

# 分子が形を変えることの諸問題

東京大学大学院総合文化研究科 高塚 和夫

レクチャーノート作成：寺本 央・高橋 聡（東京大学大学院総合文化研究科）

## 1 分子とは何か

分子を構成する要素のうち、電子は約  $10^{-31}$  kg の質量をもち、一方原子核の質量は  $10^{-27}$  kg 程度である。電子は波動性を強く帯びる量子力学的な物質であり、原子核は粒子としての性質がかなり大きい。物質の質量、スケールを連続的に小さくしていくと、量子性が出現し始めるのは分子の世界においてであり、分子はその中に量子性（電子の波動性）と古典性（原子核の粒子性）を含む大変興味深いシステムである。電子は軽くてその運動は速い。そして原子核は重くて遅い。このことから、電子から見ると、原子核は止まっているように見え、原子核の運動は、電子がつくる場がポテンシャルエネルギーとなって働くことによって誘発される（Born-Oppenheimer 近似）。つまり分子が振動などの運動をするということは、原子核が動くということである。

分子系全体を量子力学の基本方程式である Schrödinger 方程式で直接取り扱うことは解析的にも数値的にも非常に困難であることがわかっている。原子核については、その物質波が短いことから古典的描像が良い近似となる。また、系の古典的な運動を見ながら量子効果を入れて量子と古典を繋ぐ半古典的手法も、分子のダイナミクスを取り扱う上で有効な方法として広く知られている（半古典理論についてはここでは詳述せず、文献を挙げるにとどめる [2]）。

電子が分子中を動き回る時間スケールは  $10^{-15}$  秒（フェムト秒）のオーダーである。これは現代のレーザー技術を用いて見る事ができる時間スケールでもあり、reality を追求していくことによって、 $\text{Na}_2$  や  $\text{NaI}$  などの簡単な分子においても複雑な現象が見出され、分子についての豊かな情報が得られるという事実を認識しておくことは非常に重要である [3]。実験的研究よりも理論計算による研究が先行している 1 つの例として、光イオン化による光電子スペクトルのエネルギー分布シグナルを観測することによって、波動関数の分岐を直接検証することができる事が挙げられる [4]。

## 2 クラスターの構造転移反応

次のハミルトニアンで示されるようなレナードジョーンズクラスターを考える。

$$H = \sum_{i=1}^7 \frac{p_i^2}{2m} + 4\epsilon \sum_{i<j} \left\{ \left( \frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right\} \quad (1)$$

ここで  $r_{ij}$  は粒子間距離、 $p_i$  は各粒子のもつ運動量、 $\epsilon$  と  $\sigma$  はポテンシャルの深さと到達距離を決めるパラメータである。このように単純なハミルトニアンで表されてはいるが、十分に複雑な挙動を示す系であることがわかっている。このポテンシャルは図 1 に示されるような 4 つの異なる構造異性体をもっており、ポテンシャルは 4 つの局所安定点の周りに盆地構造を形成することになる。高エネルギーでは構造転移を次々と繰り返す。クラスターの構造転移の問題は、多数の極

小値が埋め込まれた多次元ポテンシャル面におけるダイナミクスと最小値決定の問題の一例として捉えることができる。

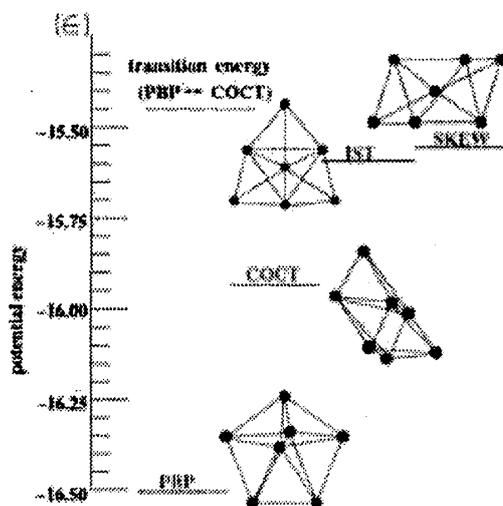


図 1:  $M_7$  クラスターの4つの構造異性体。

このクラスターのエネルギーと構造の関係を調べる幾何学的な指標として、リンデマン指数とよばれる量が知られている。

$$\delta = \frac{2}{n(n-1)} \sum_{i < j} \frac{(\langle r_{ij}^2 \rangle_t - \langle r_{ij} \rangle_t^2)^{1/2}}{\langle r_{ij} \rangle_t} \quad (2)$$

これは、すべての原子対に対して、平均距離からのゆらぎを足したものであり、分子構造の柔らかさの指標となる。クラスターのもつエネルギーの大きさによって、3つの領域に分かれている。ひとつは、構造転移が実効的には起こらない硬いままの状態とよばれ、ひとつは高エネルギーで構造転移が頻繁に起きる柔らかい状態で、液体類似相、もうひとつはリンデマン指数が急激に立ち上がる共存相とよばれる (図 2)。

分子の形の変化に敏感に反応するある別の量の時間変化を調べると、3相の違いがはっきりわかる (図 3)。固体類似相では構造変化をせずに平衡点の周りで微小振動をしている。液体類似相では激しく構造転移をし、強いカオスを示す。共存相では、間歇的に構造転移を起こし、非予測的かつ非周期的なダイナミクスのように見える [5]。このように、構造転移のダイナミクスはそれ自体大振幅振動運動であるが、構造転移反応とも捉えることができるし、相転移の前段状態とも見做すことができ、かつ強いカオス系の典型例にもなっている。

### 3 構造転移の平均寿命の一様性

液体類似相では、遷移状態のエネルギーよりもかなり高いエネルギーをもっているため、転移反応のチャンネルが多く、同じように開いている。これは、曲線状の反応座標ならびに反応の入り口と出口をもつ典型的な化学反応とは著しく異なるものである。 $M_7$  クラスターにおいて、構

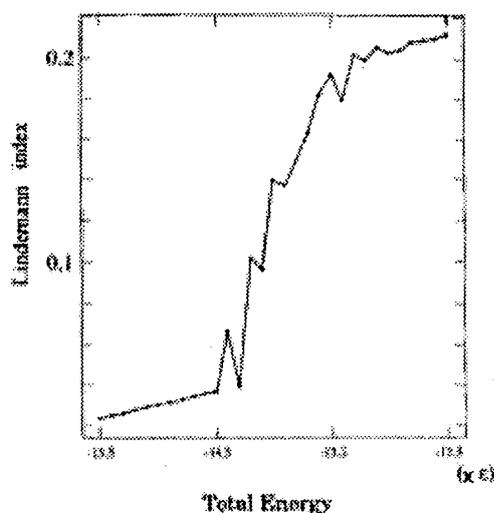


図 2: リンデマン指数のエネルギー変化。

造  $a$  から構造  $b$  に変化する回数の時間密度から  $a \rightarrow b$  のプロセスにおける構造  $a$  の平均寿命を得ることができる。

最初の構造を指定して転移先の 3 つの構造に対する異性化（構造転移）の回数密度を片対数でプロットしてやると、転移先には無関係に、回数密度の対数はほぼ同じであることがわかる。つまり盆地間のポテンシャル障壁の高さが異なるにもかかわらず、行き先の構造によらず平均寿命が一定になるという結果が数値的事実として得られる。

$$\langle t_{a \rightarrow b} \rangle = \langle t_{a \rightarrow c} \rangle = \langle t_{a \rightarrow d} \rangle = \langle t \rangle_a \quad (3)$$

このような平均寿命の一様性は、通常の化学反応の常識では考えられない興味深い事実である [6]。

平均寿命が一様であるということは、軌道がひとたび現在存在しているポテンシャル盆地に入ってきたら、次にどの構造をとるかわからないということの反映でもある。古典軌跡の 1 本 1 本の時間的追跡は、決定論的に予測したり時間をさかのぼったりすることができるが、その集合の複雑な位相空間構造を反映して、統計的な意味では「どこから来てどこへ行こうとしているのかわからない」という記憶喪失の状態にある。

## 4 反応チューブの分岐

液体類似相において、「軌道が記憶を忘れ」たり、異性体が出現する時系列がマルコフ的であることの根拠を探る。ここでわれわれが考えている問題には、構造転移の速さと拡散的なものの速さの競合が含まれている。いま、あるポテンシャル盆地  $b$  から盆地  $a$  に入ってくる軌道の近傍には、同じように  $b$  から  $a$  に入ってくる軌道が束のように存在しているはずであり、この多様体を反応チューブとよぶ。 $b$  から  $a$  に入ってきた後、適当な時間の後に盆地  $c$  や  $d$  に分かれて出て行ったり、 $b$  に戻ったりするものもあるからこのチューブはいつまでも束のままではなく、反応チューブの分岐が進めばその直径は枝分かれしていくたびに細くなっていくはずである。反応チューブ

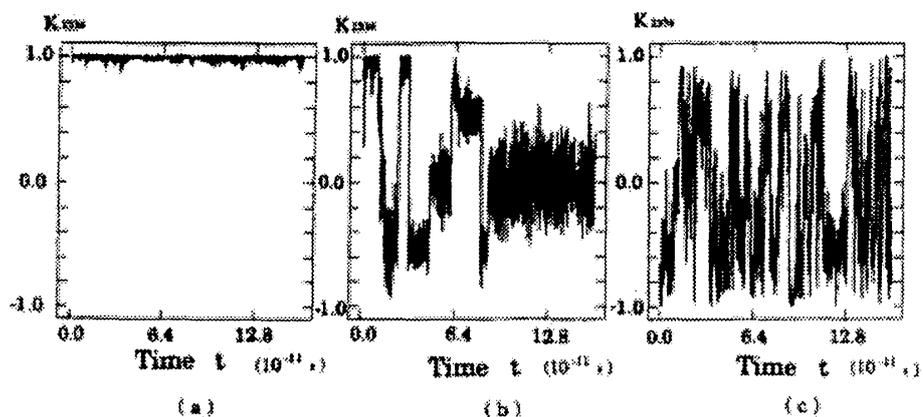


図 3: 各相におけるダイナミクス。(a) 固体類似相、(b) 共存相、(c) 液体類似相。

の分岐の過程と構造転移の過程が競合した結果、もしも反応チューブの分岐のほうが構造転移に比べて十分に速ければ、記憶の喪失が起こりうる、つまりどの盆地からやってきてどの盆地へ向かうのかわからなくなる、という状況が生じる [7]。

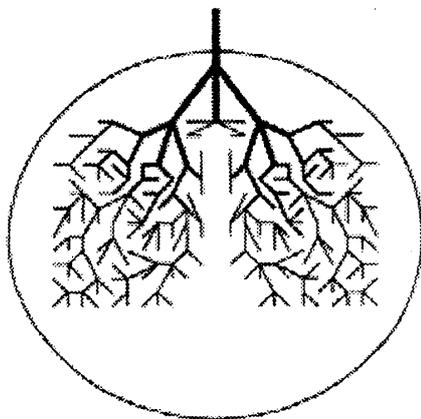


図 4: 反応チューブの分岐の模式図。円はポテンシャル盆地を表す。

## 5 マイクロカノニカル温度とそれによる反応物の寿命の説明

全エネルギー一定  $E = H(\vec{Q}, \vec{P})$  のもとでは、全エネルギー  $E$  は運動エネルギー  $\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N p_i^2$  とポテンシャルエネルギー  $V(\vec{Q})$  の和に等しいが、エネルギー一定の状態空間中で全エネルギー

はどのように振り分けられているのだろうか？この問いに答えるために、状態密度

$$V_{st}(E) = \int d\vec{Q} d\vec{P} \delta(E - H(\vec{Q}, \vec{P})) \quad (4)$$

を、ポテンシャルにエネルギー  $\varepsilon$  が分配されていて、残りの  $E - \varepsilon$  が分配されている状態密度  $\Omega_Q(\varepsilon)\Omega_P(E - \varepsilon)$  によって、

$$V_{st}(E) = \int d\varepsilon \Omega_Q(\varepsilon)\Omega_P(E - \varepsilon) \quad (5)$$

とかけることを利用する。ここで、

$$\Omega_Q(\varepsilon) = \int d\vec{Q} \delta(\varepsilon - V(\vec{Q})) \quad (6)$$

はポテンシャルにエネルギー  $\varepsilon$  が分配される状態密度であり

$$\Omega_P(E - \varepsilon) = \int d\vec{P} \delta\left(E - \varepsilon - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N p_i^2\right) \quad (7)$$

は運動エネルギー部分にエネルギー  $E - \varepsilon$  が分配される状態密度である。これらの積を分配の仕方  $\varepsilon$  に関して積分すると全エネルギー一定の状態密度 (4) となるわけである。よって全エネルギーがどのように振り分けられているかは、 $\Omega_Q(\varepsilon)\Omega_P(E - \varepsilon)$  をみればわかる。多くの場合、エネルギーが大きくなればとりうる状態数も多くなる。すなわち、 $\Omega_Q(\varepsilon)$  や  $\Omega_P(\varepsilon)$  は  $\varepsilon$  に関して単調増加する関数となる。多くの場合、この増大の仕方は指数関数的であるので、 $\Omega_Q(\varepsilon)\Omega_P(E - \varepsilon)$  はある  $\varepsilon^*$  において鋭いピークをもつ。このピークの位置は

$$\left. \frac{\partial}{\partial \varepsilon} \Omega_Q(\varepsilon)\Omega_P(E - \varepsilon) \right|_{\varepsilon=\varepsilon^*} = 0 \quad (8)$$

をとおして定まっている。多くの場合、このピークはとてもシャープになるので非常に大きな確率で運動エネルギー部分には

$$\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N p_i^2 \sim E - \varepsilon^* \equiv T_m \quad (9)$$

だけのエネルギーが振り分けられる。これを系のマイクロカノニカル温度  $T_m$  と定義する。このピークの位置では式 (8) より、

$$\left. \frac{\partial}{\partial \varepsilon} \ln \Omega_Q(\varepsilon) \right|_{\varepsilon=\varepsilon^*} = \left. \frac{\partial}{\partial E - \varepsilon} \ln \Omega_P(E - \varepsilon) \right|_{\varepsilon=\varepsilon^*} = \frac{N-2}{2} \frac{1}{E - \varepsilon^*} \quad (10)$$

が成り立つので、この関数  $\Omega_Q(\varepsilon)\Omega_P(E - \varepsilon)$  のピークが十分鋭い場合には、

$$\Omega_P(E - \varepsilon) \sim \Omega_P(E - \varepsilon^*) \exp\left[-\frac{\kappa_N}{T_m} (\varepsilon - \varepsilon^*) + \text{const.} \times (\varepsilon - \varepsilon^*)^2\right] \quad (11)$$

$$\Omega_Q(\varepsilon) \sim \Omega_Q(\varepsilon^*) \exp\left[-\frac{\kappa_N}{T_m} (\varepsilon - \varepsilon^*) + \text{const.} \times (\varepsilon - \varepsilon^*)^2\right] \quad (12)$$

のように書くことができる。ただしここで  $\kappa_N = \frac{N-2}{2}$  としている。

このマイクロカノニカル温度  $T_m$  によって例えば次のような現象を説明することができる。

同様の考察を、相空間を分子の形ごとに分割して [1] 行うことができる。そのときには分子の形  $a$  ごとに今の議論を繰り返して  $T_m^{(a)}$  が定まる。前に、 $M_7$  クラスターの形  $a$  の寿命は、次にどの形になるかによらずに  $\langle t \rangle_a^{-1}$  と定まるということを説明したが、その寿命  $\langle t \rangle_a^{-1}$  は  $T_m^{(a)}$  を温度とするアレニウス型の関係式

$$\langle t \rangle_a^{-1} \sim A_a \left[ T_m^{(a)} \right]^{-\frac{1}{2}} \exp \left[ -\frac{\Delta_a}{T_m^{(a)}} \right] \quad (13)$$

によって説明される。導出などの詳細は [1] に譲るが、この表式はかなりの精度でシミュレーション結果 [8] を説明することが示されている。

## 6 リニアサプライザルの理論的基礎づけ

リニアサプライザルという一見奇妙な関係式が知られている。それはつぎのような関係式である。

ある化学反応の結果、生成物のエネルギーが  $\varepsilon_j$  となる確率が  $p_j$  となったとする。この確率の一番単純な見積もりは、もしエネルギー一定の相空間上の事象が等確率でおこると仮定すると

$$p_j^0 \propto \text{生成物がエネルギー} \varepsilon_j \text{であるときの状態密度} \quad (14)$$

として見積もることができる。しかし両者は一般には一致しない。しかも多く場合にある定数  $\lambda$  が存在して、

$$\frac{p_j}{p_j^0} \propto \exp(-\lambda \varepsilon_j) \quad (15)$$

が成立することが知られている。このような関係式をリニアサプライザルと呼ぶ。この関係式は反例はあるもののある程度普遍的に成立することが知られている。

このようなりニアサプライザルの理論的基礎は [1] によってすでにわかりやすく解説されているのでここでは触れない。ここでもかぎとなるのは前節で説明したような相空間の変分構造である。最近のすぐれたレビューとしては [9] を参照されたい。

## 7 回転対称性の運動論的効果

### 概要

分子が例えば真空中に存在するときには、分子の Hamiltonian は並進対称性と回転対称性を持つ。発表者(寺本)は特に [10, 11] で回転対称性に焦点をあてて、まず、これらの対称性による Hamiltonian の簡約を説明し、その簡約をとおして形の空間  $Q$  の余接バンドルに Hamiltonian をとおして自然に計量  $g$  が誘導されることを説明する。その結果として回転対称性の運動論的効果はこの計量  $g$  の構造に反映されるということがわかるが、この節では特にこの計量の非自明性を担う曲率に焦点をあててそれが分子の運動に与える影響を議論する。

## 7.1 設定

分子が  $N$  原子からなるとして、それぞれの位置を  $\mathbf{q} = (\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_N)$  とし、またそれぞれの運動量を  $\mathbf{p} = (\mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_N)$  とする。また、その Hamiltonian は

$$H(\mathbf{p}, \mathbf{q}) = \frac{1}{2} \mathbf{p}^2 + V(\mathbf{q}) \quad (16)$$

と書けるとする。

## 7.2 対称性を用いた Hamiltonian の簡約 [14, 15]

まず系の並進対称性を用いて重心自由度を分離する。そのために Jacobi 座標  $(\rho_0, \rho_1, \dots, \rho_{N-1})$  に移る。この座標は次のように定義されている。

$$\rho_0 = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{i=1}^N \mathbf{q}_i \quad (17)$$

$$\rho_j = \sqrt{\frac{j}{j+1}} \left( \frac{1}{j} \sum_{i=1}^j \mathbf{q}_i - \mathbf{q}_{j+1} \right) \quad (j = 1, \dots, N-1) \quad (18)$$

運動量は座標変換に伴い

$$\mathbf{p} \mapsto (\mathbf{P}(\mathbf{p}, \mathbf{q}), \tilde{\mathbf{p}}_1, \dots, \tilde{\mathbf{p}}_{N-1}) \quad (19)$$

と変換されているものとする。ここで  $\mathbf{P}(\mathbf{p}, \mathbf{q}) = \sum_{i=1}^N \mathbf{p}_i$  は系の全運動量である。以下  $\tilde{\mathbf{q}} = (\rho_1, \dots, \rho_{N-1})$  と  $\tilde{\mathbf{p}} = (\tilde{\mathbf{p}}_1, \dots, \tilde{\mathbf{p}}_{N-1})$  として、この座標系で Hamiltonian を眺めると

$$H(\tilde{\mathbf{p}}, \tilde{\mathbf{q}}) = \frac{1}{2} \mathbf{P}^2(\mathbf{p}, \mathbf{q}) + \frac{1}{2} \tilde{\mathbf{p}}^2 + V(\tilde{\mathbf{q}}) \quad (20)$$

となり確かに重心自由度は消去できたことがわかる。以下では簡単のために全運動量  $\mathbf{P}(\mathbf{p}, \mathbf{q}) = \mathbf{0}$  の場合を考える。

次に回転対称性をもちいて Hamiltonian の記述をさらに簡約する。そのために角運動量ベクトル

$$\mathbf{L}(\tilde{\mathbf{p}}, \tilde{\mathbf{q}}) = \sum_{i=1}^{N-1} \tilde{\mathbf{p}} \times \tilde{\mathbf{q}} \quad (21)$$

を考える。この角運動量ベクトルは Hamiltonian が回転対称性を持っている場合には保存量となる。よって任意の 3 次元ベクトル  $\mathbf{L}_0$  で切り取られる部分空間  $\mathbf{L}^{-1}(\mathbf{L}_0) = \{(\tilde{\mathbf{p}}, \tilde{\mathbf{q}}) \mid \mathbf{L}(\tilde{\mathbf{p}}, \tilde{\mathbf{q}}) = \mathbf{L}_0\}$  は Hamiltonian の時間発展に関して不変である。今回は特に全角運動量ゼロ  $\mathbf{L}_0 = \mathbf{0}$  の場合を考えることにする。するとこの部分空間  $\mathbf{L}^{-1}(\mathbf{0})$  は  $SO(3)$  による回転

$$g : (\tilde{\mathbf{p}}, \tilde{\mathbf{q}}) \mapsto (g\tilde{\mathbf{p}}_1, \dots, g\tilde{\mathbf{p}}_{N-1}, g\tilde{\mathbf{q}}_1, \dots, g\tilde{\mathbf{q}}_{N-1}) \quad g \in SO(3) \quad (22)$$

に対して不変である。また、回転対称性の定義から Hamiltonian もこの回転に関して不変なので、この部分空間  $\mathbf{L}^{-1}(\mathbf{0})$  を  $\mathbf{L}^{-1}(\mathbf{0})/SO(3)$  のように簡約できる。ここで  $/SO(3)$  は (22) で定義される回転によって互いに移りあえる相空間ベクトルを同一視することとしている。

ここまでで、Hamiltonian の記述を  $6N$  次元の相空間上から、並進対称性と回転対称性を用いて  $6N - 12$  次元の空間  $\mathbf{L}^{-1}(\mathbf{0})/SO(3)$  上に簡約することができた。

### 7.3 簡約された相空間と「形の空間」の計量との関係

この空間は  $3N - 3$  次元 Jacobi 座標空間  $\tilde{\mathbf{q}}$  上で回転  $g \in SO(3)$  で互いに移りあえる点を同一視した  $3N - 6$  次元の「形の空間」 $Q$  の余接バンドル  $T^*Q$  に微分同相  $T^*Q \approx \mathbf{L}^{-1}(\mathbf{0})/SO(3)$  となる。その微分同相をとおして  $T^*Q$  には次のようにして計量  $g$  が Hamiltonian から誘導される。つまり、 $\mathbf{L}^{-1}(\mathbf{0})/SO(3)$  上の関数である Hamiltonian をこの微分同相をとおして  $(\xi, \eta) \in T^*Q$   $\eta \in Q$  上から眺めると

$$H(\xi, \eta) = \frac{1}{2}g_\eta(\xi, \xi) + V(\eta) \quad (23)$$

となり、この  $g_\eta(\xi, \xi)$  は  $T^*Q$  上の計量を定める。また自然な同型  $TQ \approx T^*Q$  をとおして  $TQ$  にも計量が誘導される。以下ではこの  $TQ$  上に誘導された計量  $g_{\mu\nu}$  を計量と呼ぶことにする。

結局、回転対称性の運動論的效果はこの計量の構造  $g_{\mu\nu}$  をとおして見ることができるが、特に [10, 11] ではこの計量の非自明性を担う曲率に着目してその運動論的效果を議論した。

### 7.4 曲率の運動論的效果

その結論 [10, 11] を簡単にまとめると次のようになる。まず曲率の影響が見やすいように正規座標を用いて  $3N - 6$  次元の形の空間  $Q$  を座標取りする。運動量部分はその座標変換に応じて適切に変換されているものとする。そのとき計量  $g_{\mu\nu}$  は正規座標  $(x^1, \dots, x^{3N-6})$  によって次のように展開することができる。

$$\begin{aligned} g_{ij}(x^1, \dots, x^{3N-6}) &= \delta_{ij} - \frac{1}{3}R_{ikjl}x^k x^l \\ &\quad - \frac{1}{3!}R_{ikjl;m}x^k x^l x^m + \frac{1}{4!} \left( \frac{16}{15}R^t_{kil}R_{jmtn} - \frac{6}{5}R_{ikjl;mn} \right) x^k x^l x^m x^n \\ &\quad + \frac{1}{5!} \left( -\frac{4}{3}R_{ikjl;mnp} + \frac{8}{3} (R^t_{kil;m}R_{jntp} + R^t_{kjl;m}R_{intp}) \right) x^k x^l x^m x^n x^p \\ &\quad + \frac{1}{6!} \left( -\frac{10}{7}R_{ikjl;mnpq} - \frac{15}{7}R^t_{kil;m}R_{jntp;q} \right. \\ &\quad \left. - \frac{8}{7} (R^t_{kjl;mn}R_{iptq} + R^t_{kil;mn}R_{jptq}) \right) x^k x^l x^m x^n x^p x^q \\ &\quad + \frac{1}{7!} \left( -\frac{3}{2}R_{ikjl;mnpqr} + \frac{23}{3} (R^t_{kil}R_{jmtn;pqr} + R^t_{kjl}R_{imtn;pqr}) \right. \\ &\quad \left. + \frac{33}{2} (R^t_{kil;m}R_{jntp;qr} + R^t_{kjl;m}R_{intp;qr}) \right. \\ &\quad \left. - \frac{19}{3} (R^t_{kil;m}R^u_{ntp}R_{jqur} + R^t_{kjl;m}R^u_{ntp}R_{iqur}) \right. \\ &\quad \left. - \frac{31}{3}R^t_{kil}R^u_{mtn;p}R_{jqur} \right) x^k x^l x^m x^n x^p x^q x^r + O(8) \end{aligned} \quad (24)$$

曲率がゼロでない場合にはもちろん計量を大域的に  $g_{ij}$  から  $\delta_{ij}$  へと変形することはできないが、局所的にはそのように変形することができる。それが正規座標であり、正規座標によって計量を眺めると展開の中心では  $g_{ij} \sim \delta_{ij}$  となり、中心から離れるにつれて計量は  $\delta_{ij}$  からずれ、そのずれは変形を阻んでいる曲率によって表現されている。

まず、この曲率の効果によって Hamilton ベクトル場の積分曲線がポテンシャル上の玉転がしからどれぐらいずれるのかを検証した。この正規座標を用いて Hamiltonian (23) を書き直し、正規座標の原点近傍で展開すると

$$H(\mathbf{p}, \mathbf{x}) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N p_i^2 + V(\mathbf{x}) - \frac{1}{6} R_{ij}{}^{kl} x^i x^j p_k p_l + O(5) \quad (25)$$

のようになる。この表式を、曲率によるファーストオーダーの寄与が見やすくなるように書き直すと

$$H = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N p_i^2 + V(\mathbf{x}) - \frac{1}{6} \sum_{i < j} \sum_{k < l} R_{ijkl} (p_i x^j - p_j x^i)(p_k x^l - p_l x^k) + O(5) \quad (26)$$

となる。この上式の第3項は Hamiltonian の積分曲線にその速度と直行する向きに力を及ぼすことがわかる。これは純粋に曲率による運動論的效果である。この効果は例えば [10, 11, 12, 13] によって、2体間 Morse ポテンシャルで引き合う平面3体クラスターが直線構造近傍にトラップされるというトラッピング現象を説明する。この直線構造近傍はポテンシャルの地形からみると1次の不安定固定点に相当しているためにポテンシャル上の玉転がしではこのような現象を説明することはできない。

今度は曲率が分子の統計的な振る舞いに及ぼす影響を調べるために<sup>1</sup>、分子のあるポテンシャル  $V(\mathbf{x})$  の極小点近傍

$$V(\mathbf{x}) \sim V_0 + \frac{1}{2} V_{ij} x^i x^j \quad (28)$$

でのエネルギー一定の相空間体積

$$\Omega_{basin}(E) = \int_{basin} d\mathbf{x} d\mathbf{p} \delta(E - H(\mathbf{p}, \mathbf{x})) \quad (29)$$

がこの曲率によって曲率がない場合と比べてどの程度変化するかを調べた。この相空間体積は分子の統計的な振る舞いを知る上で重要な量である。 $\Omega_{basin}(E)$  の展開のはじめの数項は曲率と Ricci

<sup>1</sup>このような、統計的な振る舞いを説明する現象論として TST、もっと一般的な呼称として phase space theory と呼ばれる現象論が存在する。この現象論は、例えば A という形から B という形に変わるときの反応速度定数を

$$\text{反応速度定数}_{A \rightarrow B} \sim \frac{\text{相空間上の二つの形を分けている面の面積}}{\text{相空間上の A の形の体積}} \quad (27)$$

として与えるものである。この現象論は相空間にトラスなどの構造がなく、積分曲線が相空間をまんべんなくぬすような系に関しては、速度定数の大体的見積もりを与えることが知られている。このような現象論にみられるように、相空間体積は系の統計的な性質を支配している。

曲率  $\mathcal{R}_{ij}$  を用いて次のように書ける。

$$\begin{aligned} \Omega_{\text{basin}}(E) &= 2(2\pi)^N \sqrt{\frac{\det g}{\det V}} \\ &\times \left( \frac{1}{(N-1)!} (E-V_0)^{N-1} - \frac{1}{6} \frac{1}{N!} \mathcal{R}_{ij} V^{ij} (E-V_0)^N \right. \\ &+ \frac{1}{4!(N+1)!} \left( \frac{6}{5} R_{kjl}^i R_{min}^j - \mathcal{R}_{kl} \mathcal{R}_{mn} + \frac{3}{5} \mathcal{R}_{kl;mn} \right) \\ &\times (V^{kl} V^{mn} + V^{km} V^{ln} + V^{kn} V^{lm}) (E-V_0)^{N+1} + O\left((E-V_0)^{N+2}\right) \end{aligned} \quad (30)$$

具体的に作成したポリマー 2 面角モデルの解析 [10] によるとこの展開が有効である極小点近傍のエネルギー領域においても曲率の効果は 2 割から 3 割近くも  $\Omega_{\text{basin}}(E)$  を改変しようということを見出した。より高いエネルギー領域においてはどのような結果になるかは定かではないが、エネルギーが高くなると運動で行き渡れる空間が広がるので<sup>2</sup>、大きくなると予想される。

## 参考文献

- [1] 高塚 和夫、非平衡系の科学 IV、講談社 (2001).
- [2] K. Takatsuka and A. Inoue, Phys. Rev. Lett. **78**, 1404 (1997); A. Inoue-Ushiyama and K. Takatsuka, Phys. Rev. A **59**, 3256 (1999); **60**, 112 (1999); A. Inoue-Ushiyama and K. Takatsuka, Phys. Rev. E **64**, 056223 (2001); K. Takatsuka, Phys. Rev. E **64**, 016224 (2001); K. Hotta and K. Takatsuka, J. Phys. A **36**, 4785 (2003); S. Takahashi and K. Takatsuka, Phys. Rev. A **69**, 022110 (2004); S. Takahashi and K. Takatsuka, Phys. Rev. A **70**, 052103 (2004);
- [3] K. Takatsuka, Y. Arasaki, Kwanghsi Wang, and Vincent McKoy, Faraday Discuss. **115**, 1 (2000).
- [4] Y. Arasaki, K. Takatsuka, Kwanghsi Wang, and Vincent McKoy, Phys. Rev. Lett. **90**, 248303 (2003).
- [5] C. Seko and K. Takatsuka, J. Chem. Phys. **104**, 8613 (1996).
- [6] K. Takatsuka and C. Seko, J. Chem. Phys. **105**, 10356 (1996).
- [7] K. Takatsuka and C. Seko, J. Chem. Phys. **110**, 3263 (1999).
- [8] K. Takatsuka and T. Yanao, J. Chem. Phys. **113**, 2556 (2000).
- [9] Kazuo Takatsuka, Adv. Chem. Phys. **130**, 25 (2005).
- [10] H. Teramoto and K. Takatsuka, J. Chem. Phys. **122**, 074101 (2005).

<sup>2</sup>例えば地球儀において端に行くほど形のゆがみが大きくなるように

- [11] H. Teramoto and K. Takatsuka, to be published.
- [12] T. Yanao and K. Takatsuka, Phys. Rev. A 68, 032714 (2004).
- [13] T. Yanao and K. Takatsuka, J. Chem. Phys. **120**, 8924 (2004).
- [14] J. E. Marsden and A. Weinstein, Rep. Math. Phys. **5**, 121 (1974).
- [15] T. Iwai, Ann. Inst. Henri Poincare, **47**, 199 (1987).