

内部自由度をもつハミルトン系の遅い緩和の起源

首藤 啓

東京都立大学 大学院理学研究科
shudo@phys.metro-u.ac.jp

斉藤 真司

名古屋大学 大学院理学研究科
shinji@chem.nagoya-u.ac.jp

1. 動機

FPU による格子振動の計算機実験以来、大自由度において系がいかにエルゴード性を獲得するか？大自由度系の緩和・混合特性は何によって支配されているか？という問題はハミルトン力学系の中心課題のひとつであろう。単純な系の計算機実験と並行して、KAMの定理以降もさらに摂動論の精密化が重ねられ、大自由度ハミルトン系の研究に対する理解は着実に深まりつつある。

一方で、大幅な計算機の高速化と新しいシミュレーション手法の開発によって、FPU が最初に計算機実験を行った牧歌的時代では考えられなかったような、現実系の分子動力学 (Molecular Dynamics) が可能になった。いまやタンパク質など生体高分子もその射程に入りつつあるのは驚くばかりである。

分子動力学を行う対象が孤立したエネルギー保存系であれば、当然それはハミルトン力学系の問題である。分子内あるいは分子間のエネルギーの分配・再分配の問題はハミルトン系のエルゴード問題であるし、励起されたエネルギーの緩和の問題は混合性の問題である。しかし、系の個性性探求を目的とする分子動力学と、どちらかという系の詳細に依らない普遍的な側面を発掘しようとする力学系の立場とでは同じものを見ているも自ずとその観点が違ったものになる。モデルを採用する際にも、分子動力学では計算機の性能の許す限り現実の対象に近いモデルを考えたいが、力学系の立場でエルゴード問題を考えるときには、なるべく余計なものを削ぎ落とした単純なモデルで、できれば厳密な結論が出てくれば嬉しい、という姿勢で臨む。

現実の分子を対象にしたモデルが満たさなければならない要件には、*ab initio* で決められたポテンシャル（なければ相応の経験的ポテンシャル）、分子のもつ諸々の内部自由度、場合によっては量子論的な効果など、さまざまなものが考えられる。しかし、いたずらに多くの要素をモデルに詰め込んでも、実際に知りたい現象のタイムスケールがシミュレーションで実現できなければ元も子もない。実際にはその兼ね合いも問題になってくる。しかし確実に言えることは、現実系を意識したモデルではモデル自体が既にヘテロな要素を備えていることである。そしてその結果観察される諸々の現象は、もともとモデルのもつヘテロ性を反映したものとして解釈されることが多い。従って、分子の種類が違えば当然ダイナミクスは異なったものになるし、シミュレーションが実験を再現しなければ、ポテンシャルを再考すべし、といった方向に話が向かう。

他方、力学系的な興味としてハミルトン系を考える場合、むしろ個別の分子ではなくなるべく多くの系を念頭に置き問題を“generic”な視点から捉えようとする。ヘテロな要素は極力排し、「一見」単純に見える力学系からいかに多様なダイナミクスが生まれるか？

その本質は何かという点が追求される。必要に応じて時間の離散化、という暴挙(?)に出ることもいとわない。初期条件や同じ系のパラメータを少し変化させただけで系の振る舞いがガラリと変わるのは、もともと力学系のダイナミクス自身に潜在する多様性のためであって、モデルがもつヘテロなファクターはむしろ二義的なもの、と考える傾向にある。

しかし、骨格だけしか持たない抽象的なモデルを扱っていると、気がつく現実の分子とは何の関係もない(と言って良いくらい遠くかけ離れた)‘架空’の対象を相手にしている、という危険性はついてまわる。それを考えると、そもそも分子が本来もつヘテロ性を全く排除したモデルでどこまで“分子のもつ多様性”の核心に迫ることができるのか?といった疑問も起こってくる。

このように、分子動力学計算とハミルトン力学系はかなり違った視点と興味から研究が進められており、両者の間には思ったより建設的な情報交換が行われていないようにも感じられる。ここでは以上のような漠然とした問題意識を頭の片隅に置きながら、内部自由度の入ったハミルトン系という問題を考えてみたい。将来的にはヘテロなハミルトン系をより広く考えて行きたいが、ここでの研究の発端は以下に述べる具体的な分子の問題であり、内部自由度の存在に着目したきっかけは、その具体的な問題を考えている最中に出てきたいくつかの「腑に落ちない点」である。

2. 液相水分子に見られる $1/f$ 的ゆらぎ

具体的に直面した問題とは液相水分子の緩和現象である。水素結合が3次元的なネットワークをつくる水分子は、液体状態 4°C で密度極大になる、他の物質と比較して異常に大きな比熱をもつ、圧力上昇にともなって粘性が減少する、過冷却状態で熱力学量が発散する、といった特異な性質を示すことが古くから知られている [1]。地球上、もっともありふれた物質であるにもかかわらず、このような特異な振る舞いを示すことが多くのひとの好奇心を駆り立ててやまない理由であろうが、一方、動的な意味でも興味深い挙動を示すことが分子動力学計算を通してわかってきた [2] [3]。

ここで特に注目したい動的な意味での特異性は、常温・液相にある水分子に見つかった遅い緩和過程である [4]。それ以外にも、おそらくここで見ていくことと密接に関連あるだろう、興味ある動的特性もあるがここでは話を限定したい。まずその様子を図1で見てみよう。考えている水のモデルは、水素と酸素を質点と考えた古典剛体回転子であり、相互作用には、実際の水の静的な動径分布関数や種々のダイナミクスを良く再現する経験的(現象論的)ポテンシャルが用いられている。図は、全系のハミルトニアンのパワースペクトルに見たものである。比較の対象としてここでは図2にアルゴンの場合を示す。両者を比較すると、ほとんどの振動数領域でスペクトルが平らなアルゴンとは対照的に、水のパワースペクトルにはベキ的な成分が見られ何らかの意味で緩和の異常が起こっていることがわかる。¹では、同じ液相にあ

¹このグラフを見てベキ的な成分が見えているとは言えないのではないか、と言う人も中にはいるかもしれない。少なくとも少数自由度系を問題にしているときこのグラフからベキ的緩和を結論するのは少々強引かもしれない。しかし、少数自由度系の理想的状況と違って現実系の分子動力学計算では計算量も膨大なものになることから、長大時間の振る舞いを疑義なく判定することはなかなか困難な作業である。

る分子になぜこのような緩和特性の差が現れるのであろうか？

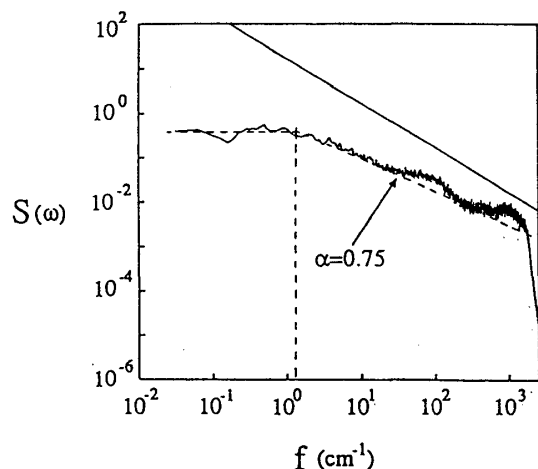


図1 64個の水分子(300K)の全ポテンシャルエネルギーのパワースペクトル。5.4 nsのデータを6分割して平均したもの(文献[4]より転載)。

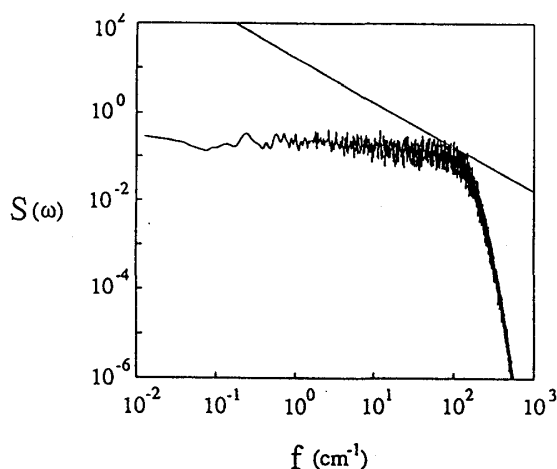


図2 108個のアルゴン分子(95K)の全ポテンシャルエネルギーのパワースペクトル。6.0 nsのデータを2分割して平均したもの(文献[4]より転載)。

3. 近可積分ハミルトン系の遅い緩和

水、アルゴンともにエネルギー一定の分子動力学、すなわち、ハミルトン力学系である。考えている系は位相空間を視覚化することなど到底不可能な大自由度系である。いま知りたいのはまさにその位相空間の構造であるが、視覚化可能な少数自由度系から大自由度系の位相空間を直ちに類推するのは危険である。大自由度系固有の現象や構造(アーノルド拡散、中間次元のトーラス、さまざまな指数をもつ周期点など)がダイナミクスに大きな影響を及ぼす可能性を考えておかなければならない。ここでは、そのようなことも念頭におきつつ、しかし(筆者らが)確実にわかっている部分から話しを進めたい。

すべての軌道が強い不安定性をもち、理想的なカオスに近い状態では、自由度にかかわらず緩和特性は指数的、つまりデバイ型になるはずである。位相空間全体が完全にカオス的になっているかどうかを目で確認することはできないが、格子振動などの数値計算で指数的緩和を検証することは比較的容易である。逆に、緩和が素直に指数的にならないことは、位相空間のなかにカオス軌道以外の異物が混じっていることを意味する。何らかの意味での“動的障壁”と言ってしまえばそれまでだが、問題はその種類と質である。

最も標準的な(?) 遅い緩和の起源を説明するシナリオは近可積分系の「淀み運動」であろう[5]。いまハミルトニアンを完全可積分な系からの摂動と考え全系のハミルトニアンを

$$H(\vec{I}, \vec{\varphi}) = H_0(\vec{I}) + \epsilon H_1(\vec{I}, \vec{\varphi}) \quad (1)$$

と書くことにする。全系の自由度を N とすると、 $\vec{I} = (I_1, I_2, \dots, I_N)$, $\vec{\varphi} = (\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_N)$ は N 自由度の作用・角変数である。 $\epsilon = 0$ の完全可積分極限ではカオスは現れず位相空間は N 次元のトーラスで埋めつくされる。一方、摂動がはいって全系が非可積分になるとカオスが発生するが、摂動の強さが十分小さい $\epsilon \ll 1$ である限りは KAM の定理によって完全可積分系がもっていたトーラスが破壊されずに残り続けることが保証される。トーラスが崩れた領域にはカオスが発生するが、 $\epsilon \ll 1$ でトーラスがまだ十分たくさん残っている

状況では、カオスといえどもトーラス運動の影響を強く受ける。このあたりの事情は、ネコロショフが行った摂動論による評価が手がかりになる。ネコロショフは、 $\epsilon \ll 1$ であるとき、作用 $\tilde{I}(t)$ が初期時刻 $t = 0$ から

$$|I_k(t) - I_k(0)| < A\epsilon^\alpha, \quad (k = 1, 2, \dots, N) \quad (2)$$

の範囲に収まっているタイムスケールが

$$|t| < B \exp\left[\frac{\epsilon^*}{\epsilon}\right]^\beta \quad (3)$$

にあることを証明した [6]。² ここで、定数 A, B は非摂動のハミルトニアン H_0 のみに依存する定数で、 α, β は系の自由度 N に依存する指数である。

この評価によって、摂動が十分小さい近可積分極限では、作用の変動が指数関数的に長い時間その初期状態の近傍に凍結されることがわかる。格子振動の問題で言えば、作用 $\tilde{I}$ は系の基準振動に他ならないが、ネコロショフの定理は、たとえ非線形な摂動が入ったとしても、その基準振動が指数関数的に長い時間保存されるような摂動の領域が存在することを主張していることになる。ネコロショフの評価は、アーノルド拡散と呼ばれる高自由度系特有の拡散現象が極めてゆっくりとした拡散であることの根拠でもある [7]。

このような、摂動の微弱な近可積分領域においては、KAM トーラスがおそらく位相空間にまだ残存し、カオス系の軌道と言えどもその異物の影響を受け強い軌道の混合はなかなか起きない（「淀み運動」）。その結果、緩和は通常の数値関数的なものではなく、ベキ、さもなければ、引き延ばされた指数型など異常を示す。これが近可積分系で遅い緩和が発生するおおよそのシナリオであろう。ネコロショフの評価と実際の力学量に観測される long time tail との関係は [14] で議論されている。

ここで、系の個性、特に系の自由度を反映するものは、評価の中に出てくる指数 α, β である。つまり、ネコロショフの評価によって律速されている領域の大きさが系の自由度にどう依存するか？という問題は α, β をどのように取ることができるか？という問題に相当する。仮りに α, β を大きくとることができれば、断熱不変性（作用の凍結）の評価はより厳しくなり、それだけ解に対する長い時間の安定性が得られることになる。実際、ネコロショフ以降、これら α, β の精度を上げる努力、とくに自由度 N に対する依存性をどれだけ緩められるか（自由度が大きくなっても断熱不変性がどれだけ保たれてるか？）という方向の地道な研究が続けられた結果、現在では $1/N$ のオーダーまで下がってきている [8]。しかしこの指数の自由度依存性の評価はほぼ限界、つまり最適である、というのが大方の見方であり、もしそれが正しいとするならば自由度が増大するにつれ作用の凍結は破れることになる。

これら摂動論の評価と並行して、数値計算を実行することで以上の指数的に長いタイムスケールや、その結果生じることが期待される「淀み運動」が実際にはどの程度の摂動の強さまで見られるのか？といったことも調べられている。モデルとしては、いくつかのタイプの格子振動の問題など単純な系が多いようだが、結果的に、摂動の強さが非常に弱いとき確かにネコロショフ型の非常にゆっくりとした緩和が数値実験でも観測される。が、そ

² 凸性条件を一般化した steepness 条件など細かい仮定があるようだがここでは省略。

の範囲はかなり狭い領域に限られ、ある摂動の閾値³を越えると通常の指数的な拡散が回復される [12]。また、指数的な拡散が回復される閾値は自由度が大きくなるほど小さくなることなども見い出されている [13]。FPU の問題などでは、ネコロシヨフの指数 β の自由度 N 依存性が、実際にその最適評価と目される $\beta \sim 1/N$ になることも報告されている [11]。

一方、作用の凍結がどの程度起こるか？ということは位相空間の中に占める KAM トーラスの体積とも深く関係しているはずである。この点についても、KAM の証明以降、その体積の自由度 N 依存性に対する評価改善の努力が続けられ、摂動論、数値計算ともに多くの場合、自由度の増大と共にその体積は急速に縮小していくことを予想している [9]。

このように、大自由度系における KAM トーラスは摂動のもとでどの程度破壊されるか？その自由度依存性はどうなっているのか？近可積分の状況でネコロシヨフ的なゆっくりとした拡散が自由度の増大とともにどのように変わっていくか？といった問題は、摂動論と数値計算の 2 人 3 脚によって、現在ここで述べてきたような大よそのコンセンサスができてつつあるように思われる [8]。⁴

4. 近可積分シナリオと水分子の遅い緩和

水の緩和の問題に戻ってみよう。図 1 に示した計算は周期境界条件を課した 64 個の水分子に対して行われたもので、温度（いまの場合運動エネルギーの平均値）は 300 K である。力学量の緩和過程にべき的な遅い緩和が存在することから、少なくとも位相空間が強いカオス領域で埋め尽くされているわけでないことは確かである。

さて、ハミルトン系に遅い緩和が見られることの根拠として、3. で述べた＜近可積分系でのトーラスの残存とそのまわりでの「淀み運動」＞しか頭に浮かばなかった筆者のひとは、このデータを目にしたとき以下の点がどうしても「腑に落ちなかった」。

1. 考えている液相水分子の集団が近可積分系の状況にあるならば、それは逆に系のパラメータ空間の“どこか近くに”可積分系がなければならないことになる。いまの場合、摂動のパラメータ ϵ に対応するものは系の全エネルギーと考えるのが自然なので、“最も近い”完全可積分系はエネルギーゼロ、つまり氷（結晶 or アモルファス）の状態である。完全にエネルギーゼロの状態は系に運動がなく意味がないが、少しエネルギーを与えると、摂動 $\epsilon \neq 0$ の状態、すなわち近可積分の状態になるはずである。氷の平衡状態のごく近傍では、ポテンシャルの非線形性は非常に弱くほぼ基準振動に近い運動が実現されるだろう。この状況では確実に、上でのべたネコロシヨフ的な非常に長いタイムスケールの拡散が現れるはずである。しかし、エネルギーをさらに上げていくと系の非線形性が効きはじめ、次第に近可積分とは言えないエ

³Strong Stochasticity Threshold (SST) などと呼ばれることもあるようである。その遷移が $N \rightarrow \infty$ の極限で definite に定まるものなのか、さもなければ単なるクロスオーバーなのか、といった議論もあるようだが、ここでは 2 つの領域が確かに存在するという事実が重要なのでそのあたりは立ち入らない。

⁴といっても次のようなハミルトニアン、

$$H = \frac{1}{2} \dot{I}^2 + \epsilon \sum_{i=1}^N \cos(\phi_{i+1} - \phi_i)$$

に対して、ネコロシヨフの評価に出てくる指数が自由度に依存しないことも知られている [10]。

エネルギー領域に入ってくる。実際、格子振動の問題などでは、エネルギーの増大に伴い、遅い緩和を示す近可積分領域からある閾値 (SST) を越えて指数関数的な緩和に遷移することが見られることは既に触れた。ポテンシャルの特殊性により、仮りに固相においてかなり高いエネルギー領域まで「非線形な可積分状態」が続いたとしても、氷の状態を崩し始める、つまり分子どうしの入れ替わりが始まるころには十分非可積分性は強くなっている、と考えるのが自然である。さらにエネルギーを上げると融解が始まり分子はほとんど自由にお互いの配置を入れ換え合う。氷から水への融解は1次の相転移であり、相転移点近傍では微妙なことが起きている可能性も否定できないが、図1でダイナミクスを観測したのは、それよりもさらに温度の高い完全に融けた液相である。このように、エネルギーが十分高く、非線形性が十分強い状況にもかかわらず近可積分系のシナリオでベキ的な緩和を理解して良いのであろうか？

確かに、エネルギーの換算だけを考える限りは、氷状態が作っていた水素結合のうち80パーセントの水素結合が液相でも残っている勘定になる。しかしそれは氷がもっていた全結合のエネルギーから融解による潜熱のエネルギーを差し引いてそれを全分子数で割ることから出てくる平均の数値であって、実際には tetrahedral な形状を保ったままそのまわりで振動しているわけではなく（それでは水は流れない！）、頻繁に分子どうしは配置を入れ替え結合の相手も次々に代わる。アニメーションを見れば氷状態との違いは一目瞭然である。

氷から水に遷移することによって配置空間での運動形態は一変し、いわば相さえも越えて（固相→液相）非線形性が強くなったあとの状態がいま見ている液相の水である。にも関わらず依然として固相近傍で成立していた近可積分シナリオが適用可能であるとは到底思えない。我々の期待を裏切らないのは、どちらかということ図2に示したアルゴンである。非線形性の十分強い領域で指数関数的な緩和が見られる方がむしろ自然である。

- 図1のシミュレーションが行われた系は64個の水分子から成るものであり、システムサイズに関しては何らかの漸近評価と比較対照が許されるほど十分大きなものとは言い難い。しかし、ここで我々が知りたいのはあくまでもバルクの水、 $\sim 10^{23}$ オーダーの水分子の集団であることを思い出すと問題なのは有限系ではなく自由度の大きい極限である。仮りに、さらに自由度を上げた結果、パワースペクトルのベキ的な成分が次第に消えていくとすれば、バルクの水には実は遅い緩和は見られないということであり、そうなれば図1の結果はもとより議論に値しないことになる。⁵しかし当然のことながら、ここでの結果は $\sim 10^{23}$ オーダーまでシステムサイズを増やしても依然として残る真にバルクの性質だと主張したいわけであるから少なくとも理論上は大自由度の極限を想定しておく必要がある。しかるに、3.で強調した通り、多くの系で近可積分領域は自由度の増大に伴い縮小していくことが予想されている。そう考えると、大自由度極限でトラスが消えていくことが予想される近可積分シナリオに乗ってバルクの水の遅い緩和を理解しても果たしてよいのだろうかという疑問が起こってくる。 N 次元トラスが存在しないことが遅い緩和の十分条件であ

⁵シミュレーションの中にしかあり得ない架空の水の話になるから。

るとは言えないが、⁶ トーラス以外の不変構造が遅い緩和の原因であるとすれば、なぜアルゴンではそれが見られずに水にだけ見られるのか、という疑問に対して答える必要が出てこよう。ハミルトン系の摂動論の議論とはまったく違う話したが、「幾何学的な意味の大数の法則」という考え方もある [15]。

3. 図 1 には系の全ポテンシャルエネルギーの時間変化に対するパワースペクトルを示したが、実はあらゆる観測量に対してべき的な振る舞いが見られるわけではない。古くから水の誘電緩和はデバイ型であることが知られているが、確かに観測量によっては指数関数的に相関が減衰することもシュミレーションで確認することができる。また、同じポテンシャルエネルギーの揺らぎといっても、全ポテンシャルエネルギーではなく、個々の分子のポテンシャルエネルギーを調べると今度はデバイ型になる。逆に実験との対応が付けやすいラマン散乱強度などには、 $1/f$ 的な様子が見られている。このように観測量によって緩和特性が違って見えるのはいったいどう解釈したらよいのだろうか？

この点について、近可積分系の状況をもう一度考えてみる。(2) 式で見るように、ネコロシヨフの評価で対象になっている(準)凍結は何か特定の作用ではなく N 個の作用すべてである。これは、もともと N 個の保存量がセットで存在する完全可積分系からの摂動を考えていることの帰結で、摂動による非線形性はある特定の自由度だけに偏って効くことはない。この結果、近可積分系のネコロシヨフ領域に入っている系⁷ では、 $2N$ 次元の位相空間のすべての方向に運動が(準)束縛される。少なくとも原理的には“いなる量をモニターしようとも”その束縛の影響が現れるはずである。

ところが、後ほど図で示すように、明らかに個別の分子は非常に早い緩和によって周囲と頻繁にエネルギーのやりとりを行っているように見える。“水の緩和はデバイ型である”、という従来の常識と併せて考えても、すべての自由度にわたって凍結が起きているとは考えにくい。

このように近可積分との対比だけで議論を進めてくると、すべての作用に(準)凍結を要請することがそもそも制限が強すぎるのであって、近可積分系を経由せずに、もっと一般的に何か特定の自由度だけが保存される、あるいは、作用以外の別の保存量が存在する、など可能性はいくらでもあるのではないかと考えるのが頭をもたげてくるかもしれない。そういうことは実際にあるかもしれないし、我々が知りたいのはまさにそのような場合である。しかし、位相空間のなかに N 次元の KAM トーラス以外の動的な障壁が存在している、と言っただけではやはり何も言っていないに等しく、もし何らかの(準)凍結する自由度が可積分系の作用以外に存在するとしたら、どのような機構でそれが現れるのか？近可積分系に代わるシナリオはなにか？という疑問に対して具体的に答えを呈示しなければ意味がない。⁸

⁶さまざまな指数をもった周期軌道が位相空間の中に階層的に分布していることを仮定し遅い緩和が発生する可能性も指摘されている [16]。 N 次元トーラスがないことは必ずしも一様な強いカオスを意味しないところが高次元系特有の性質である。

⁷ここでは“厳密に”、という意味ではなく、微弱摂動領域での影響が残り、強い混合が達成されないグレーな領域まで含めてネコロシヨフ領域と呼ぶことにしたい。

⁸いま具体的に遅い緩和の起源を知りたいのは、水なら水、という分子の形状も相互作用もエネルギー領

5. 内部自由度をもつハミルトン系と部分系間のエネルギー緩和

これまでハミルトン系のエルゴード問題で扱われたモデルは多くの場合、ヘテロな要素を持たない比較的単純なものであった。以下、ヘテロなハミルトン系についてその緩和特性の可能性を探りたいが、ここでこだわりたいことは次の点である。既に強調したように、近可積分系での KAM やネコロシヨフの評価は単に“遅い拡散過程が存在する”という事実以上に、その速度や拡散が起こる曲面の次元など、より詳しい情報を提供する。しかしさらに重要なのは、そのような確実に依って立つ概念があるお陰でそれを起点として何かと考えを巡らせることができることである。実際、数値計算で見つかった我々が KAM トーラスと呼んでいるものは、本当に KAM の定理が保証している“KAM トーラス”ではないことの方が多いと思われるが、何の保証もなく数値計算の傍証を並べたてるとでは全然意味合いが違う。

我々が注目したいのも、ヘテロなハミルトン系でも近可積分系に匹敵する力学系の理論があるだろうか？という点である。もちろん仮りにそのようなモデルなり事実なりが証明付きで与えられたとしても、実際にはいま興味のある対象がその状況にピッタリ当てはまることなどまず考えられないし、それがあったからと言って、対象となっている具体系に何か積極的なことが言えるわけでもない。しかし、概念として確固たるものが後ろに控えていることはこの種の解析では大切なことであると我々は考える。

内部自由度のない系で分子のヘテロ性（個別性）を表現するものは相互作用の種類である。レナード・ジョーンズ型のものであれば相互作用の及ぶ範囲は比較的短かく、クーロンの相互作用はそれに比べれば長距離である。格子振動の問題では隣り合う粒子同士だけに相互作用が働いているので短距離な相互作用だけを考慮することになるが、水分子のモデルでは、水素と酸素の間に働くクーロン力があるから最近接の分子どうしの相互作用だけを考えれば良いわけではない。

しかし、ここでも大事な点は、相互作用の range の違いによって系が全く異なるクラスの、例えば各粒子が他のすべての粒子と all-to-all で相互作用しているような、相空間の構造やその動的な振る舞いが著しく異なるような＜別のクラスの力学系＞になってしまうかどうか？である。もしそうならいけば、確かに KAM 理論からは予想のできないクラスター運動など新たな運動形態が発生することも起こり得る [17]。しかし、例えばクーロン力程度の長距離力が系全体をコヒーレントに引き込むほど広い相互作用領域をもっているとってよいであろうか？クーロン力の場合、実際にはその力が有効に及ぶ範囲はせいぜい 2 から 3 分子の範囲であり、系全体から見ればさほど長距離の相互作用ということにはならない。相互作用の種類がその物性に多大な影響を及ぼすことはもちろんだが、力学系のユニバーサリティクラス（という表現が適切かどうかはわからないが）が違うかどうか

域もすべて固定された対象である。しかし、固定されたパラメータ値だけを見て力学系としてどういう状況にあるのか、ということ判断するのはなかなか難しい。一方、通常の力学系のアプローチではモデルはどこまでもメタファーである。現象を説明するひとつの可能性を呈示することはできるが、いま知りたい specific な対象とのギャップはなかなか埋まらない。そこで、ここでは分子動力学で用いられている現実系をパラメータ空間の一点として含む仮想系を考え、そのパラメータ空間をサーチすることで知りたい現実系の相対的な位置づけをはかり、それによって現実系の振る舞いに解釈を下す。例えば、系のもつ何らかのパラメータ（形、相互作用、エネルギー等々）を動かし、もし、注目している緩和特性（いまの場合 $1/f$ 的緩和）がより強調されていく何らかの極限が存在したとすれば、その系はその極限の示す特異的性質の影響下にあると考えても良からう。ただしその場合、極限状態と現実系の緩和特性は同じ観測量に対してのみ得られている必要がある。そしてもしそのような極限が同定できれば、その極限がもっている保存量（or 断熱不変量）が位相空間の部分空間をつくり、その存在によって緩和に異常が発生してる、と理解することができるだろう。

か、という点に興味の中心がある場合には定量的な差異はあまり問題ではない。

実際、図3に示すように、水の動径分布関数を再現するような仮想的なポテンシャルをつくり、これまた仮想的な球状の分子がそのような相互作用をしているとみなしてシミュレーションを行うと、本物の水が示していた遅い緩和の構造は全く消えてしまい、むしろ図2のアルゴンの場合に近いものになる。

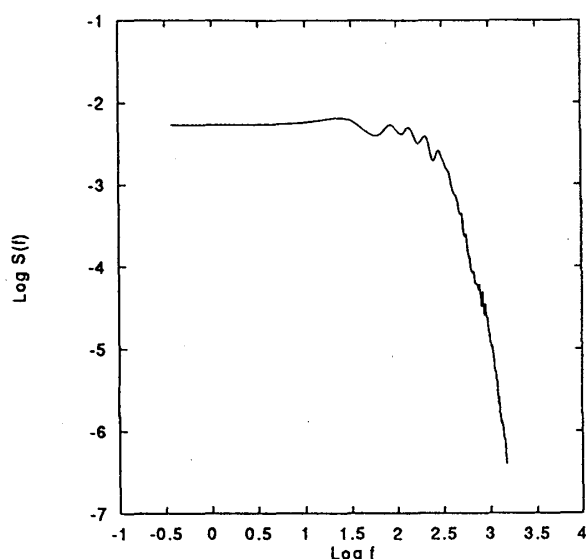


図3 実際の水の静的な動径分布関数や種々のダイナミクスを再現する経験的ポテンシャルをもった球状分子の全ポテンシャルエネルギーに対するパワースペクトル。

このように、相互作用の種類を実際の分子がもっている<常識的な>範囲で動かす限りでは、それらはみな「広い意味」では短距離の相互作用であり、摂動の強さ（エネルギーの大きさ）が大きくなると共に急速に指数関数的な緩和を示し始める、というのが実際のところではないのだろうか？現実の分子の場合、相互作用の違いが力学系のユニバーサリティクラスを越えるほどの違いをもたらさないとすると、そのような系は4.で述べたように、やはり自由度の増大と共に安定領域が減少することになりそうである。

そうすると分子のヘテロ性の重要な要素として残るのは内部自由度である。水のモデルでは水素2個と酸素1個とから成る剛体回転子である。ここで内部自由度と呼んでいるものは回転の自由度であるが、以後の話しのポイントはヘテロな自由度を複数個もっている、という点であって、その組み合わせは並進と分子内振動であっても良いし、それ以外の自由度が組合わさってもよい。モデルのなかにヘテロな運動の「種」が最初から仕込まれていることが重要な点である。⁹

さて内部自由度をもつ系に対してKAM・ネコロショフの定理に匹敵するようなモデル、事実はあるだろうか？、この点に関してBenettinらによって得られた以下の結果は我々にとって大きな手がかりになる。

彼らは現在でも継続中のモデルを含めいくつかのケースを考察してるが[18]、ここでの議論に最も関連のあるものとして以下のようなハミルトニアンを考えよう[19]：

$$H(p, x, \pi, \xi) = h_{\omega}(\pi, \xi) + \hat{h}(p, x) + f(p, x, \pi, \xi). \quad (4)$$

⁹理想化された状況で、トーラスの安定性の問題やエルゴード性の実現をストイックに(?) 追求するハミルトン系の主流から見ると、最初からモデルに余計な要素を詰め込んでしまうヘテロ系はその基本精神にやや反しているのかさほど研究が進んでいない。

ここで $h_\omega(\pi, \xi)$ はそれぞれ振動数 $\omega = (\omega_1, \omega_2, \dots, \omega_\nu)$ をもつ自由度 ν の調和振動子で、

$$h_\omega(\pi, \xi) = \frac{1}{2} \sum_{l=1}^{\nu} (\pi_l^2 + \omega_l^2 \xi_l^2), \quad (5)$$

$\hat{h}(p, x)$ は自由度 n の (ある緩い条件のもとでの) 任意の力学系で、 $f(p, x, \pi, \xi)$ は $h_\omega(\pi, \xi)$ と $\hat{h}(p, x)$ の結合項である。 $f(p, x, \pi, \xi)$ は $\xi = 0$ のとき $f = 0$ となるようにしておく。分子の問題だと思えば、 $h_\omega(\pi, \xi)$ を分子の内部振動の自由度、 $\hat{h}(p, x)$ を並進の自由度、 $f(p, x, \pi, \xi)$ をその相互作用にもつ、振動の内部自由度をもった1次元上の分子系である。 $h_\omega(\pi, \xi)$ が調和振動子の形であることが一般性を失わせているように見えるが、非調和項はすべて $f(p, x, \pi, \xi)$ のなかに吸収することができるので問題はない。

ここで大事なことは、このハミルトニアン (4) が可積分系からの摂動の形では書けていない、ということである。 $\hat{h}(p, x)$ は任意の力学系を許すため、少なくともこの部分だけでも強いカオスを示すような系をもってくれば、明らかに全系が完全可積分の近くにあることはあり得ない。

2つの部分系 $h_\omega(\pi, \xi)$ 、 $\hat{h}(p, x)$ が $f(p, x, \pi, \xi)$ で相互作用した以上の系に対して、Benettin らは各部分系のエネルギー $h_\omega(\pi, \xi)$ 、 $\hat{h}(p, x)$ がある初期時刻 $t = 0$ から

$$|h_\omega(\pi'(t), \xi'(t)) - h_\omega(\pi'(0), \xi'(0))| < A\lambda^{-2} \quad (6)$$

$$|\hat{h}(p'(t), x'(t)) - \hat{h}(p'(0), x'(0))| < A\lambda^{-1} \quad (7)$$

の範囲に収まっているタイムスケールが

$$|t| < B \exp\left(\frac{\lambda}{\lambda^*}\right)^\alpha \quad (8)$$

で評価されることを示した。ここで、 A, B はある定数で、 λ は以下で与えられる無次元のパラメータである。

$$\lambda \equiv \frac{\omega}{\Omega} \quad (9)$$

ここで、 $\Omega = (\Omega_1, \Omega_2, \dots, \Omega_\nu)$ は部分系 $\hat{h}$ の典型的なタイムスケールの逆数くらいのオーダーで固定しておく。(6), (7) の prime(') のついた力学変数はもともとの力学変数 $(\pi, \xi), (p, x)$ から適当な正準変換によって得られた新しい正準変数である。

証明の方針と摂動論が登場するカラクリは以下である。まず、各力学量に対する以下のスケール変換：

$$\xi_l = (\lambda \Omega_l)^{-1/2} \tilde{\xi}_l, \quad \pi_l = (\lambda \Omega_l)^{1/2} \tilde{\pi}_l, \quad (1 \leq l \leq \nu), \quad (10)$$

によって全ハミルトニアンは

$$H(p, x, \tilde{\pi}, \tilde{\xi}, \lambda) = \lambda h_\Omega(\tilde{\pi}, \tilde{\xi}) + \hat{h}(p, x) + \frac{1}{\lambda} f_\lambda(p, x, \tilde{\pi}, \tilde{\xi}) \quad (11)$$

ただし、

$$\lambda h_\Omega(\tilde{\pi}, \tilde{\xi}) = \frac{1}{2} \sum_{l=1}^{\nu} \Omega_l (\tilde{\pi}_l^2 + \tilde{\xi}_l^2) \quad (12)$$

という形になる。ここで相互作用項 f_λ の前にある因子 λ^{-1} が出てくる理由は、まず $\xi = 0$ のとき $f = 0$ となっている仮定（上述）から $f = \xi \tilde{f}$ と書け、スケール変換 (10) から因子 $\lambda^{-1/2}$ が出る。さらに、スケール変換された変数 $\tilde{\pi}, \tilde{\xi}$ を $\lambda^{-1/2}$ の近傍だけで考えることにするのでそこからまた因子が $\lambda^{-1/2}$ 出てきて全体で λ^{-1} が出てくる。ここで変数 (p, x) の方は以後完全にパラメータとして扱い、ハミルトニアンを力学量 (π, ξ) に対する λ^{-1} のオーダーの摂動が入った系とみなす。そして以降は、通常の摂動論の処方箋に従って (11) を標準形 (normal form) に直す準恒等的な正準変換 $(p, x, \tilde{\pi}, \tilde{\xi}) \rightarrow (p', x', \pi', \xi')$ を繰り返すことによって、

$$H'(p', x', \pi', \xi') = \lambda h_\Omega(\pi', \xi') + \hat{h}(p', x') + Z(p', x', \pi', \xi', \lambda) + R(p', x', \pi', \xi', \lambda) \quad (13)$$

という形にもっていく。ただし、 $Z(p', x', \pi', \xi', \lambda)$ は正準変換によって標準形に変換された部分で、 $R(p', x', \pi', \xi', \lambda)$ は標準形になっていない剰余項 (Noise) である。

ハミルトニアンが (11) の形に変換された後に実行される摂動論は基本的には近可積分系でネコロシヨフの証明で使われるアイデアと同じものあり（と簡単に言っても具体的にそれを実行するのは非常にたいへんだが…）、結果的に剰余項 $R(p', x', \pi', \xi', \lambda)$ を評価する作業に問題は帰着する。このように近可積分系と同様の手順を踏むことで、最終的に得られた評価は近可積分系でのネコロシヨフの評価、すなわち (2), (3) に準ずるものが出てくることになる。

(6)-(8) を見ると、この場合にも λ^{-1} というスケーリングのパラメータに（近可積分系の場合の ϵ に対応）によって、指数関数的に長い時間にわたって各部分系のエネルギーは（準）凍結されることがわかる。しかし、近可積分系の場合との著しい違いは、凍結される量が N 個の各作用 I_k ($k = 1, 2, \dots, N$) ではなく、部分系のエネルギーであることで、 $\lambda = \infty$ の極限ではたったこの 2 つの断熱不変量しか存在しない。近可積分系に対する KAM の定理に相当するものがこの場合にも作れるのかどうかは定かではないが、十分大きい λ のとき（準）凍結された軌道が乗っている位相空間上の曲面の次元は、全自由度 N に比べれば圧倒的に小さい。この点はすべての作用の凍結を要請する近可積分とは対照的である。拘束されている曲面の次元が低いので今度はその曲面内では自由にカオスが発生しても構わない。位相空間の軌道の運動方向が凍結曲面に沿った方向であれば（そのような方向の数は N が大きくなればなるほど増える）、 $\hat{h}(p, x)$ と $f(p, x, \pi, \xi)$ の取り方次第で強い mixing が発生するからである。

上の結果はその直感的な解釈を与えるだけなら比較的易しい。 λ は部分系 $h_\omega(\pi, \xi)$ と $\hat{h}(p, x)$ のもつ典型的なタイムスケールの比であったから、2 つの部分系のもつ運動のタイムスケールが十分違えば、それだけエネルギー交換は起こり難くなるはずである。そしてその極限で完全に結合が無いかのように振る舞うだろう。いわゆる断熱不変極限である [20]。その意味でこの結果自体は納得できるものであり、起こるであろうことの定性的な予想だけならばわざわざこの種の込み入った摂動論を持ち出すまでもない。分子のモデルを現実の中から切り出すとき、タイムスケールの全く違う早い自由度を他の relevant な自由度と切り離すのは、まさに断熱不変性にに基づいている。

しかしいまの場合、近可積分系と同じ構造をもつ摂動論を介して (6)-(8) という同種の評価が得られたために、数理的な構造に関する両者の共通性が明らかになり、そのお陰で、例えばネコロシヨフタイプの評価と遅い緩和との間を結ぶ理論（例えば [14]）を内部自由

度が入った場合でもそのまま適用する可能性が拓かれるなど、理論的な見通しが極めて立てやすくなる。

しかし、それにもまして重要なのは、3. と 4. で執拗に問題にしてきた＜凍結現象の自由度依存性＞がこの評価の中ではっきり与えられることである。ここではその情報は指数 α の中に反映されるが、Benettin らは上記定理の証明のなかで、もし内部振動の周波数がすべて等しい、つまり、

$$\Omega_1 = \Omega_2 = \cdots = \Omega_\nu \quad (14)$$

であれば、指数 α は系の自由度に依存しないことを証明している [19]。(14) の条件はすなわち“系が等しい分子から成っている”ということに他ならず、同じ分子が (4),(5) のような内部自由度をもってエネルギー交換していれば部分系間のエネルギー凍結は自由度に依らない、ということになる。この結果はいま考えている問題の大きな励みになる。近可積分系では得られそうもなかった大自由度系での遅い拡散が内部自由度の入った系の緩和には実現される可能性が出てくるからである。

因みに、周波数がすべて等しいとき、指数 α が自由度に依存しないことを導くには以下のような仕掛けがある。一般に正準変換を繰り返すことによって標準形になった部分 $Z(p', x', \pi', \xi', \lambda)$ は新しい変数 $\pi_l = (\pi_l + i\tilde{\xi})/\sqrt{2}$, $\tilde{\xi}_l = (\pi_l - i\tilde{\xi})/\sqrt{2}$, ($1 \leq l \leq \nu$) を用いて

$$Z = \{ \pi^j \tilde{\xi}^k \text{ の多項式 } | j - k \in \mathcal{M} \equiv \{ \vec{m} \in \mathbf{Z}^\nu | (\vec{m} \cdot \vec{\Omega}) = 0 \} \} \quad (15)$$

という形をしている。すぐわかるように系 h_Ω とのポアソン括弧は $\{h_\Omega, Z\} = 0$ となり、 h_Ω は剰余項 R の誤差の範囲内で保存量となる。このとき KAM の意味での摂動論と同様に、剰余項の評価に、 $\vec{m} \cdot \vec{\Omega}$ (ただし $\vec{m} \in \mathbf{Z}^\nu \setminus \mathcal{M}$) の形をしたいわゆる＜小さな分母の困難＞が発生する。ここでもし、適当に定数 γ, τ を選び、

$$|\vec{m} \cdot \vec{\Omega}| \geq \gamma |\vec{m}|^{-\tau} \text{ for } \vec{m} \in \mathbf{Z}^\nu \setminus \mathcal{M}, \quad (16)$$

とすることができればその発散を救うことができる、というのがこの手の摂動論の筋書きである。ところがもし (14) のようにすべての振動数が等しいときには、 $\gamma = \Omega_1, \tau = 0$ と取ることによって (16) は自動的に満足され、この場合小さな分母の困難は全く発生しなくなる。この事実がいま問題になっている指数 α の自由度依存性を消し去るカラクリになっている。詳しくは原論文 [19] を参照されたい。¹⁰

細かい点はさておき、断熱不変の理想極限をもち、部分系間の (準) 凍結状態が系の自由度に関係なく厳密に成立する場合が内部自由度をもつ系に確かに存在することがわかった。Benettin らは、さらにこのアイデアを、我々がいま問題と考えている剛体の問題にも拡張を試みている [21]。彼らはもともとこの種の問題を、古くに知られている、固体の比熱の異常に対する古典力学を用いた解釈＜ Boltzmann-Jeans の予想＞を現代的な摂動論を介して解釈するものとして位置付けている [8]。問題のエッセンスとしては、内部自由度をもった気体に等分配が実現しないことを、各内部自由度の運動のタイムスケールが全く異なる

¹⁰ さらに、一般に異なる粒子から成っている系で (14) が成り立たない場合の指数 α の自由度依存性については $\alpha \sim 1/\nu$ という結果が得られているが、この ν 依存性は問題の本質というより非常に稀にしか起こらないイベントを証明の仮定の中から排除できない、というどちらかというと技術的な理由から来ているもので、近可積分系とはやや事情が異なるようである [22]。

ことに起因する“エネルギーの(準)凍結現象”によって再解釈しようとするものである。対象が Gas であるという点を除けばいま考えている状況とまったく同じである。

6. 水分子動力学における遅い緩和の起源

水の緩和の問題に再び戻ろう。液相にある水分子を近可積分系とみなすことができない理由を 4. で詳しく述べた。では内部自由度取り入れた 5. の観点では、そこで出てきた問題点はどうなるだろうか？

最初の問題点は、液相水分子はあまりに非線形性が強くエネルギー領域が高いのではないか、という点であった。これに対して、内部自由度をもつ系で緩和の性質をコントロールするものは、2つの部分系間の結合の強さ、具体的に 5. で紹介した系では2つの部分系のタイムスケールの比を表す無次元量 λ である。従って、問題は注目している部分系間の特徴的なタイムスケールの差であって系全体の非線形性・非可積分性の強さではない。逆に言えば、系全体としては強い非線形性をもったエネルギー領域にあってもそれ自体は気にすることはない。このことから内部自由度をもった系では、最初の疑問は、“いま見ている液相水分子の内部自由度(並進と回転)の各タイムスケールが、部分系間のエネルギーのやりとりを起し難くなる程度に離れているか？”という問いに置き換わる。

2つの部分系のタイムスケールをみるひとつの方法は、基準振動解析 (Normal Mode Analysis) である。ダイナミクスの基準振動を見る見方としては、実時間のダイナミクスに沿って各瞬間各瞬間での基準振動を計算することによって得られる Instantaneous Normal Mode (INM) と、¹¹ 軌道上の各瞬間でクエンチして得られるポテンシャル面の基準振動を計算する Quenched Normal Mode (QNM) が考えられる。

それぞれの場合に対して、水の場合を示すと図4のようになる [3]。¹² スペクトルは 300cm^{-1} を境に大きく2つに割れている。 300cm^{-1} より低い方のスペクトルは並進の運動を表し、¹³ 300cm^{-1} より高い方は回転のスペクトルに対応している(もちろん、回転といっても実際の運動は rotation でなく libration である)。酸素と水素の質量の比は 16 : 1 であり、水素の質量が軽いことから剛体回転子の慣性モーメントは他の分子と比較すれば小さく、このことから INM、QNM とともに並進と回転の基準振動は大きく分離する。QNM にその傾向をはっきり見て取ることができるが、INM についても並進・回転を分けて表示することにより分離の様子を確認することができる。

こういった並進と回転のタイムスケールの分離は実は既に示したパワースペクトルにも見られていた。図1のパワースペクトルの中に 10^2cm^{-1} および 10^3cm^{-1} あたりにピークが見えるがこれらはそれぞれ水分子の並進運動と回転運動(首振り運動)に対応したピー

¹¹ 詳しい定義と計算法は [3] の 2 章など。

¹² INM で負の領域にスペクトルが見えるのは、INM が生のダイナミクスに沿った基準振動を計算しているため不安定なモードを拾うため。一方、QNM はポテンシャルの底の基準振動であるから当然すべて正である。

¹³ そのなかでさらに 60cm^{-1} あたりと 200cm^{-1} あたりにピークが見えるが、それらはそれぞれ各分子の重心の運動が結合して $\text{O}\cdots\text{O}\cdots\text{O}$ bending と $\text{O}\cdots\text{O}$ stretching を作ることから現れたものである。

クである。

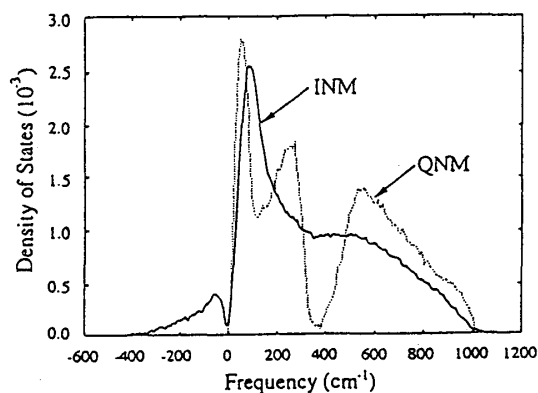


図4 液相水分子のINM(Instantaneous Normal Mode)とQNM(Quenched Normal Mode)(文献[2]より転載).

問題となっているのは剛体振動子の並進と回転のタイムスケールであるから、仮りに H を D に置換し水の代わりに重水を考えると、剛体回転子の慣性モーメントは大きくなり当然この分離の程度は小さくなるはずである。実際、図5に示すように D_2O のINMは H_2O のそれと比較して並進と回転のピークは近づいている[23]。

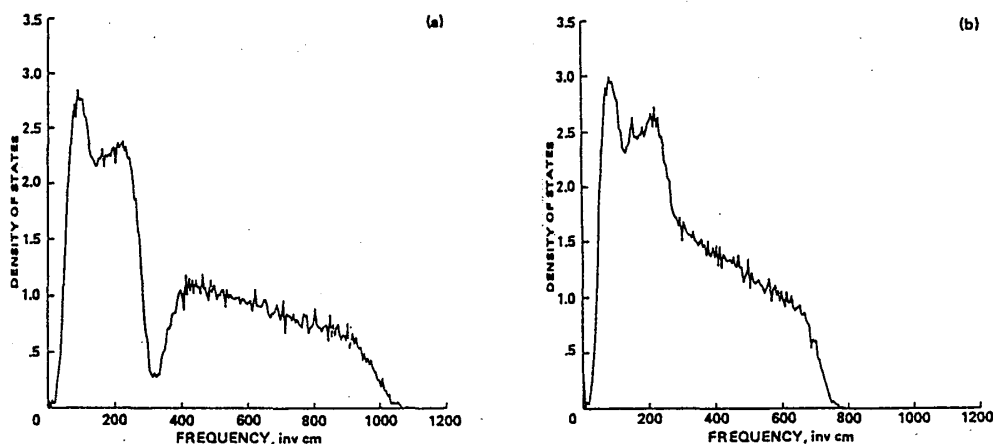


図5 (a) H_2O のINM(Instantaneous Normal Mode) および (b) D_2O のINM(文献[24]より転載).

以上から、水を並進と回転の2つの部分系から成ると見立てたとき、その2つのタイムスケールは確かに分離しており、内部自由度をもつ系に遅い緩和が現れるための必要条件は満たされていると言える。たとえ指数関数的に長いタイムスケールの凍結があらわれるほど理想極限には近くなくとも、並進・回転2つの部分系のタイムスケールが分離してさえいれば、その間に遅い拡散が見られる可能性は十分にある。

Benettin らが < Boltzmann-Jeans の予想 > を解釈する際に想定しているのは気体であり、その場合、凍結する回転運動は libration ではなく本当の回転(rotation)である。気体

の場合は、ちょうど高速で回転する“べい独楽”のようなもので、2つの回転子が相互作用の範囲にはいったときだけエネルギーを交換し、あとは自由回転 (rotation) を行う。

一方、液体の場合、気体よりはるかに分子の密度が高いことから、水分子が自由回転を起こすには空間が狭すぎ、一回転して rotation 運動になる前に隣の分子の相互作用領域にはいつてしまう。その結果、液相の場合、回転といっても実際に起こるのは libration (首振り) 運動である。しかしその場合でも、libration の運動のタイムスケールと並進運動のタイムスケールが大きく分離していればもっぱら回転のエネルギーは回転のエネルギーだけでエネルギー交換を行い、並進運動とのエネルギー交換は回転どうしのそれに比べて小さいはずである。極端な状況として、回転から見て並進が完全に止まっているような系を考えればよいかもしれない。分子として空間に固定された軸の周りを回る回転子を考え、密度をある程度高くし頻繁に隣の回転子とぶつかるようにする。それぞれの分子は軸のまわりで回転するが隣との間隔が狭いため、rotation を行う間もなく隣の分子とぶつかり回転の向きを変える。逆方向に回ったところでまた反対側の分子と衝突し…といったことを繰り返し、細めに首振り運動をするだろう。

このように部分系の凍結が起こったときの<運動形態>自身は気相と液相とではだいぶ違うが、タイムスケールが完全に分離した理想状況が存在しそうな点では両者は共通している。

分子動力学を行っている水のモデルは、当然のことながら本物の原子量 (酸素 16、水素 1) が使われているが、何も現実の水にこだわらずに、例えば、全分子量 (=18) を一定に保ちながら酸素と水素の質量比 (例えば $\gamma \equiv m_O/m_H$ とする。ここで、 m_O, m_H はそれぞれ酸素、水素の質量) を大きくすれば、ボンド長がそのままであれば慣性モーメントは小さくなり回転運動の励起はより起こりやすくなる。そしてその極限では回転運動の凍結が見られるであろう。¹⁴

実際、ボンド長、相互作用を固定したまま γ の値を順次大きくしていくと (例えば、 $\gamma = 16 \rightarrow 100$)、本物の水 $\gamma = 16$ のときに見られていた遅い緩和の兆候はよりはっきりあらわれてくる。例えば、全ポテンシャルエネルギーの時間変化に対する相関関数を見ると、 γ の増大と共に明らかにその相関長が長くなっていく [24]。また、もし強い混合性をもつような系であれば、等分配の法則を満足させるべく、各自由度のエネルギーは時間の経過と共にすみやかに一定値に収束していくはずであるが、内部自由度をもつこの系の場合、全体の並進のエネルギーと回転のエネルギーをモニターすると非常に長時間にわたって (数十ピコ秒から数百ピコ秒のタイムスケールで) 揺らぎ続けなかなか一定値に収斂しない。¹⁵ そしてその傾向は、 γ が大きくなるとより強調される [24]。

次に 4. で 2 番目に問題にした断熱不変性の自由度依存性の問題を検討してみよう。5. に紹介した内部自由度をもった系では、すべての分子が等しいときには<小さい分母の問題>をうまく回避することができ、ネコロショフの評価に出てくる自由度依存性を消し去ることができた。このことが、より一般の内部自由度をもっている系 (例えばいま問題になっている剛体振動子による回転の自由度をもっているなど) に対しても成り立っているのか? いまのところ確実なことは言えないが、5. に挙げた例はそうは言っても既に広いクラスの

¹⁴Benettin らは内部振動の初期励起エネルギーが大きい極限と、このような慣性モーメント I がゼロ (全質量は一定のまま) のリミット (point mass limit と呼んでいる) の 2 つの極限を議論している。

¹⁵それに対して個々分子の誘電緩和はデバイ型の緩和を示すが、そのタイムスケールは数ピコ秒から十数ピコ秒である。

系を含んでおり、またその摂動論の構成法から判断してより広範に成り立っていることは十分あり得る。直感的に考えても、内部自由度のある系で問題になっているのはあくまでも部分系間の緩和であり、部分系を構成する各要素同士のものでないことから、系の全自由度が表にあらわれないことはそれ程不自然なことではない。¹⁶

最後に、観測量による緩和の性質の違いはどうだろうか。「並進と回転という2つの部分系の間にエネルギーの隘路が存在する」という立場では、エネルギーのボトルネックが想定するのは2つの部分系間だけであって、それ以外のほとんどの自由度間には速い緩和が起きていても差し支えない。部分系間に隘路が存在するとき、(準)凍結を支配する(準)不変曲面を移る運動はなかなか起こりにくいが、その他の、たとえば回転、あるいは並進の自由度の各部分系の中は動的な障壁が存在する理由はないから、そのエネルギーのやりとりはまったく妨げられない。もちろん場合によっては、何らかの拘束条件が加わり、各部分空間の中でさらに隘路が形成され強い混合を起こすことのできる自由度が下がることも理論上はあり得るが、やはり、液相のように系の全エネルギーが十分高く、通常なら(内部自由度がなければ)十分カオスが発達してもおかしくない強い非線形性をもつ環境であれば、良い保存量は部分系のエネルギーしかない、と考えるのが最も自然であろう。

この見方をすれば、個々の分子がデバイ型の誘電緩和を起こすにもかかわらず、全ポテンシャルエネルギーの揺らぎが $1/f$ 的になることは自然に納得できる。

誘電緩和は主に回転運動の緩和を表すものであるが、回転の部分空間の中ではタイムスケールの短いlibrationを介して頻繁にエネルギー交換が行われる。librationはtranslationと比較して遥かにタイムスケールが短いため、個々の分子の回転の間には活発なエネルギーの交換が行われるが並進の自由度に流れるのには時間がかかる。このことから個々の分子の回転緩和に関しては指数関数的なものが支配的になる。

一方、全ポテンシャルエネルギーに顕著にべき的緩和が見えることは以下のように解釈される。全ハミルトニアンは、 $H = T_{trans} + T_{rot} + V$ と書けるが(ただし、 T_{trans} 、 T_{rot} はそれぞれ並進、回転の運動エネルギー、 V は全ポテンシャルエネルギー)、いまモニタしている全ポテンシャルエネルギー V は、ボトルネックをつくっていると考えている $T_{trans} \Leftrightarrow T_{rot}$ と非常に近い量である。より直接的な量は $T_{trans} \Leftrightarrow T_{rot}$ を見ることであるが V にもその振る舞いが反映されることは不思議ではない。

実際、 T_{trans} 、 T_{rot} および V の時系列に対するパワースペクトルをそれぞれ計算すると(図1とは計算したタイムスケールがだいぶ短い)、いずれも $1/f$ 的な振る舞いを示していることがわかる(図6)。このことは、先に述べた、回転の自由度と並進の自由度への等分配の達成に非常に長時間を要する、という観察事実とも符合する。

水のもっている並進運動、もしくは回転運動のどちらかを止めた仮想的なダイナミクスを実行すると、いずれの場合も、全ポテンシャルエネルギーが示していた長周期の揺らぎは消えてしまう[2]。このことも以上の筋書きから素直に納得できよう。ここで想定される緩和の異常は、並進と回転の両方が存在して始めて起こる現象だからである。

¹⁶ いずれにせよ、大自由度系で多重のタイムスケールを発生させる機構として内部自由度の存在を重視するならば、この自由度依存性の問題は大事な問題になる。筆者の知るところ、厳密なことが証明されているのは5.に挙げた例だけである。

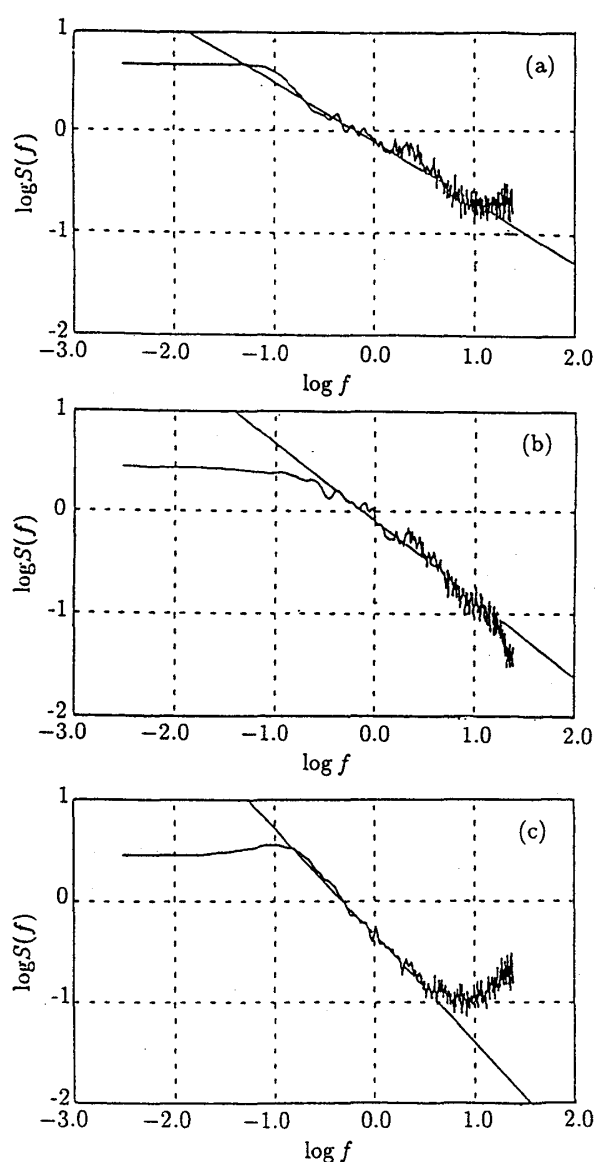


図 6 (a) 全ポテンシャルエネルギー, (b) 全並進エネルギー, (c) 全回転エネルギー のパワースペクトル.

一方、個々の分子（勝手にひとつ選び出した）の回転のエネルギーと並進のエネルギーのパワースペクトルを取ると図 7 に示すように今度はべき的な性質が全く消えてしまうのがわかる。¹⁷ 部分系間のエネルギーの流れが運動の律速をしているとすれば、このように、その情報をより直接捉える観測量を見れば見るほどその様子が顕著に反映されることになる。このような緩和機構がより込み入った実際の観測量（ラマン散乱、中性子散乱・・・）にいかに関与される [3]、という点は今後検討すべき課題である。

¹⁷ これら揺らぎの性質の違いは、全エネルギー、個々の分子のエネルギーの生の時系列を眺めるだけでも一目瞭然でわかる [2]。

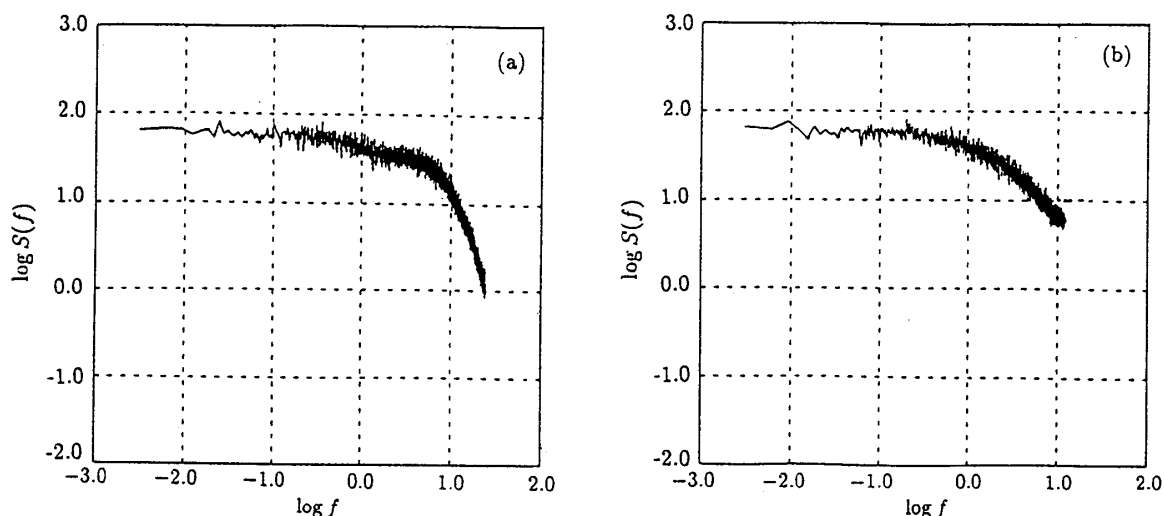


図 7 (a) 個別分子の並進エネルギー, (b) 個別分子の回転エネルギーのパワースペクトル.

7. まとめ、今後の課題

以上、位相空間の構造から考えていくと、液相にある水に見られるべき的な振る舞いの背景には、近可積分な構造があると見るよりも、内部自由度によって形成される低次元の準不変構造を考えた方がいろいろな点で合点がいく。水はたとえ液相にあっても水素結合のネットワークを3次的に作っているという点で特異な存在である。しかし、スナップショットを見たときその骨格構造が局所的に残っているように見えても、それが直ちに拡散に異常をもたらす要因と考えて良い根拠は見当たらない。極端な例を挙げれば格子振動の問題がある。格子振動系は固体のモデルであるから結合の配置は全く変わらずその骨格構造は全く不変である。しかし非線形性を増大させることによって緩和は通常のデバイ型になる。問題は位相空間のなかに、強いカオス成分以外にダイナミクスに影響を及ぼす安定構造がどれだけ存在するか？という点であって配置空間での分子の並び方ではない。

また、水のダイナミクスを配置空間でみると、水素結合のネットワークが大きく組み替わる瞬間に協同的な運動の励起が起こる [2]。この現象を位相空間のダイナミクスとして理解するときも、 N 自由度トーラス、もしくはトーラスの残骸のまわりに軌道が比較的長い時間トラップされまた別のトーラスに巻き付く、といった<イメージ>をもつ必然性もないように思われる。¹⁸ 内部自由度をもつ系で、部分空間を仕切る不変構造の間を軌道が横切るとき部分系間のエネルギーが大きく交換され、その瞬間に協同的な運動が起こる、と解釈しても別段におかしくはない。これまで、概念図として思い浮かべていた多重のポテンシャル面の各 basin を、部分系のエネルギーが位相空間の中に作る葉層構造の一枚一

¹⁸ N 次元のトーラスがもし仮に残っていたとしてもそれはほとんど無視できるくらい小さいはずである。何故ならばそのようなトーラス上の運動は水の温度にあるにも関わらず氷の運動が見られることに対応し、常識的にそのようなことはあり得ないからである。また、その無視できるくらいのトーラスの残骸が果たしてその他大勢の軌道を支配するほど強い影響力をもつものだろうか。少数自由度系での計算の経験から言うと、ある程度カオスの領域が広がってくるとたとえ KAM 領域がまだ目に見えるほど残っていたとしてもカオスの海のなかを運動する軌道にベキ的は緩和はなかなか見えない。運動がトーラスに支配されている、とみなせる摂動の強さは「思ったより」小さい。

枚と読み直せばそれで事は足りる。¹⁹ 並進と回転の間に何らかのボトルネックが存在することと配置空間の協同的な運動の励起との関係を知るためには、並進・回転間で大きくエネルギーが流れた瞬間に配置空間で何がおこっているか？ということを実際に確かめればよい[24]。

冒頭でも述べたように、個別性が重要な分子のダイナミクスとハミルトン系の一般論の間にはまだ大きな隔りがある。分子がもっている形状や相互作用の種類、到達範囲が違えばその物性や動的な振る舞いは当然異なってくる。一方、ハミルトン系の定性的分類という観点からすると、例えば水であってもアルゴンであっても、雑な言い方をすれば、温度ゼロの平衡点近傍での微小振動はいかなる場合でも線形の振動子であり、少し振動が大きくなり自由度が結合しはじめると近可積分の領域になりその意味では変わりはない。ここで考えた内部自由度をもつ系でも、部分系間のタイムスケールの差が大きいという点だけが重要で、それさえ共有していれば分子の種類によらず同じ力学系のクラスとしてとして一括して扱われる。そこでは、個々の分子がもっている個性は系のパラメータを通して定量的な差としてしかあらわれない。

その意味で、もし、水の遅い拡散過程が内部自由度間のボトルネックの間で起こっていると考えることができるならば、力学系の構造としての水の緩和は、他のいろいろな種類の内部自由度が弱く結合している場合に起こるそれぞれの内部自由度間の(準)凍結と本質的に変わりのないごくありふれた現象を見ていることになる。この文脈で見る限りは水分子に見られる遅い緩和現象は何ら特異な現象ではない。

しかし視点を少しかえて、単一種の分子集団が示す液相の緩和特性、という角度から現象を見ると、他の分子と違って酸素と水素の質量の大きな違いをもつ水分子は、回転と並進のタイムスケールの大きな分離を起こし部分系間のボトルネックを作りやすい、という点で特異な分子と言えるだろう。

—現実には存在する分子は、6. で γ を変えたように連続的にそのバリエーションがあるわけではなくその種類は限られている。²⁰ 従って、ダイナミクスのある側面が現実には観測されるかされないか？ということは、ハミルトン系のクラスとして“潜在的に”それを生み出す可能性をもっているだけでは十分ではなく、実際の分子なり状況がその実現を許すパラメータの範囲に入っていなければならない。そして、たまたまそのパラメータの範囲に入っている分子がある特定の分子だけ、だったときには、その振る舞いに関してその分子は他と比較して非常に特異な性質をもっていることになる。もし他の液相にある分子でここで提案した機構で多重のタイムスケールを示す系がなければ水分子の特異性が際立ってくるわけである。

重要なことは、実際の分子のダイナミクスを解釈する際に、力学系的な視点²¹と物質固有の性質とを分けて考えることであろう。物質の個性を含め、すべての動的振る舞いを力学系的な視点で分類することはもちろんできないし、すべてを物質固有の性質に帰着してしまうと今度はその先のことが何も見えてこない。水が特異なのは水だから、と言ってしまっては身も蓋もない。力学系の研究は単純なモデルを扱う、言い方を換えれば“名前なし”の分子を相手にすることによって、いわばダイナミクスに関する骨格にあたる情報

¹⁹ そもそも多次元のポテンシャル面を1次元あるは2次元のそれで代用して想像すること自体、多自由度の位相空間を少数自由度系のポアンカレ写像から外挿して想像するのと同程度に危険だという気がする。

²⁰ 水と比較されるものがアルゴンであったりする。

²¹ 遅い緩和に着目するならば、それをもたらし位相空間の不変構造の発生機構や位相空間の中でそれらが占める次元など。

を提供するが、しかしそれは同時に最も粗い情報でしかない。そのまわりの肉付けはそれぞれの分子固有の事情が反映される。

こうして、水分子の緩和特性という具体的な問題を通して我々が辿り着いた力学系としてのひとつの重要な視点は<系のヘテロ性>である。特に 5. で詳しく見た内部自由度の存在などは、これまでのハミルトン系の研究ではあまり意識されていなかったように思われる。²² 5. で見たように、内部自由度をもつ系の問題は、ハミルトン系内部の問題として十分面白い話題に発展することも期待されるが、それ以上に、²³ 骨格とそのまわりを包む肉との間にある隙間を埋め、力学系の立場から現実の分子に少しでも近づくにあたってのひとつの有力な手がかりとして注目していきたい。

参考文献

- [1] アイゼンバーグ, カウズマン, 『水の構造と物性』みすず書房 (1975).
- [2] I. Ohmine and H. Tanaka, Chem. Rev., **93**(1993)2545.
- [3] S. Saito, Doctor Thesis(The Graduate University for Advanced Studies)(1994).
- [4] M. Sasai, I. Ohmine and P.G. Wolynes, J. Chem. Phys., **89**(1988)3045.
- [5] C.F.G. Kerney, Physica D**8**(1983)360; B.V. Chirikov and D.K. Shepelyansky, Physica D**13**(1984)395; J.D. Meiss and E. Ott, Physica D**20**(1986)387; Y. Aizawa, Prog. Theor. Phys., **71**(1984).
- [6] N.N. Nekhoroshev, Russ. Math. Surv., **32**(1977)1.
- [7] V.I. Arnold and A. Avez, *Ergodic Problems of Classical Mechanics* (Benjamin, N.Y., 1978).
- [8] G. Benettin, Prog. Theor. Phys. Suppl., **116**(1994)207.
- [9] L. Chierchia and G. Gallavotti, Nuovo Cimento, B**67**277; G. Benettin, L. Galgani, A. Giorgilli and J.M. Strelcyn, Nuovo Cimento, B**79**(1984)201; E. Wayne, Commun. Math. Phys., **96**(1984)311, **96**(1984)331; T. Konishi, Prog. Theor. Phys. Suppl., **98**(1989)19.
- [10] C.E. Wayne, Commun. Math. Phys., **104**(1986)21.
- [11] L. Galgani, A. Giorgilli, A. Martinoli and S. Vanzini, Physica D**59**(1992)334.
- [12] M. Pettini and M. Landolfi, Phys. Rev. A**41**(1990)768; M. Pettini and M. Cerruti-Sola, Phys. Rev. A**44**(1991)975.
- [13] H. Kawamura, N. Fuchikami, D. Choi, and S. Ishioka, Jpn. J. Appl. Phys., **35**(1996)2387.

²² 最初から複雑さを生み出す「種」をモデルに仕込んでおくのはやや気が引けるが、それでも、仕込んだ種以上のことが出てくればそれはそれで十分面白い。

²³ これらの問題は、具体的な分子などを意識なくとも、大自由度のハミルトン系の問題として、例えば<最大次元 N よりも低い次元の不変トーラスの存在>などの問題はこの内部自由度をもった問題と非常に近いところにあると思われる。

- [14] Y. Aizawa, Y. Kikuchi, T. Harayama, K. Yamamoto, M. Ota, and K. Tanaka, *Prog. Theor. Phys. Suppl.* **98**(1989)36.
- [15] 丹羽 敏雄, 『近可積分 Hamilton 系のエルゴード問題』 *数学*, **40**(1988)69.
- [16] Y.Y. Yamaguchi and T. Konishi, *Prog. Theor. Phys.*, **99**(1998)139.
- [17] T. Konishi and K. Kaneko, *J. Phys. A* **25**(1992)6283.
- [18] G. Benettin, L. Galgani and A. Giorgilli, *Commun. Math. Phys.*, **113**(1987)87; O. Baldan and G. Benettin, *J. Stat. Phys.*, **62**(1991)201.
- [19] G. Benettin, L. Galgani and A. Giorgilli, *Commun. Math. Phys.*, **121**(1989)557.
- [20] G. Benettin, A. Carati and P. Sempio, *J. Stat. Phys.*, **73**(1993)175.
- [21] G. Benettin and F. Fasso, *Nonlinearity*, **9**(1996)137.
- [22] A. Giorgilli, *Doc. Math. Extra Volume ICM 1998 III* 143.
- [23] A. Pohorille, L.R. Pratt, R.A. Laviollett, M.A. Wilson and R.D. MacElroy, *J. Chem. Phys.*, **87**(1987)6070.
- [24] A. Shudo and S. Saito, in preparation