbf{J}})t + \beta_k. \tag{37}$$

ここで、β_k は k 番目のモードに対する初期位相である。仮りに無摂動ハミルトニアン $H_0(\mathbf{p},\mathbf{q})$ が n 次元調和振動子系であれば、

$$H_0(\mathbf{p},\mathbf{q}) = \sum_k^M \frac{1}{2}(p_k^2 + \omega_k^2 q_k^2) = \sum_{k=1}^M \omega_k J_k \tag{38}$$

(ω_k は k 番目のモードに基準振動数である)、(34)-(37) 式より、$\bar{H}$ に従う新しい座標 $\bar{\mathbf{q}}(\mathbf{p},\mathbf{q})$ ならびに共役な運動量 $\bar{\mathbf{p}}(\mathbf{p},\mathbf{q})$ に対する運動方程式を容易に導くことができる。

$$\frac{d^2\bar{q}_k(\mathbf{p},\mathbf{q})}{dt^2} + \bar{\omega}_k^2 \bar{q}_k(\mathbf{p},\mathbf{q}) = 0, \tag{39}$$

$$\bar{p}_k(\mathbf{p},\mathbf{q}) = \frac{\omega_k}{\bar{\omega}_k}\frac{d\bar{q}_k(\mathbf{p},\mathbf{q})}{dt}. \tag{40}$$

$\bar{\omega}_k(=\bar{\omega}_k(\bar{\mathbf{J}}) = \bar{\omega}_k(\bar{\mathbf{p}},\bar{\mathbf{q}}))$ は $\bar{\mathbf{J}}$ が一定値であるため時間に依存しない（6.1 章参照)。一般解は

$$\bar{q}_k(\mathbf{p},\mathbf{q}) = \alpha e^{i\bar{\omega}_k(\bar{\mathbf{J}})t} + \beta e^{-i\bar{\omega}_k(\bar{\mathbf{J}})t} \tag{41}$$

$$\bar{p}_k(\mathbf{p},\mathbf{q}) = \alpha\omega_k e^{i\bar{\omega}_k(\bar{\mathbf{J}})t} - \beta\omega_k e^{-i\bar{\omega}_k(\bar{\mathbf{J}})t} \tag{42}$$

(α および β は $\bar{q}_k$ および $\bar{p}_k$ の初期条件によって決まる任意の定数である)。(41)-(42) 式は、“ハミルトニアン $\bar{H}$ が存在する場合”、オリジナルの座標系において複雑に振る舞う（ように見える）運動は、皆、エネルギーが同じであっても、初期条件によって振動数が変化する相空間上の分離された周期軌道として解釈できることを意味している。しかしながら、現実の化学反応系において、式 (39) と (40) を満たすハミルトニアン “$\bar{H}$” はまず存在しない。その理由は次々節で述べるが、それにも拘らず、相空間上に一般化された基準座標概念は統計性と力学的決定性の中間が本来問われるべき化学反応において非常に重要な役割を果たすことを後章で明らかにする。[14]

[14] Goldstein などの代表的な力学の教科書は基準座標についてはかなり後の章で触れているにすぎないし、基準座標の概念自体は力学の立場からは自明なことで興味の対象にはならない。しかしながら、一般に強い非線形力学系である分子の大半が室温下で（その分子を構成する）原子団特有のグループ振動数を保有することは分子個性に由来する力学構造に依拠するものでそれほど自明なことではない。相空間上に一般化された基準座標・振動数概念はこれまでの基準座標概念には含まれていなかった非線形性およびダイナミックス情報を含んでおり、従来の基準振動解析を越えた新しい分子理論に発展する可能性を大いに秘めている（と思う)。

2.2.2 リ—正準変換摂動理論

天文物理学者である堀源一郎により開発されたリ—正準変換摂動理論（LCPT）は、古い正準変数 $(\mathbf{p},\mathbf{q})$ と新しい正準変数 $(\bar{\mathbf{p}},\bar{\mathbf{q}})$ の両変数から成る母関数 [(13)-(15) 式] に基づく Poincaré-Von Zeipel の手法を凌駕する画期的な方法を構築した。この方法は、新旧の正準変数から成る “やっかいな” な関数反転操作が一切なく、すべての項は単純な Poisson 括弧を繰り返すことによって書き下すことができる。“ハミルトニアン（リー母関数）” W に従う時間 ϵ に沿った相変数[15] $\mathbf{z}$ の仮想的な時間発展

$$\frac{d\mathbf{z}}{d\epsilon} = \{\mathbf{z}, W(\mathbf{z},\epsilon)\} \equiv -L_W\mathbf{z} \tag{43}$$

の、Poisson 括弧 $\{\}$ の繰り込みによる形式解

$$\mathbf{z}(\epsilon) = \exp\left[-\int^{\epsilon} L_W(\epsilon')d\epsilon'\right]\mathbf{z}(0) \equiv T\mathbf{z}(0) \tag{44}$$

を（通常）リ—変換と呼ぶ。

あらゆるすべてのハミルトン系の時間発展がある時刻から別の時刻への、ハミルトンの正準方程式の「形」を保存する「正準変換」と見做せるように、式 (44) の関数形で表させる任意の変換は $\mathbf{z}(0)$ が正準変数ならば、正準変換であることが容易に証明できる（その逆も）（6.2 章の「リー変換」参照のこと）。$\mathbf{z}(0)$ の任意の関数 f に対するリー変換、すなわち Tf、は $\mathbf{z}(0)$ および ϵ の関数として表される複雑な非線形関数 g を与えるが、その関数「値」は $f(\mathbf{z}(\epsilon))$ に等しい。すなわち、

$$f(\mathbf{z}(\epsilon)) = Tf(\mathbf{z}(0)) = g(\mathbf{z}(0);\epsilon)\,. \tag{45}$$

また、逆リー変換 T^{-1} を上式に施すと

$$T^{-1}f(\mathbf{z}(\epsilon)) = f(\mathbf{z}(0)) = h(\mathbf{z}(\epsilon);\epsilon) \tag{46}$$

となり、逆リー変換、すなわち $T^{-1}f(\mathbf{z}(\epsilon))$、は $\mathbf{z}(\epsilon)$ および ϵ の関数として表される複雑な非線形関数 h を与えるが、その関数「値」は $f(\mathbf{z}(0))$ に等しい（6.2 章の付録「リー変換」を参照のこと）。

さて、リー変換を用いて次の正準変換を考えよう[16] 。

$$\bar{H}(\mathbf{z}(\epsilon)) = H(\mathbf{z}(0)) \tag{47}$$

すなわち、リー変換を用いた新旧ハミルトニアンのお互いの関係は、W に従う仮想的な時間発展に沿って、“時刻”0 の点 $\mathbf{z}(0)$ で評価された「旧い」ハミルトニアン H と “時刻”ϵ 経過した新しい点 $\mathbf{z}(\epsilon)$ で評価された「新しい」ハミルトニアン $\bar{H}$ は等しいと解釈される。さて、（46）式と（47）式を比べると、$f \to H$ および $h \to \bar{H}$ とおくと、

$$T^{-1}H(\mathbf{z}(\epsilon)) = H(\mathbf{z}(0)) = \bar{H}(\mathbf{z}(\epsilon)) \tag{48}$$

[15] 正準座標およびその共役な運動量をまとめて表記する。

[16] ここでは、簡単のために自律系を例に説明するが、非自律系の場合は全エネルギーと時間を相変数に加える “拡張された相空間” を用意することでまったく同じ枠組みのなかで取り扱うことができる。

が得られる。例えば、 時刻 ϵ での $\mathbf{z}$ を $(\bar{\mathbf{p}}, \bar{\mathbf{q}})$、時刻 0 での $\mathbf{z}$ を $(\mathbf{p}, \mathbf{q})$ と表すと、（48）式は

$$\bar{H}(\bar{\mathbf{p}}, \bar{\mathbf{q}}) = T^{-1} H(\bar{\mathbf{p}}, \bar{\mathbf{q}}) = H(\mathbf{p}, \mathbf{q}) \tag{49}$$

となり、自律系の正準変換における新旧ハミルトニアンを関係づける良く知られる式

$$\bar{H}(\bar{\mathbf{p}}, \bar{\mathbf{q}}) = H(\mathbf{p}, \mathbf{q}) \tag{50}$$

に対応することが分かる。

さて、新旧のハミルトニアン $\bar{H}$,H ならびにリー母関数 W が ϵ の巾級数で展開できるとしよう。すなわち、

$$H = \sum_{n=0} \epsilon^n H_n, \tag{51}$$

$$\bar{H} = \sum_{n=0} \epsilon^n \bar{H}_n, \tag{52}$$

$$W = \sum_{n=0} \epsilon^n W_{n+1}, \tag{53}$$

$$L_W = \sum_{n=0} \epsilon^n L_{n+1}, \tag{54}$$

$$T = \sum_{n=0} \epsilon^n T_n, \tag{55}$$

$$T^{-1} = \sum_{n=0} \epsilon^n T_n^{-1}, \tag{56}$$

ここで、

$$L_n = \{W_n, \quad \} \tag{57}$$

であり、W が ϵ の巾で展開できるとしたので、自動的に L_W, T および T^{-1} も巾で展開できる。最初に T_n、T_n^{-1} および L_n に関する便利な関係式を導出しておく。(54) および (55) 式を (318) 式に、(54) および (56) 式を (319) 式にそれぞれ代入し、ϵ の各べきの係数を等しくおけば、T_n および T_n^{-1} $(n > 0)$ に対する漸化式

$$T_n = -\frac{1}{n} \sum_{m=0}^{n-1} T_m L_{n-m}, \tag{58}$$

$$T_n^{-1} = \frac{1}{n} \sum_{m=0}^{n-1} L_{n-m} T_m^{-1} \tag{59}$$

を得ることができる。ここで T_0 および T_0^{-1} は $\epsilon = 0$ における T および T^{-1} であるから、$T_0 = T_0^{-1} = 1$ である。例えば、ϵ の 3 次まで導出すると

$$T_1 = -L_1, \tag{60}$$

$$T_2 = -\frac{1}{2} L_2 + \frac{1}{2} L_1^2, \tag{61}$$

$$T_3 = -\frac{1}{3} L_3 + \frac{1}{6} L_2 L_1 + \frac{1}{3} L_1 L_2 - \frac{1}{6} L_1^3, \tag{62}$$

$$
\begin{aligned}
T_1^{-1} &= L_1, && (63)\\
T_2^{-1} &= \frac{1}{2}L_2 + \frac{1}{2}L_1^2, && (64)\\
T_3^{-1} &= \frac{1}{3}L_3 + \frac{1}{6}L_1L_2 + \frac{1}{3}L_2L_1 + \frac{1}{6}L_1^3 && (65)
\end{aligned}
$$

となる（T および L は一般に可換ではないことに注意。$L_iL_j \neq L_jL_i$）。

$\bar{H}$、T^{-1} および H の ϵ による巾展開の式、(52)、(56) および (51) 式を $\bar{H} = T^{-1}H$ の両辺に代入し ϵ の各べきの係数を等しくおき、(59) 式を用いると H_n および $\bar{H}_n$ を関係付けることができる。例えば、2 次まで求めると

$$
\begin{aligned}
\epsilon^0 : \bar{H}_0 &= H_0, && (66)\\
\epsilon^1 : \bar{H}_1 &= T_0^{-1}H_1 + T_1^{-1}H_0 = H_1 + L_1H_0, && (67)\\
&= H_1 + \frac{dW_1}{d\tau}, && (68)\\
\epsilon^2 : \bar{H}_2 &= T_0^{-1}H_2 + T_1^{-1}H_1 + T_2^{-1}H_0, && (69)\\
&= H_2 + \frac{1}{2}L_1(\bar{H}_1 + H_1) + \frac{1}{2}L_2H_0, && (70)\\
&= H_2 + \frac{1}{2}\{W_1, \bar{H}_1 + H_1\} + \frac{1}{2}\frac{dW_2}{d\tau} && (71)
\end{aligned}
$$

となる。ここで、

$$
L_n\bar{H}_0 = L_nH_0 = \{W_n, H_0\} \equiv \frac{dW_n}{d\tau} \tag{72}
$$

を用いた。τ は非摂動ハミルトニアン H_0 に従う時間である。

(51) 式以後の式では敢えて正準変数の引数（すなわち、$(\bar{\mathbf{p}}, \bar{\mathbf{q}})$ ないしは $(\mathbf{p}, \mathbf{q})$）の表記を省略した。Poisson 括弧式を用いた計算は正準変数の組の種類によらずに不変であるため、リー変換正準変換摂動論においては、正準変数の組の種類は意味がなく[17] 引数程度の意味しか持たない。ここで、便宜上 (66)-(71) 式における引数を $(\bar{\mathbf{p}}, \bar{\mathbf{q}})$ とおこう。(66) 式から、ただちに $\mathcal{O}(\epsilon^0)$ では $\bar{H}_0(\bar{\mathbf{p}}, \bar{\mathbf{q}})$ は H_0 の引数を $(\mathbf{p}, \mathbf{q})$ から $(\bar{\mathbf{p}}, \bar{\mathbf{q}})$ に換えたものにすぎないことがわかる。一方、0 次以上の各べきのオーダー $\mathcal{O}(\epsilon^n)$ $(n \geq 1)$ では、１つの方程式に対し 2 つの未知関数 $\bar{H}_i$ と W_i が順次常に現れる。例えば、$\mathcal{O}(\epsilon^1)$ における $\bar{H}_1$ と W_1、$\mathcal{O}(\epsilon^2)$ における $\bar{H}_2$ と W_2 である。すなわち、１つの条件から 2 つの未知関数を決定しなければならず、そのためにはなんらかの原理が必要となる。

平均化原理　そこで、変換される新しいハミルトニアン $\bar{H}(\bar{\mathbf{p}}, \bar{\mathbf{q}})$ が新しい角変数 $\bar{\mathbf{\Theta}}$ を含まないという要請を満たす[18] ように決定することにしよう。もしこれが可能であれば、

$$
\frac{d\bar{J}_k}{dt} = -\frac{\partial \bar{H}(\bar{\mathbf{J}})}{\partial \bar{\Theta}_k} = 0 \tag{73}
$$

より、新しい運動の恒量 $\bar{J}_k(\mathbf{p}, \mathbf{q})$ が産み出されることを意味する。これは運動をトーラス上の自由運動に焼き直すことに対応し、微分方程式の階数の低下をもたらすダイナミックスに対して見通しの良い「視座」を創出したことになる。

[17] $(\mathbf{p}, \mathbf{q})$、$(\bar{\mathbf{p}}, \bar{\mathbf{q}})$、$(\mathbf{J}, \mathbf{\Theta})$、$(\bar{\mathbf{J}}, \bar{\mathbf{\Theta}})$ のどれを使っているかに依らずに成り立つ。
[18] 少なくとも「ある有限次」の摂動計算に渡って。

問題とするハミルトニアンを、H_0 に対する作用変数 $\mathbf{J}$ のみで表される非摂動ハミルトニアン H_0 と作用変数と角変数の両方に依存する摂動項 H_n $(n \geq 1)$ の和であるとする。すなわち、

$$H = \sum_{n=0} \epsilon^n H_n = H_0(\mathbf{J}) + \sum_{n=1} \epsilon^n H_n(\mathbf{J}, \mathbf{\Theta}), \tag{74}$$

さらに、各オーダー ϵ^n において $\bar{H}_n$ が新しい角変数 $\bar{\mathbf{\Theta}}$ に依らないように、もうひとつの未知関数 W_n を決めよう。まず、 $\mathcal{O}(\epsilon^1)$ において $\bar{H}_1$ と W_1 は以下のようにして決定する。

$$\begin{aligned} \bar{H}_1 &= H_1 + \frac{dW_1}{d\tau}, & (75) \\ &= \langle H_1 \rangle + \{H_1\} + \frac{dW_1}{d\tau}, & (76) \end{aligned}$$

ここで

$$\begin{aligned} \langle H_1 \rangle &= \lim_{\tau \to \infty} \frac{1}{\tau} \int_0^\tau H_1(\bar{\mathbf{p}}(\tau'), \bar{\mathbf{q}}(\tau'))d\tau', & \text{平均化された部分} & (77) \\ \{H_1\} &= H_1 - \langle H_1 \rangle & \text{振動する部分} & (78) \end{aligned}$$

である。

$$\frac{d\bar{\Theta}_k}{d\tau} = \{\bar{\Theta}_k, H_0\} = \frac{\partial H_0(\bar{\mathbf{J}})}{\partial \bar{J}_k} = \text{constant} \equiv \omega_k(\bar{\mathbf{J}}) \tag{79}$$

$$\bar{\Theta}_k = \omega_k(\bar{\mathbf{J}})\tau + \beta_k \quad (\beta_k\text{: 初期位相}) \tag{80}$$

から、H_0 に従う時間 τ は新しい角変数 $\bar{\mathbf{\Theta}}$ と線形関係にある。それゆえ H_1 の（τ に対して）平均化された部分 $\langle H_1 \rangle$ は $\bar{\mathbf{\Theta}}$ に依存しない部分に対応し、振動部分 $\{H_1\}$ は $\bar{\mathbf{\Theta}}$ に依存する部分に対応する。$\bar{H}_i$ が $\bar{\mathbf{\Theta}}$ に依存しないように決定したいならば、（76）式の第 2 項と第 3 項が打ち消しあうように W_1 を決めてやればよい。

$$\begin{aligned} \bar{H}_1 &= \langle H_1 \rangle, & (81) \\ W_1 &= -\int \{H_1\} d\tau. & (82) \end{aligned}$$

これが 2 つの未知関数 W_1、$\bar{H}_1$ を決定するにあたっての $\mathcal{O}(\epsilon)$ における付加条件であり、元々 W_1 は任意であったのでこのように取り扱っても一般性は失われない。同様にして、 $\mathcal{O}(\epsilon^2)$ においても、W_2 を以下のように決めれば $\bar{H}_2$ も $\bar{\mathbf{\Theta}}$ に依存しないように決定することができる。

$$\begin{aligned} \bar{H}_2 &= \langle H_2 + \frac{1}{2}\{W_1, \bar{H}_1 + H_1\} \rangle, & (83) \\ W_2 &= -\int \{2H_2 + \{W_1, H_1 + \bar{H}_1\}\} d\tau. & (84) \end{aligned}$$

ある有限次 i まで摂動展開が可能であるとしよう。そのとき、その有限次で打ち切った新しいハミルトニアン $\bar{H}$ は $\bar{\mathbf{J}}$ のみの関数であるから

$$\bar{H}(\bar{\mathbf{J}}) = \sum_{k=0}^{i} \epsilon^k \bar{H}_k(\bar{\mathbf{J}}) = \sum_{k=0}^{i} \epsilon^k H_k(\mathbf{J}, \mathbf{\Theta}) \tag{85}$$

$$0 = \frac{d\bar{H}}{d\tau} = \{\bar{H}, \bar{H}_0\} = -\{\bar{H}_0, \bar{H}\} = -\frac{d\bar{H}_0}{dt} \tag{86}$$

より、$\bar{H}$ に従う運動において $\bar{H}_0$ は運動の恒量である。

“ハミルトニアン H を ϵ のすべての次数に渡って時間 τ に依存しない形式に変換できるならば” $\bar{H}$ は H と厳密に等しいことになる。

$$H(\mathbf{J}, \mathbf{\Theta}) = \bar{H}(\bar{\mathbf{J}})(= \sum_i^\infty \epsilon^i \bar{H}_i(\bar{\mathbf{J}})). \tag{87}$$

このとき

$$0 = \frac{dH}{d\tau} = \{H, \bar{H}_0\} = -\{\bar{H}_0, H\} = -\frac{d\bar{H}_0}{dt} \tag{88}$$

より、元々の H に従う運動においても「非自明な」運動の恒量 $H_0(= \bar{H}_0)$ が存在していることが証明される。

リー変換に基づく関数の変換 リー変換に基づく正準変換摂動理論のもつ最大の利点のひとつは、一旦、W が各次数を通して求まれば、$\bar{H}(\bar{\mathbf{p}}, \bar{\mathbf{q}})$ のみならず、任意の物理量 $\bar{f}(\bar{\mathbf{p}}, \bar{\mathbf{q}})$ が時間発展演算子 T を用いると容易に元の座標系 $(\mathbf{p}, \mathbf{q})$ で書き下せることである。付録 2 に示されるように、任意の微分可能な $(\bar{\mathbf{p}}, \bar{\mathbf{q}})$ の関数 f、$f(\bar{\mathbf{p}}, \bar{\mathbf{q}})$、に対して、元の $(\mathbf{p}, \mathbf{q})$ および ϵ で表現される「関数値が同じ」新しい関数 $\bar{f}$ を見出すことができる。

$$f(\bar{\mathbf{p}}, \bar{\mathbf{q}}) = Tf(\mathbf{p}, \mathbf{q}) = \bar{f}(\mathbf{p}, \mathbf{q}; \epsilon).$$

それゆえ、少なくともある有限次まで W_n が求まれば、(58) 式より ϵ の各オーダー毎、関数 $f_n(\bar{\mathbf{p}}, \bar{\mathbf{q}})$ に対する新しい関数 $\bar{f}(\mathbf{p}, \mathbf{q}; \epsilon)$ を解析的に計算することができる。

$$\bar{f}(\mathbf{p}, \mathbf{q}; \epsilon) = \sum_{n=0} \epsilon^n \bar{f}_n(\mathbf{p}, \mathbf{q}) = \sum_{n=0} \epsilon^n T_n f(\mathbf{p}, \mathbf{q}). \tag{89}$$

例えば、$\mathcal{O}(\epsilon^2)$ まで求めると、

$$\begin{aligned}
\epsilon^0 : \bar{f}_0(\mathbf{p}, \mathbf{q}) &= f(\mathbf{p}, \mathbf{q}) && (90)\\
\epsilon^1 : \bar{f}_1(\mathbf{p}, \mathbf{q}) &= -L_1(\mathbf{p}, \mathbf{q}) f(\mathbf{p}, \mathbf{q}) = -\{W_1(\mathbf{p}, \mathbf{q}), f(\mathbf{p}, \mathbf{q})\} && (91)\\
\epsilon^2 : \bar{f}_2(\mathbf{p}, \mathbf{q}) &= \frac{1}{2}\left(-L_2 + L_1^2\right) f && (92)\\
&= \frac{1}{2}\left(\{W_1, \{W_1, f\}\} - \{W_2, f\}\right) && (93)
\end{aligned}$$

となる。ちなみに、この場合は時間発展演算子 T の引数として “$\mathbf{p}$” と “$\mathbf{q}$” を用いたが、例えば (103) 式においては “$\bar{\mathbf{p}}$” と “$\bar{\mathbf{q}}$” を用いた。同様に (293)、(301) 式におけるリー母関数 W の引数は各々$(\mathbf{p}, \mathbf{q})$ および $(\bar{\mathbf{p}}, \bar{\mathbf{q}})$ を便宜上用いて説明した。このように、リー変換において引数自体は本来意味がないことに注意しよう[19] 。

[19] 筆者自身もあちらこちらの論文で（名前自体は実体がないので）一貫性なく色々な引数を使っている。

例えば、新しい作用 $\bar{J}_k(\bar{\mathbf{p}},\bar{\mathbf{q}})$、振動数 $\bar{\omega}_k(\bar{\mathbf{p}},\bar{\mathbf{q}})$、運動量 $\bar{p}_k$、座標 $\bar{q}_k$ などを元の座標系 $(\mathbf{p},\mathbf{q})$ で表すためには

$$\bar{J}_k(\mathbf{p},\mathbf{q}) = TJ_k(\mathbf{p},\mathbf{q}) = T\left(\frac{p_k^2+\omega_k^2 q_k^2}{2\omega_k}\right), \tag{94}$$

$$\bar{\omega}_k(\mathbf{p},\mathbf{q}) = T\frac{\partial \bar{H}(\mathbf{J})}{\partial J_k}, \tag{95}$$

$$\bar{p}_k(\mathbf{p},\mathbf{q}) = Tp_k, \tag{96}$$

$$\bar{q}_k(\mathbf{p},\mathbf{q}) = Tq_k. \tag{97}$$

を計算すれば良い。ここで、簡単のため、関数 f に対しリー変換を施した $(\mathbf{p},\mathbf{q})$ および ϵ の関数を $\bar{f}(\mathbf{p},\mathbf{q})$ と表記する。変換する関数 f として H_0 の作用変数 $J_k(\mathbf{p},\mathbf{q})$

$$J_k(\mathbf{p},\mathbf{q}) = \frac{p_k^2+\omega_k^2 q_k^2}{2\omega_k} = \frac{1}{2\pi}\oint_{E=H_0(\mathbf{p},\mathbf{q})} p_k dq_k \tag{98}$$

を用いる際は変換された関数を $\bar{J}_k(\mathbf{p},\mathbf{q})$ などで表す。実際（6.3 章の応用例参照）、$\bar{p}_k(\mathbf{p},\mathbf{q})$ および $\bar{q}_k(\mathbf{p},\mathbf{q})$ の ϵ^i 次までの級数和 $\bar{p}_k^{\mathrm{ith}}(\mathbf{p},\mathbf{q})$ および $\bar{q}_k^{\mathrm{ith}}(\mathbf{p},\mathbf{q})$ は

$$\bar{p}_k^{\mathrm{ith}}(\mathbf{p},\mathbf{q}) = \sum_{n=0}^{i}\epsilon^n\sum_j c_{nj}\mathbf{p}^{2\mathbf{s}_{nj}+\mathbf{1}}\mathbf{q}^{\mathbf{t}_{nj}}, \tag{99}$$

$$\bar{q}_k^{\mathrm{ith}}(\mathbf{p},\mathbf{q}) = \sum_{n=0}^{i}\epsilon^n\sum_j c'_{nj}\mathbf{p}^{2\mathbf{s}'_{nj}}\mathbf{q}^{\mathbf{t}'_{nj}}, \tag{100}$$

のようにそれぞれ書き下すことができる。ここで、

$$\mathbf{p}^{2\mathbf{s}_{nj}+\mathbf{1}} \equiv \prod_{l=1}^{M} p_l^{s_{njl}} \quad \left(\sum_{l=1}^{M} s_{njl} = |2\mathbf{s}_{nj}+\mathbf{1}|\right), \tag{101}$$

$$\mathbf{q}^{\mathbf{t}_{nj}} \equiv \prod_{l=1}^{M} q_l^{t_{njl}} \quad \left(\sum_{l=1}^{M} t_{njl} = |\mathbf{t}_{nj}|\right) \tag{102}$$

および、各係数は元のハミルトニアンおよび CPT の次数 i に依存する。例えば、c_{nj} および c'_{nj} はそれぞれ $\bar{p}_k^{\mathrm{ith}}(\mathbf{p},\mathbf{q})$ および $\bar{q}_k^{\mathrm{ith}}(\mathbf{p},\mathbf{q})$ における n 次の j 番目の項に掛る実数係数を、s_{njl} および t_{njl} は $\bar{p}_k^{\mathrm{ith}}(\mathbf{p},\mathbf{q})$ の n 次成分の j 番目の項の p_l、q_l に掛る任意の非負整数 (≥ 0) である。ここで大事なことは一般に $i \geq 1$ においては $\bar{p}_k^{\mathrm{ith}}(\mathbf{p},\mathbf{q})$ および $\bar{q}_k^{\mathrm{ith}}(\mathbf{p},\mathbf{q})$ は確かに時間反転対称性を保持していること、$\bar{p}_k^{\mathrm{ith}}(\mathbf{p},\mathbf{q})$ および $\bar{q}_k^{\mathrm{ith}}(\mathbf{p},\mathbf{q})$ における旧変数 p_k および q_k の寄与は必ずしも大きくなく、殆んどすべてのモードが寄与していることである[20] 。

ただし $\bar{p}_k^{0\mathrm{th}}(\mathbf{p},\mathbf{q})$ および $\bar{q}_k^{0\mathrm{th}}(\mathbf{p},\mathbf{q})$ は元の座標系 p_k および q_k と一致し、同様に $\bar{J}_k^{0\mathrm{th}}(\mathbf{p},\mathbf{q})$ および $\bar{\omega}_k^{0\mathrm{th}}(\mathbf{p},\mathbf{q})$ は H_0 に対する $J_k(\mathbf{p},\mathbf{q})$ および ω_k と一致する。換言すれば、摂動展開を 0 次で打ち切った物理量は皆非摂動ハミルトニアン H_0 に由来する物理量であり、$(\bar{\mathbf{p}}^{0\mathrm{th}},\bar{\mathbf{q}}^{0\mathrm{th}})$ は $H_0 = E$ における（準）周期軌道（＝基準座標）に相当する。一方、（少なくとも）ある有限次 i まで摂動展開が

[20] 6 原子アルゴンクラスターの鞍点近傍における $\bar{p}_1(\mathbf{p},\mathbf{q})$ および $\bar{q}_1(\mathbf{p},\mathbf{q})$ を 2 次まで求めたときの表式 *J.Chem.Phys.***105** (1999) 10838 の on-line supplement に公表されているので参照されたい。

可能であるとき、その有限次で打ち切った新しいハミルトニアン $\bar{H}(\bar{\mathbf{J}})$ は $\mathcal{O}(\epsilon^{(i+1)})$ の誤差以内で H に等しく[21]、$(\bar{\mathbf{p}}^{i\mathrm{th}}, \bar{\mathbf{q}}^{i\mathrm{th}})$ は $\bar{H} = E$ における相空間上の（準）周期軌道を表し、それは $(\mathbf{p}, \mathbf{q})$ の関数として表すことができる。さらに無限次まで摂動展開が可能であるとき、新しいハミルトニアン $\bar{H}$ は元のハミルトニアン H と厳密に等しく、$(\bar{\mathbf{p}}, \bar{\mathbf{q}})$ は $H(= \bar{H}) = E$ における（隠れた）相空間上の（準）周期軌道を表している。

Deprit の漸化式 Deprit により最初導出された便利な漸化式を紹介する。以下の正準変数を一切使わない導出は Cary[22] の総説によるものである。

まず、 $\bar{H} = T^{-1}H$ に対して、 T を前から掛けて ϵ に対する微分をとる。すなわち、

$$\frac{dT}{d\epsilon}\bar{H} + T\frac{d\bar{H}}{d\epsilon} = \frac{dH}{d\epsilon}. \tag{103}$$

(318) 式を使って $dT/d\epsilon$ を取って、 T^{-1} を前から掛けると、

$$-L_W\bar{H} + \frac{d\bar{H}}{d\epsilon} = T^{-1}\frac{dH}{d\epsilon} \tag{104}$$

を得ることができる。L_W、$\bar{H}$、T^{-1} および H の ϵ についての巾展開の式を両辺に代入して、ϵ^n $(n > 0)$ のべきの係数を等しくおくと、

$$-\sum_{m=0}^{n-1} L_{n-m}\bar{H}_m + n\bar{H}_n = \sum_{m=1}^{n} mT^{-1}_{n-m}H_m \tag{105}$$

となる。72 式より最初の和の最初の項を

$$L_n\bar{H}_0 = L_nH_0 = \{W_n, H_0\} = \frac{dW_n}{d\tau} \tag{106}$$

と書き換え、2 番目の和の最後の項を別途取り出し $\sum$ の部分をまとめると、$n > 0$ に対する有用な漸化式

$$\bar{H}_n = H_n + \frac{1}{n}\sum_{m=1}^{n-1}(L_{n-m}\bar{H}_m + mT^{-1}_{n-m}H_m) + \frac{1}{n}\frac{dW_n}{d\tau}. \tag{107}$$

が導出される（非自律系では $\frac{1}{n}\frac{\partial W_n}{\partial t}$ が右辺に追加される[23]）。

Dragt と Finn の手法 Dragt と Finn は、ハミルトニアンが最低次を 2 次とする $(\mathbf{p}, \mathbf{q})$ の巾級数で展開できるクラスに対して、高次計算になるほど $\bar{H}$ を算出するのに要する項の数が堀-Deprit の手法よりも顕著に少なくなる方法を見出した。彼らは時間発展演算子 T を

$$T(\epsilon) = e^{-\epsilon L} = e^{-\epsilon(L_1 + \epsilon L_2 + \epsilon^2 L_3 \cdots)} \to T'(\epsilon) = e^{-\epsilon L_1}e^{-\epsilon^2 L_2}e^{-\epsilon^3 L_3}\cdots \tag{108}$$

$$T' = 1 + \sum_{n=1}^{\infty}\epsilon^n T'_n \tag{109}$$

[21] 2.2.3 章「小さな分母の問題」で明らかになるように、形式上 $\mathcal{O}(\epsilon^{(i+1)})$ であるが、現実系においてはこの “誤差” は一般に発散し展開級数は収束しない。

[22] J.R. Cary, *Physics Reports* **79** 130-160(1981).

[23] A. J. Lichtenberg and M. A. Lieberman, *Regular and Chaotic Dynamics 2nd Ed.* (Springer-Verlag, New York, 1992).

ここで

$$T'_n = \sum_{m_1+2m_2+\cdots+nm_n=n} (-1)^{m_1+m_2+\cdots+m_n} \frac{L_1^{m_1} L_2^{m_2} \cdots L_n^{m_n}}{m_1! m_2! \cdots m_n!} \tag{110}$$

（和は $m_1+2m_2+\cdots+nm_n=n$ を満たすすべての正の整数 $(m_1, m_2, \cdots, m_n)$ の組に対してとる）のように予め繰り込みリー変換を逐次行う形式に再定義した。$L_i(=\{W_i,\ \})$ は $(i+2)$ 次の同次多項式 W_i から成る。逆変換 $(T')^{-1}$ は

$$(T')^{-1}(\epsilon) = \cdots e^{\epsilon^3 L_3} e^{\epsilon^2 L_2} e^{\epsilon L_1} \tag{111}$$

$$(T')^{-1} = 1 + \sum_{n=1}^{\infty} \epsilon^n (T')_n^{-1} \tag{112}$$

$$(T')_n^{-1} = \sum_{m_1+2m_2+\cdots+nm_n=n} \frac{L_n^{m_n} \cdots L_2^{m_2} L_1^{m_1}}{m_1! m_2! \cdots m_n!} \tag{113}$$

で表される。例えば、3 次まで求めると

$$T'_1 = -L_1, \tag{114}$$

$$T'_2 = -L_2 + \frac{1}{2} L_1^2, \tag{115}$$

$$T'_3 = -L_3 + L_1 L_2 - \frac{1}{6} L_1^3, \tag{116}$$

$$(T')_1^{-1} = L_1, \tag{117}$$

$$(T')_2^{-1} = L_2 + \frac{1}{2} L_1^2, \tag{118}$$

$$(T')_3^{-1} = L_3 + L_2 L_1 + \frac{1}{6} L_1^3 \tag{119}$$

となる。新しいハミルトニアン $\bar{H}(=\sum_n \epsilon^n \bar{H}_n) = (T')^{-1} H$ は

$$\bar{H}_n = \sum_{m=0}^{n} (T'_{n-m})^{-1} H_m \tag{120}$$

で表される。（58）式と T'_n の n における項の数を比較すると、表 1 のように、5 次以降の項の数

表 1: 各 n 次における T_n と T'_n の項数

n	T_n	T'_n
1	1	1
2	2	2
3	4	3
4	8	5
5	16	7
10	512	42

が顕著に異なってくることがわかる。これは、たとえば、正準変換

$$T^{-1}(\epsilon)f(\mathbf{z}(\epsilon)) = e^{\epsilon L}f(\mathbf{z}(\epsilon) = e^{\epsilon(L_1+\epsilon L_2+\epsilon^2 L_3\cdots)}f(\mathbf{z}(\epsilon)) = h(\mathbf{z}(\epsilon);\epsilon) \tag{121}$$

を一度に行うのではなく、

$$\begin{aligned}
(T')^{-1}(\epsilon)f(\mathbf{z}(\epsilon)) &= \cdots e^{\epsilon^3 L_3}e^{\epsilon^2 L_2}\left[e^{\epsilon L_1}f(\mathbf{z}(\epsilon))\right] && (122)\\
&= \cdots e^{\epsilon^3 L_3}e^{\epsilon^2 L_2}h^{(1)}(\mathbf{z}(\epsilon);\epsilon) = \cdots e^{\epsilon^3 L_3}\left[e^{\epsilon(\epsilon L_2)}h^{(1)}(\mathbf{z}(\epsilon);\epsilon)\right] && (123)\\
&= \cdots e^{\epsilon^3 L_3}h^{(2)}(\mathbf{z}(\epsilon);\epsilon) = \cdots\left[e^{\epsilon(\epsilon^2 L_3)}h^{(2)}(\mathbf{z}(\epsilon);\epsilon)\right] && (124)\\
&= \cdots h^{(3)}(\mathbf{z}(\epsilon);\epsilon) \to h^{(\infty)}(\mathbf{z}(\epsilon);\epsilon) && (125)
\end{aligned}$$

と逐次正準変換するため、堀-Deprit の方法で指数部をべき級数展開する際、$L_iL_j \neq L_jL_i$ の非可換性 $(i \neq j)$ から生じた項数の増大を抑えられたためである（ここで $h^{(i)}$ は “ハミルトニアン $\epsilon^{(i-1)}W_i$” によるリー正準変換により変換されたことを表している）。しかしながら、分子科学の興味の対象である、例えば、アルゴン 6 原子クラスター（12 内部自由度）、の少数多体系では、ϵ^2 〜ϵ^3 のオーダーを越えると、評価すべき項の数は膨大に膨れ上がってしまうため、（少なくとも既存の手法では）5 次以上への摂動計算は困難のようである[24] 。

Birkoff-Gustavson の標準形 (Normal Form) Birkoff と Gustavson は、2 次を最低次とする斉次多項式の級数展開で表されるハミルトン系は「$\bar{H}$ のみを求めるならば」**新旧の両正準変数から成る母関数 $F(\bar{\mathbf{p}},\mathbf{q})$ を用いても**容易に高次まで導びくことができることを証明した。変換された新しいハミルトニアン $\bar{H}$ は、調和振動子の作用変数の巾級数展開の形

$$H(\mathbf{p},\mathbf{q}) \to \sum_i \omega_i J_i + \sum_{i,j} c_{ij}J_iJ_j + \sum_{i,j,k} d_{ijk}J_iJ_jJ_k + \ldots \tag{126}$$

をしており、今日、Birkoff-Gustavson の標準形、単に Birkoff の標準形と呼ばれている。原著論文では新旧の両正準変数から成る母関数を用いて証明しているが、ここでは Dragt-Finn の論文[25] に習って逐次リ―変換を用いて説明し、2 次を最低次とする斉次多項式の級数展開で表されるハミルトン系の性質を考えよう。

まず、任意の停留点近傍でハミルトニアンが巾級数で形式的に展開できると仮定する。

$$H(\mathbf{p},\mathbf{q}) = \sum_{k=2}^{\infty}\epsilon^{(k-2)}H_k(\mathbf{p},\mathbf{q}) \tag{127}$$

$H_k(\mathbf{p},\mathbf{q})$ は $\mathbf{p}$ および $\mathbf{q}$ に関する k 次の斉次多項式である。勾配は 0 であるから最低次は 2 次となる（ただし $H_0(\mathbf{0}) = 0$）ので、それを ϵ の 0 次とした。例えば、

$$\begin{aligned}
H(\mathbf{p},\mathbf{q}) &= \epsilon^0 H_2(\mathbf{p},\mathbf{q}) + \epsilon^1 H_3(\mathbf{p},\mathbf{q}) + \epsilon^2 H_4(\mathbf{p},\mathbf{q})\cdots && (128)\\
&= \epsilon^0\frac{1}{2}\sum_j(p_j^2+\omega_j^2q_j^2) + \epsilon^1\sum_{j,k,l}C_{jkl}q_jq_kq_l + \epsilon^2\sum_{j,k,l,m}C_{jklm}q_jq_kq_lq_m + \ldots. && (129)
\end{aligned}$$

[24] 近年、Caltech から Bristol 大学へ移った応用数学者の Stephen Wiggins は 160CPU の並列計算機を構築して、ハードウェアの観点から大自由度系のリー変換を用いた CPT を敢行する試みをしている。

[25] A.J. Dragt and J.M. Finn, *J. Math. Phys.* **20**, 2649-2660(1979)

ここで、$\frac{p_i}{\sqrt{(\omega_i)}} \to p_i,\ \sqrt{(}\omega_i)q_i \to q_i$ と置きなおすと、H_2 は

$$H_2(\mathbf{p},\mathbf{q}) = \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{N}\omega_i\left(p_i^2+q_i^2\right), \tag{130}$$

更に、$z_i = p_i + iq_i,\ \bar{z}_i = p_i - iq_i$ のように複素変数を導入すると

$$H_2(\mathbf{z},\bar{\mathbf{z}}) = \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{N}\omega_i z_i \bar{z}_i \tag{131}$$

と表すことができる。また、$H_k\ (k>2)$ は一般に $(\mathbf{z},\bar{\mathbf{z}})$ 表示で

$$H_k(\mathbf{z},\bar{\mathbf{z}}) = \sum_{\sum_i(m_i+n_i)=k}\alpha_{(m)(n)}\prod_i z_i^{m_i}\bar{z}_i^{n_i} \equiv \sum_{(m)(n)}\alpha_{(m)(n)}\mathbf{z}^{\mathbf{m}}\bar{\mathbf{z}}^{\mathbf{n}} \tag{132}$$

と表される。ここで、和は $\sum_i(m_i+n_i)=k$（m_i および n_i は非負の任意の整数）を満たす項に対して取る。$\alpha_{(m)(n)}$ は複素定数である。複素変数表示の場合、Poisson 括弧式は

$$\{u,v\} = 2i\sum_i\left(\frac{\partial u}{\partial z_i}\frac{\partial v}{\partial \bar{z}_i} - \frac{\partial v}{\partial \bar{z}_i}\frac{\partial u}{\partial z_i}\right) \tag{133}$$

となる。

さて、逐次リー変換 $\bar{H} = (T')^{-1}H$ を使って新しいハミルトニアン $\bar{H}$ を求めてみよう。ここでは、Dragt-Finn の原著論文の表記法に従って書くことにする。（122）-（125）と同様の操作をハミルトニアン H に対して行うと

$$\bar{H}^{(k)} = e^{F_k}\bar{H}^{(k-1)} \tag{134}$$

とおくと（ただし $\bar{H}^{(2)} = H$ とする）

$$(T')^{-1}H = \cdots e^{F_5}e^{F_4}\left[e^{F_3}H\right] = \cdots e^{F_5}\left[e^{F_4}\bar{H}^{(3)}\right] = \cdots\left[e^{F_5}\bar{H}^{(4)}\right] = \cdots\bar{H}^{(5)} = \bar{H}^{(\infty)}(=\bar{H}). \tag{135}$$

ここで、F_k は $\epsilon^{k-2}L_{k-2}$ に相当し、$\epsilon^{k-2}W_{k-2}$ を表す k 次の斉次多項式 f_k を用いると

$$F_k \equiv \{f_k,\ \ \} \tag{136}$$

と書くことができる[26]。W_{k-2} が k 次の斉次多項式である理由は（単一）リー変換の（68）および（71）式

$$\begin{aligned}\epsilon^1 : \bar{H}_1 &= H_1 + \{W_1, H_0\}\\ \epsilon^2 : \bar{H}_2 &= H_2 + \frac{1}{2}\{W_1, \bar{H}_1 + H_1\} + \frac{1}{2}\{W_2, H_0\}\end{aligned}$$

からも理解することができよう。一般に、Poisson 括弧式 $\{f_k, g_j\}$（f_k および g_j は任意の k および j 次の斉次多項式）は正準座標および運動量に関する 1 階偏微分をそれぞれ行い掛け合わせるので $(j+k-2)(\geq 1)$ 次の斉次多項式を産み出す。

[26] 原著論文では $F_k \equiv \{\ \ , f_k'\}$ を用いているが、Poisson 括弧式の性質から $f_k = -f_k'$ であり議論の内容になんら影響しない。

H_1 が 3 次の斉次多項式であるから、$\{W_1, H_0\}$ は（H_1 の振動部分を取り除くためには）3 次の斉次多項式でなければならないので、W_1（および $\bar{H}_1$）も 3 次の斉次多項式でなければならない。同様に、H_2、$\{W_1, \bar{H}_1 + H_1\}$ は 4 次の斉次多項式となるから $H_2 + \frac{1}{2}\{W_1, \bar{H}_1 + H_1\}$ の振動部分を取り除くためには W_2（および $\bar{H}_2$）も 4 次の斉次多項式でなければならない。

さて、新しいハミルトニアン $\bar{H}$ も H 同様、斉次多項式で級数展開できるとしよう。(134) 式は

$$\sum_{j=2}^{\infty} \bar{H}_j^{(k)} = e^{F_k} \sum_{j=2}^{\infty} \bar{H}_j^{(k-1)} = \left(1 + \sum_{i=1}^{\infty} \frac{1}{i!}(F_k)^i\right) \sum_{j=2}^{\infty} \bar{H}_j^{(k-1)} \tag{137}$$

と書くことができる。ここで、例えば 2 次の係数を等しくおくと、

$$\bar{H}_2^{(k)} = \bar{H}_2^{(k-1)} = \cdots = \bar{H}_2^{(0)} = H_2 \tag{138}$$

となる。なぜならば $(F_k)^i g_j$（g_j は任意の j 次の斉次多項式）は一般に $(i(k-2)+j)$ 次の斉次多項式を産み出し、$k > 2$ では $i = 0$（すなわち恒等変換）を除いて j よりも大きい次数の斉次多項式を与えるためである。一般に j 次の係数を等しくおく（すなわち、ϵ^{j-2} の各係数を等しくおくことに対応している）と

$$j < k : \bar{H}_j^{(k)} = \bar{H}_j^{(k-1)} \tag{139}$$

$$j = k : \bar{H}_k^{(k)} = \bar{H}_k^{(k-1)} + F_k H_2 \tag{140}$$

$$j > k : \bar{H}_j^{(k)} = \bar{H}_j^{(k-1)} + F_k \bar{H}_{j-(k-2)}^{(k-1)} + \frac{(F_k)^2}{2!} \bar{H}_{j-2(k-2)}^{(k-1)} + \cdots + \frac{(F_k)^i}{i!} \bar{H}_{j-i(k-2)}^{(k-1)} + \cdots. \tag{141}$$

ここで、恒等変換以外の変換 $(F_k)^i$ $(i = 1, \ldots, \infty)$ からの最低次数は k であるので、k 未満の次数は恒等変換の項しか残らない。また、k 以上の次数における F_k のべき数 i の上限は $i \leq \frac{j-2}{k-2}$ を満たす最小整数である。(135)、(139) および (140) 式から、新しいハミルトニアン $\bar{H}$ に含まれる k 次の斉次多項式 $\bar{H}_k (= \bar{H}_k^{(\infty)})$ は $e^{F_k} \bar{H}^{(k-1)}$ のリー変換の時点で決定され、以後の k より高次のリー変換では変化しないことが分かる。すなわち、

$$\bar{H}_k^{(\infty)} = \bar{H}_k^{(k)} (= \bar{H}_k^{(k-1)} + F_k H_2). \tag{142}$$

それゆえ、F_k は $e^{F_k} \bar{H}^{(k-1)}$ のリー変換時点で「$\bar{H}_k^{(k)}$ の関数が見通しがよくなるような」正準変換を与えるように決めてやればよい。

k 次斉次多項式である $\bar{H}_k^{(k-1)}$ を

$$\bar{H}_k^{(k-1)} = \sum_{(m')(n')} \beta_{(m')(n')} \mathbf{z}^{\mathbf{m}'} \bar{\mathbf{z}}^{\mathbf{n}'} \tag{143}$$

と書きあらわそう。ただし、和は $\sum_i (m'_i + n'_i) = k$ を満たす任意の非負整数 m'_i, n'_i についてとる。一方、

$$F_k H_2 = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N} \{f_k, \omega_i \bar{z}_i z_i\} = \sum_{i=1}^{N} i\omega_i \left(z_i \frac{\partial f_k}{\partial z_i} - \bar{z}_i \frac{\partial f_k}{\partial \bar{z}_i} \right) \tag{144}$$

であるから、k 次の任意の斉次多項式 f_k

$$f_k(\mathbf{z}, \bar{\mathbf{z}}) = \sum_{(m)(n)} \alpha_{(m)(n)} \mathbf{z}^{\mathbf{m}} \bar{\mathbf{z}}^{\mathbf{n}} \tag{145}$$

（ただし、$\sum_i(m_i+n_i)=k$ を満たす任意の非負整数 m_i, n_i について和をとる）に対して

$$F_k H_2 = \sum_{(m)(n)} \alpha_{(m)(n)} \left[\sum_{i=1}^{N} i\omega_i(m_i - n_i) \right] \mathbf{z}^{\mathbf{m}} \bar{\mathbf{z}}^{\mathbf{n}} \tag{146}$$

となる。$\sum_i(m_i+n_i)=k$ のもと、任意の非負整数の組 $(m)(n)$ に対して

$$\sum_{i=1}^{N} \omega_i(m_i - n_i) \neq 0 \tag{147}$$

ならば、**振動数 $\boldsymbol{\omega}$ は次数 k まで有理数上 1 次独立である**という。F_k は任意であったので、その係数 $\alpha_{(m)(n)}$ を任意に選ぶことができる。振動数 $\boldsymbol{\omega}$ は次数 k まで有理数上 1 次独立であるとき、$\bar{H}_k^{(k-1)}$ のうち $m'_i \neq n'_i$ であるすべての項を取り除くように $\alpha_{(m)(n)}$ を選ぶことができる。すなわち、

$$\sum_{(m')\neq(n')} \beta_{(m')(n')} \mathbf{z}^{\mathbf{m}'} \bar{\mathbf{z}}^{\mathbf{n}'} + F_k H_2 = 0 \tag{148}$$

逆に消去できなかった部分を $\langle \bar{H}_k^{(k-1)} \rangle$ と記すと、

$$\begin{aligned}
\bar{H}_k^{(k)} &= \langle \bar{H}_k^{(k-1)} \rangle && (149)\\
&= \sum_{(m')(n')} \beta_{(m')(n')} \sum_i^N (z_i \bar{z}_i)^{m'_i} && (150)\\
&= \sum_{(m')(n')} \beta_{(m')(n')} \sum_i^N (p_i^2 + q_i^2)^{m'_i} && (151)\\
&= \sum_{(m')(n')} \beta_{(m')(n')} \sum_i^N (2J_i)^{m'_i} && (152)
\end{aligned}$$

となり、$\bar{H}_k^{(k)}$ は作用変数 J_i の巾級数として表されることが分かる。もし（147）式がすべての次数に対して成り立つならば、**振動数 $\boldsymbol{\omega}$ は有理数上 1 次独立である**といい、$\bar{H}$ は作用だけの関数としてべき級数が収束することが期待される。ここで重要なことは（151）式から明らかなように、標準形はすべて p_i および q_i の偶数次の項から構成され、奇数次の項を持たないことが分かる。

ちなみに、堀-Deprit の（単一）リー変換による正準変換、例えば、（68）および（71）式、でも同様に解くことができ、Dragt-Finn の手法のところでも述べたように、少なくとも 3 次以上の高次展開でなければ単一および逐次リー変換に違いはない。また、「（Birkoff と Gustavson の）標準形」と「（堀、Deprit および Dragt-Finn らの）リー正準変換摂動理論」は同一線上に比較すべきものでは全くなく、前者は最低次を 2 次とする斉次多項式展開で書き下せるハミルトン系に対する正準変換後の “形”、すなわち、「作用変数の巾級数展開」に対する呼称であって、後者は非摂動系を可積分とし、摂動パラメータ ϵ の巾展開で近似可能なハミルトン系に対する “方法論” である[27] 。また、標準形およびリー変換の手法・概念自体は保存力学系に限らず散逸力学系についても用いられている[28] ことを付記しておく。

[27] 歴史的に見ると、新旧の正準変数を用いた母関数を用いる Poincare と Zeipel の正準変換摂動理論では高次まで摂動展開が困難であったのに対し、Birkoff と Gustavson は最低次を 2 次とする斉次多項式で表されるハミルトン系に対しては新旧の正準変数を用いた母関数を用いても高次までの展開が容易であることを見出した。

[28] 例えば、A.Y.T. Leung and Q.C. Zhang, *J. Sound and Vibration*, **217**, 795-806 (1998)

2.2.3 小さい分母の問題

現実に存在するほとんどのハミルトン系に対し作用だけの関数、例えば、Birkoff-Gustavson の標準形、に無限次まで展開可能な系は存在しない。それは摂動計算を破綻させる（準）共鳴条件が相空間全域を通じて密に分布していることによる。これはカオスの発生に密接に関係しており、かつ後章でも述べる化学反応のサドル領域の反応方向の「頑健な」規則性の起源とも深く関係している。

一般に、非摂動ハミルトニアン H_0 が可積分である任意の N 次元ハミルトニアンは H_0 の作用変数 $\mathbf{J}$ と角変数 $\mathbf{\Theta}$ を用いて以下のように表すことができる。

$$\begin{aligned} H(\mathbf{J},\mathbf{\Theta}) &= H_0(\mathbf{J}) + \sum_n \epsilon^n H_n(\mathbf{J},\mathbf{\Theta}) \\ &= H_0(\mathbf{J}) \\ &+ \epsilon \sum_{\mathbf{m}}^{\infty} H_{1\mathbf{m}}(\mathbf{J}) e^{i\mathbf{m}\cdot\mathbf{\Theta}} + \epsilon^2 \sum_{\mathbf{m}}^{\infty} H_{2\mathbf{m}}(\mathbf{J}) e^{i\mathbf{m}\cdot\mathbf{\Theta}} + \ldots, \end{aligned}$$

例えば、

$$H_{1\mathbf{m}}(\mathbf{J}) e^{i\mathbf{m}\cdot\mathbf{\Theta}} \equiv \prod_{k=1}^{N} H_{1m_k}(J_k) e^{im_k\Theta_k}, \tag{153}$$

ここで、m_k は任意の整数で、$H_{1m_k}(J_k)$ は k 番目の作用 J_k に依存するフーリエ係数である。ここで非摂動系 $H_0(\mathbf{J})$ の振動数は

$$\boldsymbol{\omega}(\mathbf{J}) = \frac{\partial H_0(\mathbf{J})}{\partial \mathbf{J}} \tag{154}$$

によって与えられる。

さて、一般に ω_k は作用変数 $\mathbf{J}$ を通じて相空間上の場所（作用が保存する場合には初期点）に依存して変化し得るとしよう。例えば、N 次元モース振動子系

$$H_0(\mathbf{p},\mathbf{q}) = \sum_{k=1}^{N} \left[\frac{p_k^2}{2m_k} + D_k \left(e^{-2a_k(q_k - q_k^{eq})} - 2e^{-a_k(q_k - q_k^{eq})} \right) \right] \tag{155}$$

$$\to H_0(\mathbf{J}) = -\sum_{k=1}^{N} D_k \left(1 - \frac{a_k J_k}{\sqrt{2m_k D_k}} \right)^2 \tag{156}$$

では、k 番目の振動数は

$$\omega_k = \frac{\partial H_0(\mathbf{J})}{\partial J_k} = a_k \sqrt{\frac{2D_k}{m_k}} \left(1 - \frac{a_k J_k}{\sqrt{2m_k D_k}} \right) \tag{157}$$

となり、J_k の値に依存して変化する。

リ―変換の処方箋に基づくと、0 次のオーダーでは

$$\bar{H}_0(\bar{\mathbf{J}}) = H_0(\bar{\mathbf{J}}), \tag{158}$$

また、1 次では、

$$\bar{H}_1 = H_1(\bar{\mathbf{J}},\bar{\mathbf{\Theta}}) + \frac{dW_1(\bar{\mathbf{J}},\bar{\mathbf{\Theta}})}{d\tau} \tag{159}$$

となり、平均化の原理に従って H_1 のなかの $\bar{\mathbf{\Theta}}$ に依存していない τ 平均部分を $\bar{H}_1$ とすると、

$$\bar{H}_1(\bar{\mathbf{J}}) = \langle H_1(\bar{\mathbf{J}}, \bar{\mathbf{\Theta}}) \rangle, \tag{160}$$

および

$$W_1 = -\int^{\tau} d\tau' \{ H_1 \left(\bar{\mathbf{J}}, \bar{\mathbf{\Theta}}(\tau') \right) \} \tag{161}$$

となる。それゆえ、H_1 の振動部分についてのフーリエ成分を積分することで W_1 を解くことができる。

$$W_1(\bar{\mathbf{J}}, \bar{\mathbf{\Theta}}) = i \sum_{\mathbf{m} \neq \mathbf{0}} \frac{H_{1\mathbf{m}}(\bar{\mathbf{J}})}{\mathbf{m} \cdot \boldsymbol{\omega}(\bar{\mathbf{J}})} e^{i\mathbf{m} \cdot \bar{\mathbf{\Theta}}}. \tag{162}$$

ここで $\mathbf{m} = \mathbf{0}$ は $\bar{\mathbf{\Theta}}$ に依存しない部分なので W_1 に含まれない。

さて、この摂動展開は収束することが約束されているだろうか？(162) 式から答えは一般には「否」であることが想像がつくであろう。基準振動数の任意のある整数倍の組み合わせ $\mathbf{m} \cdot \boldsymbol{\omega}(\bar{\mathbf{J}})(= \sum_{k=1}^{N} m_k \omega_k(\mathbf{J}))$ が W_1 の分母に現れる。各振動数 ω_k は作用 $\bar{\mathbf{J}}$ の連続関数であるから、(準) 共鳴条件

$$\left| \sum_{k=1}^{N} m_k \omega_k(\mathbf{J}) \right| \simeq 0 \tag{163}$$

が相空間上に存在する可能性がある。このように、相空間上の場所に依存して小さな分母の問題 (すなわち、共鳴) が誘発される現象を一般に非線形共鳴 (Nonlinear Resonance) と呼ぶ。W_1 の分母が零に漸近すると W_1 は発散し、摂動展開はその時点で破綻する。小さな分母の問題は W_1 に限らず、一般に ϵ^n の CPT 計算過程で現れる展開項のそれぞれに対し発生し得るため、作用だけに依存する形で求めようとした新しい多次元ハミルトニアン "$\bar{H}$" は、一般にはその摂動展開は収束せず、その存在を否定されることになる。

仮りに ω が作用変数に依存しない可積分系を零次ハミルトニアンとして最初定義したとしても、ある有限次で求めた $\bar{H}(\bar{\mathbf{J}})$ を零次ハミルトニアンとし、無視した項 $H - \bar{H}(\bar{\mathbf{J}})$ を摂動項として再定義することは常に可能であり、「無限次まで $\bar{H}(\bar{\mathbf{J}})$ が求まらない限り」この問題は普遍的に存在する。すなわち、Birkoff-Gustavson の標準形においても、真の意味で積分可能であるか否かは級数の収束性に問題をすり替えている。すなわち、実際の計算では有限次で級数展開を打ち切りそれ以上を無視するが、無視した (無限次に至る) 高次項において発散する可能性は否めない。すなわち、振動数の組が有理数比でなくても、あらゆる非負整数の組について和をとる過程で、(147) 式

$$\sum_{i=1}^{N} \omega_i (m_i - n_i) \neq 0$$

が非常に小さな値をとるとき (準共鳴とよぶ)、標準形が収束する保証はなくなってくる。一方で、すべての一次元 (連続) 力学系 (すなわち、$N = 1$) では、小さな分母の問題は存在せず、リ—摂動展開は収束することが期待される (すなわち、1 次元連続力学系は常に作用変数だけから記述されるハミルトニアンに変換可能 (可積分) である)。

従来、(相空間全域に渡る大域的な運動不変量を問う視点から) 発散源になっているいくつかの角変数を $\bar{H}$ に含めたり、あるいはある有限次で摂動展開を打ち切り、与えられた系を「積極

的に」積分可能系に近似して、小さな分母の問題からくる発散を回避しつつ、“見通しの良い” ハミルトニアンを抽出する試み[29] が行われてきた。統計性と力学的決定性の中間が問われる系において、最も有効な用途は変換前のハミルトニアン $H(\mathbf{p},\mathbf{q})$ の運動方程式による軌跡 $(\mathbf{p}(t),\mathbf{q}(t))$ に沿って、この新しい作用変数 $\bar{J}_k(\mathbf{p},\mathbf{q})$ および振動数 $\bar{\omega}_k(\mathbf{p},\mathbf{q})$ を「運動の “局所” 不変量の検出器」として用いるものである。なぜならば、一般に自由度の数が多くなればなるほど、大域的な運動不変量の占める割合は急速に減少すると予想されるが、運動不変量はある「局所」においては有意に生き残っている可能性があるからである。反応過程において（特に自由度の数が増えれば増えるほど）作用が相空間のどの領域においてどのくらいの時間スケールで、保存し崩壊するのかという見方こそが「統計性と力学決定性の中間を問うべき」化学反応のダイナミックスを理解するうえで最も重要となる。発散源になっている特定の角変数を新しいハミルトニアン “$\bar{H}$” に含める共鳴ハミルトニアンの方法は “$\bar{H}$” の発散を回避することができるが、同時に「その部分空間の局所的な運動不変量を検出できる可能性」を暗黙のうちに放棄していることに留意されたい。

2.2.4 サドル領域における反応方向の作用不変性

（ヘシアン行列の純虚数固有値がひとつである）ランク 1 のサドル領域における相空間はどのような構造をしているのであろうか？ランク 1 の鞍部点はヘシアン行列の負の固有値がひとつある不安定固定点なので、定義より純虚数の振動数 $\omega_F(\bar{\mathbf{J}})(\in \Im)$ をもつ不安定な反応自由度（F）と残りの実数の振動数 $\boldsymbol{\omega}_B(\bar{\mathbf{J}})(\in \Re)$ をもつ安定な非反応自由度（まとめて $\mathbf{B}$ と呼ぶ）から構成される。この領域では 1 次のリ—母関数 W_1

$$W_1(\bar{\mathbf{J}},\bar{\boldsymbol{\Theta}}) = i\sum_{\mathbf{m}\neq\mathbf{0}} \frac{H_{1\mathbf{m}}(\bar{\mathbf{J}})}{\mathbf{m}\cdot\boldsymbol{\omega}(\bar{\mathbf{J}})} e^{i\mathbf{m}\cdot\bar{\boldsymbol{\Theta}}} \tag{164}$$

（(162) 式）の $\omega_F(\bar{\mathbf{J}})$ を含むすべての項は小さな分母の問題は生じないことが分かる。一方、反応性モードを除く、それ以外のすべての項は一般に小さな分母の問題に常に晒らされている。すなわち、 $\omega_F(\bar{\mathbf{J}})$ を含む項においては、分母はいかなる組み合わせに対しても有限の下限 $|\omega_F(\bar{\mathbf{J}})|$ が存在するため発散は生じ得ない。

$$|\mathbf{m}\cdot\boldsymbol{\omega}(\bar{\mathbf{J}})| \geq |\omega_F(\bar{\mathbf{J}})| > \mathcal{O}(\epsilon^n). \tag{165}$$

このような「部分」非線形共鳴が生じる場合、新しいハミルトニアン $\bar{H}$ はどのような構造を取り得るのであろうか？ランク 1 の鞍部点近傍でポテンシャルをテーラー展開したハミルトン系を取り扱えばよいので、Uzer ら[30] に習って Birkoff の標準形を使って考察してみよう。

この局所領域のハミルトニアンを以下のように表記しよう。

$$\begin{aligned} H(\mathbf{p},\mathbf{q}) &= \frac{1}{2}\lambda q_1 p_1 + \sum_{i=2}^{N}\frac{1}{2}\omega_i z_i \bar{z}_i + \sum_k \epsilon^k \sum_{(m)(n)}{}' \alpha_{(m)(n)} \mathbf{z}^{\mathbf{m}}\bar{\mathbf{z}}^{\mathbf{n}} q_1^{m_1} p_1^{n_1} && (166)\\ &= H_2 + \sum_k \epsilon^k H_{k+2} && (167) \end{aligned}$$

[29] 換言すると、与えられた系の真の意味での積分可能か否かの問いは角変数を包むこと／摂動展開の収束性の問題に責任を転嫁する。

[30] T. Uzer, C. Jaffe, J. Palacian, P. Yanguas and S. Wiggins, *Nonlinearity*, **15**, 957-992 (2002)

ここで、$\sum'$ は $\sum_{i=1}^{N} m_i + n_i = k$ のもとの任意の非負整数 $\mathbf{m}$、$\mathbf{n}$ に対する和をとることを意味する。q_1 および p_1 は反応性自由度の座標系[31] を、z_i および $\bar{z}_i$ $(2 \leq i \leq N)$ は非反応性自由度の座標系を表し、振動数 $\lambda(= i|\lambda|)$ は純虚数、ω_i は実数である。この場合（146）式は

$$F_k H_2 = \sum_{(m)(n)} \alpha_{(m)(n)} \left[-|\lambda|(m_1 - 1_1) + \sum_{i=2}^{N} i\omega_i (m_i - n_i) \right] \mathbf{z}^{\mathbf{m}} \bar{\mathbf{z}}^{\mathbf{n}} q_1^{m_1} p_1^{n_1} \tag{168}$$

となり、標準形の議論から $\sum'_{(m)(n)} \alpha_{(m)(n)} \mathbf{z}^{\mathbf{m}} \bar{\mathbf{z}}^{\mathbf{n}} q_1^{m_1} p_1^{n_1}$ のうち、

$$-|\lambda|(m_1 - n_1) + \sum_{i=2}^{N} i\omega_i (m_i - n_i) \neq 0 \tag{169}$$

である斉次多項式は $F_k H_2$ によって取り除くことができるので、それらはすべて新しいハミルトニアン $\bar{H}_k$ から取り除かれることになる。ゆえに、あらゆる任意の振動数 $\boldsymbol{\omega}$ の組に対して、常に反応性自由度 1 に関しては q_1 および p_1 に掛るべき数が等しい $(m_1 = n_1)$ 項だけ（すなわち、(152) 式より作用変数 $J_1^{m_1}$ だけ）が $\bar{H}_k$ に含まれる。それゆえ、一般にサドルの近傍領域における非可積分ハミルトン系を

$$\bar{H}(\bar{\mathbf{p}}, \bar{\mathbf{q}}) \;\; = \;\; \bar{H}_0(\bar{\mathbf{J}}) + \sum_{n=1} \epsilon^n \bar{H}_n(\bar{J}_1, \bar{\boldsymbol{\xi}}_B), \tag{170}$$

に変換する正準変換は任意の次数において存在する。ここで $\bar{\boldsymbol{\xi}}_B$ は非反応性自由度の作用および角変数 $(\bar{\mathbf{J}}_B, \bar{\boldsymbol{\Theta}}_B)$ をまとめて表している。

級数の収束性について 確かにサドルの近傍領域で任意の非可積分ハミルトン系を（170）式に変換する正準変換は一般に存在するが、次の意味において一般に収束しない。不安定固定点周りでは ϵ の高次摂動展開を実行すればするほど、一般にサドルの局所領域から離れ、より大きな非線形高次摂動項を摂動計算に取り込まなくてはならない。反応モード F に沿った変曲点に漸近するほど、非摂動ハミルトニアンが零に近づくので、摂動計算の前提自体が成り立たなくなる。しかし、サドル近傍の局所領域[32] に関する限り、相空間上の反応自由度の抽出および非反応性自由度のあいだの相互作用を無視できる程度に小さくすることは可能である。

1993 年に Hernandez と Miller が Van Vleck 摂動理論に基づく半古典論の研究に関する速報誌[33] のなかで「サドル領域における反応自由度と非反応自由度のあいだに小さな分母の問題は現れない」と指摘している。1999 年に小松崎と Berry が初めてリー変換をサドルを交差する化学反応ダイナミックスの解析に適用し、カオスの海のなかにあっても反応方向の自由度は作用が保存する規則的な弾道運動であることを数値的に立証した。これは、上述のようにサドルのある近傍領域では任意の非可積分系を次の形式に

$$\bar{H}(\bar{\mathbf{p}}, \bar{\mathbf{q}}) \;\; = \;\; \bar{H}_0(\bar{\mathbf{J}}) + \sum_{n=1} \epsilon^n \bar{H}_n(\bar{J}_1, \bar{\boldsymbol{\xi}}_B), \tag{171}$$

[31] 既に $(\mathbf{p}, \mathbf{q}) \to (\mathbf{z}, \bar{\mathbf{z}})$ のような変換を行ったものと考えればよい。

[32] サドルエネルギーよりも遥か上空の高エネルギー領域では振動数 $\bar{\omega}_k(\bar{J}_F, \bar{\boldsymbol{\xi}}_B)$ を介して反応および非反応自由度の間の独立性が壊れる。例えば、T. Komatsuzaki and R.S. Berry, *Proc. Nat. Acad. Sci. USA* **78**, 7666 (2001); *J. Chem. Phys.* **115**, 4105 (2001).

[33] R.Hernandez and W.H. Miller, *Chem. Phys. Lett.* **214**129(1993)

変換する正準変換が一般に存在することを意味している。(170) 式で表されるハミルトニアン $\bar{H}(\bar{J}_F, \bar{\boldsymbol{\xi}}_B)$ ($\bar{\boldsymbol{\xi}}_B \equiv (\bar{\mathbf{J}}_B, \bar{\boldsymbol{\Theta}}_B)$) に従う自由度 F の運動方程式

$$\ddot{\bar{q}}_F(\mathbf{p},\mathbf{q}) + \frac{\dot{\bar{\omega}}_F}{\bar{\omega}_F}\dot{\bar{q}}_F(\mathbf{p},\mathbf{q}) + \bar{\omega}_F^2 \bar{q}_F(\mathbf{p},\mathbf{q}) = 0, \tag{172}$$

$$\bar{p}_F(\mathbf{p},\mathbf{q}) = \frac{\omega_F}{\bar{\omega}_F}\dot{\bar{q}}_F(\mathbf{p},\mathbf{q}), \tag{173}$$

は容易に導くことができる。ただし

$$\bar{\omega}_F = \bar{\omega}_F(\bar{J}_F, \bar{\boldsymbol{\xi}}_B) = \frac{\partial \bar{H}(\bar{J}_F, \bar{\boldsymbol{\xi}}_B)}{\partial \bar{J}_F}. \tag{174}$$

であり、$\dot{x}$ および $\ddot{x}$ は ($\bar{H}$ に従う) 時間 t についての x の一次および二次微分を表す。$\bar{J}_F$ は時間 t に対して不変であるので振動数 $\bar{\omega}_F(\bar{J}_F, \bar{\boldsymbol{\xi}}_B)$ は非反応性自由度 $\bar{\boldsymbol{\xi}}_B$ を介してのみ時間 t に依存する。さて、この場合、$\bar{p}_F(\mathbf{p},\mathbf{q})$ および $\bar{q}_F(\mathbf{p},\mathbf{q})$ はどのように求めることができるのであろうか？

サドル領域においては、任意のハミルトニアンを不安定固定点近傍で形式的に以下のように巾級数展開できる。

$$H(\mathbf{p},\mathbf{q}) = \frac{1}{2}\sum_j (p_j^2 + \omega_j^2 q_j^2) + \epsilon \sum_{j,k,l} C_{jkl} q_j q_k q_l + \epsilon^2 \sum_{j,k,l,m} C_{jklm} q_j q_k q_l q_m + \dots \tag{175}$$

この場合、新しいハミルトニアン $\bar{H}$ は一般に

$$\bar{H} = \omega \cdot \bar{\mathbf{J}} + \epsilon^2 \langle H_2 + \frac{1}{2}\{W_1, H_1\}\rangle + \mathcal{O}(\epsilon^4) \tag{176}$$

と表すことができる (Birkoff-Gustavson の標準形の議論から分かるように ϵ の奇数次が現れない。それゆえに、ϵ^2 の項のなかに一般にふくまれる $\bar{H}_1$ も存在しない)。通常、平均化操作において、非振動部分は $\bar{\mathbf{J}}$ のみから構成されるとして定める。ここでは非反応性自由度からなる部分空間の内部の (準) 共鳴が生じ、特定の摂動展開項の発散を誘発する可能性を除去するために $\bar{\boldsymbol{\Theta}}_B$ も加えた。ゆえに、振動数 $\bar{\omega}_k(\bar{J}_F, \bar{\boldsymbol{\xi}}_B)$ は

$$\bar{\omega}_k(\bar{J}_F, \bar{\boldsymbol{\xi}}_B) = \frac{\partial \bar{H}}{\partial \bar{J}_k} = \omega_k + \epsilon^2 \bar{\omega}_k^{\mathrm{2nd}}(\bar{J}_F, \bar{\boldsymbol{\xi}}_B) + \mathcal{O}(\epsilon^4) \tag{177}$$

と書くことができる。それゆえ、

$$\left|\frac{\dot{\bar{\omega}}_F}{\bar{\omega}_F}\right| \simeq \mathcal{O}(\epsilon^2) \tag{178}$$

から、(172) 式は真っ直ぐのびた糸の長さが「ゆっくり」変化する一次元振り子の運動方程式に対応する[34]。$\dot{\bar{\omega}}_F = 0$ とおいた "補助方程式" の解の定数 α、β および $\bar{\omega}_F$ を時間の関数としてゆっくり変化する ($\dot{\alpha}, \dot{\beta}, \dot{\bar{\omega}}_F \sim \mathcal{O}(\epsilon^2)$ for $\bar{\omega}_F \sim \mathcal{O}(1)$) とみなすと、

$$\bar{q}_F(t) = \alpha(t) e^{i\bar{\omega}_F(t)t} + \beta(t) e^{-i\bar{\omega}_F(t)t}, \tag{179}$$

[34] 作用変数の断熱定理を説明するのによく用いられる例である。作用の断熱定理とは「作用が保存する系に対して、時間とともに "ゆっくり" 変化する外部パラメータ a で、その系に摂動を加えた場合、振動の様子は変わり、エネルギーも変わり得るが、作用変数 J は一定で変化しない」ことをさすものである。本例ではハミルトニアンが共役な角変数に依存しない形式で表せるために作用が保存する。

とおき、(178) 式より付加条件として

$$\dot{\alpha}e^{i\bar{\omega}_F t} + \dot{\beta}e^{-i\bar{\omega}_F t} + i\dot{\bar{\omega}}_F t(\alpha e^{i\bar{\omega}_F t} - \beta e^{-i\bar{\omega}_F t}) \simeq 0 \tag{180}$$

を用い (172) 式を解いて得られた $\alpha(t)$ および $\beta(t)$ を (179) 式に再び代入すると、

$$\bar{q}_F(t) = \alpha(0)e^{i\int^t \bar{\omega}_F(t')dt'} + \beta(0)e^{-i\int^t \bar{\omega}_F(t')dt'}, \tag{181}$$

および

$$\bar{p}_F(t) = i\alpha(0)\omega_F e^{i\int^t \bar{\omega}_F(t')dt'} - i\beta(0)\omega_F e^{-i\int^t \bar{\omega}_F(t')dt'}. \tag{182}$$

を得ることができる (上式を (271) 式に代入して成り立つことを確認せよ)。また (181) - (182) 式から作用が保存することも確認できる[35] 。

サドル近傍領域では、$\bar{\omega}_F(t)$ は純虚数であり ($\bar{\omega}_F(t) = -i|\bar{\omega}_F(t)|$) 、反応分割面を横断するのに要する時間はおおよそ反応性双曲型軌道の周期の半分 $\sim \pi/|\bar{\omega}_F|$ にすぎない。更には、通過時間に比べて、振動数 $\bar{\omega}_F$ が曲率に対して実効的に変調する時間スケールは長い。すなわち、$\pi/|\bar{\omega}_F|(= \mathcal{O}(\epsilon^0)) << |\bar{\omega}_F/\dot{\bar{\omega}}_F|(= \mathcal{O}(\epsilon^{-2}))$. それゆえ、ハミルトニアンが $\bar{\Theta}_F$ に依らず $\bar{J}_F$ が保存する場合は、振動数 $\bar{\omega}_F(\mathbf{p}, \mathbf{q})$ が運動不変量であるか否かに依らず、$\bar{\omega}_F$ の時間変化は $\bar{q}_F$ ダイナミックスの規則性にほとんど影響を与えないことが分かる。すなわち、

$$\bar{q}_F(t) \simeq \alpha(0)e^{|\bar{\omega}_F(0)|t} + \beta(0)e^{-|\bar{\omega}_F(0)|t}, \tag{183}$$

および

$$\bar{p}_F(t) \simeq \alpha(0)|\omega_F|e^{|\bar{\omega}_F(0)|t} - \beta(0)|\omega_F|e^{-|\bar{\omega}_F(0)|t}. \tag{184}$$

例えば、非常に平坦なサドルで $\bar{\omega}_F(t)$ の変調が無視できないほど大きく (183)-(184) 式が近似的になりたたない状況にあっても $i\int^t \bar{\omega}_F(t')dt'$ の「符号」がサドルを通過する過程で変わらない限り、アプリオリに反応の終状態を予測することは可能である。すなわち、例えば、系が配位空間上の分割面 $S(q_F = 0)$ を時刻 t_0 で、$\alpha(0) > 0$ の初期条件で交差した場合は、その終状態 ($\bar{q}_F > 0$ の方向) は「その時刻」t_0 で予測可能である[36] 。

Keshavamurthy と Miller の半古典論　Keshavamurthy と Miller は「相空間」反応自由度に沿った虚の作用変数を多次元相空間上から切り出し、トンネル現象に対する 1 次元 WKB 理論を 2 自由度ハミルトン系

$$H(\mathbf{p}, \mathbf{q}) = \frac{1}{2m}\left(p_1^2 + p_2^2\right) + \frac{1}{2}aq_1^2 - \frac{1}{3}bq_1^3 + \frac{1}{2}m\omega^2\left(q_2 - \frac{cq_1}{m\omega^2}\right)^2, \tag{185}$$

に対し展開した[37] (彼らは a、b、m、ω および c の値は典型的な水素原子移動反応モデルになるように決めているが、c については幾つかの値を用いている)。彼らは結合定数 c の値に依らず、「サドル領域において」すべての新しい作用 $\bar{\mathbf{J}}$ は保存し、ϵ^2 まで求めた新しい $\bar{H}$ は元の H と近似

[35] 戸田盛和著 「振動論」培風館 (1968)
[36] T. Komatsuzaki and R.S. Berry, *J. Phys. Chem. A* **106** 10945(2002)
[37] S. Keshavamurthy and W.H. Miller, *Chem. Phys. Lett.* **205**, 96 (1993); His thesis at University of California, Berkeley, (1994), Chapter 2, pp 9-36.

的に等しい値を取ることを見いだした（彼らは $\bar{J}_1(\mathbf{p},\mathbf{q})$ がサドル領域で局所的に保存する時間をトンネル時間と定義し、反応速度を見積もった結果、モード特異性が残らなくなる強結合カオス領域（＝半古典遷移状態理論が破綻する領域）にあっても、量子力学的に厳密に見積もった反応速度とよく合致することも発見した)。ここまでの章を読まれた読者は、彼らが見いだしたことは「自由度の数が 2 であるならば、系の種類および結合定数の強弱に依らず常に成り立つ」ことが想像できよう。なぜならば、サドル領域において、どの（部分）自由度空間をとってみても小さな分母の問題は現れ得ないためである。自由度数 3 以上では非反応性自由度 (>2) 空間では一般に共鳴が存在し得るため、もはやサドル領域では新しい $\bar{H}$ は元の H と等しくないが、小章で論じたように、相空間上の反応方向の作用は頑健に保存するのである。彼らの研究は残念ながら 2 自由度系以上見ていないが、彼らの多次元トンネル効果に対する相空間 1 次元 WKB 理論は彼らが想像した（であろう）以上に、（半古典的に量子効果が論じ得る範囲で）半古典遷移状態理論が使えない強結合カオス領域にあっても一般の多次元化学反応系に適用可能であると思われる[38] 。

2.3 ポアンカレ断面

我々は、通常、分子動力学計算の結果得られるダイナミックスの様相を理解するとき、実際に系を構成する原子群が反応過程のあいだどのように動くかを映画 (movie) にする。これは、特に複雑な生体分子内や溶液内で生起する反応ダイナミックスの「分子論」を展開する際に必要不可欠であるばかりか本質的に重要である。一方、力学屋さんの立場は「（ポテンシャルエネルギー関数がそうだからという以上に）なぜそのように動くのか」の仕組み・メカニズムを理解しないことには分かった気持ちにはなれない。特に局所平衡近似を越えた非平衡かつ非定常な化学反応ダイナミックスや生体分子系の構造転移における長時間分子記憶効果などを理解するためには両方の視点に立って（精密な分子シミュレーションを得意としてきた）分子科学がこれから挑戦すべき問題なのである。しかしながら、“どのようにして相空間上のダイナミックスを観たらよいのであろうか”？

ここでは Henon と Heiles が提案した、銀河系内の円軌道に近い星の運動を記述する自由度数 n が 2 であるハミルトン系

$$H(\mathbf{p},\mathbf{q}) = \frac{1}{2}(p_1^2+p_2^2) + \frac{1}{2}(q_1^2+q_2^2) + q_1^2 q_2 - \frac{1}{3}q_2^3 \tag{186}$$

を取り上げて相空間構造の振舞いを考えることにする。図 4 に ポテンシャルエネルギー面ならびに $q_1 = 0$ でのポテンシャルエネルギーの断面図を示す。このポテンシャルは正 3 角形の対称性を有し、全エネルギー $E = 1/6$ を越えたら、系は峠を越えて反応することが予想される。

さて、2 自由度系の相空間次元は 4 であるが、自明な運動の恒量（すなわち、全エネルギー）がひとつあるので、実際には運動は 4 次元相空間上の 3 次元等エネルギー曲面に束縛されているこ

[38] 実は「サドル領域における反応自由度と非反応自由度のあいだに小さな分母の問題は現れない」ことを最初に指摘した Hernandez と Miller の論文と同時期に Keshavamurthy と Miller の論文は発表されている。1999 年 5 月米国・アトランタで筆者が Miller と議論した際、彼は Keshavamurthy の名を “絞り出すように” 思い出して Keshavamurthy の研究に対して Hernandez の指摘を生かせなかったことを大変悔やんで、筆者の研究を高く評価してくれた。ちなみに、Keshavamurthy はその後 Ezra のポツドクになった。

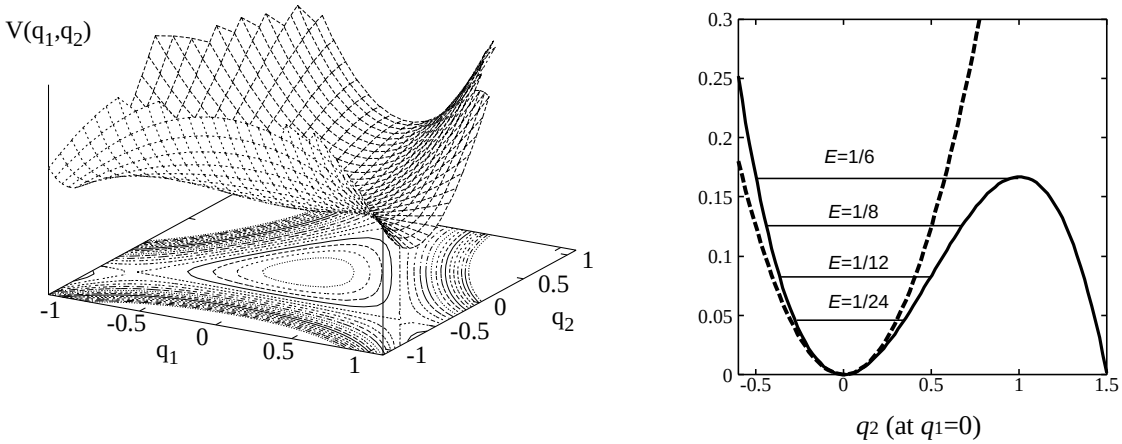

図 4: Henon-Heiles ハミルトニアンのポテンシャルエネルギー面（左図）。$q_1 = 0$ でのポテンシャルエネルギーの断面：点線は調和振動子で近似した場合を表している（右図）

とになる（図 5(b) の (1)→(2) 参照）。いま、図 5(a) のように、ある適当な $(2n-2)$ 次元面 $\sum_R$ を相空間上に定義し、相空間内の系の時間発展を表す軌道がその面をある方向から（図では “裏” から “表” へ）交差する点だけを取り出して、$\sum_R$ 上の点の離散的な交点の時間発展 $x_i \to x_{i+1}$ を考える。ハミルトニアンとエネルギーの値を決めれば運動方程式から写像 $x_i \to x_{i+1}$ は一意的に決まる。この写像をポアンカレ写像と呼び、このポアンカレ写像の不動点は周期解に対応する。また、「相空間の有効次元数（＝相空間次元 $2n$ から自明な運動の恒量の数を差し引いた数、ここでは $2n-1=3$ である）から 1 を引いた次元をもつ曲面をポアンカレ断面と呼び、この場合、図 5(b)(3) のようになる。また、$n=3$ では図 5(c)(2) に示されるように 4 次元となる。

“このポアンカレ断面は全エネルギーの増加に伴ってどのように変わるだろうか。” 図 6 に $E = \frac{1}{24}, \frac{1}{12}, \frac{1}{8}$ および $\frac{1}{6}$ において Henon-Heiles 系が $q_1 = 0$ の断面を $p_1 > 0$ で (p_2, q_2) 面（図中、(p_y, y) 面）を交差した点の集まりを図中の右に示した（図中の左は後述する）。エネルギーが低い領域（$E = \frac{1}{24}, \frac{1}{12}$）では写像点列はすべてある滑らかな曲線上にあることが分かる[39] 。エネルギーが増大すると（$E = \frac{1}{8}$）、曲線の交点近傍の曲線領域は消失し、ランダムな点列が現れるが、元あった楕円の中心近くでは滑らかな楕円曲線は生き残り、その周りに（滑らかな曲線から成る）新しい小さな “島” の “鎖” が生まれている。更にエネルギーが増大し、系のエネルギーが反応のエネルギー閾値（$E = \frac{1}{6}$）では、ごく小さな領域を除いて、曲線群は消失し大部分がランダムな点列となる。更にエネルギーが増大し、系が一旦峠を越えて反応した後はポアンカレ断面 $q_1 = 0$ を二度と交差することはない。

実は滑らかな曲線が存在することは（その存在する領域において）エネルギー以外に非自明な運動の恒量が存在し、系は「運動の恒量が系を構成する自由度の数に等しい」2 次元トーラス[40] に束縛されていることを意味している。これは次のようにして理解することができる。

[39] （Poincare-Birkoff の不動点定理に示されるように）、曲線の交点は不安定な周期解に対応し、楕円の中心には安定な周期解に対応する不動点が存在する

[40] “変形したドーナツ” を連想していただきたい。

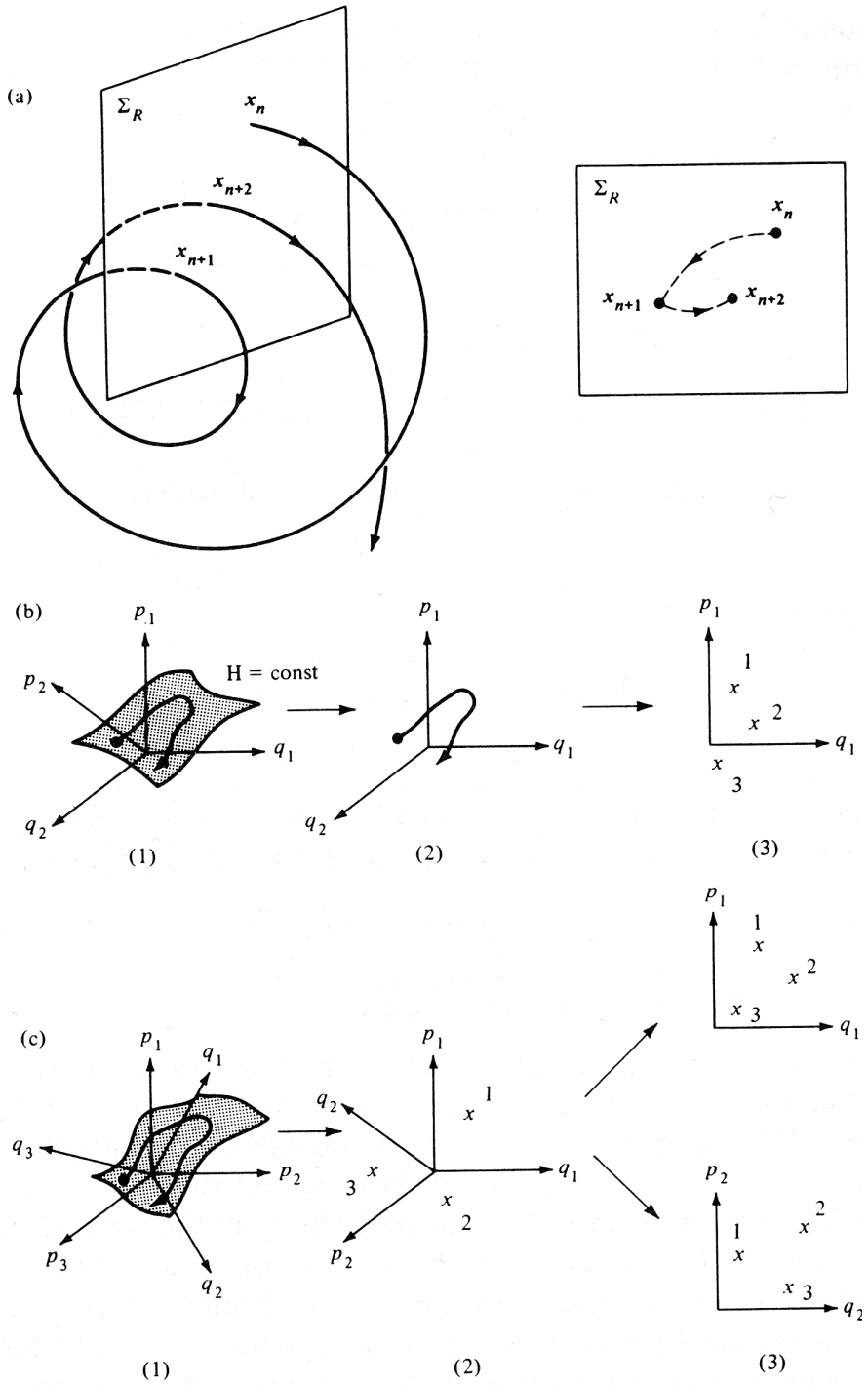

図 5: (a) ポアンカレ断面を一方向から軌道が交差する様相、(b)2 自由度系のケース (1) 4 次元相空間上の 3 次元等エネルギー面に束縛されているある軌道 (2) その軌道の (p_1, q_1, q_2) 空間への射影 (3) $q_2 =$ 一定 の 2 次元ポアンカレ断面にその軌道がつくる 3 つの写像点列、(c)3 自由度系のケース (1) 6 次元相空間上の 5 次元等エネルギー面に束縛されているある軌道 (2) $q_3 =$ 一定 の 4 次元ポアンカレ断面にその軌道がつくる 3 つの写像点列 (3) (2) のポアンカレ断面上の点列を (p_1, q_1) および (p_2, q_2) 面へ射影したもの

いま、エネルギー以外に非自明な運動の恒量 $\Phi(p_1, p_2, q_1, q_2) = c(=$ 一定$)$ があるとする。

$H(p_1, p_2, q_1, q_2) = E$ を p_1 について解いた $p_1(p_2, q_1, q_2; E)$ を Φ のなかの p_1 に代入すると、$q_1 = 0$ の断面上では

$$\Phi(p_1(p_2, 0, q_2; E), p_2, 0, q_2) = \bar{\Phi}(p_2, q_2; E) = c \leftarrow 2\text{ 次元面内の曲線の一般式} \tag{187}$$

となり、Φ は E をパラメータとする p_2 と q_2 の関数として表され、ポアンカレ写像によって得られる「無限」点列は $\bar{\Phi}(p_2, q_2; E) = c$ で定義される曲線（すなわち 2 次元トーラス）に束縛されることを要請している。すなわち、2 次元トーラス上の点 x_i の写像点列 $x_{i+1}, x_{i+2}, \ldots, x_\infty$ もそのトーラス上に恒久的に存在しなければならず、（$\bar{\Phi}(p_2, q_2; E) = c$ で定義される）独立なトーラスのあいだを一本の軌道が遍歴することは許されない。逆に、そういった恒量が存在しなければ写像点列は束縛される必要はなく、相空間の等エネルギー面を一様に埋め尽くすことが期待される。例えば、$E = \frac{1}{8}$ では、ポアンカレ断面はトーラスとランダム点列のカオス領域から構成されるが、カオス領域のなかを動く写像点列は決してトーラスに入り込むことはできない。$(q_1 - q_2)$ 平面に投影して軌道の振舞いをみると、ポアンカレ断面上にランダムな点列を与える軌道はみな正 3 角形の等エネルギー面をランダムに縦横埋めつくす一方、滑らかな曲線を与える軌道は規則的な（準）周期軌道を与え、正 3 角形のある部分領域に束縛されることが確認される。

図 6 の左側の図は実は（9 次の斉次多項式まで算出した）Birkoff-Gustavson の標準形に基づくポアンカレ写像を示している[41]。トーラスが観測される $E = \frac{1}{24}, \frac{1}{12}$ では、標準形より得られたポアンカレ断面は実際のそれと良く一致し、このエネルギー領域ではハミルトニアンは実際に標準形に変換できると考えて良い。しかしながら、エネルギーが更に増大すると（$E = \frac{1}{8}, \frac{1}{6}$）、直接数値計算で得られたポアンカレ写像のランダムな点列は決して（有限次の）標準形では表されなくなり、標準形は無限次で発散することが予想される。

化学反応の文脈でこの相空間の振舞いを解釈すると、反応「前」の高振動エネルギー励起状態では、Birkoff-Gustavson の標準形はなんの役にも立たず、従来の化学反応理論が立脚する局所平衡を仮定し得る状況にあることを示唆しているかもしれない。しかしながら、反応「前」の高エネルギー振動励起状態にあっても実際の軌道は決してランダムな拡散的過程ではなく、軌道はトーラスの残骸 (vague tori、remnant tori、cantori などと呼ばれている) を遍歴しながら等エネルギー面を “ゆっくりと” 経巡り渡っている[42]。このトーラス残骸を遍歴する特徴的な時間スケールが活性化障壁を越える反応時間に比べて十分短い場合に限り、化学反応理論の局所平衡仮定が成立するのである。また、化学反応における真の反応経路・遷移状態を考察するうえで標準形の概念・リー正準変換摂動理論は非常に大きな役割を担うことが後章で明らかになる。

n 次元トーラスは、n 個の独立な運動の恒量を伴うので、$2n$ 次元相空間内の $(2n-1)$ 次元の等エネルギー曲面上の n 次元面を構成していることになる。さて、2 次元面を 2 つの領域に分ける

[41] Henon-Heiles 系では振動数が等しい（$\omega_1 = \omega_2 = 1$）ため、通常の標準形は発散項を有する。Gustavson(*Astron. J.* **71**670(1966)) は発散項を産む項を積極的に新しいハミルトニアン $\bar{H}$ に含め発散を回避した。6.3 の（準）共鳴のリー正準変換摂動計算の手順がそれに相当する。このとき、$\bar{H}$ は作用 J_i のみならず $(\Theta_1 - \Theta_2)$ の関数として共役な角変数 Θ_i にも依存することになるが、$(\Theta_1 - \Theta_2) = (\omega_1 - \omega_2)\tau + (\beta_1 - \beta_2) = 0\tau + \beta_1 - \beta_2 =$ 一定より τ には依存しない。そのため $\bar{H}$ において個々の作用 J_i は保存しなくなる（$\because \frac{\partial \bar{H}}{\partial \Theta_i} \neq 0$）が、$H_0$ は時間に対して不変である（$\because 0 = \frac{d\bar{H}}{d\tau} = \{\bar{H}, \bar{H}_0\} = -\{\bar{H}_0, \bar{H}\} = -\frac{d\bar{H}_0}{dt}$）。

[42] R.B. Shirts and W.P. Reinhardt, *J. Chem. Phys.* **77**, 5204(1982);**79**, 3173(1983)

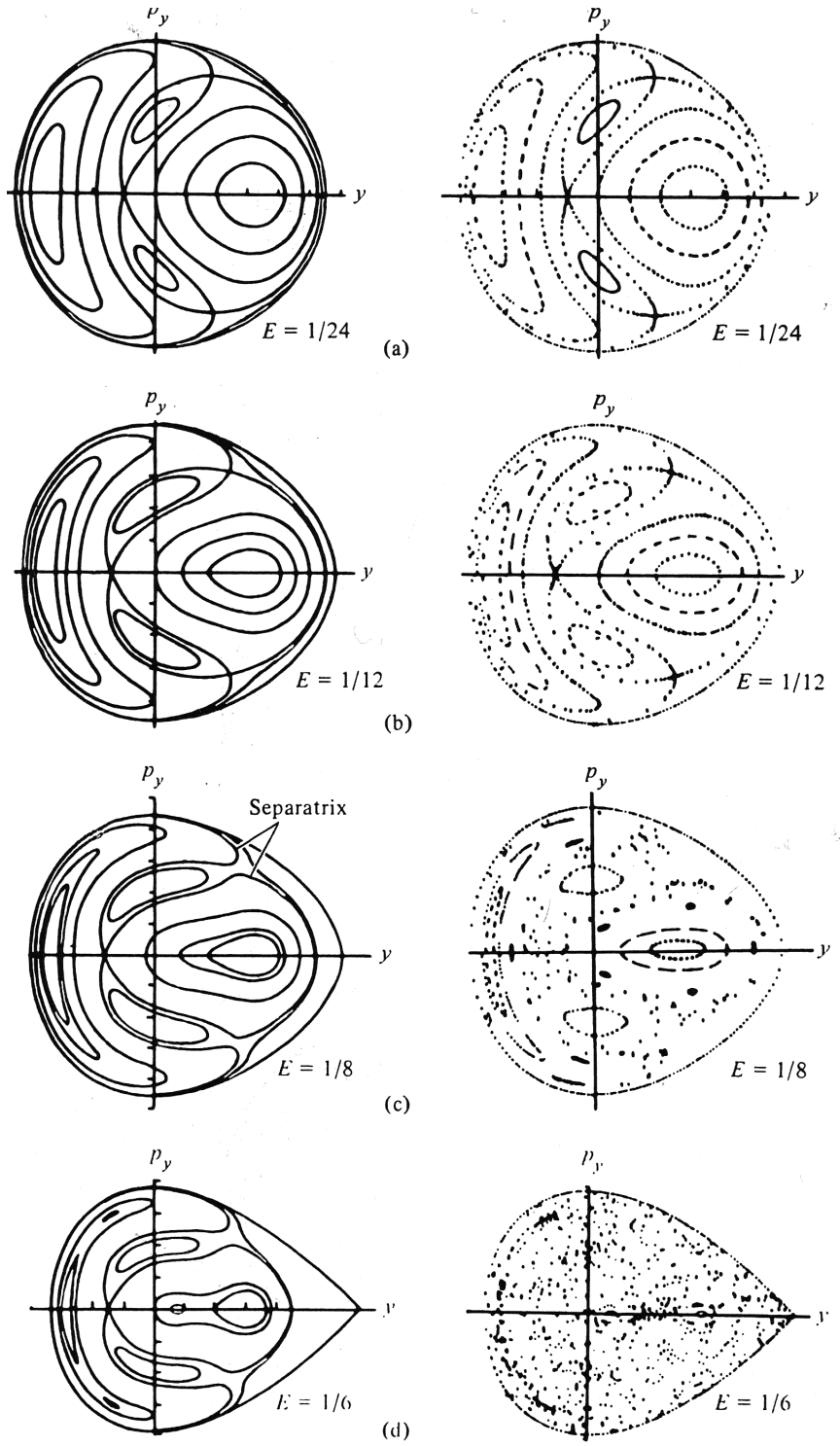

図 6: Henon-Heiles 系の実際の数値計算によるポアンカレ断面（右）と標準形によるポアンカレ断面（左）。

には線を引けばよいし、3 次元の体積を 2 つの領域に分けるには、2 次元面をその境界に使えばよい。2 次元トーラスは 3 次元等エネルギー面上の 2 次元面を与え、一般にエネルギー曲面を 2 つの領域に完全に分離できる。それゆえ、2 自由度系ではカオス領域とトーラスが混在しているとき、一般にカオス領域はトーラスの存在によって等エネルギー面上のある局所的な領域に（棲み分け的に）制限されることになる。しかしながら、3 自由度のハミルトン系ではトーラスの次元は 3 であり、5 次元の等エネルギー面を分離することができないため、（トーラス上の写像点列はトーラス上から抜け出せないが）相空間内の異なるカオス領域は少なくともトポロジカルには繋がっている。つまり、3 自由度以上の高次元系では「2 自由度系に比べて」局所平衡が達成されやすいといえる[43] 。ちなみに、等エネルギー曲面のもつ次元から k を引いた次元のことを余次元 k(codimension k) と呼び、2 次元トーラスは余次元 1 であり、3 次元トーラスは余次元 2 である。系を反応の「前」と「後」に分割する遷移状態を構築するうえで必要なのは余次元 1 の多次元曲面となる。

さて、ポアンカレ写像にはもうひとつ重要な性質がある。それは、2 自由度系のポアンカレ写像は変換のヤコビ行列式の値が 1 となり、「面積」と「向き」がポアンカレ写像の前後で保存することである。Lichtenberg-Lieberman の教科書[44] に習って略証を示そう。

2 次元ポアンカレ断面（$q_1 = 0$ および $p_1 > 0$）を時刻 t に交差した点 $(p_2(t), q_2(t))$ は次の交差時刻 $(t+1)$ における点 $(p_2(t+1), q_2(t+1))$ に（2 自由度ハミルトン系の解の一意性から）一意的に写像される。いま、図 7 に示されるように、2 次元ポアンカレ断面上、時刻 t および $(t+1)$ での交点をそれぞれ (p_t, q_t) および (p_{t+1}, q_{t+1}) とする。いま、点 (p_t, q_t) を原点とする微小変位ベクトルを $d\vec{p}_t$ および $d\vec{q}_t$ とするとき、時刻 $(t+1)$ ではその微小変位ベクトルは点 (p_{t+1}, q_{t+1}) を原点とする $d\vec{p}_{t+1}$ および $d\vec{q}_{t+1}$ にマップされ、写像の前後は次の微分形式で関係づけられるとする。

$$d\vec{q}_{t+1} = \frac{\partial q_{t+1}}{\partial q_t} d\vec{q}_t + \frac{\partial q_{t+1}}{\partial p_t} d\vec{p}_t \tag{188}$$

$$d\vec{p}_{t+1} = \frac{\partial p_{t+1}}{\partial q_t} d\vec{q}_t + \frac{\partial p_{t+1}}{\partial p_t} d\vec{p}_t \tag{189}$$

$p_t, q_t, p_{t+1}, q_{t+1}$ の 4 変数のなかで独立な変数は 2 個だけであるが、(p_t, q_t) および (p_{t+1}, q_{t+1}) はハミルトンの正準方程式に従う相軌道上の時刻 t および $(t+1)$ での点 (p_2, q_2) に相当するので、ともに正準共役な変数の組である。すなわち、正準変数の組 (p_t, q_t) から正準変数の組 (p_{t+1}, q_{t+1}) への正準変換を可能にするなんらかの母関数が必ず存在する。Lichtenberg-Lieberman では新旧の正準座標系が混在した母関数 $F(q_t, p_{t+1})$ を用いているが、ここではリー母関数 $W(p_t, q_t)$ を用いて考察しよう[45] 。6.2 章の（293）-（294）式より、時間発展演算子を T とすると

$$q_{t+1} = Tq_t = \exp\left[-\epsilon L_{W(p_t,q_t)}\right] q_t = q_{t+1}(p_t, q_t) \tag{190}$$

$$p_{t+1} = Tp_t = \exp\left[-\epsilon L_{W(p_t,q_t)}\right] p_t = p_{t+1}(p_t, q_t) \tag{191}$$

[43] が、実際のところ高次元相空間上の運動の振舞いはあまり良く分かっていない。例えば、C.C. Martens, M.J. Davis, and G.S. Ezra, *Chem. Phys. Lett.* **142**, 519(1987)。最近の本条氏と金子氏のアーノルド拡散と重なり共鳴の研究。

[44] A. J. Lichtenberg and M. A. Lieberman, *Regular and Chaotic Dynamics 2nd Ed.* (Springer-Verlag, New York, 1992).

[45] Lichtenberg-Lieberman の p19-20 の $F(q_t, p_{t+1})$ を用いた方法と対比するとリー変換の簡便さが実感できる。

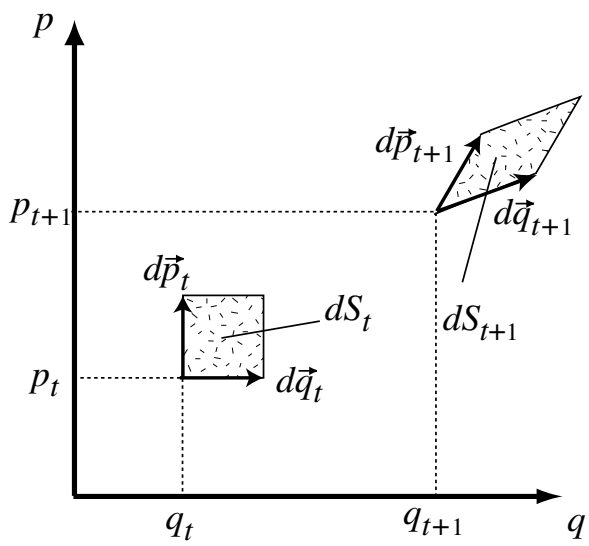

図 7: 2 次元ポアンカレ断面上の微小面積 $dS_t(=|d\vec{q}_t \wedge d\vec{p}_t|)$ の写像 $dS_{t+1}(=|d\vec{q}_{t+1} \wedge d\vec{p}_{t+1}|)$

より、(p_{t+1}, q_{t+1}) は p_t および q_t を独立変数とする関数として表すことができる。いま、時刻 $(t+1)$ における外積 $d\vec{q}_{t+1} \wedge d\vec{p}_{t+1}$ を計算すると、

$$
\begin{aligned}
d\vec{q}_{t+1} \wedge d\vec{p}_{t+1} &= \frac{\partial(q_{t+1}, p_{t+1})}{\partial(q_t, p_t)} d\vec{q}_t \wedge d\vec{p}_t && (192)\\
&= \left(\frac{\partial q_{t+1}}{\partial q_t}\frac{\partial p_{t+1}}{\partial p_t} - \frac{\partial q_{t+1}}{\partial p_t}\frac{\partial p_{t+1}}{\partial q_t} \right) d\vec{q}_t \wedge d\vec{p}_t && (193)\\
&= \{q_{t+1}, p_{t+1}\} d\vec{q}_t \wedge d\vec{p}_t && (194)\\
&= \{Tq_t, Tp_t\} d\vec{q}_t \wedge d\vec{p}_t && (195)\\
&= T\{q_t, p_t\} d\vec{q}_t \wedge d\vec{p}_t && (196)\\
&= (T \cdot 1) d\vec{q}_t \wedge d\vec{p}_t = d\vec{q}_t \wedge d\vec{p}_t && (197)
\end{aligned}
$$

となる。ここで $\frac{\partial(q_{t+1}, p_{t+1})}{\partial(q_t, p_t)}$ は相空間ヤコビ行列式であり、(195) 式から (196) 式への変換は (291) 式の時間発展演算子の性質を用いた。外積は、

$$
\begin{aligned}
d\vec{q}_t \wedge d\vec{p}_t &= -d\vec{p}_t \wedge d\vec{q}_t && (198)\\
d\vec{q}_t \wedge d\vec{q}_t &= d\vec{p}_t \wedge d\vec{p}_t = 0 && (199)
\end{aligned}
$$

などを満たし、異なる 2 つのベクトル (例えば、 $d\vec{q}_t$、$d\vec{p}_t$) で張られる平行四辺形の面積の大きさをもつベクトル量である。それゆえ、(197) 式は 2 次元ポアンカレ写像において任意の向きづけられた面積は保存することを意味し、2 自由度ハミルトン系は 2 次元ポアンカレ断面上では ("Liouville の定理" が成り立つ) 1 自由度離散力学系に還元されることになる。

証明は他[46] に委ねるが、一般に、n 自由度ハミルトン系では $2n$ 次元相空間上の任意の点近傍の微小変位ベクトル $(d\vec{\mathbf{p}}, d\vec{\mathbf{q}})$ が張る超曲面の時間発展を考えたとき、各時刻においてこの超曲面を

[46] アーノルド 「古典力学の数学的方法」 岩波書店 p226 (1980)

(p_i, q_i) 平面に射影した図形の（向きづけられた）面積の和が保存する。すなわち、

$$\sum_{i=1}^{n} d\vec{p}_i(t) \wedge d\vec{q}_i(t) = \text{一定}. \tag{200}$$

ちなみに、この（向きづけられた）面積の総和をシンプレクティック形式、それが保存する写像をシンプレクティック写像と呼ぶ。（2 自由度系でみたように）エネルギー一定と断面の 2 つの条件により決まる $(2n-2)$ 次元のポアンカレ断面上では $(n-1)$ 自由度の保存力学系（$= \sum_{i=1}^{n-1} d\vec{p}_i(t) \wedge d\vec{q}_i(t)$ が保存）が存在する。すなわち、2 次元ポアンカレ写像は面積を保存するが、3 自由度系の 4 次元ポアンカレ断面では (q_1, p_1) および (q_2, p_2) に射影した面積は一般に保存しない。

2.4 ハミルトン写像

この章では

$$H_0(\mathbf{J}) \to H_0(\mathbf{J}) + \epsilon H_1(\mathbf{J}, \mathbf{\Theta}) \tag{201}$$

のように n 次元の可積分ハミルトン系 $H_0(\mathbf{J})$ に摂動が加わった系のポアンカレ断面の様子を調べる上で便利なハミルトン写像を紹介する。以下では簡単のため 2 自由度系を例に話を進める。

捻れ写像（twist map） まず、非摂動ハミルトン系 $H_0(J_1, J_2)$ において、図 8 のように $\Theta_2 = \text{const.}$ のポアンカレ断面 (J_1, Θ_1) を通過する交差点列を考えよう。このとき交差の前後で時間は

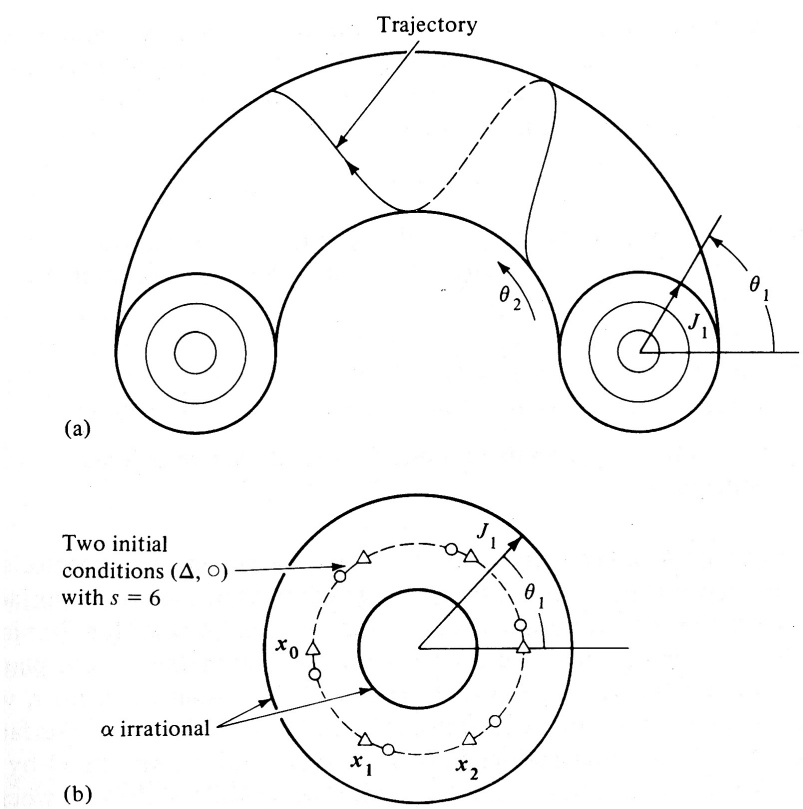

図 8: (a)2 次元トーラス上の運動 (b)$\Theta_2 = \text{const.}$ のポアンカレ断面 (J_1, Θ_1) 上の写像点列

自由度 2 の一周期 $\Delta t(=\frac{2\pi}{\omega_2(\mathbf{J})})$ だけ経過するので、Θ_1 は $\omega_1(\mathbf{J})\Delta t(=2\pi\frac{\omega_1(\mathbf{J})}{\omega_2(\mathbf{J})}\equiv 2\pi\alpha(\mathbf{J}))$ だけ進む。2 自由度系のときはエネルギーを E とすると $J_2=J_2(J_1;E)$ なので α は J_1 にのみ依存すると考えてよい。それゆえ、ポアンカレ断面 (J_1,Θ_1) 上の、n 回目の交点 (J_n,Θ_n) から $(n+1)$ 回目の交点 (J_{n+1},Θ_{n+1}) への写像は

$$J_{n+1} = J_n \tag{202}$$

$$\Theta_{n+1} = \Theta_n + 2\pi\alpha(J_{n+1}) \tag{203}$$

と書くことができる。ここで便宜上、添字 1 は省略し α は J_n ではなく J_{n+1} の関数とした。ちなみに、相空間ヤコビ行列に対して

$$\frac{\partial(J_{n+1},\Theta_{n+1})}{\partial(J_n,\Theta_n)}=1 \tag{204}$$

を満たすことからシンプレクティック形式が保存されていることを確認することができる。図 8(b) 中、「外」と「内」の輪は $\alpha(J_{n+1})$ が無理数であるような初期条件から出発させた写像点列を、また $\circ,\triangle$ は $\alpha(J_{n+1})=1/6$ であるような異なる 2 つの初期条件から出発させた写像点列を $n\to\infty$ までプロットしたものである。後者のように $\alpha(J_{n+1})$ が有理数のとき、写像をある回数施すと元の点に戻る「写像の固定点」が必ず存在することが分かる。（202）-（203）式の写像を捻れ写像（twist map）と呼ぶ。

これらの結果は $N(>2)$ 自由度系へそのまま拡張することができ、例えば、$\Theta_N=\mathrm{const.}$ を交差する $(N-1)$ 自由度の作用-角変数 $(\mathbf{J},\mathbf{\Theta})$ のポアンカレ写像は

$$\mathbf{J}_{n+1} = \mathbf{J}_n \tag{205}$$

$$\mathbf{\Theta}_{n+1} = \mathbf{\Theta}_n + 2\pi\boldsymbol{\alpha}(\mathbf{J}_{n+1}), \quad \boldsymbol{\alpha}=\{\alpha_1,\alpha_2,\ldots,\alpha_{N-1}\} \tag{206}$$

と書くことができる。ここで α_i は ω_i と ω_N の振動数比 $\omega_i(\mathbf{J})/\omega_N(\mathbf{J})$ である。

重要なことは可積分系においては「連続時間の軌道計算によるポアンカレ断面の交差点列の系譜と捻れ写像は等価である」こと、従って「計算時間を大幅に短縮してポアンカレ断面の性質を解析することが可能である」ことである。

摂動を受けた捻れ写像（perturbed twist map）　（201）式のように、$H_0(\mathbf{J})$ に “僅かな摂動” が加わることによって、ポアンカレ断面 (J_1,Θ_1) 上に定義された捻れ写像は

$$J_{n+1} = J_n + \epsilon f(J_{n+1},\Theta_n) \tag{207}$$

$$\Theta_{n+1} = \Theta_n + 2\pi\alpha(J_{n+1}) + \epsilon g(J_{n+1},\Theta_n) \tag{208}$$

となると期待される。ここで α、f および g は J_n ではなく、面積保存を満たす条件を容易に見出せる J_{n+1} の関数とした[47]（一般に、摂動 $\epsilon H_1(\mathbf{J},\mathbf{\Theta})$ が加わることによって、Θ_2 の一周期のあいだにポアンカレ断面上の Θ_1 の飛びが ϵ の “1 次” で近似できるか否かは自明ではなく、むしろ「（207）-（208）式でポアンカレ断面の点列を近似できるような」摂動を受けた系のポアンカレ断面を考え、可積分系に摂動を加えた保側写像が有するであろう一般的な性質を論じる立場をとる）。

[47] （207）-（208）式のポアンカレ写像は f および g を J_{n+1} の関数としたことによって ϵ の 1 次以上の項を部分的にくり込んでいることに当たる。

さて、(J_n, Θ_n) から (J_{n+1}, Θ_{n+1}) への写像が向きづけられた面積を保存する写像（すなわち、正準変換）であるならば母関数が存在する。いま、母関数を

$$F_2 = J_{n+1}\Theta_n + 2\pi\mathcal{A}(J_{n+1}) + \epsilon\mathcal{G}(J_{n+1}, \Theta_n) \tag{209}$$

とおくと

$$\Theta_{n+1} = \frac{\partial F_2}{\partial J_{n+1}}, \quad J_n = \frac{\partial F_2}{\partial \Theta_n} \tag{210}$$

であるから、

$$\alpha = \frac{d\mathcal{A}}{dJ_{n+1}}, \tag{211}$$

$$f = -\frac{\partial \mathcal{G}}{\partial \Theta_n}, \tag{212}$$

$$g = \frac{\partial \mathcal{G}}{\partial J_{n+1}} \tag{213}$$

より、向きづけられた面積を保存する写像であるための f と g の条件は

$$\frac{\partial f}{\partial J_{n+1}} + \frac{\partial g}{\partial \Theta_n} = 0 \tag{214}$$

と書き下すことができる。

ハミルトニアン $H(\mathbf{J}, \mathbf{\Theta}) = H_0(\mathbf{J}) + \epsilon H_1(\mathbf{J}, \mathbf{\Theta})$ の運動方程式

$$\frac{dJ_1}{dt} = -\epsilon\frac{\partial H_1(\mathbf{J}, \mathbf{\Theta})}{\partial \Theta_1} \tag{215}$$

$$\frac{d\Theta_1}{dt} = \omega_1(\mathbf{J}) + \epsilon\frac{\partial H_1(\mathbf{J}, \mathbf{\Theta})}{\partial J_1} \tag{216}$$

からも関数 f を "$\mathcal{O}(\epsilon)$ の次数で" 評価することができる。すなわち、ポアンカレ断面 (J_1, Θ_1) 上の n 番目の交点 (J_n, Θ_n) から $(n+1)$ 番目の交点 (J_{n+1}, Θ_{n+1}) への遷移のあいだの作用 J_1 の変化量 $\Delta J_1 (= J_{n+1} - J_n)$ は、ϵ^1 の次数では

$$\Delta J_1 = -\epsilon\int_0^{T_2} dt\frac{\partial H_1}{\partial \Theta_1}(J_{n+1}, J_2, \Theta_n + \omega_1(\mathbf{J})t, \Theta_{20} + \omega_2(\mathbf{J})t) \tag{217}$$

と書くことができる。n 番目の交差から $(n+1)$ 番目の交差に掛かった時間（周期）T_2 は一般に n に依存するが、ϵ の 1 次の範囲では、トーラス面に沿って非摂動軌道を Θ_2 の 1 周期（$= \frac{2\pi}{\omega_2(\mathbf{J})}$）に渡って積分すればよい（すなわち、2 番目の自由度については平均操作を施したことに対応する）ことが分かる。ここで Θ_{20} は n 番目の交差時の Θ_2 である。このとき、作用の飛び (jump) は

$$\epsilon f(J_{n+1}, \Theta_n) = \Delta J_1(J_{n+1}, \Theta_n) \tag{218}$$

と表すことができる[48] 。また、対応する位相の飛び（jump）は面積保存の条件である（214）式から

$$g(J, \Theta) = -\int^{\Theta} \frac{\partial f}{\partial J} d\Theta' \tag{219}$$

[48] （217）式は非摂動軌道に対して積分を取るので被積分関数のなかの J_1 は一定であり、ϵ の 1 次の範囲では厳密には J_n である。ここでは、（207）式の $f(J_{n+1}, \Theta_n)$ に対応させるために、被積分関数の引数の J_1 を J_{n+1} と表した。

となる。摂動を受けた $N(>2)$ 自由度系の捻れ写像は、$\Theta_N = \mathrm{const.}$ を交差する $(N-1)$ 自由度の作用-角変数 $(\mathbf{J}, \mathbf{\Theta})$ の

$$F_2 = \mathbf{J}_{n+1} \cdot \mathbf{\Theta}_n + 2\pi \mathcal{A}(\mathbf{J}_{n+1}) + \epsilon \mathcal{G}(\mathbf{J}_{n+1}, \mathbf{\Theta}_n) \tag{220}$$

に対し、

$$\mathbf{J}_{n+1} = \mathbf{J}_n + \epsilon \mathbf{f}(\mathbf{J}_{n+1}, \mathbf{\Theta}_n) \tag{221}$$

$$\mathbf{\Theta}_{n+1} = \mathbf{\Theta}_n + 2\pi \boldsymbol{\alpha}(\mathbf{J}_{n+1}) + \epsilon \mathbf{g}(\mathbf{J}_{n+1}, \mathbf{\Theta}_n) \tag{222}$$

と書くことができる。

素朴な疑問： 捻れ写像のときは自明であるが、非可積分系である $2N$ 次元相空間上の $(2N-2)$ 次元ポアンカレ断面の交差点列の時間発展を $(2N-2)$ 個の変数から成る写像として記述できるのはなぜか？

答： $2N$ 次元のハミルトン系のポアンカレ断面の次元は $(2N-2)$ 次元である。それゆえ、ポアンカレ断面上の任意の点は $(2N-2)$ 個の変数で「一義的に定義する」ことができる。しかし「定義できること」とその交差点列の時間発展を「写像として書き下せること」は同じではない。交差点列の「時間発展」を記述するのに要する独立な変数の数（次元）は本来 $(2N-1)$ 個であり、$(2N-2)$ 個の変数から成る写像の写像点列として交差点列を表現できるということは、ある 1 次元の情報が時間発展を記述するうえで必要ないことを意味する。(217) 式に示されるように、「少なくとも ϵ の 1 次の範囲では」ポアンカレ断面を構成する自由度の “残りの自由度 γ” の作用は保存し（ポアンカレ断面の場所に依らない）周期が定義でき次元をひとつ下げることができる。そのため、$(2N-2)$ 次元のポアンカレ断面の交差点列の時間発展は $(2N-2)$ 個の変数から成る写像として表すことができる。

このように、連続時間のハミルトン系に基づくポアンカレ断面の交差の時間発展を離散時間の写像として定性的に（ϵ の 1 次の範囲で）捉えることができるため、現実の化学反応ダイナミックスの相空間構造を解析するうえで多用されている。しかしながら、ϵ の 1 次の範囲でポアンカレ断面の振る舞いを定性的に評価できるためには、少なくとも問題とする系は近可積分的でなくてはならない。このため、実際の連続時間のハミルトン系に基づくポアンカレ断面の数値計算と相補的に取り扱うべきであろう。

動径捻れ写像 さて「f が J_{n+1} に依らず Θ_n の関数として表される」摂動を受けた捻れ写像を取り上げよう。

$$J_{n+1} = J_n + \epsilon f(\Theta_n) \tag{223}$$

$$\Theta_{n+1} = \Theta_n + 2\pi \alpha(J_{n+1}) \tag{224}$$

動径捻れ写像（radial twist map）と呼ばれるこの捻れ写像はもっとも良く調べられているハミルトン写像で、この写像は（その写像点列を産み出す）“kicked” 系と呼ばれる時間依存のハミルト

ニアンを容易に導出することができる。いま、周期的なデルタ関数 $\delta_1(t)$

$$\delta_1(t) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} \delta(t-n) \tag{225}$$

を導入し、J_n と Θ_n は時刻 $t=n$ の直前の $J(t)$ と $\Theta(t)$、J_{n+1} と Θ_{n+1} は時刻 $t=n$ の直後の $J(t)$ と $\Theta(t)$ とみなすと（223）-（224）式は

$$\frac{dJ}{dt} = \epsilon f(\Theta)\delta_1(t) \to -\frac{\partial H}{\partial \Theta} \tag{226}$$

$$\frac{d\Theta}{dt} = 2\pi\alpha(J) \to \frac{\partial H}{\partial J} \tag{227}$$

と表すことができる。それゆえ、この写像点列は時間 t に依存するハミルトニアン H

$$H(J,\Theta,t) = 2\pi \int^{J} \alpha(J')dJ' - \epsilon\delta_1(t)\int^{\Theta} f(\Theta')d\Theta' \tag{228}$$

に従う時間発展とみなすことができる。

例１ 標準写像　$\alpha(J_0)$ が整数であるような周期 1 の固定点（$J_0 = J_{n+1} = J_n$）近傍で（224）式を線形化 $(J_n = J_0 + \Delta J_n)$ すると、

$$\Theta_{n+1} = \Theta_n + 2\pi\alpha(J_{n+1}) \to \Theta_{n+1} = \Theta_n + 2\pi\left(\alpha(J_0) + \left.\frac{d\alpha}{dt}\right|_{J_0} \Delta J_{n+1}\right), \tag{229}$$

（223）-（224）式は

$$I_{n+1} = I_n + Kf^*(\Theta_n) \tag{230}$$

$$\Theta_{n+1} = \Theta_n + I_{n+1}, \mod 2\pi \tag{231}$$

となる。ここで I_n および K は

$$I_n = 2\pi\frac{d\alpha}{dt}\Delta J_n = 2\pi\alpha'\Delta J_n \tag{232}$$

$$K = 2\pi\alpha'\epsilon f_{\max} \tag{233}$$

であり、K は摂動の強さ ϵ に比例し、$f^*(= f/f_{\max})$ はポアンカレ断面上の作用変数の “飛び (jump)” をその最大値 $f_{\max}$ によって規格化したものである。特に $f^* = \sin\Theta_n$ のときを標準写像（standard map）と呼び、ハミルトニアンは

$$H = \frac{I^2}{2} + K\sum_{n=-\infty}^{\infty}\delta(t-n)\cos\Theta \tag{234}$$

となることから、可積分な回転子に周期的な外力（“キック”）が加わった系に対応することが分かる。$K = 0.5 \sim 4.0$ の範囲の 4 つの K 値に対し、数多くの異なる初期点 (I_0, Θ_0) から出発させたとき得られる写像点列 $I_k(\equiv I_k \text{ modulo } 2\pi)$ と $\Theta_k(\equiv \Theta_k \text{ modulo } 2\pi)$ を図 9 に示した（図中では $I_n \to p, \Theta_n \to \theta$）。$K = 0$ のときは、

$$I_{n+1} = I_n \tag{235}$$

$$\Theta_{n+1} = \Theta_n + I_{n+1}, \mod 2\pi \tag{236}$$

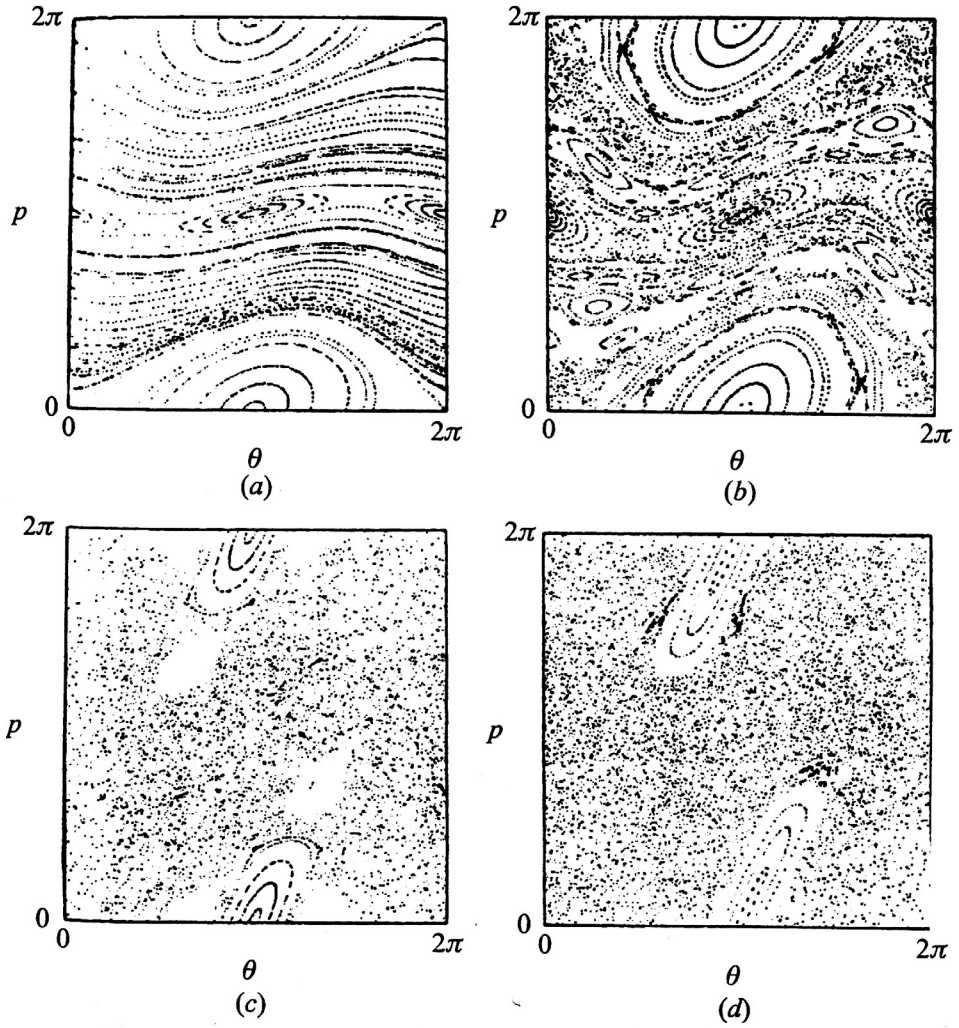

図 9: 標準写像：(a)$K = 0.5$; (b) $K = 1.0$; (c) $K = 2.5$; (d) $K = 4.0$

から写像点列は $I_n = I_0 = \mathrm{const.}$ の水平線上に束縛される。このとき、$\Theta_n = \Theta_0 + nI_0$ となることから、$\frac{I_0}{2\pi}$ が無理数のとき 1 つの初期点から出発した写像点列は $I_n = I_0$ の線上を密に埋めつくすのに対し、有理数 r/s（r, s は整数）のときは s 回毎に同じ点に再帰し、1 つの初期点から出発した写像点列は $I_n = I_0$ の線上を密に埋めつくすことはないことが分かる。この有理数のときの不変（曲）線を共鳴トーラスと呼ぶ。図 9(a) に見られるように、(1) この系に僅かな摂動が加わった場合は「$\frac{I_0}{2\pi}$ ＝無理数」のトーラスの多くは頑健に生き残っていること（$I_n \simeq I_0$）、(2)「I_0 modulo $2\pi = 0$ の共鳴トーラスは破壊され楕円型不変曲線（トーラス）が生まれ、その近傍には小さな島模様の “子供” のトーラスが生まれる。摂動を強くすると（図 9(b)）、もはや 0 から 2π を縦断するようなトーラスは消失し、“子供” のトーラスの周りに “孫”、“曽孫”、“玄孫” のトーラスが出現するとともにランダムな写像点列（カオス領域）が現れ始める。しかしながら個々のカオス領域はトーラスに遮られ、お互いの領域を系は行き来することができない。更に摂動を強くすると（図 9(c)(d)）、島模様の “子供、孫、曽孫、...” のトーラスは消失し、トーラスで仕切られ棲み分けていたカオス領域が大域的なカオス（確率論的な記述が許されるであろう状況）に発展する。このように、キック回転子の相構造を眺めると、可積分系に摂動が加わった（2 自由度）近可積分系が保有する一般的な現象が観測される。

例 2 化学反応シンプレクテック写像　動径捻れ写像は（217）式から分かるように、可積分系 $H_0(\mathbf{J})$ に正準座標 $\mathbf{q}$ にのみ依存する弱い摂動 $V(\mathbf{q})$（$\sim \mathcal{O}(\epsilon)$）が加わったときのポアンカレ断面の性質を “$\epsilon$ の一次の範囲で” 捉えることができる（と期待される）。このため、化学反応ダイナミックスとカオスの研究において $(N-1)$ 自由度の自由粒子に化学反応を表すポテンシャルエネルギー $V(\mathbf{q})$ を起源に持つ周期 T で離散化された外力が加わったモデルハミルトニアン

$$H = H_0 + TV(\mathbf{q}) \sum_{n=0,\pm1,\pm2,\ldots} \delta(t - nT) \tag{237}$$

$$H_0 = \sum_{i=1}^{N-1} \frac{p_i^2}{2m_i} \tag{238}$$

（ここで、$\mathbf{q} = \{q_1, q_2, \ldots, q_{N-1}\}$）がよく用いられる[49]。なぜならば、このモデル系は、実際の N 自由度ハミルトニアン

$$H = \sum_{i=1}^{N} \frac{p_i^2}{2m_i} + (\epsilon)V'(q_1, q_2, \ldots, q_{N-1}, q_N) \tag{239}$$

に基づくポアンカレ断面の性質を定性的に（$\sim \mathcal{O}(\epsilon)$）捉えることができるハミルトン写像

$$p_n \rightarrow p_{n+1} = p_n - T\frac{\partial V}{\partial q}(\mathbf{q}_n) \tag{240}$$

$$q_n \rightarrow q_{n+1} = q_n + \frac{Tp_{n+1}}{m} \tag{241}$$

[49] 例えば、P.Gaspard and S.A.Rice, *J. Phys. Chem.* **93**,6947(1989); R.E. Gillilan and G.S. Ezra, *J. Chem. Phys.* **94**, 2648 (1991)

が（$(N-1)$ 個の各自由度に対し）存在するためである（N 番目の自由度の運動が周期的であるとする）。この写像がシンプレクティックであることは相空間ヤコビ行列が 1 であることから確認することができる。例えば、2 次元ハミルトン系の相空間ヤコビ行列は

$$\frac{\partial(J_{n+1},\Theta_{n+1})}{\partial(J_n,\Theta_n)} = \begin{vmatrix} \frac{\partial q_{n+1}}{\partial q_n} & \frac{\partial q_{n+1}}{\partial p_n} \\ \frac{\partial p_{n+1}}{\partial q_n} & \frac{\partial p_{n+1}}{\partial p_n} \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} 1+\frac{T}{m}\left(-T\frac{\partial^2 V}{\partial q^2}\right) & \frac{T}{m} \\ -T\frac{\partial^2 V}{\partial q^2} & 1 \end{vmatrix} = 1 \tag{242}$$

となり、シンプレクティック形式が保存することが分かる。

2.5 セパラトリックス、安定・不安定不変多様体、ヘテロ（ホモ）クリニック交差

この章では図 10 のような double well 型の 1 自由度化学反応系に対し、熱浴自由度が系に摂動を与えるときの相空間構造の変化を考察し、相空間上のポテンシャル井戸の「内」から「外」への移送経路、すなわち、化学反応のチャネル「遷移状態」を統計性を予め仮定しない力学の立場から論じよう。

まず、熱浴が存在しないときの 2 次元相空間を考えてみる。全エネルギー E が活性化障壁 E_a よりも低いとき、系はポテンシャル井戸内に束縛され秤動 (libration) 運動する。このとき、図 10（下）に示されるように相空間では楕円軌道を描くのが分かる（図中の矢印は時間の向きを表している。逆向きの矢印は存在し得ないことを確認すること）。一方、$E > E_a$ では、系はポテンシャル井戸に束縛されることなく、相空間全域を回転 (rotation) 運動する。全エネルギー E が活性化障壁 E_a にちょうど等しいとき、系は無限大の時間を掛けてサドル点に到達し、無限大の時間を掛けてサドル点から離れていく。この相空間上のサドル点を不安定固定点（固定点のほかに不動点、停留点ともいう）と呼ぶ。不安定固定点の「不安定」は相空間上の初期値がほんの僅かに狂うだけでその点から系が離れていくためである。

一般に固定点近傍の相空間の構造はその固定点 $p = p_0, q = q_0$ のまわりで線形化された写像 $(\delta p_t, \delta q_t) \to (\delta p_{t+1}, \delta q_{t+1})$ を考えればよい。

$$\begin{pmatrix} \delta p_{t+1} \\ \delta q_{t+1} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{\partial p_{t+1}}{\partial p_t} & \frac{\partial p_{t+1}}{\partial q_t} \\ \frac{\partial q_{t+1}}{\partial p_t} & \frac{\partial q_{t+1}}{\partial q_t} \end{pmatrix}_{p_0,q_0} \begin{pmatrix} \delta p_t \\ \delta q_t \end{pmatrix} = M \begin{pmatrix} \delta p_t \\ \delta q_t \end{pmatrix} \tag{243}$$

ここでは面積保存の写像を考えているので M のヤコビ行列式は 1 であるという制限がつく。そのため、特性方程式は

$$\lambda^2 - \lambda \mathrm{tr} M + 1 = 0 \tag{244}$$

となるので、2 つの固有値 λ および $\frac{1}{\lambda}$（$\lambda \in \Re$ もしくは $\Im$）と $\mathrm{tr}M(= \frac{\partial p_{t+1}}{\partial p_t} + \frac{\partial q_{t+1}}{\partial q_t} = \lambda + \frac{1}{\lambda})$ の値に応じて固定点近傍の相構造が特徴づけられることが分かる。重根（$\lambda = \pm 1$）の特別なケースを除くと、

$$1)\ |\mathrm{tr}M| > 2 \quad : \quad \text{固有値は} \pm 1 \text{ 以外の実数} \tag{245}$$

$$2)\ |\mathrm{tr}M| < 2 \quad : \quad \text{固有値は絶対値 1 の複素数、} \lambda = \exp(\pm i\theta) \tag{246}$$

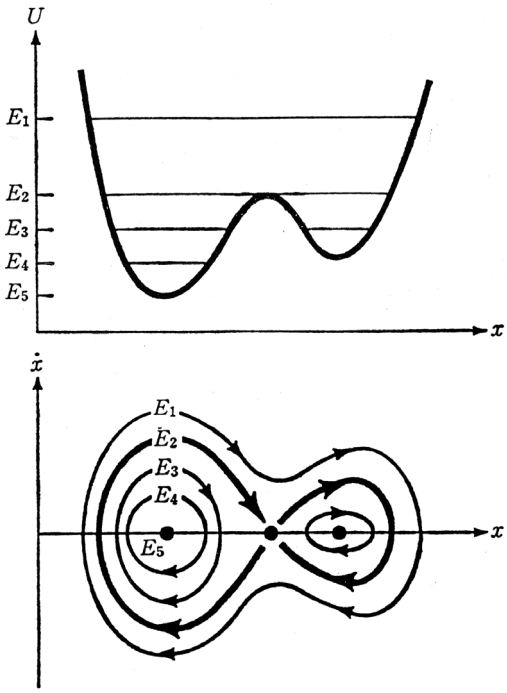

図 10: 1 次元 2 重井戸型ポテンシャルの 2 次元相空間図

の 2 つの場合が一般に存在する。すなわち、適当な座標変換 $(\delta p, \delta q) \to (\delta p', \delta q')$ をすると、各々

1)

$$\begin{pmatrix} \delta p'_{t+1} \\ \delta q'_{t+1} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \lambda & 0 \\ 0 & \frac{1}{\lambda} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \delta p'_t \\ \delta q'_t \end{pmatrix} \qquad (\lambda > 1)$$

2)

$$\begin{pmatrix} \delta p'_{t+1} \\ \delta q'_{t+1} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos\theta & -\sin\theta \\ \sin\theta & \cos\theta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \delta p'_t \\ \delta q'_t \end{pmatrix}$$

となり、11 図に示すように、1）では双曲線族 $\delta p' \delta q' =$ 一定、2) では一様な回転を表す同心円族 $\delta p'^2 + \delta q'^2 =$ 一定 の不変曲線[50] の群を構成し、1) に対応する固定点を双曲固定点 (hyperbolic fixed point)、2) に対応する固定点を楕円固定点 (elliptic fixed point) という。双曲固定点は運動量零の鞍部点に、楕円固定点は運動量零のポテンシャルの極小点に対応する（6.4 章の固定点近傍の相空間ヤコビ行列を参照のこと）。

このように双曲固定点「近傍」の様子は固定点に近づく不変曲線（安定不変多様体（stable invariant manifold）[51] と呼ぶ）と固定点から離れる不変曲線（不安定不変多様体（unstable invariant

[50] ある写像（この場合、M）によってその全体の形が変わらない曲線のこと。最初にその曲線上に位置すると永久に同じ曲線上に写像される。

[51] 通常、n 次元多様体とは「任意の」各点近傍が n 次元ユークリッド空間で幾何学的に表現される空間を指す。例えば、1 次元多様体は曲線であり、その曲線上の任意の点近傍は幾何学的に線で表される。アルファベット文字 O や D は 1 次元多様体とみなすことができる。O のように任意の点で微分可能であるときを特に微分可能多様体と呼ぶ。L または X は終点（境界）や線と線の交点の近傍系は幾何学的に線ではないから多様体とはみなせない。L のような境界をもつとき「境界をもつ多様体」と呼ぶことがある。また、ボールやドーナツの表面は 2 次元多様体である。

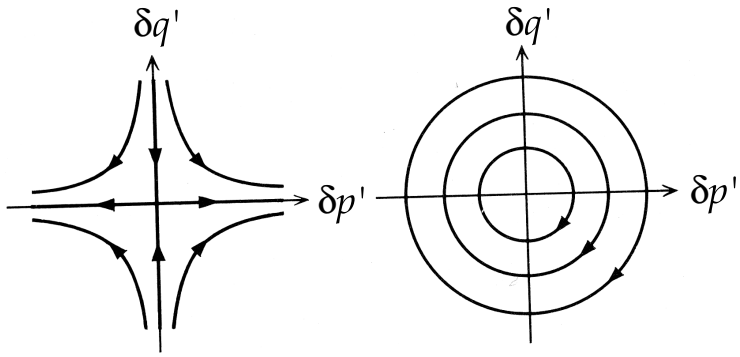

図 11: 双曲固定点（左）楕円固定点（右）

manifold）と呼ぶ）によって特徴づけられる。一方、固定点から離れた遠方領域では、この 2 つの不変多様体は滑らかに接続し閉曲線をつくっている。これは解が有界であれば 2 自由度可積分系のポアンカレ写像に対しても同様に起きる。この閉曲線は 2 次元相空間をちょうど 2 つに分割するので、この閉曲線を分離閉曲線（セパラトリックス（separatrix））と呼ぶ。すなわち、1 自由度系ではポテンシャル井戸内の（秤動）運動から活性化障壁を越える（回転）運動への遷移は起こり得ない（つまり、恒久的にポテンシャル井戸内に留まるか、井戸内に留まることなく相空間を回転し続ける）ため、化学反応という概念そのものが存在しない。

さて、この系に対して、例えば

$$H = \frac{1}{2}\left(p_1^2 - \omega_1^2 q_1^2 + b q_1^4\right) \to H = \frac{1}{2}\left(p_1^2 + p_2^2 - \omega_1^2 q_1^2 + \omega_2^2 q_2^2 + b q_1^4 + c q_1^2 q_2\right) \tag{247}$$

のような熱浴自由度 q_2 が加わるとどのように相空間の構造は変化するのだろうか？双曲固定点は熱浴自由度による摂動が加わっても、少なくとも 2 次元ポテンシャルエネルギー面上に鞍部点（$\frac{\partial V}{\partial q_1} = \frac{\partial V}{\partial q_2} = 0$ で、かつヘシアン行列の 2 つの固有値が正と負である点）が存在するならば、周期解に対応する不安定固定点がポアンカレ断面上に必ず存在するのが分かるであろう。また、その双曲固定点近傍において、その点にちかづいていく安定（不変）多様体 W^s[52] およびその点から離れていく不安定（不変）多様体 W^u もポアンカレ断面上に同様に必ず存在する。しかしながら、双曲固定点から離れた領域においては、熱浴自由度の影響により（無限大の時間を掛けて）双曲固定点からでてくる不安定多様体 W^u と（無限大の時間を掛けて）双曲固定点に入ってくる安定多様体 W^s はもはや滑らかに接続することは一般にあり得ないであろう。そして、有界のとき一般に有限の角度をもって 2 つの多様体は交差することになる。同じ双曲固定点から発する安定・不安定多様体の交点はホモクリニック点 (homoclinic point) とよばれ、異なった双曲固定点から発する安定・不安定多様体の交点はヘテロクリニック点 (heteroclinic point) とよばれる。

図 12（左）のように双曲固定点にはいっていく W^s を逆発展させたものと双曲固定点から離れていく W^u が最初に交差した点を P_0 と記そう[53] 。さて、双曲固定点から発した不安定多様体 W^u は P_0 で安定多様体 W^s と交差した後、どのようにのびてゆくだろうか？

[52] この時点で多様体に境界（終点）が存在するか否か分からないので、厳密な意味で多様体か否かは分からないが、この後の議論で、この不安定 “多様体” は双曲固定点へ（無限大の時間掛けて）近づき接続し、この安定 “多様体” も双曲固定点から（無限大の時間掛けて）辿ってきたことが分かる。

[53] 第一（ホモクリニック）交差点（primary intersection point,pip) と呼ばれる。

1) 図12（右）のように、P_0 は安定多様体 W^s 上に乗っているため P_0 の写像点列 $P_1, P_2, \ldots, P_\infty$ も安定多様体 W^s 上になければならない。この写像点列は無限大の長さの時間を掛けて双曲固定点に近付いていくため、P_i と P_{i+1} の安定多様体 W^s 上の間隔も $i \to \infty$ につれて無限に小さくなっていくことになる。

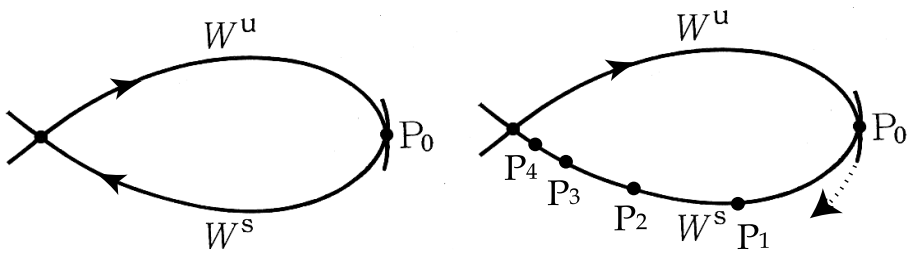

図 12: ホモクリニック点 $P_0, P_1, P_2, \ldots$

2) また、P_0 は不安定多様体 W^u 上にもあるから、写像点列 $P_1, P_2, \ldots, P_\infty$ は不安定多様体 W^u 上にもなければならない。すなわち、不安定多様体 W^u は振動しながら安定多様体 W^s と交差しなければならない。まず図13（左）のような交差が考えられよう。しかしながら、2次元ポアンカレ写像は向きづけられた面積が保存しなければならないので、この写像は $d\vec{\zeta}_1 \wedge d\vec{\xi}_1 = -d\vec{\zeta}_0 \wedge d\vec{\xi}_0$ に示されるように、面積が保存したとしても向きが逆になる写像となる。それゆえに、向きづけられた面積が保存するためには図13（右）のように、ホモクリニック点列 $P_1, P_2, \ldots, P_\infty$ の間に別のホモクリニック点列 $Q_1, Q_2, \ldots, Q_\infty$ が存在する必要がある。また、lobe で囲まれた面積（影の部分）を保存しながら[54] 双曲固定点に近づいていくので影の領域は指数的に細長くなっていく必要がある。そして双曲固定点近傍では W^u はほぼ平行になって無限大に引き延ばされるが、同時にそれは等エネルギー面上に束縛されているので無限に折り畳まれていくことになる[55] 。つまり、相空間上の初期点がほんの僅かズレるだけでも双曲固定点近傍では指数関数的にズレが増大する。

3) ホモクリニック点 P_0 の逆写像による点列 $P_{-1}, P_{-2}, \ldots, P_{-\infty}$ に対しても同様適用され、安定多様体 W^s も不安定多様体 W^u と無限回交差しながら $P_{-\infty}$ の双曲固定点近傍では無限に引き延ばされ折れ畳まれている。図14のように、双曲固定点に近づくにつれて、安定・不安定多様体の無限個の交点ができ、より「稠密に」分布するが、写像の一意性から安定多様体および不安定多様体とはそれ自身と決して交差しないことに注意しよう。また、定性的にも手で描くのが極めて困難であることは、例えば図14中のホモクリニック点列 **X** を注意深く観察すると良く分かるであろう[56] 。

[54] 影をつけていない「内」側の lobe と「外」側の lobe の面積は同じであるが、それはどう考えれば分かりますか（宿題）。

[55] 是非、一度コンピューターで実際に計算をして確認してほしい。

[56] 入門書として有名な Michael Tabor の “Chaos and Integrability in Nonlinear Dynamics” John Wiley & Sons, NY. (1988) の Figure 4.21 は対応するホモクリニック点 **X** を探せば、あの Figure が間違っていることが分かる。それくらい大変という意味（Figre 4.21 では図13（左）に基づく議論をしているのもよろしくないけど）。

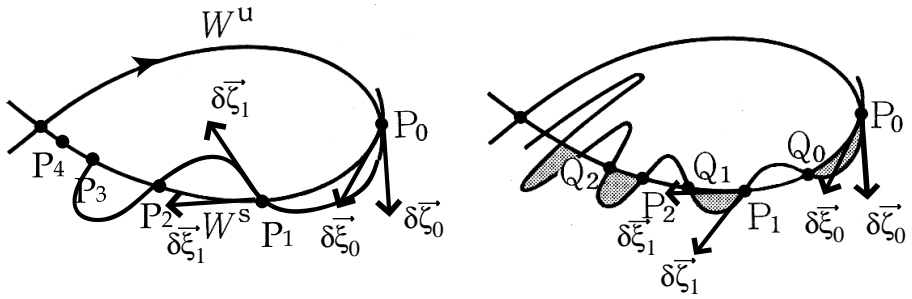

図 13: W^s と W^u のホモクリニック交差の様子： lobe に囲まれた面積は等しいが向きが違う、間違った 2 次元ポアンカレ写像（$d\vec{\zeta}_1 \wedge d\vec{\xi}_1 = -d\vec{\zeta}_0 \wedge d\vec{\xi}_0$）（左）、lobe に囲まれた面積も向きも等しい、正しい 2 次元ポアンカレ写像（$d\vec{\zeta}_1 \wedge d\vec{\xi}_1 = d\vec{\zeta}_0 \wedge d\vec{\xi}_0$）（右）

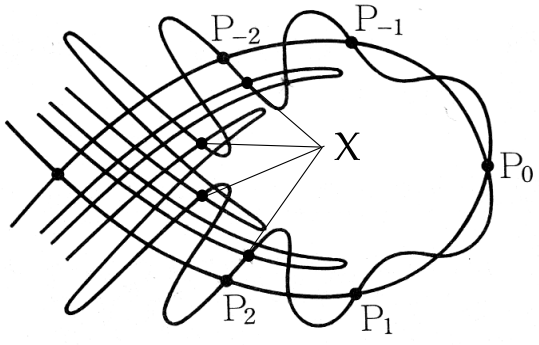

図 14: 無限個のホモクリニック点とその集積の様子

図 15 に Gaspard と Rice[57] が解析した分子解離反応の安定・不安定不変多様体のホモクリニック交差の様子を示した。彼らは分子の解離反応のモデルであるモース型ポテンシャル

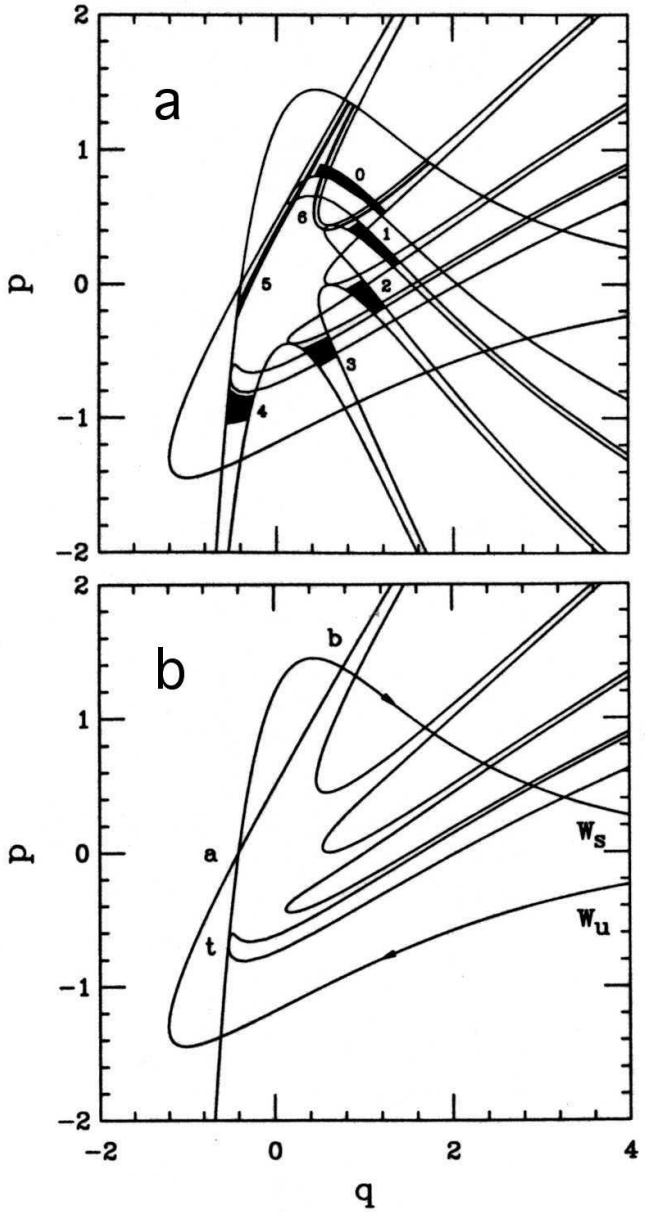

図 15: 分子解離反応の相構造（$d = 1.8$）：安定・不安定不変多様体のホモクリニック交差

$$V(q) = D\left[1 - \exp(-\alpha q)\right]^2 \tag{248}$$

を用いた 2 次元動径捻れ写像を実際には用いている。

$$p_n = \frac{\alpha T}{m} p_n, \quad q_n = \alpha q_n, \tag{249}$$

と変換すると、（240）-（241）式は

$$p_{n+1} = p_n + d\left[\exp\left(-2q_n\right) - \exp\left(-q_n\right)\right], \tag{250}$$

[57] P.Gaspard and S.A.Rice, *J. Phys. Chem.* **93**,6947(1989)

$$q_{n+1} = q_n + p_{n+1}, \tag{251}$$

となり、ハミルトン写像はひとつのパラメータ d

$$d = \frac{2\alpha^2 T^2 D}{m} \quad (> 0) \tag{252}$$

のみで規定される。不安定不変多様体 W^u および安定不変多様体 W^s は、不安定固定点 $(p,q) = (0,\infty)$ 周りに相空間ヤコビ行列を線形化して得られる行列の 2 つの固有ベクトル上の「微小」領域に密に分布させた初期点群を正および負の方向に時間発展することで近似的に描くことができる（図 15(b)）。図 15(a) に示されるように、(p,q) 平面上に $t=0$ で分布させた初期分布（図中、0 とラベルしている）が $0 \to 1 \to 2 \to 3 \to 4 \to 5 \to 6$ と時間発展するに従い、引き延ばされ、折れ畳まれていく様子が分かる。このように（トポロジー的には）「引き延ばしと折れ畳みの繰り返し」がカオスを作り出している。

2.5.1 ホモクリニック点の存在と 1 価の解析的積分の非存在

双曲固定点近傍はホモクリニック点が集積していることが分かった。このとき、（少なくとも）この近傍領域には 1 価の解析的積分（つまり、非自明な運動の恒量）は存在しないことが次のようにして理解することができる。

1) まず、非自明な 1 価の解析的積分があると仮定し、それから導かれるポアンカレ写像の不変曲線族を $I(p_1,q_1) =$ 一定 とする。W^s と W^u は不変 “曲線” なので（不変量 $I(p_1,q_1)$ があれば）W^s と W^u は $I(p_1,q_1)$ の 1 つの等高線を成すはずである。

2) つまり、W^s または W^u 上の任意の点において $I(p_1,q_1)$ の W^s または W^u 方向の微分は 0 となる。

3) ホモクリニック点では W^s と W^u は有限の角度で交差する（平行ではない）から、$I(p_1,q_1)$ の 1 次独立な 2 つの方向の微分は 0 となる。つまり、勾配ベクトル $\nabla I(p_1,q_1)$ は 0 となる。

4) 勾配ベクトル $\nabla I(p_1,q_1) = 0$ の点が双曲固定点近傍では集積しているので、双曲固定点近傍領域では恒等的に $\nabla I(p_1,q_1) = 0$ でなければならない。つまり、その領域では $I(p_1,q_1)$ は変数 p_1 と q_1 に依らない定数関数でなければならず、最初の仮定と矛盾する。したがって 1 価の解析的積分、すなわち、運動不変量、は存在しない。

例えば、図 6 の Henon-Heiles 系のポアンカレ写像において $E < \frac{1}{12}$ で滑らかな曲線点列のみ見つかったことはこのエネルギー領域においては、双曲固定点から離れた領域で双曲固定点へ近づく W^s と双曲固定点から離れていく W^u が滑らかに接続しているか、または、ほぼ角度 0 で交差していることを意味している（ただし、このときの双曲固定点および楕円固定点はポテンシャルの鞍部点および極小点ではなく、井戸の「内」領域の相空間上の固定点であることに注意されたい）。また、$E = \frac{1}{12} \to \frac{1}{8}$ と系のエネルギーを大きくした際、$E = \frac{1}{12}$ において存在していた曲線写像点列の交点の近傍領域の曲線点列がランダムな点列となった理由は、エネルギー増大に伴って非線形性が増大することによって W^s と W^u が有意な大きさの角度をもって交差したためである。

2.5.2　相空間上の移送-大域的な遷移状態-

さて、安定・不安定多様体のホモクリニック交差は化学反応を考える上でどのような意味があるのであろうか？実はホモクリニック交差が存在することでポテンシャル井戸の「内」から「外」への移送（およびその逆移送)、すなわち、「化学反応」現象が創出されるのである。

図 16 にポテンシャル井戸の「内」から「外」へ抜けていくポアンカレ写像点列 $X_1, X_2, \ldots$（左図）とポテンシャル井戸の「外」から「内」へ入ってくる写像点列 $Y_1, Y_2, \ldots$（右図）の一例を示す。双曲固定点から出てくる不安定多様体と入っていく安定多様体が P_0 で交差をもつまでの両切片から作られる「セパラトリックス」に注目すると、写像点列は一旦ポテンシャル井戸の「内」から「外」へ、もしくは「外」から「内」へ、このセパラトリックスを越えれば再びそのセパラトリックスを横断することがないことがわかる。このセパラトリックスの余次元は 1 なので等エネルギー面を 2 つの領域に分割する。ゆえに、このセパラトリックスはまさに反応の前後を反応系および生成系に分割する「再交差を与えない」遷移状態と位置づけることができる。ポテンシャ

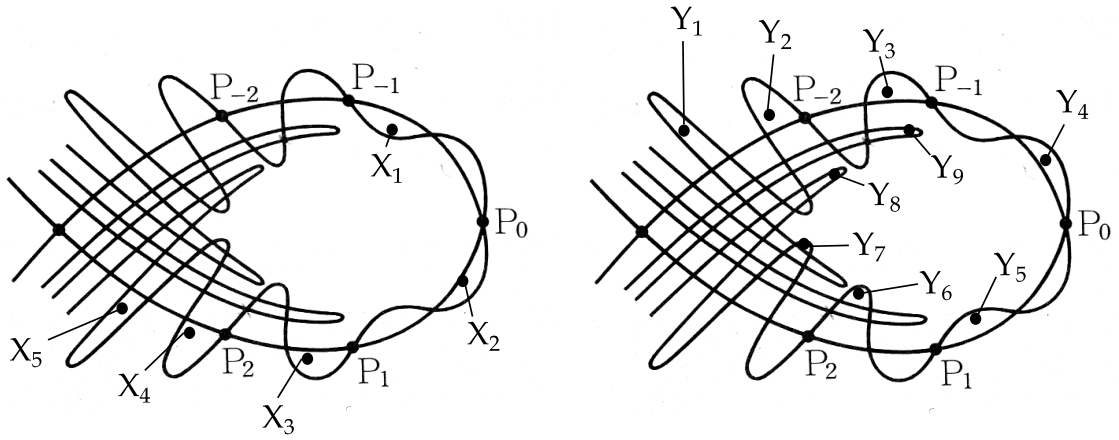

図 16: ポテンシャル井戸の「内」から「外」への写像点列 $X_1, X_2, \ldots$（左）とポテンシャル井戸の「外」から「内」への写像点列 $Y_1, Y_2, \ldots$（右）

ル井戸の「内」からセパラトリックス遷移状態を越えて「外」へ向かう写像点群がつくる、ポアンカレ断面上の領域を図 17（左）に示した（当然、各々の領域（＝影の部分）の面積は等しい)。このとき、“一回の写像操作で” セパラトリックス遷移状態を（「内」から「外」へ）越えた（＝反応が進んだ）直後の写像点群がつくる領域は turnstile[58] (＝回転扉) と呼ばれる領域の「耳たぶ」領域 A（図 17（右)）であることが理解できるであろう。もし図 18 に示す、反応「前」の領域 Ω がエルゴード的であるならば、一回の写像につき反応が生起する確率 $\kappa(E)$（領域 A と 領域Ω の面積はエネルギー E に依存する）は、

$$\kappa(E) = \frac{\text{領域 A の面積}}{\text{領域}\Omega\text{の面積}} \tag{253}$$

となり、実際の反応速度定数 $k(E)$ は

$$k(E) = \kappa(E) \times \text{単位時間当たりの領域 A の生成率} \tag{254}$$

[58] M.J. Davis and S.K. Gray, *J. Chem. Phys.* **84**, 5389 (1986) で最初に名づけられた。

と表現される。

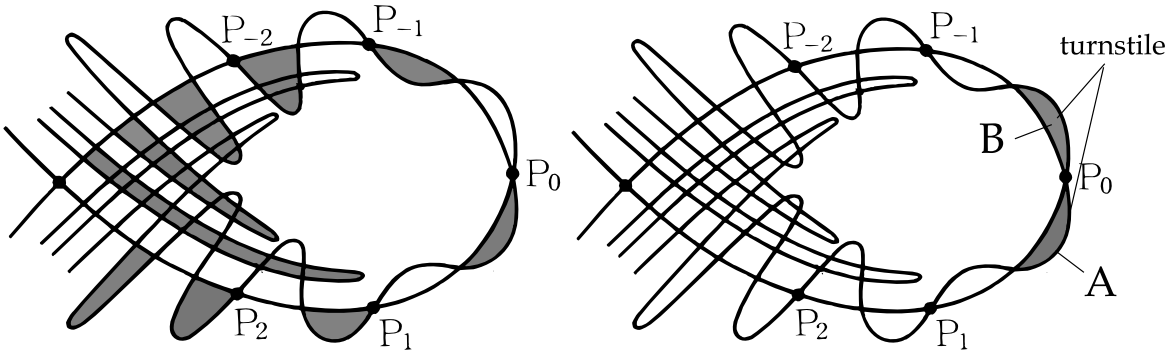

図 17: セパラトリックス遷移状態を越えて「外」からポテンシャル井戸の「内」へ向かう写像点群がつくる領域（左）と turnstile(＝回転扉) と呼ばれる (A + B) 領域（右）

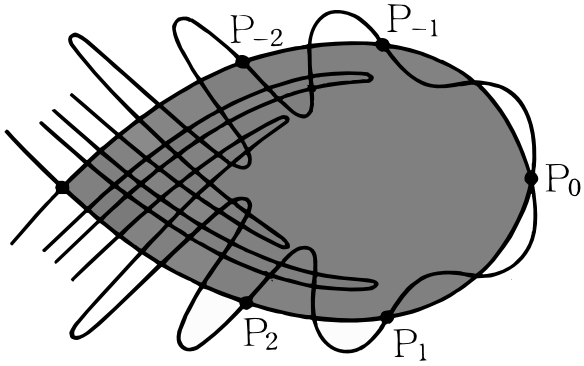

図 18: 反応「前」の領域 Ω

反応「前」の領域 Ω がエルゴード的であるか否かは一般に系およびエネルギー値に依存する。2 自由度化学反応系 HeI_2 に基づく具体的な解析は Davis と Gray に関する後の章（レジュメをお願いする）で議論する。

2.6 法双曲的不変多様体

2.5.2 章で、局所平衡を予め仮定しない力学の立場から

1) ホモクリニック交差、すなわち、カオス、が存在しなければ化学反応という概念そのものが存在しない

2) 化学反応過程を相空間の双曲固定点から発する安定多様体および不安定多様体の不変構造によって理解することができる

3) 反応系と生成系を分割する「再交差軌道を与えない」遷移状態は鞍部点近傍に存在する必要はなく、むしろ相空間の全域に広がっている

ことが示された。もしこの考えを多自由度化学反応系に適用することができれば、IVR（Intramolecular Vibrational energy Redistribution）に始まる、すべての非統計性に由来する困難を解決し、「局所平衡」仮定および「非再交差」仮定を前提としない新しい化学反応理論を構築することができる。化学反応理論をカオスの立場から再構成する意義がここにある。

しかしながら、系の自由度の数 N が 3 以上の多自由度系において、N 次元トーラスが $(2N-1)$ 次元の等エネルギー面を 2 つの領域に分けることはトポロジカルに不可能であることが知られるように、N 次元不変多様体を遷移状態とする理論は多自由度系には適用できない。すなわち、$2N$ 次元相空間上の等エネルギー面を 2 つの領域に分ける分離曲面を構成するためには、なんらかの $(2N-2)$ 次元の不変多様体を考えなければならない。

$N>2$ の多自由度系において、2 次元ポアンカレ断面上の双曲固定点の不安定周期軌道に対応するのが、Wiggins[59] が提唱する法双曲的不変多様体（Normally Hyperbolic Invariant Manifold, NHIM）（ここでは $\mathcal{M}$ と表すことにする）である。法双曲的 (Normally Hyperbolic) とは法線方向の双曲性（＝軌道不安定性）が接線方向の双曲性よりもはるかに強いことを意味する。法双曲的不変多様体の重要な性質は、もしそれが存在するならば、摂動に対して、その不変多様体は頑健に存在する[60] ことである（＝構造安定 (structurally stable) であるという）。多次元ポテンシャル曲面上の鞍部点領域に存在する NHIM を本稿の表記に従って書くと、

$$\mathcal{M}=\{(q_1,p_1,q_2,p_2,\ldots,q_N,p_N)|\bar{q}_F=\bar{p}_F=0,\bar{H}_0(\bar{\mathbf{J}}_{\mathbf{B}})+\sum_{n=1}\epsilon^n\bar{H}_n(\bar{\mathbf{J}}_B,\bar{\mathbf{\Theta}}_B)=E\} \tag{255}$$

となり、エネルギー E 一定のもと、$\bar{q}_F=\bar{p}_F=0$ と $\bar{H}_0(\bar{\mathbf{J}}_{\mathbf{B}})+\sum_{n=1}\epsilon^n\bar{H}_n(\bar{\mathbf{J}}_B,\bar{\mathbf{\Theta}}_B)=E$ を満足するすべての $(\mathbf{p},\mathbf{q})$ の集合を意味する。すなわち、相空間上に切り出した反応自由度 F の座標 $\bar{q}_F(\mathbf{p},\mathbf{q})$ と運動量 $\bar{p}_F(\mathbf{p},\mathbf{q})$ をともに零とするので、仮りに NHIM が共鳴条件 $\mathbf{m}\cdot\boldsymbol{\omega}_B=0$ を内部で満たしているとしても、NHIM は不変集合をなすことが理解できるであろう。また式からも示されるように、NHIM の次元は $(2N-3)$ であり、NHIM は余次元 2 の不変多様体である。「法双曲的である」ことから帰結されるもうひとつの大事な性質は「余次元が 1 である」NHIM へ近づいていく安定多様体 $W^s(\mathcal{M})$ と NHIM から離れていく不安定多様体 $W^u(\mathcal{M})$ が存在し、それらも構造安定であることである。これも多次元相空間上に切り出した反応自由度 F に沿った作用保存の頑健性の議論からも分かるように、たとえ非反応性自由度のつくる部分空間 (NHIM) 内でカオスが発生していても、鞍部領域の相空間上では反応方向の次元は 1 次元的である。すなわち、NHIM から発する安定・不安定多様体はトポロジー的には等エネルギー面を分離することが可能である。仮りに NHIM から発する $W^s(\mathcal{M})$ と $W^u(\mathcal{M})$ がホモクリニック交差をするならば、第一ホモクリニック交差に至るまでの両切片を繋ぐことで、多次元相空間を反応の「前」と「後」の 2 つの領域に分離する $(2n-2)$ 次元の “セパラトリックス” を構成することができる。すなわち、2 自由度系のときと同様の反応理論を展開することができることになる。ただし、このホモクリニック交差はもはや「点」ではなく、$(2N-4)$ 次元の多様体[61] を構成する。

[59] S. Wiggins, *Normally Hyperbolic Invariant Manifolds in Dynamical Systems*, (Springer-Verlag, New York, 1991).

[60] なめらかに変化し、急に消失することがない。

[61] 簡単な幾何学的考察から $(2N-2)$ 次元のユークリッド空間上で $(2N-3)$ 次元の不変多様体と $(2N-3)$ 次元の不変多様体が交差を一般 (generic) に有するとき、交差の次元は $(2N-4)[=(2N-3)+(2N-3)-(2N-2)]$ とな

後章で議論するように、この法双曲的不変多様体の概念を用いて、2 自由度系において成功を納めたセパラトリックス遷移状態論を多次元化学反応系に拡張する試みを最初にしたのが Gillilan と Ezra[62] である。彼らは 3 自由度化学反応系 HeI_2 に対して、あるパラメータに対しては、$W^s(\mathcal{M})$ と $W^u(\mathcal{M})$ のあいだにホモクリニック交差が存在し、2 自由度系のセパラトリックス遷移状態理論が適用可能であること、しかしながら、別のパラメータに対しては、ホモクリニック交差が存在しないことを見いだした。戸田[63] は多自由度系においてはホモクリニック交差の存在は一般には保証されず、ホモクリニック接触を境に「カオスのトポロジー的な性質が変わる」分岐現象が生じることを示した。近年、Uzer、Jaffe と Wiggins ら[64] が小松崎と Berry のリー正準変換摂動理論による Ar_6 の構造異性化の研究にヒントを得て任意の鞍部点領域で NHIM を計算する手法を確立し、NHIM を実空間上に可視化することに成功した。

3 鞍部領域の相空間構造

3.1 遷移状態分光および原子クラスターの “相転移” に見た鞍部領域の可積分性

1980 年代後半からの実験研究の進展は目覚ましいものがあった。例えば、遷移状態の直接観測により、反応速度はエネルギーの増加に対して階段的に増大し、近似的に作用が保存する規則的な遷移が「反応の活性化障壁に対応するエネルギー閾値から “ある’’高いエネルギー領域に至るまで」存在することが実験的に立証された[65] 。すなわち、遷移は時として単なる確率過程ではなく近似的な運動不変量を伴う協同的な動力学的過程なのである。また、分子内振動エネルギー再分配（Intra-molecular Vibrational energy Redistribution, IVR）のダイナミックスの階層性の発見[66] も、相空間は決して一様でなく、フラクタル的な階層性を有していることを意味している。いずれも、化学反応ダイナミックスは完全に統計的でもなければ決定論的でもなくその中間に位置することを強く示唆している。これら実験に関する、力学系カオスの専門家から見た詳細な紹介がカオスとの関わりに力点を置きながら文献[67] （和文）になされているので参照されたい。

有限少数多体系における “相転移” 現象：鞍部点領域に発現する規則性 Berry らは希ガス原子クラスターの少数多体有限系に観測される “擬相転移” [68] を非線形力学的手法に基づいてその非一様

る。例えば、3 次元空間上で（1 次元の）線と線が交差をもつことは一般にはあり得ない（つまり、$1+1-3<0$）が、（2 次元の）面と面は一般的に交差をもち、その次元は $1(=2+2-3)$ である。

[62] R.E. Gillilan and G.S. Ezra, *J. Chem. Phys.* **94**, 2648 (1991)

[63] M. Toda, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 2670 (1995);*Phys. Lett. A* **227**, 232 (1997)

[64] S. Wiggins, L. Wiesenfeld, C. Jaffé, and T. Uzer, *Phys. Rev. Lett.* **86**, 5478(2001); T. Uzer, C. Jaffe, J. Palacian, P. Yanguas and S. Wiggins, *Nonlinearity*, **15**, 957-992 (2002)

[65] E. R. Lovejoy, S. K. Kim and C. B. Moore, *Science* **256**(1992)1541.

[66] K. Yamanouchi, N. Ikeda, S. Tsuchiya, D.M. Jonas, J.K. Lundberg, G.W. Adamson and R.W. Field, *J. Chem. Phys.* **95**(1991)6330.

[67] 戸田幹人、「化学反応の動力学とカオス」物性研究 **74**(2000)597.

[68] 擬相転移とは $\frac{2N\langle E_{kin}\rangle}{(3N-6)k_B}$ （$\langle E_{kin}\rangle$ は軌跡に沿った運動エネルギー E_{kin} の平均値）として定義されるマイクロカノニカルな “温度”T の増大とともに、系が固体類似相から液体類似相へ状態を変え、（一旦、動的な固液共存相を越えると）各相に長時間滞在する「反応」現象を指す。無限自由度の多体系における相転移とは異なり、相転移 “温度” 近傍、ある有限の温度範囲で系が固体類似相と液体類似相の間を動的に移り変わる固液共存相が存在し、その温度範囲は系を構成する原子の数が増大するに従って小さくなる。

な動力学的特性を詳細に解析した。Amitrano と Berry[69] は Ar_3 および Ar_7 の擬相転移ダイナミックスにおいて、「局所」最大リヤプノフ指数（最大リヤプノフ指数を幾つかの有限時間毎に評価する）のスペクトルを解析し、“相転移温度” 付近において（最大リヤプノフ指数の）短時間スペクトルに２つのピークを見いだした（長時間スペクトルでは単一ピークのみ)。彼らは短時間領域では、鞍点（saddle [70] ）領域のダイナミックスとポテンシャルのベイスン領域のダイナミックスが分離し、前者のほうがより小さい最大局所リヤプノフ指数を伴う擬規則的ダイナミックスであること、他方、“相転移温度” 以下[71] および以上の “温度” 領域では、どの時間領域でも単一ピークだけが観測され、かつ “相転移温度” の鞍点領域のダイナミックスよりも強いカオスを示すことを見いだした。Hinde と Berry[72] は希ガス原子クラスター (原子数 N=3-7) の構造転移のダイナミックスを系統的に調べ、ポテンシャルエネルギーの幾何構造のどのような性質が鞍点領域の規則的ダイナミックスを決めているのかを、局所 Kolmogorov エントロピー (局所 K エントロピー)、（マイクロカノニカルな）“温度”、モード間の結合強度、瞬間の K エントロピー（鞍点における虚の振動数の絶対値の総和を取ったものに相当する）を解析し詳細に調べあげた。その結果、彼らは平坦な鞍点ほど、鞍点近傍におけるモード間の結合が部分的もしくは全体的に decouple し、遷移ダイナミックスを規則化する傾向にあること、また、活性化障壁よりも全エネルギーが大きくなるにつれて遷移状態の交差運動の規則性が減少することなど、を見いだした。彼らはトラジェクトリーに沿った瞬間の基準座標に基づく局所作用解析（Local Action Analysis）も開発し、系が鞍点に近づくと次第に作用が保存する傾向があることを解き明かした。

Berry らの手法は各瞬間の動力学のトラジェクトリーを局所安定構造に Quench することによってどの瞬間に系がポテンシャルエネルギー曲面上の異なるベイスンを乗り移っているかが帰属できる場合に有効であるが、原子数 $N = 3, 4$ に比べて $N = 6$ 以上では、明確な動力学描像を描くことができなかった。原子の数が増大するに従って、一般に、より複雑に絡み合った非線型結合がモード空間全域を通して存在するようになるため、ほとんどすべての自由度に渡って作用が保存する擬規則的ダイナミックスから高次元カオスへと移行しやすくなる。このため、反応過程における作用保存性を解析する上でどのような「座標」を選択するかがより大きな問題となる。

3.2 遷移状態理論と Grote-Hynes 理論の等価性：反応における「系」とはなにか

非再交差仮説は、1930 年代に提案されて以来、遷移状態理論のひとつの大きな ambiguity であり、対処策として再交差を極力減らすように反応分割面を反応座標 q_1 に沿って変分的に最適化（$S(q_1 = 0) \to S(q_1 = c)$,$c$:任意の定数）する変分型遷移状態理論や再交差挙動を反応の進行を阻害する “分子摩擦” として捉える Kramers-Grote-Hynes 理論が既に存在していた。van der Zwan

[69] C. Amitrano and R. S. Berry, *Phys. Rev. Lett.* **68**, 729 (1992); *Phys. Rev. E* **47**, 3158 (1993)

[70] 「saddle（もしくは鞍点)」とは、断らない限り、ここでは任意の q_i に対する勾配 $\frac{\partial V(\mathbf{q})}{\partial q_i}$ が零で、ヘシアン行列 $\frac{\partial^2 V(\mathbf{q})}{\partial q_i \partial q_j}$ の固有値のうち負の成分がひとつある配位空間上の点もしくはその点の近傍を意味する。

[71] 勿論、調和振動子近似が成り立つような温度に比べたら遥かに高温である温度領域。

[72] R. J. Hinde and R. S. Berry, *J. Chem. Phys.* **99**, 2942 (1993)

と Hynes[73] は、1983 年、非反応性の楕円型軌道と反応性の双曲型軌道が双一次結合を介して結合している多次元調和振動子ハミルトン系（すなわち、完全な可積分系）においては、反応性座標と非反応性座標の一次結合として構成される（ヘシアン行列を対角化して得られる）不安定固有ベクトルを反応座標としてみなす遷移状態理論とオリジナルの双曲型の反応性（基準）座標を反応座標とみなす Kramers-Grote-Hynes 理論が、局所平衡が成立する条件下、厳密に等価であることを証明した。

3.3 高次元相空間上の遷移状態：カオスの海に埋もれた規則的経路

近年、小松崎らはリ―正準変換摂動理論を鞍部点領域に対し展開し、「系に依らず普遍的に」遷移状態領域には運動の規則性（〜$(\bar{\mathbf{p}}, \bar{\mathbf{q}})$ の座標分離の程度）に関して階層構造が存在すること、殆んどの非反応性座標は互いに結合し強いカオスを呈するのに対し、相空間上の反応座標 $\bar{q}_1(\mathbf{p}, \mathbf{q})$ は有意な距離に渡って他のモードから独立であるエネルギー領域が比較的高いエネルギー領域に渡って存在し得ること、従って、“ランダム” に揺らぐ運動に埋もれた規則的な遷移を与える「反応座標 $\bar{q}_1(\mathbf{p}, \mathbf{q})$」に基づく相空間遷移状態理論が導出できること、従来のいかなる方法でも不可能であった多次元相空間上の反応のボトルネックを可視化し、複雑な再交差パターンの起源を読み取ることができること、などを Ar_6（Lennard − Jones potential）の構造転移を用いて具体的に示した[74] 。Ar_6 は時定数が大きく異なる特定のモードがなく、容易に（準）共鳴条件を満たす強いカオスが遷移状態近傍に出現し、局所リヤプノフ解析では遷移の規則性が見い出せなかった系である[75] 。彼らの研究成果の一部を概説しよう。このクラスターは 2 種類の極小エネルギー構造を有し、最安定構造（$E = -12.712\varepsilon$）は正八面体（octahedral）配位 (OCT) で、次安定構造（$E = -12.303\varepsilon$）は 5 原子が三角の隣り合った 2 つのピラミッドを形成し、6 番目の原子がそのうちの一つの面を覆う capped trigonal bypyramid 配位 (CTBP) を形成している。更に、異なる 2 つ（負曲率モードをひとつ有する第一ランクの）鞍点を有し、最も低い saddle I（$E = -12.079\varepsilon$）は OCT と CTBP を、より高エネルギーの saddle II（$E = -11.630\varepsilon$）は CTBP に関する 2 つの置換 （permutational）異性体を繋いでいる。

まず不安定停留点（saddle）周りにポテンシャルエネルギーをべき級数展開し、

$$H = H_0 + \sum_{n=1}^{\infty} \epsilon^n H_n, \tag{256}$$

$$H_0(\mathbf{p}, \mathbf{q}) = \frac{1}{2} \sum_j (p_j^2 + \omega_j^2 q_j^2) = \sum_{j=1} \omega_j J_j = H_0(\mathbf{J}), \tag{257}$$

$$\sum_{n=1}^{\infty} \epsilon^n H_n(\mathbf{p}, \mathbf{q}) = \epsilon \sum_{j,k,l} C_{jkl} q_j q_k q_l \tag{258}$$

$$+ \epsilon^2 \sum_{j,k,l,m} C_{jklm} q_j q_k q_l q_m + \ldots = \sum_{n=1} \epsilon^n H_n(\mathbf{J}, \mathbf{\Theta}). \tag{259}$$

[73] G. van der Zwan, J.T. Hynes, *J. Chem. Phys.* **78**(1983)4174
[74] T. Komatsuzaki and R. S. Berry, *Adv. Chem. Phys.* **123**,79(2002)
[75] R. J. Hinde and R. S. Berry, *J. Chem. Phys.* **99**, 2942 (1993)

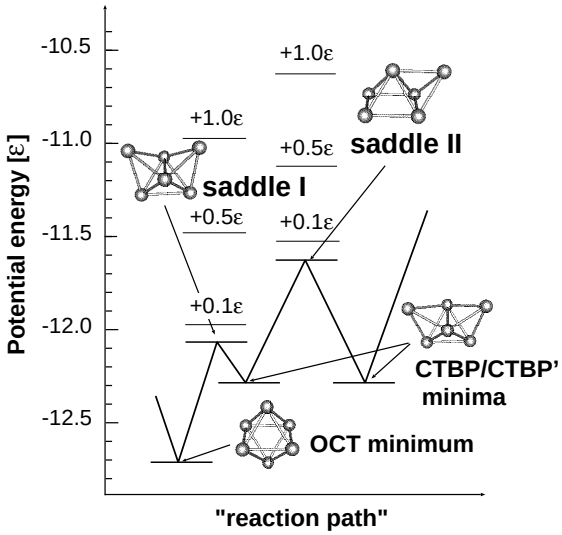

図 19: 6 原子アルゴンクラスターのポテンシャルエネルギー面

系全体の並進および回転の自由度を（近似的に）取り除いた (3N-6) 自由度のハミルトニアンを求めた。ここで、安定な非反応性モード B ($\omega_B \in \Re$) および不安定な反応性モード F ($\omega_F \in \Im$) に対する作用—角変数は

$$J_F = \frac{1}{2\pi}\mathrm{Im}\int_{barrier} p_F dq_F = \frac{i}{2}\left(\frac{p_F^2}{|\omega_F|} - |\omega_F| q_F^2\right), \tag{260}$$

$$\Theta_F = -i\tanh^{-1}\left(\frac{|\omega_F| q_F}{p_F}\right), \qquad \omega_F \equiv -|\omega_F| i. \tag{261}$$

である。反応性モードに対する作用変数は半古典遷移状態理論に対して Miller が最初導入したもの[76] で量子力学における半古典論の透過積分に相当する。反応性および非反応性モードに対する作用—角変数は各々純虚数および実数であり、不安定反応性モードも含めて $\mathbf{J}$ および $\mathbf{\Theta}$ は正準であることが容易に証明される。このハミルトニアンに対し、我々は各鞍点エネルギーを基準とする $E = 0.1, 0.5,$ および 1.0ε のそれぞれにおいて、10,000 本の 'well-saddle-well' トラジェクトリーを発生させて異性化反応の遷移ダイナミックスの規則性を詳細に調べた[77] 。$(\mathbf{p}, \mathbf{q})$ ／ $(\bar{\mathbf{p}}, \bar{\mathbf{q}})$ 空間における反応座標を q_1 ／ $\bar{q}_1$、および非反応性座標を $q_2, q_3, \ldots, q_{12}$ ／ $\bar{q}_2, \bar{q}_3, \ldots, \bar{q}_{12}$ と表記する。ここで、番号付けは $\omega_2 \leq \omega_3 \leq \ldots \leq \omega_{12}$ ／ $\bar{\omega}_2 \leq \bar{\omega}_3 \leq \ldots \leq \bar{\omega}_{12}$ とした。

E=0.05 および 0.5ε において saddle I を交差した軌跡を 0〜2 次の $\bar{q}_j(\mathbf{p}, \mathbf{q})$ と $\bar{q}_k(\mathbf{p}, \mathbf{q})$ から成る２次元面に映してみよう。ここで、0 次の座標系 $(\bar{\mathbf{p}}^{0\mathrm{th}}, \bar{\mathbf{q}}^{0\mathrm{th}})$ は元の $(\mathbf{p}, \mathbf{q})$ 系に対応し、以下の図 20,22 は各軌跡をそれぞれの次数 i の $(\bar{q}_j^{i\mathrm{th}}(\mathbf{p}, \mathbf{q}), \bar{q}_k^{i\mathrm{th}}(\mathbf{p}, \mathbf{q}))$ 平面に投影したものを重ね描きした図であることに注意してほしい。まず最初に、非反応性自由度のなかから $\bar{q}_3^{i\mathrm{th}}(\mathbf{p}, \mathbf{q})$ と $\bar{q}_8^{i\mathrm{th}}(\mathbf{p}, \mathbf{q})$ を選んで、その 2 次元平面に投影してみよう。図 20（右）は $E = 0.05\varepsilon$ における「ひとつの」軌道を

[76] W.H. Miller, *Faraday Discussions Chem. Soc.* **62**,40 (1977)

[77] 両鞍点領域における基準モード間の 3 体および 4 体結合の総数は saddle I で 106 および 365、saddle II で 189 および 674 である

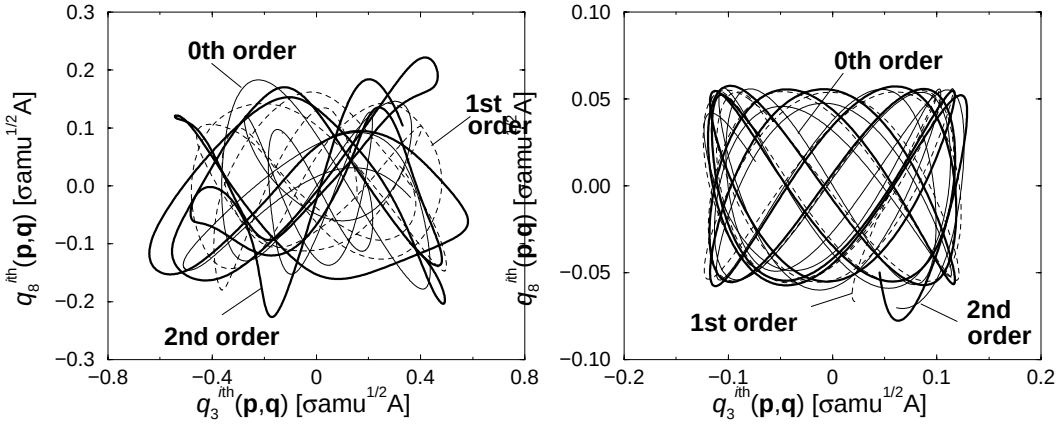

図 20: $(\bar{q}_3^{\mathrm{ith}}(\mathbf{p},\mathbf{q}),\bar{q}_8^{\mathrm{ith}}(\mathbf{p},\mathbf{q}))$ から眺める（saddle I）。**右：**$E = 0.05\varepsilon$、**左：**$E = 0.5\varepsilon$

各 $(\bar{q}_3^{\mathrm{ith}}(\mathbf{p},\mathbf{q}),\, \bar{q}_8^{\mathrm{ith}}(\mathbf{p},\mathbf{q}))$ 平面に投影したものである。活性化障壁よりも僅かに高い 0.05ε では、すべての摂動次数において近似的な Lissajous 図形が観測される。このことは、この２つの非反応性の自由度は近似的に分離しており「少なくともこの 2 自由度に関する」運動は単純な調和振動子の重ね合わせとして近似できることを示唆している。「なぜ、化学反応系は行きつ戻りつしつつ、活性化障壁を越えるのであろうか？また、なぜ越えられずに元の状態に戻ってしまうのであろうか？」図 21 は $E = 0.05$ における「峠 $S(q_1 = 0)$」を一旦越えたのちに、元来た方向へ戻ってしまった再交差軌道を、同様に、配位空間と相空間平面に平面に投影したものである。CTBP から登ってきたこの軌道はいずれの相空間上の反応分割面 $S(\bar{q}_1^{\mathrm{1st}}(\mathbf{p},\mathbf{q}) = 0)$ もしくは $S(\bar{q}_1^{\mathrm{2nd}}(\mathbf{p},\mathbf{q}) = 0)$ も横切っていない。このことからひとつの重要な結論が導かれる。すなわち、**「もし相空間上の高次の反応座標（例えば、$\bar{q}_1^{\mathrm{2nd}}$）に沿った作用が遷移過程において保存するならば」、配位空間上の反応分割面 $S(q_1 = 0)$ に対して観測された、あらゆるすべての “非反応性の再交差” は、相空間上の反応分割面（例えば、$S(\bar{q}_1^{\mathrm{2nd}}(\mathbf{p},\mathbf{q}) = 0)$）を横切らない軌道として解釈される**:$(\bar{\mathbf{p}},\bar{\mathbf{q}})$ 空間において作用が保存するということは $\bar{q}_j(\mathbf{p},\mathbf{q})$ と $\bar{q}_k(\mathbf{p},\mathbf{q})$ のあいだに結合がないことに対応し、一旦、系がその反応分割面を越えた場合、系を元来た方向へ戻す如何なる「力」も存在し得ない。

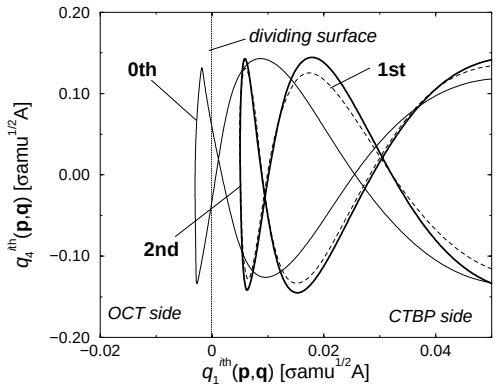

図 21: $(\bar{q}_1^{\mathrm{ith}}(\mathbf{p},\mathbf{q}),\bar{q}_4^{\mathrm{ith}}(\mathbf{p},\mathbf{q}))$ から眺める。$E = 0.05\varepsilon$,saddle I

全エネルギーが活性化障壁から更に 10 倍増加した場合はどうであろうか？このエネルギー領域

では近似的な作用不変量は消失し、非反応性モード空間上の運動は規則的なものから完全にカオス的なものに移行しているのが分かる（図 20（左））。活性化障壁よりもエネルギーが高く、遷移が殆んどすべての自由度に渡ってカオスである場合は再交差挙動が極めて顕著に現れる。0.5ε に

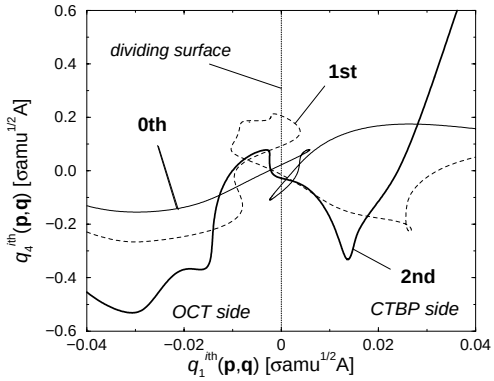

図 22: $(\bar{q}_1^{\rm ith}(\mathbf{p},\mathbf{q})$,$\bar{q}_4^{\rm ith}(\mathbf{p},\mathbf{q}))$ から眺める。$E = 0.5\varepsilon$,saddle I

おけるカオス軌道を $(\bar{q}_1^{\rm ith}(\mathbf{p},\mathbf{q}), \bar{q}_4^{\rm ith}(\mathbf{p},\mathbf{q}))$ 平面に投影した図 22 に示されるように、座標空間上に定義された「峠（$= S(q_1 = 0)$）」を何度か縦断したのち “やっと” 反応した軌道は、高次の「峠（$= S(\bar{q}_1^{\rm 2nd}(\mathbf{p},\mathbf{q}) = 0)$）」に対しては唯一、一度だけ横切って生成系へと至っている。更には、反応座標 $\bar{q}_1^{\rm 2nd}$ に沿った軌跡は、鞍点領域 $-0.04 < \bar{q}_1^{\rm 2nd} < 0.04$ に渡って、その反応分割面 $S(\bar{q}_1^{\rm 2nd} = 0)$ へ戻ろうとする「力」が一切働いていない。他方、0 次および 1 次の反応座標に対しては、その反応分割面のごく近傍および面から離れた領域のいずれにおいても、他のモードと結合している. このような広範囲なエネルギー領域（$E = 0.05 - 0.5\varepsilon$）に渡り高次の相空間上の座標描像に立脚することによって、配位座標系 $\mathbf{q}$ ないしは低次の相空間上の座標系 $\bar{\mathbf{q}}$ において観測された反応性の「見掛けの」再交差は一回通過の決定論的な遷移として焼き直すことができる。つまり、殆どの再交差挙動は観測者の視点に依り、再交差仮説は観測者の視点を相空間に移すことによって“ 仮説 ”ではなくなるのである。

これは、非反応性モードに対する基準振動数は、複素振動数空間上における虚軸に直交な実軸に帰属されるため、反応性モードがひとつ含まれる場合は如何なるモードの組合わせを考えても（準）共鳴条件は満たされないことに起因する。このように、**高エネルギーな高次元カオス領域であっても、遷移状態に至る運動と遷移状態を離れる運動のあいだの動的相関は（少なくとも遷移状態領域において）顕著に存在する。**

遷移状態理論と Kramers-Grote-Hynes 理論の等価性再考 従来の配位空間上の反応分割面 $S(q_1 = 0)$ の代わりに、相空間上の反応分割面 $S(\bar{q}_1(\mathbf{p},\mathbf{q}) = 0)$ を用いれば、KGH 理論を包含する一般化遷移状態理論を再構成することができる。すなわち、**「遷移の過程において遷移の終状態を決定するのに充分長い “短い時間” の間、相空間上の反応自由度方向に対して近似的な作用不変量が保存する場合」**は、系が配位空間上の $S(q_1 = 0)$ を再交差する場合にあっても、一度横切った相空間上の $S(\bar{q}_1(\mathbf{p},\mathbf{q}) = 0)$ へ再び系を戻す手段（すなわち、力）が存在し得ないため、$\bar{q}_1$ は “真” の反応座標と見做すことができる。再構成されたマイクロカノニカルな遷移状態理論によ

る反応速度定数 $\bar{k}^{TST}$ は、与えられたエネルギー E の下、$S(\bar{q}_1(\mathbf{p},\mathbf{q})=0)$ を横切る一方向の流れ $j_+(=\dot{\bar{q}}_1(\mathbf{p},\mathbf{q})h(\dot{\bar{q}}_1(\mathbf{p},\mathbf{q})))$ の小正準集団平均として与えられる：

$$\begin{aligned}\bar{k}^{TST}(E) &= \langle j_+\rangle_E = \langle \dot{\bar{q}}_1(\mathbf{p},\mathbf{q})\delta\left[\bar{q}_1(\mathbf{p},\mathbf{q})\right]h\left[\dot{\bar{q}}_1(\mathbf{p},\mathbf{q})\right]\rangle_E, \\ &= \int_1 dq_1dp_1\ldots\int_N dq_Ndp_N \\ &\times \ \delta\left[E-H(\mathbf{p},\mathbf{q})\right]\dot{\bar{q}}_1(\mathbf{p},\mathbf{q})\delta\left[\bar{q}_1(\mathbf{p},\mathbf{q})\right]h\left[\dot{\bar{q}}_1(\mathbf{p},\mathbf{q})\right],\end{aligned} \tag{262}$$

ここで、$h(x)$ および $\delta(x)$ はそれぞれ Heaviside 関数、Dirac のデルタ関数である。 $\bar{k}^{TST}(E)$ の反応速度定数の実験値 $k_{exp}(E)$ に対する比は、新しい透過係数 κ_c

$$\kappa_c(E) \equiv k_{exp}(E)/\bar{k}^{TST}(E) \tag{263}$$

として定義され、振動エネルギー緩和が速く反応系における局所平衡を仮定でき、かつ核による量子効果が無視できる場合には、観測者の視点に殆んど依らない “真” の再交差がどの程度発現したか、すなわち、完全に発達したカオスへの漸近の程度、を示す指標と考えることができる[78] 。

ここでは、$\kappa_c(E)$ のうち遷移状態領域の「局所」のダイナミックスに焦点を絞って「再交差」のみに由来する $\kappa_c^{MD}(t;S(\bar{q}_1^{\rm ith}=0))$ をオリジナルの $H(\mathbf{p},\mathbf{q})$ に従う軌跡計算に基づいて調べてみよう[79] 。「系のエネルギーが増大するにつれて $\kappa_c^{MD}(t;S(\bar{q}_1^{\rm ith}=0))$ はどのように振る舞うのだろうか?」ここで 0 次の反応分割面 $\kappa_c^{MD}(t;S(\bar{q}_1^{\rm 0th}=0))$ は $S(q_1=0)$ に基づく従来の $\kappa^{MD}(t)$ に対応することに注意しよう。saddle I および saddle II 領域、$E=0.1,0.5,1.0\varepsilon$ における $\kappa_c^{MD}(t;S(\bar{q}_1^{\rm ith}=0))$ を図 23 に示す。配位空間上の反応分割面に基づく $\kappa^{MD}(t)$ は（非常に短い時間領域を除くと）1 から顕著にズレており、そのズレの大きさは系のエネルギーが増大するに従って大きくなることが分かる。図中の $\kappa^{MD}(t)$ は時間が長くなると平坦な領域に漸近するが、これは再交差トラジェクトリーが最終的に終状態へ到達しその遷移状態領域に滞在した時間よりも遥かに長い時間[80] 生成系に留まり、（再）交差が終結したことを反映している。この平坦値が（実験によって観測される）従来の κ に当たる。saddle I における透過係数 κ はどのエネルギーにおいても、saddle II に比べて 1 からのズレが大きいことが分かる。このことは saddle I の領域では従来の配位空間上の反応座標 q_1 が他の非反応性座標 q_k $(k\neq 1)$ により強くカップルしていることを意味している。一方、相空間描像に立脚すると、低いエネルギー $(E=0.1\varepsilon)$ および比較的高いエネルギー $(E=0.5\varepsilon)$ の両領域において、saddle に依らず、摂動計算の次数を高くすれば、$\kappa_c^{MD}(t;S(\bar{q}_1(\mathbf{p},\mathbf{q})=0))$ は 1 に漸近することが分かる。活性化障壁よりもかなり高いエネルギー $\sim 0.5\varepsilon$ にあっても、収斂値 $\kappa_c(S(\bar{q}_1^{\rm 2nd}(\mathbf{p},\mathbf{q})=0))$ は殆んど 1 である：0.9999 (saddle I) および 0.9996 (saddle II)。系の全エネルギーが更に大きくなる（$E=1.0\varepsilon$）と、収斂値 $\kappa_c(S(\bar{q}_1^{\rm 2nd}(\mathbf{p},\mathbf{q})=0))$ は 1 よりも顕著にズレてくる。この「1 からのズレの大きさ」は

[78] 後述するように、“完全に発達したカオス領域” は相空間の反応座標方向にあっても作用は終状態を決定するのに充分長い時間保存しない領域として定義される。

[79] T. Komatsuzaki and R.S. Berry, *J. Chem. Phys.* **105**(1999)10838.

[80] 生成系における「部分」エルゴード性が完全に成立する時間に比べればまだ短い時間である。

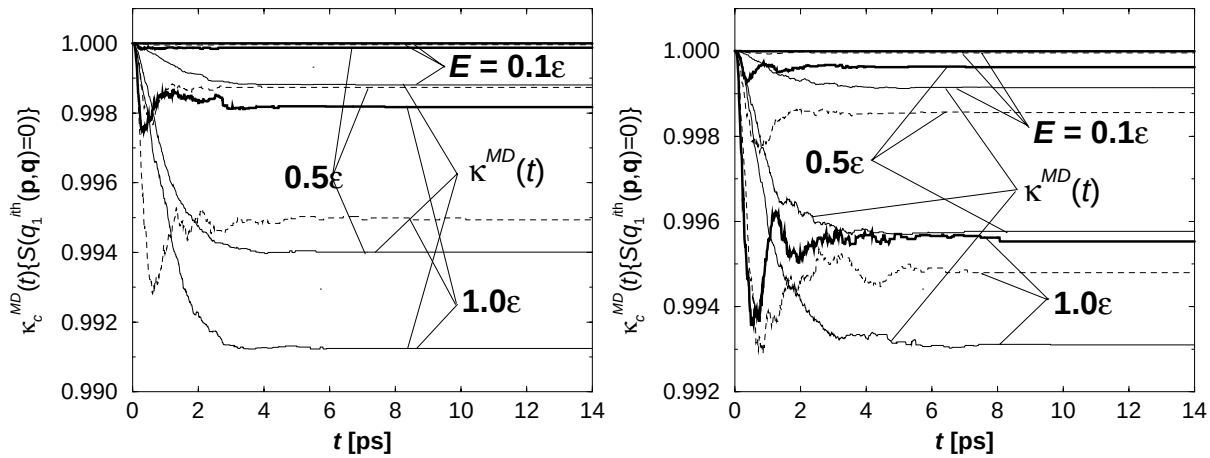

図 23: 新しい透過係数 $\kappa_c^{MD}(t; S(\bar{q}_1^{\rm ith}(\mathbf{p},\mathbf{q})=0))$ $(i=0,1,2)$ （E=0.1, 0.5, and 1.0ε）**左：**saddle I、**右：**saddle II　実線、点線、太線はそれぞれ 0，1，2 次の反応分割面に対するものである。saddle I における収斂値は 0.9988(0), 0.99996(1), 1.00000(2) $(E=0.1\varepsilon)$; 0.9940(0), 0.9987(1), 0.9999(2) $(E=0.5\varepsilon)$; 0.9912(0), 0.9949(1), 0.9982(2) $(E=1.0\varepsilon)$、saddle II における収斂値は 0.9991(0), 0.99995(1), 1.00000(2) $(E=0.1\varepsilon)$; 0.9958(0), 0.9986(1), 0.9996(2) $(E=0.5\varepsilon)$; 0.9931(0), 0.9948(1), 0.9955(2) $(E=1.0\varepsilon)$ である。括弧内の数字は CPT の次数を意味する。

1．反応座標 $\bar{q}_1$ をその他の非反応性座標から分離する上で “2 次” の CPT がどの程度不十分か、

2．仮に CPT が無限次まで展開でき $\bar{q}_1$ に沿った運動不変量が抽出できたとしても、その収束半径は非常に小さくなる高エネルギー領域は必ず存在する（であろう）から、非再交差仮定が成り立つような “有意な長さの” 相経路が消失する高エネルギー領域に系がどれくらい接近しているか

を表している。saddle I のほうが saddle II に比べてこの「ズレ」が小さいということは、saddle I のほうが $\bar{q}_1$ に沿った近似的な運動不変量がより良く抽出できていることを物語っている。つまり、より弱いカオスを有する遷移ダイナミックス（saddle II）が必ずしも $\bar{q}_1$ に沿った良い運動不変量を有することに対応していないことに留意されたい。我々の結果は不安定停留点近傍の任意の非線型多次元ハミルトン系において、遷移状態理論と Kramers-Grote-Hynes 理論が、系が殆んどカオス的で運動不変量が殆んどない、より一般的な条件下においても等価であることを示唆している。

相空間上の反応のボトルネック（本当の峠）を “見る”　この相空間上の反応分割面は反応座標 $\bar{q}_1(\mathbf{p},\mathbf{q})$ がある一定値（＝零）を持つという意味においては従来の反応分割面と同じであるが、各モードの運動量および系全体のエネルギーにも依存する非常に複雑かつ抽象的な相空間上の超多次元曲面である。この抽象的な超曲面の構造を捉えることはできないだろうか？更には “見る” ことを通じて多次元配位空間上の複雑な再交差挙動を統一的に理解できないだろうか？

その前に、実際に系はどのように配位空間上の峠 $S(q_1=0)$ を越えているのであろうか？ここでは、配位空間上の峠を “越えきれなかった”、すなわち、最終的に反応しなかった再交差軌跡の

交差パターンを考察してみよう。表1に、OCT と CTBP を繋ぐ saddle I に対し E=0.1,0.5および 1.0ε における 10,000 本の well-saddle-well トラジェクトリーのうち、峠 $S(q_1=0)$ を "越えきれなかった" 再交差軌道を交差のパターンによって分類した。

表 2: 配位空間上の峠 (saddle I) を "越えきれなかった" 再交差軌道のパターンによる分類

$E=$	0.1ε $(=-11.979\varepsilon)$	0.5ε $(=-11.579\varepsilon)$	1.0ε $(=-11.079\varepsilon)$
(1,1,–)	161	329	369
(2,2,–)	7	23	22
(3,3,–)	0	1	3
(4,4,–)	0	0	0
(1,1,+)	26	67	86
(2,2,+)	1	6	12
(3,3,+)	0	0	0
(4,4,+)	0	1	0

ここで (N_{+-},N_{-+},σ) は与えられた分割面 $S(q_1=0)$ を特定の方向から何回横切ったかを表すインデックスである：もしある軌道が最初の交差の際に σ 符号の交差速度 p_1 を有し、その分割面を「正」から「負」の方向へ N_{+-} 回交差し、「負」から「正」の方向へ N_{-+} 回交差した場合は (N_{+-},N_{-+},σ) タイプの交差であった、とする。例えば、saddle I において、与えられた分割面を 2 度交差し OCT から CTBP 安定構造から最初交差している場合のインデックスは (1,1,+) となる。表から、CTBP 次安定構造から登ってきたトラジェクトリーは、OCT 最安定構造から登ってきた場合に比べて、その峠を一旦越えたにも関わらず、最初来た安定構造に戻りやすいことが分かる[81] 。例えば、$E=0.1\varepsilon$ における 161(1,1,−) >> 26(1,1,+);$E=0.5\varepsilon$ における 329(1,1,−) >> 67(1,1,+)。**なぜ、OCT から登る場合に比べて CTBP から登る "登山者" は峠 $S(q_1=0)$ を越えづらいのだろうか？** 従来、如何なる方法を用いても「遷移状態を通過する際の遷移の容易さに対する、このような "登ってくる方向" に依存した違い」を説明することはできなかったが、我々は相空間の反応分割面をある少数自由度空間に投影して "見る" ことによって、この問いに答えることができる。ここでは、元の座標および運動量から成る 2 次元平面 (q_1,q_2) および (q_1,p_1) へ各エネルギーにおける $S(\bar{q}_1(\mathbf{p},\mathbf{q})=0)$ を投影してみよう。式で書けば、(q_i,q_j) の場合、"超曲面" $S(\bar{q}_1(\mathbf{p},\mathbf{q})=0)$ を投影した "分布" $\bar{S}(q_j,q_k;E)$ は

$$
\begin{aligned}
\bar{S}(q_j,q_k;E) &= \langle\delta\left[\bar{q}_1(\mathbf{p}',\mathbf{q}')\right]\delta(q_j'-q_j)\delta(q_k'-q_k)\rangle_E \\
&= \int_1 dq_1'dp_1'\ldots\int_N dq_N'dp_N' \\
&\times\ \delta\left[E-H(\mathbf{p}',\mathbf{q}')\right]\delta\left[\bar{q}_1(\mathbf{p}',\mathbf{q}')\right]\delta(q_j'-q_j)\delta(q_k'-q_k),
\end{aligned}
$$

[81] 構造が同じ置換異性体を繋ぐ saddle II の場合は統計誤差の範囲内で、当然、同じ頻度である。また、"well-saddle-well" トラジェクトリーが相空間上の反応分割面 $S(\bar{q}_1(\mathbf{p},\mathbf{q})=0)$ をどのように交差しているかについては T. Komatsuzaki and R.S. Berry,*Phys. Chem. Chem. Phys.* **1**, 1387 (1999) を参照のこと。

と書くことができる[82] 。q_1 への投影は “真” の峠 $S(\bar{q}_1(\mathbf{p},\mathbf{q})=0)$ が従来の配位空間上に定義される “見掛け” の峠 $S(q_1=0)$ からどのくらいずれているかを、また、p_1 への投影は真の峠の形・分布が如何に鞍点を通過する速さに依存しているかを、把握する上で重要である。ここで、基準座標描像が成立するくらいの活性化障壁 “すれすれ” のエネルギー領域では、相空間上の $S(\bar{q}_1=0)$ は従来の配位空間上の面 $q_1=0$ と一致するはずであることを想起してほしい。

図 24-25 に $S(\bar{q}_1^{\rm 2nd}(\mathbf{p},\mathbf{q})=0)$ を saddle I および saddle II に対して E=0.1 および 0.5ε の条件下、(q_1,q_2) 平面に投影した $\bar{S}^{\rm 2nd}(q_1,q_2;E)$ を示す。 両 saddle に対して、全エネルギー E が増大する

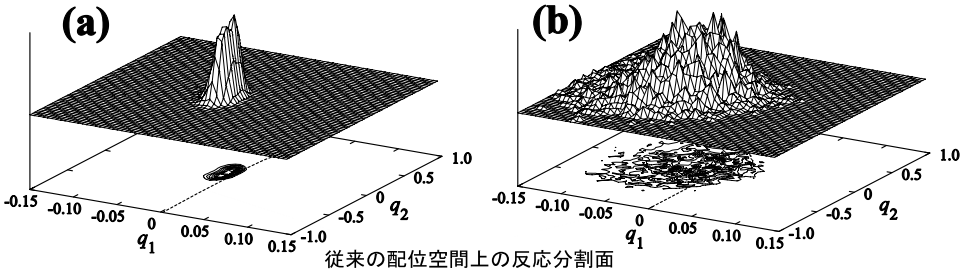

図 24: saddle I における $\bar{S}^{\rm 2nd}(q_1,q_2;E)$、(a)$E$=0.1$\varepsilon$; (b)$E$=0.5$\varepsilon$

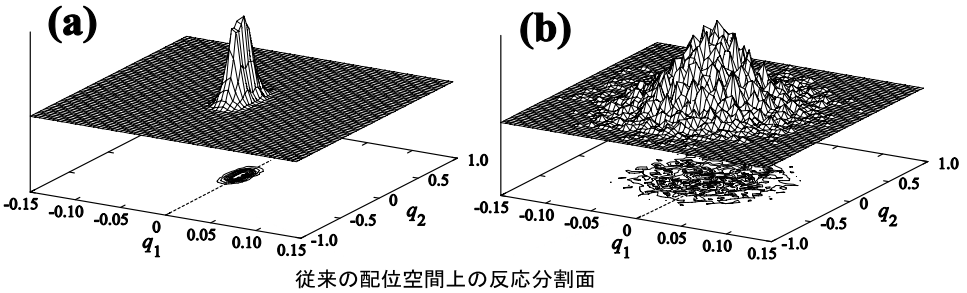

図 25: saddle II における $\bar{S}^{\rm 2nd}(q_1,q_2;E)$、(a)$E$=0.1$\varepsilon$; (b)$E$=0.5$\varepsilon$

につれて、分布 $\bar{S}^{\rm 2nd}(q_1,q_2;E)$ は拡がり配位空間上の分割面 $S(q_1=0)$ から離れた領域へ大きくずれることが分かる。特筆すべき点は、saddle I では相空間上の真の峠 $S(\bar{q}_1^{\rm 2nd}(\mathbf{p},\mathbf{q})=0)$、つまり、反応のボトルネックの重心は CTBP 次安定構造側 $(q_1>0)$ よりも OCT 最安定構造側 $(q_1<0)$ に存在している点である。q_1 に対する $S(\bar{q}_1(\mathbf{p},\mathbf{q})=0)$ の非対称性が峠 $S(q_1=0)$ に対する「“登山” のルートの違いによる “踏破” の難易度の差」の力学的起源である。つまり図 26 に示すように q_1 に対して、

1. **→: 系が「負」から「正」へ “見掛け” の峠 $S(q_1=0)$ を通過する場合** 系は $S(q_1=0)$ へほとんど戻り得ない。なぜならば、$S(q_1=0)$ を通過した時点で真の峠 $S(\bar{q}_1(\mathbf{p},\mathbf{q})=0)$ が多く

[82] 実際の計算は 10,000 本の “well-saddle-well” トラジェクトリーを用いて、それらが反応分割面 $S(\bar{q}_1(\mathbf{p},\mathbf{q})=0)$ を交差した瞬間の座標・運動量情報から頻度分布を作成して算出した。 T. Komatsuzaki and R.S. Berry,*Phys. Chem. Chem. Phys.* **1**, 1387 (1999)。

分布している領域（$q_1 < 0$）を通過している為、$S(q_1 = 0)$ へ戻す “力” が系に働く確率が小さい。

2. ←: **系が「正」から「負」へ “見掛け” の峠 $S(q_1 = 0)$ を通過する場合** 系は $S(q_1 = 0)$ を通過しても、まだ $q_1 < 0$ の領域では真の峠 $S(\bar{q}_1(\mathbf{p}, \mathbf{q}) = 0)$ が多く分布している。その為、系が $S(q_1 = 0)$ に戻る確率が高い。この場合、真の峠を通過しきるのに充分な反応自由度方向の入射運動量 $\bar{p}_1(\mathbf{p}(0)\mathbf{q}(0))$ を持っていない限り、系は $S(q_1 = 0)$ に必ず戻る。

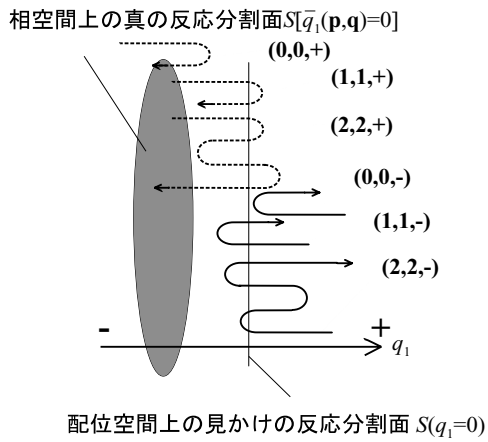

図 26: saddle I の真の峠と見掛けの峠に対する概念図

エネルギーが増大するに従って、“真” の峠 $S(\bar{q}_1(\mathbf{p}, \mathbf{q}) = 0)$ が配位空間上の “見掛け” の峠 $S(q_1 = 0)$ から次第に離れた領域へ拡大してゆく様子が観測されたが、特に多自由度系において “真” の峠と “見掛け” の峠の違いを増幅させる全エネルギー以外の重要な物理量はないだろうか?。図 27-28 に、

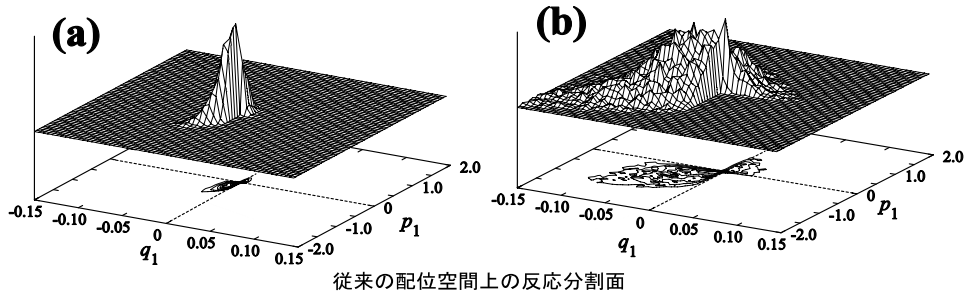

図 27: saddle I における $\bar{S}^{2\mathrm{nd}}(q_1, p_1; E)$、(a)$E$=0.1$\varepsilon$; (b)$E$=0.5$\varepsilon$

saddle I および saddle II 近傍、$E = 0.1, 0.5\varepsilon$ 条件下、$S(\bar{q}_1^{2\mathrm{nd}}(\mathbf{p}, \mathbf{q}) = 0)$ を (q_1, p_1) 平面に投影した $\bar{S}^{2\mathrm{nd}}(q_1, p_1; E)$ を示す[83] 。いずれの鞍点いずれのエネルギー下においても、“分布” $\bar{S}^{2\mathrm{nd}}(q_1, p_1; E)$ に対し q_1 と p_1 の間に正の相関が見られ、遷移状態を通過する速度 p_1 が大きいほど “真” の反応

[83] ここでは、10,000 well-saddle-well (i.e., well$_1$/well$_2$ → saddle → well$_2$/well$_1$) トラジェクトリーの代わりに、$S(q_1 = 0)$ から出発した 20,000 saddle-well (i.e., saddle → well$_1$/well$_2$) トラジェクトリーを用いて、交差時の q_1, p_1 を記録してその頻度分布から $\bar{S}^{2\mathrm{nd}}(q_1, p_1; E)$ を評価した。well-saddle-well トラジェクトリーを用いた場合、$S(\bar{q}_1(\mathbf{p}, \mathbf{q}) = 0)$ の p_1 軸上への投影は、 $\bar{q}_1(\mathbf{p}, \mathbf{q})$ が時間反転に対して対称であるため、至るところ p_1 および $-p_1$ の両側に本質的に同じである。

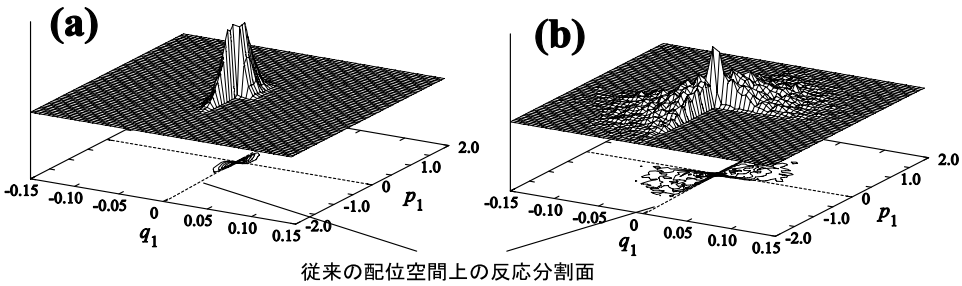

図 28: saddle II における $\bar{S}^{2\mathrm{nd}}(q_1, p_1; E)$、(a)$E$=0.1$\varepsilon$; (b)$E$=0.5$\varepsilon$

のボトルネック $S(\bar{q}_1^{2\mathrm{nd}}(\mathbf{p}, \mathbf{q}) = 0)$ は $q_1 = 0$ から p_1 の符号によって示される “終状態” の側に多く “分布” している。

図 29 は $E = 0.5\varepsilon$ において、系が $S(\bar{q}_1^{2\mathrm{nd}}(\mathbf{p}, \mathbf{q}) = 0)$ を再交差した際の q_1 と p_1 の数値をプロットしたものである。$S(\bar{q}_1^{2\mathrm{nd}}(\mathbf{p}, \mathbf{q}) = 0)$ に対する再交差は q_1 の殆んど至るところで生起している

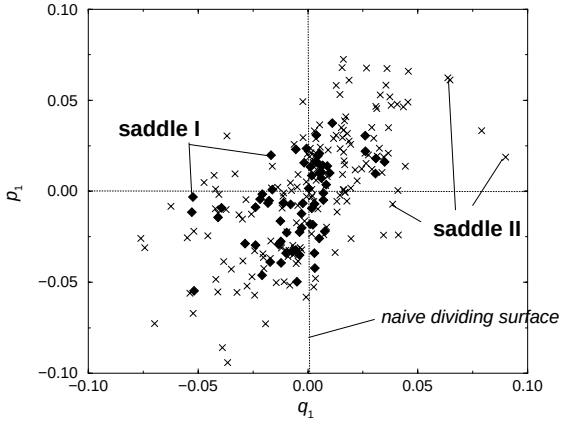

図 29: saddle I における $\bar{S}^{2\mathrm{nd}}(q_1, p_1; E)$ 再交差時の q_1 と $p_1(E$=0.5$\varepsilon)$

($-0.1 < q_1 < 0.05$ (saddle I) および $-0.1 < q_1 < 0.1$ (saddle II)) のに対し p_1 では $|p_1|$ の非常に小さい範囲（ $|p_1| \leq 0.1$）でのみ生起していることが読み取れる (図 27-28 の x 軸および y 軸の目盛りと比べよ)。このことは、鞍点領域を通過する系の速度（の絶対値）が大きいほど、系が $S(\bar{q}_1^{2\mathrm{nd}}(\mathbf{p}, \mathbf{q}) = 0)$ を “再” 交差する確率は小さいことを意味している。また、saddle I に比べて saddle II を “登る” ほうが、系は相空間上の峠 $S(\bar{q}_1^{2\mathrm{nd}}(\mathbf{p}, \mathbf{q}) = 0)$ をより頻繁に、かつ q_1 の広範囲な領域に渡って再交差していることが分かる。このことは saddle II のほうが小さい負の曲率を有すること、ならびに相空間上の反応座標 $\bar{q}_1^{2\mathrm{nd}}(\mathbf{p}, \mathbf{q})$ に沿った運動の規則性が弱いことに起因している。

我々は反応のボトルネックが遷移状態を通過する速度の大きさと向きに従って $S(q_1 = 0)$ から離れた領域に拡大してゆく様相を確認することができたが、全エネルギーに対しての類似の描像が共線型[84] $\mathrm{H} + \mathrm{H}_2$, $\mathrm{H} + \mathrm{Cl}_2$, および $\mathrm{F} + \mathrm{H}_2$ 反応に対する 2 自由度ハミルトン系に対する Pechukas

[84] 共線型とは 3 原子すべてが一つの軸上に束縛されている反応を指す。

らの 1970 年代後半の周期軌道分割面（periodic orbit dividing surface,PODS）の理論研究[85] に見ることができる。彼らの手法は遷移状態領域において反応座標に直交する周期軌道が存在しかつ抽出可能であることを前提にしているが、多自由度系の場合、複雑に絡み合った非反応性モード間の非線形結合による非線型共鳴が存在するため、多くの場合遷移状態を交差するダイナミックスは多かれ少なかれカオスである。我々が知る限り、この研究は多自由度系（Ar_6 は 12 自由度）の反応のボトルネックを “見た” 最初の例である。

最後に、反応のボトルネックを “見る” 限界を指摘したい。投影 “分布” $\bar{S}(q_j, q_k; E)$ は確かに「登るルートに対する峠を越える難易度の違い」を解き明かしたが、同時に真の峠 $S(\bar{q}_1(\mathbf{p}, \mathbf{q}) = 0)$ を “見る” ことの限界も示している。文献[86] に同条件下の $\bar{S}^{1\mathrm{st}}(q_1, q_2; E)$ の図を載せたが、(q_1, q_2) 平面への $S(\bar{q}_1^{1\mathrm{st}}(\mathbf{p}, \mathbf{q}) = 0)$ および $S(\bar{q}_1^{2\mathrm{nd}}(\mathbf{p}, \mathbf{q}) = 0)$ の投影 “分布 ”は、“反応座標 $\bar{q}_1$ に沿った反応ダイナミックスが明らかに異なっている” のに、1 次と 2 次で殆んど区別することができない。第一に、「エネルギー、運動量そして座標に複雑に絡み合っている相空間上の分割超曲面を完全に描く、もしくは想像することが可能であろうか？」この問いは「多次元の鞍点交差のダイナミックスの本質を記述するのに充分な少数次元へ縮約可能であろうか？」という普遍的な問いに直結している。

遷移状態領域の階層的規則性 前章で紹介してきたように、遷移状態近傍、活性化障壁に相当するエネルギー閾値より高いエネルギー領域において「系の種類に依らず普遍的に」少なくとも次の３種類の階層構造が存在する。すなわち、

擬規則（Quasi-Regular）領域 ほとんどすべての作用が遷移状態近傍において局所的に保存し、遷移ダイナミックスは規則的である。反応系から生成系へ至る「遷移の過程」は 運動方程式の解析的な解が存在する力学的決定論に完全に従い、遷移状態に至る運動と遷移状態を離れる運動のあいだの動的相関は非常に強く、遷移の次元性は１である（$(\bar{\mathbf{p}}, \bar{\mathbf{q}})$ 相空間上の反応性モード $\bar{q}_1$ に対応）。配位空間上に定義された反応分割面を横切る見掛けの再交差運動は相空間上の反応分割面 $S(\bar{q}_1(\mathbf{p}, \mathbf{q}) = 0)$ を横切る一回通過の非再交差運動に常に焼き直すことができ、その相空間上の反応座標に共役な運動量の絶対値が、” しきい値（$|\bar{p}_1(0)| > |\bar{\omega}_1 \bar{q}_1(0)|$ ）” 以上をもつ軌跡はすべて反応系から遷移状態を越えて生成系へと辿る[87] 。ケテンの高振動励起状態の解離反応ダイナミックスにおいて観測されるように、「量子化された階段的な増加」が存在するエネルギー領域はこの擬規則領域に対応する。

中間的なカオス（Intermediate, semi-chaotic）領域 エネルギーを更に高くすると、ポテンシャルエネルギー面の非線形性を系が強く感じるようになり、強い（準）共鳴条件に遭遇するためほとんどすべての作用はもはや保存しなくなり、遷移は擬規則的なものからカオス的なものに移行する。しかしながら、少なくとも相空間上の反応座標 $\bar{q}_1(\mathbf{p}, \mathbf{q})$ に沿った運動に対する虚の作用は保存する。これは**非反応性モードに対する基準振動数は、複素振動数空間上における虚軸に**

[85] P. Pechukas, E. Pollak, *J. Chem. Phys.* **67**(1977)5976: E. Pollak, in: The Theory of Chemical Reaction Dynamics, D. C. Clary (Ed.) NATO ASI Series C 170, Reidel, Dordrecht, (1985)p135: E. Pollak, in: Theory of Chemical Reaction Dynamics, M. Baer (Ed.) CRS Press, Boca Raton, Florida, (1986)p123.

[86] T. Komatsuzaki and R.S. Berry, *J. Mol. Struct.(Theochem)* **506**, 55 (2000)

[87] T. Komatsuzaki and R.S. Berry, *J. Phys. Chem. A* **106**, 10945 (2002)

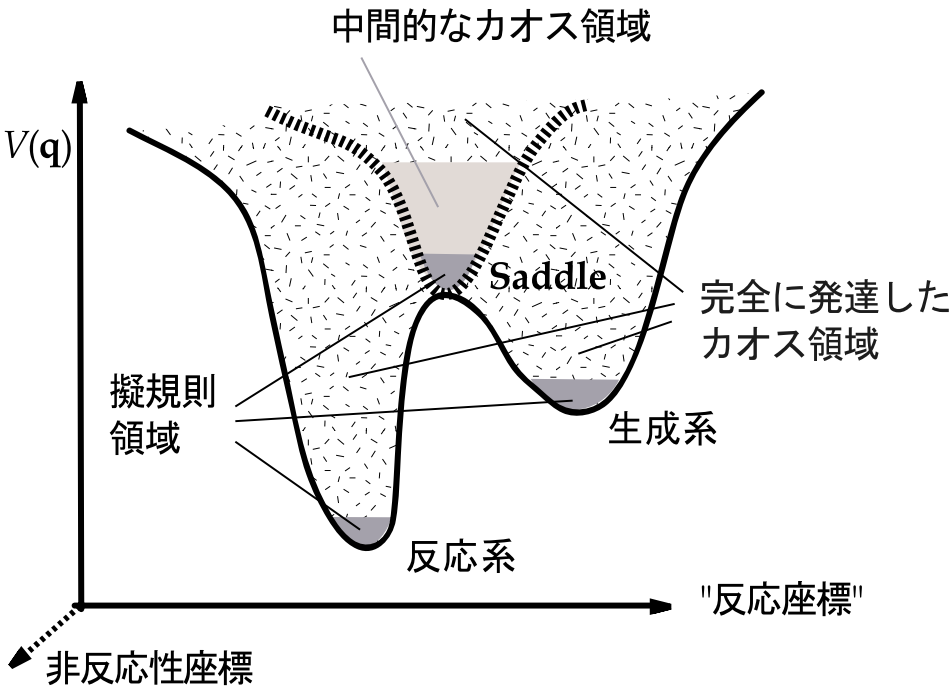

図 30: 遷移状態領域における階層的規則構造

直交な実軸に帰属されるため、反応性モードがひとつ含まれる場合は如何なるモードの組合わせを考えても（準）共鳴条件は満たされないためである：

$$\left|\sum_{k=1}^{M}{}^{\dagger} n_k \omega_k\right| \geq |\omega_1| > \mathcal{O}(\epsilon^n) \tag{265}$$

ここで、$\Sigma^\dagger$ は双曲型モードを必ずひとつ含めた（ $n_1 \neq 0$）、任意の整数 n_k に対する任意の組み合わせを意味する。この領域では、遷移状態に至る運動と遷移状態を離れる運動のあいだの動的相関は弱くなるが（でも零ではない！）遷移の次元性は $\bar{q}_1$ の一次元を除く $\simeq M-1$ となる。虚の振動数 $\bar{\omega}_1(\mathbf{p},\mathbf{q})$ が、$\bar{J}_1(\mathbf{p},\mathbf{q})$ 同様、遷移過程を通じて近似的に保存する場合、相空間上に定義される反応座標 $\bar{q}_1$ は強いカオスを呈する非反応性座標から分離され、強いカオス系であるにも関わらず $\bar{q}_1$ に沿ったダイナミックスは決定論に従う。すなわち、再交差運動を与えない反応分割面 $S(\bar{q}_1(\mathbf{p},\mathbf{q})=0)$ が非常に広いエネルギー領域に渡って抽出可能であることを意味する。このカオスに埋もれた局所的な運動不変量は最大局所リヤプノフ指数の解析では「明らかに」検出できない。ひとつの可能性としては局所リヤプノフスペクトルを見積もる方法であるが、一次元双曲型運動に沿ったリヤプノフ指数は可積分系であるにも関わらず正値を取る。これは「局所」リヤプノフ解析の、ある意味、限界と思われる。

完全に発達したカオス（Fully-developed Chaotic）領域（“確率論的” 領域） 更にエネルギーが高くなると、$\bar{q}_1$ に沿った作用が保存する領域（すなわち、摂動計算の収束半径）が “遷移に要する距離（範囲）” に比べてはるかに小さくなるため、反応系から生成系へ至る遷移の過程は本質的に “確率論的” 過程に移行する。この領域では遷移状態に至る運動と遷移状態を離れる運動のあいだに動的相関はなく、遷移の次元性は系を構成する全自由度 M に等しくなる。この領域

では運動量空間の情報は反応経路を記述するうえで重要ではなく、再交差運動を与えない反応経路および反応分割面を厳密に定義することは困難になる。

鞍部領域における長寿命滞在：新しいボトルネック.— 多くの化学反応理論[88] では、反応の律速を決めるボトルネックは鞍部領域を生成系へ抜けてゆく交差に対応し、そのダイナミックスは、弾道的（再交差が一切生じない遷移状態理論）もしくは拡散的（ランジュバン的な再交差が生じる KGH 理論）なもののいずれかであると想定されてきた。これまで見てきたように、エネルギーが増大するにつれ、

擬規則領域 → 中間カオス領域 → 完全に発達したカオス領域

の順で、鞍部領域における交差ダイナミックスが「質的に」変化すると予想できるが、交差は弾道的なもの（擬規則、中間カオス領域）から拡散的なもの（完全に発達したカオス領域）へと単調に転移するわけではない。最近、中間カオス領域から完全に発達したカオス領域へ至る途上の、あるエネルギー域において普遍的に、弾道的でも完全に拡散的でもない、長寿命の捕獲を伴う遷移メカニズムが存在することも明らかになっている[89] 。

4 大域的な相空間構造

4.1 Davis-Gray のセパラトリックス遷移状態理論

M. J. Davis and S.K. Gray, *J. Chem. Phys.* **84**, 5389 (1986)

4.2 ホモクリニック交差の構造不安定性

R.E. Gillilan and G.S. Ezra, *J. Chem. Phys.* **94**, 2648 (1991)

4.3 「カオスのトポロジーが変わる」分岐現象

M. Toda, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 2670 (1995); *Phys. Lett. A* **227**, 232 (1997)

4.4 法双曲的不変多様体とその安定・不安定不変多様体の可視化

T. Uzer, C. Jaffe, J. Palacian, P. Yanguas and S. Wiggins, *Nonlinearity*, **15**, 957-992 (2002)

[88] 唯一、Kramers 理論の低摩擦極限の表式がエネルギーを供給する媒質と系の相互作用が非常に小さい場合を取り扱っていて、系内部の作用空間（相互作用のない零次では作用は保存する）上での拡散を反応の律速段階と考えている。

[89] T. Komatsuzaki and R.S. Berry, *Proc. Nat. Acad. Sci. USA* **78**, 7666 (2001); *J. Chem. Phys.* **115**, 4105 (2001). また、近年の清水寧氏の研究参照。

5　これからの化学反応動力学理論の課題

小章ではこれからの反応動力学理論における未解決問題をまとめてみよう。通常、化学反応をおこす系は量子多体系であり、本来、量子カオスの問題に踏み込んだダイナミックスの議論を展開するべきである。しかしながら、Born-Oppenheimer 近似に基づく古典系に限って化学反応を見渡しても、多くの未解決な問題が山積みの状態である。

「再交差問題」、「部分エルゴード性[90]」、「多谷遷移過程における動的相関」、「高次ランクサドルを含んだ系における遷移状態概念」、「系と環境、部分と全体」、「階層の異なる相の非隷属性」、「粗視化スケールの協同性」、「タンパク質フォールディング」、「細胞内の化学反応」、。。。思いつくままに、化学反応理論が今後取り組んで行かなければならないキーワードを列挙しただけでもこれだけのものが思い浮かぶ。いくつかについて述べよう。

「再交差問題」：狭義の再交差問題に関していえば、原理的にはほぼ解決した（と思われる）。サドルの局所領域の相空間構造の解析を通じて、小松崎らは「比較的広範囲なエネルギー領域に渡って、化学反応理論における “非再交差仮説” は、観測者の視点を相空間に移すことによって “仮説” ではなくなり、殆どの再交差挙動は観測者の視点に依存するのであって、「再交差運動」によって誘起される分子 “摩擦” 描像に基づく Kramers-Grote-Hynes 理論は相空間上に展開される遷移状態理論として再解釈することができる。また “摩擦” として振る舞う非反応性自由度（本解説の正の曲率を持つ基準モード）は、「見掛け上」反応の進行を阻害するように振る舞い得るが、実際の遷移はカオスのなかに潜む規則的経路を辿っているのであり、「ものの状態が変わる」ことの “決定性” を問い直す必要がある」を明らかにした。よく量子化学計算で云われる「遷移状態＝鞍部点の構造」という捉え方は、元々の Eyring、Wigner らの定義からみても間違っている。しかし、この捉え方は化学反応を逆に良く理解しているともいえる。すなわち、反応系と生成系をつなぐ再交差を与えない遷移状態はランク１のサドル近傍に局在化し、複雑な化学反応ダイナミックスの過程は「いかに反応系から遷移状態へ至り」、ついで「いかに遷移状態を生成系へ離れるか」という 2 つの独立した事象に分割できること、ならびに実験結果とその捉え方からのズレは（古典的には）局所平衡の破れ、もしくは非再交差仮定の破れから解釈できるということを暗黙理にきちんと理解していることを表している。実際、「典型的な化学結合の生成・解離を含む」化学反応の活性化障壁はおよそ数 10kcal/mol である。仮に部分エルゴード性が仮定できる場合、1 自由度当りの平均エネルギー f は全エネルギー E の一定条件の下、E を総ての自由度の数 n で割った E/n 程度（温度一定条件下では、室温で〜0.6kcal/mol 程度）である：換言すれば、化学反応系の多くは反応「前」と「後」の状態は一様に強いカオスを呈し[91]、反応に関わる自由度に活性化障壁以上のエネルギーが集中する確率は極めて小さい。このため、典型的な化学反応系の相空間は反応の「前」と「後」が細いチューブ（＝ボトルネック）によって繋がれ、系は反応「前」

[90] これは戸田氏（物性研究 **74**(2000)597）に習って、反応系に対応する相空間の部分においてエルゴード性を仮定し、生成系については直接は問われていないことを強調するために「部分」という言葉を用いた。

[91] 実際に反応の「前後」のカオスの強弱を解析した例は少数自由度系以外に殆んどない。ちなみに、（化学結合の生成・解離を含まないが）Ar_3 の異性化反応では、最安定構造付近の反応始状態のダイナミックスは全エネルギーが活性化障壁よりも低い零点振動エネルギーにおいて既に非常に強いカオスを示すことがリヤプノフスペクトル解析から知られている。T. L. Beck, D. M. Leitner, and R. S. Berry, *J. Chem. Phys.* **89**, 1681 (1988) など。

の相空間の部分領域から、そのボトルネックを探し当てるまでに、「部分」エルゴード性が仮定できる程度に隈無く経巡る、と近似できると考えられる。非再交差仮説の根拠は、粗く云えば、遷

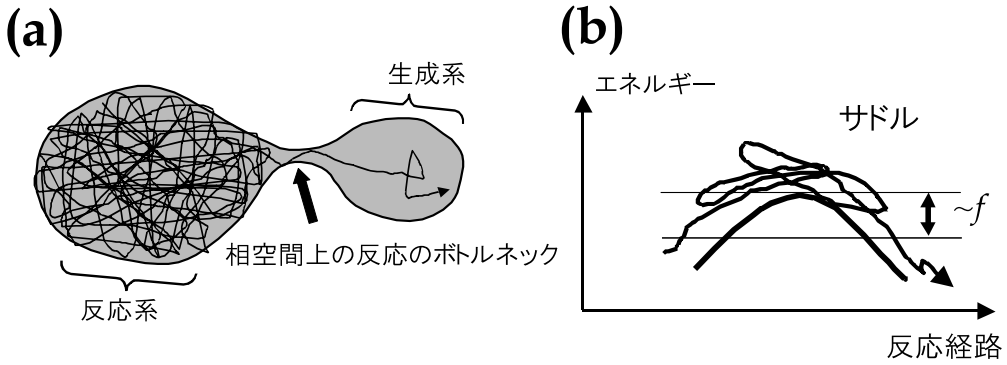

図 31: (a) 化学反応系に典型的な相空間描像, (b) 再交差軌跡の概念図

移状態を越えるために反応方向の自由度に一旦蓄積されたエネルギーが散逸して活性化障壁より f 程度下がると、その遷移状態を再び交差する確率が小さい（と考えられる）ためである。つまり、鞍点近傍に非再交差仮説を許すような “分割面” が存在し得る（であろう) と考えられる。このような考えが Eyring および Wigner 流の遷移状態概念の源流に存在する。上記の「狭義の再交差問題」というのはこのような遷移状態に対して、である。

しかしながら、活性化障壁の高さが 1 自由度当たりの平均エネルギーに “comparable” である化学反応系においては、暗黙理に仮定されてきた前提そのものを再び吟味しなければならない。このような状況においても、再交差を与えない反応分割面（すなわち遷移状態）が存在するか否かは決して自明なことではない。2 自由度系に限れば Davis と Gray が明らかにしたように答えは「Yes」であるが、3 自由度系以上の高次元系では、存在する場合と存在しない両方のケースがあり得る（Gillilan と Ezra および Toda らの研究)。しかしながら、どのような分子系および初期条件の場合に存在／消失するのかは必ずしも明らかではない。このような場合において、もし「真の意味の」遷移状態が存在するならば、Davis と Gray のセパラトリックス遷移状態のような相空間に渡って非局在化したものであろう。また、こうした状況は狭義の化学反応系では生じない（であろう）が、クラスターの構造転移ならびにタンパク質フォールディングなどの、種々の高さの活性化障壁を越える、多谷遷移の過程においては、普遍的に存在することが容易に予想される。

「部分エルゴード性」： これまで遷移状態領域におけるカオスに埋もれた規則的遷移を議論してきたが、どのように、系は反応系から規則的遷移が埋もれている “領域” に侵入してくるのであろうか？反応系の安定停留点から遷移状態領域の不安定停留点を繋ぐ反応経路の途上で必ずポテンシャルエネルギーの 2 階微分が零になる変曲点を経由することになり、この領域では調和振動子系を零次に仮定した CPT の前提そのものが壊れる。遷移の決定論的特性は一旦 “その領域” に侵入した場合は確かに保持されるが、侵入「前」および通過「後」のダイナミックスはまだ手付かずの問題として残っている。これは遷移状態理論および Kramers-Grote-Hynes 理論といった統計的反応論の最後に残った未解決問題、反応系における「部分」エルゴード性、すなわち、“遷移状態を通過する前に、系は反応系に対応する相空間の部分をエルゴード的に徘徊してそのボトル

ネックを探し当てるとする局所平衡”、の問題に深く関連している。高次元カオスと化学反応の動力学の研究は 1980 年台後半から米国を中心に精力的に行われていたが（例えば、Gray-Davis のセパラトリックス理論)、2 次元系に限定されており、3 次元系以上への拡張は本質的な困難を伴うため、Gillilan-Ezra および戸田らの一部の研究者を除いて頓挫していた。リー変換を高次元系鞍部領域に適用した小松崎らの研究は鞍部領域の局所から大域へ繋ぐセパラトリックス理論を多次元に拡張する上で大きな手掛かりを与えている。すなわち、彼らの研究はサドル領域（法双曲的不変多様体）へ近づく（から離れる）安定（不安定）不変多様体を任意の多自由度化学反応系に対して計算可能であることを示している[92] 。$S(\bar{q}_1(\mathbf{p},\mathbf{q})=0)$ 面上、反応方向に大きい運動量 $\bar{p}_1(\mathbf{p},\mathbf{q})$ を持っている軌道の時間反転ダイナミックスは、反応を速く進行させるために反応開始時にどのような初期状態を設定すれば良いかを探る絶好の手段であり、新しい反応制御を創出する可能性を秘めている。

（反応「前」の）高次元相空間構造の一般的な性質については、力学の立場からは、ほとんど理解されていないといってもよいであろう。相空間がエルゴード的でも規則的でもないことを示した特筆すべき実験研究として山内ら[93] による高励起振動状態のアセチレンのスペクトルのフラクタル的な階層構造の研究が挙げられる。理論研究としては Martens、Davis と Ezra[94] の解析が挙げられるであろう。彼らは 3 自由度系 OCS 分子のトラジェクトリに沿って局所的な振動数の時系列を解析し、いくつかの振動数の対が有理数比を保ったまま長時間固定されること、すなわち、相空間上の共鳴線上を辿っていること、ならびにある共鳴線と異なる共鳴線の交差領域で長時間相関が生起することなどを見出した。12 自由度系の Ar_6 の鞍部交差においても、相空間上の作用変数は保存しない状況下で、振動数 $\bar{\omega}_k^{2nd}(\mathbf{p},\mathbf{q})$ が局所的に固定される現象が見出されている[95] 。一般に次元数が増大すればするほど、共鳴を起こすような有理数比の組合せは膨大になり、解析が殆んど不可能になる。本稿で述べたように、3 次元以上の高次元トーラスは等エネルギー面を分割することができないため、カオス領域はトポロジー的に繋がっている。それゆえ、粗く云えば、「化学反応にとって重要なこと」は反応の時定数に比べて井戸内のカオス領域を経巡る時間スケールが短いか否かであって、サドル領域から延びている不安定不変多様体を反応始原系に延ばしていく手法は「化学反応にとって重要な」ポテンシャル井戸内の相空間構造を探る上でも極めて有効な手段といえる。

「多谷遷移過程における動的相関」： 従来の反応理論は単一の（ランク１の）サドルを交差する過程を対象にしているが、これは、反応の進行を記述する自由度が感じるエネルギー障壁が、例えば k_BT に比べて有意に大きく、かつ反応に直接携わらないそれ以外の自由度はエネルギー障壁を感じないか感じるとしても k_BT 程度である系、ないしは、隷属化原理が成立する（反応の自由度とそれ以外の自由度の間に時間スケールの分離が存在する）系では、妥当な描像であると予想される[96] が、（局所平衡が各ベイスン間遷移において常に成り立つ特殊な場合を除いて）同程度の複数のエネルギー障壁を越えるダイナミックスにおいては一般に破綻する。すなわち、“多谷

[92] 応用数学者の Stephen Wiggins らは 160CPU のクラスターを用いてこの問題に取り組み始めている。

[93] K. Yamanouchi, N. Ikeda, S. Tsuchiya, D.M. Jonas, J.K. Lundberg, G.W. Adamson and R.W. Field, *J. Chem. Phys.* **95**(1991)6330.

[94] C.C. Martens, M.J. Davis, and G.S. Ezra, *Chem. Phys. Lett.* **142**, 519(1987)

[95] T. Komatsuzaki and R.S. Berry, *J. Chem. Phys.* **105**(1999)10838

[96] 統計性の問題や反応座標の定義の問題は別として。

性” ならびに “動的相関” を問う必要が生じる。本稿でみてきたように、ランク 1 のサドルの「前」と「後」を繋ぐダイナミックスの間には、高エネルギー条件下にあっても、動的相関が顕著に存在することが原理上明らかであるが、それらがどのように保持し得るかは全くの未解決である。このような動的相関が生じ得るダイナミックスに関する研究は恐らく 2 通りの戦略があり得る。

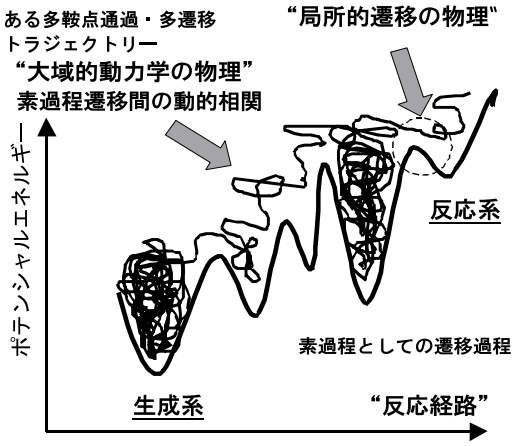

図 32: 多遷移化学反応ダイナミックス

1. 動的相関が発生するための相空間構造の基礎論 リー変換正準変換摂動論をある鞍部点近傍に展開し、近似的に法双曲的不変多様体 (NHIM) を抽出し NHIM から離れる不安定不変多様体と、隣接する別の鞍部点近傍の NHIM に入ってゆく安定不変多様体との間の多次元相空間上の交差現象を解析することである。これは非常に魅力的な制御問題を含んでいる。すなわち、安定／不安定多様体の次元はともに $(2n-2)$ であるから、交差の次元は一般に $(2n-3)$ 以下である。交差に関与する自由度ならびに交差に関与しない自由度が仮に存在するならば、法双曲的多様体の初期条件（交差に関与する自由度だけを励起）に応じて、交差の次元、すなわち、動的相関の強さを制御できる可能性がある。

2. ある大域的な集団座標を仮定し、その集団座標で張られる状態空間構造を解析する 凸凹なエネルギーランドスケープを伴うタンパク質のように、時定数が拮抗する自由度が多数カップルして存在し、かつ、広い配位空間を調べる必要がある場合、なんらかのコヒーレンスが存在しているとしても「その集団座標をどのように切り出すか」という問題に対する一般的な解答はない。ここでは、主成分解析と呼ばれる統計学の手法を用いたタンパク質ダイナミックスの研究例をいくつか紹介しよう、主成分解析とは、観測値の分散が最大になるように、観測値を線形変換した方向を第一主成分座標とする（第二、第三主成分座標になるほど分散が順次小さくなる）もので、北尾らは小さな無数の起伏を有するベイスンの「内」の運動に対する第一主成分座標は単純な拡散運動ではなく、むしろコヒーレントな弾道運動であることを示した。これはまさに動的相関の存在を端的に示した最初の例である。García と Hummer[97] は大小のベイスンの「内」から「外」への遷移を伴うダイナミックスの解析を行った。彼らは水中の酸化シトクロム c 全原子 MD シュミレーションを敢行し蛋白質部位の主成分座標 X_i を抽出し、その平均自乗変位の自己相関関数

[97] A.E. Garcia and G. Hummer, *Proteins* **36**, 175 (1999)

$\eta_i(t)(=\langle(X_i(t)-\langle X_i\rangle)^2\rangle)$ を各温度で見積もった。天然状態が安定に存在する 300K での第一、第二主成分の $\eta_1(t)$ と $\eta_2(t)$ を図 33 に示す。$\eta_i(t)\sim t^\beta(\beta\simeq 1)$ であれば、観測量 $X_i(t)$ がマルコフ過程を意味するブラウン運動に従うことを意味するが、これらの集団座標は明らかにブラウン運動ではない。すなわち、100 ピコ秒（ps）以下では $\beta\simeq 0.5$ であり、（小さな）ベイスンの「内」の大振幅集団運動は通常のブラウン運動よりも抑制された “拡散”（sub diffusion）であること；一方、100ps 以上の時間領域では $\beta\simeq 1.5$ であり、大振幅集団運動は通常のブラウン運動よりも促進された協奏的 “拡散”（super diffusion）であることを示している。これは（大きな）ベイスン

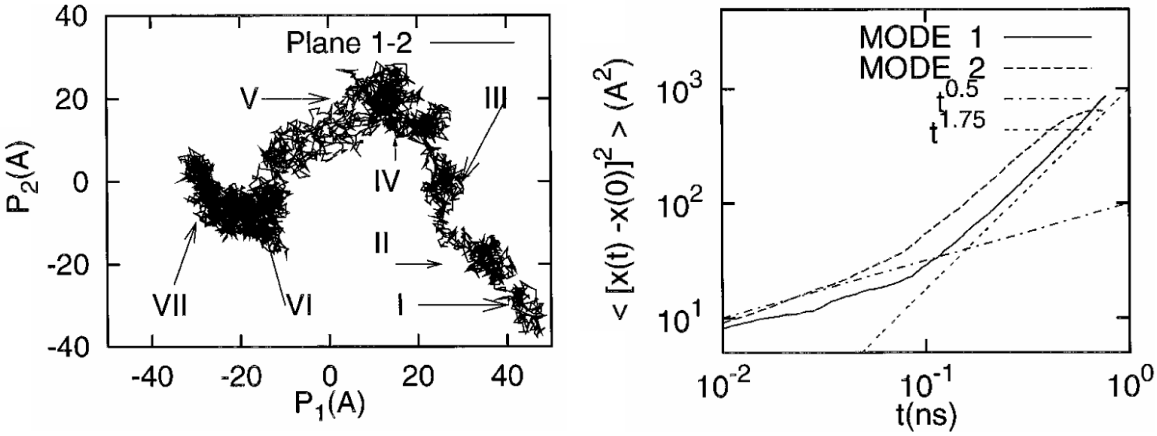

図 33: 300K における X_1-X_2 平面上の軌跡（左図）：$\eta_1(t)$-t と $\eta_2(t)$-t の両対数プロット（右図）

の「内」から「外」へ越える遷移の過程が非ブラウン的な弾道運動であることを反映しているものと考えられる。彼らは、100ps 以上において観測された非ブラウン的な弾道運動が、より大きなベイスン間遷移を伴う高い温度 360K および 430K においても同様に観測されること；ns の時間領域で unfolding が観測されはじめる 500K 以上になると、これらの集団座標においてもブラウン運動（$\beta\simeq 1$）に漸近することを明らかにした。松永ら[98] は最近カオス時系列解析の埋め込み論と呼ばれる手法をタンパク質フォールディングのダイナミックス解析に応用し、転移温度では他の温度領域に比べて、揺らぎの大きい数十成分の埋め込み次元が顕著に小さく、ある自由度に対しては動的相関の存在を支持する結果を見出している[99] 。

高次ランクサドルを含んだ系における遷移状態概念 負の曲率のモードが１つある、第一ランクの鞍点のポテンシャルエネルギーよりも系の全エネルギーが遥かに大きくなると、系はより広いポテンシャルエネルギー曲面の地形・形態を見渡せるようになる。この場合、（負の曲率を持つモードの数が１以上の）より高いランクの鞍点も経巡る可能性が生じ、ひとつの平衡状態から別の平衡状態へ転移する過程は必ずしも両者を繋ぐ通常の峠を通らずに、複数の方向への分岐を伴う（多次元ポテンシャルエネルギー面固有の）“峠” を経由することも充分考えうる。系を構成するすべての自由度の数だけ分岐の方向がある場合がこの多次元面の “山頂” と見做すことができ

[98] Y. Matsunaga, K.S. Kostov and T. Komatsuzaki, *J. Phys. Chem. A* **106**,10898 (2002)

[99] 埋め込み論の最大の利点は任意の時系列データに関して有効である点であるが、単に次元を解析するだけでなく、メカニズムを抽出するための理論的道具の開発も必要となる。例えば、保存力学系に限って言えば、物理的な意味が不明瞭な遅延座標系は、リー変換により元の座標系の「なに」を見ていることに対応するかを抜出すことが原理上可能である。

る。また、通常の峠を交差する場合に限っても高エネルギーの条件下では、遷移状態領域の局所的な相空間体積が膨張するため、「部分」エルゴード性が成り立つ前に系は遷移してしまい、更には、次のベイスン領域に充分留まることなく、また別の峠を次々と越えてゆく多遷移現象が誘起されるであろう。このように、高エネルギー下の化学反応は多遷移・多チャンネルな「動力学的」な過程であって、従来の「統計的」反応理論の範疇を遥かに越えている。例えば、鞍部領域における $\boldsymbol{\omega}$ の虚空間における "ある短時間" の共鳴と分岐に関する未開拓問題も生じる。このような反応は（有限多体系の）"相転移" や蛋白質の折れ畳みダイナミックスに普遍的に内在しており、そこでは始状態と終状態を二分する反応分割面、すなわち、（単純な意味での）遷移状態概念そのものが問われることになる。また、多遷移現象は「反応の自由度とそれ以外」という描像が時間に対してもはや不変ではなくなるため、反応論の文脈における「部分と全体」の境界の生成・崩壊のダイナミックスの問題も包含している。このような未開拓問題に関する近年の幾つかの試み（Nayak ら、志田、世古・高塚）に関しては、総説[100] に紹介したのでそちらを参照して頂きたい。

6 付録

6.1 (39)-(40) 式の証明

無摂動ハミルトニアン H_0 が調和振動子系の場合、角変数 $\bar{\boldsymbol{\Theta}}$ に依存しない $\bar{H}$ に従う $(\bar{\mathbf{p}}, \bar{\mathbf{q}})$ の運動方程式は以下のようにして解析的に解くことができる。すなわち、

$$\frac{d\bar{p}_k}{dt} = -\frac{\partial \bar{H}(\bar{\mathbf{J}})}{\partial \bar{q}_k} = -\frac{\partial \bar{H}(\bar{\mathbf{J}})}{\partial \bar{J}_k}\frac{\partial \bar{J}_k}{\partial \bar{q}_k} \tag{266}$$

$$= -\bar{\omega}_k(\bar{\mathbf{J}})\omega_k \bar{q}_k, \tag{267}$$

$$\frac{d\bar{q}_k}{dt} = \frac{\partial \bar{H}(\bar{\mathbf{J}})}{\partial \bar{p}_k} = \frac{\partial \bar{H}(\bar{\mathbf{J}})}{\partial \bar{J}_k}\frac{\partial \bar{J}_k}{\partial \bar{p}_k} \tag{268}$$

$$= \frac{\bar{\omega}_k(\bar{\mathbf{J}})}{\omega_k}\bar{p}_k, \tag{269}$$

(269) 式を時間 t で微分した式に (267) 式を代入すると

$$\frac{d^2\bar{q}_k}{dt^2} = \frac{\bar{\omega}_k(\bar{\mathbf{J}})}{\omega_k}\frac{d\bar{p}_k}{dt} = -\bar{\omega}_k^2(\bar{\mathbf{J}})\bar{q}_k. \tag{270}$$

ここで (267),(269) 式の 3 番目の等号は (34)-(39) 式および

$$\bar{J}_k = \frac{1}{2\pi}\oint \bar{p}_k d\bar{q}_k = \frac{\bar{p}_k^2 + \omega_k^2 \bar{q}_k^2}{2\omega_k} \tag{271}$$

の関係から導かれる。正準変換摂動理論では新しい作用 $\bar{J}_k$ の $(\bar{\mathbf{p}}, \bar{\mathbf{q}})$ に関する "関数の形" は非摂動ハミルトニアンにおける作用 J_k の $(\mathbf{p}, \mathbf{q})$ に関する関数の形を保存する。

$$\bar{H}_0(\bar{\mathbf{J}}, \bar{\boldsymbol{\Theta}}) = \bar{H}_0(\bar{\mathbf{p}}, \bar{\mathbf{q}}) = H_0(\bar{\mathbf{p}}, \bar{\mathbf{q}}) = H_0(\bar{\mathbf{J}}, \bar{\boldsymbol{\Theta}}) \tag{272}$$

$$= \sum_k \frac{1}{2}(\bar{p}_k^2 + \omega_k^2 \bar{q}_k^2) = \sum_k \omega_k \bar{J}_k. \tag{273}$$

[100] 小松崎民樹、物性研究 **76**(2001)1.

（実際に (41)-(42) 式を (271) 式に代入すると (271) 式の 2 番目の等号が成り立っていることを確認できる）

6.2 リー変換

ほとんどすべての解析力学の教本では、新旧の正準座標が混ざった母関数を用いて正準変換を説明しているが、リー母関数 W を使った正準変換のほうが直感的に理解しやすく、また、正準変換摂動理論を高次に展開してゆくうえで圧倒的に強力かつ必要不可欠である。

ϵ および W を “時間” および “（ある正準座標 $\bar{\mathbf{q}}$ とそれに共役な運動量 $\bar{\mathbf{p}}$ の関数として表される）ハミルトニアン” とする次式の正準方程式を考える。

$$\frac{d\bar{p}_i}{d\epsilon} = -\frac{\partial W}{\partial \bar{q}_i}, \tag{274}$$

$$\frac{d\bar{q}_i}{d\epsilon} = \frac{\partial W}{\partial \bar{p}_i}, \tag{275}$$

$(\bar{p}_i, \bar{q}_i)$ をまとめて z_i として表記（$z_i = (\bar{p}_i, \bar{q}_i)$）すると、

$$\frac{dz_i}{d\epsilon} = \{z_i, W(\mathbf{z})\} \equiv -L_W z_i. \tag{276}$$

となる。ここで $\{\ \}$ は Poisson 括弧を意味し、任意の微分可能な関数 u, v および w ならびに任意の正準座標・運動量の組に対する偏微分操作に対して

$$\{u, v\} \equiv \sum_i \left(\frac{\partial u}{\partial \bar{q}_i}\frac{\partial v}{\partial \bar{p}_i} - \frac{\partial v}{\partial \bar{q}_i}\frac{\partial u}{\partial \bar{p}_i}\right), \tag{277}$$

により定義され、次の関係式が成り立つ。

$$\{u, v\} = -\{v, u\}, \tag{278}$$

$$\{u, v + w\} = \{u, v\} + \{u, w\}, \tag{279}$$

$$\{u, vw\} = \{u, v\}w + v\{u, w\}, \tag{280}$$

$$\{u, \{v, w\}\} + \{v, \{w, u\}\} + \{w, \{u, v\}\} = 0. \tag{281}$$

任意の正準座標系（例えば、$(\bar{\mathbf{p}}, \bar{\mathbf{q}})$）に対して

$$\{\bar{q}_i, \bar{p}_j\} = \delta_{ij},\ \{\bar{q}_i, \bar{q}_j\} = \{\bar{p}_i, \bar{p}_j\} = 0 \tag{282}$$

（δ_{ij} は Kronecker デルタ）が成り立ち、逆に、(282) 式が成り立つ座標系は正準であることが証明される（詳細は力学の教科書を参考のこと）。

(276) 式で導入された演算子 $L_W(\equiv \{W,\ \ \})$ は次の性質をもつことが (278)-(281) 式がら容易に確認することができる：

$$L_W(\alpha u + \beta v) = \alpha L_W u + \beta L_W v, \tag{283}$$

$$L_W uv = uL_W v + vL_W u, \tag{284}$$

$$L_W\{u,v\} = \{u, L_W v\} + \{L_W u, v\}, \tag{285}$$

$$L_V L_W = L_{\{V,W\}} + L_W L_V, \tag{286}$$

(α, β および V は任意の数および任意の微分可能な関数である)。(283)-(285) 式に対して、演算子 L_W を n 回操作すると

$$L_W^n(\alpha u + \beta v) = \alpha L_W^n u + \beta L_W^n v, \tag{287}$$

$$L_W^n uv = \sum_{m=0}^{n} {}_nC_m (L_W^m v)(L_W^{n-m} u), \tag{288}$$

$$L_W^n\{u,v\} = \sum_{m=0}^{n} {}_nC_m \{L_W^m v, L_W^{n-m} u\}, \tag{289}$$

が成り立つので、

$$e^{-\epsilon L_W} uv = \left(e^{-\epsilon L_W} u\right)\left(e^{-\epsilon L_W} v\right), \tag{290}$$

$$e^{-\epsilon L_W}\{u,v\} = \{e^{-\epsilon L_W} u, e^{-\epsilon L_W} v\} \tag{291}$$

が得られる。さて、以下に "ハミルトニアン" W が "時間" ϵ に陽に依存しない "自律系" を取り上げて、リー変換による正準変換を解説してゆこう[101] 。

"自律系" に対する (276) 式の形式解は、簡単のために、発展演算子 $T(\equiv e^{-\epsilon L_W})$ を導入すると、

$$\mathbf{z}(\epsilon) = e^{-\epsilon L_W}\mathbf{z}(0) \equiv T\mathbf{z}(0) \tag{292}$$

と表される。この形式で表現されるあらゆる変換は、もし $\mathbf{z}(0)$ が正準であれば、$\mathbf{z}(\epsilon)$ も正準であり、逆もしかりであることが以下のようにして証明することができる："時刻" 0 における $\mathbf{z}$ を $(\mathbf{p},\mathbf{q})$ として、"時刻" ϵ における $\mathbf{z}$ を $(\bar{\mathbf{p}},\bar{\mathbf{q}})$ と便宜上表記する。

$$\bar{p}_i = Tp_i = e^{-\epsilon L_W(\mathbf{p},\mathbf{q})} p_i = \bar{p}_i(\mathbf{p},\mathbf{q};\epsilon), \tag{293}$$

$$\bar{q}_j = Tq_i = e^{-\epsilon L_W(\mathbf{p},\mathbf{q})} q_j = \bar{q}_i(\mathbf{p},\mathbf{q};\epsilon), \tag{294}$$

および

$$\{\bar{q}_i, \bar{p}_j\} = \{Tq_i, Tp_j\} = T\{q_i, p_j\}, \tag{295}$$

$$\{\bar{q}_i, \bar{q}_j\} = \{Tq_i, Tq_j\} = T\{q_i, q_j\}, \tag{296}$$

$$\{\bar{p}_i, \bar{p}_j\} = \{Tp_i, Tp_j\} = T\{p_i, p_j\}, \tag{297}$$

ここで、これら 3 つの式の 2 番目の等号は (291) 式の性質を使った。

$$\{\bar{q}_i, \bar{p}_j\} = T\delta_{ij} = e^{-\epsilon L_W}\delta_{ij} = \delta_{ij}, \tag{298}$$

$$\{\bar{q}_i, \bar{q}_j\} = \{\bar{p}_i, \bar{p}_j\} = T\cdot 0 = 0 \tag{299}$$

[101] 非自律系についても最終的に得られる式は同じ形をしている[102]

より、もし $(\mathbf{p},\mathbf{q})$ が正準であれば $(\bar{\mathbf{p}},\bar{\mathbf{q}})$ も正準であることが証明された。一般に p_i および q_i への $L_{W(\mathbf{p},\mathbf{q})}$ の畳み込みは $(\mathbf{p},\mathbf{q})$ の複雑な非線形関数を生成する。(293),(294) 式における $\bar{p}_i$ および $\bar{q}_i$ はハミルトニアン W に従う時間発展に沿った “（経過した）時間” ϵ と時刻 0 での $(\bar{\mathbf{p}},\bar{\mathbf{q}})$ の初期値の関数として表されることを意味している。すなわち、$\bar{p}_i(\mathbf{p},\mathbf{q};0)=p_i,\ \bar{q}_i(\mathbf{p},\mathbf{q};0)=q_i.$

ϵ から 0 への時間反転を考えると、

$$\mathbf{z}(0)=T^{-1}\mathbf{z}(\epsilon), \tag{300}$$

もしくは

$$p_i=T^{-1}\bar{p}_i=e^{\epsilon L_{W(\bar{\mathbf{p}},\bar{\mathbf{q}})}}\bar{p}_i=p_i(\bar{\mathbf{p}},\bar{\mathbf{q}};\epsilon), \tag{301}$$

$$q_i=T^{-1}\bar{q}_i=e^{\epsilon L_{W(\bar{\mathbf{p}},\bar{\mathbf{q}})}}\bar{q}_i=q_i(\bar{\mathbf{p}},\bar{\mathbf{q}};\epsilon), \tag{302}$$

と表される。$TT^{-1}=T^{-1}T=1$ より、(295)-(296) 式に時間反転演算子 T^{-1} を前から演算すると「もし $(\bar{\mathbf{p}},\bar{\mathbf{q}})$ が正準であれば $(\mathbf{p},\mathbf{q})$ も正準である」ことが容易に証明される。

図 34 に図解すると、発展演算子 T を $\mathbf{z}(0)$ に演算するという $T\mathbf{z}(0)$ 操作により、$(\mathbf{p},\mathbf{q})$ 座標系の任意の点 $\mathbf{A}$ は $(\bar{\mathbf{p}},\bar{\mathbf{q}})$ 座標系の点 $\mathbf{B}$ へ移される。これは “ハミルトニアン” $W(\mathbf{p},\mathbf{q})$ によって “時刻” 0 から ϵ まで (p_A,q_A) を “時間発展” させたことに相当する。一方、$T^{-1}\mathbf{z}(\epsilon)$ により、$(\bar{\mathbf{p}},\bar{\mathbf{q}})$ の（任意の）点 $\mathbf{B}$ は $(\mathbf{p},\mathbf{q})$ の点 $\mathbf{A}$ へ移される。これは “ハミルトニアン” $W(\bar{\mathbf{p}},\bar{\mathbf{q}})$ によって “時刻” ϵ から 0 に $(\bar{p}_B,\bar{q}_B)$ を時間反転したことに相当する。ここで、$W(\bar{\mathbf{p}},\bar{\mathbf{q}})$ は $W(\mathbf{p},\mathbf{q})$ の “引き数” p_i および q_i を $\bar{p}_i$ および $\bar{q}_i$ に名称変更しただけで、関数の形は両者で保存している。

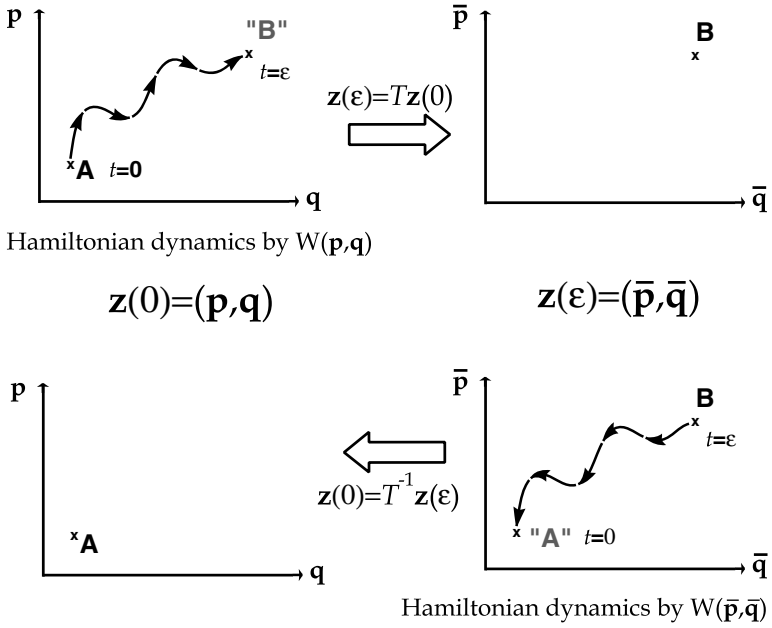

図 34: リー変換による $(\mathbf{p},\mathbf{q})$ の正準変換

では、リー変換は関数に対してどのように働くのか？

微分可能な任意の関数 $f(\mathbf{p},\mathbf{q})$ に対するリー変換 $Tf(\mathbf{p},\mathbf{q})$ は $\mathbf{p}$、$\mathbf{q}$ および ϵ で記述される、新しい非線形関数（g と以後表記する）を生成する。

$$Tf(\mathbf{p},\mathbf{q}) = e^{-\epsilon L_W} f(\mathbf{p},\mathbf{q}) = \sum_{n=0} \frac{\epsilon^n}{n!}(-L_W)^n f(\mathbf{p},\mathbf{q}) \equiv g(\mathbf{p},\mathbf{q};\epsilon). \tag{303}$$

$g(\mathbf{p},\mathbf{q};\epsilon)$ はどのような意味をもつのであろうか？$L_W f$ は

$$\begin{aligned} L_W f = \{W, f\} &= \sum_i \left(\frac{\partial W}{\partial \bar{q}_i}\frac{\partial f}{\partial \bar{p}_i} - \frac{\partial W}{\partial \bar{p}_i}\frac{\partial f}{\partial \bar{q}_i} \right) && (304) \\ &= -\sum_i \left(\frac{d\bar{p}_i}{d\epsilon}\frac{\partial f}{\partial \bar{p}_i} + \frac{d\bar{q}_i}{d\epsilon}\frac{\partial f}{\partial \bar{q}_i} \right) && (305) \\ &= -\frac{df}{d\epsilon}, && (306) \end{aligned}$$

更に、

$$L_W^2 f = L_W(L_W f) = L_W\left(-\frac{df}{d\epsilon}\right) = \frac{d^2 f}{d\epsilon^2}, \tag{307}$$

となることから、n 回 L_W を f に演算すると

$$(-L_W)^n f = \frac{d^n f}{d\epsilon^n}. \tag{308}$$

となる。したがって、新しい関数 $g\left(\mathbf{z}(0);\epsilon\right)$ は

$$g\left(\mathbf{z}(0);\epsilon\right) = Tf\left(\mathbf{z}(0)\right) = \sum_{n=0} \frac{\epsilon^n}{n!}(-L_{W(\mathbf{z}(0))})^n f\left(\mathbf{z}(0)\right) = \sum_{n=0} \frac{\epsilon^n}{n!} \left.\frac{d^n f}{d\epsilon^n}\right|_{\epsilon=0} \tag{309}$$

のように表すことができる。最後の項は関数 f を原点近傍 ϵ でテーラー展開したものであり、f は ϵ に対して $\mathbf{z}$ を介して陰に依存しているので、

$$g\left(\mathbf{z}(0);\epsilon\right) = f\left(\mathbf{z}(\epsilon)\right) = f\left(T\mathbf{z}(0)\right) \tag{310}$$

となる。つまり、新しい関数 $g\left(\mathbf{z}(0);\epsilon\right)$ は（“ハミルトニアン” W に従って時間発展する時刻 ϵ での）「点」$\mathbf{z}(\epsilon)$ における f の関数「値」を「初期点」$\mathbf{z}(0)$ と「経過時間」ϵ の関数として表している。関数 f へのリー変換およびその逆変換を図解すると（図 35）、

$Tf(\mathbf{p},\mathbf{q})$ は $(\mathbf{p},\mathbf{q})$ 座標系の任意の点 $\mathbf{A}$, $(\mathbf{p}_{\mathrm{A}},\mathbf{q}_{\mathrm{A}})$, で評価される関数 f を「同じ」点 $\mathbf{A}$ で評価される新しい関数 $g(\mathbf{p},\mathbf{q};\epsilon)$ に変換し、その関数「値」は $(\bar{\mathbf{p}},\bar{\mathbf{q}})$ 座標系の点 $\mathbf{B}$ で評価される $f(\bar{\mathbf{p}}_{\mathrm{B}},\bar{\mathbf{q}}_{\mathrm{B}})$ と等しい。点 $\mathbf{B}$ は $(T\mathbf{p}_{\mathrm{A}},T\mathbf{q}_{\mathrm{A}})$ に等しく、“ハミルトニアン”$W(\mathbf{p},\mathbf{q})$ によって $\mathbf{A}$ 点を “ϵ” だけ時間発展した点である。逆に、$T^{-1}f(\bar{\mathbf{p}},\bar{\mathbf{q}})$ は $(\bar{\mathbf{p}},\bar{\mathbf{q}})$ の点 $\mathbf{B}$ で評価される関数 f を「同じ」点 $\mathbf{B}$ で評価される新しい関数 $h(\bar{\mathbf{p}},\bar{\mathbf{q}};\epsilon)$ に変換し、その関数「値」は $(\mathbf{p},\mathbf{q})$ 座標系の点 $\mathbf{A}$ の $f(\mathbf{p},\mathbf{q})$ の値と等しい。

関数 f へのリー変換をまとめると、

$$Tf\left(\mathbf{z}(0)\right) = f\left(T\mathbf{z}(0)\right) = f\left(\mathbf{z}(\epsilon)\right) = g\left(\mathbf{z}(0);\epsilon\right) \tag{311}$$

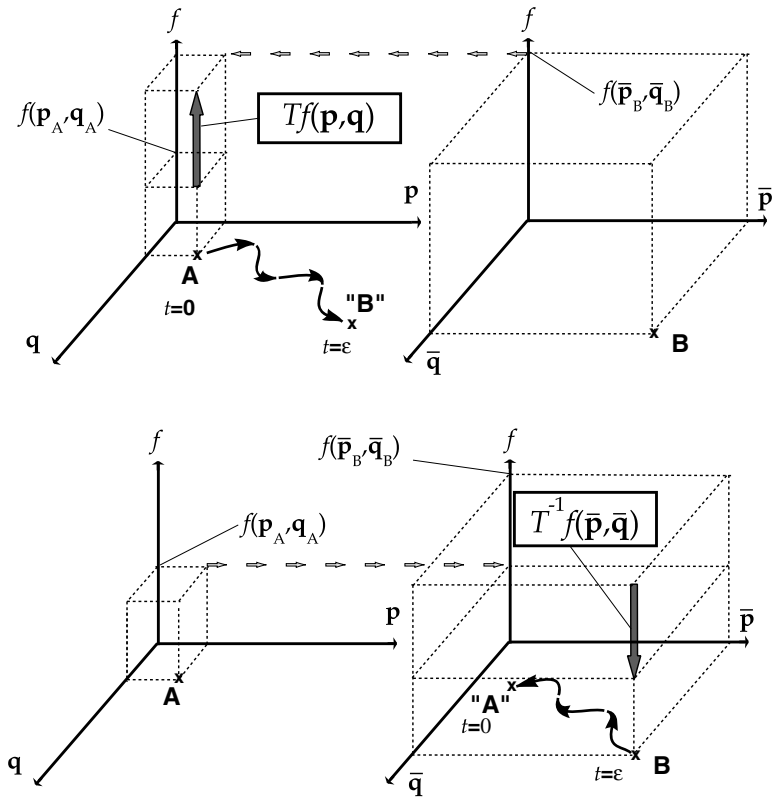

図 35: リー変換による関数 f の変換

ないしは

$$Tf\left(\mathbf{p},\mathbf{q}\right)=f\left(T\mathbf{p},T\mathbf{q}\right)=f(\bar{\mathbf{p}},\bar{\mathbf{q}})=g\left(\mathbf{p},\mathbf{q};\epsilon\right), \tag{312}$$

および逆リー変換をまとめると、

$$T^{-1}f\left(\mathbf{z}(\epsilon)\right)=f\left(T^{-1}\mathbf{z}(\epsilon)\right)=f\left(\mathbf{z}(0)\right)=h\left(\mathbf{z}(\epsilon);\epsilon\right), \tag{313}$$

ないしは

$$T^{-1}f(\bar{\mathbf{p}},\bar{\mathbf{q}})=f\left(T^{-1}\bar{\mathbf{p}},T^{-1}\bar{\mathbf{q}}\right)=f(\mathbf{p},\mathbf{q})=h\left(\bar{\mathbf{p}},\bar{\mathbf{q}};\epsilon\right). \tag{314}$$

$(\mathbf{p},\mathbf{q})$ で評価される、ある任意の微分可能（原理的には C^∞ 級）な非線形関数 $f(\mathbf{p},\mathbf{q})$ に対して、リー変換は、すべての成分が $\bar{p}_i=Tp_i$ および $\bar{q}_i=Tq_i$ に従う $(\bar{\mathbf{p}},\bar{\mathbf{q}})$ で評価される $f(\bar{\mathbf{p}},\bar{\mathbf{q}})$ の関数「値」を与える新しい関数 $g(\mathbf{p},\mathbf{q};\epsilon)$ を生成する。例えば、f が “ハミルトニアン”W の場合、 $n=0$ 除いて $L_W^nW=0$ より

$$\begin{aligned} W(\bar{\mathbf{p}},\bar{\mathbf{q}}) &= W(e^{-\epsilon L_W}\mathbf{p},e^{-\epsilon L_W}\mathbf{q}) && (315)\\ &= e^{-\epsilon L_W}W(\mathbf{p},\mathbf{q}) && (316)\\ &= W(\mathbf{p},\mathbf{q}) && (317) \end{aligned}$$

となる。すなわち “時間”ϵ に陽に依存しない W によるリー変換は時間発展に沿って W の関数形は保存される。

あとで必要になるので、発展演算子 T と L_W の関係式を導出しておく。ϵ について $Tf(\mathbf{p},\mathbf{q}) = f(\bar{\mathbf{p}},\bar{\mathbf{q}})$ を微分すると、

$$\begin{aligned}
\frac{dT(\epsilon)}{d\epsilon} f(\mathbf{p},\mathbf{q}) &= \sum_i \left(\frac{\partial f(\bar{\mathbf{p}},\bar{\mathbf{q}})}{\partial \bar{q}_i} \frac{\partial \bar{q}_i}{\partial \epsilon} + \frac{\partial f(\bar{\mathbf{p}},\bar{\mathbf{q}})}{\partial \bar{p}_i} \frac{\partial \bar{p}_i}{\partial \epsilon} \right) \\
&= \sum_i \left(\frac{\partial f(\bar{\mathbf{p}},\bar{\mathbf{q}})}{\partial \bar{q}_i} \frac{\partial W}{\partial \bar{p}_i} - \frac{\partial f(\bar{\mathbf{p}},\bar{\mathbf{q}})}{\partial \bar{p}_i} \frac{\partial W}{\partial \bar{q}_i} \right) \\
&= \{ f(\bar{\mathbf{p}},\bar{\mathbf{q}}), W(\bar{\mathbf{p}},\bar{\mathbf{q}}) \} \\
&= \{ T(\epsilon) f(\mathbf{p},\mathbf{q}), T(\epsilon) W(\mathbf{p},\mathbf{q}) \} \\
&= T(\epsilon) \{ f(\mathbf{p},\mathbf{q}), W(\mathbf{p},\mathbf{q}) \} \\
&= -T(\epsilon) L_W f(\mathbf{p},\mathbf{q}).
\end{aligned}$$

これはあらゆる任意の $f(\mathbf{p},\mathbf{q})$ に対して成り立つので

$$\frac{dT}{d\epsilon} = -T L_W. \tag{318}$$

同様に、 $TT^{-1} = 1$ を ϵ について微分すると

$$\frac{dT^{-1}}{d\epsilon} = L_W T^{-1}, \tag{319}$$

となる。なぜならば、

$$\begin{aligned}
0 = \frac{dT(\epsilon) T^{-1}(\epsilon)}{d\epsilon} &= \frac{dT}{d\epsilon} T^{-1} + T \frac{dT^{-1}}{d\epsilon} \\
&= -T L_W T^{-1} + T \frac{dT^{-1}}{d\epsilon},
\end{aligned}$$

となり、最後に得られた式に対して、前から T^{-1} を掛けると (319) 式が得られる。

“ハミルトニアン”W が “時間” ϵ に陽に依存する非自律系 $W(\bar{\mathbf{p}},\bar{\mathbf{q}},\epsilon)$ におけるリー変換は自律系 $W(\bar{\mathbf{p}},\bar{\mathbf{q}})$ で得られた性質を保存する。すなわち、

$$\bar{p}_i = T p_i = \exp\left[-\int^{\epsilon} L_{W(\mathbf{p},\mathbf{q};\epsilon')} d\epsilon' \right] p_i = \bar{p}_i(\mathbf{p},\mathbf{q};\epsilon), \tag{320}$$

$$\bar{q}_j = T q_i = \exp\left[-\int^{\epsilon} L_{W(\mathbf{p},\mathbf{q};\epsilon')} d\epsilon' \right] q_i = \bar{q}_i(\mathbf{p},\mathbf{q};\epsilon), \tag{321}$$

および任意の関数 $f(\mathbf{p},\mathbf{q})$ に対して

$$f(\bar{\mathbf{p}},\bar{\mathbf{q}}) = \exp\left[-\int^{\epsilon} L_{W(\mathbf{p},\mathbf{q};\epsilon')} d\epsilon' \right] f(\mathbf{p},\mathbf{q}) = T f(\mathbf{p},\mathbf{q}) = g(\mathbf{p},\mathbf{q};\epsilon), \tag{322}$$

が成立し、非自律系のリー変換をまとめると、

$$T f(\mathbf{z}(0)) = f(T\mathbf{z}(0)) = f(\mathbf{z}(\epsilon)) = g(\mathbf{z}(0);\epsilon)$$

$$T f(\mathbf{p},\mathbf{q}) = f(T\mathbf{p}, T\mathbf{q}) = f(\bar{\mathbf{p}},\bar{\mathbf{q}}) = g(\mathbf{p},\mathbf{q};\epsilon),$$

および逆リー変換をまとめると、

$$T^{-1}f\left(\mathbf{z}(\epsilon)\right) = f\left(T^{-1}\mathbf{z}(\epsilon)\right) = f\left(\mathbf{z}(0)\right) = h\left(\mathbf{z}(\epsilon);\epsilon\right),$$

$$T^{-1}f(\bar{\mathbf{p}},\bar{\mathbf{q}}) = f\left(T^{-1}\bar{\mathbf{p}},T^{-1}\bar{\mathbf{q}}\right) = f(\mathbf{p},\mathbf{q}) = h\left(\bar{\mathbf{p}},\bar{\mathbf{q}};\epsilon\right).$$

となる。これはハミルトンの正準方程式が自律／非自律系を問わずに成立することから容易に理解することができる。図 34 および 35 においても、非自律系の場合は “ハミルトニアン” W が “時間”ϵ に陽に依存するため、仮想的時間発展に沿ってその形が一般に変化し得ることを除いて、同じ解釈が成り立つ。

6.3 リ—正準変換摂動計算 (LCPT) の応用例

2 自由度ハミルトン系

$$\begin{aligned} H(\mathbf{p},\mathbf{q}) &= \frac{1}{2}(p_1^2+p_2^2+\omega_1^2q_1^2+\omega_2^2q_2^2)-\epsilon q_1q_2^2, && (323)\\ &= (\omega_1J_1+\omega_2J_2)-\epsilon\left(\frac{2J_1}{\omega_1}\right)^{\frac{1}{2}}\frac{2J_2}{\omega_2}\cos\Theta_1\cos^2\Theta_2, && (324)\end{aligned}$$

に対してLCPTを実際に計算してみよう。LCPTの処方箋に従って、新しいハミルトニアン $\bar{H}_0(\bar{\mathbf{p}},\bar{\mathbf{q}})$ は $\mathcal{O}(\epsilon^0)$ において、

$$\begin{aligned} \bar{H}_0(\bar{\mathbf{p}},\bar{\mathbf{q}}) &= H_0(\bar{\mathbf{p}},\bar{\mathbf{q}}) && (325)\\ &= \frac{1}{2}(\bar{p}_1^2+\bar{p}_2^2+\omega_1^2\bar{q}_1^2+\omega_2^2\bar{q}_2^2)=\omega_1\bar{J}_1+\omega_2\bar{J}_2 && (326)\end{aligned}$$

によって与えられる。 $\bar{H}_0(\bar{\mathbf{p}},\bar{\mathbf{q}})$ に従う運動方程式の一般解は

$$\frac{d\bar{p}_k}{d\tau}=-\frac{\partial\bar{H}_0}{\partial\bar{q}_k},\quad \frac{d\bar{q}_k}{d\tau}=\frac{\partial\bar{H}_0}{\partial\bar{p}_k}, \tag{327}$$

$$\begin{aligned} \bar{q}_k(\tau) &= \sqrt{\frac{2\bar{J}_k}{\omega_k}}\cos\bar{\Theta}_k=\sqrt{\frac{2\bar{J}_k}{\omega_k}}\cos(\omega_k\tau+\beta_k), && (328)\\ \bar{p}_k(\tau) &= -\sqrt{2\omega_k\bar{J}_k}\sin\bar{\Theta}_k=-\sqrt{2\omega_k\bar{J}_k}\sin(\omega_k\tau+\beta_k)\quad (k=1,2) && (329)\end{aligned}$$

である。さて、まず $H_1(\bar{\mathbf{J}},\bar{\mathbf{\Theta}})$ は

$$\begin{aligned} H_1(\bar{\mathbf{J}},\bar{\mathbf{\Theta}}) &= -\frac{1}{4}\left(\frac{2\bar{J}_1}{\omega_1}\right)^{\frac{1}{2}}\frac{2\bar{J}_2}{\omega_2}\times\\ &\quad\left(2\cos\bar{\Theta}_1+\cos(\bar{\Theta}_1+2\bar{\Theta}_2)+\cos(\bar{\Theta}_1-2\bar{\Theta}_2)\right)\end{aligned} \tag{330}$$

となるが、平均化の原理に従って、これを時間に顕に依存しない非振動部分 $\langle H_1\rangle$ と振動部分 $\{H_1\}$ に分けて、新しいハミルトニアンをできる限り、「見通しのよい」形式に変換することにしよう。

1. 非共鳴の場合： $n_1\omega_1 + n_2\omega_2 \neq 0$

ここでは、ω_1 と ω_2 が有理数上一次独立ではない、すなわち、$n_1\omega_1 + n_2\omega_2 \neq 0$ (n_1, n_2: 任意の 0 でない整数)、場合を扱う。(330) 式から

$$\begin{aligned}
\bar{H}_1 &= 0, \\
W_1 &= -\int \{H_1\} d\tau = \frac{1}{4}\left(\frac{2\bar{J}_1}{\omega_1}\right)^{\frac{1}{2}} \frac{2\bar{J}_2}{\omega_2}[\frac{2}{\omega_1}\sin\bar{\Theta}_1 \\
&+ \frac{1}{\omega_1 + 2\omega_2}\sin(\bar{\Theta}_1 + 2\bar{\Theta}_2) + \frac{1}{\omega_1 - 2\omega_2}\sin(\bar{\Theta}_1 - 2\bar{\Theta}_2)],
\end{aligned} \tag{331}$$

もしくは、$(\bar{\mathbf{p}}, \bar{\mathbf{q}})$ を用いると

$$W_1 = \frac{(2\omega_2^2 - \omega_1^2)\bar{p}_1\bar{q}_2^2 + 2\omega_1^2\bar{q}_1\bar{q}_2\bar{p}_2 + 2\bar{p}_1\bar{p}_2^2}{\omega_1^2(\omega_1 + 2\omega_2)(\omega_1 - 2\omega_2)}. \tag{332}$$

ゆえに、$H_1(\bar{\mathbf{p}}, \bar{\mathbf{q}}) = -\bar{q}_1\bar{q}_2^2$ を用いると

$$\{W_1, H_1\} = \frac{(2\omega_2^2 - \omega_1^2)\bar{q}_2^4 + 2\bar{q}_2^2\bar{p}_2^2 + 4\omega_1^2\bar{q}_1^2\bar{q}_2^2 + 8\bar{q}_1\bar{p}_1\bar{q}_2\bar{p}_2}{\omega_1^2(\omega_1 + 2\omega_2)(\omega_1 - 2\omega_2)}, \tag{333}$$

$(\bar{\mathbf{J}}, \bar{\mathbf{\Theta}})$ 表記では

$$\begin{aligned}
\{W_1, H_1\} &= \frac{4}{\omega_1^2(\omega_1 + 2\omega_2)(\omega_1 - 2\omega_2)}[\\
&- \frac{1}{8}\left(\frac{\omega_1}{\omega_2}\right)^2 \bar{J}_2^2(\cos 4\bar{\Theta}_2 + 4\cos 2\bar{\Theta}_2 + 3) + \bar{J}_2^2(1 + \cos 2\bar{\Theta}_2) \\
&+ \frac{\omega_1}{\omega_2}\bar{J}_1\bar{J}_2\Big(1 + \cos 2\bar{\Theta}_1 + \cos 2\bar{\Theta}_2 \\
&\qquad + \frac{1}{2}\Big(\cos 2(\bar{\Theta}_1 + \bar{\Theta}_2) + \cos 2(\bar{\Theta}_1 - \bar{\Theta}_2)\Big)\Big) \\
&- \bar{J}_1\bar{J}_2(\cos 2(\bar{\Theta}_1 + \bar{\Theta}_2) - \cos 2(\bar{\Theta}_1 - \bar{\Theta}_2))\Big]
\end{aligned}$$

となる。$\mathcal{O}(\epsilon^2)$ までの次数で新しいハミルトニアン $\bar{H}$ は

$$\bar{H} = \epsilon^0(\omega_1\bar{J}_1 + \omega_2\bar{J}_2) \tag{334}$$

$$+ \epsilon^2 \frac{2}{\omega_1^2(\omega_1 + 2\omega_2)(\omega_1 - 2\omega_2)}\left[\left(1 - \frac{3}{8}\left(\frac{\omega_1}{\omega_2}\right)^2\right)\bar{J}_2^2 + \frac{\omega_1}{\omega_2}\bar{J}_1\bar{J}_2\right]. \tag{335}$$

によって与えることができる。この 2 次までの $\bar{H}(\bar{\mathbf{p}}, \bar{\mathbf{q}})$ に従う運動方程式ならびにその解は

$$\frac{d\bar{p}_k}{dt} = -\frac{\partial\bar{H}}{\partial\bar{q}_k}, \quad \frac{d\bar{q}_k}{dt} = \frac{\partial\bar{H}}{\partial\bar{p}_k}, \tag{336}$$

$$\bar{q}_k(t) = \sqrt{\frac{2\bar{J}_k}{\omega_k}}\cos(\bar{\omega}_k(\bar{\mathbf{J}})t + \gamma_k), \tag{337}$$

$$\bar{p}_k(t) = -\sqrt{2\omega_k\bar{J}_k}\sin(\bar{\omega}_k(\bar{\mathbf{J}})t + \gamma_k), \tag{338}$$

で与えられる。ここで、γ_k はモード k の初期位相であり、振動数は

$$\bar{\omega}_1(\bar{\mathbf{J}}) = \omega_1 + \epsilon^2 \frac{2\bar{J}_2}{\omega_1\omega_2(\omega_1+2\omega_2)(\omega_1-2\omega_2)}, \tag{339}$$

$$\bar{\omega}_2(\bar{\mathbf{J}}) = \omega_2 + \epsilon^2 \frac{2}{\omega_1^2(\omega_1+2\omega_2)(\omega_1-2\omega_2)} \left[\left(2-\frac{3}{4}\left(\frac{\omega_1}{\omega_2}\right)^2\right)\bar{J}_2 + \frac{\omega_1}{\omega_2}\bar{J}_1\right]. \tag{340}$$

で与えられる。リ―変換による関数変換は

$$\begin{aligned} f(\bar{\mathbf{p}},\bar{\mathbf{q}}) &= Tf(\mathbf{p},\mathbf{q}) \\ &= \epsilon^0 f(\mathbf{p},\mathbf{q}) - \epsilon^1\{W_1,f\} + \frac{\epsilon^2}{2}\left(\{W_1,\{W_1,f\}\} - \{W_2,f\}\right) + \ldots \\ &= \bar{f}(\mathbf{p},\mathbf{q}) \end{aligned}$$

であるから、2 次までの範囲で新しい座標、運動量、作用を $(\mathbf{p},\mathbf{q})$ で表すと

$$\bar{q}_1(\mathbf{p},\mathbf{q}) = q_1 - \epsilon^1 \frac{(\omega_1^2-2\omega_2^2)q_2^2 - 2p_2^2}{\omega_1^2(\omega_1+2\omega_2)(\omega_1-2\omega_2)} + \mathcal{O}(\epsilon^2), \tag{341}$$

$$\bar{p}_1(\mathbf{p},\mathbf{q}) = p_1 - \epsilon^1 \frac{2q_2p_2}{(\omega_1+2\omega_2)(\omega_1-2\omega_2)} + \mathcal{O}(\epsilon^2), \tag{342}$$

$$\bar{J}_1(\mathbf{p},\mathbf{q}) = \frac{1}{2\omega_1}\left(p_1^2+\omega_1^2q_1^2\right) - \epsilon^1 \frac{(\omega_1^2-2\omega_2^2)q_1q_2^2 - 2q_1p_2^2 + 2p_1q_2p_2}{\omega_1(\omega_1+2\omega_2)(\omega_1-2\omega_2)} + \mathcal{O}(\epsilon^2), \tag{343}$$

となり、$\bar{\omega}_1(\mathbf{p},\mathbf{q})$ を $\mathcal{O}(\epsilon^3)$ まで求めると

$$\begin{aligned} \bar{\omega}_1(\mathbf{p},\mathbf{q}) &= \omega_1 + \epsilon^2 \frac{2}{\omega_1\omega_2(\omega_1+2\omega_2)(\omega_1-2\omega_2)} \times \\ &\quad \left[\frac{1}{2\omega_2}\left(p_2^2+\omega_2^2q_2^2\right) + \epsilon^1 \frac{2\omega_2^2q_1q_2^2 - 2q_1p_2^2 + 2p_1q_2p_2}{\omega_2(\omega_1+2\omega_2)(\omega_1-2\omega_2)}\right]. \end{aligned} \tag{344}$$

f$(\mathbf{p},\mathbf{q})$ を逆に $(\bar{\mathbf{p}},\bar{\mathbf{q}})$ の関数として変換する逆リ―変換

$$\begin{aligned} \bar{f}(\mathbf{p},\mathbf{q}) &= T^{-1}\bar{f}(\bar{\mathbf{p}},\bar{\mathbf{q}}) \\ &= \epsilon^0\bar{f}(\bar{\mathbf{p}},\bar{\mathbf{q}}) + \epsilon^1\{W_1,\bar{f}\} + \frac{\epsilon^2}{2}\left(\{W_1,\{W_1,\bar{f}\}\} + \{W_2,\bar{f}\}\right) + \ldots \\ &= f(\bar{\mathbf{p}},\bar{\mathbf{q}}) \end{aligned}$$

を用いると、例えば $q_1(\bar{\mathbf{p}},\bar{\mathbf{q}})$ は

$$q_1(\bar{\mathbf{p}},\bar{\mathbf{q}}) = \bar{q}_1 + \epsilon^1 \frac{(\omega_1^2-2\omega_2^2)\bar{q}_2^2 - 2\bar{p}_2^2}{\omega_1^2(\omega_1+2\omega_2)(\omega_1-2\omega_2)} + \mathcal{O}(\epsilon^2), \tag{345}$$

と直ちに書き下すこともできる。

2. （準）共鳴の場合: $n_1\omega_1 + n_2\omega_2 \simeq 0$ もし $\omega_1 - 2\omega_2$ が非常に小さい、すなわち、

$$\omega_1 - 2\omega_2 \leq \mathcal{O}(\epsilon^1) \tag{346}$$

の場合は $W_1(\bar{\mathbf{J}}, \bar{\mathbf{\Theta}})$ の式は発散することが分かる。このような場合は、(330) 式の $H_1(\bar{\mathbf{J}}, \bar{\mathbf{\Theta}})$ の右辺の第 3 項を τ に依存しない非振動項として $\bar{H}_1$ に組み入れることで発散を回避することができる。すなわち、

$$\begin{aligned}
\bar{H}_1 &= -\frac{1}{4}\left(\frac{2\bar{J}_1}{\omega_1}\right)^{\frac{1}{2}} \frac{2\bar{J}_2}{\omega_2} \cos(\bar{\Theta}_1 - 2\bar{\Theta}_2) \\
W_1 &= -\int (H_1 - \bar{H}_1) d\tau \\
&= \frac{1}{4}\left(\frac{2\bar{J}_1}{\omega_1}\right)^{\frac{1}{2}} \frac{2\bar{J}_2}{\omega_2} \left[\frac{2}{\omega_1}\sin\bar{\Theta}_1 + \frac{1}{\omega_1 + 2\omega_2}\sin(\bar{\Theta}_1 + 2\bar{\Theta}_2)\right]
\end{aligned}$$

（詳細は堀による原著[103] ）小さな分母の問題から発散する項を新しいハミルトニアンの一部として組み込んだが、厳密には共鳴ではないが、無限の発散ではないが有限の大きい値を産み出す準共鳴の場合、原理上は収束し得るが摂動級数を無限次まで展開する必要が生じる。

6.4 相空間ヤコビ行列の行列要素

ハミルトニアンが $(\mathbf{p}, \mathbf{q})$ のべきで表現可能な場合はリー変換を使えば n 次元相空間ヤコビ行列の行列要素も極めて容易に任意の次数まで算出することができる。例えば、1 自由度系の相空間ヤコビ行列 M のトレース $\mathrm{tr}M$ は、一般に、

$$\mathrm{tr}M = \frac{\partial p_{t+\tau}}{\partial p_t} + \frac{\partial q_{t+\tau}}{\partial q_t} = \frac{\partial e^{-\tau H(p_t, q_t)} p_t}{\partial p_t} + \frac{\partial e^{-\tau H(p_t, q_t)} q_t}{\partial q_t} \tag{347}$$

と書くことができる。ポテンシャルエネルギーの任意の停留点近傍では、ハミルトニアン H は

$$H = \frac{1}{2}\left(p^2 + \omega^2 q^2\right) \tag{348}$$

と近似することができるので、例えば、τ^2 までリー変換を施すと、

$$\mathrm{tr}M = 2 - \omega^2\tau^2 + \mathcal{O}(\tau^3) \tag{349}$$

となる。すなわちサドル点近傍（$\omega^2 < 0$）ならびにポテンシャル極小点近傍（$\omega^2 > 0$）では、確かに $|\mathrm{tr}M| > 2$ ならびに $|\mathrm{tr}M| < 2$ となることが分かる。

7 おわりに

現在、化学反応とカオスに関する書籍は勿論、化学反応を理解する上で必要なカオスの基礎知識に関して平易に説明されているものも見当たらない。本稿は、近年進展著しい「化学反応動力

[103] G. Hori, *Pub. Astro. Soc. Japan* **19**, 229 (1967) を参照のこと。

学とカオス」の研究の一端を単に説明するだけではなく、将来の分子科学を背負って立つべき皆さんが進展著しい ab initio MD 法などの分子動力学シミュレーションを通して、「カオス力学屋からだけでは生まれてこない」分子科学・分子論的な視点からの新しい動的反応描像を描いてくれる手掛かりになることも願っている。時間と紙面の制約で、Poincare-Birkoff の不動点定理、大域的相空間構造に基づく化学反応動力学など書くことができなかったが、夏の学校当日の皆さんにお願いする文献紹介を通じて皆さんと一緒に考えていきたい。

本稿の作成に当って、神戸大学理学部物理学科の下野昌宣君 (B4)、東京大学大学院総合文化研究科の堀田浩司君 (D2) に図 1 の作成（下野君）、原稿の査読などで大変お世話になりました。ここに感謝します。

8 参考文献

化学反応理論に関しては、「化学反応論」笛野 高之 著（朝倉書店,1975）：日本の研究者に依って書かれた化学反応理論に関する数少ない貴重な良書であるが、残念ながら絶版。この他、「化学動力学」Francisco and Hase 著、佐藤 伸訳（東京化学同人,1995）
大学院講義 物理化学 近藤保編、小谷正博・幸田清一郎・染田清彦著（東京化学同人,1997）が、まずまず纏まっている。また、Grote-Hynes 理論に関しては

J.T. Hynes, (1985) in Theory of Chemical Reaction Dynamics ed. Baer, M. (CRC, Boca Raton, FL), 171-234. を挙げておく。

カオス力学系と化学反応理論に関しては、

戸田幹人、「化学反応の動力学とカオス」物性研究 **74**(2000)597.

小松崎民樹、「化学反応の「揺らぐ」世界における力学的決定性— 70 年来の「非再交差仮説」の解決 —」物性研究 **76**(2001)1.

T. Komatsuzaki and R. S. Berry, “Chemical Reaction Dynamics:Many-Body Chaos and Regularity” *Adv. Chem. Phys.* **123**,79(2002).

M. Toda, “Dynamics of Chemcial Reactions and Chaos” *Adv. Chem. Phys.* **123**,153(2002).

T. Uzer, C. Jaffe, J. Palacian, P. Yanguas and S. Wiggins, “The Geometry of Reaction Dynamics” *Nonlinearity*, **15**, 957-992 (2002).

カオス力学系の入門書としては

Michael Tabor “Chaos and Integrability in Nonlinear Dynamics” John Wiley & Sons, NY. (1988)

じっくり読むには

A. J. Lichtenberg and M. A. Lieberman, *Regular and Chaotic Dynamics 2nd Ed.* (Springer-Verlag, New York, 1992).

がよいであろう。和書では

現代の物理学 1 「力学」、大貫義郎・吉田春夫著 第 II 部 (岩波講座,1994) がリー正準変換摂動理論を解説している。

9 問題集

文献紹介リスト

[1] M. J. Davis and S.K. Gray, *J. Chem. Phys.* **84**, 5389-5411 (1986)

[2] R.E. Gillilan and G.S. Ezra, *J. Chem. Phys.* **94**, 2648-2668 (1991)

[3] M. Toda, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 2670-2673 (1995) (参考資料 M. Toda *Adv. Chem. Phys.* **123**,153-198(2002))

[4] T. Uzer, C. Jaffe, J. Palacian, P. Yanguas and S. Wiggins, *Nonlinearity*, **15**, 957-992 (2002)

[5] T. Komatsuzaki and R.S. Berry, *J. Phys. Chem. A* **106** 10945-10950 (2002)

[6] C. Amitrano and R. S. Berry, *Phys. Rev. E* **47**, 3158-3173 (1993)

[7] D. Sugny, M. Joyeux and E.L. Sibert III *J. Chem. Phys.* **113**, 7165-7177 (2000)

1) 6.3 章 「(準) 共鳴の場合」を参考に、Henon-Heiles の 2 自由度ハミルトン系

$$H(\mathbf{p},\mathbf{q}) = \frac{1}{2}(p_1^2+p_2^2) + \frac{1}{2}(q_1^2+q_2^2) + \epsilon\left(q_1^2 q_2 - \frac{1}{3}q_2^3\right)$$

のリ—正準変換摂動計算を ϵ の 2 次まで計算し、新しいハミルトニアン $\bar{H}$ を $(\bar{\mathbf{J}},\bar{\mathbf{\Theta}})$ および $(\bar{\mathbf{p}},\bar{\mathbf{q}})$ の関数として求めなさい。新しい作用 $\bar{J}_1,\bar{J}_2$ は $\bar{H}$ に従う時間 t に対して変化するが、H_0 は t に対して不変量になっていることを確認しなさい。

2) (323) 式の 2 自由度ハミルトン系における p_1,q_1,p_2,q_2 を新しい座標 $\bar{p}_k$ とそれに共役な運動量 $\bar{p}_k$ の関数として ϵ の 2 次まで求めなさい。$\bar{p}_2=\bar{q}_2=0$ とおき、$\bar{q}_1$,$\bar{p}_1$ に (337)、(338) 式を代入したときの p_1,q_1,p_2,q_2 の振る舞いを示しなさい。

3) 図 17 (右) の turnstile の A と B のローブ領域の面積は等しいことを示しなさい。同様に、ヘテロクリニック交差がつくる turnstile の 2 つのローブの面積も等しいことを示しなさい。

4) 正準変換 $(\mathbf{p},\mathbf{q})\to(\bar{\mathbf{p}},\bar{\mathbf{q}})$ とは、

$$\{\bar{q}_i,\bar{p}_j\}_{(\mathbf{p},\mathbf{q})} = \delta_{ij}, \{\bar{q}_i,\bar{q}_j\}_{(\mathbf{p},\mathbf{q})} = \{\bar{p}_i,\bar{p}_j\}_{(\mathbf{p},\mathbf{q})} = 0 \tag{350}$$

を満足する座標変換である。ここで、下付きの添字 $(\mathbf{p},\mathbf{q})$ は Poisson 括弧は「(282) 式が成り立つ」正準座標系 $(\mathbf{p},\mathbf{q})$ で計算することを強調するために用いた。このとき、正準変数の任意の (微分可能な) 関数 A,B に対して

$$\{A,B\}_{(\bar{\mathbf{p}},\bar{\mathbf{q}})} = \{A,B\}_{(\mathbf{p},\mathbf{q})} \tag{351}$$

であること (すなわち、Poisson 括弧は正準変換のもとで不変であり、添字は落せること)、ならびに $(\bar{\mathbf{p}},\bar{\mathbf{q}})$ も $(\mathbf{p},\mathbf{q})$ 同様にハミルトンの正準方程式に従うことを示しなさい。

5) 6.2 章の（283）-（291）式が成り立つことを確認しなさい。

6) （25）式の Poisson 括弧の関係式が（260）および（261）式で定義される反応座標の作用および角変数を含めて、成り立っていることを確認しなさい。

7) 2 重井戸型ポテンシャル

$$H = \frac{1}{2}\left(p_1^2 - q_1^2 + q_1^4\right) \text{（1 自由度系）} \tag{352}$$

および

$$H = \frac{1}{2}\left(p_1^2 + p_2^2 - q_1^2 + q_2^2 + q_1^4 + q_1^2 q_2\right) \text{（2 自由度系）} \tag{353}$$

における安定多様体および不安定多様体を (p_1, q_1) 断面上に図示しなさい。（安定多様体と不安定多様体の描き方については M.J.Davis, *J. Chem. Phys.* , **83**,1016 (1985) の Appendix を参照すること）可能であれば、片方の井戸の内部からもう片方の井戸へ遷移する交差点列、どちらの井戸内部にも到達しないで “回転しつづける” 交差点列、ずっと井戸の内部に留まる交差点列などを探しなさい。

8) 軌道不安定性を評価する指標として最大リヤプノフ数・リヤプノフスペクトルと呼ばれるものがある。その計算方法を概説するとともに、化学反応ダイナミックスを解析するうえでの利点・欠点を論じなさい。(参考資料 R.J. Hinde, R. S. Berry and D.J. Wales, *J.Chem.Phys.*, **96**, 1376 (1992))

表 3: 分科会予定

日	時間	内容
8/7	午前 3h	講義（予稿で分からないところのおさらい）
		正準変換摂動理論 ホモクリニック交差 Gaspard-Rice
	全体講演	化学反応論の Overview, Grote-Hynes 理論、Zwan-Hynes、蛋白質フォールディング
	午後 3h	問題集の解答
	夜 2h	論文紹介 Marc Joyeux、 Amitrano-Berry
8/8	午前 3h	講義（化学反応とカオスの解説）
	夜 2h	論文紹介 Komatsuzaki-Berry、Davis-Gray
8/9	午前 3h	論文紹介 Gillilan-Ezra、Uzer&Wiggins
	午後 3h	論文紹介 Toda
		講義 (化学反応動力学理論の向かうべき方向)
		高次ランクサドルの役割、 ボトルネックの存在、動的相関