

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。なお、詳しい議論に関しては、「物性研究」に掲載を予定している、「化学反応の動力学とカオス」を参照されたい。

2 「統計的反応論」を越えて

従来の統計的反応論は、反応過程の特徴的な時間スケールに対して、熱浴における緩和の時間スケールがはるかに早いことを仮定している。この仮定に基付き、エルゴード性を用いて反応速度が評価される。これが、統計的反応論が「統計的」である理由である [1]。これは、分子を囲む、空間的に十分小さい領域を適当に選べば、化学反応の最中にも常に、そこで平衡状態が成立していること（局所平衡）を意味する。従って例えば、反応過程で生じるパターン形成を非平衡現象として研究する際にも、常に局所平衡の成立は当然とされてきた。

しかし近年の実験的研究の進展は、この前提そのものに対して、疑問を投げ掛けつつある [2]。近年の実験の特徴は、レーザーで励起された分子を用いることである。そのため、反応過程の初期状態として、平衡から遠くはなれた状態を選ぶことができ、分子レベルの非平衡現象を観測できる。そこでは、局所平衡の成立は仮定できず、むしろ、局所平衡の前提となる空間・時間スケールの分離の可否が問われる。これに対して、従来の統計的反応論では、平衡状態における揺らぎから出発している。この違いが、近年の反応動力学を、従来の「非平衡統計力学」と異なる、独自のものになっている理由である。

従来の統計的反応論を越えようとする時、可能な方法論の一つは、カオスに代表される力学系の研究である。実際、力学から統計力学への移行という問題は、カオスの研究の主題の一つである。しかし、化学反応において「力学から統計力学への移行」と言う時、見逃されがちな点がある。それは、分子がヘテロな存在である点である。

従来、力学系の立場から統計力学の基礎付けを議論する際、衝突によってのみ相互作用する理想気体が、念頭に置かれていた。このようなモデルでは、個々の構成要素の時間スケールと集団運動の時間スケールが、熱力学的極限で大きく異なる。これに対して化学反応論では、分子の構造やクラスターの形成に伴って、中間的な時間スケールが多重に存在する。そのために、分子集

¹E-mail:toda@ton.scphys.kyoto-u.ac.jp

団を構成する自由度の特徴的な時間スケールは、階層的に分布しており、単純な時間スケールの分離を許さない。

3 非線形共鳴のネットワーク

このような状況を考えるために、ここでは従来の理論に対して、謂わば、その逆の極限から出発する。即ち、従来の理論が、時間空間スケールの分離という極限から出発したのに対し、ここでは逆に、「反応座標」の特徴的な時間スケールに対して、それに近い時間スケールを持つ別の自由度が存在するとする。時間スケールの近い複数の自由度が存在し、それらが相互作用によって互いにエネルギーのやりとりをする時、どのような現象が起こるか。それは「共鳴」である。以下に述べる方法論は、この「共鳴」という概念を中心にして組み立てられる。

しかし、ここで注意しておくことがある。「共鳴」と言う時に、線形共鳴と非線形共鳴を区別する必要がある。線形共鳴では、共鳴によるエネルギー移動が無制限に起こり、その結果、運動の振幅が無限大に発散する。しかし、非線形共鳴では、共鳴によって運動の振幅が大きくなると、周波数の値が変化し、共鳴条件が満たされなくなる。そのため、「共鳴」によるエネルギー移動と言っても、無制限に大きなエネルギー移動が起こるわけではない。言い替えれば、非線形性は、共鳴現象を安定化する効果を持っているのである。従って、以下で論じる、分子内・分子間の振動エネルギー再分配においても、一つの非線形共鳴のみでは、大きなエネルギー移動は起こらない。むしろ、多数の非線形共鳴の成すネットワーク（Arnold の編みの目）が重要なのである。

4 分子内振動エネルギー再分配

このような予想に基付いて、高励起振動状態にあるアセチレンに対して、分子内振動エネルギー再分配における Arnold の編みの目を研究している。図 1 に示したのは、アセチレンにおける Arnold の編みの目（7 次の非線形共鳴まで示してある）の切断である [3]。

図 1 において、第一に次の点が注目される。それは、ここに示してある Arnold の編みの目が、疎であり、かつ非一様であることである。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。この対称性を考慮しないと、Arnold の編みの目は、図 1 に示すものより、はるかに密になり、そこでの運動は、よりエルゴード性に近くなる。このことから、分子振動におけるカオスにおいて、対称性を考慮に入れることの重要性がわかる。対称性による禁止則が、量子系の干渉効果に他ならないことを考えると、これは、「量子性によるカオスの（部分的な）抑圧」の一例とも言える [4]。

図 1 において重要な第二の点は、いわゆる「Arnold 拡散」との関連である。この「Arnold 拡散」は、次の二つの理由により重要となり得る。第一に、この「Arnold 拡散」は、二つの非線形共鳴が接近して、並んで存在しているために、「加速」される可能性がある。通常、「Arnold 拡散」と言う時、一つの非線形共鳴に沿った、極めて遅いと考えられている「拡散」運動を意味する。しかし、二つ以上の非線形共鳴が近接して相互作用する時、この「拡散」運動が加速される可能性は、Chirikov らによって示唆されている [5]。第二に、アセチレンにおける高励起振動が、

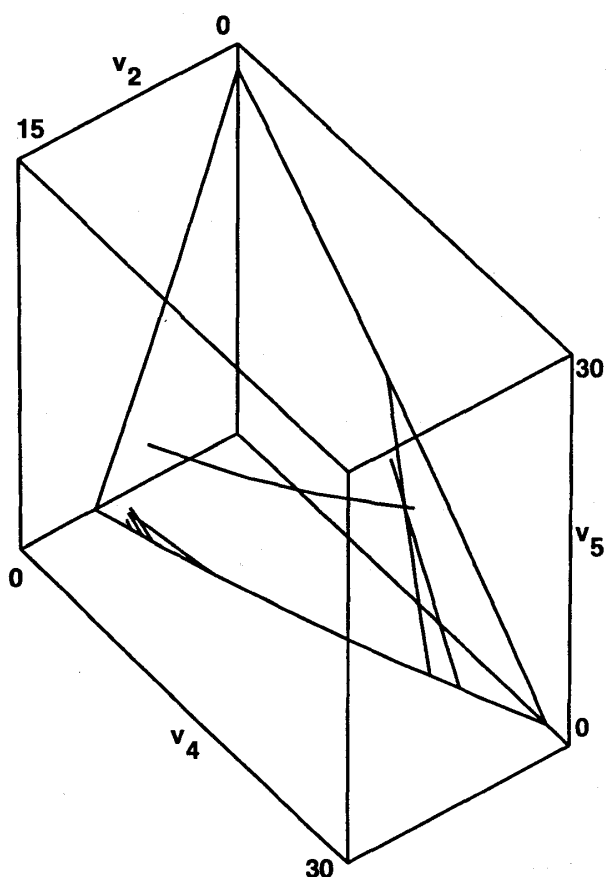


図 1: アセチレンにおける Arnold の編みの目の切断

「Arnold 拡散」における量子効果を、現実的な系で調べる絶好の機会を与えていることである。ここで「量子効果」と言う時、前述した「量子性によるカオスの（部分的な）抑圧」のみならず、レーザーをさらに加えることによって、「カオスの復活」を観測する可能性をも含めている [6]。

図 1 において重要な第三の点は、非線形共鳴の交差が見られることである。非線形共鳴の交差は、「Arnold 拡散」の方向の分岐点となっている。従って、交差の近傍で、振動エネルギー再分配のダイナミックスに、変化が見られると考えられる。

ここで示したような研究を、さらに多自由度系に拡張し、新たな「反応論」の枠組の建設するには、Arnold の編みの目の大域的なつながり方にのみ着目し、相空間の詳細な情報は捨てる「粗視化」が必要である。その方向へ向けたアイデアについては、別の機会に詳しく述べることにする [2]。

5 おわりに

本稿では、従来の統計的反応論を越える方向として、非線形共鳴に立脚した反応論を目指す試みに触れた。そのような方向を目指す大きな理由の一つが、近年の実験的研究の進展である。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ックスが観測可能となっている。このよう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、もう一度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。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。

参考文献

- [1] 化学動力学, Francisco and Hase 著, 佐藤 伸 訳 (東京化学同人,1995).
- [2] 戸田幹人, 化学反応の動力学とカオス, 物性研究, Vol.74 (2000) p597.
- [3] M.Toda, Arnold Web in Highly Excited Molecules, to be published.
- [4] Quantum and Chaos: How Incompatible, ed. K Ikeda, Supplement of Progress of Theoretical Physics, Vol.116 (1994).
- [5] B.V.Chirikov and V.V.Vecheslavov, Theory of Fast Arnold Diffusion in Many-Frequency Systems, J.Stat.Phys.,Vol.71(1993)p243.
- [6] M.Toda, S.Adachi and K.Ikeda, Dynamical Aspects of Quantum-Classical Correspondence in Quantum Chaos, Prog.Theor.Phys.Suppl.,Vol.98(1989)p323.