

大自由度力学系の集団運動抽出に向けた 問題提起 -化学反応動力学の観点から-

寺本 央、戸田 幹人、小松崎 民樹

概要

既存の代表的な集団運動抽出の立脚点、方法論を概観し、化学反応動力学の立場から問題提起をする。

1 導入

一言に、大自由度力学系の集団運動といっても、どのようなクラスの力学系を考えるか、どのような立脚点に立つのか、によりその意味するところのものはさまざまである。例えば、力学系の代表的な二つのクラスに、本研究会 [1] の主題である、保存力学系と散逸力学系と呼ばれるものがあり、それらの挙動は大きく異なる。また、それらのクラスの中で、有限自由度の解の振る舞いを調べるのか、あるいは、無限自由度の極限での挙動を調べるのか、に依存して、その挙動は大きく異なる。さらに、次の 2 節で分類を試みるが、それらをどのような立脚点から調べ、どのような集団運動を抽出したいのかということも、その力学系の背後にある物理を反映して多様である。事実、本研究会 [1] においてもさまざまな力学系が多様な立脚点から調べられ、大自由度力学系の集団運動という統一的なテーマを共有しているにもかかわらず、それら相互の知見を有機的に体系的に把持することは、大変難しい課題であるように思われた。しかし、本研究会 [1] のテーマである保存力学系と散逸力学系の枠組みを越える、ということに代表されるように、それら相互の知見を有機的に繋ぐことにより、新たな発展へ向かうための契機となりうるかもしれないと考え、

1. それらを有機的に繋ぐためにはどのような問いを立てる必要があるのか、
2. 筆者らの専門とする化学反応動力学の立場からどのような理論が希求されているか

を論じた。なお、言うまでもないが、この概観は、筆者らの視点によるものであり、本稿に挙げるものの他にも面白い力学系のクラス、力学系の集団運

動を調べるための面白い立脚点、があるかもしれないことをあらかじめお詫びしておく。

2 集団運動抽出のための二つの立脚点-軌道レベルと分布レベル-

ここでは、大自由度力学系の集団運動抽出の立脚点を、軌道レベルと分布レベル、という二つに分類する。もちろん、二つの立脚点は互いに独立ではない。しかし、両者の対応がそんなに自明ではないことは、例えば [2] によって指摘されている。端的に言えば、分布レベルでの記述では、通常 L^1 あるいは L^2 がその記述の舞台となるが、一本の軌道上にのみ重みを持つデルタ関数は、それらの空間には入らないので、一本の軌道は分布としては扱えないということである。二つのレベルの記述の関係を考察する際に、この問題は避けて通ることのできない問題なのではないかと考えるが、筆者らはその答えを知らない。

問 1 (分布レベルと軌道レベルの記述の関係) 力学系の分布レベルでの記述と軌道レベルでの記述の関係を調べよ。

分布レベル:

1. 数密度による記述: 均一で多数の自由度からなる系の集団運動を議論する際には、軌道レベルではなくその数密度の時間発展に着目することで系の見通しの良い記述を得ることができる。そのうちのいくつかは本研究集会においても取り上げられたが、
 - (a) 平均場を通して相互作用する均質な多数の自由度の集団運動
 - (b) 多数の同一な分子からなる分子液体の集団運動 (流体的モード)
 を抽出する際に重要な出発点である。これらの集団運動の記述において数密度が有効な役割を果たす理由としては、
 - (a) 自由度が均質であるから、その自由度の個性を捨象し、数密度として扱うことができること
 - (b) ある極限あるいは近似の下で数密度だけで運動の閉じた記述が可能であること

の少なくとも二つが考えられる。一つ目の理由は明らかであろう。二つ目の点に関しては、平均場を通して相互作用する均質な多数の自由度の集団運動の場合には、その方程式の対称性から、分子液体の場合には、以下の理由から可能になる。数密度は連続の方程式を満たし、その変化は、局所的に隣接する領域間での数密度のやり取りを通してしか起こらない。したがって、その密度が長

波長の全域的なスケールでの変化を生じるためには長い時間がかかる。その時間スケールが、分子スケールに比べて分離していれば、数密度等の長波長極限で遅い変数だけで閉じた記述ができる [3, 4]。また、Kuramoto-Sivashinsky 方程式等のもともとの方程式がこの形をしているもの、Navier-Stokes 方程式のようにフラックス自由度とともに系の時間発展を記述するものもある。

2. 多体密度による記述: 数密度による記述と比べ、長所と短所は、以下である。

- (a) 数密度による記述と比べ、自由度の個性を捨象する必要がないこと、その時間発展は線型方程式として記述できる。
- (b) 多体密度の時間発展方程式の解析は一般に困難である。

一般に、これらの記述で得られる方程式は、 $\rho_1(x)$ を数密度分布、 $\rho_N(x_1, \dots, x_N)$ を自由度 N の N 体分布としたときに、

$$\frac{\partial \rho_1(x)}{\partial t} = A\rho_1(x) + B(x, \rho_1(\cdot)) \quad (1)$$

および

$$\frac{\partial \rho_N(x_1, \dots, x_N)}{\partial t} = A_N \rho_N(x_1, \dots, x_N) \quad (2)$$

となる。ただし、 A は数密度に作用する線形演算子、 $B(x, \rho_1(\cdot))$ は数密度に関する 2 次以上の非線形な関数であるとする。これらの方程式を、さらに、慣性多様体、あるいは、中心多様体に縮約することが可能であるかどうかは、一般に、演算子 A または A_N とその非線型部分 B の性質による。

式 (1) の解の漸近挙動に関しては一般論はなく、解の存在すら不明な場合も多い。部分的には、[5] および本研究会 [1] の他の講究録を参照されたい。

式 (2) の解の漸近的挙動に関しては、

1. 演算子 A_N が Hille-吉田の定理 (Theorem 7.8.1, [6]) の条件 (a-c) をみたし、その演算子が生成する半群が constrictive な Markov 演算子である場合には、その解の漸近挙動は、Markov 演算子のスペクトル分解によって捉えることができ、時間とともに減衰する部分および漸近的に周期的な部分に分解される (Theorem 5.3.1 (spectral decomposition theorem))[6]。
2. 演算子 A_N が生成する Perron-Frobenius 演算子の固有値、固有ベクトルを数値的に計算する方法として GAIO (Global Analysis of Invariant Objects) [7, 8, 9] がある。GAIO の実装で主に工夫されている点として、

- (a) subdivision アルゴリズム [10, 11] と呼ばれる相空間を段階的に細かく分割し、その分割をバイナリーで符号化するアルゴリズムを用いている点、
- (b) その分割に応じた基底で表現された Perron-Frobenius 演算子の表現行列が疎行列になることを利用している点

が挙げられる。Perron-Frobenius 演算子がコンパクト作用素である場合には、その表現行列の固有値、固有ベクトルが、相空間の分割を細かくするにつれて、Perron-Frobenius 演算子のそれへ収束する。その収束の評価に関しては [12] を参照されたい。特にその固有値、固有ベクトルの内で重要となるのは、その固有値の絶対値が 1 に近いものである。なぜなら、その対応する固有ベクトルは、Perron-Frobenius 演算子の作用により、他の固有ベクトルに比べて、減衰が遅いからである。また、その固有値をもとに、Perron-Frobenius 演算子の作用に対して、“ほとんど不変な集合” (Almost invariant set) [13, 14] という「ひとたび軌道がその集合に入るとなかなか出てこれない遅い緩和を担う集合」を同定することができる。

問 2 (数密度での記述と多体密度での記述との関係) 数密度の記述では、非線型方程式であるのに対し、多体密度は線型方程式に従う。この二つの記述はどのように関係しているのかを調べよ。

軌道レベル: 次に、軌道レベルでの集団運動の記述の代表的なものを挙げる。

1. 共変/反変 Lyapunov ベクトル: 共変 Lyapunov ベクトルは、軌道の初期条件を摂動したときに、その初期条件の摂動が時間とともにどのように拡大または縮小されるかを与えるもので、座標変換とともに共变的に振舞う。詳しい定義は、Oseledec [15]、Ruelle [16] を参照されたい。また、[17] に [16] へのコメントと分かりやすい解説がある。反変 Lyapunov ベクトルは、共変に対して反变的に振舞うものである [18]。共変/反変 Lyapunov ベクトルは、相空間の接/余接ベクトル空間上で定義されるもので、それ自体、相空間全域で定義されたモードではないが、軌道の背後に遅い集団モードが存在する場合には、軌道をそのモード方向に摂動したときの応答も遅い時間スケールを持つと期待されるので、伸び率ゼロに近い共変/反変 Lyapunov ベクトルは、背後にある遅い集団モードを反映する可能性がある¹。これらの共変/反変 Lyapunov ベクトルは、コンパクト Riemann 多様体上の動力学を考える限り、そ

¹ただ、ミクロな軌道レベルでの初期条件の摂動に対する応答とマクロな摂動に対する応答を同一視してしてしまうことは、危ないかもしれない。この論点に関しては、例えば Dorfman [19] の p.72, 6.2 *van Kampen's objections* を参照のこと。

の計量の選び方には依存しない。それは、コンパクト多様体上の二つの計量は同じ位相を定める、ことを用いて示される。また、それらは、長時間での漸近的な伸び、縮みを定量化するが、時間局所的な挙動の特徴付けを与えるものとして、(局所)有限時間 Lyapunov 指数およびベクトルも考案されている。しかし、標準的な Lyapunov 指数、ベクトルと異なり、一般には計量に依存してしまうことに注意する必要がある。

2. モードによる分解: 相空間中で、ある自由度が、その自由度方向に軌道が大きく揺らぐ場合、あるいは、その自由度方向に軌道がゆっくり動くという場合、その自由度の方向により、系の集団運動を捉えられる可能性がある。

(a) (非線型) 主成分 (Principal Component) [20, 21] あるいは経験的モード [22]: これらは前者の軌道が大きく揺らぐ方向に対応する。揺らぎの大きさだけしか参照しないため、この主成分モードが遅いモードに対応するかは直ちに明らかではない。タンパク質の平衡構造の周りの揺らぎの場合には、主成分方向の微小揺らぎの大きさとその主成分方向の運動の振動の時間スケールの間には関係がある [23] が、揺らぎの大きさが大きくなるとともに非線型性が強くなりそのようなアプリアオリな対応は失われる。乱流の記述 [22] でも、一般に大きなスケールの揺らぎは遅い時間スケールを持つと期待されるので、経験的モードは、乱流の遅い集団的な運動モードを捉えている可能性がある。また、近年、非線形主成分解析も行われるようになってきた。代表的なものに、Kernel PCA (Principal Component Analysis) [20]、Isomap [21] 等がある。非線系の成分を用いることにより、運動を記述するために必要な次元を減らすことが可能である。どのくらい次元を減らすことができるかに関する一般論はないが、例えば、後者の Isomap をタンパク質の自由エネルギー地形の可視化に用いた研究として [24] があり、この論文の Fig. 2 に、線形主成分解析との比較の図がある。この適用例では、線形主成分解析で 10 成分用いても揺らぎの 6 割程度しか捉えられていないのに対し、非線系主成分解析では、2 成分だけで揺らぎの 9 割以上を捉えることができている。なお、Kernel PCA の問題点としては、どのような非線形カーネルを用いるに得られる結果が依存してしまうこと、および、そのカーネルを選択する基準が存在しないこと、等が挙げられる。一方で、Isomap の場合には、計量の選択、方法論中に出てくる k 近傍法の k の選択等によって結果が変わってしまう。これらをどのように選ぶべきなの

かは目的および適用される系の特性に依存して、慎重に吟味される必要がある。

- (b) **Koopman モード、Wavelet によるモード分解等:** これは後者のゆっくりとした自由度を取り出すための方法論である。Koopman 演算子は、Koopman [25] により導入された、分布に作用する Perron-Frobenius 演算子の共役演算子である。Koopman は、分布の空間として Hilbert 空間を考察したので、Koopman 演算子が作用する空間も Hilbert 空間であったが、分布の空間としては、 L^1 空間を考えるのが適切であると考えられ、その場合には、対応する Koopman 演算子が作用する関数空間は、 L^∞ となる [6]。もとの時間発展方程式が非線系方程式であっても、 L^∞ 空間に作用する Koopman 演算子は、線形演算子であり、その演算子の固有値に対応するモードを Koopman モードと呼ぶ。最近の Koopman 演算子を用いた集団運動モードの抽出のまとまったレビューとしては [26] および [27] がある。また、Koopman 演算子を用いたタンパク質と水の協同運動モード抽出の試みとして [28] がある。Wavelet によるモード分解のタンパク質の集団運動抽出への応用に関しては、戸田ら [29, 30] を参照のこと。

- (c) 内部座標系によるモード分解:

- i. 基準座標 (固有振動モードとも呼ばれる) [31, 32]: 楕円平衡点の近傍の非線形性が弱い系の動力学を記述するためには、有効な座標系である。また、次の標準型理論による座標を構築する際の摂動の出発点ともなる。
- ii. 標準型理論における座標: 端的に言うと、平衡点の周りの非線形性を取り込んだ座標であるが、何を標準とするかということに依存して、様々な標準型が存在する。例えば、平衡点周りの線形化された部分が半単純である場合には、半単純標準型 [33] が最も良く用いられている。他の可能な標準形としては、
 - A. intermediate normal form (法双曲的不変多様体) [34]
 - B. minimal (partial) normal form (Shilnikov 標準型) (法双曲的不変多様体から伸びている安定/不安定多様体) [35, 36]
 - C. partial normal form (それらの分岐等を調べるための標準型) [37]

等があり、また、線形部分が対角化不能な場合にも、hypernormal form 等 [33]、種々の標準形があり、取り出したい性質によってこれらを使い分けるのが望ましい。ま

た、どのような Hamiltonian を出発点とするかによっても、様々な標準形が存在する。非線型性を取り込んでいるといっても、軌道が平衡点から離れるに従い、その座標による軌道の記述は難しくなる。このことを改善するアイデアとしては、[38, 39] がある。

- iii. その他の内部座標、主軸超球座標 [40, 41]: その他に大自由度系の集団運動を記述するために用いられている代表的なものとして、超球座標及び主軸超球座標がある。これらの座標が潜在的にどのような系で有効な記述を与えるかは完全には分かっていないが、系が、

- A. 粒子置換等に対する離散対称性を持っている。
- B. 系の遅い集団運動が、系の大きな変形を伴う場合（蛋白質の折り畳み等）

に特に有用であることが知られている。A. の理由は、粒子置換操作が、主軸超球座標の角度の回転によって記述できる [42] ためであり、特に、系の量子力学の粒子置換対称性を考慮する際に役に立つ。また、伝統的にこの座標系は分子の衝突解離反応の記述に用いられてきた。なぜなら、典型的には衝突解離反応は、二つの分子が接近、衝突反応、解離、という三つのプロセスからなっており、接近と解離プロセスは主軸の長さの変化として記述され、衝突反応の間の分子種の組み換えは主軸超球座標の角度の回転として、見通しよく記述できるからである。この座標系は、近年、柳尾ら [43, 44] により、同種粒子からなる希ガスクラスターの構造転移反応に対しても見通しの良い記述を与えることが示された。また、この主軸超球座標の特異性、角度の空間のトポロジー等に関しては [45, 46] を参照のこと。

- 3. 相空間の分割: 他に、力学系の縮約記述を得る方法としては、

- (a) 相空間の鎖回帰集合とそれ以外の勾配的な部分への分解（モース分解 [47]）
- (b) 相空間のエルゴード成分への分解

等がある。これらの分解は、近年の計算機援用証明（モース分解 [48]）あるいは数値アルゴリズムの開発（エルゴード分解 [49]）により種々の系に適用されるようになってきた。

- 4. 不変集合への縮約: 相空間中に、低次元アトラクターが存在する、あるいは、他の低次元不変多様体が存在する場合には、動力学をそれらの低次元不変多様体に制限することにより、系の低次元空間における縮約した記述を得ることができる。

- (a) 固定点、不安定周期軌道、ホモ (ヘテロ) クリニック軌道
- (b) KAM トーラス
- (c) Smale の馬蹄、Hetero-dimensional cycle、Blender [50]
- (d) 法双曲的不変多様体 [51, 52]

ここでは、便宜上、分類したものの中なかでも、互いに関連するもの、あるいは、関連すると予想されているものが存在する。例えば、軌道レベルにおける不安定周期軌道と分布レベルにおける不変測度は、不変測度の周期軌道展開²を通じて互いに関連しているし、Koopman 演算子は密度の時間発展を記述する Perron-Frobenius 演算子の共役演算子である。また、Almost-invariant set の境界が、余次元 1 の安定多様体と不安定多様体からなっているのではないかという仮説 [14] もある。このような相互の関連を考察することが、大自由度力学系の集団運動を統合的に把持する上で重要なのではないかと考えられる。

問 3 これらの異なる記述相互の関係を明らかにせよ。

次の節では、まず、化学反応動力学の目指すものを明示し、化学反応動力学を理解する上で、どのような立脚点とその目的にとって望ましいのか、あるいは、化学反応動力学の理解のためには、どのような方法論が必要であるのかを議論する。

3 化学反応動力学の目指すもの

化学反応動力学は、分子レベルでの定量的理解を可能とし、分子を基盤とする様々な分野に、概念的基盤を提供しており、今では、現代科学の中に欠くことのできない一分野になっている。種々の実験技術の進歩は、分子の平衡構造を決定することを可能としたし、分子を構成する原子間の相互作用は、量子化学により計算され、それらの分子集団からなる平衡状態にあるマクロな物質の物性は、平衡統計力学の処方を用いることにより計算することができる。しかし、化学反応動力学は、それ以上のものを要求する。例えば、レヴィンによる分子反応動力学の「はじめに」に次のように記されている。

静的な構造だけではなく、その構造が時間とともにどのように変化しうなのか、そして、その時間変化を制御するために何ができるかを知りたいのである。我々はまずその変化がどのように起こるのかを記述したい。そしてさらに望むらくは、オーケストラの指揮者のように分子の動きを統率したいのである [55]。

分子の動力学は、量子力学、また、ある状況下では古典力学によって記述される。分子は、与えられた初期条件から出発し、時々刻々、形を変え、その

²最近のサーベイは、[53] およびその引用文献を参照のこと。量子力学の状態密度に関しては、[54] の Trace Formula がある。

電子状態を変えることにより化学結合を組み替える。それらの一連の変化がその分子の化学反応を構成する。

4 化学反応動力学が提起する問題

分子の動力学でも、その分子を構成している電子の自由度は均質であり、密度汎関数法のように数密度での記述や、ハートリー・フォック法のように電子が他の電子集団の作る平均場のもとでの運動として、近似的に記述することができる。そのような均質な電子集団の運動も興味深いが、ここでは、分子を構成する原子核の運動を問題とする。その理由のひとつには、系の遅い自由度といったときには、原子核は電子と比べ、1,000 倍程度の質量を持っており、電子と比して、より遅い自由度を構成すると考えられるからである。

以上のような分子の動力学が他の大自由度力学系のそれと比して特有であると考えられる点は、主に以下の四点である。

1. ヘテロな自由度からなること：ヘテロな分子からなる系においては、自由度は均質ではなく、自由度の個性を捨象できないために、数密度だけでその集団運動を捉えることは難しいと考えられる。故に、ヘテロな分子系の集団運動を抽出するためには、数密度、以外の出発点を探る必要がある。また、その自由度も振動的であるものや双曲的なもの等、多様である。
2. 自由度の個性が切り替わること：また、その自由度の個性も相空間の場所に応じて異なり、軌道が相空間中のどこにいるかによって、自由度の個性も、振動的な自由度から双曲的な自由度へ、あるいは、その逆、というように動的に切り替わる。
3. 自由度の数は有限であること、アプリオリな自由度の数無限大の極限が存在しないこと：化学反応動力学では、自由度無限大という理想化により現象を捉えられることもあるが、実際には、有限の自由度からなっている。また、1 や 2 から、どのように自由度の数無限大の理想化をすべきなのかは明らかではない。
4. 長時間の漸近的振る舞いだけではなく過渡的な振る舞いが問題となること：さらに、化学反応は有限の時間の間におこるので、長時間の漸近的な振る舞いだけではなく、過渡的な振る舞いの理解が重要であること。しかし、化学反応でも散乱理論等、漸近的振る舞いで理解できるものもある。

以上のことから、化学反応動力学を記述するために取りうる立脚点としては、多体分布による記述あるいは軌道レベルでの記述であるが、分子の自由度が大きくなるにつれ、その多体分布の時間発展を記述する Liouville 方程式は恐

ろしく複雑なものになる。また、GAIOによる解析も自由度が多くなると、必要となる相空間の分割の数も自由度とともに指数関数的に上昇するために、現状の計算機性能では大自由度系への適用は困難であると考えられる。Liouville 方程式の生成する Perron-Frobenius 演算子が定義するレゾルベントが有理型関数³の場合には、Mezic らの方法 [26] を用いることで Koopman 演算子を通して、Perron-Frobenius 演算子のスペクトルの構造にアクセスできる可能性があるが、Spohn らにより Hamiltonian がツイスト条件を満たしていると、対応する Liouville 演算子は連続なスペクトル密度を持つということが証明されており [56]、一般の系に対して適用可能な方法論は筆者らの知る限り知られていない。よって、ここでは、軌道レベルで化学反応動力学を理解するための指針を模索する。

5 化学反応動力学における法双曲的不変多様体の重要性

以上のことを踏まえ、それらの不変なものうち、特に、法双曲的不変多様体に焦点を当てる。ここで法双曲的不変多様体が重要であると講演者らが考えるのは、法双曲的不変多様体が次の二つの性質をもつからである。

1. 法双曲的不変多様体は、分子の従う運動方程式に摂動を加えても、頑強に存在する。
2. 法双曲的不変多様体は、その運動方程式が定義されている相空間中で、低い余次元を持っており、特に余次元 2 のものから出ている、安定多様体、不安定多様体は相空間を二つに区切ることができるので、相空間中の輸送に重要な役割を果たす。

分子の運動を記述する運動方程式を厳密には知りえないので、それをよく近似していると考えられるモデルを作り、そのモデルを解析することで、分子の運動を理解しようとする、というのが、分子の動力学をボトムアップ的に理解するための方法である。その際に、そのモデルは、もとの厳密な運動方程式の近似に過ぎないので、そのモデルが、摂動に関して頑強ではない構造を持っていたとしても、もとの厳密な運動方程式は、その構造を持つとは限らないということに注意されたい。分子の運動を理解したい、という観点からは、モデルが持つ構造ではなく、もとの厳密な運動方程式がもつ構造により興味がもたれるので、そのような摂動に関して頑強でない構造を調べたとしても、それが分子の運動の理解に資することはないかもしれない。一方で、摂動に対して頑強な構造は、モデルがもとの厳密な運動方程式の十分良い近似になっていれば、モデルがその構造を持つ、ということから、直ちに、も

³その特異点が高々極

との厳密な運動方程式もその構造を持つ、ということが結論できる。以上のことが、我々が、性質 1 が分子の運動を理解するために重要であると考え理由である。一方、性質 2 も重要である。特に、分子の運動を理解するという観点からは、分子の運動の時間無限大における漸近挙動、よりも、有限時間における分子の運動に興味をもたれる。時間無限大という理想化がモデルを見通しよくするのに役に立つこともあるが、分子の運動は常に有限時間内で繰り広げられることに注意すべきである。例えば、分子がある形から別の形にある時間の範囲内で形を変えることができるか？という問いに答えるためには、相空間のどの領域とどの領域がつながっているか、または、どの領域とどの領域が隔てられているか、を理解している必要がある。後者のように、相空間の領域を隔てることのできるもの、それが、余次元 1 の不変多様体である。

6 法双曲的不変多様体の崩壊

先に、法双曲的不変多様体は、相空間中の輸送に、重要な役割を果たすことを説明したが、その重要性、故に、系のパラメータを変化させる等で、その法双曲的不変多様体が崩壊してしまうようなことが起こると、相空間中の輸送が、質的に変化することが予想される。大域的な変化に関しては、次の節に譲ることにして、ここでは、法双曲的不変多様体の崩壊自体を調べるための我々の理論的枠組みを紹介する [57, 58]。先に説明したように、不変多様体が法双曲的であれば、その不変多様体は頑強であるために、崩壊しない。よって、厳密には、法双曲的不変多様体がどのように法双曲性を失い崩壊していくのか、という表現が正しいが、以下では、その一連のプロセスを法双曲的不変多様体の崩壊、と呼ぶことにする。法双曲的不変多様体には、その内部に、不安定周期軌道とそれらを繋ぐホモクリニック軌道、ヘテロクリニック軌道が埋め込まれている。それらは、

1. 不変多様体が法双曲的である限り、系のパラメータを変化させても不変多様体から抜け出せない。
2. 法双曲的不変多様体自体が崩壊しても、不安定周期軌道やホモクリニック軌道、ヘテロクリニック軌道は、頑強に存在する。

という二つの性質をもっており、法双曲的不変多様体の骨組みを提供している。また、法双曲的不変多様体が崩壊した後も、その残骸の一部として、頑強に存在し続ける。この二つの性質を利用すると、法双曲的不変多様体の崩壊を、その中に埋め込まれている不安定周期軌道、あるいは、ホモクリニック軌道、ヘテロクリニック軌道に乗っかり、それを延長していくことにより追跡することができる。これが、我々が、法双曲的不変多様体の崩壊を追跡するために用いる戦略である。

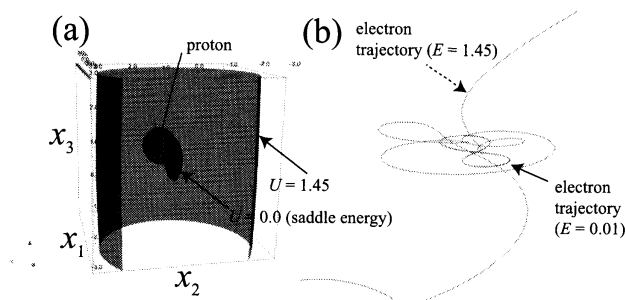


図 1: (a) 水素原子の電子が感じるポテンシャル U の等高面 (b) エネルギー $E = 0.01$ と $E = 1.45$ における典型的な電子の軌道。 $E = 0.01$ では、 x_1 軸がボトルネック（8 の字の交わる場所）に直交する方向であるが、 $E = 1.45$ では、 x_3 軸がボトルネックに直交する方向になり、二つのエネルギーの間で、反応座標の切り替えが起こる。

7 法双曲的不変多様体の崩壊がもたらすもの

次に、法双曲的不変多様体が崩壊することにより、どのような質的な変化が、相空間にもたらされるのか、ということを示す現象を紹介する。この現象は、我々が、反応座標スイッチング、と呼ぶものである。系は、図 1 の (a) に示すように水素原子が作り出すポテンシャル、 x_1 方向に一様な電場と x_3 方向に一様な磁場、それらの下で運動する電子からなるモデルである。(a) の原点が、サドル × センター × センター型の固定点になっており、その固定点のエネルギーは $E = 0.0$ としている。また、そのときのサドルにあたる自由度は、固定点近傍では x_1 である。系のエネルギーが $E = 0.0$ に十分近いときには、その等エネルギー面上に法双曲的不変多様体が存在することを証明できる。しかし、系のエネルギーを上げていくと、少なくとも $E = 0.99$ 以上では、その法双曲的不変多様体は崩壊する [57]。その崩壊が、電子の挙動にどのように影響するのかを示す図が (b) である。系のエネルギーが $E = 0.0$ に十分近い $E = 0.01$ のときには、固定点近傍を x_1 方向に横切るのが運動のボトルネックになる。一方、 $E = 1.45$ では x_3 方向に横切るのがボトルネックになっている。以上のようなボトルネックに直交する自由度は動的な反応座標と呼ばれるため、このボトルネックの切り替えを反応座標スイッチングと呼ぶ。詳細な情報または今後の展開に関しては [57, 58] およびその議論を参照されたい。

参考文献

- [1] In 山口義幸, editor, 力学系の作る集団ダイナミクス-保存系・散逸系の枠組みを越えて-, 京都大学数理解析研究所 111 号室, Sep. 2012.

- [2] L. A. Dmitrieva, D. D. Guschin, and Yu. A. Kuperin. Rigged Hilbert Space Approach to Spectral Analysis of the Frobenius-Perron Operator for the Tent-map. *arXiv:0105037v1*, 2001.
- [3] J. P. Hansen and I. R. McDonald. *Theory of Simple Liquids*. Academic Press, third edition, 2006.
- [4] U. Balucani and M. Zoppi. *Dynamics of the Liquid State*. CLARENDON PRESS, Oxford, 1994.
- [5] R. Temam. *Infinite-Dimensional Dynamical Systems in Mechanics and Physics*, volume 68 of *Applied Mathematical Science*. Springer, second edition, 1997.
- [6] A. Lasota and M. C. Mackey. *Chaos, Fractals, and Noise, Stochastic Aspects of Dynamics*, volume 97 of *Applied Mathematical Sciences*. Springer, second edition, 1991.
- [7] M. Dellnitz, A. Hohmann, O. Junge, and M. Rumpf. Exploring invariant sets and invariant measures. *Chaos*, 7(2):221, 1997.
- [8] M. Dellnitz and J. Oliver. Almost invariant sets in Chua's circuit. *Int. J. Bifurcation and Chaos*, 7(11):2475, 1997.
- [9] M. Dellnitz and J. Oliver. On the approximation of complicated dynamical behavior. *SIAM J. Numer. Anal.*, 36(2):491, 1999.
- [10] M. Dellnitz and A. Hohmann. *The computation of unstable manifolds using subdivision and continuation*, volume 19, page 449. Birkhäuser Verlag, Basel Switzerland, 1996.
- [11] M. Dellnitz and A. Hohmann. A subdivision algorithm for the computation of unstable manifolds and global attractors. *Num. Math.*, 75:293, 1997.
- [12] J. E. Osborn. Spectral Approximation for Compact Operators. *Math. Comp.*, 29(131):712, 1975.
- [13] G. Froyland. Unwrapping eigenfunctions to discover the geometry of almost-invariant sets in hyperbolic maps. *Physica D*, 237:840, 2008.
- [14] G. Froyland and K. Padberg. Almost-invariant sets and invariant manifolds connecting probabilistic and geometric descriptions of coherent structures in flows. *Physica D*, 238:1507, 2009.

- [15] V. I. Oseledec. A multiplicative ergodic theorem, lyapunov characteristic numbers for dynamical systems. *Trudy Moskov Mat. Obşç*, 19, 1968.
- [16] D. Ruelle. Ergodic theory of differentiable dynamical systems. *Publ. Math. de l'I.H.É.S.*, 50:27, 1979.
- [17] J. Kelliher. Oseledec's multiplicative ergodic theorem. <http://math.ucr.edu/~kelliher/Geometry/LectureNotes.pdf>, March 2011.
- [18] H. Teramoto, G. Haller, and T. Komatsuzaki. 18pAC-5 反変 lyapunov ベクトルを用いた法反発的不変面の構成法. In 日本物理学会秋季大会, 横浜, Sep. 2012.
- [19] J.R.Dorfman. *An Introduction to Chaos in Nonequilibrium Statistical Mechanics*. Cambridge lecture notes in physics. CAMBRIDGE UNIVERSITY PRESS, 1999.
- [20] B. Schölkopf, A. Smola, and K. R. Müller. Nonlinear Component Analysis as a Kernel Eigenvalue Problem. *Neural Comp.*, 10:1299, 1998.
- [21] J. B. Tenenbaum, V. de Silva, and J. C. Langford. A Global Geometric Framework for Nonlinear Dimensionality Reduction. *Science*, 290:2319, 2000.
- [22] P. Holmes, J. L. Lumley, and G. Berkooz. *Turbulence, Coherent Structures, Dynamical Systems and Symmetry*. Cambridge Monographs on Mechanics. Cambridge University Press, 1998.
- [23] 北尾彰朗. 主成分分析を使って眺めた蛋白質のエネルギー地形. *統計数理*, 49:45, 2001.
- [24] P. Das, M. Moll, H. Stamati, L. E. Kavraki, and C. Clementi. Low-dimensional, free-energy landscapes of protein-folding reactions by nonlinear dimensionality reduction. *Proc. Nat. Acad. Sci.*, 103(26):9885, 2006.
- [25] B. O. Koopman. Hamiltonian systems and transformations in hilbert space. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the USA*, 17:315, 1931.
- [26] M. Budišić, R. Mohr, and I. Mezić. Applied Koopmanism. *arXiv:1206.3164v2*, 2012.

- [27] I. Mezić. Analysis of Fluid Flows via Spectral Properties of the Koopman Operator. *Annu. Rev. Fluid Mech.*, 45:357, 2013.
- [28] H. Teramoto, M. Toda, and T. Komatsuzaki. 24pAE-15 局所スペクトルを用いた大自由度力学系の解析. In 日本物理学会春季大会, 西宮, 2012.
- [29] M. Kamada, M. Toda, M. Sekijima, M. Takada, and K. Joe. Analysis of motion features for molecular dynamics simulation of proteins. *Chem. Phys. Lett.*, 502:241, 2011.
- [30] M. Toda. Time series analysis of molecular dynamics simulation using wavelet. *AIP Conf. Proc.*, 1468:367, 2012.
- [31] V.I. アーノルド (丹羽敏雄, 蟹江幸博, and 安藤 韶一訳). 古典力学の数学的方法. 岩波書店, 1980.
- [32] E. B. Wilson Jr., J. C. Decius, and P. C. Cross. *Molecular Vibrations*. Dover, 1980.
- [33] J. Murdock. *Normal Forms and Unfoldings for Local Dynamical Systems*. Springer Monographs in Mathematics. Springer, New York, first edition, 2003.
- [34] C. Simó. CISM course on "modern methods of analytical mechanics and their applications". <http://www.maia.ub.es/dsg/1997/index.html>, June 16 to 20 1997.
- [35] L. M. Lerman. Partial normal form near a saddle of a Hamiltonian system. *Regular and chaotic dynamics*, 11(2):291, 2006.
- [36] S. Kawai and T. Komatsuzaki. Robust existence of a reaction boundary to separate the fate of a chemical reaction. *Phys. Rev. Lett.*, 105:048304, 2010.
- [37] C. B. Li, M. Toda, and T. Komatsuzaki. Bifurcation of no-return transition states in many-body chemical reactions. *J. Chem. Phys.*, 130:124116, 2009.
- [38] H. Teramoto and T. Komatsuzaki. Probing remnants of invariant s to mediate energy exchange in highly-chaotic many-dimensional systems. *Phys. Rev. E*, 78:017202, 2008.
- [39] H. Teramoto and T. Komatsuzaki. Exploring remnant of invariants buried in a deep potential well in chemical reactions. *J. Chem. Phys.*, 129:094302, 2008.

- [40] X. Chapuisat and A. Nauts. Principal-axis hyperspherical description of n -particle systems: Classical treatment. *Phys. Rev. A*, 44:1328, 1991.
- [41] X. Chapuisat. Principal-axis hyperspherical description of n -particle systems: Quantum-mechanical treatment. *Phys. Rev. A*, 45:4277, 1992.
- [42] T. Iwai and T. Hirose. Reduction of quantum systems with symmetry, continuous and discrete. *J. Math. Phys.*, 43:2927, 2002.
- [43] T. Yanao and K. Takatsuka. Collective coordinates and an accompanying metric force in structural isomerization dynamics of molecules. *Phys. Rev. A*, 68:032714, 2003.
- [44] T. Yanao, W. S. Koon, J. E. Marsden, and Kevrekidis. Gyration-radius dynamics in structural transitions of atomic clusters. *J. Chem. Phys.*, 126:124102, 2007.
- [45] R. G. Littlejohn and K. A. Mitchell. Body frames and frame singularities for three-atom systems. *Phys. Rev. A*, 58(5):3705, 1998.
- [46] R. G. Littlejohn, K. A. Mitchell, and M. Reinsch. Internal spaces, kinematic rotations, and body frames for four-atom systems. *Phys. Rev. A*, 58(5):3718, 1998.
- [47] C. C. Conley. *Isolated Invariant Sets and the Morse Index*. American Mathematical Society, 1982.
- [48] Z. Arai, H. Kokubu, and P. Pilarczyk. Recent development in rigorous computational methods in dynamical systems. *Jpn. J. Ind. Appl. Math.*, 26:393, 2009.
- [49] I. Mezić and S. Wiggins. A method for visualization of invariant sets of dynamics systems based on the ergodic partition. *Chaos*, 9(1), 1999.
- [50] C. Bonatti, L.J. Díaz, and M. Viana. *Dynamics Beyond Uniform Hyperbolicity*, volume 102 of *Mathematical Physics*. Springer, New York, 2005.
- [51] N. Fenichel. Persistence and smoothness of invariant manifolds for flows. *Indi. Univ. Math. J.*, 21:193, 1971.
- [52] M. W. Hirsch, C. C. Pugh, and M. Shub. *Invariant Manifolds*, volume 583 of *Lecture Notes in Mathematics*. Springer-Verlag, Berlin, 1977.
- [53] V. Baladi. Periodic orbits and dynamical spectra (Survey). *Ergodic Theory and Dynamical Systems*, page 255, 1998.

- [54] M. C. Gutzwiller. *Chaos in Classical and Quantum Mechanics*, volume 1 of *Interdisciplinary Applied Mathematics*. Springer, 1st edition edition.
- [55] R.D. レヴィン (鈴木俊法/染田清彦訳). 分子反応動力学. シュプリンガー・ジャパン株式会社, 2009.
- [56] H. Spohn. Spectral properties of Liouville operators and their physical interpretation. *Physica A*, 80:323, 1975.
- [57] H. Teramoto, M. Toda, and T. Komatsuzaki. A dynamical switching of a reaction coordinate to carry the system through to a different product state at high energies. *Phys. Rev. Lett.*, 106:054101, 2011.
- [58] H. Teramoto, M. Toda, and T. Komatsuzaki. Breakdown mechanism of normally hyperbolic invariant manifolds in terms of unstable periodic orbits and homoclinic/heteroclinic orbits in hamiltonian systems. in preparation.