

高励起振動状態におけるアーノルドの編みの目

京都大学 理学部 物理 戸田 幹人¹

1 はじめに

分子科学と非線形物理の境界領域に面白い研究分野が有り得る、とかねて考えているので、その面白さと将来的な重要性について、この機会に述べていこう。まず、この境界領域にどのような問題があり、それらを研究することにどのような意味があるのか、隣接する他分野との関わりをも含めて全般的に語りたい。

2 統計的反応論を越えて

分子科学が対象とするのは、個々の分子（小さな分子からタンパク質のような大きな分子まで含む）から始まって、クラスターなどの分子集団、さらに、溶液中など無限系と見なせる媒体の中にある分子・分子集団と多岐に渡る。このように系のサイズは、2個ないし数個のオーダーから非常に大きなものまであり、さらに溶媒和のように、その大きさが固定されているとは限らないこともある。このような対象は、近年、少数多体系と呼ばれることが多い。しかし、この時「少数」とは、どの位の個数を指しているのだろうか。ここでは「少数」とは、具体的な数を意味するというよりは、系の時間空間的な有限性のために、統計力学の成立を、自覚的に問い直す必要性がある場合を指すと考える。

従って、これらの研究対象を貫く普遍的な問いとして、「有限系において系のサイズを大きくしていったとき、どのようにして巨視的な性質が現れるのか」が、まず問題となるであろう。実際、遷移状態理論に代表される統計的反応論では、エルゴード性が基本的な前提となっており、化学反応の選択性は、何らかの意味での「エルゴード性の破れ」を起源とすると考えられる。他方、非線形物理の研究においても、「統計力学の基礎付け」は、常に大きな研究の動機となってきた。このように、「統計力学の基礎付け」という基本的な問題において、非線形物理と化学反応論は共通の研究課題を有している。このことの重要性は、いくら強調しても強調し過ぎるということはない。従って、力学系の立場に立つ統計力学の基礎の研究は、統計的な遷移状態理論を越える、反応論の新たな枠組を探求することにつながっていくのである。

このような問題意識を支えるものとして、近年の実験的研究の進展がある。特に、気相における化学反応や、溶液中の励起分子におけるエネルギーの再分配過程の研究では、フェムトからピコのオーダーの時間スケールにおける分子のダイナミクスが観測可能となっている。このよう

¹E-mail:toda@ton.scphys.kyoto-u.ac.jp

な時間空間スケールにおける分子のダイナミックスは、平衡から大きく離れた状況における現象であり、非平衡統計物理の格好の舞台である。しかし、非平衡統計物理の対象としての化学反応論の重要性は、いまだ十分に認識されているとはいえない。

この時、パターン形成を代表とする、マクロなスケールにおける非平衡物理と、反応動力学のようなミクロなスケールの非平衡物理との違いについて、指摘しておく必要がある。それは、「局所平衡」の成立の可否である。マクロなスケールで非平衡現象を研究する場合、マクロには十分小さいがミクロには十分大きなスケールにおいて、局所的に平衡が成立していることを仮定できる。この時、温度やエントロピーなどの熱力学的な諸量を、時間空間の関数として取り扱うことができる。この場合、独立変数としての時間や空間は、マクロには十分小さいがミクロには十分大きな領域を表現しているのである。これに対して反応動力学では、統計力学の成立そのものが問われる状況にある。従って、反応動力学において「非平衡」という時、これは「平衡にあらず」という意味ではなく、「平衡 vs 非平衡」という対比的な枠組そのものを問うという意味なのである。この点こそが、非平衡統計物理の対象としたときの分子科学の独自性である。

3 「系」と「熱浴」への分離

反応動力学では、統計力学の成立そのものを問うと前述した。その時、問われるべき普遍的な問いのひとつが、「系」と「熱浴」の分離の問題である。即ち、与えられた分子あるいは分子集団を構成する自由度を、どのようにして「系」と「熱浴」に分けるのか、という問題である。これは反応論の文脈では、「反応座標をどう構成し、反応座標とそれ以外の自由度の結合をどの扱うのか」という問題として現れる。

統計的反応論では、与えられた系の自由度を、一次元的な反応座標とそれ以外の多数自由度に分離できたことを前提とし、反応座標とその他大勢との相互作用を確率過程と見なす。ここでは、反応座標をどう構成するのか、反応座標とその他大勢という分け方は時間的に固定していいのか、その多大勢のうち反応座標と特に強く結合する自由度はないのか、という問題は最初から視野の外にある。しかしこのような問題こそが、微視的なスケールから巨視的なスケールへと移行していく領域、即ちメソスコピックな時間空間スケールにおいて問うべき問題ではないのか。実際このような立場で考える時、分子科学におけるこれらの問題は、メソスコピックな状況における非平衡統計物理において、共通して現れる問題なのである。

このような問いは、シミュレーションなどの実際面においても重要となる。例えば次のような問題を考えてみればよい。与えられた分子集団のダイナミックスをシミュレーションする時、どの自由度を正確に解き、どの自由度を近似的に解くか、という問題に出会う。なぜなら、計算機の能力の限界のため、すべての自由度を量子力学的に解くことは、有限系においても不可能だからである。この問題は、与えられた分子集団において、どの自由度が反応にとって重要か、ということであり、まさに「系」と「熱浴」への分離（何をもって「熱浴」と呼ぶか、という点をふくめて）を問うていることになる。

分子科学をはじめとするメソスコピック系では、「系」と「熱浴」への分離は決して自明なこと

ではない。むしろ、それは、対象となる系のダイナミクスに応じて、動的に決まるべきことなのである。

ここでは、「系」と「熱浴」への分離の問題に焦点を合わせたが、化学反応論を、微視的なスケールから巨視的なスケールへと移行していく領域に対する研究と考える時、いわゆるメソスコピック物理全般に共通する問題が登場する。これらの問題群に対して、その普遍性をもっと意識されるべきだろう。例えば、統計的な遷移状態理論と Landauer 公式の間には、その基礎に関して共通した問題がある。このように反応論の問題を、メソスコピック系における非平衡現象で共通する普遍的な問いである、と位置付ける中から、問題の重要性を評価していくことが必要であろう。そのように考えなければ、化学反応論は、個々の問題を計算するための技術の集積にしかないのではないのか。

4 分子の「形」

以上に概観してきた問題については、最近詳しく論じる機会があったので、そちらを参照していただくことにする [1]。以下ここでは、あまり論じられることのない別の問題に焦点を当てることにしよう。

統計力学の基礎を考える際、通常、問題となるのは熱力学的極限である。しかし分子科学においては、有限系を、無限系へと漸近していく議論における、単なる途中通過駅と考えるべきではない。一つ一つの有限系を、それぞれ個性あるものとしている特性についても興味ある問題が存在する。そのような有限系固有の性質の一つが「形」である。

「形」が問題となる系として、分子の他に原子核がある。これらの二つの系における「形」の問題において、共通する点と異なる点がある。まず異なる点であるが、すぐわかることとして、「形」を保持するメカニズムの違いがある。分子では「形」とは核子の配置であり、その配置を決めているのは電子である。このように質量の大きく異なる二つの粒子の存在が、分子における「形」を決める。他方で原子核の「形」とは、個々の粒子の運動から形成される集団的な自由度である。これに対して共通する問題として、「形」の変化を伴うダイナミクスにおいて、Born-Oppenheimer 近似の破れが重要となる点がある。「形」の変わる運動においては、分子では核子と電子の間の、原子核では個々の粒子の運動と集団的な自由度の間の、自由度の分離を問い直さなければならない。

ここまで「形」について、常に括弧付きで書いてきた。その理由を述べておこう。古典的な存在については、その形を語ることに何ら疑義はない。これに対して、分子や原子核はミクロの量子系である。我々が演習問題で解く量子系では、形は境界条件として与えられる。この際、境界条件は、系の外部から任意に決められるものである。これに対してここで考えている「形」とは、系が内部から決めるものなのだ。そもそも「形」というのは、量子力学的には何を意味するのか、「形」を知るための量子力学的な観測は、どのような演算子で記述されるのか、「形」が量子系のオブザーバブルであるとしたら、異なる「形」の重ね合わせはどこまで許されるのか。このように考えてくるとこの問題は、「Schrodinger の猫」の分子版であることが理解されよう。「Schrodinger の猫」の生死をミクロに見れば、それは体内の化学反応の違いであり、関与する分子やその状態

の差なのであるから、「Schrodinger の猫」の問いは、むしろ、ここで述べたような問いとしてこそ問うべきなのである。

このような問いは、一見すると現実離れした問いであるかのように思われるかも知れない。しかしそうではない。酵素反応を考えればわかるように、ミクロな量子系における「形」の変化や「形」の認識は、生体内の化学反応における情報処理において、基本的なプロセスを成している。であるからこそ、このような化学反応における、選択性のメカニズムを解明する努力が続けられてきた。その中から、福井謙一の前線電子理論や Woodward-Hoffman 則によって、電子状態の位相の重要性が明らかになってきたのである [2]。このように量子系における「形」の問題は、化学反応のメカニズム、特にその選択性を理解する際に基本的な問題なのである。

5 軟らかい分子

従来、異なる「形」の間を行き来する分子は、non-rigid molecules あるいは floppy molecules と呼ばれてきた。その代表は、ファンデルワールス力によるクラスターである。一般にこれらの系では、ポテンシャルの底が浅く、低励起振動状態でも容易に「形」を変える。最低エネルギー状態においてすら、決まった「形」を持たないこともある。

このように容易に「形」を変える分子に対して、まず問題となるのは、その対称性の分類である。なぜなら量子系では、対称性に起源を持つ選択則が重要となるからである。

従来、分子振動の対称性は、点群を用いて議論されてきた。しかし点群は、安定構造の近傍における小振幅の振動に対する分類であり、「形」を変える運動（大振幅振動）の対称性に対しては適用できない。これに対して Longuet-Higgins は、分子置換群と呼ばれる群を提唱した [3, 4]。分子置換群は、直線分子の場合を除いて、一般に、安定構造に対応する点群を部分群として含み、「形」を変える運動などの大振幅振動に対する分類に有用であろうと予想される。

しかし、事はそう簡単ではない。分子置換群の問題点として、次の二点が挙げられる。

第一の問題は、大振幅運動では、必ずしも固有モードが自明ではないことである。点群で分類をする場合、その基底は、調和振動子に対応する波動関数であり、これらは調和近似のもとでのハミルトニアン固有関数であった。これに対して大振幅運動では、モード間の一般には非線形な結合が重要となる。一般にモード間結合の全体は、古典的には、Arnold の編みの目と呼ばれるネットワークを構成する [5]。大振幅運動において分類の対象となるのは、非線形結合で結び付き得るこれらモードの全体、即ち Arnold の編みの目に対応する量子状態であるが、それらを一般的に構成するのは極めて難しい。そのため「形」が変わる運動においては、分類の基底を成す関数が自明ではないのである。

第二の問題は、一般には、分子置換群が群として大き過ぎることである。分子置換群は、分子を構成する原子が、すべて入れ替わるようなダイナミックスに対する群である。別の言い方をすれば、分子にもはや全く構造が無くなってしまった状況に対応する。しかし、このような状況は、必ずしも興味ある場合ではない。むしろ興味があるのは、分子の全体的な構造の多くは保持されながら、部分的な「形」の変化がある場合である。言い替えば、分子のダイナミックスにおい

て、硬い部分と軟らかい部分が共存している状況である。この場合、分子置換群から、該当する変形に対応する部分群を構成する必要があるが、その処方箋は一般には知られていない。

上に述べた二つの問題は、実は密接に関連している。分子置換群の或る部分群を選ぶ時、その部分群の下で可能な、モード間の非線形結合が決まる。非線形結合で結び付いたこれらモードの全体は、この部分群の下で可能な変形のダイナミックスを記述する。このように、硬い部分と軟らかい部分が共存している分子のダイナミックスでは、分子置換群の部分群と非線形なモード間結合の対応が重要となってくる。

さらに、異なる部分群に対応するモード間結合の全体を比べた時、状態空間において共通する部分があるとする。この時、これら異なる部分群に共通する非線形結合が、異なる部分群に対応するダイナミックスをつなぐ役割を果たすのではないか。

ここに述べたのは作業仮説であるが、ここの議論が、分子の形と反応経路の関係を Jahn-Teller 効果とのアナロジーで論じた、Pearson の議論の拡張を目指していることはすぐ理解されよう [6]。以上のような作業仮説に基付いて、分子振動の成す Arnold の編みの目の研究を行なっているので、その予備的な結果を以下に紹介する。

6 高励起振動状態における変形

従来、「形」が変わる分子は、前述したファンデルワールスクラスターのように、低励起振動状態でも変形する分子やクラスターが対象であった。この場合、「形」の異なる構造を隔てるポテンシャル障壁が低いので、それぞれの「形」に対応する波動関数の間の直接的な重なり積分によって、変形運動の頻度を評価できよう。これに対して、ここで扱いたい高励起振動状態における変形では、異なる「形」に対応する波動関数が直接に重なり合うのではなく、非線形なモード間結合を通じて、間接的につながっている可能性が高い。その場合、前で言及した非線形結合のネットワーク、即ち、Arnold の編みの目が重要な役割を果たすと予想される。

このような予想を確かめるために、アセチレン分子における高励起振動状態における振動エネルギーの再分配に対して、解析を行なった [7]。前述したように、分子置換群は直線分子を特別扱いしているので、前節で述べた作業仮説、即ち、分子置換群の部分群と Arnold の編みの目の対応関係に関しては、まだ研究できていない。

図 1 に示したのは、アセチレンにおける Arnold の編みの目の一例である。ただし、アセチレンの分子振動は 5 自由度であるが、図 1 では、この内、非対称伸縮運動と 2 つある変角運動の 3 自由度に対してのみ図示してある。エネルギー的には、アセチレンからビニリデンへの変形運動が可能とされるエネルギー領域にある。従って、古典的には強いカオス領域にあるはずである。これに対して、図 1 に示してある Arnold の編みの目が疎であることが注目されよう。これは、アセチレンの点群による対称性のために、多くの非線形結合が禁止されてしまうからである。このことから、分子振動におけるカオスにおいて、対称性を考慮することの重要性がわかる。標語的に言えば、量子系は、対称性を考慮に入れない古典対応系に比べて、カオスが抑圧される傾向にある。このため、分子振動のダイナミックスの相空間は、対応する古典系の相空間に比べて、は

るかに非エルゴード性が強い。この傾向が、反応過程の統計性を研究する際に、決定的な役割を果たすことは論を待たない。

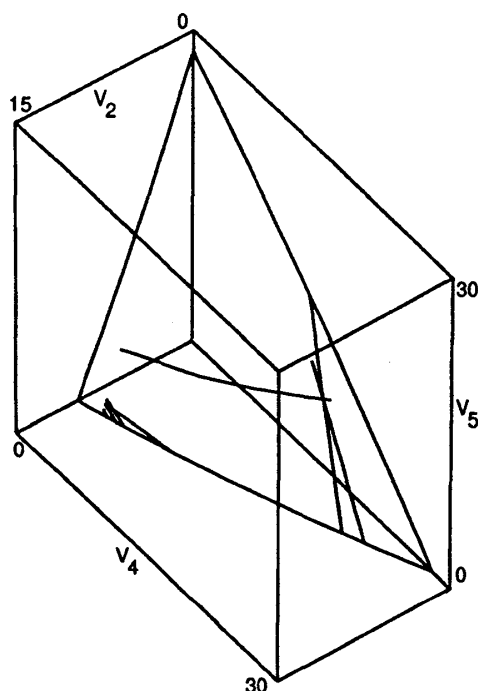


図 1: アセチレンにおける Arnold の編みの目の例

分子振動において Arnold の編みの目を研究する時、留意しなければならない点がある。従来、非線形物理で Arnold 拡散という時、単独の非線形共鳴の上のゆっくりした拡散様の運動を指すことが多い。しかし分子振動では、単独の非線形共鳴を取り出して議論することは重要ではない。むしろ、複数の非線形共鳴の間の相互作用や、非線形共鳴の交差における運動の変化が問題になる。例えば図 1 では、三本の非線形共鳴が交差しているのが見られるが、この交差点近傍で運動がどのように変化するのかが問題となる。何故なら、この交差点において Arnold 拡散の方向が分岐するが、この分岐は反応過程において、反応経路の分岐を意味するからである。このような反応経路の分岐は、反応の制御を研究する際、決定的な重要性を持つことが考えられる。また、分子振動において、複数の緩和過程が関与することがよくあるが、そのような現象に対して、そのメカニズムを提供する可能性がある。

また、従来 Arnold の編みの目を研究する際、高次の非線形共鳴を含めて、共鳴構造の細かい部分が興味の対象となっている。しかし、分子振動は量子系であるから、細かい共鳴構造は興味の対象ではない。むしろ、周囲の自由度が順次、共鳴に参加していく過程が重要である。このような場合、自由度が可変な、「開いたカオス」を考えていく必要がある。このような中から、溶媒和のように、かならずしも自由度が固定されていない分子集団に対する研究方法が生まれてくるのではないかと。

このように考えると、より自由度の高い系に対する研究方法が必要である。図 1 では Arnold の

編みの目を3自由度に限って図示したが、より自由度の大きな分子や分子集団では、このような方法に限界があることは明らかである。また、より自由度の高い系では、必ずしも非線形結合の詳細に興味があるわけではない。従って、非線形結合のネットワークについて、そのつながり方の疎密など、化学反応の統計性に影響を与え得る特徴に関して、それを定性的に評価する方法が求められよう。そのような定性的な特徴付けが、前述した「系」と「熱浴」への分離の問題に対しても、解決の手がかりを与える可能性がある。実際、統計的反応論が前提とするエルゴード性とは、反応座標が、それ以外の多くの自由度と一様に結合した状況を意味しているのであるから、分子集団を構成する自由度の間の相互作用の疎密の程度が、「系」と「熱浴」の境界を決める要素となることは、予想されることである。このような予想を、実際に分子集団系で確かめる研究を始めているので、近い将来、結果を公表できると思う [8]。

7 おわりに

ここでは、個々の具体的な系に踏み込まずに、むしろ、分子科学が問う普遍的な問題という観点から議論してきた。このような議論の仕方は、物理の研究者が好んで取る立場である。これに対して、化学の研究者は、個々の分子や分子集団の特徴的な性質の解明に興味がある。このような興味の持ち方の差は、二つの研究領域における「文化」の差のようにすら感じられることがある。この差を踏まえながら、なお、二つの研究領域が交流するためには、どのような問題の設定をすべきなのか。ここで述べたことは、これに対する現時点での私の回答である。

参考文献

- [1] 戸田幹人、化学反応の動力学とカオス、分子科学夏の学校予稿集 (1999).
- [2] 藤永 茂、分子軌道法、(岩波, 1979).
- [3] H.C.Longuet-Higgins, *Molecular Phys.*, **6**, 107 (1963).
- [4] P.R.Bunker, *Molecular Symmetry and Spectroscopy*, (Academic, 1979).
- [5] A.J.Lichtenberg and M.A.Lieberman, *Regular and Chaotic Dynamics*, (Springer, 1992).
- [6] R.G.Pearson, *Symmetry Rules for Chemical Reactions*, (Wiley, 1976).
- [7] M.Toda, Arnold Web in Highly Excited Molecules, to be published.
- [8] N.Hashimoto, M.Toda and M.Nagaoka, in progress.