

化学反応の動力学とカオス^{*)}

京都大学 理学研究科 戸田 幹人¹

(2000 年 6 月 13 日受理)

概要：

本解説では、化学反応論の動力学を、統計物理の基礎に関わる問題という観点から議論する。まず、近年の実験的研究の進展が紹介され、その中で問われつつある問題を指摘する。それらの問題を受けて、反応動力学理論の新たな方向性が、力学系カオスの研究の中から提起される。それに基づいて、統計物理のフロンティアとしての化学反応論に対する、今後の展望が示唆される。

目次

1 はじめに	598
2 統計的反応論	599
3 実験的研究の進展	602
3.1 「遷移状態」を見る	602
3.2 分子内振動エネルギー再分配	605
3.3 「統計的反応論」の破れ	607
3.4 溶液反応の非平衡・非定常性	609
3.5 何が問われているのか	612
4 理論研究の方向性	613
4.1 「遷移状態」再論	614
4.2 法双曲的な多様体	618
4.3 ホモクリニック接触と分岐	620
4.4 振動エネルギー再分配	623
4.5 形を変える分子	628
4.6 ダイナミックスの階層性	630

¹E-mail:toda@ton.scphys.kyoto-u.ac.jp

*) 本稿は、編集部の方から特にお願いして執筆していただいた記事である。

5 統計物理のフロンティア	633
5.1 開いた力学系	633
5.2 「量子カオス」	634
5.3 統計平均の起源	636
6 謝辞	639
7 参考文献	639

1 はじめに

本稿の目的は、化学反応の動力学を舞台に、統計力学の基礎的な問題を問い直し、そこにおけるカオスの役割を考え直すことである。特に、近年の実験的研究の進展を背景に、従来、ともすれば不問に付されてきた問題、即ち、反応過程に対して、統計的な方法を適用するための前提条件そのものに焦点を合わせる。

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、緩和過程の時間スケールがはるかに短いことを仮定している。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。本稿ではまず、このような実験的研究のいくつかを紹介し、その中で問われつつある問題を整理する。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のである。

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。

この解説では、このような化学反応論の特徴を踏まえた、反応論の新たな展開を目指す。そのために、力学系の研究の中から、今後の方向への可能性を探り、それに基付いて、新たな統計的

反応論の構築に向けた、基礎的アイデアを素描する。

2 統計的反応論

反応過程に関する実験的研究を紹介する前に、その準備として、統計的反応論を復習しておく。統計的反応論における速度定数の導出については、標準的な方法が確立している [1][2][3]。ここでは、統計的反応論における前提条件に議論をしばり、それが局所平衡の成立に他ならないことを指摘する。また、統計的反応論とメゾスコピック物理との関連についても議論する。

統計的反応論では、遷移状態という概念が、中心的な役割を演じる。遷移状態の概念を、図 1 に模式的に示す。統計的反応論では、反応過程の進行を、反応座標と呼ばれる 1 次元的な自由度で記述できると仮定する。このように 1 次元的に記述することで、反応の前後の仕切りとしての遷移状態が、(少なくとも局所的には) 疑義無く定義される。これが伝統的な遷移状態理論の立場である。具体的には、反応の過程で生成、あるいは切断される化学結合の長さが、反応座標であると考えればよい。図 1 では、このように選ばれた反応座標を横軸に取り、反応座標のエネルギーを縦軸に示す。この時、図 1 の左側にあるポテンシャルの底が、反応前の分子の状態を表し、ポテンシャルの右側の底が反応後の分子の状態を示す。化学反応が起こるためには、ポテンシャルエネルギーの山を越える必要があるが、この障壁が遷移状態である。

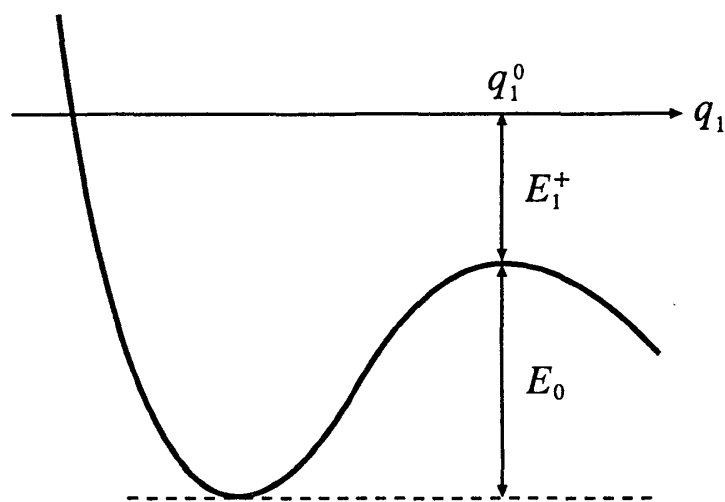


図 1: 統計的反応論における遷移状態の概念の模式図。
横軸は反応座標、縦軸は反応座標のエネルギー。

遷移状態を通過する流れの速度定数は、ミクロカノニカルな統計的反応論から、

$$k(E) = \frac{G^+(E - E_0)}{hN(E)} \quad (1)$$

で与えられる。ここで $k(E)$ は、系の全エネルギーが E の下での反応の速度定数を表す。 $N(E)$ は、反応前の分子の量子状態の数を表し、 $G^+(E - E_0)$ は、遷移状態における反応座標以外の自由度の状態数を示す。 E_0 は遷移状態のポテンシャルエネルギー、 h はプランク定数である。

式(1)は、直観的には次の意味を持つ。統計的反応論における速度定数は、 $N(E)$ 個の反応前の量子状態をアンサンブルとし、このアンサンブルから、遷移状態上にある $G^+(E - E_0)$ 個の量子状態をランダムにサンプルする時の頻度に比例する。この時、 $N(E)$ 個ある量子状態からどれが選ばれるかは、完全にランダムであり、反応前の量子状態に一切依存しない。言い替えれば、反応前の分子のダイナミックスがエルゴード的であることを仮定している。これが、統計的反応論における最も重要な前提である。従って反応の選択性、即ち、分子が或る量子状態にいる時に反応がより起こりやすい、あるいは逆に、より起こりにくいという様な選択性は、一切無いことを意味する。

式(1)ではさらに、次の事が仮定されている。即ち、一旦、遷移状態に達した分子は、必ず反応生成物に至るという仮定である。これは、遷移状態の近傍で、反応座標とそれ以外の自由度との間の相互作用が無く、反応座標の運動が弾道的であることを意味する。言い替えれば、遷移状態近傍に留まる運動や、遷移状態を一旦越えた後で引き返す運動は、全く存在しないことが仮定されている。

以上に述べた統計的反応論の前提条件を、統計力学の基礎の立場から再検討しよう。まず問題になるのは、統計的反応論において「系」とは何か、という問題である。式(1)ではミクロカノニカルな速度定数を示したが、この問題は、カノニカルな表式でも同様に出てくる。後で紹介する実験では、この点が正に問われるのである。気相の反応では当面、反応する分子を構成する自由度全体が「系」である、と考えて良いとしよう。しかし、溶液中における光励起分子の反応では、溶媒と溶質分子の相互作用が複雑であるため、何を「系」と考えればよいのか明らかではない。

この問題と密接に関連するのが、「エルゴード性」の仮定である。特に、今考えている系の相空間は、反応前と後の状態に対応する部分が、細いボトルネックによってつながった形になっていることに注意する必要がある。統計的反応論で仮定されているのは、相空間全体におけるエルゴード性ではなく、反応前に対応する相空間における、いわば「部分エルゴード性」なのである。あるいは、ここで問われているのは、開いた相空間における「エルゴード性」なのだ、と言っても良い。

まず明らかなように、反応前の状態に対応する相空間に関して、トーラスの残骸などの無い、十分にカオス的なものであることが仮定されている。さらにそれに加えて、系が、反応前に対応する相空間を、くまなく訪問するのに要する時間スケールが、ボトルネックに到達する平均時間よりも、はるかに短いことが仮定されている。この二つの条件がともに満たされて初めて、反応前に対応する相空間におけるエルゴード性が主張できるのである。

相空間をくまなく訪問する時間（仮にここでは、エルゴード時間と呼ぶ）は、「系」が小さいものでない限り、一般に非常に長い時間となるだろう。従来、反応理論では、分子の大きさが大きくなるほど、統計的反応論の前提が成立しやすくなる、と考えられてきた節がある。しかし、エルゴード時間の長さを考えると、むしろ逆である可能性がある。この問題は、「統計力学の成立にとって、エルゴード仮説は本当に必要か」という問題とも関連する。この問題は、最後の章でもう一度議論する。

ここまででは、反応過程が古典力学であるかのように議論してきた。反応過程はミクロな現象で

あり、系の量子性を無視することはできない。従って、統計的反応論の基礎付けは、量子系において統計性の力学的起源を問う問題であり、いわゆる「量子カオス」と深く関わる [4][5]。この点に関しては最後に触れることにし、ここでは散乱問題の立場から速度定数の表式 (1) の意味を指摘するにとどめる [2]。

量子論では、反応前の状態は共鳴散乱状態である。共鳴散乱状態の平均エネルギー間隔 δE は、 $\delta E = 1/N(E)$ で与えられる。他方、遷移状態上に存在する量子状態一つ当たりの速度定数は $k(E)/G^+(E - E_0)$ であり、この逆数が共鳴散乱状態の平均寿命 τ を与えると考えると、 $\tau = G^+(E - E_0)/k(E)$ となる。これらの量を用いて速度定数の表式 (1) を書き直すと、

$$\tau \delta E = h \quad (2)$$

となり、共鳴散乱状態の平均エネルギー間隔 δE と、平均の幅 h/τ が等しいという結果が得られる。散乱理論の立場で見た時、これは、統計的反応論が成立するための必要条件の一つである。

今、考えている量子系がエルゴード的であると仮定しよう [6]。この時、時間スケール $h/\delta E$ は、量子的な意味での「エルゴード時間」の（十分過ぎる）上限を与えると考えられる。従って式 (2) は、古典的な意味での「部分エルゴード性」に対して、十分条件を与えると見なせる。

式 (2) は、共鳴散乱状態が「重なり共鳴」であることを示している。「重なり共鳴」における散乱過程では、複数の共鳴散乱状態が干渉を起こすため、量子揺らぎが激しいことが知られている [7]。しかし、統計的反応論が想定している様な、多数の状態の間の「重なり共鳴」に関して、具体的な系に適用できる解析方法は無く、定量的なことは知られていない。

以上、統計的反応論に関して、その前提条件を議論してきた。それらを、もう一度整理しておこう。第一に、反応過程を、一次元的な反応座標を用いて記述できることが仮定されている。この仮定によって、反応の前後を仕切る状態としての遷移状態の概念を、(少なくとも局所的には) 疑義なく定義できる。第二に、反応前の量子状態と遷移状態との間に、選択性が一切存在しないことを仮定した。これが、統計的反応論が「統計的」である理由であり、最も重要な前提である。第三に、遷移状態の近傍において、反応座標の運動が弾道的であることを仮定した。

メゾスコピック物理でランダウアー公式をご存知の方は、上記の前提条件が、そのまま、ランダウアー公式の成立条件となっていることに気がつかれるだろう [8]。1 次元的な反応座標の代わりに、1 次元のリード線を考えれば、第一の条件の対応が得られる。第二の条件は、リード線から電子浴への流れが、電子浴で即座に緩和する、という条件に対応する。第三の条件は、リード線と電子浴のつなぎ目が断熱的であり、リード線の内部に反射による定在波が立たない、という条件に対応する。ここで最も重要な条件は、統計的反応論の場合と同様に、第二の条件である。これによって、リード線内の運動と電子浴の内部での運動を切り離すことができ、散逸に関与するすべての現象は、電子浴の内部でのみ生じると見なせる。

統計的反応論とメゾスコピック物理の対応を指摘したのは、他でもない。メゾスコピックという研究領域を、化学反応も含めた普遍的な研究対象として位置付けたいからである。実際、後で紹介する実験で見られる「反応速度定数の量子化」と、メゾスコピック系における「コンダクタンスの量子化」とは、その本質において共通している。このように、反応理論とメゾスコピック

物理を、共通する視点でとらえた上で、「そこで何が問われるべきなのか」を議論することが、本稿の目的である。それは、上でも指摘したように、「空間的・時間的スケールの分離」という、統計力学の成立の根底を成す前提の可否である。

3 実験的研究の進展

この節では、最近の実験の中からいくつか選んで、その結果を議論する。しかし、近年の実験的研究の進展は速く、ここで網羅的に紹介することは、筆者の能力を越える。個々の実験に関する理解に関しても、筆者は実験家では無いので、誤解していることがある可能性がある。従ってここでは、論点を絞って紹介し、詳しいことは原論文を見ていただくことにする。なお、最後の節で触れる、溶液中のエネルギー移動の問題に関しては、基研研究会「非平衡非定常ダイナミックスの解明 — 新しい化学反応論を目指して —」の報告の中に、実験家の方々が自ら書かれた解説があるので、そちらも参照していただきたい[9]。

以下、最初の三つの節では気相の反応、4番目の節は、溶液中の反応を議論する。

以下で紹介する気相の反応は、いずれも単分子反応である。気相の反応では、分子ビームを用いることによって、分子の全角運動量に関して低温の状態を作ることができる。また、この時、分子間の衝突は無視することができるので、反応過程を、個々の分子における現象と考えて良い。従って、分子ビームとレーザーを用いた気相反応の実験は、ミクロカノニカルな統計的反応論を検証するための、絶好の舞台であると言って良い。

しかし、統計的反応論を検証しようとする時、困難な点がいろいろある。式(1)では、反応前の量子状態の数 $N(E)$ と遷移状態における状態数 $G^+(E - E_0)$ を知る必要があるが、大きな分子ではこれは極めて難しい。特に、反応前のダイナミックスに関するエルゴード性の仮定が、強い非線形性の存在を意味することを考えると、反応前の量子状態の数を評価するのは、ほとんど不可能ではないかと考えられる。そのため従来、実験との比較に際し、式(1)で与えられる速度定数は、調和振動子の状態密度に基いて計算されることが多い。基準振動の周波数の評価には、量子化学計算が用いられるにしても、非線形性を無視した計算との比較にどこまで意味があるのか、という疑問もあろう。従来の議論では、非線形性の効果は、状態密度の評価を大きく変更するほど強くないと考えられている。しかし、このような考えが、すべての反応に対して正しい保証は無い。従って、以下で、統計的反応論との比較と言う時、このような限界の下での議論である事を忘れてはならない。

3.1 「遷移状態」を見る

以下で紹介するのは、統計的反応論で鍵となる概念である「遷移状態」を、実際に観測することに成功したと考えられる、Moore らのグループによる実験結果である[10][11]。Moore らは、ケテン CH_2CO の解離実験を行ない、反応の速度定数を、励起エネルギーの変化に対して求めた。以下で示す図2から図4は、彼らの論文からの引用である。

図2は、反応過程に関与するポテンシャルを、ケテン分子の CC 結合の長さを反応座標として

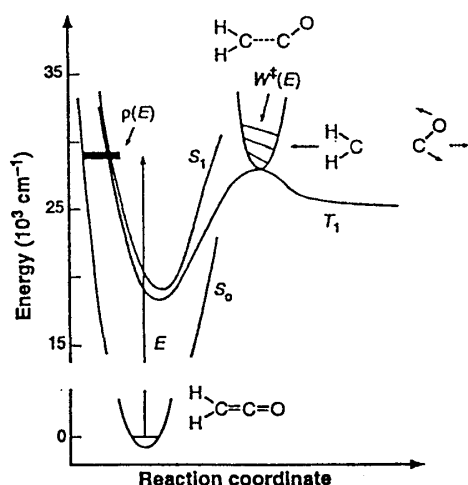


図 2: ケテン CH_2CO の解離実験における、反応座標方向のポテンシャル

Reprinted with permission from
E.R.Lovejoy, S.K.Kim and
C.B.Moore,

Science Vol.256(1992)p1541.

Copyright 1992 American Association
for the Advancement of Science.

描いたものである。実験では、基底状態にある分子を、レーザーを用いて電子励起状態に励起する。この時、分子は電子励起状態のポテンシャルにおいて振動励起状態になり、そのエネルギーが、電子励起状態にあるポテンシャル障壁を越えるために十分であれば、CC 間の結合が切れ、CO が生じる。このようにして生じる CO の量を計ることによって、解離反応の速度定数 $k(E)$ を求めることができる。

図 3 で丸で表してあるのが、実験で得られた速度定数 $k(E)$ を、励起に用いたレーザーのエネルギーに対して描いたグラフである。図 3 には、実験結果との比較のために、実線で統計的反応論の結果も示してある。ここで統計的反応論の結果は、量子化学計算で求めた基準振動の周波数を用い、調和振動子の状態密度で計算されている。ただし、ケテン分子の CCO 結合の角度に関してのみ、非線形振動子として扱っている。

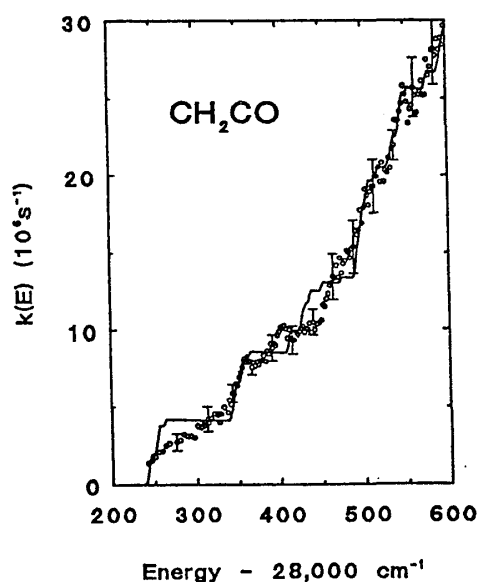


図 3: 実験で得られた反応速度と統計的反応論の比較。縦軸は反応速度、横軸は励起に用いたレーザーのエネルギー。

Reprinted with permission from
S.K.Kim, E.R.Lovejoy and
C.B.Moore,

J.Chem.Phys., Vol.102(1995)p3202.

Copyright 1995 American Institute of
Physics.

図 3 で注目すべきことは、速度定数 $k(E)$ が、レーザーのエネルギーに対して、階段状の変化を示していることである。この「速度定数の量子化」は、次のことを意味する。速度定数 $k(E)$ を

与える式(1)で、系のエネルギー E を連続的に大きくするとしよう。この時 $k(E)$ は、 E に対して連続に変化するのではなく、遷移状態上で新たな量子状態が寄与するたびに、不連続に増加する。この不連続な変化が、図3に示した実験結果に示されているのである。この時、速度定数の不連続な変化に対応するエネルギー変化の値から、遷移状態上の量子状態に関する情報が得られる。このようにして、統計的反応論における「遷移状態」を実験的に観測でき、そこでのダイナミックスを議論することが可能であることが示せた。

統計的反応論との比較は、図3でわかるように、速度定数の階段状の変化の位置がずれている所があるが、全般的な傾向に関しては実験との一致は良いと言えよう。しかし、彼らの実験結果の重要性は、むしろ統計的反応論を越える部分にある。実験では、解離で生じた CO の量を、終状態で選別した結果も測定され、励起エネルギーの変化に対して、ピーク構造が見られることが示されている(図4のグラフ(c))。

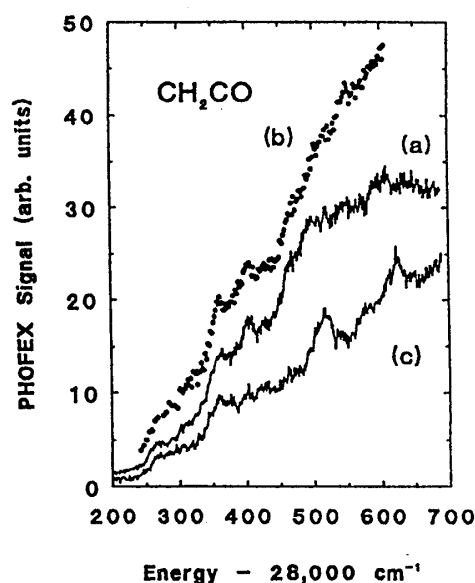


図4: 実験で得られた反応速度。ただし、終状態で選別された場合の結果を示してある。縦軸と横軸は図3と同じである。

Reprinted with permission from
S.K.Kim, E.R.Lovejoy and
C.B.Moore,
J.Chem.Phys., Vol.102(1995)p3202.
Copyright 1995 American Institute of
Physics.

これは次のことを示している。統計的反応論では、反応の障壁となるのは、反応座標方向のエネルギーだけである。従って、励起エネルギーを大きくしていく時、遷移状態上の量子状態は、一旦開けば閉じることはないはずである。これに対して、反応の終状態分布にピーク構造があるということは、一旦開いた状態が閉じることを意味しており、共鳴(重なっていない共鳴)の存在を示唆している。この成因として次の二つが考えられる。一つ目は、反応前のダイナミックスが、完全には統計的ではない可能性である。二つ目は、遷移状態における反応座標のダイナミックスが弾道的ではなく、他の自由度との結合によって共鳴散乱状態が生じている可能性である。

実験家達によると、反応前のダイナミックスは十分に統計的であろうという。その理由は次の点にある。反応前のケテンでは、強い振電相互作用のために、電子励起状態における振動運動と電子基底状態における振動運動が、強く混じっている。電子基底状態における振動運動は、高励起状態であり、振動状態のエネルギー密度が高い。従って、解離反応に至る振動運動において、統計的反応論の必要条件である「重なり共鳴」の状況が実現していると考えられる。このため、上述のピークは、遷移状態における、反応座標と他の自由度との結合が、起源である可能性が大きい。

いずれにせよ Moore らの実験結果は、単に「遷移状態」を見たという点にとどまらず、統計的反応論を越える必要性を示したという点にこそ、価値があると言うべきだろう。このような方向こそが、今後の研究の目指すべきものである。

メゾスコピック物理を研究しておられる方は、本節で紹介した「速度定数の量子化」が、その本質において、「コンダクタンスの量子化」と等価であることに、すぐ気がつくであろう。この事に端的に示されるように、反応過程論とメゾスコピック物理は、ミクロとマクロの間の現象に対する研究と言う点で、共通する側面を持っている。その意味では、従来の統計的反応論の枠組を越える方向への研究は、メゾスコピック物理においても同様に考えられるはずである。この点に関しては、最後の章で触れる。

3.2 分子内振動エネルギー再分配

前の節で議論した Moore らの実験では、反応前の分子に関して、統計性の仮定が良く成立していると考えられている。そのため、励起された分子が反応へと至る過程そのものに関して、これまで研究は行なわれていない。しかし、高励起振動状態の分子における、振動モード間のエネルギー移動は、強い非線形性のため古典的にはカオス状態ではあっても、必ずしもエルゴード的な状況であるとは限らない。このように、励起から反応へと至るダイナミックスにおいて、エルゴード的でも規則的でもない力学が重要となり得ることを示したのが、分子内振動エネルギー再分配 (Intra-molecular Vibrational energy Redistribution、略して IVR と呼ぶ) の研究である。

この節では、このような IVR の研究の代表的な例として、山内 (東大)・Field (MIT) らによる、アセチレンのスペクトル構造の研究を紹介する [12]。この研究では、高励起振動状態の分子におけるダイナミックスが、そのスペクトル構造を通して実験的に調べられ、IVR のダイナミックスの階層性という、重要な特徴がとらえられている。

電子基底状態における高励起振動状態を研究する実験方法として、以下に紹介する研究では、次の二つの方法を用いている。まずレーザーを用いて、電子基底状態にあるアセチレン分子を、電子励起状態における或る特定の振動状態に励起する。その後で、電子励起状態から電子基底状態への遷移によって生じる蛍光を観測する。この時、自然放出される蛍光を観測する方法を分散蛍光 (Dispersed Fluorescence、以下略して DF と呼ぶ) 分光、第二のレーザーを用いて誘導放出される光を観測する方法を誘導放出 (Stimulated Emission Pumping、以下略して SEP と呼ぶ) 分光と呼ぶ。

二つの方法のうち SEP では、レーザーの波長を選ぶことによって、放出される光の波長を選択できる。従って、SEP の方が精度の高いスペクトルを得られる。しかし、これは、DF によって得られるスペクトルの価値が低いことを意味しない。以下に紹介するように、DF のスペクトルは、SEP で得られるスペクトルを「粗視化」し、その特徴を抽出したものになっている。「粗視化」に用いるエネルギー幅の逆が、運動の特徴的な時間スケールであることを考えれば、DF によって得られるスペクトルは、励起後すぐの、短い時間スケールにおける現象をとらえていると言える。この時、短い時間スケールのダイナミックスに規則性があれば、それは、DF における「良い量子数」として現れることになる。これに対して、SEP スペクトルでは、より長い時間ス

ケールの過程、即ち、短い時間スケールにおける規則的な運動が、その後、崩壊・遷移していく過程を観測していることになる。このように、ダイナミックスの階層性を観測することができるという点が、DF と SEP の二つの方法を用いる利点である。

アセチレン C_2H_2 は、電子基底状態の安定構造では直線分子であるのに対して、電子励起状態の安定構造では、折れ曲がった形(トランス変角)をしている。この形の違いを利用し、レーザー励起によって、電子励起状態を経由して遷移することで、電子基底状態における高励起振動状態が実現される。

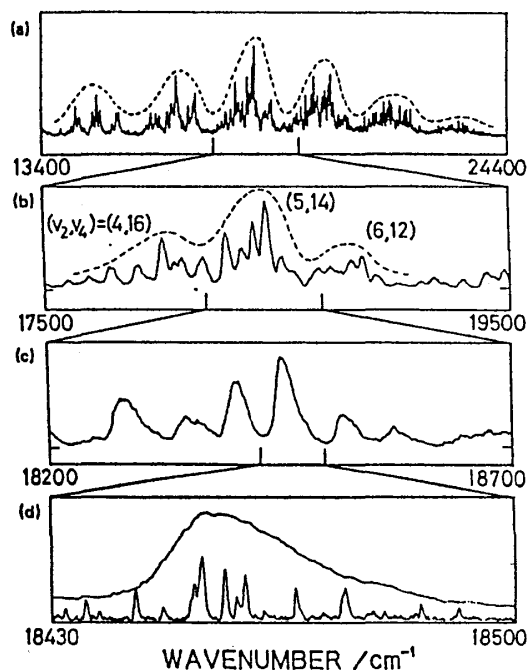


図 5: 高励起振動状態のアセチレンに見られるスペクトルの階層構造。上の三段は DF による観測結果であり、最下段は SEP による。

Reprinted with permission from
K.Yamanouchi et al.,
J.Chem.Phys.,95(1991),p6330
Copyright 1991 American Institute of
Physics.

図 5 に、DF と SEP で得られたスペクトルに見られる階層構造を示す。上の三つが DF で得られたスペクトルであり、一番下に、DF におけるピークのひとつと、SEP で得られる複数のピークとの対応が示してある。スペクトルにおける階層性は、ダイナミックスの特徴的な時間スケールが、階層的な構造を持つことを意味する。

これに対して、量子系がエルゴード的であれば、短い不安定周期軌道の分布に起因するスペクトル構造はあり得ても、より長い時間スケールに対応するスペクトルにおいて、構造が見えることは無いはずである(ただし、「scar」の問題はある)。このように、スペクトルにおける階層構造の存在は、IVR の非エルゴード性を示す、重要な特徴と言える。

アセチレンの IVR における非エルゴード性に関して、Kellman は次の事を示した [13]。即ち、アセチレンにおいて、これまで実験的に特定されたモード間結合には、保存量が三個存在する。従って、アセチレンの IVR は、等エネルギー面を覆い尽くすという意味でのエルゴード性を示さない。IVR における保存量の存在は、アセチレンに限ったことではなく、それ以外の分子においても知られつつある [14]。注意すべきことは、一般にこれらの例において、自由度の数より保存量の数が少ないことである。これらの事実は、IVR において、自由度の数より小さい次元を持つトーラス構造の存在と、その崩壊過程が重要である可能性を示す。従来、カオスの研究で

は、KAMトーラス（即ち、自由度の数と等しい次元を持つトーラス）が、主に調べられてきた。これに対してIVRの研究は、より一般的な相空間構造を研究する必要性を示している。

ただし、IVRにおける保存量の存在は、それだけでは、スペクトルの階層性を説明できない。等エネルギー面を覆い尽くすことは不可能であるが、保存量で限られた相空間領域を覆い尽くすという意味での、「制限エルゴード性」は可能だからである。この「制限エルゴード性」が成立すれば、スペクトルに構造は見られないはずである。従って、アセチレンのスペクトルに見られる階層構造の力学的な起源、即ち、IVRのダイナミックスの階層性のメカニズムを問う問題は、まだ残っている。

ここに見られた「ダイナミックスの階層性」は、アセチレンに特殊な現象ではなく、非「制限エルゴード」的なIVRにおいて、普遍的に観測される性質であろう。そのことを示すには、「ダイナミックスの階層性」を生み出すメカニズムに関して、系の詳細に依らない、一般的な性質に基付いた考察が必要である。後で、非線形共鳴のネットワークに基付いてアセチレンのIVRを解析し、その解析を一般的に拡張することによって、普遍的な現象としての「ダイナミックスの階層性」のメカニズムを議論する。

3.3 「統計的反応論」の破れ

統計的反応論が破綻していることが、実験的に示された例は、これまで必ずしも数は多くない。その中で、ファンデルワールス力で結び付いた分子クラスターでは、統計的反応論の破綻が観測されている [2]。分子クラスターでは、構成要素である個々の分子の基準振動の周波数と、ファンデルワールス力による振動の周波数が大きく異なる。このため、分子内振動と分子間振動との間のエネルギー移動にボトルネックがあり、振動エネルギーが統計的に各モードに分配される過程に対する妨げとなる。これが、分子クラスターにおいて、非統計的な性質が多く見られる理由である。

これに対して、これから紹介する鈴木（分子研）らによる実験は、ラジカルの解離反応において、統計的反応論からの大きなずれが見られたという例であり、そのメカニズムに関心が持たれる [15]。ラジカルは、その不安定性のため、反応のエネルギー障壁が低い。従って、励起分子のエルゴード時間と反応時間を比べた時、反応時間の方が短い可能性がある。言い替えれば、統計的反応論の前提となる「部分エルゴード性」が破れている可能性がある。このことは、反応座標との結合が弱い自由度が励起された時には、逆に反応が遅くなる可能性をも示唆している。

鈴木らは、図6に示した反応を用いて、ラジカルの解離における速度定数を測定した。図中に示す CH_3COCl の分子をレーザーで光解離し、生成されたラジカル CH_3CO が、 CH_3 と CO に解離する速度を測定する。この時、ラジカルの解離反応に対する速度定数 $k(E)$ を、ラジカルの内部エネルギー E の関数として得るためには、光解離によって生成されるラジカルを、その内部エネルギーによって選別する必要がある。鈴木らは、この選別を、2次元イオン画像法という、彼らが新たに開発した実験方法を用いて行なった。

図7に示したのが、その結果である。図7では、測定で得られた速度定数と統計的反応論の結果が比較されている。これから、実験値が理論値より、一桁以上小さいことがわかる。ここで、理

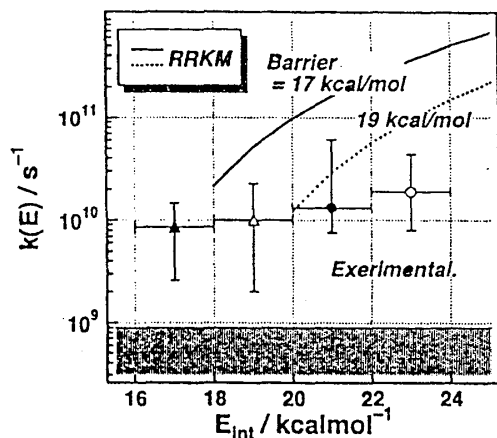
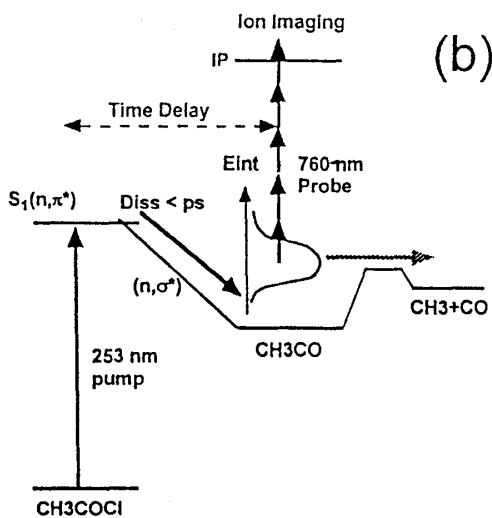
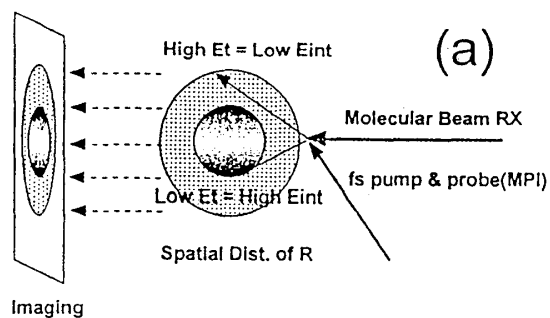


図 6: 光励起によるラジカル CH_3CO の生成と解離。

Reprinted with permission from
T. Shibata, H. Lai, H. Katayanagi and
T. Suzuki,
J. Phys. Chem., A102(1998)p3643.
Copyright 1998 American Chemical
Society.

図 7: ラジカル CH_3CO の解離における反応速度。実験値と統計的反応論の比較。

Reprinted with permission from
T. Shibata, H. Lai, H. Katayanagi and
T. Suzuki,
J. Phys. Chem., A102(1998)p3643.
Copyright 1998 American Chemical
Society.

論値では、量子化学計算で求めた周波数の値を用い、調和振動子の状態密度が使われている。また、エネルギー障壁の高さは、量子化学計算で得られた 17kcal/mol という値が採用されている。鈴木らによると、エネルギー障壁の高さとして、仮に 19kcal/mol を使えば、実験値と理論値の一致は良くなるが、量子化学計算および、他の実験結果を考え合わせると、障壁が 17kcal/mol より高くなることはないという。非線形性の効果は、一般に、速度定数の式 (1) の分母にある状態密度の値を大きくするので、速度定数の値を小さくする方向に働く。しかし実験家達によると、非線形性による状態密度の増加は 2 倍程度であり、実験値と理論値の差を説明できない。

以上のことから、図 7 に見られる統計的反応論の破綻は、その前提条件が破れていることに起因するとしか考えられない。その可能性の一つとして、この節のはじめに述べた「部分エルゴード性」の破れが挙げられる。この実験では、 CH_3COCl 分子を解離してラジカルを生成している。この時、生成されたラジカルの内部エネルギーが、ラジカルの解離の反応座標と弱く結合してい

る自由度に蓄えられているとすると、反応座標の励起に要する時間が、統計的反応論で見積もられる時間より長くなる。このように、反応座標との相互作用の弱さは、一般に「反応障壁」として働く。このような「反応障壁」は、従来の統計的反応論における「エネルギー障壁」と異なるものであり、より一般的な「反応障壁」の概念の必要性を示している。

従来の「エネルギー障壁」の概念を越えて、より一般的な「反応障壁」の定式化を探る研究は、近年のカオスの研究に刺激され、その成果を取り入れることによって、進展を遂げつつある。後で、「遷移状態」概念の再検討を行う時に、この問題に立ち戻る。

3.4 溶液反応の非平衡・非定常性

従来、溶液中における光励起分子のエネルギー緩和は、次のような二段階の過程で起こると考えられてきた。光による励起では、遷移における選択則のため、特定の振動モードのみが励起される。従って、光励起された直後の分子（あるいは、光励起に続く無輻射遷移の直後の分子）の振動状態は、平衡から遠く離れた分布をしている。この振動エネルギーの非平衡分布は、まず、溶質分子の他の振動モードとの相互作用によって緩和し、溶質分子内で局所平衡を実現する。この時、溶質分子の各振動モードは、周囲の溶媒分子よりも高い温度にあるが、次に、溶質分子から溶媒分子への振動エネルギー移動によって、溶質と溶媒の間の熱平衡状態が復元する。この二段階過程において、第一の過程の時間スケールはサブピコからピコ秒、第二の過程の時間スケールは十ピコから数十ピコ秒とされ、これを支持する実験結果もあった。

これに対して近年、共鳴ラマン散乱を用いた新たな実験結果が出始め、励起分子の「緩和」過程に関する上述の描像が揺らぎ始めている [16]。この節では、そのような実験結果の一つを紹介し、その意味する所を、統計的反応論との関連で議論する。

共鳴ラマン散乱の強度は、遷移の始状態である振動準位の滞在確率に比例する [17]。アンチストークスシフト（入射光に対して、散乱光の周波数が高い場合）では、特に、各励起振動準位からのラマン散乱が、選択的に測定できるので、個々の振動モードに対して、その励起準位の滞在確率分布を知ることができる。これがわかれば、それがボルツマン分布になっているかどうか、即ち、その振動モードに対して「温度」を定義できるかどうかを、実験的に決定することができる。さらに、分子内の各モードに対してこのような測定を行えば、分子内の振動モードが熱平衡状態にあるかどうかを、実験的に検証することができよう。このような考えに基付き、励起分子の「緩和」過程において、溶質分子の振動モードに対して、局所平衡仮説が成り立っているかどうか調べられた [18]。

ここで紹介する Jean らの実験では、トランススチルベンを溶質分子とし、溶媒はヘキサンを用いる。溶媒の温度は $295 \pm 2\text{K}$ に保たれる。レーザーによって、溶質分子を電子励起状態に励起し、電子励起状態での振動エネルギー分布を、共鳴ラマン散乱のアンチストークスシフトの強度を用いて調べる。この時、ラマン散乱の測定を、光励起からの時間間隔を変えて行なうことにより、非平衡状態にある振動エネルギー分布の変化を、時間を追って見ることができる。

図 8 と図 9 に示したのが、彼らの実験結果である。図 8 には、トランススチルベンの振動モードから二つ選び、そのラマン散乱の強度の時間変化が図示してある。実験家によると、図 8 に示し

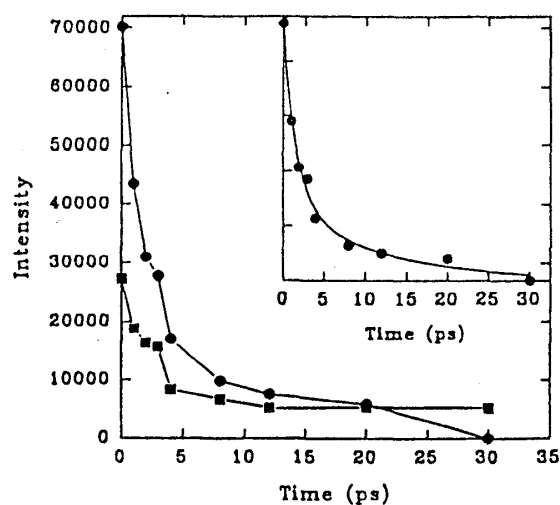


図 8: トランススチルベンの振動モードにおける、ラマン散乱の強度の時間変化。挿入図は、実験値に対するフィッティング。

Reprinted with permission from
S.L.Schultz, J.Qian and J.M.Jean,
J.Phys.Chem.,A101(1997)p1000.
Copyright 1997 American Chemical Society.

た強度変化は、異なる時間スケールを持つ、ふたつの指数関数的な減衰から成る。それが、図 8 の挿入図に描かれている実線の曲線である。二つの時間スケールのうち、速い方は約 2 ピコ秒であり、遅い方は約 12 ピコ秒である。このうち速い方は、光励起で生成された非平衡な振動エネルギー分布が、溶質分子内の他の振動モードに移動していく過程に対応し、遅い方は、溶質分子から溶媒分子へのエネルギー移動に対応すると考えられている。

このように、この実験では、速い分子内「緩和」と遅い分子間エネルギー移動という、前述の描像そのものは成り立っている。しかし、ここで問題となるのは、この速い分子内「緩和」の結果、溶質分子内の振動エネルギー分布が局所平衡を達成しているかである。これを調べたのが図 9 である。図 9 では、図 8 に示した遅い時間変化の曲線（実線）を、局所平衡を仮定した場合の時間変化（点線）と比較してある。

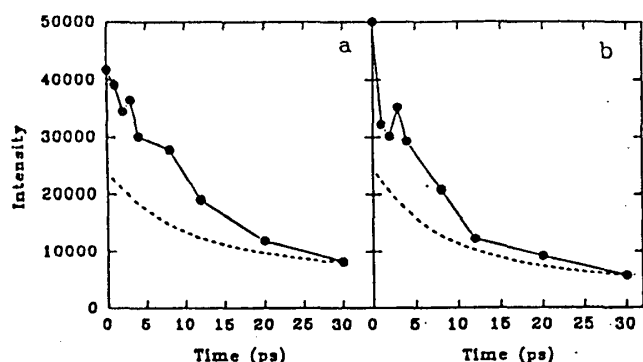


図 9: ラマン散乱強度の時間変化における遅い減衰。

実験値と局所平衡を仮定した理論値の比較。

Reprinted with permission from
S.L.Schultz, J.Qian and J.M.Jean,
J.Phys.Chem.,A101(1997)p1000.
Copyright 1997 American Chemical Society.

ここで局所平衡の場合の曲線は、次のようにして求める。仮に、溶質分子に蓄えられている振

動エネルギーが、溶質分子の全振動モード（全部で72個ある）に、ボルツマン分布に従って分配されているとしよう。すると、蓄えられている全振動エネルギーの値と、各振動モードの周波数の値がすべてわかれば、溶質分子の「温度」が評価できる。ただし、電子励起状態におけるすべての振動モードに関して、その周波数の値が知られているわけではない。このため、一部のモードに関しては、電子基底状態における対応するモードの値を用いている。しかし、これによる誤差は小さいと考えられる。他方、溶質分子に蓄えられている全振動エネルギーの値は、次のように評価する。光励起によって振動モードが受け取るエネルギーの値は、励起に用いたレーザーの周波数と、電子励起状態の基底振動準位の値から知ることができる。この振動エネルギーが、周囲より熱くなっている溶質分子から溶媒分子へと、時間スケール 12 ピコ秒で移動しているとする。光励起の後の時間経過による、溶質分子の全振動エネルギーの減衰がわかる。溶質分子から溶媒へのエネルギー移動に際して、常に、溶質分子内でボルツマン分布が維持されていると仮定する。すると、光励起の後の時間経過による、溶質分子の温度変化が求められる。たとえば、光励起の直後における溶質分子の「温度」は、このような計算によって 385K と評価される。溶質分子内の振動エネルギー分布をボルツマン分布と仮定し、その「温度」が評価できれば、その場合に観測されるであろう、各振動モードのラマン散乱強度が計算できる。このようにして得られたのが、図 9における、局所平衡を仮定した時の、ラマン散乱の強度変化のグラフである。

図 9から見て取れるように、ここに示されている振動モードに関して、そのラマン散乱の測定値は、局所平衡を仮定した時の値より常に大きい。これから、溶質分子の振動エネルギーは、分子内で局所平衡を達成することなく、非平衡性を維持したまま冷却していることがわかる。従って、分子内振動エネルギーの「緩和」過程において、溶質分子における局所平衡を仮定する描像に、疑問符が付けられることになった。

この実験では、溶質分子から溶媒へのエネルギー移動の時間スケールに関しては、従来の描像と一致して十ピコ秒程度である。しかし、寺嶋（京大）の研究では、溶質分子から溶媒へ、ピコ秒オーダーの速いエネルギー移動が観測されている例もある [19]。このように、速いエネルギー移動がある場合、溶質分子における局所平衡の仮定は、さらに疑わしいものとなろう。

また、溶質分子から溶媒分子へ速いエネルギー移動が存在する場合、このエネルギー移動を「熱」と見なして良いのか、という問題が新たに浮かび上がる。言い替えれば、化学反応で問題となっている時間空間スケールにおいて、「熱」と呼び得るエネルギー移動の特徴は何か、という問題が、その実験的な検証手段の提供とともに、課題となるのである。これに対して、マクロな熱力学は、エネルギー移動を「熱」と「仕事」に分離する判別条件に関して、何ら手がかりを与えない。それは、熱力学の第二法則という形で、最初から仮定されている。しかし化学反応論では、エネルギー移動を「熱」と「仕事」に分離する可能性とその限界について、自覚的に問うことが必要となる。

エネルギー移動を「熱」と「仕事」に分ける基準が、反応論であらためて問題となる理由の一つは、このようなエネルギー移動が、分子レベルにおける機能の発現とも関連するからである。

酵素など機能を持つタンパク質に対しても、反応に伴うエネルギー移動の問題は研究されている [20]。ここでも、前述した、溶質分子と溶媒の間のエネルギー移動と共通した問題が見られる。

この場合、溶質分子に相当するのが機能部位であり、溶媒に相当するのが、機能部位を取り巻くタンパク質と、そのさらに外側に位置する水分子である。酵素反応等における機能は、タンパク質の構造変化と、機能部位における反応が結び付くことによって実現される。従って、反応の結果生じる機能部位の振動励起から、その周囲にあるタンパク質の構造へのエネルギー移動は、機能の実現における基礎的な現象として興味深い。特に、そこでの速いエネルギー移動の存在と、それは「熱」なのか、という問いは、機能の発現における効率と選択性に関連しており、生命現象における基礎的な問題として重要である。

この節の内容を要約しておこう。共鳴ラマン散乱におけるアンチストークスシフトの実験が、分子内「熱平衡」の成立を検証する手段を与えた。その結果、従来考えられてきた分子内「局所平衡」の成立が疑われ始めた。また、他の実験方法によって、溶質溶媒間の速いエネルギー移動も観測され、分子レベルにおけるエネルギー移動に関して、「熱」と「仕事」への分離の可能性と限界を、自覚的に問う必要が出てきた。

3.5 何が問われているのか

以上の議論の中で問われてきた問題点を、統計的反応論の前提条件との関わりの中で、整理しておこう。そうすることによって、一見異なる様々な化学反応において、普遍的に問われるべき問題が浮かび上がる。

統計的反応論において最も基本を成す前提は、時間スケールの分離である。反応過程の特徴的な時間スケールに対して、反応座標以外の自由度の時間スケールは、はるかに短いと仮定される。その時、これらの自由度のダイナミックスは、エルゴード的であると考えられ、その結果、反応過程を統計的に扱うことが正当化された。

これに対して、ここに紹介してきた実験で共通して示されたのは、このような時間スケールの分離が、必ずしも成り立たないことであった。その結果、必ずしもエルゴード的ではないダイナミックスが、化学反応で重要な役割を果たすようになる。それらのダイナミックスは「統計的」ではあるが、それは非エルゴード的な統計性であり、選択性を完全に排除するような性質のものではない、

時間スケールの分離が不十分な系では、反応座標を含む自由度の内、どこまでが重要なのか、どこから先は雑音と見なせるのか、という問題が問われる。特に溶液中の実験では、この問題が重要となる。何故なら、溶質分子と溶媒の境界が、「系」と「熱浴」の境界と必ずしも一致しないからである。さらに、励起分子から溶媒への速いエネルギー移動は、「熱」とは何か、という問題をあらためて浮かび上がらせる。

このように、反応過程に対する近年の実験的研究は、統計力学の基礎付けとも関連する問題を、あらためて物理学者に突き付けている。特に、これらの課題は、ともすれば純然たる数理的な問題としてのみ研究されてきた問題に対して、実験と理論の両面において、新たな概念と方法の必要性を示している。以下の章では、このような問題意識に基付いて、力学系の立場から化学反応論への新たな方法を探る。

4 理論研究の方向性

統計的反応論の根底にある仮説は、時間空間スケールの分離である。この仮説によって、反応を記述する自由度である反応座標と、それ以外の自由度への分離が正当化される。その結果、力学的な挙動は、反応座標に対してのみ考慮すれば良くなり、それ以外の自由度は、ひとまとめに雑音とされることとなった。

このような描像に対して、近年の実験的な研究の結果は疑問を投げ掛けている。この章では、そのような疑問に答えるべく、理論的な研究の新たな方向性を探る。

理論的な研究の新たな方向性として、ここでは次の方針を立てる。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、謂わば、その逆の極限から出発する。即ち、「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 [21][22]。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 [23]。

分子のダイナミクスにおいて、非線形共鳴の成すネットワークが重要となる理由は何だろうか。それは、分子のダイナミクスの特徴として、電子・軽い原子の運動から、重い原子・原子団の運動、さらに分子の回転や変形・ひずみ、分子集団・クラスターの運動等、異なる時間スケールを持った複数の自由度が重層的に関与することにある。このように、大きく異なる時間スケールを持つ自由度間には、エネルギーの受渡しにボトルネックが存在し、自由度間の熱平衡が容易には達成されないことが予想される。しかし他方で、運動の振幅の大きさによっては、非線形性による周波数の変化のため、共鳴が起こり得る。従って、特定の相空間の領域で、共鳴した自由度の間に、速いエネルギー移動が起こる可能性がある。そのエネルギーが、共鳴の成すネットワークを通じて、さらに他の自由度へと受け渡されていくメカニズムも有り得る。このように、分子のダイナミクスでは、相空間の構造が非一様であり、自由度の間の時間スケールの分離・非分離が、相空間の全域で一律に成り立っていない。この事が、化学反応において非平衡性・非定常性が重要となり得る理由である。

このような非一様な相空間を持つ系は、可積分系とエルゴード的な系の中間にあると言える。それらの系の相空間は多様な構造を持っており、その力学的多様性が、化学反応の多様性の起源の一つであると考えられる。このように考える時、多様性を生み出すメカニズムそのものを普遍

的に理解したいということが、カオスと化学反応論の関わりを研究する際の中心的な動機を占めるのである。

ここで「相空間の多様な構造」と言ったが、もちろん、あらゆる詳細な構造が、問題となるわけでは無い。では、どのような相空間構造が重要なのか。

従来反応論において考慮されている、唯一の相空間の構造が、遷移状態である。それは、反応前と反応後の仕切りであり、反応座標方向の「エネルギー障壁」である。統計的反応論では、このような「エネルギー障壁」が、唯一の「反応障壁」であった。しかし、このような意味での「遷移状態」の概念は、次の二つの理由により不十分である。第一に、反応座標が一次元的である場合に限られるからである。第二に、「エネルギー障壁」とは異なる「反応障壁」が存在するからである。

この章では、この「遷移状態」の概念の再検討から始める。反応の前後の仕切りという「遷移状態」概念を変更・拡張する必要性が指摘され、その拡張の方向性が、着目すべき相空間構造の議論に基いて示唆される。さらに、振動エネルギー再分配に関する動力的な考察を通じて、上述した「共鳴」に基づく、新たな「統計的反応論」の可能性が指摘される。

4.1 「遷移状態」再論

ここでは、統計的反応論において鍵となる「遷移状態」の概念の再検討と、その変更・拡張の可能性を議論する。そのために、もう一度、統計的反応論の前提を復習しておこう。第一に、反応過程を、一次元的な反応座標を用いて記述できることが仮定されている。この仮定によって、反応の前後を仕切る状態としての遷移状態の概念を、(少なくとも局所的には) 疑義なく定義できる。第二に、遷移状態の近傍において、反応座標の運動が弾道的であることを仮定している。第三に、反応前の量子状態と遷移状態との間に、選択性が一切存在しないことを仮定した。これが、統計的反応論が「統計的」である理由であり、最も重要な前提である。

ここではまず、反応の前後を仕切る状態としての「遷移状態」という概念、それと密接に関連する、反応座標の1次元性に関する議論から始める。第二の前提である、反応座標方向の運動の弾道性も、反応座標が1次元的であることの上に成り立っており、この節での議論の対象となる。このような意味で、この節の目的は、反応座標の1次元性を越える試みを素描することである。上述の前提条件の内、第三の条件は、反応座標がエネルギー障壁を越えるのに必要なエネルギーを、他の自由度から受けとるメカニズムに関する仮定である。これに関しては、この節の議論を踏まえて、後の節で、さらに詳しく議論する。

反応座標を1次元的な自由度として扱うことの不十分さは、大きく分けて、次の三点に集約できる。第一に、ポテンシャル面の高次の鞍点が重要になる可能性があること、第二に、エネルギー障壁とは異なる「反応障壁」が存在する可能性があること、第三に、遷移状態における反応座標の運動が、弾道的ではない可能性があること、以上の三点である。これらについて、以下に順に議論していこう。

第一に、ポテンシャル面の高次の鞍点が重要になる可能性についてである。図1に示した、反応座標の模式図におけるポテンシャルは、反応座標方向に関してのみ描かれている。しかし、実

際の分子は多自由度系であるから、ポテンシャルも、多次元空間で考えなければならない。この時、反応の前後をつなぐポテンシャルの山は、一般には複数個存在し得る。これらの山のうち、エネルギー障壁の高さが最も低い場所を越える過程が、反応過程で最も頻度が多く起こるのである。このような仮定に基いて、統計的反応論では、エネルギー障壁の高さが最も低い場所のみを、遷移状態と考えている。そのような場所は、反応座標の方向のみが山であり、残りの自由度の方向はすべて谷であるような場所、即ち、ポテンシャルの一次の鞍点である（鞍点の次数とは、鞍点における不安定方向の数を意味する）。図1におけるポテンシャル障壁は、このような一次の鞍点である。

ポテンシャルの一次の鞍点のみを考えれば良いという、統計的反応論が依拠する仮定は、一般には再検討の余地がある。何故なら、二次以上の鞍点を越える過程は、個々の鞍点に関しては頻度が少なくなるが、鞍点の総数が多ければ、反応速度への寄与を無視することができなくなる可能性があるからである。ここでは立ち入らないが、有限多体系における一次相転移のダイナミクスにおいて、二次以上の鞍点の寄与が重要となるという結果があることを指摘しておく [24]。二次以上の鞍点では、反応座標となり得る自由度が、複数個存在している。これらの自由度の内、どれが反応座標として適切なのか（「適切さ」をどう定義するのか）、反応座標として適切な自由度の数は一つに決まるのか、等の問題が出てくる。反応座標として適切な自由度が一つに決まらない場合、反応の前後の仕切りとしての遷移状態という概念は、変更あるいは拡張される必要がある。

第二に、「エネルギー障壁」と異なる「反応障壁」の可能性である。この問題については、「部分エルゴード性」の破れを議論した時に指摘しておいた。「部分エルゴード性」が破れている場合、初期状態の置かれた相空間の領域に応じて、反応の起こりやすさが違ってくる。反応座標との相互作用が弱い自由度が励起されている場合、統計的反応論が与える速度定数よりも小さい頻度でしか、反応が起こらない。このような意味での「反応障壁」は、初期条件の置かれた相空間の領域と、反応座標が励起され反応へと至る領域の間のつながり方が、疎であることに原因がある。これは、いわゆる「エントロピー障壁」に相当する。ここでは、このような場合も含め、一般的な「反応障壁」に対して、その動力学的なメカニズムを考える。

このように、「エネルギー障壁」という概念を越えて、より広い文脈で「反応障壁」を考える場合、エネルギーに限らず、より一般的に、反応のボトルネックとなり得る相空間構造を考えた方が良い。例えば、カオス的な相空間に残存しているトーラス（KAMトーラスに限らず、一般の低次元トーラス）など、多自由度ハミルトン系に可能な様々な相空間構造が、反応のボトルネックとなり得る。このような考えに基いて以下では、「遷移状態」の概念を、一般的に、反応過程においてボトルネックとなり得る相空間構造ととらえる試みを議論する。このように「遷移状態」の概念を変更・拡張することで、統計的反応論における、反応座標の一次元性という制約を、動力学の方向へと越えることができよう。

第三として指摘した問題は、反応座標の弾道性が成り立たない可能性である。前の節で紹介した実験結果で、遷移状態領域における共鳴散乱状態の可能性を指摘したが、これがこの問題である。この問題は、「遷移状態」概念を、一般的なボトルネック構造へと拡張することで、自然に乘

り越えよう。

まず、最も簡単な場合に対して、「遷移状態」を動力的に特徴付ける試みを説明する。これは、Davis と Gray の仕事の紹介である [25]。

この章の始めに述べたように、ここでは反応を、統計的反応論とは逆の極限から考える。即ち、反応座標の特徴的な時間スケールに対し、それに近い時間スケールを持つ少数の自由度が存在し、その自由度とのエネルギー移動によって反応が起こる場合である。そのような例として、反応座標方向のポテンシャルが振動している系を、図 10 (a) に示した。ここでは簡単のために、周期的な外力が加わっている場合を考えよう。この系の相空間の様子は、周期外力に対応するストロボ写像を取れば、図 10 (b) のようになる。

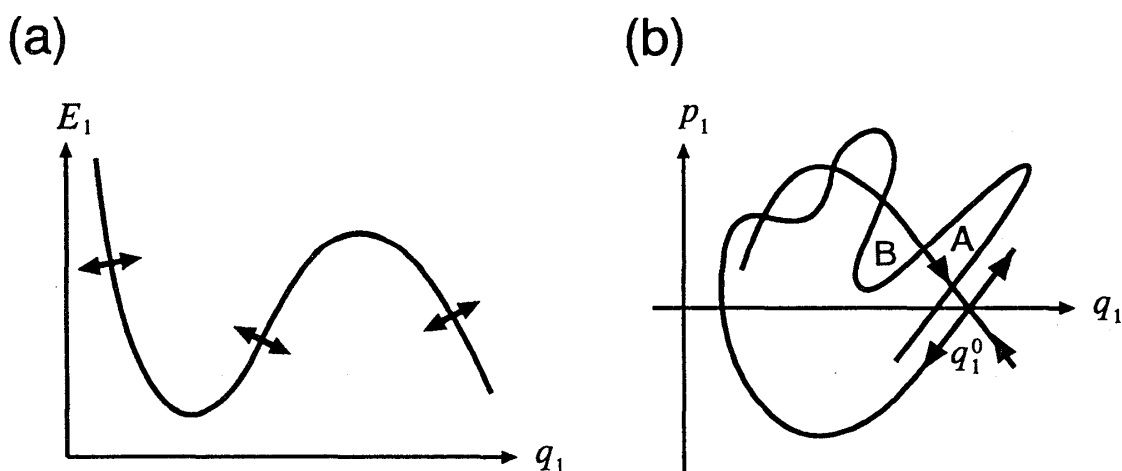


図 10: (a) 反応座標以外の自由度との相互作用によって、反応座標のポテンシャルが時間的に変動する場合のポテンシャルの模式図。
(b) 反応座標以外の自由度との相互作用によって、反応座標のポテンシャルが時間的に変動する場合の相空間の流れ。

この系では、図の左側にあるポテンシャルの井戸から、ポテンシャルの鞍点を越えて、右側へと移動していくことを反応と考えている。これは、解離反応に対する最も簡単なモデルと言える。この時、反応の前後を仕切る相空間構造として、ポテンシャルの鞍点から出ている安定多様体・不安定多様体の切片を用いて、「セパラトリックス」を構成することができる。この場合、「セパラトリックス」を構成できるためには、安定多様体と不安定多様体の交差（ホモクリニック交差）が存在していることが必要である。このようにして、反応の前後を仕切る相空間構造を構成すると、反応速度は、単位時間当たり、この「セパラトリックス」を横切る流れの量として定義できる。具体的には、次のようにして、反応の速度定数を評価することができる。

まず、統計的反応論の式 (1) における、分子の項に相当する量は次のようになる。図 10 (b) で A と示してある領域にある一群の軌道は、ポテンシャルの井戸の中から、「セパラトリックス」を越えて外へと向かう。これに対して逆に、B と示してある領域にある一群の軌道は、ポテンシャルの井戸の外から、「セパラトリックス」を越えて井戸の内へと向かう。この場合、リウビルの定

理から、Aの面積とBの面積は等しい。この時、反応の速度定数、即ち、「セパラトリックス」を越えていく流れの頻度は、Aの面積に、単位時間あたり「セパラトリックス」を越えていくAの数を掛けたものに比例する。これが、統計的反応論の式(1)における、分子の項に相当する。

他方、統計的反応論の式(1)における分母の項に相当する量は、ポテンシャルの井戸の内部における、カオス的な領域の面積となろう。統計的反応論では、ポテンシャルの井戸の内側がエルゴード的、即ち、その全域が一様にカオスである場合を想定している。これに対して一般には、ポテンシャルの内側は必ずしもエルゴード的ではなく、多くのトーラスが残った状態にあらう。この場合、ポテンシャルの内側にある相空間から、トーラスに囲まれた相空間の領域を除いたものが、統計的反応論の式(1)における分母の項に相当する。

ポテンシャル内における反応座標の時間スケールが、ポテンシャルの振動の周期と近い場合には、このようにして得た値が、反応速度に対する良い評価を与えられと考えられる。しかし、両者の時間スケールが大きく異なり始めると、このような評価だけでは不十分となってくる。その理由は、ポテンシャル内に残存するトーラス構造を囲む、上で述べたものとは別の「セパラトリックス」が、反応のボトルネックとして、無視できなくなるからである。

その具体例が、Davis と Gray が対象とした、ファンデルワールス力で結合した分子クラスターにおける解離現象である。前の章で触れたように、分子クラスターの反応は、関与する自由度の間の時間スケールに大きな差があり、非統計性を示す代表的な例となっている。この非統計性の起源が、ポテンシャル内に残存する共鳴トーラス構造を囲む「セパラトリックス」なのである。

彼らが議論したのは、最も簡単な分子クラスターと言える、三原子クラスター HeI_2 である。この三原子系において内部回転を無視した2自由度系、即ち、 I_2 分子の結合距離と、 I_2 分子と He の間の結合距離を構成自由度とする系を考える。解離反応における反応座標は、 I_2 分子と He の間の結合距離である。

このクラスターでは、 I_2 分子が化学結合で結び付いているのに対し、 I_2 分子と He の間の結合は、ファンデルワールス力である。従って、 I_2 分子の振動の時間スケールに対して、反応座標の変化の時間スケールは五倍近く遅い。そのために、ポテンシャル内部には、分子振動と反応座標の間の高次の共鳴に起因する共鳴トーラスが残存し、それらの共鳴トーラスを囲む「セパラトリックス」が、反応のボトルネックとなる。その様子を示したのが図 11 である。ここで「セパラトリックス」は、共鳴トーラスをめぐる不安定周期軌道の安定多様体・不安定多様体から構成される。

この「セパラトリックス」が主要なボトルネックとなるため、 I_2 の分子振動が低励起の時の解離速度は、ポテンシャルの鞍点で構成された「セパラトリックス」のみを用いた評価より小さくなる。他方、 I_2 の分子振動を高励起状態にすると、分子振動の非線形性のために、 I_2 の分子振動の周期が遅くなり、反応座標の時間スケールに、より近くなる。このため、速度定数は増加し、ポテンシャルの鞍点で構成された「セパラトリックス」のみを用いた値と、ほぼ同じになる。

以上に紹介した、Davis と Gray の結果において、次の二点が重要である。第一に、ポテンシャルの鞍点のみでなく、一般に、不安定な不変構造に着目する必要がある。ここで、不安定な不変構造とは、固定点と周期軌道であるが、後で述べるように、多自由度系では、さらに次元の高い

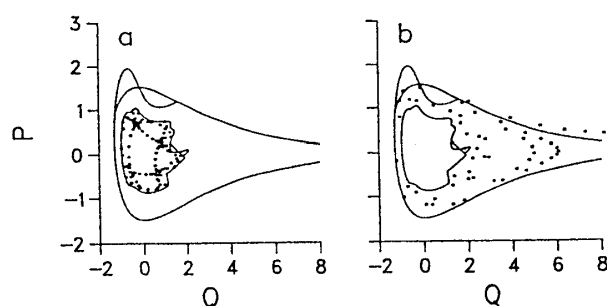


図 11: ファンデルワールスクラスタ I_2 の解離における「セパトリックス」

a は、共鳴トーラスによる「セパトリックス」内の運動。

b は、解離極限の安定・不安定多様体から成る「セパトリックス」と、共鳴トーラスによる「セパトリックス」との間にある領域内の運動。

Reprinted with permission from M.J.Davis and S.K.Gray,
J.Chem.Phys., Vol.84(1986)p5389

Copyright 1986 American Institute of Physics.

構造が考えられる。第二に、これらの不変構造の安定多様体・不安定多様体によって構成される「セパトリックス」が、反応のボトルネックとして働く。ただし、次で議論するように、より多自由度の系では、この第二の点に関して、さらに修正が必要となる。

特に、ファンデルワールスクラスタの結果が示すように、「部分エルゴード性」が大きく破れている系では、ポテンシャル内部における、共鳴トーラスによる「セパトリックス」が、むしろ、主要なボトルネックとして機能する可能性がある。このような場合を含め、反応座標が他の自由度からエネルギーを受けとる過程における、共鳴と非エルゴード性の関連については、後で一般的に議論する。

4.2 法双曲的な多様体

Davis と Gray の議論は、反応のボトルネックを考える際に、相空間の不安定な不変構造と、その安定多様体・不安定多様体を考えることが鍵となることを示した。このアイデアを、2自由度系から、さらに多自由度系に適用しようとする、新たな困難にぶつかることとなる。ここでは、この問題を議論する。

多自由度系のボトルネックに関して、重要な示唆を与えたのは Wiggins である [26]。彼は、一般に反応のボトルネックを考えるに際し、不安定な不変構造として、法双曲的 (normally hyperbolic) な不変多様体を取れば良いことを示唆した。ここで法双曲的とは、法線方向の双曲性が接線方向の双曲性よりはるかに強いという意味である。法双曲的な不変多様体は、構造安定であることが知られている。即ち、系のパラメータの微小な変化に対して、法双曲的な不変多様体は、なめらかに変化する。この性質は、反応のボトルネックを考えるに際して、不可欠な性質である。なぜなら、我々が対象とする系では、そのパラメータの値が近似的にしか知られていないし、また、周囲の環境からの影響によって、パラメータの値が揺らいでいる。このような近似や外乱に際し

て、大きく変動するような構造は、反応論において重要ではあり得ない。

法双曲的な多様体を、相空間の不安定な不変構造として選ぶとする。この時、反応座標は、法双曲的な多様体の法線方向の自由度となる。従って、その「セパトリックス」は、法線方向の安定多様体・不安定多様体から構成されよう。そのための必要条件を、法双曲的な多様体の次元を用いて考察する。系の自由度を n とすると、その等エネルギー空間の次元は $2n - 1$ である。法双曲的な多様体の次元を $2n - 1 - 2r$ としよう。この時、この法双曲的な多様体は、それぞれ r 個の安定・不安定方向を持つ。ここで、安定方向の数と不安定方向の数が等しいのは、系がハミルトン系だからである。従って、安定・不安定多様体の次元は、それぞれ $2n - 1 - r$ である。よって、安定・不安定多様体から構成される「セパトリックス」が、等エネルギー空間を仕切るためには、 $r = 1$ でなければならない。

法双曲的な多様体に着目するという Wiggins の考えによっても、反応座標は 1 次元、という結果になった。これでは、もとの遷移状態理論と同じではないか、と思われるかも知れない。しかし、次の点で、従来の概念の拡張となっているのである。ここで考えている法双曲的な多様体は、必ずしも固定点の集合ではなく、その上のダイナミックスは、カオスを含む複雑な運動をしていても構わない。法双曲的という条件は、法線方向の不安定性が、接線方向のそれより圧倒的に強いということを要請しているだけである。従って、ポテンシャルの高次の鞍点であっても、複数ある不安定な方向の内の一について、他の方向よりはるかに不安定性が大きければ、法双曲的な多様体を用いて遷移状態を（局所的には）構成できる。

法双曲的な多様体という観点から、従来の遷移状態、即ち、ポテンシャルの一次の鞍点を見直しておこう。ポテンシャルの鞍点だけに注意すると、相空間において、次元の小さな不変構造に着目しているように見えるかも知れない。しかし、鞍点上で、反応座標以外の自由度が励起されている状態をも含めて考えれば、 $2n - 3$ 次元の法双曲的な多様体を考えていることになる。例えば、反応座標以外の自由度が、鞍点上で励起されて、トーラスを成している時、このトーラスは、反応座標を含めた全系の双曲的なトーラスとなっている。その安定・不安定多様体は、鞍点上のトーラスに漸近する。さらに高励起状態へ移れば、反応座標以外の自由度の間の非線形結合によって、カオスが生じると考えられる。このカオスのリャプノフ数が、反応座標方向の不安定性指数よりはるかに小さい限り、法双曲的な多様体は保持される。これらの運動が反応座標とも結合していれば、量子力学的には、遷移状態上に共鳴散乱状態が現れるはずである。前の章で議論した、反応速度定数における共鳴構造は、このようにして生成された可能性がある。このように、従来の意味での遷移状態に対しても、法双曲的な多様体という観点から見る時、これまで考察の対象とされなかった相空間の構造が登場してくる。

法双曲的な多様体という構造を用いて、遷移状態の概念を拡張する試みを説明してきた。この中で、法線方向の自由度の数が二個以上ある時には、反応の前後を仕切る「セパトリックス」が構成できないことを指摘した。これが、仕切りとしての「遷移状態」の概念を放棄し、より広い概念を必要とする一つの理由である。もう一つの理由は、安定多様体と不安定多様体が交差しな

4.3 ホモクリニック接触と分岐

「セパトリックス」の構成に際して、安定多様体と不安定多様体の交差が必要である。2自由度系では、ポアンカレ写像に関するリウビルの定理から、交差の存在が保証される。しかし、多自由度系では事情が異なる。一般に、リウビルの定理は、 $\sum_{i=1}^n dq_i \wedge dp_i$ が保存することを述べている。即ち、各正準共役な変数の組 (q_i, p_i) へ射影された面積の和が保存する。従って、それぞれの自由度に射影された相空間の面積が、個々に保存されるとは限らない。このため、3自由度以上の系では、ポアンカレ写像を個々の自由度に対して見た時、かならずしもホモクリニック交差が存在するとは限らないのである。

そのような具体例が、Gillilan と Ezra によって見つけられた[27]。彼らは、Davis と Gray が研究した分子クラスターに対して、内部回転を含んだ3自由度系として扱い、その「セパトリックス」を調べた。ここで、法双曲的な多様体として解離極限を取ると、この多様体の次元は、等エネルギー空間上で3である。この安定多様体・不安定多様体の次元は、それぞれ4となる。等エネルギー空間の次元は5であるから、次元だけを考えれば、「セパトリックス」を構成できるはずである。そのためには、ホモクリニック交差が必要であるが、交差の次元は（もし、存在するとすれば）3である。

図12に示したのは、ポアンカレ写像の切断の例である。ここでポアンカレ写像は、 I_2 分子の結合距離に関して取り、反応座標に対して描いてある。その切断は、内部角運動量とその角度の値を、ともに固定することで得た。ポアンカレ写像の切断の位置を変えることで、ホモクリニック交差がホモクリニック接触へ、そして、安定多様体と不安定多様体が交差しない領域へと変化することがわかる。

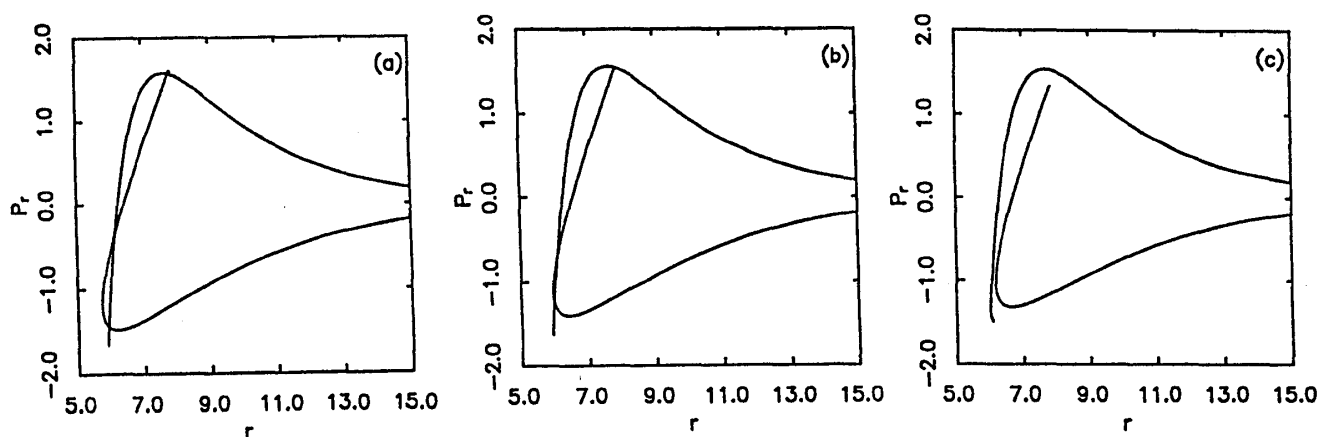


図 12: 内部回転を含む3自由度系 I_2 の解離におけるホモクリニック接触

Reprinted with permission from R.E.Gillilan and G.S.Ezra,
J.Chem.Phys.,Vol.94(1991)p2648. Copyright 1991 American Institute
of Physics.

一般に、安定多様体と不安定多様体の接触は、異なる性質を持つカオス間の転移を引き起こす

可能性がある [28][29]。Gillian と Ezra が見つけた系に対して、カオス間転移の可能性を調べたのが戸田（京大）である [30]。

「異なる性質を持つカオス」といったが、どのような「性質」がカオスを特徴付けるのか。カオスの「性質」の内、何に興味があるのか。ここでは、次の二つの「性質」に着目する。第一に、カオスに関与する自由度の数である。第二に、不安定な不変構造のつながり方である。

第一の「性質」から議論する。カオスに関与する自由度の数と言う時に、すぐ考え付くのは、正のリアプノフ指数の数であろう。しかしリアプノフ指数は、反応論で登場するハミルトニアンに対して有用な情報を与えない。何故なら、一般にリアプノフ指数が、不安定性指数を相空間全域に渡って平均した量であるのに対し、ここで興味があるのは、相空間の特定の領域に関する情報だからである。一般に、反応論で扱うハミルトニアンの相空間は非一様であり、相空間平均や時間平均を介して定義される量は役に立たない。次に考えつくのは、局所リアプノフ指数であろう。上述した定義の欠点を避けるために、相空間の適当に制限した領域内における平均量を用いよう、という考えである。しかし、局所リアプノフ指数は、その領域を特徴付ける量にはなり得るが、どのようにして相空間の領域を制限するのか、という問題が残る。

我々がここで用いるのは、折り畳みのトポロジーである。ハミルトン系のカオスにはアトラクターが存在しないから、カオス軌道は、不安定な不変集合の間を渡り歩いている。従って、或る不変集合から次の不変集合へと動いた時に、多様体がどのように折り畳まれるかによって、二つの不変集合の間をつなぐカオスの次元を特徴付けられよう。この時、カオスに関与する自由度の数は、次のように考えればわかるであろう。従来の馬蹄系力学系では、不安定多様体は「二つ折り」に折り畳まれていく。これは、1.5 自由度のカオスのメカニズムであるが、 $n.5$ 自由度のカオスでは、異なる n 個の自由度の方向に関して、それぞれ「二つ折り」される結果、「 n 重折り」となると考えられる。逆に、或る不変集合から次の不変集合へ動いた時に、多様体が「 n 重折り」（あるいは、それからの変形）に折り畳まれたとすると、その間をつなぐカオスは、 $n.5$ 自由度であると考えられる。ただし、高次元のカオスにおける「折り畳み」が、「二つ折りの積」（および、それからの変形）に限られるのか、という問題は残る。「二つ折りの積」からの変形では得られない、新たな「折り畳み」のメカニズムが、多自由度系のカオスに存在する可能性もある。ここでは、折り畳み方のトポロジーに着目することで、「カオスの次元」という概念に対して、新たな見方が生まれた点をもって良しとしよう。

第二の「性質」として興味があるのは、不安定な不変集合の間のつながり方である。ここで、二つの不変集合がつながっているとは、一方の不安定多様体と他方の安定多様体が交差（ホモクリニックまたはヘテロクリニック）を持つことと定義する。一般に、 n 自由度系では、法双曲的な多様体は $2n - 2 - 2r$ 次元となり、その不安定多様体は $2n - 2 - r$ 次元である。従って、反応座標が 1 次元 ($r = 1$) の場合、交差多様体の次元は $2n - 3$ となり、 $2n - 4$ 個のパラメータを持つ軌道の集まりである。このことから、 $n \geq 3$ では、一つの法双曲的多様体は、複数個の法双曲的多様体とつながり得ることがわかる。即ち、不安定多様体上で連続的に交差軌道を変えていくと、それが交差する安定多様体は、或る法双曲的多様体に漸近するものから、別の法双曲的多様体に漸近するへと変化し得る。言い替えれば、不安定多様体に分岐が存在し、つながる相手の法

双曲的多様体が変わるのである。この分岐点となるのが、ホモクリニック（あるいはヘテロクリニック）接触であると考えられる。

以上に述べてきたアイデアに基づいて、前述した分子クラスターの解離における、カオスの「性質」の変化が調べられた。詳細は原論文にゆずり、結果のみを述べる。上述のホモクリニック接触は、カオスの次元に関して、「二つ折り」のカオスから「四つ折り」のカオスへの転移を引き起こす。また、不変集合のつながり方に関して、解離極限の間のホモクリニック交差から、解離と内部回転の間のヘテロクリニック交差への分岐となっていることが予想される。この反応経路の分岐は、量子波束の動きを見るとよくわかる [31]。図 13 に示したのは、ホモクリニック接触の近傍に置いた場合の、波束の時間発展である。波束の軌跡は二つに分岐し、ひとつは解離過程へ、もうひとつは、内部回転を伴うクラスター形成へと向かう様子がわかる。

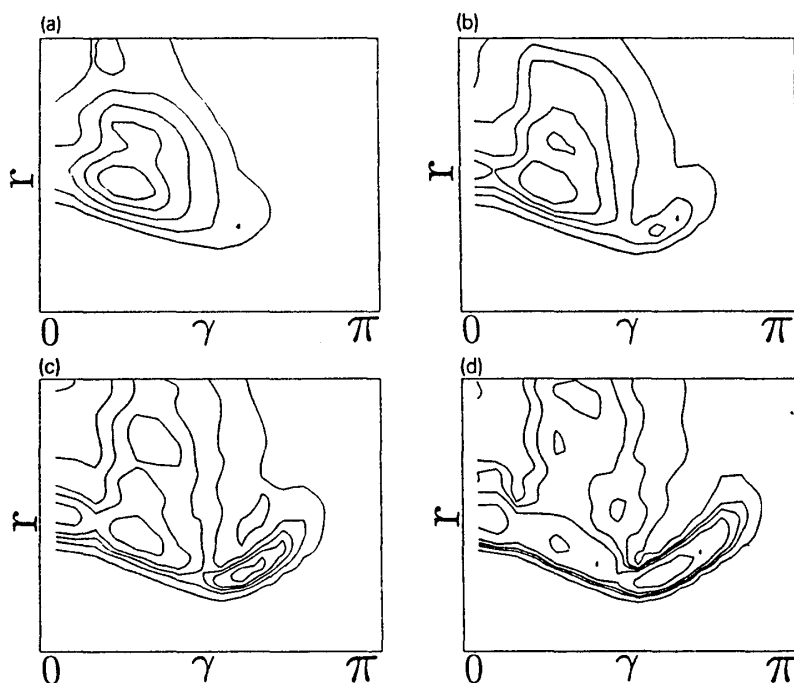


図 13: 内部回転を含む 3 自由度系 I_2 の解離における、量子波束の分岐
 Reprinted with permission from M.Toda, Phys.Lett.Vol.A227(1997)p232.
 Copyright 1997 Elsevier Science.

以上の結果を敷衍して、より一般的な場合に対する作業仮説としておこう。

第一に示唆される点は、相空間におけるカオスの非一様性である。カオスの「次元」を特徴付ける新たな方法を導入することにより、相空間の個々の領域において、カオスに関与する自由度の数の変化が見てとれる。これは、化学反応において、反応座標を励起する自由度の集団に関する特徴付けを与える。即ち、反応座標と相互作用するのは、無限自由度の「(調和振動子から成る) 熱浴」ではなく、カオスの「次元」によって特徴付けられる、有限の大きさを持った「(カオス的な) 熱浴」である。しかも、その「(カオス的な) 熱浴」の次元・構成自由度は、時間的に変

動し得るのである。

第二に示唆される点は、反応の前後の仕切りとしての「遷移状態」概念を放棄し、次のように、変更・拡張する方向である。即ち、法双曲的な多様体を、拡張された意味における「遷移状態」（即ち、反応のボトルネック）と見なした上で、その安定多様体と不安定多様体のつながりが構成する、分岐を含んだネットワークを、反応経路の骨組みと考えることである。この時、ホモクリニック接触（あるいは、ヘテロクリニック接触）は、一般に、反応経路のネットワークにおいて、分岐点となっていると予想される。

このような方向を、さらに多自由度系に対して押し進めるには、まだ多くの困難が予想される。

第一に、上述した「カオスの次元」を、より定性的な概念で代替しなければ、具体的な多自由度系に関して計算するのは不可能である。これに関しては、次のような予想を立てている。即ち、非双曲的な力学系では、上述した「カオスの次元」は、相空間の或る領域における、独立な非線形共鳴の数に等しいのではないか。このように考えれば、より限定された情報から、相空間の或る領域における「カオスの次元」を推測することができる。反応論では、これからさらに情報を捨てる必要があるが、それは次の節で議論する。

第二に、反応経路の分岐となる、ホモクリニック（またはヘテロクリニック）接触の場所を、定性的に推測する方法が必要である。そのためには、例えば Conley 指数のようなトポロジカルな方法が有用かも知れない [32]。これに関しては、今後さらに研究が必要である。

この節では、力学系の立場から「遷移状態」概念を再検討し、その変更・拡張の方向を探ってきた。次の節では、反応座標が、他の自由度からエネルギーを受け取る過程に関する議論を行なう。「部分エルゴード性」の破れた系では、むしろ、この過程が反応の律速になっている可能性がある。この問題に対して、「共鳴」と「カオスの次元」を鍵として議論する。

4.4 振動エネルギー再分配

分子内・分子間における振動エネルギー再分配は、反応座標が、エネルギー障壁を越えるのに必要なエネルギーを、他の自由度から受け取る過程（および、その前段階の過程）であり、化学反応の動力学における基本過程の一つである。統計的反応論では、局所平衡の仮定のために、この過程があらわに問題となることはない。これに対して、局所平衡の仮定が破れている場合には、振動エネルギーの移動のメカニズムが、反応の性質を左右すると言って良い。そこでは、反応座標を励起するのに重要な自由度は何か、という問題が問われる。この節では、統計的反応論とは逆の極限から出発することで、振動エネルギー再分配に対する、新たな研究方法の可能性を探っていく。

まず最初に、注意しておくことがある。ここでは、反応過程として、単分子反応に近いものを考えている。即ち、反応に関与する分子が出合うのに要する時間に比べ、出会ってから反応を起こすまでの時間が、無視し得ない程度に長い場合である。そのような場合として、気相ではクラスター反応、溶液中では、溶媒和のようなクラスターを組んでいる場合、あるいは、かご効果が重要になる場合などが考えられる。さらに酵素等では、機能部位とそれを取り巻くタンパク質を、クラスターと考えることもできる。いずれの場合も、反応速度の律速要因として、分子が出会っ

てクラスターを組んだ時の、分子クラスター内における振動エネルギー再分配過程が重要となる。

このように考えれば、化学反応論で従来よく行なわれるように、分子内と分子間の振動エネルギー移動を、ことさらに別のものと見なす必要はない。実際に、長岡（名古屋大）らは、溶媒和クラスターを対象とした研究で、複数の分子にまたがる振動モードを考察している [33]。ここでも、分子内と分子間の振動エネルギー移動を区別せずに議論する。

振動エネルギー再分配に対して、統計的反応論とは逆の極限から接近すると言う時、モデル的な系と見なせる分子がある。それは、前に議論したアセチレンである。山内らの実験が示しているように、高励起振動状態におけるアセチレンのダイナミックスは、振動エネルギー再分配における「制限エルゴード性」の破れが明らかとなった、典型的な例だからである。従って、ここでは、アセチレンを対象に、その分子内振動エネルギー再分配（以下、IVRと略す）における非「制限エルゴード性」と、Arnold の編みの目の関連を考察する。なお、以下の解析に用いたハミルトニアンは、分光学的な実験データを、Dunham 展開（Birkoff の標準形に相当する）に当てはめて構築されたものである [34]。

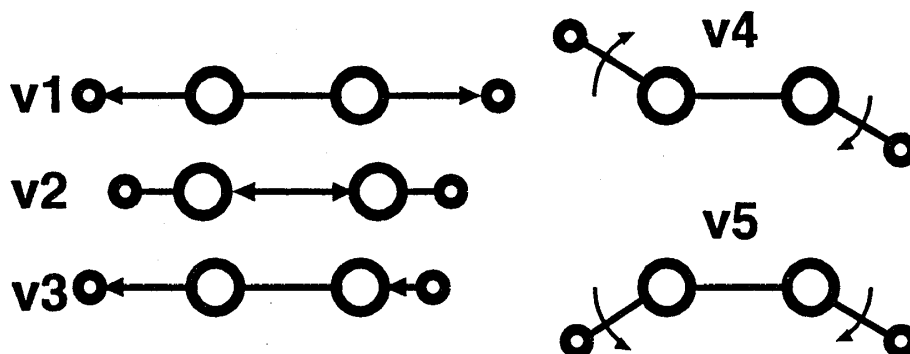


図 14: アセチレンの振動モード

アセチレン分子の安定構造は、電子基底状態で直線形であり、その点群は $D_{\infty h}$ である。安定構造における調和振動モードは五種類あるが、その内の二種類は、分子の形を変える変角運動（トランス型とシス型）であり、それぞれ二重に縮退している（図 14 を参照）。以下の非線形共鳴の解析では、簡単のため、縮退したモードの振動角運動量が、それぞれゼロである部分空間を扱う。従って、ここでアセチレンは 5 自由度系として扱われる。また、以下で解析されるのは、非線形相互作用による項であり、コリオリ相互作用の項は簡単のため無視している。

図 15 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）の切断の一例である [35]。ただし、図 15 では、五つある分子振動の内、CC 伸縮運動 v_2 と 2 つある変角運動（トランス v_4 とシス v_5 ）の 3 自由度に対してのみ図示してある。また切断は、残りの二つのモードの値を固定することで行なっている。ここで、これらの自由度に注目しているのは、次の二つの理由による。ひとつは、前述した実験の初期条件において、CC 伸縮運動とトランス変角運動のみが励起されているからである。これは、高励起振動に遷移するために用いている、電子励起状態の安定構造の形から来る制約である。従って、まず、これらの高励起状態

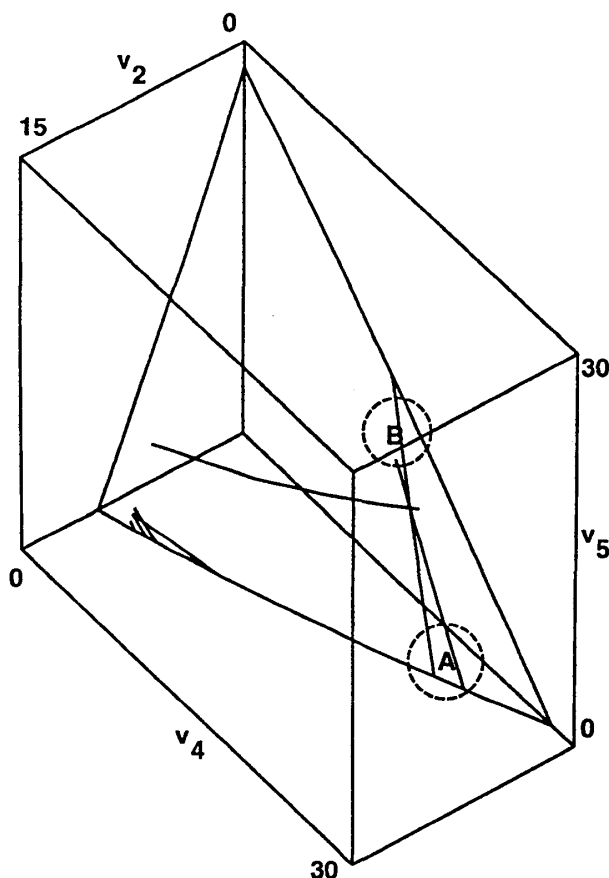


図 15: アセチレンにおける Arnold の編みの目の切断

を初期状態とする I V R を研究対象とする。もう一つの理由は、高励起振動状態を初期状態とする I V R において、アセチレンからビニリデンへの異性化反応に興味があるからである（図 16 を参照）。この異性化反応では、 $D_{\infty h}$ を点群とするアセチレンから、 C_{2v} を点群とするビニリデンへと、分子の形が変化する。この過程で反応座標となるのが、二つある変角運動の線形結合に対応する自由度なのである（図 16(b) を参照）。従って、振動エネルギーの再分配が、どのように反応過程に結び付き得るかを調べるには、変角運動のダイナミクスに着目する必要がある。

図 15 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。このことは、アセチレンの高励起振動状態における I V R が、極めて非「制限エルゴード性」の強いものであることを示している。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 15 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。Kellman の示した保存量の存在も、保存性を破る相互作用が、対称性のために禁止されてしまうことが原因である。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

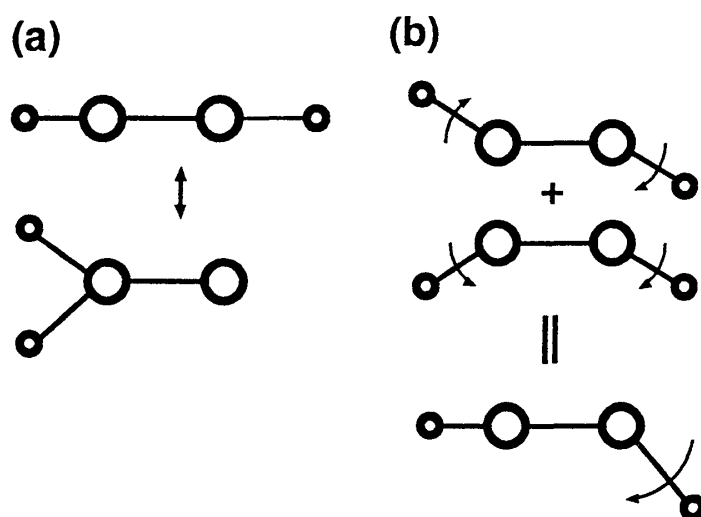


図 16:

- (a) アセチレンからビニリデンへの異性化反応
(b) 異性化反応における反応座標

とも言える [4]。

図 15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。図 15では、トランス変角運動が高く励起され、シス変角運動が励起されていない領域 ($v_2 \sim 3$, $v_4 \sim 22$, $v_5 = 0$ 、以下、領域Aと呼ぶ) から、トランス・シスともに励起されている領域 ($v_2 \sim 0$, $v_4 \sim 13$, $v_5 \sim 15$ 、以下、領域Bと呼ぶ) へと、二本の非線形共鳴が並んで存在している。一般に、非線形共鳴に沿った運動は「Arnold 拡散」と呼ばれ、3 自由度以上の力学系におけるカオスで重要とされるが、アセチレンにおける I V R でも、領域Aから領域Bへの「Arnold 拡散」が存在している可能性がある。領域Aから領域Bへの運動は、アセチレンからビニリデンへの異性化反応における、反応座標方向の運動に他ならない。従って、この方向への「Arnold 拡散」は、振動エネルギーの移動による反応座標の励起が、「Arnold 拡散」によって引き起こされる可能性を意味する。

ただし、図 15は、等エネルギー面における非線形共鳴の分布であり、Kellman の保存量が存在する場合の制約を考慮に入れていない。また「Arnold 拡散」の方向は、一般に相互作用の方向に依存して非等方的であると予想される。従って、仮に「Arnold 拡散」が存在するとしても、それが、図 15における領域Aから領域Bへ向かうものであるとは限らない。これらの問題は、本来 7 自由度系であるアセチレンに対して、3 次元の切断のみを用いて議論していることから来る限界である。これらに関しては後で、今後必要となる研究の方向性を議論する。

現在、振動角運動量を含めた 7 自由度系のハミルトニアンに対して、古典系の計算を行なっている [35]。それによると、Kellman の保存量が存在する場合、領域Aから領域Bへの「Arnold 拡散」は存在しない。他方、赤外活性なシス変角モードを、外場を用いて励起すると、反応座標方向の運動が生じる。これは、外場との結合によって、Kellman 保存量の内の一つが保存されなくなるためと考えられる。しかし、この場合、「Arnold 拡散」が起こっているのかに関しては、確

かめられていない。

アセチレンのような具体的な系において、「Arnold 拡散」を論じる際、問題となるのは、「Arnold 拡散」に確たる定義がないことである。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、「共鳴の重なり」によるカオスと「Arnold 拡散」によるカオスを分離することは難しい。実際、Chirikov らは、「共鳴の重なり」による「Arnold 拡散」の加速の可能性を示唆している [36]。一般に具体的な系では、複数の非線形共鳴が並存するので、Arnold が論じたモデルに基いて「Arnold 拡散」を議論することには疑問がある。

図 15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、次の二つの意味において重要である。第一に、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、I V R の性質が変化すると考えられる。第二に、交差近傍で、「カオスの次元」が増えると予想される。前の節で、相空間の或る領域における「カオスの次元」が、そこでの独立な非線形共鳴の数に等しいのではないかと、いう予想を述べた。この予想が正しければ、独立な非線形共鳴が m 個、交差している場所における「カオスの次元」は、 m 次元（関与する自由度で言えば、 $m.5$ 自由度系）となる。このように、高励起振動状態のアセチレンは、I V R における「カオスの次元」の変化を観測する、具体的な機会を提供している。

Arnold の編みの目における非一様性は、I V R の非「制限エルゴード」性に関して、その力学的な起源を与えるだろう。さらに、非線形共鳴の交差と、そこにおける「カオスの次元」の変化は、分子振動のダイナミックスの階層性を考える手がかりをあたえよう。このような方向性への研究に関して、この章の最後で詳しく議論する。

今後の発展のためには、以上の考察の持つ限界をも指摘しておく必要がある。

第一の限界は、技術的な問題とも言える。それは、上述の議論が Birkoff の標準形に基いていることである。この Birkoff の標準形は、アセチレンの安定構造の近傍における展開となっているので、アセチレンからビニリデンへの異性化反応が起こる領域では使えない。これと関連することだが、実効ハミルトニアンを作成するに際して、用いる実験データの持つ限界もある。これらの理由のために、Arnold の編みの目を、異性化反応が起こる近傍において計算することはできていない。

第二の限界は、分子の対称性として、アセチレンの点群を用いていることである。点群は一般に、安定構造の近傍における、小振幅振動の対称性に関するものである。従って、ここで議論しているような高励起振動や、分子の対称性・形が変化する異性化反応に対して、どこまで用いてよいのか疑問がある。

第三の限界は、Arnold の編みの目の大域的なつながり方は、直接的には、3 自由度系に対してしか図示できないことである。アセチレンの分子振動は 7 自由度であるから、その Arnold の編みの目の全体を、鳥瞰図として図示することはできない。そのため、ここでは、その切断の一つを示して議論してきた。ここでの議論が、「Arnold 拡散」に関して、その可能性までしか指摘できない理由のひとつも、Arnold の編みの目の大域的なつながり方が、図 15では読み取れないことにある。

これらの限界に対してどうするのか、今後の方向性を指摘しておく。

第一の限界に対して、それを「技術的」と言ったのは、問題が、第ゼロ近似である作用・角度変数の取り方によるからである。遷移状態の近傍や、遷移状態を越える運動を、ここで述べた方法で研究する場合、遷移状態を含むポテンシャルの山を、摂動として扱えば良い。その場合には、遷移状態を頻繁に行き来する運動が第ゼロ近似となる。もう一つの理由は、前の節で議論した、不安定な不変構造のつながりを調べることによって、反応座標が励起される過程と、反応座標が鞍点を越える過程のつながり方を、知ることができると予想しているからである。

第二の限界に関しては、分子置換反転群を用いる方法がある。この方法の可能性と問題点に関しては、次の節でより詳しく議論する。

第三の限界が最も重要である。この限界は、反応論を議論するためには、相空間の構造に関して、保持すべき情報と捨てるべき情報を、さらに選別しなければならないことを意味している。これに関しては、この章の最後で議論する。そこでは、相空間の情報に関して、何を保持しておくべきなのか、特に、Arnold の編みの目の特徴の中で、何が最も重要なのか、を議論することを通じて、新たな「統計的反応論」の枠組の構築を目指す。

この節では I V R を、相空間に関する古典的な描像に基いて議論してきた。ここで抜け落ちる重要な問題として、「Arnold 拡散」における量子効果がある。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、レーザーやまわりの「環境」との結合による「カオスの復活」をも含めている [37]。レーザーとの相互作用で「カオスの復活」を行なう場合、これを、外場を用いた「量子カオス」の制御の問題と考えることもできる。現時点では、これらの問題に関して論じるだけの材料が無いが、今後、重要となる論点として指摘しておく。

4.5 形を変える分子

前の節で指摘したように、一般に、高励起振動状態のダイナミックスにおいて、分子の対称性をどのように扱うか、という問題が、新たに重要な位置を占める。何故なら、従来、選択則に適用されてきた点群は、安定構造の近傍における、小振幅振動に対してしか、本来用いることができないからである。また、異性化反応のように、異なる形の間を行き来するダイナミックスは、点群の適用範囲の外にある。

これまで、大振幅振動をする分子や、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分子クラスターである。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。

また、酵素等の機能分子の反応では、機能の発現が、分子（あるいはその一部）の変形と密接に関わっており、分子の変形が、反応（特に、その選択性）において、重要な役割を果たしていると考えられる場合がある [38]。その例が、「誘導的適合」である。「誘導的適合」では、分子の変形によって、酵素と基質の間のファンデルワールス力による結合が強化される。

これらのことを考え合わせると、一般に、分子の変形を伴う反応に対して、どのような群を用

いるべきか、という問題が登場してくる。この問題に対して、Longuet-Higgins は、分子置換反転群と呼ばれる群を提唱した [39, 40]。分子置換反転群は、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、形を変える運動や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。分子置換反転群の問題点として、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。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不可能であろう。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構成できないのである。

第二の問題は、一般には、分子置換反転群が、群として大き過ぎることである。分子置換反転群は、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。言い替えれば、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、分子置換反転群から、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。分子置換反転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。逆に、結び付き得る非線形結合の全体が、可能な変形の全体を記述し、それが、用いるべき部分群を制限する。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、分子置換反転群の部分群と、非線形なモード間結合との間の、対応関係が重要であり、それは、つじつまが合う方法で決めなければならない。

これまで、このような問題は、反応論の中で意識されて来なかった。その理由は、次の点にある。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、変形運動の頻度が評価されてきた。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、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のである。

非線形性によって対称性が変化する系のダイナミックスは、物理学の対象としても、新しい可

能性を持っている。従来、物理の中で扱われた来た対称性は、ボゾンにせよフェルミオンにせよ、ダイナミックスとは独立に系に課せられている。それに対して、ここで述べた場合では、ダイナミックスと対称性（その破れ方を含めて）を分離することができない。このような課題に取り組む方法論が、高励起振動の分子の運動の研究の中で、早急に必要とされるのである。

4.6 ダイナミックスの階層性

アセチレンにおける I V R の実験では、前述したように、スペクトルの階層性が観測されている。このような階層性は、アセチレンに特殊な現象では無く、非エルゴード的な I V R に普遍的な現象であろう。そのことを説明するために、Arnold の編みの目の持つ階層構造に注目しよう。これはまた、相空間の構造に対する、新たな「粗視化」の方法を与えるものであり、新たな「統計的反応論」の構築に向けた、基礎的なアイデアを与える。

アセチレンの I V R における Arnold の編みの目を議論した時に、非線形共鳴の交差の存在と、そこでの I V R の変化の可能性について指摘した。以下の議論では、「非線形共鳴が、交差を通じてどのようにつながっているか」が、I V R の性質において、最も重要な情報であろうと考え、この情報のみを縮約して取り出す。

一般に n 自由度系において、エネルギー一定の条件の下で、交差し得る独立な非線形共鳴の数 s は、 $0 \leq s \leq n-1$ を満たす。例えば、3 自由度系では、交差し得る独立な非線形共鳴の数は、高々 2 である。この時、二つの独立な非線形共鳴が交差した領域は、作用変数の空間で互いに孤立している（「共鳴の重なり」については後述する）。しかし、一般に 4 自由度の系では、二つの独立な非線形共鳴が交差した領域は、作用変数の空間で 1 次元の広がりを持っており、三つが交差している領域は孤立している。一般に n 自由度系において、 s 個の独立な非線形共鳴条件が交差している領域は、作用変数の空間で $n-1-s$ 次元である。

このように s 個の交差を順次考えると、Arnold の編みの目に階層構造が存在することが、自然に了解されよう。この階層構造を特徴付けるには、次のようにすれば良い。まず、等エネルギー空間上で、個々の非線形共鳴条件に対して、それを満たす作用変数から成る集合を考え、これらの集合の共通部分の成す束を考える。集合の共通部分の成す束は、自然な階層構造を持っている。それを図示するには、Hasse 図式が便利である [41]。図 17 に例として、或る簡単な場合に対して、その Hasse 図式を示した。図 17 のような Hasse 図式において、一般に、最上段に並んでいるのは、個々の非線形共鳴である。上から二段目に並んでいるのは、二つの独立な非線形共鳴の交差である。以下同様にして、上から s 段目に並んでいるのは、 s 個の独立な非線形共鳴の交差である。

この Haase 図式は、相空間において非線形共鳴を満たす領域が、互いに「Arnold 拡散」でどのようにつながっているか、移動するに際し、どの交差を通過する必要があるか、という情報に関して、鳥瞰図の役割を果たす。その代償として、個々の非線形共鳴に対して、相空間の具体的な領域との対応関係は失われている。その意味で、Haase 図式は、動力学を「粗視化」している。

ここまでは、共鳴の交差 (resonance intersection) のみを考えてきた。これは、「Arnold 拡散」に焦点を当ててきたからである。カオスのメカニズムとして、共鳴の重なり (resonance overlap) による「大域的カオスの出現」を忘れるわけにはいかない。前述した Hasse 図式に、「共鳴の重

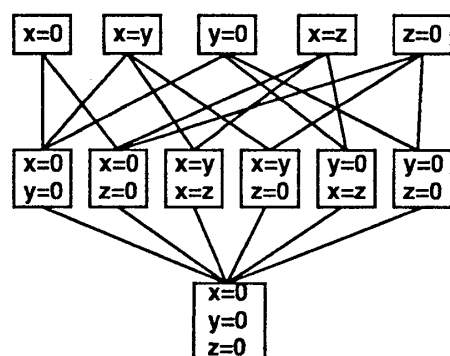


図 17: 包含関係の階層性を図示する Hasse 図式 の例

なり」に関する情報を加え、動力学をさらに「粗視化」しよう。

非線形共鳴の Hasse 図式において、「共鳴の重なり」を起こしたものは、ひとつにまとめてしまおう。これは、「大域的なカオス」による移動の時間スケールが、「Arnold 拡散」による移動の時間スケールよりも、はるかに速いと考えられるからである [42]。「重なり」を起こした共鳴をひとまとめにする操作は、次のようにして行う。Hasse 図式の s 段目の交差において「共鳴の重なり」が起きたとする。この時、これらの重なった「共鳴の交差」に含まれる、 $s+1$ 段以上の全ての「共鳴の交差」において、「共鳴の重なり」が生じる。このようにして、相空間の構造に関する、新たな鳥瞰図を得る。この鳥瞰図は、それぞれが大域的カオスで覆われた各相空間領域が、「Arnold 拡散」による、ゆっくりした時間スケールの移動によって、互いにどのようにつながっているか、という情報のみを持っており、前述の Haase 図式よりも、さらに動力学を「粗視化」している。

このように Hasse 図式を「粗視化」することによって、相空間のつながり方に関する大域的な鳥瞰図が得られた。しかし、統計的な理論にとって重要な情報で、この鳥瞰図からは読み取れないものが一つある。それは、各交差領域が相空間に占める、体積の割合である。この情報が、何故重要なのか説明しよう。

ここで、前に述べた次の予想、即ち、或る領域における「カオスの次元」は、そこでの独立な非線形共鳴の数に等しい、という予想を思い出そう。仮にこの予想が正しいとすると、上述の Haase 図式（および、その「粗視化」）は、相空間のつながりのみならず、各領域を移動していく際の、カオスに関与する自由度の数の変化をも示している。このような自由度の数の変化は、IVR の過程において、反応座標を励起する自由度の数の変化を意味する。この自由度の数が多いほど、また、その領域が占める相空間の体積が大きいほど、反応がより統計的であることを意味する。あるいは逆に、カオスに関与する自由度の少ない領域を通るとき、IVR は、より強く選択性を示すと考えられる。

このように、仮に相空間全域が大域的カオスに覆われていたとしても、それぞれの交差領域が占める割合の違いによって、カオスが非一様である可能性がある。図 18 に模式的に示したのは、作用変数の空間における非線形共鳴の分布の非一様性と、それに起因するカオスの非一様性であ

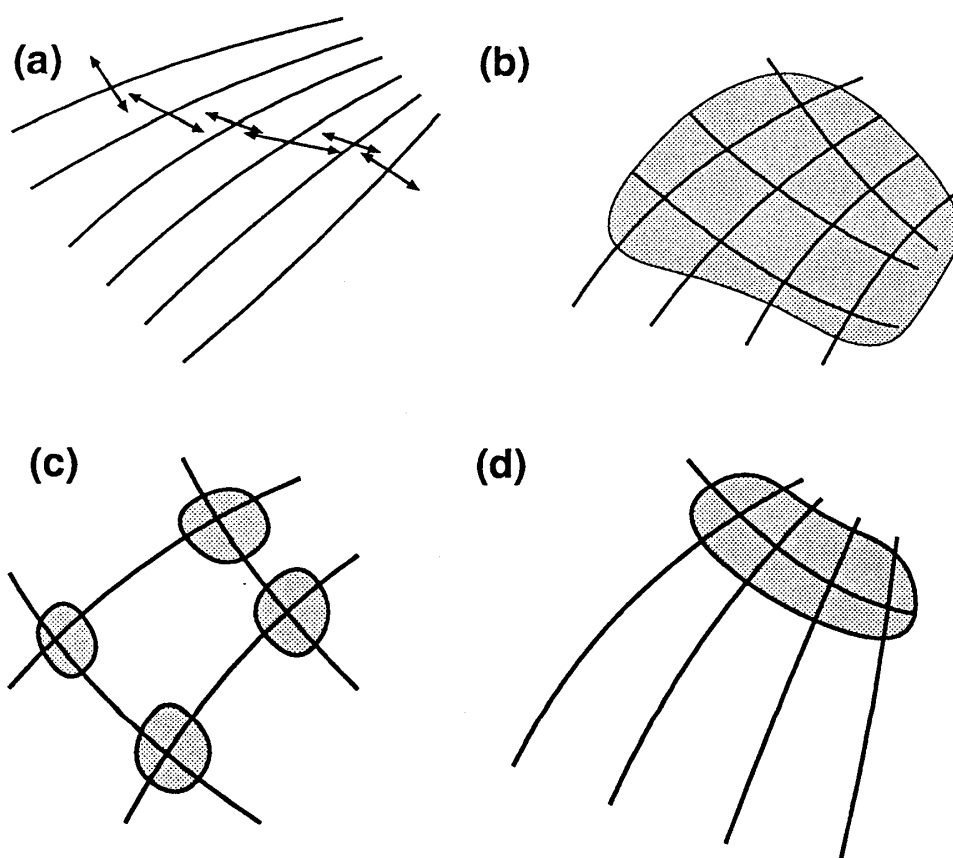


図 18: カオスの非一様性を示す模式図

る。例えば、図 18 (a) では、「共鳴の重なり」によって大域的なカオスが発生している。しかし、「共鳴の交差」は無く、「カオスの次元」は小さい。この場合、主に大域的カオスによって移動する方向（図中で、矢印で示す）と、主に「Arnold 拡散」で移動する方向があり、この二つの方向への移動は、その特徴的な時間スケールが大きく異なる。これに対して、図 18 (b) のように「共鳴の交差」が「重なり」を生じている場合、大域的なカオスの「次元」がより大きい。この時には、カオスによる移動の方向は、作用変数の空間において、より等方的である。図 18 (c) や (d) のように、非線形共鳴が交差する領域の体積が、相空間の一部を占めているに過ぎない場合、「カオスの次元」の変化が引き起こされる。特に、図 18 (c) のように、交差領域が「重なり」を持たず孤立している場合、異なる交差領域を移動する時に「カオスの次元」の低下が必ず起こる。

一般に「共鳴の交差」の数は、共鳴の数を m 個とすると、交差の数 s が大きくなるにつれて、 $s \sim m/2$ となるまでは、組合せ論的に大きくなると考えられる。しかし自由度の対称性や、特徴的な時間スケールの違いを考慮すると、そのような単純な議論が成立しない場合もあろう。また、「共鳴の交差」の数が多くとも、その分布が偏っている場合、ここで述べた相空間の非一様性が、反応過程に現れる可能性がある。I V R の実験的研究は、そのような可能性が、実際に重要となることを示している。

この解説では、従来の統計的反応論とは逆に、反応座標と時間スケールの近接する自由度が存

在する場合から出発した。この立場では、反応座標を励起する「(カオス的な)熱浴」の自由度は、反応座標を含む独立な非線形共鳴から構成される。この時、上の考察から分かるように、一般に相空間が非一様な系では、その「(カオス的な)熱浴」の構成自由度と「カオスの次元」は、時間的に変動する。

以上、Haase 図式を通して、相空間の構造に関する新たな「粗視化」の方法を素描してきた。「粗視化」の結果得られた鳥瞰図は、I V R のダイナミックスにおける階層構造を表現している。この図から、相空間の各領域のつながり方と、そこでの「カオスの次元」の変化（ただし、前述の予想が正しいとして）が読み取れる。これらの情報に、各交差領域が占める相空間体積の情報を加えれば、反応の統計性・選択性を特徴付けるのに必要な、主要な情報が得られることになる。実際には、「カオスの次元」の高い領域に関しては、詳細な情報は得られないであろうから、それに関しては、何らかの「スケーリング仮説」で置き換えざるを得ないであろう。ここで述べた「ダイナミックスの階層性」と、Tsallis 統計の関連の可能性など、興味深い問題はまだある [43]。

ここに素描してきたものが、私が、力学系の立場からの、新たな「統計的反応論」の方向性と考えるものである。

5 統計物理のフロンティア

この解説では、化学反応論において問われている問題を、統計物理学の課題として受け止めてきた。その中で、常に意識してきたのは、「時間スケールの分離」という仮説、その上に成り立つ「系」と「熱浴」の分離、という統計物理の前提を問い直すことであった。最近、統計力学の手法を、化学反応論に応用する研究を数多く見掛けるが、それらのほとんどは、このような問いを不問に付し、既成の方法を適用しているに過ぎない。これに対して、この解説では、「化学反応論は、統計物理のフロンティアである」と考えてきた。それは、「これまで、統計物理の中で問われて来なかった問いをこそ、化学反応論の中で問うべきだ」という意味である。そのことを必要としているのは、近年の実験的研究の進展に他ならない。

5.1 開いた力学系

統計物理の基礎的な問題を、ダイナミックスの立場から研究しようとするとき、必然的に登場するのは力学系の研究である。従って、これまでの力学系の研究に欠けている視点についても述べる必要がある。従来、力学系の研究では、与えられたハミルトニアンを全系とし、この全系の自由度を無限大とする極限を、熱力学的極限と考えてきた。しかし、ヘテロな構成要素から成る化学反応論では、このような考えは不十分である。何故なら、全系の自由度を形式的に無限大とする操作は、反応において重要な「系」や「熱浴」の大きさを反映していないからである。たとえば化学者たちは、空間的に近い場所にありながら反応過程に関与しない自由度を、「観客モード (spectator mode)」と呼んできた。このように化学反応論では、興味の対象である反応に応じて、それぞれのモードの役割が違っており、反応過程に大きく関与する自由度、雑音源としてのみ影響する自由度、ほとんど影響を及ぼさない自由度がある。この場合、与えられた全系の中か

ら、反応過程に関与している自由度から成る「系プラス（カオス的）熱浴」を特定する方法が必要となる。

そのために、ここでは非線形共鳴に基づくアイデアを提案した。このアイデアは、「時間スケールの分離」に基づく従来の反応論に対して、逆の極限からのアプローチと言える。ここでは、相空間の或る領域において、交差する独立な非線形共鳴の全体を「系プラス熱浴」と考えた。このように取り出された「系プラス熱浴」は、その構成自由度も「自由度の数」も、一般には時間的に変動する。その様子を「粗視化」して取り出すため、非線形共鳴の成す階層構造を、Hasse 図式を用いて表現する方法を提案した。

ここで「非線形共鳴の成す階層構造」という時、その意味するものが、多くの力学系の研究とは違っていることに注意する必要がある。多くの力学系の研究では、ラスト KAM トーラスの研究に典型的なように、固定された自由度の系に対して、空間スケールを順次小さくしていった時の階層構造に着目している。それに対して、ここで興味があるのは、周囲の自由度が、時間発展の過程で順次、共鳴に参加することによる階層構造である。その意味で、ここで興味があるのは、自由度の数の固定されていない「開いた力学系」と、そこにおけるダイナミックスの階層性なのだ。

ダイナミックスの階層性というアイデアは、I VR の研究者の間で、これまで現象論的に語られてきた。しかし、I VR の挙動の中で一般的に見られると考えられる「階層性」を、力学系の一般的な性質に基づいて説明した研究はまだ無い。これに対して、この解説で提案した「非線形共鳴の成す階層構造」は、非双曲的な力学系において普遍的に現れる構造であり、個々の分子のポテンシャル面の詳細には依らない。反応過程における非エルゴード的な統計性を、従来の統計的反応論を越えて議論するためには、このような一般的な性質に基づいた枠組が必要である。その意味で、この解説で述べたアイデアが刺激となって、今後さらに議論が進展することを期待したい。

5.2 「量子カオス」

本解説では、ほとんどの議論を古典系に基づいて議論してきた。これに対して、「量子性を無視していいのか」という疑問が、当然向けられるであろう。その重要性にも関わらず、この解説でほとんど触れられなかった問題が「量子カオス」である [4][5]。触れなかった最大の理由は、多自由度系に向けた研究が、まだほとんど無いからである。従って、ここでは以下五点に渡り、問題の所在を示すにとどめる。

第一に、「量子カオスとは何か」という当然の疑問がある。ここで「量子カオス」とは、「量子系におけるカオス」の意味ではなく、むしろ、「カオスが、量子性によって（部分的に）抑圧される結果、系に現れる諸性質」を意味する。一般に「量子カオス」系では、量子性によるカオスの（部分的な）抑圧の結果、相空間の構造の非一様性が、古典系に比べて、より強調されて現れる。その結果である選択性が、化学反応論では重要なのである。標語的に言えば、「量子カオス」系では、量子性によるカオスの（部分的な）抑圧の結果、カオスを生み出す相空間構造を、より選択的に利用できる。この選択性を研究することが、化学反応における「量子カオス」の研究目的の一つである。

この「選択性」と、コインの表裏の関係にあるのが、統計力学の基礎付けと「量子カオス」の関連である。これが、「量子カオス」の第二の問題である。即ち、「量子性によるカオスの（部分的な）抑圧」にも関わらず、統計力学が成り立つのは何故か、あるいは、統計力学の成立の限界はどこか、という問題である [44]。最近、量子エルゴード性については、数学的な研究に進展が見られる [6]。また、「量子性によるカオスの（部分的な）抑圧」を示す代表的な例と言える「scar」に関しても、数学者の問題意識に登りつつある。しかし、反応論で問題となる、「開いた量子カオス」における「部分エルゴード性」については、まだ研究はない。この意味で、共鳴散乱状態が多数重なった状態に対して、量子（部分）エルゴード性を解析する方法論の開拓が強く望まれる。

「開いた量子カオス」の問題と密接に関係するのが、メゾスコピック系における Landauer 公式の基礎付けである。これが第三の問題である。従来 Landauer 公式の研究は、電子浴における早い緩和を認めた上で、Landauer 公式を導出する方向に向かっている [45][46]。しかし、物理学者として最も疑問に思うのは、「リード線において熱の発生は無い」という Landauer 公式の帰結であろう。この帰結をうさん臭く思うのは、健全な発想である。これは、極限的な状況、即ち、電子浴における緩和が無限に早い場合にのみ成立することで、実際には、中間的な状況が存在しているはずである。

実験的にも、複数の量子ドットをリード線でつなぐことによって、このような状況を作り出せる。これは、量子ドットを「人工原子」と考え、複数の量子ドットから「人工分子」を作るという発想から、すぐ出てくるはずである [47]。この時、リード線が細過ぎると、クーロンブロックとなってしまう。他方、量子ドットの大きさと比べて、リード線が有限の太さを持っている場合が、反応論の状況に相当する。この時、統計的反応論と Landauer 公式が共通して仮定している、空間・時間スケールの分離が破れる状況が作れるだろう。その場合、ランダムなエネルギー移動である「熱」と、集団運動である「電流」という、自由度の分離が破綻する可能性がある。このような状況をも含めることで、メゾスコピック系の研究の枠組を、さらに広げていくことが可能となろう。

量子ドットとリード線を、それぞれ、或る程度の大きさにまで大きくすると、リード線内部における（カオス的な）散乱が十分強くなり、その結果、リード線の内部において局所平衡が成立するようになるだろう。その時には、エネルギー移動に関してはフーリエ則、電子の移動に関してはオームの法則へと漸近していくはずである [48]。このように、力学から統計力学への漸近を観測することが、メゾスコピック物理と反応過程論に共通する課題である。

第四の問題は、多自由度系に特有の量子効果である。この場合、「量子効果」とは、古典系に見られない現象を指すのであるから、「多自由度系の量子効果」を論ずるためには、まず前提として、多自由度の古典系の性質を知っている必要がある。これに対して、たとえば「多自由度系のトンネル」と自称する研究の多くは、1 自由度系に「熱浴」が作用している系を「多自由度」と称しているに過ぎない。

多自由度系に対して「量子効果」という時、次の一般的傾向が手がかりになる。即ち、古典系の性質が不連続に変化する所で、量子効果が強く現れ、その結果、量子系の性質は連続的に変化する。1 次元系のトンネルや、回折現象は、この傾向を示す例である。多自由度の古典系に特有

の「不連続的な変化」は、様々な分岐現象、それに伴うカオスの発生や消滅、さらに、本解説で議論した、ホモクリニック(あるいはヘテロクリニック)接触に起因する分岐がある。このような一般的な状況における「量子効果」が、今後の研究課題となろう。

第五の問題として、同種粒子の対称性を含む、広い意味での対称性の効果がある。特に、分子の異性化反応など、形が変わる場合の問題が重要である。何故なら、この場合、ダイナミックスと対称性は、互いにつじつまが合うように決まらなければならない、従来に無い新たな課題を提起しているからである。この課題は、ダイナミックスにおける「自発的な対称性の破れ」と言っても良い。言い替えれば、無限自由度系でのみ定義される超選択則に対して、その萌芽現象を、有限系のダイナミックスで問うているのである。

5.3 統計平均の起源

最後に、もう一度、統計力学にもどろう。ここで議論した現象は全て、従来の統計物理が想定してきた時間スケールに比べ、はるかに短い時間スケールの現象を対象としている。従って、エルゴード性を基本的な前提とした統計物理は、すべて疑問符をつけられることになる。そのため、気相の化学反応では、反応過程の時間スケールとエルゴード時間の大小関係が、本質的な重要性を持ち、ダイナミックスの非エルゴード性が、現象として見えてくる。

これに対して溶液中の反応では、溶液の全系のダイナミックスを問題にすることは、不可能かつ不必要であり、むしろ、アンサンブルの概念を、エルゴード性に依存せずに、どのように定式化するかが問題となる、言い替えれば、「アンサンブル」の意味を問い直す必要があるのである。この点は、長岡(名古屋大)によって、かねて指摘されてきた問題である[49]。

この問題を議論する前に、従来の統計力学において、エルゴード性が持っていた意味を振り返ろう。従来「アンサンブル」は、エルゴード性に基づく時間平均を、相空間平均で計算するための、仮想的な対象と考えられてきた。しかし、マクロな系におけるエルゴード時間の長さが、宇宙の寿命より長くなり得る事を考えれば分かるように、実際の統計力学の基礎として、この考えには無理がある[50]。しかし、この事は、「エルゴード仮説」が統計力学の基礎と無縁である事を、何ら意味しない。何故なら、統計性を生み出す力学的なメカニズムの一つとして、エルゴード性は基本的な役割を担っているからである。むしろ、ここで問題となるのは、相空間の非一様性である。

相空間が一様であれば、エルゴード時間より(はるかに)短い、十分に長い時間スケールで観測をすれば、系は、相空間の「一般的」な領域を渡り歩いている。この領域は、等エネルギー面の全体の極く一部でしかないが、この領域にわたる(マクロな物理量の)平均値は、他の「一般的」な領域における平均値とほとんど同じである。これが、「系が緩和する」という意味である。この場合、「一般的」な領域に渡る時間平均の代わりに、等エネルギー面全体におけるアンサンブル平均を用いても良い。これが、相空間が一様な系における「エルゴード仮説」である。

これに対して、相空間が非一様な場合、上の意味で「一般的」な相空間の領域は、存在しないか、あるとしても、等エネルギー面全体に匹敵する大きさになり得る。この場合、系の緩和は、文字通りのエルゴード性を必要とする可能性がある。そのような例の一つが、化学反応である。化

学反応論が対象とする系では、相空間の構造は常に非一様である。従って、相空間のどの領域における平均なのかが、常に問題となり得る。化学反応で「力学から統計力学へ」の移行を議論する際、系がヘテロである事が本質的であると言ったのは、この理由である。

以上のことを踏まえた上で、長岡によって提出された問題、即ち「溶液反応における統計平均とは何か」を考えてみよう。特に、ここで問題となるのは、光励起反応に典型的なように、反応の始状態が、分子レベルにおいて非平衡である場合である。

溶液中の反応では、溶媒和、即ち、溶質分子とその周囲を囲む溶媒分子から成る非一様な「系」と、さらに外側にある一様（と見なせるよう）な溶媒分子の集団が登場する。この場合、実際の実験で観測されるのは、溶液中に多数存在する溶媒和の集団平均である。即ち、溶媒和のダイナミックスを、その外側にある溶媒分子の様々な配置の下で、集団平均した量である。このことを考えると、時間平均ではなく、「アンサンブル」平均こそが観測されている。この意味で、この「アンサンブル」は、仮想的なものではなく、むしろ現実的なものである。言い替えれば、実験手段による「粗視化」である。

この「アンサンブル」平均が、統計力学におけるアンサンブルと同一視できるためには、溶媒の相空間の一様性を仮定する必要がある。その理由は、次のように考えれば理解できよう。溶質粒子の数を N_0 とする時、集団平均に用いる「アンサンブル」のサンプル数は N_0 に比例する。これに対して一般に相空間の大きさは、粒子数の指数関数である（そうでないと、エントロピーは示量変数にならない）。従って、実験における集団平均のサンプル数が、溶質分子を含む分子集団の相空間平均を代行できるには、 $N_0 \sim \exp N_1$ の条件が必要である。ここで N_1 は、溶質分子を含む分子集団において、反応過程に重要な役割を持つと考えられる自由度の数である。これから、仮に N_0 としてアボガドロ数を考えたとしても、 N_1 の値は、高々数十でしかないことがわかる。数十の自由度と言うのは、溶媒分子が単原子の場合、溶質分子を囲む2層目から3層目の分子集団でしか無い。溶媒分子の集団が、水における水素結合のネットワークのように、それ自体の構造を持っている場合や、有機溶媒のように複雑な分子の集団を考える時、反応過程に重要な役割を果たす自由度の数は、数十よりもはるかに大きな数となろう。そのような大きな自由度の系における相空間平均を、実験で観測される集団平均と同一視できるためには、溶媒分子集団の相空間の一様性が不可欠である。ここには、エルゴード時間の困難性と同質の問題がある。したがって、実際の反応過程の実験では、溶媒分子を含む溶媒分子集団における、相空間の非一様性が問題となってくるだろう。さらに、酵素や触媒における反応では、そのような相空間の非一様性こそが、反応の選択性の起源ではないかとも考えられる。

他方、ピコ秒という時間スケールは、分子振動の特徴的な時間スケールがフェムト秒のオーダーであることを考えると、決して「短い」時間スケールとは言えない。このことを考え合わせると、ここで行われている観測は、「瞬間的」な観測であるとも言えない。従って、現実の観測は、外側にある溶媒分子集団の初期条件に関する「アンサンブル」平均と、溶媒和の時間発展に関する時間平均（ただし、その相空間の非一様性のため、一般には非定常な）の両方を含んでいる。この「アンサンブル」平均と時間平均の双方を合わせたものが、相空間の「一般的」な領域に渡る平均となっている場合にのみ、「緩和」していると見なせるのである。

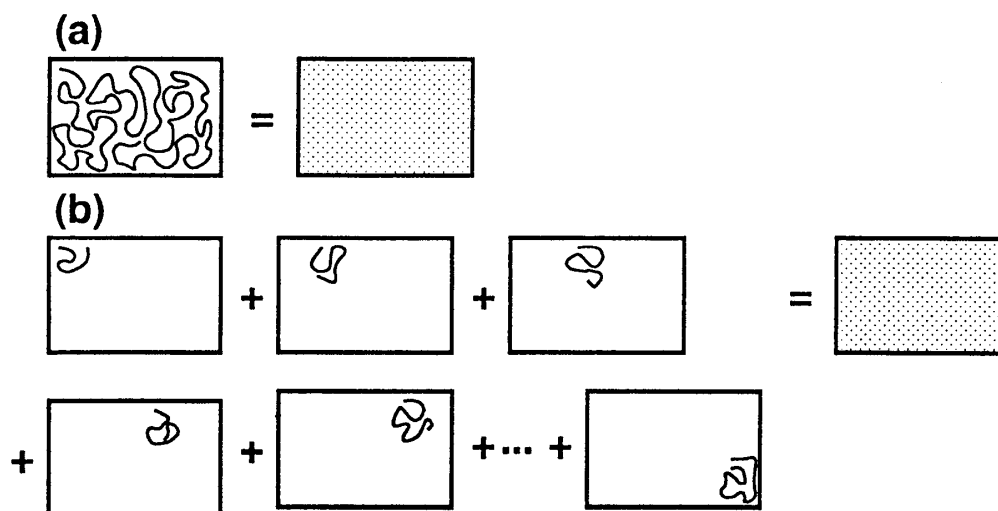


図 19: 統計的平均の模式図

(a) 左辺はエルゴード的な系における時間平均。右辺は相空間平均。

(b) 左辺は集団平均プラス非定常な時間平均。右辺は相空間平均。

いずれの場合も、左辺における相空間は、等エネルギー面全体ではなく、「一般的」な相空間の領域を意味する。

以上に説明してきた考えを、図 19 に模式的に示した。図 19 (a) に示したのは、従来の意味における「エルゴード仮説」である。この「エルゴード仮説」が満たされる時、系は緩和している。これに対して、図 19 (b) に示したのは、溶液中の化学反応における「緩和」である。集団平均と時間平均を合わせた意味においてのみ、系は「緩和」している。

以上に述べてきた、統計平均の起源に関する考察は、従来の考えと違った結論を導き出すだろうか。

まず第一に、この考えに基付くと、「アンサンブル」平均を取った時には「緩和」しているように見える場合でも、個々の分子レベルでは緩和しているとは限らないことがわかる。そのため、用いる実験方法やその精度、注目する物理量によって、「緩和」の程度や速さが異なるだろう。実際、溶液中の反応で、平均量でみると緩和しているように見えながら、揺らぎで見ると緩和していないことを示す実験結果がある [51]。また、揺らぎの緩和に関しても、或る量は指数的に減衰しながら、別の量では、 $1/f$ 的である場合がある [52]。これらは、個々の分子レベルにおいて、相空間の「一般的」な領域に関する平均が、達成されていないことに起因する。しかし、このような場合でも、「アンサンブル」平均を取った後のマクロな量では、熱平衡が維持されているだろう。このように、マクロなレベルの平衡と、分子レベルの非平衡性が共存し得る、というのが、ここでの考えから導かれる最も重要な結論である。

第二に、このような考えに基付くと、分子レベルの機能の発現に関して、より現実的な方法が取れる。従来のように、分子のレベルにまで「局所平衡」を仮定すると、分子の機能発現に関して、「Maxwell の悪魔」を考えざるを得ない。これまで、統計力学的な状況の下で「Maxwell の悪魔」

を論じた研究は、すべて、分子レベルにおいてまで Boltzmann 分布を仮定している。Boltzmann 分布の揺らぎの下で、分子が如何に機能を発現するかが、これらの研究で問われてきたことなのである。しかし、周囲の環境がすべて「局所平衡」にありながら、「Maxwell の悪魔」に対してのみ(あるいは、「Maxwell の悪魔」と周囲の環境の間に対してのみ)、非平衡を想定するというのは不自然である。これに対して、ここでの考えによれば、分子レベルで局所平衡を仮定する必要は無い。むしろ、「機能発現にとって有益な、分子レベルの非平衡性は何か」が問われるのである。

以上、化学反応論の動力学とカオスの研究の関わりを、統計物理のフロンティアとして語ってきた。関連する分野は広く、筆者の理解が不十分である点もあると思う。多くの方からの批判や意見をお願いしたい。

6 謝辞

溶液中の化学反応における諸問題、特に、その非平衡・非定常性や、「アンサンブル」概念を再検討する必要性に関して、長岡正隆氏(名古屋大)から多くの示唆を受けました。また、氏と共同で企画した基研研究会「非平衡非定常ダイナミックスの解明-新しい化学反応論を目指して-」の中で、特に実験家の方たちから多くのことを教えていただきました。

高励起振動状態のアセチレンに関しては山内薫氏(東大)から、ラジカルの解離反応に関しては伊藤正勝氏(分子研)から、ミオグロビンにおける再結合反応に関しては水谷泰久氏(分子研)から教えていただきました。

Conley 指数に関しては、荒井迅氏(京大)から氏の修士論文を送っていただきました。また、国府寛司氏(京大)から文献を教えていただきました。

遷移状態の模式図(図1と図10)に関しては、湊上壮太郎氏(東大D1)に描いていただいたものを用いました。

ここに、以上の方々に謹んで感謝いたします。以上の方から教えていただいたにもかかわらず、本解説に何らかの間違いや誤解があるとすれば、それはすべて筆者の責任です。

なお、以下の出版社からは、図の掲載許可をいただきました。謹んで感謝いたします。

出版社	図番号
Science	図2
American Institute of Physics	図3、図4、図5、図6、図11、図12
American Chemical Society	図7、図8、図9
Elsevier Science	図13

7 参考文献

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] Unimolecular Reaction Dynamics: Theory and Experiments, T.Baer and W.L.Hase (Oxford, 1996).
- [3] 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)。ただし、この文献における Melnikov 積分の扱いには間違いがある。現在、訂正版を準備中である。
- [4] Quantum and Chaos: How Incompatible, ed. K Ikeda, Supplement of Progress of Theoretical Physics, Vol.116 (1994).
- [5] 量子カオスの物理と数理, 別冊数理科学 (サイエンス社,2000).
- [6] 砂田利一, 量子エルゴード性, 文献 [5] p39.
- [7] S.A.Reid and H.Reisler, Double Resonance Infrared-visible Photofragment Yield Spectroscopy of NO₂: Interferences among Overlapping Quasibound levels, J.Chem.Phys.,Vol.101(1994)p5683.
- [8] Electronic Transport in Mesoscopic Systems, S.Datta, (Cambridge,1995).
- [9] 基研研究会報告「非平衡非定常ダイナミックスの解明-新しい化学反応論を目指して-」物性研究, 1999 年 10 月 p1.
- [10] E.R.Lovejoy, S.K.Kim and C.B.Moore, Observation of Transition-State Vibrational Thresholds in the Rate of Dissociation of Ketene, Science Vol.256 (1992) p1541.
- [11] S.K.Kim, E.R.Lovejoy and C.B.Moore, Transition state vibrational level thresholds for the dissociation of triplet keten, J.Chem.Phys.,Vol.102(1995)p3202.
- [12] K.Yamanouchi, N.Ikeda, S.Tsuchiya, D.M.Jonas, J.K.Lundberg, G.W.Adamson and R.W.Field, Vibrationally Highly Excited Acetylene as Studied by Dispersed Fluorescence and Stimulated Emission Pumping Spectroscopy: Vibrational Assignment of the Feature States, J.Chem.Phys.,Vol.95 (1991) p6330.
- [13] M.E.Kellman, Approximate Constants of Motion for Vibrational Spectra of Many-Oscillator Systems with Multiple Anharmonic Resonances, J.Chem.Phys.,Vol.93(1990) p6630.
- [14] C.Beck, H.M.Keller, S.Y.Grebenshchikov, R.Schinke, S.C.Faratos, K.Yamashita and K.Morokuma, Highly Excited Vibrational States of HCP and Their Analysis in terms of Periodic Orbits: The Genesis of Saddle-Node States and Their Spectroscopic Signature, J.Chem.Phys.,Vol.107(1997) p9818.
- [15] T.Shibata, H.Lai, H.Katayanagi and T.Suzuki, Dissociation of Metastable CH₃CO Radical Observed by Subpicosecond Time-Clocked Photofragment Imaging, J.Phys.Chem.,A102(1998)p3643.

- [16] 岡本裕巳, 溶液中における多原子分子の振動エネルギー緩和, 分光研究, Vol.47(1998) p209.
- [17] ラマン分光法, 濱口宏夫・平川暁子編 (学会出版センター, 1988).
- [18] S.L.Schultz, J.Qian and J.M.Jean, Separability of Intra- and Intermolecular Vibrational Relaxation Processes In the S_1 State of *trans*-Stilben, J.Phys.Chem., A101(1997) p1000.
- [19] M.Terazima, Ultrafast Rise of translational Temperature after Photoexcitation to Electronic Excited state in Solution: Transient Lens Study of Ni^{2+} Aqueous Solution, J.Chem.Phys., Vol.105(1996)p6587.
- [20] 超高速化学ダイナミクス - フェムト・ピコ秒領域の化学 -, 日本化学会編 (学会出版センター, 2000).
- [21] Regular and Chaotic Dynamics, A.J.Lichtenberg and M.A.Lieberman, (Springer, 1992).
- [22] B.V.Chirikov, A Universal Instability of Many-dimensional Oscillator Systems, Phys.Rep., Vol.52 (1979) p265.
- [23] C.C.Martens, M.J.Davis and G.S.Ezra, Local Frequency Analysis of Chaotic Motion in Multidimensional Systems: Energy Transport and Bottlenecks in Planar OCS, Chem.Phys.Lett., Vol.142 (1987) p519.
- [24] 志田典弘、分子クラスターにおける生成と崩壊のダイナミクス, 数理科学「複雑系」(1996) no.6, p50.
- [25] M.J.Davis and S.K.Gray, Unimolecular Reactions and Phase Space Bottleneck, J.Chem.Phys., Vol.84 (1986) p5389.
- [26] S.Wiggins, On the Geometry of Transport in Phase space 1: Transport in k -degrees of freedom Hamiltonian Systems, $2 \leq k < \infty$, Physica D44 (1990) p471.
- [27] R.E.Gillilan and G.S.Ezra, Transport and Turnstiles in Multidimensional Hamiltonian Mappings for Unimolecular Fragmentation: Application to van der Waals Predissociation, J.Chem.Phys., Vol.94 (1991) p2648.
- [28] Y.C.Lai, C.Grebogi, R.Blümel and I.Kan, Crisis in Chaotic Scattering, Phys.Rev.Lett., Vol.71(1993)p2212.
- [29] 林修平, 実力学系における予想: 構造安定性予想とパリス予想, 数学セミナー, 1999年4月, p60.
- [30] M.Toda. Crisis in Chaotic Scattering of a Highly Excited van der Waals Complex, Phys.Rev.Lett., Vol.74 (1995) p2670.

- [31] M.Toda, Nonexponential Decays Resulting from Crises in Predissociation of a Highly excited van der Waals Complex, Phys.Lett., Vol. A227(1997) p232.
- [32] 荒井迅, 離散力学系の Conley 指数 と transition matrix 及びその応用, 京都大学数学教室修士論文.
- [33] M.Nagaoka et al., A Microscopic Frictional Theory for Reactions in Condensed Phases: Influence of Nonlinear Couplings, J.Chem.Phys., Vol.105(1996)p5431.
- [34] M.A.Temsamani and M.Herman, The Vibrational Energy levels in Acetylene $^{12}\text{C}_2\text{H}_2$: Towards a Regular pattern at Higher Energies, J.Chem.Phys., Vol.102(1995)p6371.
- [35] M.Toda, Arnold Web in Highly Excited Molecules, to be published.
- [36] B.V.Chirikov and V.V.Vecheslavov, Theory of Fast Arnold Diffusion in Many-Frequency Systems, J.Stat.Phys., Vol.71(1993)p243.
- [37] M.Toda, S.Adachi and K.Ikeda, Dynamical Aspects of Quantum-Classical Correspondence in Quantum Chaos, Prog.Theor.Phys.Suppl., Vol.98(1989)p323.
- [38] 酵素の化学, 一島英治 (朝倉書店, 1995).
- [39] H.C.Longuet-Higgins, Molecular Phys., 6, 107 (1963).
- [40] Molecular Symmetry and Spectroscopy, 2nd., P.R.Bunker and P Jensen (NRC Research Press, 1998).
- [41] Arrangements of Hyperplanes, P.Orlik and H.Terao (Springer, 1991).
- [42] J.Laskar, Frequency Analysis for Multi-dimensional systems: Global Dynamics and Diffusion, Physica Vol.D67(1993)p257
- [43] 阿部純義、Tsallis の非加法的統計力学、数理科学、2000 年 1 月 p71、2 月 p78、3 月 p68、4 月 p56.
反応論と Tsallis 統計の関連については、この文献の中で、阿部も議論している。しかし、彼の議論は、従来の統計的反応論と Tsallis 統計の関連であり、ここで議論した「ダイナミックスの階層性」に基づくものとは異なる。
- [44] M.Toda, Phase Retrieval Problem in Quantum Chaos and Its Relation to the Origin of Irreversibility I, Physica Vol.D59(1992) p121.
- [45] S.Tasaki, Nonequilibrium Stationary States of Noninteracting Electrons in a One-Dimensional Lattices, preprint.
- [46] 清水明・加藤弘詔, 開いたメソスコピック系の非平衡統計力学, 数理科学, 2000 年 4 月 p76.

- [47] M.A.Kastner, Artificial Atoms, Physics Today, No.1(1993) p24.
- [48] 武末真二, 熱伝導の量子論に向けて, 文献 [9]p114.
- [49] 長岡正隆, 化学反応エネルギー移動と分子論的熱移動の非平衡性, 文献 [9]p6.
- [50] Statistical Mechanics: A Short Treatise, G.Gallavotti (Springer,1999).
- [51] 岡田正, 溶液光化学反応の基礎, 化学総説 36「光化学の基礎と先端研究」(学会出版センター,1998), p65.
- [52] 首藤啓・斉藤真司, 内部自由度をもつハミルトン系の遅い緩和の起源, 文献 [9]p63.