

学位論文

力学系の手法に基づく化学反応系の解析

福田博也

概要

化学反応の反応速度を理論的に見積もる手法の研究は長年にわたって行われている。ここで化学反応とは、化学結合の生成・切断に加え、単分子異性化などを含み、力学的には軌道が反応物の井戸から出発して、ポテンシャル面の鞍点を越え、生成物へと達するプロセスと捉えることができる。特にここでは量子効果がさほど問題にならず、古典論的に取り扱うことのできる場合について考える。

化学反応速度論の中でも広く成功を取めているのが確率論的描像に基づく統計的反応論である。統計的反応論は、反応前の状態のポテンシャルの井戸の中での運動が十分にランダム、すなわち発達したカオスとなっていれば成り立つ。しかし、カオスが弱く局所的である場合には成り立たないと考えられ、実際に反応速度定数の理論値と実験値がずれるという結果も報告されている。そこで決定論的描像に基づく力学系の手法を取り入れた化学反応論の開発が近年進められている。

本論文では、二重井戸型ポテンシャルを持つ反応モードに調和振動子が結合した2自由度保存力学系の相空間構造の解析を行う。二重井戸の片側を反応物、もう一方を生成物と捉えて、ポテンシャルの鞍点を越える運動を反応と考える。例えばこれは分子におけるシス型とトランス型の間の転移を模したものと見ることが出来る。2つの自由度間の結合が十分弱い場合、系のカオス的運動は反応モードのエネルギーが反応ポテンシャル障壁付近にあるごく限られた領域の中に閉じ込められる。その領域のことはストカスティック層とよばれ、その中にもカオス的運動と準周期的な規則的運動とが混在している。反応前状態の井戸の中にある準周期軌道は井戸から脱出して反応することができないため、相空間の中で、反応可能な領域と、そうでない領域との境界を定める必要がある。

本論文ではまずストカスティック層の幅と相空間体積を解析的に求めた。これはまず反応系を縮約することによって whisker 写像と呼ばれる2次元写像を構成し、whisker 写像に対して共鳴の重なるの基準を適用することで、安定な周期点のまわりの共鳴領域の重なるの有無を判定することにより行った。さらにその体積からストカスティック層の中に埋まっている準周期的な運動領域の体積を取り除く方法を提案した。共鳴の重なるの基準を適用する際に、(1) 1周期点のみを考慮した場合、(2) 1周期点と2周期点を考慮した

場合、(3) 3 周期点まで考慮した場合の各場合について解析計算を行い、反応系の反応速度定数を求めて、数値計算結果との比較を行った。

その結果、(2) と (3) の方法によって求められた反応速度の理論値が、調和振動子の振動数の範囲によって、数値計算結果とよく一致する場合がそれぞれあることを示した。また、パラメータ領域によってはこれらの方法がうまく機能しない場合があることを示し、この方法の有用性と適用限界についての考察を行った。

謝辞

本論文の執筆に際し、多くの方々のお世話になりました。指導教官である小西哲郎教授には7年間に亘り指導を頂きました。この間迷惑ばかりかけてきましたが、粘り強く指導してくださった小西教授に深く感謝いたします。また野崎一洋元 R 研教授、宮崎州正教授を始め、R 研のスタッフや、卒業生の皆様、大学院生たちによって私の研究生生活は支えられました。テキサス大学のトミオ・ペトロスキー教授には、物理学会で出会って以来、常に厳しく優しく指導していただきました。ペトロスキー教授からは、研究者として大切なことを多く学びました。また名古屋大学情報科学研究科多自由度システム情報論講座のみなさんとは合同でセミナーをさせていただき、自分の視野を広げる貴重な機会を与えて頂きました。その他にも、物理学会や研究会等でたくさんの先輩研究者の方々に出会い、貴重な意見やアドバイスを頂きながら、何とか論文を仕上げることができました。

最後になりましたが、70 日間のテキサス大学への留学支援を含め、日頃から多大な研究支援をいただいた名古屋大学博士課程教育リーディングプログラムグリーン自然科学国際教育研究プログラム (IGER)、リサーチアシスタントとして採用していただいた名古屋大学物理学教室、経済的支援を賜りました公益財団法人大幸財団および関係者の方々に対し慎んで感謝申し上げます。

目次

第 1 章	緒言	9
第 2 章	統計的反応論 ～ 成功と問題点 ～	15
2.1	反応速度 (reaction rate)	15
2.2	遷移状態理論	16
2.3	RRKM 理論	18
2.4	RRKM 理論と実験結果との整合性	21
2.4.1	実験と一致する場合	21
2.4.2	実験と合わない場合	22
2.5	非 RRKM 的挙動 (Non-RRKM behavior) について	24
第 3 章	力学的手法による反応論	27
3.1	可積分系	27
3.2	カオスの発生	30
3.2.1	Melnikov の方法	34
3.3	局所カオスから大域カオスへの移行	39
3.3.1	Kolmogorov-Arnold-Moser (KAM) の定理	39
3.3.2	例：標準写像	40
3.3.3	共鳴の重なる基準	42
3.4	相空間内の力学的移送理論を用いた反応論	45
3.4.1	Davis と Gray の反応理論	45
3.4.2	反応分割面 $q_1 = 0$ に対する反応速度	51
3.4.3	相空間内の移送理論への Melnikov の方法の応用	54
第 4 章	異性化反応モデルに関する反応速度の解析的計算	57
4.1	系	57
4.2	Lobe の面積の計算 ～Melnikov 理論を用いて～	59

4.3	反応可能領域の面積の計算～共鳴の重なりの基準を用いて～	59
4.3.1	1 周期点に対する重なりの基準 (OC(1))	63
4.3.2	1 周期点と 2 周期点を考慮した重なりの基準 (OC(2))	66
4.3.3	3 周期点まで考慮した重なりの基準 (OC(3))	68
4.3.4	標準写像を用いたストカスティック層の幅の計算	71
4.3.5	理論的評価と数値的評価の比較	72
4.3.6	ストカスティック層に含まれる共鳴島の面積	75
4.3.7	反応物井戸内の反応可能領域の面積	77
4.4	反応物井戸内寿命分布	79
4.4.1	寿命分布	79
4.4.2	数値計算との比較	80
第 5 章	まとめと展望	87
付録 A	補足	89
A.1	二重井戸型振動子の作用・角変換	89
A.1.1	$I \geq 1$ (セパトリクスより外側) に対する変数変換	90
A.1.2	$I \leq 1$ (セパトリクスより内側) に対する変数変換	91
A.2	2 自由度反応系 (4.9) から 2 次元 whisker 写像を導出する方法	92
A.3	Melnikov 関数の具体的計算	94
A.4	Whisker 写像の 1,2,3 周期点近傍における振り子ハミルトニアンへの導出	97
A.4.1	1 周期点まわりにおける振り子ハミルトニアンへの導出	97
A.4.2	2 周期点まわりで振り子ハミルトニアン構成	99
A.4.3	3 周期点まわりでの振り子ハミルトニアン	101
A.5	Whisker 写像の周期点の安定性解析	103
A.5.1	1 周期点 (不動点) の安定性	103
A.5.2	Whisker 写像の 2 周期点の位置と安定性	104
A.5.3	Whisker 写像の 3 周期点の位置と安定性	106

第 1 章

緒言

自然界には，様々な種類の化学反応と呼ばれる現象が存在する．単純なものでは，解離反応や異性化などの単分子反応や，2種類の分子から別の異なる物質を生成する2分子反応などがまず挙げられる．また，高分子化合物を生成する重合反応や，BZ 反応などの反応の進行にともない反応速度が加速する自己触媒反応，電子移動反応なども化学反応の一つといえる．

このような化学反応と呼ばれる状態変化は，基本的には，（量子トンネル効果が無視できる場合には）反応の進行を特徴付けるある変数（反応座標と呼ばれる）の方向にポテンシャルエネルギーの山があり，その山を越えるために必要なエネルギーを反応系がポテンシャルの井戸の中を経巡っている間に獲得し，山を越えていく過程といえる（図 1.1）．こ

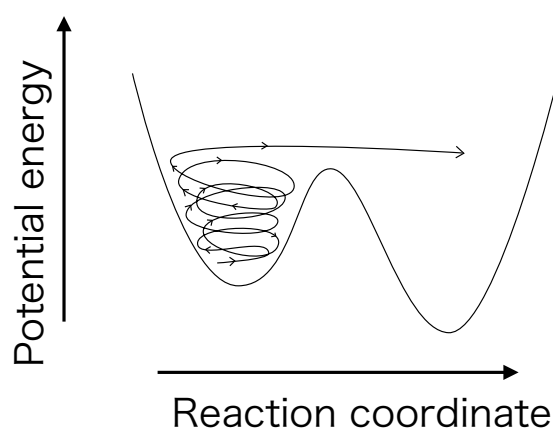


図 1.1 反応系がポテンシャル井戸の中で運動している間に反応に必要なエネルギーを獲得し，ポテンシャルの山を越えていく様子を描いた模式図．

のようなプロセスを含む現象は，化学反応以外にも多々あり，例えば電子伝導 [1] や，惑

星の周りの軌道に一時的に束縛された小惑星の軌道からの脱出 [2], 宇宙論のモデル [3] などがそれに当たるものとして挙げられる.

さて, このような物理的背景を念頭に置いた上で, 本論文では, 系が一つの状態から別の状態へ遷移する頻度や速さ, すなわち化学反応速度を理論的に計算することを目的とする. 化学反応速度を理論的に見積もる取り組みは古くからなされており, 中でもとりわけ実験との整合性の面で広く成功を収めているのが遷移状態理論 [4, 5, 6] や Rice-Ramsperger-Kassel-Marcus (RRKM) 理論 [7, 8, 9, 10] などの統計力学の手法に基づく反応論である [11]. しかしながら, 中にはこのような統計的反應論では反応速度がうまく予測できない系もあり [12, 13, 14, 15, 16, 17], 近年では力学系の手法を取り入れた化学反応速度の計算方法の開発が進められている.

本論文で用いる手法の基本的な描像は, MacKay, Meiss, Percival [18] と Bensimon と Kadanoff [19], Channon と Lebowitz [20] により開発された, 相空間内で不変トーラスの残骸の隙間 (cantori) を通過するフラックスを計算する相空間内の力学的移送理論に由来する. Davis と Gray [21] は, 統計的反應論に相空間の力学的移送理論を組み合わせることにより, 単分子解離反応の減衰率を求めた. Davis-Gray 理論の中で, 1 つのボトルネックだけを考慮に入れた最もシンプルなバージョンでは, 反応速度定数が次のような形で書かれる:

$$k_{DG} = \frac{A_L}{T_M \tilde{A}_0}. \quad (1.1)$$

彼らは相空間内で非反応モードの振動運動の座標に関してポアンカレ断面 [22] をとり, その断面上の安定多様体と不安定多様体の切片の結合によって RRKM 理論の遷移状態, すなわち反応物と生成物とを分ける反応分割面に相当する断面として擬セパトリクスを定義した. 式 (1.1) において A_L は 1 回のポアンカレ写像によってその擬セパトリクスの内側から外側へと移される領域, すなわちポアンカレ断面上で安定多様体と不安定多様体で囲われた閉領域 (lobe) の面積である (図 3.15 参照). また \tilde{A}_0 は擬セパトリクスより内側の領域のうち準周期運動の不変集合を除いた反応可能な領域の面積, T_M は軌道のポアンカレ断面への再帰時間, すなわち非反応モードの振動運動の周期である.

可積分系の相空間では鞍状点から出て行く不安定多様体は鞍状点へ入っていく安定多様体と互いに一致し, ホモクリニック軌道と呼ばれる閉軌道を形成する. ホモクリニック軌道はその外側と内側の定性的に異なる運動形態に対応する領域を分割する境界の役割を果たしており, 可積分系の場合, セパトリクスとも呼ばれる [23]. 他方, 可積分系に摂動が加えられた系において, 安定多様体と不安定多様体はもはや一致せず, 有限の角度で互いに交差し, ホモクリニック錯綜と呼ばれる複雑な構造を形成し, 運動はカオス的になる. この際, ハミルトン系では安定多様体と不安定多様体との間隙の閉領域 (lobe) はポアンカレ断面上を面積を保存されたまま移送される [23]. Lobe の面積は, 摂動系で安定多

様体と不安定多様体の間の距離を測る Melnikov 関数 [24] を用いて解析的に計算することができる [23].

式 (1.1) において \tilde{A}_0 は反応物井戸内のポアンカレ断面上の反応可能領域の面積である. 反応前の状態に対応するポテンシャル井戸内の等エネルギー面上に撒かれた初期点アンサンプルの全てが反応することができるとは限らない. 井戸の中の運動が完全にはカオス的 (すなわち一様にランダム) でなく, KAM トーラス [22] と呼ばれる不変集合や共鳴島 (resonance islands) 等の構造がある場合, それらの内部の軌道は準周期軌道であり, 永久に井戸の中に留まり続ける. したがって, 井戸内の全体の面積から, これらの軌道の分の面積を差し引いたものを面積 \tilde{A}_0 としなければならない [21]. これまでこの量を求めるための計算では, 運動のポアンカレ断面をとり, カオス的 (chaotic) な運動領域と準周期的運動領域の面積の割合を図を用いて見積もったり [21, 25], 一様に分布させた初期点アンサンプルを長時間時間発展した後に反応せずに井戸の中に残っていた軌道の数の割合から反応しない不変領域の面積を数値的に見積もるなど [26] の手法が用いられてきた. この論文の主要な目的は, この反応物井戸内の反応可能領域の面積 \tilde{A}_0 を解析的に計算することである.

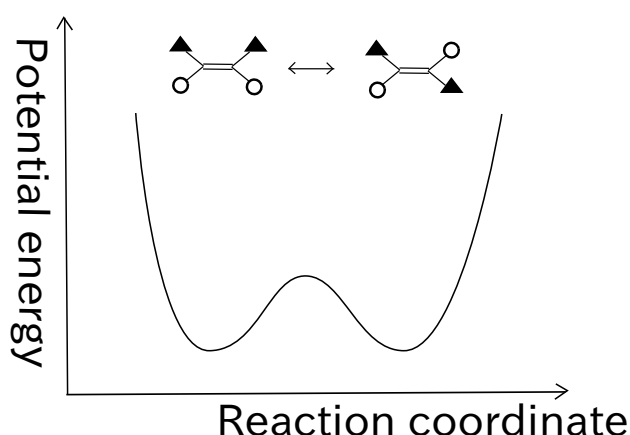


図 1.2 単分子異性化反応のポテンシャル関数の概形 [11]. 図のシス-トランス異性化の場合, 分子の真ん中の 2 重結合のねじれの角度が反応座標として扱われる.

今回我々は, 統計的反応論が成り立つ場合とは逆の極限からのアプローチとして, 非常にシンプルな反応系を考える. それは, 二重井戸型ポテンシャルをもつ反応自由度に調和振動子が 1 つ結合した系である. 二重井戸型ポテンシャルをもつ反応系の代表的な例は, 単分子異性化反応である (図 1.2). 異性化とは分子がその元素組成を保ったまま構造を変える行程であり, 例えば図 1.2 に示したようなシス-トランス異性化の場合には, 2 重結合のねじれの角度が反応座標に対応する.

自由度間の結合がないときには, 井戸の中の運動と井戸の外への運動が完全に分離してお

り、その境界にはセパトリクスが存在して2種類の運動を分割している。このとき、セパトリクスより内側の軌道は片方の井戸内から反対側の井戸に移ることができない。

一方、2つの自由度が結合している場合には、セパトリクス近傍にストカスティック層 [22] と呼ばれるカオス的な運動領域が現れ、内外の運動が入り混じる。ただし、ストカスティック層内のカオス的運動は、KAM トーラス [22] と呼ばれる不変集合によりその境界を定められた領域に閉じ込められている。このとき井戸の内側と外側の間に現れたストカスティック層を介して、軌道は両方の井戸を行き来することができる。この場合、反応物の井戸の内部にとれた初期点のうち、ストカスティック層内の準周期運動以外のランダムな運動領域にとれたものだけが反応可能となる。そこで我々は、以下で述べるような2段階の手順により反応可能領域の面積を計算する。

まず、ストカスティック層の厚みを求め、それを用いてストカスティック層の面積を計算する。そのために、我々は Chirikov の共鳴の重なるの基準 [27] を用いる。Chirikov は、隣り合う主要な共鳴点の間の距離と、それらが持つセパトリクスの半値幅の和の大きさとの大小関係を調べることによって力学系のストカスティック性を判定する基準を導入した。その基本的なアイデアは以下の通りである。

隣り合う共鳴点のセパトリクスが離れているとき、2つの共鳴領域の間には KAM トーラスと呼ばれる不変集合が存在し、相空間をつながらない領域に分断している。このとき、ストカスティックな運動は、存在しても局所的なものに限定される。

隣り合う2つの共鳴点が接近し、それらのセパトリクスが重なったときには、KAM トーラスは壊れてなくなり、分断されていた運動領域がつながって、自由に行き来できるようになる。こうして局所的なカオスから大域的なカオスへの移行が起こる。すなわち、2つの共鳴点の間の距離がそれらが持つセパトリクスの半値幅の和と等しくなった時点で大域的カオスへの移行が起こったとする判定基準である。

Chirikov の共鳴の重なるの基準を反応系に対して適用するために、我々は2自由度の反応系のセパトリクス近傍において Chirikov の whisker 写像 [27] と同等な2次元写像を構成する。Petrosky [28] はバネ振り子の2自由度ハミルトン系から whisker 写像を導く計算を行っており、今回の二重井戸型振動子と調和振動子の系に対してもそれと同様の方法を用いることが可能である。得られた whisker 写像に共鳴の重なるの基準を適用する。我々は重なるの基準を whisker 写像の3周期点まで適用することによってストカスティック層の幅を見積もり、その結果が数値計算とよく一致することを示す。ストカスティック層の幅が得られると、それを用いて反応系のストカスティック層のポアンカレ断面上での面積を計算することができる。

次に我々はストカスティック層の中に埋まっている共鳴島の面積を見積もる。この計算にも共鳴の重なるの基準が用いられ、whisker 写像の共鳴点の持つセパトリクスの重なるの度合いから共鳴島の面積が見積もられる。ストカスティック層のセパトリクスより

内側の部分の面積から、この共鳴島の面積を差し引くことにより、反応可能領域の面積 \tilde{A}_0 が得られる。

本論文の構成は以下の通りである。まず第 2 章では、統計的手法に基づく化学反応論を簡単にレビューした後、統計的反応論によって反応速度がうまく見積もられる場合、見積もられない場合の実例をそれぞれ挙げる。その上で、統計的反応論がうまく機能しない理由の考察を紹介する。第 3 章では、まず力学系の基礎理論について簡単に触れた後、我々が今回の計算で用いる手法である Melnikov の方法と Chirikov の共鳴の重なるの基準を紹介する。その後、相空間内の移送理論に基づく力学的反応論の概要を述べる。第 4 章は本論文の主要部分であり、我々の新しい結果、反応系の共鳴領域に関する重なるの基準を用いた、反応物井戸内の反応可能領域の解析的計算について述べる。また反応物井戸内の寿命分布を数値的に計算した結果を理論計算と比較し、理論計算の正当性を確かめる。第 5 章で本論文のまとめと、今後の展望について述べる。

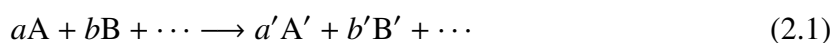
第 2 章

統計的反応論 ～ 成功と問題点 ～

この章では、化学反応速度の理論的計算に関して広く成功を収めている統計的反応論を概観する。「化学反応速度を計算する」と言うとき、それは基本的にマクロな物理量としてのある化学種の濃度の単位時間あたりの減少量、または増加量のことを指す。そして化学反応速度は、多くの場合反応に関わる分子の濃度の冪乗に比例することが現象論的に示されている。その比例定数のことは反応速度定数と呼ばれ、これを求めることが、反応速度論の基本的な目的となる。したがって化学反応を論じる際には必ずマクロな観点が必要不可欠であり、統計的反応論を通して化学反応論の概念を理解しておくことは有益である。まず、反応速度の定義から始める ([11, 29] など参照)。

2.1 反応速度 (reaction rate)

反応物 A, B, ... が相互に反応し、生成物 A', B', ... を生成する反応式が



と書かれる場合を考える。ここで $a, b, \dots, a', b', \dots$ は化学量論係数、すなわち反応物、生成物それぞれについての物質質量比を表す。

反応速度 (**reaction rate**) とは、化学種 A, B, ... の濃度の減少速度、または A', B', ... の増加速度であり、化学種 X の濃度を [X] と書いた場合、

$$-\frac{d[A]}{dt}, -\frac{d[B]}{dt}, \dots, \frac{d[A']}{dt}, \frac{d[B']}{dt}, \dots \quad (2.2)$$

のいずれを反応速度として採用してもよい。ただし、このとき

$$-\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt} = \dots = \frac{1}{a'} \frac{d[A']}{dt} = \frac{1}{b'} \frac{d[B']}{dt} = \dots \quad (2.3)$$

が成立している。化学反応は、反応する化学種どうしの出会いによって起こることから、反応速度は温度・圧力などの反応条件と、反応系を構成する化学種の濃度の関数になる。

ある一定の反応条件の下で、反応速度が

$$-\frac{dA}{dt} = k[A]^{n_A}[B]^{n_B} \dots \quad (2.4)$$

の形で書かれるような場合を考える。ここで $[A], [B], \dots$ は反応系の化学種の濃度であり、 n_A, n_B, \dots は正の整数とする。このとき、 $n \equiv n_A + n_B + \dots$ を反応次数 (reaction order) という。ここで比例定数の k は反応速度定数 (rate constant) と呼ばれる。反応速度定数は、一般に、濃度に依存しない普遍的な定数であり、温度や圧力などの反応条件によって変わる。反応速度の単位は $[\text{濃度}][\text{時間}]^{-1}$ なので、 k の単位は $[\text{濃度}]^{1-n}[\text{時間}]$ となる。

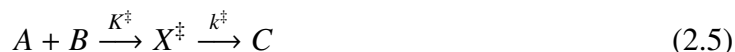
2.2 遷移状態理論

遷移状態理論は 1935 年に Eyring [4] と、Evans と Polanyi [5] によってそれぞれ独立に提案された、反応系の統計性を基礎とした反応速度論である。遷移状態理論は元々 2 分子の反応系に対してその反応速度定数を統計力学に基づいて計算する理論として開発された。しかしその基本にある考え方や、分子が反応過程で必ず経験する「遷移状態」の概念は、2 分子反応のみに限られず、後で述べる単分子の反応論や、液相での反応を記述する Kramers の理論 [30] 等でも共通するものがあるので、遷移状態理論を理解しておくことは有益であると考え、そこでは次のような仮定が置かれている [11]：

- (1) 一度遷移状態を越えた分子系は必ず反応する。
- (2) 遷移状態で、反応座標に沿う運動は、残りの運動と分離でき、古典的並進運動をする。
- (3) 遷移状態は Maxwell-Boltzmann 則に従って各状態に分布している (準平衡仮説)。

遷移状態とは、ポテンシャルエネルギー曲面上の反応経路上の反応物側から生成物側へ至る、最もエネルギーの高い鞍点にある状態 (図 2.1 の X^\ddagger) である。ここで反応座標はポテンシャルエネルギー曲面上の反応経路に沿う座標のことをいう。

ある素反応



を考える。ここで A, B を反応物、 C を生成物とする。 X^\ddagger は遷移状態である。ここでさらに次のような仮定がおかれる：

- (4) 反応座標を生成物に向かって変化している途中の遷移状態は、反応初期状態と化学平衡を保つ。

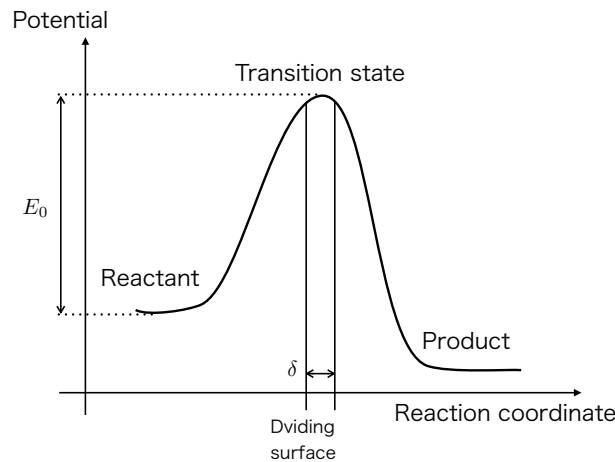


図 2.1 分割面 (dividing surface) に左から入った系はすべて引き返すことなく生成物 (product) となり，右から入った系はすべて引き返すことなく反応物 (reactant) となる。

この仮定はすなわち次の式が成り立つことを意味する：

$$\frac{[X_f^\ddagger]}{[A][B]} = K^\ddagger. \quad (2.6)$$

ここで， $[X_f^\ddagger]$ は生成物方向に向かって運動している遷移状態の濃度， K^\ddagger は平衡定数である． K^\ddagger は各状態 i の分配関数 Q_i と，遷移状態の最低準位エネルギーと，反応物のそれとの差 E_0 を用いて (図 2.1 参照)，

$$K^\ddagger = \frac{Q_X}{Q_A Q_B} \exp\left(-\frac{E_0}{k_B T}\right) \quad (2.7)$$

と書ける．

さらに，遷移状態が生成物へと変化する 1 次反応速度定数を k^\ddagger と書くと，

$$\frac{d[C]}{dt} = k[A][B] = k^\ddagger[X_f^\ddagger] = k^\ddagger K^\ddagger[A][B] \quad (2.8)$$

より，反応速度定数 k は，

$$k = k^\ddagger K^\ddagger \quad (2.9)$$

となる．

さて，反応座標方向の並進運動は，他の運動から分離できると仮定しているので (仮定 (2))，分配関数は，

$$Q_X = Q_S Q^\ddagger \quad (2.10)$$

と分離することができる．ここで Q_S は反応座標方向の運動の分配関数であり， Q^\ddagger はそれ以外の $3N - 1$ 個の自由度に対する分配関数である．長さが δ の系 (図 2.1 参照) につ

いて、1次元の並進運動の分配関数は

$$Q_S = (2\pi\mu k_B T)^{\frac{1}{2}} \frac{\delta}{h} \quad (2.11)$$

である。ただし、 μ は換算質量、 h はプランク定数である。

k^\ddagger は遷移状態の平均速度 \bar{v} とその領域の幅 δ を使って

$$k^\ddagger = \frac{1}{2} \frac{\bar{v}}{\delta} \quad (2.12)$$

と表される。係数の $1/2$ は遷移状態が生成物へと向かう確率を示している。速度は、換算質量 μ を持つ質点の1次元の並進運動の速度であり、これは平衡分布しているので（仮定(3)）、正方向へと動く遷移状態の平均速度は、

$$\bar{v} = \frac{\int_0^\infty v_S e^{-(\mu v_S^2/k_B T)} dv_S}{\int_0^\infty e^{-(\mu v_S^2/k_B T)} dv_S} = \left(\frac{2k_B T}{\pi\mu} \right)^{1/2}. \quad (2.13)$$

よって、

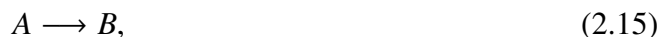
$$\begin{aligned} k &= k^\ddagger K^\ddagger \\ &= \frac{1}{2} \frac{\bar{v}}{\delta} \frac{Q_X}{Q_A Q_B} \exp\left(-\frac{E_0}{k_B T}\right) \\ &= \frac{1}{2} \left(\frac{2k_B T}{\pi\mu} \right)^{1/2} \frac{1}{\delta} \frac{Q^\ddagger}{Q_A Q_B} (2\pi\mu k_B T)^{1/2} \frac{\delta}{h} \exp\left(-\frac{E_0}{k_B T}\right) \\ &= \frac{k_B T}{h} \frac{Q^\ddagger}{Q_A Q_B} \exp\left(-\frac{E_0}{k_B T}\right) \end{aligned} \quad (2.14)$$

が導かれる。

2.3 RRKM 理論

この節では、単分子反応に関する化学反応論を概観する。単分子反応は、1種類の分子だけが化学変化を起こすという意味で特殊な反応であるが、その過程は本質的に2分子反応における活性錯合体の挙動を記述しているといえるため、化学反応一般についての速度論的理解を深めるためにも単分子反応論を理解する意義は大きい。

単分子反応は、分子どうしの衝突による活性化、脱活性化を含めた異性化反応 (isomerization) と解離反応 (dissociation) のことをいう。それらの化学反応式は、ある化学種 A, B に対して、異性化反応が、



解離反応が、



のような形で書かれる。単分子反応では、反応分子は第 3 体分子との衝突により活性化エネルギーを獲得する。

単分子反応論で、現在最も広く使われているものは Rice-Ramsperger-Kassel-Marcus 理論 (RRKM 理論) である。RRKM 理論は、1928 年に Rice と Ramsperger [7], また Kassel [8, 9] によってほぼ同時に独立に開発された RRK 理論に、1956 年、Marcus と Rice [10] による改良が加えられ、完成された。

RRKM 理論の基本的な考え方は遷移状態理論と同じであり、そこで仮定される条件もほぼ同じである。遷移状態理論と異なる点は、遷移状態理論が遷移状態において温度平衡を仮定しているのに対し、RRKM 理論ではミクロカノニカル分布が仮定されている点である。したがって RRKM 理論は、「ミクロカノニカル遷移状態理論」とも呼ばれる [11]。

RRKM 理論では、次のような反応機構が仮定される：



ここで M は分子 A が反応に必要なエネルギーを獲得するための衝突相手であり、それは A 自身の場合もあれば、反応に関係のない第 3 体分子と呼ばれるものである場合もある。A* は活性化分子、A[‡] は遷移状態を表す。さて、RRKM 理論では、遷移状態理論の仮定 (1)(2) はそのまま保持される。それ以外の RRKM 理論特有の仮定は以下の通りである：

- (5) エネルギー E を持つ分子活性分子 A^* は、すべての状態をとることができ、いつかは分解生成物になる可能性を有する。
- (6) 活性分子内での振動エネルギー再分配は、単分子反応よりはるかに速い。

すなわち RRK 理論が成立するための基礎的条件として、すべての分子内振動エネルギー再分配 (Intramolecular Vibrational energy Redistribution, IVR) が $1/k(E)$ よりはるかに短い時間で起きることが要請される。これはつまり、反応の初期時刻 $t = 0$ において反応物の内部状態がある全エネルギー E に対する統計分布 (ミクロカノニカル分布) をしている場合に、全ての状態は等しい反応確率をもっていて、反応進行中もミクロカノニカル分布が保たれている、という仮定である。

RRKM 理論は、反応系の全エネルギー E に依存する反応速度定数 $k(E)$ を導く。今、自由度 n の反応系を考え、それらの位置変数を q_1, q_2, \dots, q_n , それらに共役な運動量を p_1, p_2, \dots, p_n とする。そのうち q_1 を反応座標とし、 $q_1 = q_1^\ddagger$ が遷移状態を表すとする。

遷移状態理論における仮定 (2) と同じ仮定が RRKM 理論においても課されており、そのことから、遷移状態 $q_1 = q_1^\ddagger$ におけるハミルトニアンを

$$H = H_1^\ddagger(q_1^\ddagger, p_1) + H'(q_2, \dots, q_n, p_2, \dots, p_n) \quad (2.19)$$

のように書くことができる。ここで反応座標方向の運動に関するハミルトニアン H_1^\ddagger は、

$$H_1^\ddagger = \frac{p_1^2}{2\mu_1} + V_1(q_1^\ddagger) \quad (2.20)$$

のように書かれる。ここで μ_1 はこの方向の運動に対する換算質量を表す。また、ポテンシャル V_1 の遷移状態での値は $V_1(q_1^\ddagger) = E_0$ であるから、

$$H = \frac{p_1^2}{2\mu_1} + E_0 + H'(q_2, \dots, q_n, p_2, \dots, p_n) \quad (2.21)$$

となる。

さて、反応前 ($q_1 < q_1^\ddagger$) の全状態数を N とすると、反応速度定数 $k(E)$ を用いて、 N は

$$-\frac{dN}{dt} = k(E)N \quad (2.22)$$

に従う。 N は

$$N = \frac{\int dq_1 \cdots dq_n dp_1 \cdots dp_n \delta(H - E) \Theta(q_1^\ddagger - q_1)}{h^n} \quad (2.23)$$

のように反応前の状態に対応する領域の $H = E$ の等エネルギー面上の相空間体積をプランク定数 h の n 乗で割ったもので与えられ、単位時間に減少する状態数 $-dN/dt$ は、

$$-\frac{dN}{dt} = \frac{\int dq_1 \cdots dq_n dp_1 \cdots dp_n \delta(H - E) \delta(q_1 - q_1^\ddagger) \Theta(p_1) \frac{p_1}{\mu_1}}{h^n} \quad (2.24)$$

のような形で与えられる。この式の右辺の分子は遷移状態 q_1 について正の向きに通過する位相体積のフラックスを表している。

ここで、式 (2.21) を用いて、

$$-\frac{dN}{dt} = \frac{\int dq_1 \cdots dq_n dp_1 \cdots dp_n \delta(p_1^2 + E_0 + H' - E) \delta(q_1 - q_1^\ddagger) \Theta(p_1) \frac{p_1}{\mu_1}}{h^n} \quad (2.25)$$

$$= \frac{1}{2} \frac{\int dq_2 \cdots dq_n dp_2 \cdots dp_n dx \delta(x - (E - E_0 - H'))}{h^n} \left(x \equiv \frac{p_1^2}{2\mu_1} \right) \quad (2.26)$$

$$= \frac{1}{2} \frac{\int dq_2 \cdots dq_n dp_2 \cdots dp_n \Theta(H' - (E - E_0))}{h^n} \quad (2.27)$$

$$= \frac{G^\ddagger(E - E_0)}{h} \quad (2.28)$$

ここで、

$$G^\ddagger(E - E_0) \equiv \frac{1}{2} \int_{H'=0}^{H'=E-E_0} dq_2 \cdots dq_n dp_2 \cdots dp_n \quad (2.29)$$

は遷移状態における反応自由度以外の状態数を表している。1/2 の因子は $p_1 > 0$ のみをとることに由来する。

ところで、式 (2.23) で与えられる N は $H = E$ の等エネルギー面上での積分の形をしているので、エネルギー E に対する状態密度になっており、これを $N(E)$ と書くことにする。すると、式 (2.22) を用いて、RRKM 速度定数

$$k(E) = -\frac{1}{N(E)} \frac{dN(E)}{dt} = \frac{G^\ddagger(E - E_0)}{hN(E)} \quad (2.30)$$

が導かれる。

ミクロカノニカル分布下の RRKM 速度定数 $k(E)$ と温度依存するカノニカル分布下の遷移状態理論の速度定数 $k(T)$ は、

$$k(T) = \int_0^\infty k(E)P(E)dE \quad (2.31)$$

によって結びつけられる。ここで $P(E)$ は Boltzmann 分布関数である。

2.4 RRKM 理論と実験結果との整合性

2.4.1 実験と一致する場合

RRKM 理論を用いて計算された反応速度定数は、多くの場合、実験結果とよく一致することが確認されている。ここでは、そのうちいくつかの例を紹介する。

ブロモベンゼンイオン・重水素化ブロモベンゼンイオンの分解

最初に紹介するのは、Baer と Kury [31] によって行われたブロモベンゼンイオン、重水素化ブロモベンゼンイオンの分解反応



の実験結果と理論値との比較である。彼らは、イオンを単一のエネルギー状態に励起するため、光電子-光イオン同期法 (photoelectron-photoion coincidence, PEPICO [32]) という手法を用いて、解離速度のイオンの内部エネルギーへの依存性を測定し、RRKM 理論による理論値と比較した。図 2.2 に示した彼らの結果を見ると、理論計算が実験値とよく一致していることがわかる。

メチルイソシアニド (CH_3NC) の異性化

メチルイソシアニドからアセトニトリルへの異性化：



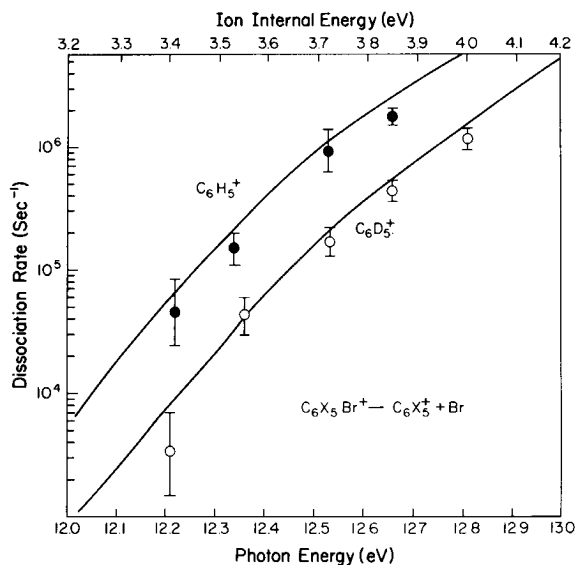


図 2.2 プロモベンゼンイオン，重水素化プロモベンゼンイオンの分解速度の実験値と理論値の比較．横軸は反応前のイオンが持っていた内部エネルギーである．各点が実験結果，実線は RRKM 理論による結果である．[T. Baer and R. Kurry, *Chem. Phys. Lett.* **92**, 659 (1982). Copyright © 1982 Published by Elsevier B.V. の許可を得て転載．]

は，Schneider と Rabinovitch [33] により詳しく研究された．彼らは，メチルイソシアニドの単分子反応速度定数の圧力依存性を，RRKM 理論による結果を用いて計算し，実験値と比較した．図 2.3 に彼らの結果を示した．この図の通り，RRKM 理論による理論値が，実験値と非常によく一致している．

Rabinovitch らは，この他にも CD_3NC , CH_2DNC , C_2DNC , $\text{C}_2\text{D}_5\text{NC}$ の異性化についても，RRKM 理論による反応速度定数の計算が実験値とよく一致することを示した [34, 35, 36, 37]．

2.4.2 実験と合わない場合

RRKM 理論と実験結果との比較において，理論値と実験値とが一致する場合は圧倒的に多いが，中にはそれらが一致しない例も報告されている．以下でそれらのうちの一つを紹介する．

アセチルラジカルの解離反応

ここでは，Shibata ら [17] によって行われた，アセチルラジカルの解離反応



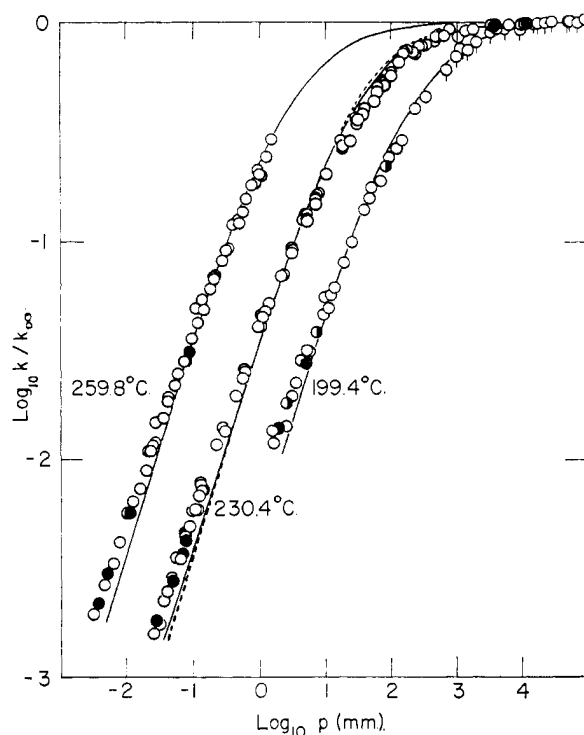


図 2.3 メチルイソシアニド (CH_3NC) の単分子反応速度定数の圧力依存性. [F. W. Schneider and B. S. Rabinovitch, *J. Am. Chem. Soc.* **84**, 4215 (1962). Copyright © 1962, American Chemical Society の許可を得て転載.]

の例を紹介する。彼らはアセチルラジカルの内部エネルギーの各値に対し、解離速度定数を測定し、それを RRKM 理論による結果と比較した (図 2.4)。図の実線で示されたのが量子化学計算によって得られたエネルギー障壁の高さ 17kcal/mol を使用して求めた理論値であり、点で示された実験値と比べ、反応速度定数を 10 倍程度も大きく見積もり過ぎている。仮に障壁の高さとして 19kcal/mol を使うと (図 2.4, 点線) 実験結果と一致するが、他の計算結果からも、 17kcal/mol が正しいと考えられている [17]。

このような理論値と実験結果のずれの原因として考えられるのは、ラジカルの不安定性のために反応のエネルギー障壁が低く、そのため分子内の緩和時間より反応時間の方が短いことである。また、反応座標 (今の場合 C-C 結合の距離) 方向の振動運動とラジカルの回転運動との間の相互作用が小さく、これも分子内緩和のボトルネックとして働いていることが考えられる [38]。

上にあげた例以外にも、RRKM 理論と実験結果とがずれるという例は多数報告されている [39, 11]。一般に反応座標と他の振動モードの結合が弱く、振動モード間のスムーズなエネルギー分配が起こらない場合や、単分子反応の閾値の低いときに RRKM 理論による理論値と実験値とが合わないことが知られている [11]。

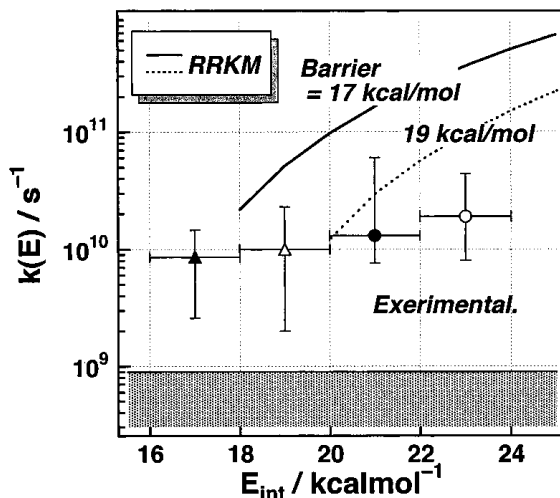


図 2.4 実験値のフィッティングから得られたラジカルの解離速度定数と，RRKM 理論により計算された理論値の比較. [H. Shibata, H. Li, H. Katayanagi, and T. Suzuki, *J. Phys. Chem.* **21**, 102 (1998) Copyright © 1998, American Chemical Society の許可を得て転載.]

2.5 非 RRKM 的挙動 (Non-RRKM behavior) について

上で RRKM 理論が実験結果と一致しない場合があることを紹介した. このような RRKM 理論によって説明できない反応系の振る舞いのことを非 **RRKM** 的挙動 (**non-RRKM behavior**) と呼ばれる [11]. 反応系が非 RRKM 的挙動を見せるメカニズムについて, Bunker と Hase [13] が明解な考察を与えており, ここではそれを紹介する.

図 2.5 の左半分は, 相空間内の系の運動を模式的に表しており, 右半分は対応する反応物の寿命分布の典型的振る舞いを描いてある. 寿命分布 $P(\tau)$ とは,

$$P(\tau) \equiv -\frac{1}{N_0} \frac{dN(\tau)}{d\tau} \quad (2.36)$$

によって定義される量である [39]. N_0 は初期時刻の反応物の全状態の数を表す. すなわち $P(\tau)$ は, 最初反応物側にあった状態のうち, 時刻 τ に反応する割合を意味する. ここで式 (2.22) により,

$$N(t) = N_0 e^{-k(E)t} \quad (2.37)$$

なので, これを式 (2.36) の右辺に代入することにより,

$$P(\tau) = k(E) e^{-k(E)\tau} \quad (2.38)$$

を得る。式 (2.37) が RRKM 理論の仮定から導かれた式であり、その仮定が正しければ、寿命分布は式 (2.38) に従って指数関数的に減衰すると考えられる。

RRKM 理論では、活性分子 A^* はその取り得るすべての状態が等確率で占められるように振る舞う、ということが仮定されている。これはすなわち、活性化分子 A^* が遷移状態 A^\ddagger へと移る確率が完全に統計的考察によって得られることを意味する。

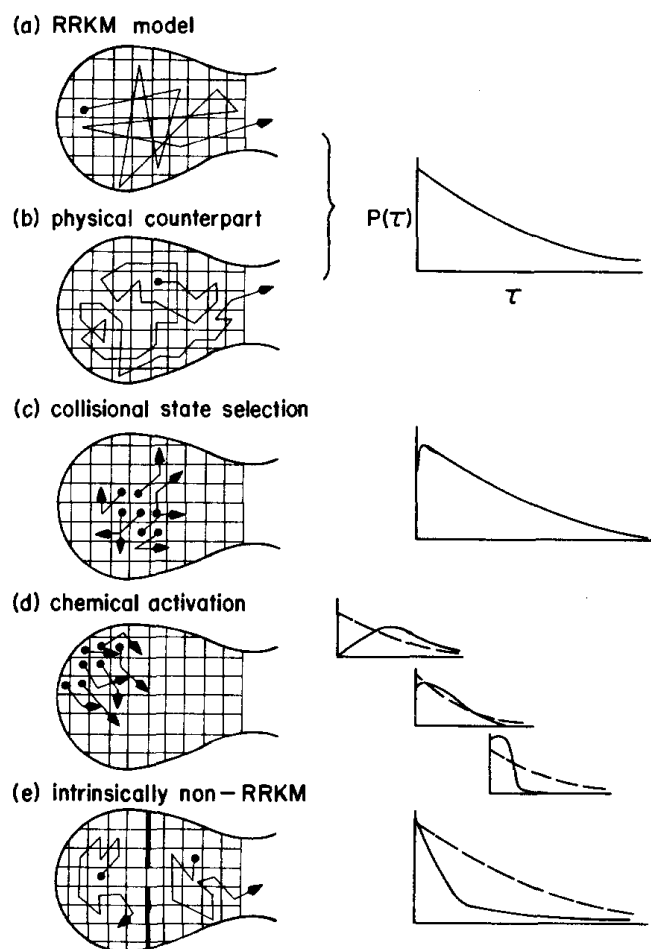


図 2.5 相空間内における反応系の運動の様子と寿命分布の振る舞いの関係を示した模式図。 (a)RRKM 理論のモデル。 (b)RRKM のモデルに対応する物理的状況。 (c) 衝突状態選択。 (d) 化学活性化。 (e) 非 RRKM 的挙動。 [D. L. Bunker and W. L. Hase, *J. Chem. Phys.* **9**, 4621 (1973). Rights managed by AIP Publishing LLC. の許可を得て転載。]

この状況を表したのが図 2.5(a) である。RRKM のモデルでは、反応前の状態が反応の時間スケールに比べて無視できるほど短い時間の間にミクロカノニカル分布へと緩和することが要請される。RRKM 理論と一致する実際の反応系においては、1 本 1 本の軌道の運動はそれほど速くなくとも、系が全体としてすべての状態をエルゴード的に隈無く訪れている、図 2.5(b) のような振る舞いが推測される。さて、一方で、系が一時的に RRKM

理論からずれる見かけの非 RRKM 的挙動というものも存在する。これは図 2.5(c), (d) に対応し、分子の活性化の過程において、ある特定のモードが起ち上げられた場合に観測される。この場合、反応初期段階において寿命分布の RRKM 理論からのずれが生じるが、モード間に強い相互作用があれば、振動エネルギーの急速な分子内再分布が起こり、その後 $P(\tau)$ が RRKM 理論に一致するようになる。最初に反応座標にエネルギーが与えられれば $k(E)$ は RRKM 理論より大きくなるし、反応座標から離れた振動モードが励起されれば、反応の遅れが生じる。

最後は本質的に非 RRKM な場合である。図 2.5(e) に示されたこの場合、反応速度に比べて反応物の緩和速度が遅い。このとき、反応のボトルネック以外に、分子内エネルギー再分配を遅らせる別のボトルネックの存在が示唆される。

第 3 章

力学的手法による反応論

RRKM 理論は反応前の状態が完全にランダムな運動をしており、井戸の中の全状態から反応するものが選ばれる過程が純粋な確率過程と見なせる場合に反応速度の正しい予測を与える。しかし、反応物側のポテンシャル井戸の内部でカオスがそれほど発達しておらず、規則的運動とランダムな運動とが混在しているような場合には、RRKM 理論を直接適用すると、理論値と実験値との間に大幅なずれが生じる。このような場合、反応系の相空間内でのより詳細な運動に着目する力学的反応論が有用と考えられる。

本章以降、我々は統計的反応論とは逆の極限から化学反応系にアプローチする。すなわち、運動が完全に正則な可積分系に摂動が加えられた、近可積分系と見なせる場合を扱う。そこでまず、第 0 近似として、可積分系から始める。

3.1 可積分系

一例として、二重井戸型ポテンシャル中の振動運動を表す次のようなハミルトン系を考える：

$$H_1 = \frac{p_1^2}{2} - \frac{q_1^2}{2} + \frac{q_1^4}{4}. \quad (3.1)$$

ここで q_1 は運動の位置を表す変数、 p_1 は q_1 に共役な運動量である。 H_1 は図 4.1 に示したように二重井戸型ポテンシャルを持つ。運動方程式は、

$$\dot{q}_1 = \frac{\partial H}{\partial p_1} = p_1 \quad (3.2a)$$

$$\dot{p}_1 = -\frac{\partial H}{\partial q_1} = q_1 - q_1^3 \quad (3.2b)$$

となる。ここで左辺のドットは時間微分を表す。運動方程式 (3.2) から、この系は $(q_1, p_1) = (0, 0), (\pm 1, 0)$ に不動点を持つことがわかる。このうち $(q_1, p_1) = (\pm 1, 0)$ はポテンシャルの底にあたる安定な不動点で、楕円型不動点 (elliptic fixed point) と呼ばれ

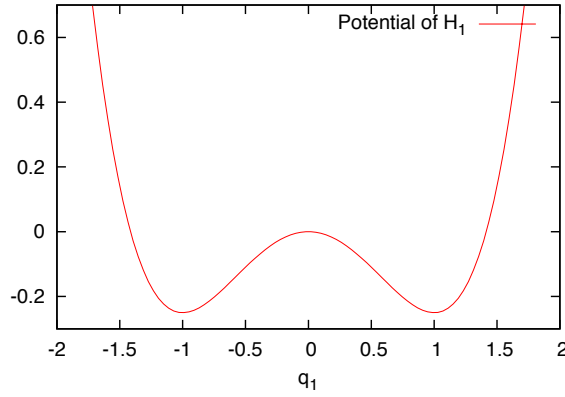


図 3.1 式 (3.1) で表される系 H_1 の持つ二重井戸型ポテンシャルの概形.

る. また, $(q_1, p_1) = (0, 0)$ はポテンシャルの鞍点にあたる不安定な不動点で, 双曲不動点 (**hyperbolic fixed point**) と呼ばれる. この系の運動の解は解析的に求めることができ,

(i) $H_1 < 0$ (セパトリクスより内側) に対して,

$$\begin{aligned} q_1(t) &= \pm \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{2-\kappa^2}} \operatorname{dn} \left(\frac{t}{\sqrt{2-\kappa^2}}, \kappa \right) \\ p_1(t) &= \mp \frac{\sqrt{2}\kappa^2}{2-\kappa^2} \operatorname{sn} \left(\frac{t}{\sqrt{2-\kappa^2}}, \kappa \right) \operatorname{cn} \left(\frac{t}{\sqrt{2-\kappa^2}}, \kappa \right) \end{aligned} \quad (3.3)$$

(ii) $H_1 = 0$ (セパトリクス上) では,

$$\begin{aligned} q_1(t) &= \pm \sqrt{2} \operatorname{sech} t \\ p_1(t) &= \mp \sqrt{2} \tanh t \operatorname{sech} t \end{aligned} \quad (3.4)$$

(iii) $H_1 > 0$ (セパトリクスより外側) に対して,

$$\begin{aligned} q_1(t) &= \sqrt{\frac{2\kappa^2}{2\kappa^2-1}} \operatorname{cn} \left(\frac{t}{\sqrt{2\kappa^2-1}}, \kappa \right) \\ p_1(t) &= -\frac{\sqrt{2}\kappa}{2\kappa^2-1} \operatorname{sn} \left(\frac{t}{\sqrt{2\kappa^2-1}}, \kappa \right) \operatorname{dn} \left(\frac{t}{\sqrt{2\kappa^2-1}}, \kappa \right) \end{aligned} \quad (3.5)$$

のような形で与えられる. ここで $\operatorname{sn}(\cdot, \cdot)$, $\operatorname{cn}(\cdot, \cdot)$, $\operatorname{dn}(\cdot, \cdot)$ はヤコビの楕円関数であり, κ はその楕円モジュラスである. κ は H_1 と

$$H_1 = \frac{\kappa^2 - 1}{(2 - \kappa^2)^2} \quad (3.6)$$

によって結びつけられる. $H_1 < 0$ と $H_1 > 0$ の軌道は $\kappa \rightarrow 0$ の極限でどちらも $H_1 = 0$ の軌道に漸近する.

H_1 の運動を (q_1, p_1) の相空間上で、いくつかの初期エネルギーの値に対する軌道を示したものが図 3.2 である。1 本 1 本の軌道を表す曲線が、それぞれ与えられたエネルギーの等高線になっている。この図において、双曲不動点 $(q_1, p_1) = (0, 0)$ から発して再びその

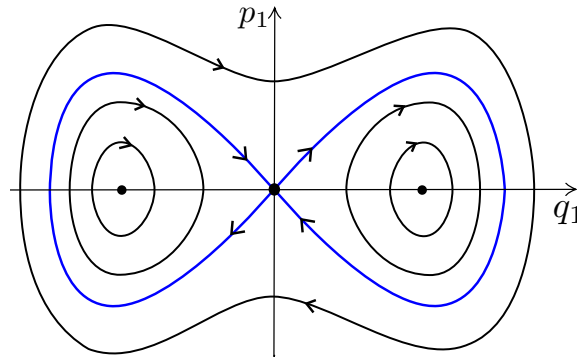


図 3.2 可積分系 H_1 の相空間. ホモクリニック軌道 (セパトリクス) は $(0, 0)$ にある双曲不動点から出て再び戻ってくる閉曲線をなしている。

点に戻っている軌道は、ホモクリニック軌道 (**homoclinic orbit**) と呼ばれる。そしてホモクリニック軌道を境に、それより内側 (低エネルギー側) の、どちらか片方の井戸の中での振動運動と、外側の両井戸にまたがって振動する運動が完全に分離されている。このように相空間上で内側の運動は不動点 $(q_1, p_1) = (\pm 1, 0)$ の付近では楕円形になる。これが楕円型不動点の名前の由来である。ホモクリニック軌道は内側と外側の運動の境界に位置して定性的に異なる 2 種類の運動のを分離していることから、セパトリクス (**separatrix**) とも呼ばれる。

ハミルトン系 H_1 はエネルギーが保存される保存力学系 (**conservative system**) であり、また運動方程式を積分することで厳密解が得られる可積分系 (**integrable system**) である。エネルギーが保存することから、セパトリクス上のエネルギー E_1^{sep} は、式 (3.1) で表される H_1 に双曲不動点上での値 $(q_1, p_1) = (0, 0)$ を代入することによって、

$$E_1^{sep} = 0 \quad (3.7)$$

となることがわかる。したがって、この系 (3.1) は、 $H_1 < 0$ ならば、どちらか片方の井戸の内部での振動運動、 $H_1 > 0$ ならば 2 つの井戸にまたがる振動運動をする。そのどちらの運動をするかは与えられた初期エネルギーによって決まり、内側と外側の運動が途中で入れ替わることはない。

3.2 カオスの発生

次に、この二重井戸型ポテンシャル中を運動する振動子に、もう1つの自由度が加えられた場合を考える。ここでは調和振動子と結合した場合を考える。ハミルトニアンが、

$$H(q_1, p_1, q_2, p_2) = H_1(q_1, p_1) + H_2(q_2, p_2) + \epsilon H_{12}(q_1, p_2). \quad (3.8)$$

の形のものを考える。ここで、

$$H_1 = \frac{p_1^2}{2} - \frac{q_1^2}{2} + \frac{q_1^4}{4}, \quad (3.9a)$$

$$H_2 = \frac{1}{2}(p_2^2 + \omega^2 q_2^2), \quad (3.9b)$$

$$H_{12} = -\frac{1}{2}q_1^2 p_2. \quad (3.9c)$$

のような形のものを考えよう。 $H_2(q_2, p_2)$ は調和振動子のハミルトニアンである。ここで $\epsilon H_{12}(q_1, p_2)$ が2つの自由度の変数を両方含んでおり、自由度間の相互作用を引き起こす項になっている。 $\epsilon(|\epsilon| \ll 1)$ は無次元の摂動パラメータである。相互作用項 $\epsilon H_{12}(q_1, p_2)$ を介して反応自由度と調和振動子とが相互作用しながら運動している状況を考える。

調和振動子もそれ単体で運動している場合には可積分系であり、 (q_2, p_2) の時間依存性は

$$q_2(t) = \sqrt{\frac{2E_2}{\omega^2}} \sin(\omega t + \theta_0) \quad (3.10)$$

$$p_2(t) = \sqrt{2E_2} \cos(\omega t + \theta_0) \quad (3.11)$$

となる。ここで、 θ_0 , E_2 は定数で、 E_2 は調和振動子のエネルギーである。 $(q_2(t), p_2(t))$ の軌道は図 3.3 のようになり、エネルギーによって異なる楕円形の閉軌道となる。

さて、以下の議論を簡単にするために、系 (3.8) の調和振動子の変数 (q_2, p_2) に関して、作用-角変数 (action-angle variable) (θ_2, I_2) に正準変換する [38] :

$$\begin{aligned} q_2 &= \sqrt{\frac{2I_2}{\omega}} \sin \theta_2 \\ p_2 &= \sqrt{2\omega I_2} \cos \theta_2. \end{aligned} \quad (3.12)$$

ここで、 θ_2 が角変数、 I_2 が作用変数である。すると調和振動子のハミルトニアンは、

$$H_2 = \omega I_2 \quad (3.13)$$

となり、 $\epsilon = 0$ の非摂動系においては、 I_2 は保存する。

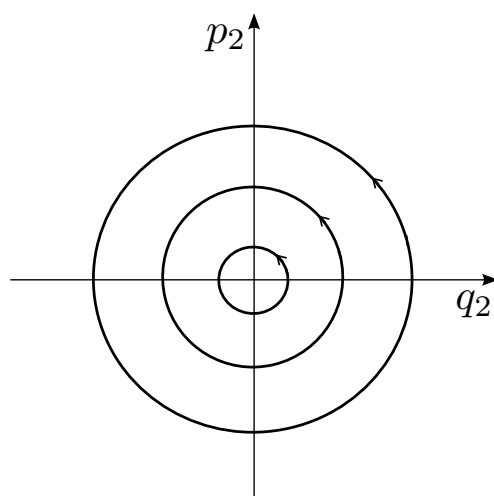


図 3.3 調和振動子 (式 (3.9b)) の相空間内の運動の様子.

力学系の解析を行うための道具としてポアンカレ写像 (**Poincaré map**) がしばしば用いられる. ポアンカレ写像とは, 変数を 3 つ以上持つ力学系で, ある 1 つの変数を固定した断面を軌道が決められた方向に通過するたびに点をとった時, その点列 $P_1, P_2, \dots, P_n, \dots$ に関して, 運動方程式によって一意に決定される写像 $P_i \rightarrow P_{i+1}$ のことである (図 3.4 参照). このとき, その点列をプロットしていく断面のことをポアンカレ断面 (**Poincaré surface of section**) という.

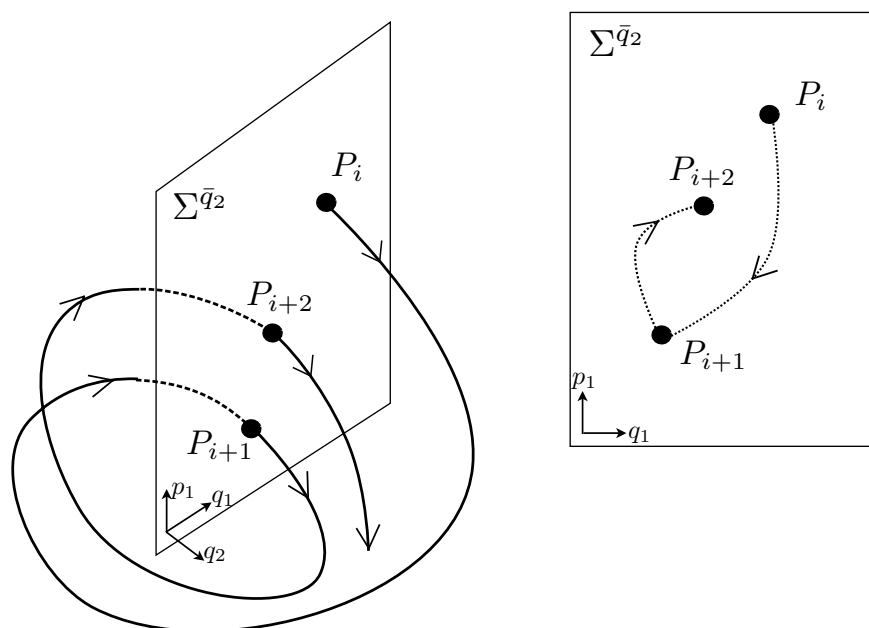
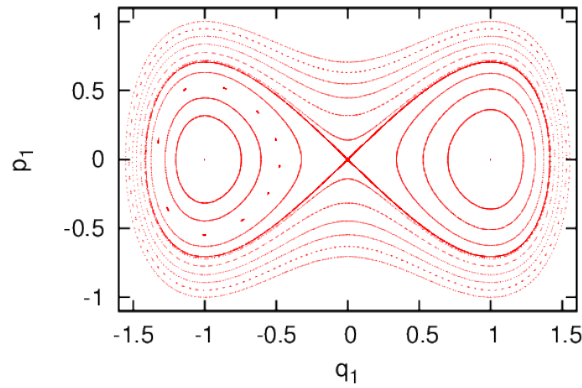
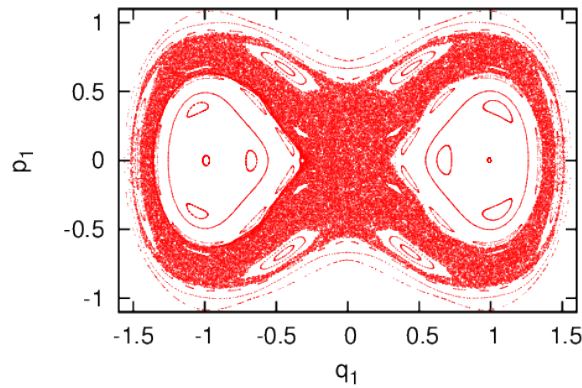


図 3.4 ポアンカレ断面.

さて、2自由度ハミルトン系 (3.8) に関して、ポアンカレ断面上での力学を見てみよう。今、調和振動子の角変数 θ_2 に関してポアンカレ断面をとる。ここでは $\theta_2 = 0$, $\dot{\theta}_2 > 0$ で断面をとった場合を考える。



(a) unperturbed($\epsilon = 0$)



(b) perturbed($\epsilon = 0.05$)

図 3.5 2 自由度ハミルトン系 (3.8) の $q_2 = 0$ かつ $p_2 > 0$ でとられたポアンカレ断面上で見た相空間内の運動の様子。 (a) $\epsilon = 0$ の非摂動系。ポテンシャルの井戸の内部での振動運動と、井戸の外側の周期軌道の 2 種類の運動に完全に分離しており、セパトリクスがそれら 2 種類の運動の境界を成している。 (b) 系 (4.1) で $\epsilon = 0.05$ とした場合。摂動によってセパトリクス近傍にランダムな運動の層が現れ、ストカスティック層と呼ばれる。ストカスティック層の内側と外側の境界には KAM トーラス (3.3 節参照) と呼ばれる不変集合があり、ストカスティックな運動は局所的な領域に閉じ込められている。

図 3.5 にそのポアンカレ断面上の運動の様子を示した。まず、図 3.5(a) は、系 (3.8) で $\epsilon = 0$ の場合、つまり 2 つの自由度の間に相互作用がない場合である。このとき、二重井戸型振動子の変数 (q_1, p_1) で示されたポアンカレ断面上の相空間構造は 1 自由度ハミルト

ン系としての振動運動の様子 (図 3.2) をそのまま再現する. 準周期的な運動が, 何回も断面を横切ることによって, 曲線のように見える構造物を形作っている. 二重井戸型振動子の不動点 $(0,0)$ と $(\pm 1,0)$ はポアンカレ写像に対しても不動点である.

一方, 図 3.5(b) は $\epsilon = 0.05$ の場合である. セパラトリクス近傍にストカスティック層 [22] と呼ばれるカオス的な運動領域が現れ, 内外の運動が入り混じる. ただし, layer 内のカオス的運動は, 3.3 節で述べる KAM トーラス [22] と呼ばれる不変集合によりその境界を定められた領域に閉じ込められている. このように, 摂動の影響がそれほど大きくない場合には, 非摂動系の構造を残しながら, 局所的にカオス的運動領域が現れる.

図 3.5(a) に示されたように, $\epsilon = 0$ の非摂動系では, 双曲不動点から出た軌道は閉軌道を形成し, 再び双曲不動点へと入っていくホモクリニック軌道を形成していた. $\epsilon \neq 0$ の摂動系では, この状況が異なってくる. 双曲不動点から発した軌道が閉軌道を形成しなくなる.

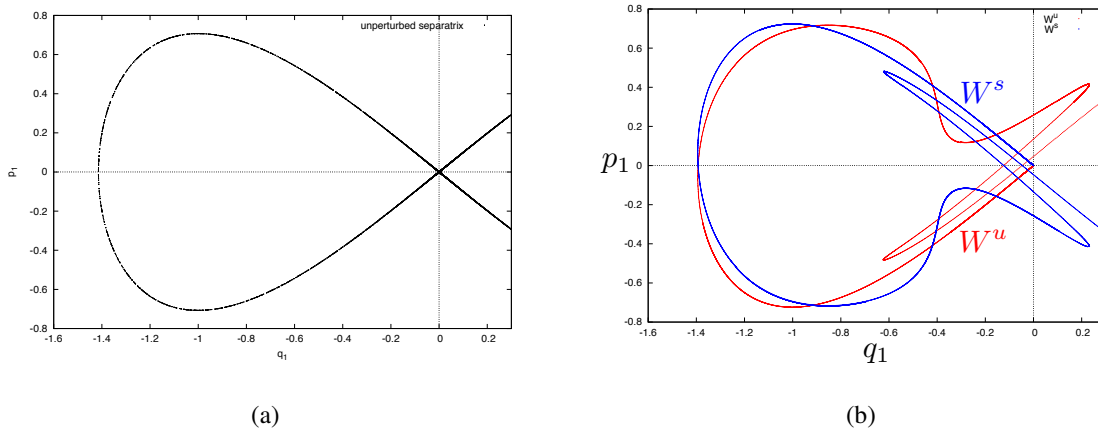


図 3.6 (a) 非摂動系 ($\epsilon = 0$) のホモクリニック軌道. (b) 安定多様体 W^s (青) と不安定多様体 W^u (赤). 系 (3.8) で $\epsilon = 0.05$, $\omega = 3.3$, $E = 4$ のとき.

非摂動系では双曲不動点から出た不安定多様体は安定多様体となめらかに接続し, ホモクリニック軌道を形成していたのだが (図 3.6(a)), 摂動が加えられたことによってそれらはもはや接続せず, 有限の角度をもって互いに交差する (図 3.6(b)). こうしてできる交点のことはホモクリニック点と呼ばれる. 2 自由度ハミルトン系のポアンカレ断面上において, ホモクリニック点が 1 つでも存在すれば, それはホモクリニック点が無限個存在することを意味する. このことは, 2 自由度ハミルトン系のポアンカレ写像の面積保存性から示すことができる [38]. ホモクリニックで互いに交差する安定多様体と不安定多様体は, 引き延ばしと折り畳みを無限に繰り返し, ホモクリニック錯綜 [40] と呼ばれる複雑な構造を作り出す. このような相空間の構造は, 軌道の初期値鋭敏性を反映するカオス発生の典型的なメカニズムである.

3.2.1 Melnikov の方法

力学系のカオス的振る舞いを定量的に解析する手法として Melnikov の理論がある [24]. Melnikov の方法を用いることにより, 摂動系の相空間で安定多様体と不安定多様体との距離を摂動パラメータの1次のオーダーで見積もることができる. ここでは一般的な力学系として2次元ベクトル場

$$\dot{x} = f(x) + \epsilon g(x, t); \quad x = \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \end{pmatrix} \in \mathbb{R}^2 \quad (3.14)$$

を考える. ここで,

$$f = \begin{pmatrix} f_1 \\ f_2 \end{pmatrix}, \quad g = \begin{pmatrix} g_1 \\ g_2 \end{pmatrix}$$

は $C^r (r \geq 2)$ とする. ϵ は摂動パラメータである. 今, $\epsilon = 0$ の非摂動系はハミルトン系とし, そのハミルトニアンを H_0 とする. すなわち,

$$f_1 = \frac{\partial H_0}{\partial x_2}, \quad f_2 = -\frac{\partial H_0}{\partial x_1} \quad (3.15)$$

と書かれるものとする. また, 摂動 $g(x, t)$ は t に関して周期 T の周期関数とする. ここで, 次のような状況を仮定する:

A1 (3.14) で $\epsilon = 0$ とおいた非摂動系は, ホモクリニック軌道 $x^0(t)$ でそれ自身と結びつけられる双曲不動点 p_0 を持つ.

A2 $\Gamma_0 \equiv \{x^0(t) | t \in \mathbb{R}\} \cup p_0$ とする. Γ の内部は周期 $T^\alpha, \alpha \in (-1, 0)$ の周期軌道 $x^\alpha(t)$ の連続的族によって埋められている. そして

$$\lim_{\alpha \rightarrow 0} x^\alpha(t) = x^0(t), \quad \lim_{\alpha \rightarrow 0} T^\alpha = \infty$$

とする.

問題を考えやすくするために, ベクトル場 (3.14) を次のような3次元自励系に書き換える.

$$\begin{aligned} \dot{x} &= f(x) + \epsilon g(x, \phi), \\ \dot{\phi} &= \omega = \text{const.}; \\ (x, \phi) &\in \mathbb{R}^2 \times S^1 \end{aligned} \quad (3.16)$$

このように書くことで, 系は2自由度自励ハミルトン系と同等であることが見てとれる. 3次元相空間 $\mathbb{R}^2 \times S$ でみると, 非摂動系 $\epsilon = 0$ は周期軌道

$$\gamma(t) = (p_0, \phi(t) = \omega t + \phi_0)$$

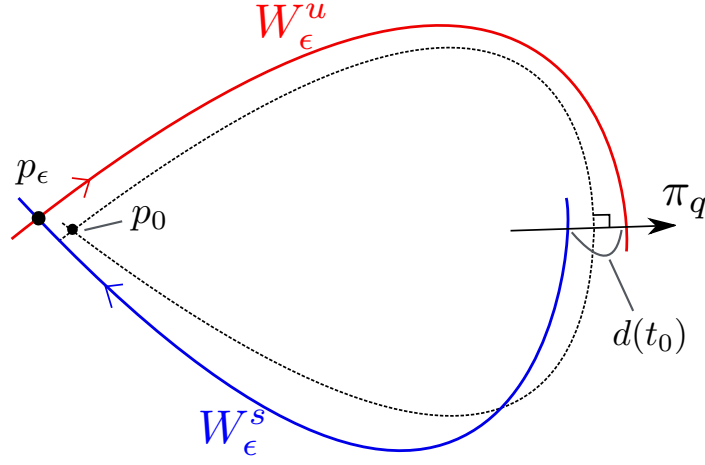


図 3.7 ポアンカレ断面上で，ホモクリニック軌道に垂直なベクトル π_q に沿って，安定多様体 W_ϵ^s と不安定多様体 W_ϵ^u の間の距離 $d(t_0)$ を測る．

を持つ．

$\gamma(t)$ の 2 次元安定および不安定多様体をそれぞれ $W^s(\gamma(t))$ と $W^u(\gamma(t))$ で表す． $W^s(\gamma(t))$ と $W^u(\gamma(t))$ は一致しており，2 次元ホモクリニック多様体 Γ_γ をなしている．断面 $\Sigma^{\phi_0} = \{(x, \phi) | \phi = \phi_0 \in [0, 2\pi]\}$ に対するポアンカレ写像 $P^{\phi_0} : \Sigma^{\phi_0} \rightarrow \Sigma^{\phi_0}$ を定義すると，

$$\begin{aligned}\gamma(t) \cap \Sigma^{\phi_0} &= p_0 \\ \Gamma_\gamma \cap \Sigma^{\phi_0} &= \{x \in \mathbb{R}^2 | x = x^0(t), t \in \mathbb{R}\} = \Gamma_{p_0}\end{aligned}$$

となっている．

次に摂動系を考える．十分小さい ϵ に対して， $\gamma(t)$ は， $\gamma_\epsilon(t) = \gamma(t) + O(\epsilon)$ として持続する．そして $\gamma_\epsilon(t)$ に対する安定および不安定多様体 $W^s(\gamma_\epsilon(t))$ と $W^u(\gamma_\epsilon(t))$ はもはや一致しない．以下では簡単に $W_\epsilon^{s,u} \equiv W^{s,u}(\gamma_\epsilon(t))$ と書く．このような場合に， W_ϵ^s と W_ϵ^u の間の距離を測るのが，Melnikov の方法である．ただし，その解析は， Γ_γ の $O(\epsilon)$ 近傍に限られる．

ホモクリニック多様体 Γ_γ 上の各点 $q^0(t-t_0) \equiv (x^0(t-t_0), \phi_0) \in \Gamma_\gamma$ において， Γ_γ の法線方向のベクトル π_q を

$$\pi_q \equiv (-f_2(x^0(t-t_0)), f_1(x^0(t-t_0)), 0)$$

と定義する．ただし， $t_0 \in [0, T]$ ， $(T = 2\pi/\omega)$ は $\omega t_0 = \phi_0$ を満たす t である．断面 Σ^{ϕ_0} における安定多様体 W_ϵ^s と不安定多様体 W_ϵ^u 上の点を， $x^{1s,u}(t, t_0)$ と書く．すると， W_ϵ^s と W_ϵ^u の，ホモクリニック軌道に関する法線ベクトルに沿って測った距離は， $q_\epsilon^{\mu,s}(t) \equiv (x_\epsilon^{\mu,s}(t, t_0), \phi)$

として,

$$\begin{aligned} d(t_0) &\equiv \frac{\langle \pi_q(q^0(0)), q_\epsilon^u(t_0) - q_\epsilon^s(t_0) \rangle}{\|\pi_q(q_0)\|} \\ &= \frac{f(x^0(0)) \wedge (x_\epsilon^u(t_0, t_0) - x_\epsilon^s(t_0, t_0))}{\|f(x^0(0))\|} \end{aligned} \quad (3.17)$$

で定義される. ただし, $a \wedge b \equiv a_1 b_2 - a_2 b_1$. ここで, $x_\epsilon^s(t, t_0)$ を $\epsilon = 0$ のまわりで展開すると,

$$x_\epsilon^s(t, t_0) = x^0(t - t_0) + \epsilon x^{1u,s}(t, t_0) + O(\epsilon^2) \quad (3.18)$$

ただし, $x^{1u,s}(t, t_0) \equiv \frac{\partial x_\epsilon^{u,s}(t, t_0)}{\partial \epsilon} \big|_{\epsilon=0}$. これにより, (3.17) は,

$$d(t_0) = \epsilon \frac{f(x^0(0)) \wedge (x^{1u}(t_0) - x^{1s}(t_0))}{\|f(x^0(0))\|} + O(\epsilon^2) \quad (3.19)$$

と書ける. ここで, $x^{1u,s}(t_0) \equiv x^{1u,s}(t_0, t_0)$ とした. Melnikov 関数は, 式 (3.19) の右辺第 1 項の分子として,

$$M(t_0) \equiv f(x^0(0)) \wedge (x^{1u}(t_0) - x^{1s}(t_0)) \quad (3.20)$$

により定義される.

ところで, $x_\epsilon^s(t, t_0)$ は (3.14) より運動方程式

$$\dot{x}_\epsilon^s(t, t_0) = f(x_\epsilon^s(t, t_0)) + \epsilon g(x_\epsilon^s(t, t_0), t) \quad (3.21)$$

に従うので, この両辺を ϵ で展開し, 各次数で比較すると, ϵ の 1 次に関して,

$$x^{1s}(t, t_0) = D_x f(x^0(t - t_0)) x^{1s}(t, t_0) + g(x^0(t - t_0)) \quad (3.22)$$

が成り立つ. ただし,

$$D_x f \equiv \begin{pmatrix} \frac{\partial f_1}{\partial x_1} & \frac{\partial f_1}{\partial x_2} \\ \frac{\partial f_2}{\partial x_1} & \frac{\partial f_2}{\partial x_2} \end{pmatrix}.$$

式 (3.22) は第 1 変分方程式とよばれ, $t \in [t_0, \infty)$ で $x^{1s}(t, t_0)$ の従う方程式である. 同様に, $x^{1u}(t, t_0)$ は $t \in (-\infty, t_0]$ の範囲で

$$x^{1u}(t, t_0) = D_x f(x^0(t - t_0)) x^{1u}(t, t_0) + g(x^0(t - t_0)) \quad (3.23)$$

を満たす. ここで, Melnikov 関数をより実用的な形に書き直しておく.

命題 3.2.1

$$M(t_0) = \int_{-\infty}^{\infty} f(x^0(t - t_0)) \wedge g(x^0(t - t_0), t) dt \quad (3.24)$$

証明

$$\Delta^{u,s}(t, t_0) \equiv f(x^0(t - t_0)) \wedge x^{1u,s}(t, t_0) \quad (3.25)$$

を導入する. すると $M(t_0)$ は

$$M(t_0) = \Delta^u(t_0, t_0) - \Delta^s(t_0, t_0) \quad (3.26)$$

と書ける. 式 (3.25) の両辺を t で微分する.

$$\dot{\Delta}^{u,s}(t, t_0) = \frac{d}{dt} [f(x^0(t - t_0))] \wedge x^{1u,s}(t, t_0) + f(x^0(t - t_0)) \wedge \dot{x}^{1u,s}(t, t_0) \quad (3.27)$$

$$= D_x f(x^0(t - t_0)) f(x^0(t - t_0)) \wedge x^{1u,s}(t, t_0) + f(x^0(t - t_0)) \wedge D_x f(x^0(t - t_0)) x^{1u,s}(t, t_0) \\ + f(x^0(t - t_0)) \wedge g(x^0(t - t_0), t) \quad (3.28)$$

$$= \text{trace}[D_x f(x^0(t - t_0))] \Delta^{u,s} + f(x^0(t - t_0)) \wedge g(x^0(t - t_0), t) \quad (3.29)$$

ここで式 (3.27) から式 (3.28) への変形は式 (3.22), (3.23) を用いた. ここで, 式 (3.15) より,

$$\text{trace}[D_x f] = 0 \quad (3.30)$$

よって,

$$\dot{\Delta}^{u,s}(t, t_0) = f(x^0(t - t_0)) \wedge g(x^0(t - t_0), t). \quad (3.31)$$

次に, この式の両辺を積分する. まず $\Delta^s(t, t_0)$ に関して,

$$\int_{t_0}^{\infty} \dot{\Delta}^s(t, t_0) dt = \int_{t_0}^{\infty} f(x^0(t - t_0)) \wedge g(x^0(t - t_0), t) dt. \quad (3.32)$$

ところが, 左辺

$$\int_{t_0}^{\infty} \dot{\Delta}^s(t, t_0) dt = \Delta^s(\infty, t_0) - \Delta^s(t_0, t_0) \quad (3.33)$$

において $\Delta^s(\infty, t_0)$ は,

$$\Delta^s(\infty, t_0) \equiv \lim_{t \rightarrow \infty} f(x^0(t - t_0)) \wedge x^{1s}(t, t_0) \quad (3.34)$$

であって,

$$\lim_{t \rightarrow \infty} x^0(t - t_0) = p_0 = \text{const.} \quad (3.35)$$

より,

$$\lim_{t \rightarrow \infty} f(x^0(t - t_0)) = \dot{p}_0 = 0 \quad (3.36)$$

したがって,

$$\Delta^s(\infty, t_0) = 0 \quad (3.37)$$

結局, (3.32) は,

$$-\Delta(t_0, t_0) = \int_{t_0}^{\infty} f(x^0(t-t_0)) \wedge g(x^0(t-t_0), t) dt \quad (3.38)$$

同様に,

$$\Delta^u(t_0, t_0) = \int_{-\infty}^{t_0} f(x^0(t-t_0)) \wedge g(x^0(t-t_0), t) dt \quad (3.39)$$

以上により,

$$M(t_0) = \Delta^u(t_0, t_0) - \Delta^s(t_0, t_0) = \int_{-\infty}^{\infty} f(x^0(t-t_0)) \wedge g(x^0(t-t_0), t) dt \quad (3.40)$$

□

さらに, Melnikov 関数 (3.40) で, $t \rightarrow t+t_0$ とおくことにより,

$$M(t_0) = \int_{-\infty}^{\infty} f(x^0(t)) \wedge g(x^0(t), t+t_0) dt \quad (3.41)$$

と表すこともできる. また, 摂動を含めたベクトル場 (3.14) が, ハミルトン形式

$$H = H_0(x) + \epsilon \tilde{H}(x, t) \quad (3.42)$$

で記述される場合, すなわち f が式 (3.15) で表されるのに加え, g が

$$g_1 = \frac{\partial \tilde{H}}{\partial x_2}, \quad g_2 = -\frac{\partial \tilde{H}}{\partial x_1} \quad (3.43)$$

の形で書かれる場合には, Melnikov 関数は

$$M(t_0) = \int_{-\infty}^{\infty} \{H_0(x^0(t)), \tilde{H}(x^0(t), t+t_0)\} dt \quad (3.44)$$

と書かれる. ここで $\{H_0, \tilde{H}\}$ はポアソン括弧式 [38] で,

$$\{H_0, \tilde{H}\} \equiv \frac{\partial H_0}{\partial x_1} \frac{\partial \tilde{H}}{\partial x_2} - \frac{\partial H_0}{\partial x_2} \frac{\partial \tilde{H}}{\partial x_1} \quad (3.45)$$

で定義される.

まとめると, Melnikov 関数 $M(t_0)$ は, 摂動系の安定多様体 W_ϵ^s と不安定多様体 W_ϵ^u との距離 $d(t_0)$ を

$$d(t_0) = \epsilon \frac{M(t_0)}{\|DH_0(x^0(-t_0))\|} + O(\epsilon^2) \quad (3.46)$$

ここで t_0 は非摂動系におけるホモクリニック軌道上での時間を表す. また,

$$DH_0 \equiv \left(\frac{\partial H_0}{\partial x_1}, \frac{\partial H_0}{\partial x_2} \right)^T. \quad (3.47)$$

ここで, T は転置を表す. Melnikov の方法は, カオスのふるまいを見せる摂動系の相空間の構造に関する情報を, 摂動解を知ることなく (非摂動解と運動方程式の形のみから) 解析的かつ定量的に得ることができる非常に有用な方法である.

3.3 局所カオスから大域カオスへの移行

前節では、力学系にカオスが発生する機構とそれを解析的に評価する手法である Melnikov の方法を紹介した。ところで、力学系にカオス的運動が存在したとしても、その運動が相空間内のある局所的な領域に閉じ込められている場合と、相空間内の (ハミルトン系の場合、等エネルギー面上の) 全体を自由に行き来することができる場合がある。前者を局所カオス、後者を大域カオスという。

もし力学系の相空間が図 3.9(vi) に示したように、ランダムな運動領域が等エネルギー面上全体にわたってカオスが発達し、軌道が等エネルギー面上をエルゴード的に埋め尽くしているような場合に、その系に対して統計的な取り扱いを施すことが正当化される。一方、図 3.9(i)-(v) のように、ランダムな運動領域と規則的な運動領域とが混在している場合には、これらをひとまとめに取り扱うことはできない。このようなことから、力学系にカオス的振る舞いが存在した場合に、その系のカオスの度合いがどの程度なのかを知ることが重要となる。その解析の鍵となる重要な定理がある。

3.3.1 Kolmogorov-Arnold-Moser (KAM) の定理

カオス力学系における重要な定理である KAM の定理は、Kolmogorov [41] の予想を元に、Arnold [42, 43, 44] と Moser [45] によって証明が完成された。KAM 定理の正確な記述は文献 [46, 22] に譲り、ここではその定理によって得られる結果を簡単に述べる。

非摂動系 (図 3.5(a)) では、ポアンカレ断面上で有限個の点として現れている共鳴トーラスと閉曲線をなしている非共鳴トーラスとがある。このうち非共鳴トーラスの摂動が加えられ、形を歪められつつも閉曲線として残っているものがある。このように、摂動の強さによっては、非摂動系の不変トーラスが生き残り続ける (この不変トーラスのことを KAM トーラスという) ことを述べているのが KAM の定理である。不変トーラスは、摂動が大きくなると、壊されることもあるが、最も長く生き残り続けるのは、自由度間の振動数比が有理数から遠く離れたものほど長く生き残る。KAM トーラスは、 n 自由度の系では n 次元トーラスである。2 自由度のハミルトン系では、等エネルギー面は 3 次元超平面であり、2 次元 KAM トーラスによって分割される。軌道は不変トーラスを通り抜けることはできない (軌道の非交差性: Liouville の定理 [22] による) ため、KAM トーラスによって仕切られた領域内に閉じ込められる。2 自由度ハミルトン系の 2 次元ポアンカレ断面上 KAM トーラスは 1 次元の閉曲線であり平面上の運動の仕切りになっている (図 3.5(b))。そこでセパトリクス近傍の stochastic な運動が局所的な領域に閉じ込められていること、そして stochastic layer の中に準周期軌道の島が存在しているのは、カオスの運

動領域と、規則的運動領域との境界に KAM トーラスが存在しているためである。

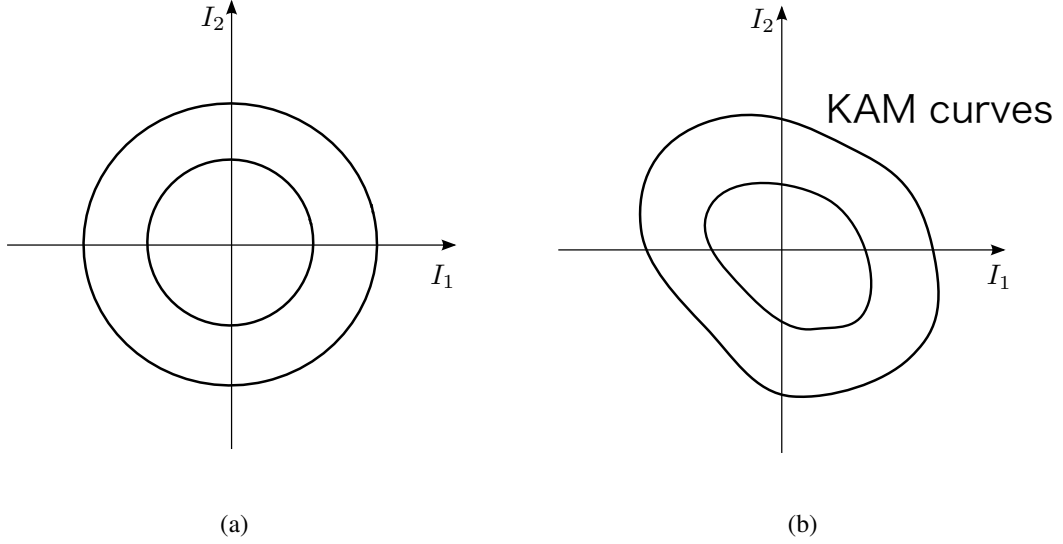


図 3.8 KAM 理論の概念図. (a) 摂動を受ける前の非共鳴トーラスは, (b) 摂動を受けても形を歪められながら不変トーラスとして維持される. このような不変トーラスは KAM トーラスと呼ばれる.

3.3.2 例：標準写像

1つの例を取り上げる：

$$\begin{aligned} I_{n+1} &= I_n + K \sin \theta_n \\ \theta_{n+1} &= \theta_n + I_{n+1}. \end{aligned} \quad (3.48)$$

標準写像 (**standard map**) と呼ばれるこの系は様々な力学系から導かれる普遍的な写像であり, 変数 (θ_n, I_n) がともに周期性を持っているという特徴がある. 一例として振り子の運動方程式から標準写像を導いてみよう [22]. 振り子のハミルトニアンは

$$H = \frac{Gp^2}{2} - F \cos \phi \quad (3.49)$$

のような形である. ここで ϕ が振り子の角変数, p がそれに共役な運動量, また G, F は定数である. 運動方程式は

$$\begin{aligned} \dot{p} &= -F \sin \phi \\ \dot{\phi} &= Gp \end{aligned} \quad (3.50)$$

である. これを差分方程式に書き換える：

$$\begin{aligned} p_{n+1} - p_n &= -F \sin \phi \delta t \\ \phi_{n+1} - \phi_n &= Gp_{n+1} \delta t. \end{aligned} \quad (3.51)$$

ここで $I \equiv Gp\delta t$, $K \equiv FG\delta t$, $\theta \equiv \phi\delta t + \pi$ とおくことで, 標準写像 (3.48) が得られる. 標準写像 (3.48) は不動点 (1 周期点) を

$$\begin{aligned} I_1 &= 2\pi m \quad (m \text{ integer}), \\ \phi_1 &= 0, \pi \end{aligned} \quad (3.52)$$

にもつ. 安定性解析 [22] により, $\theta_1 = 0$ の不動点は常に不安定, $\theta_1 = \pi$ の不動点は, $K < 4$ のとき安定で, $K > 4$ で不安定になる.

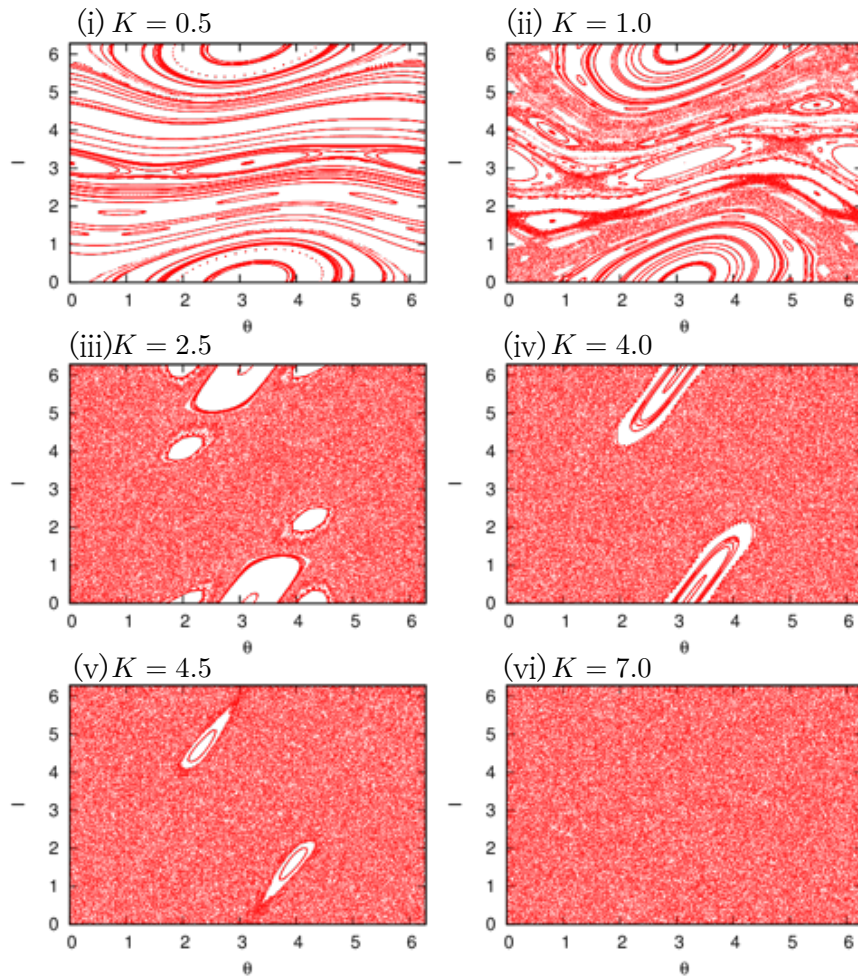


図 3.9 標準写像 (式 (3.48)) の K の値を様々に変化させたときの相空間構造の変化の様子.

標準写像はパラメータ K の値によって様々なカオス性を示し, その性質は Chirikov [27] や Greene [47] により詳しく調べられている. 図 3.9 に K をいろいろな値に変化させた場合の標準写像 (式 (3.48)) の相空間の様子を示した. $K = 0.5$ のとき, 運動はほとんどの領域で規則的であり, たくさんのトーラスが存在している. $K = 1.0$ では, 点々で示されたカオス的運動領域の割合が増え, KAM トーラスが壊れて局所カオスから大域カオスへの移行が起こるちょうど境界にあたる. $K = 2.5$ では完全に KAM トーラスがなくなり,

カオスの運動領域が相空間の一部をのぞいてほとんどに広がっている。しかし1周期点はまだ安定なので、そのまわりに共鳴領域の島が残っている。 $K = 4$ はちょうど1周期点が不安定化する直前である。 $K = 4.5$ のとき、安定な1周期点がなくなり、別の共鳴島が現れている。 $K = 7.0$ では、完全に相空間全体がカオス的になっている。

このように、標準写像の振る舞いは、 K の値によって劇的に変化する。特に $K \approx 1$ ではそれまで KAM トーラスによって分割されていたカオスの運動領域がつながる、局所カオスから大域カオスへの移行がおこっている (transition to the global chaos, barrier transition などと呼ばれる [22])。ある力学系において、このような移行がいつ起こるのか、数値計算によって確かめることはできるが、この振る舞いを解析的に予測することはできるのだろうか。その1つの最も直観的で、便利で、またある程度の精度で局所カオスから大域カオスへの移行が起こる場所を決める方法が、次に述べる Chirikov の共鳴の重なるの基準 (resonance overlap criterion) という方法である。

3.3.3 共鳴の重なるの基準

Chirikov [27] は、系が局所カオスから大域カオスへの移行が起こる地点を解析的に定める基準として共鳴領域の重なるの基準を導入した。その基本となる考え方は次の通りである。KAM トーラスによって分割されている2つの運動領域の両側には、共鳴領域が存在している。(共鳴領域とは、安定な共鳴点のまわりに存在する規則的運動領域のことである。) このことを逆に考えると、2つの共鳴領域が離れて存在しているならば、それらの間には KAM トーラスが存在し、空間を分割していることが推測される。もし共鳴領域が近づいて、それらの運動領域が互いに重なったとき、KAM トーラスはなくなり、カオスの運動が大域的になるという予想のもと、共鳴の重なるの基準を導入した。ここで1つの例として、Chirikov が標準写像に対して共鳴の重なるの基準を適用した例を紹介する。

Chirikov [27] は、標準写像の安定な不動点 $(\theta_1, I_1) = (\pi, 2\pi m)$ の周りで、振り子型のハミルトニアン

$$H(J, \theta, \tau) = \frac{1}{2} J^2 + K' \sum_{n=-\infty}^{\infty} \cos(\theta - nt) \quad (3.53)$$

を構成した。ここで、

$$J \equiv \frac{I}{2\pi}, \quad K' \equiv \frac{K}{2\pi} \quad (3.54)$$

である。ハミルトニアン (3.53) の導出については4章および Chirikov の原論文 [27] を参照。この系は、双曲不動点から発するセパトリクスを持っており、その半値幅 $(\Delta J)_1$ は、セパトリクス上で $H = K'$ より、

$$(\Delta J)_1 = 2\sqrt{K'} \quad (3.55)$$

となる．隣合う 1 周期点のセパトリクスが接触するのは，1 周期点間の距離 (= 1) とセパトリクスの半値幅の和が等しくなったときなので，

$$(\Delta J)_1 + (\Delta J)_1 = 4\sqrt{K'} = 1. \quad (3.56)$$

よって 1 周期点まわりの共鳴の重なりから得られる，局所的カオスから大域的カオスへの移行が起こるときの K の値， K_T は，

$$K' = \frac{1}{16}; \quad K_T^{(1)} = \frac{(2\pi)^2}{16} = \frac{\pi^2}{4} \cong 2.47 \quad (3.57)$$

となる．この K_T の値は数値実験から得られる値 $K_T \approx 1$ と比べて大きく見積もられ過ぎている．これは 1 周期点のセパトリクスが重複するという条件は，実際の系で barrier transition が起こるよりも条件が厳しすぎると考えられる．そこで Chirikov [27] は，1 周期点の間に挟まれている 2 周期点の共鳴領域の重なりも考慮して重なり基準を適用することを考えた．

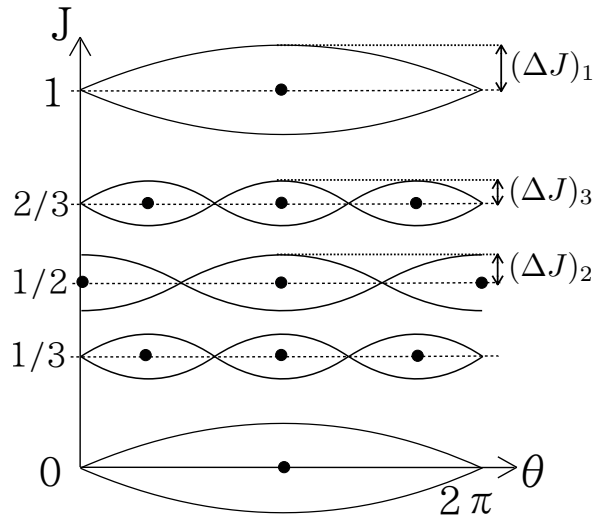


図 3.10 共鳴の重なり基準の標準写像への適用．図のように，上から 1 周期点，3 周期点，2 周期点，3 周期点，1 周期点の並び順になっている．1 周期点，2 周期点，3 周期点のセパトリクスの半値幅をそれぞれ $(\Delta J)_1$, $(\Delta J)_2$, $(\Delta J)_3$ とする．

2 周期点のまわりで連続化されたハミルトニアンは，

$$H^{(2)} = \frac{1}{2}J^2 - \left(\frac{1}{2}\pi K'\right)\cos(2\theta - t) \quad (3.58)$$

の形で得られる [27]．したがってセパトリクスの半値幅 $(\Delta J)_2$ は，

$$(\Delta J)_2 = \pi K'. \quad (3.59)$$

図 3.10 のように 1 周期点と 2 周期点の間の距離は $1/2$ なので, 1 周期点のセパトリクスと, 2 周期点のセパトリクスが接触する条件は,

$$(\Delta J)_1 + (\Delta J)_2 = 2\sqrt{K'} + \pi K' = \frac{1}{2} \quad (3.60)$$

よって

$$\sqrt{K'} = \frac{\sqrt{1 + \pi/2} - 1}{\pi} \quad (3.61)$$

より, 1 周期点と 2 周期点まわりの共鳴のセパトリクスの重なりから得られる K_T は,

$$K_T^{(1,2)} \approx 1.46 \quad (3.62)$$

となる.

さらに Chirikov は, 標準写像の 3 周期点までを考慮に入れた重なり of 基準を適用している. 3 周期点のまわりでハミルトニアンは,

$$H^{(3)} = \frac{1}{2}J^2 - \frac{1}{4}S_3K'^3 \cos(3\theta - t) \quad (3.63)$$

の形で導かれる [27]. ここで $S_3 \approx -86.4$ は定数である. 3 周期の共鳴領域のセパトリクスの半値幅は

$$(\Delta J)_3 = \sqrt{|S_3|}(K')^{3/2} \quad (3.64)$$

であり, このとき隣りにある 1 周期点のセパトリクスの重複を考えることにより (図 3.10),

$$\sqrt{|S_3|}(K')^{3/2} + 2\sqrt{K'} = \frac{1}{3} \quad (3.65)$$

より,

$$K_T^{(1,3)} \approx 0.897 \quad (3.66)$$

が得られる. 3 周期点のセパトリクスと 2 周期点のセパトリクスとの重複を考えた場合は,

$$\sqrt{|S_3|}(K')^{3/2} + \pi K' = \frac{1}{6} \quad (3.67)$$

より,

$$K_T^{(2,3)} \approx 1.35 \quad (3.68)$$

が得られる.

3.4 相空間内の力学的移送理論を用いた反応論

上で見てきたように、力学系にカオスの運動が生じ、さらに系の擾乱が大きくなると、ある時点でそれまで不変トーラスにより分断されていたストカスティックな運動領域がつながり、局所カオスから大域カオスへの移行が起こる。それまで不変トーラスを成していた相空間内の構造物には穴が空き、相空間内の軌道にとって新たな経路が生じる。1980 年代より、Channon と Lebowitz [20], MacKay, Meiss, Percival [18], Bensimon と Kadanoff [19] らを先駆けとして、そのようにして生じた力学系のカオスの挙動に起因する相空間内の流れを定量的に見積もる研究が盛んに行われてきた。それらは相空間内の移送の理論 (**theory of dynamical transport in phase space**) と呼ばれる。相空間内の流れとは、相空間内に取られたある断面を単位時間に通過する領域の位相体積のことである。その断面が、化学反応の反応前の状態と反応後の状態を分ける反応分割面に対応づけられることにより、相空間内の移送の理論は化学反応速度論と結びつけられる。

3.4.1 Davis と Gray の反応理論

化学反応速度を統計力学に基づき理論的に見積もる RRKM 理論では反応進行中に反応前の状態についてミクロカノニカル分布が保たれているという近似が妥当な場合には非常に正確な予測を与える。これは実際の化学反応系において活性分子内の振動エネルギー緩和速度が反応速度に対して十分に速いことに対応する。

しかし我々が今回扱っているような自由度間の相互作用が弱いためにカオスの運動が大域的でなく、局所的な領域に閉じ込められる場合には、RRKM を単純に適用しても反応速度はうまく見積もることができない。反応物井戸の中の KAM トーラスによって仕切られている部分や、準周期運動は井戸から出ていくことができないからである。そこで井戸の中のそれらの不変集合を除いたストカスティックな運動をしている領域に対して RRKM 理論の考え方を生かすというのが Davis と Gray による反応論である [21]。

Davis と Gray [21] は単分子分解の速度定数の理論計算に、相空間内の移送の理論 [18, 19, 20, 48] を取り入れた。彼らの理論は、異性化反応の系に対しても使うことができる [25]。この節では、Davis-Gray 理論のレビューも兼ねて、彼らの理論を系 (3.8) に対して適用した場合について見る。

まず、以下で我々が考える状況について述べる。初期条件として、二重井戸のうちの片側の井戸（ここでは $q_1 < 0$, 井戸 A とよぶ）の井戸の中に一様に初期点アンサンブルが分布している状況を考える。そしてそれらの初期点がハミルトニアン (3.8) に対する運動方程式に従って時間発展した場合に、反応速度をどのように計算することができるのかを

見ていく。

さて、我々が以下で考える状況をより明確に示すために、数値計算を行った様子を図 3.11 に載せた。図 3.11(a) は $t = 0$ での初期点アンサンブルの分布を表したものである。初期点は $q_1 < 0$ の井戸 A の内部、つまり非摂動セパラトリクスより内側 ($H_1 < E_0 = 0$) に一様に撒かれている。図は相空間内の (q_1, p_1) 平面への射影を示しており、実際には初期点は調和振動子の自由度も含めた等エネルギー面上に一様に分布している。これらの初期点アンサンブルが、系の運動方程式に従って時間発展していくと (図 3.11(b)), セパラトリクス付近に取られた初期点のいくつかは、もう一つの自由度、調和振動子からポテンシャルの山を越えて反応するのに必要なエネルギーを供給され、 $q_1 > 0$ の方向へと進んで行く。一方、井戸の中に取り込まれた初期点の大部分は、井戸の内部での振動運動を続ける。 $H_1 > E_0$ のエネルギーを持った点は、 $q_1 = 0$ の面 (反応分割面) を通過した時点で反応したと判定できる (図 3.11(c))。反応系によっては反応分割面を軌道が複数回通過するような振る舞いを考慮しなければならない場合もあるが [72], 今我々が考えている系 (3.8) では、サドル $(q_1, p_1) = (0, 0)$ が摂動下でも動かされないで、そのような問題は生じない。今回我々は、各軌道が $q_1 = 0$ に達するまで、すなわち一度反応するまでにどれだけの時間がかかるかを問題にする。したがってそれ以降の振る舞い (再反応など) は考えない。時間がかなり経過した後には (図 3.11(d)), セパラトリクス付近の反応可能な領域にある点はほとんどが反応し終わり、まばらな分布になっている。それに対し、井戸の内部には反応できない点が留まり続けていることが見て取れる。

以上で述べたような状況において、反応速度を理論的に見積もるのに使うことができるのが、Davis と Gray の理論 [21] である。彼らの理論では、ポアンカレ断面上で双曲不動点の安定多様体と不安定多様体の切片を結合させたものによって擬セパラトリクスを定義し、それを RRKM 理論の遷移状態、つまり反応の前後を分ける反応分割面 (dividing surface) と見なして、1 回のポアンカレ写像で擬セパラトリクスを通過するフラックスを考えることにより次のような反応速度定数 k_{DG} の式を与えた (図 3.15 も参照)：

$$k_{DG} = \frac{A_L}{T_M \tilde{A}_0}, \quad (1.1)$$

ここで A_L は 1 回のポアンカレ写像により、擬セパラトリクスの内側から外側へと写される領域の面積である。また T_M はポアンカレ写像が 1 回繰り返されるのに要する時間、 \tilde{A}_0 はセパラトリクスよりも内側の領域のうち、反応可能な領域の面積、すなわちストカスティック層のセパラトリクスより内側の領域から、準周期運動に対応する領域を除いたストカスティックな運動をしている部分の面積である。以下でこの反応速度定数の表式 (1.1) がどのように導出方法の詳細を見ていくことにする。

以下では、調和振動子の角変数 $\theta_2 \in [0, 2\pi)$ に関してポアンカレ断面をとり、その断面

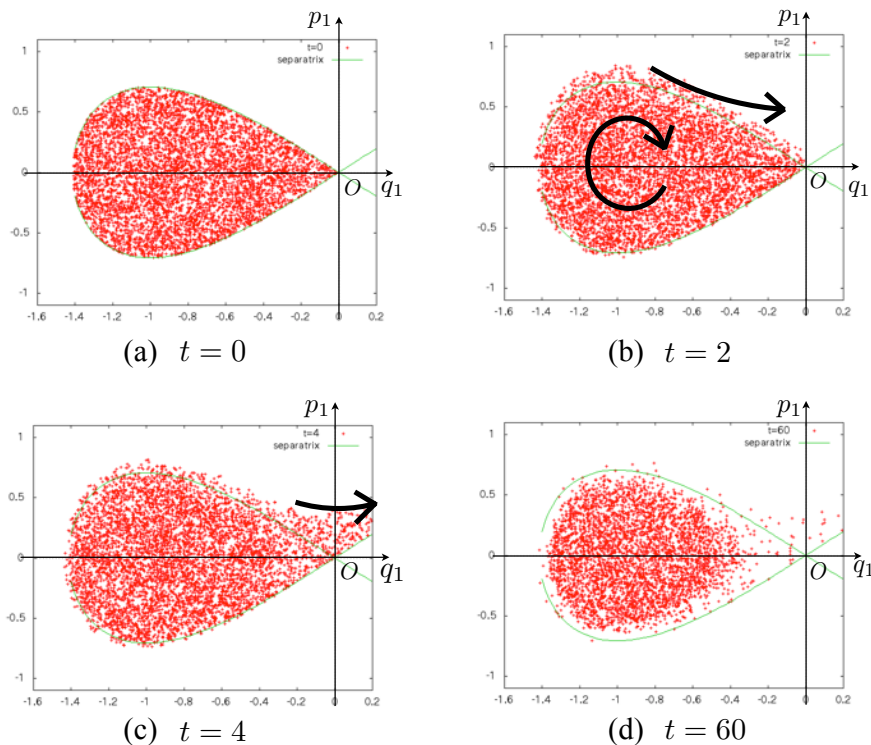


図 3.11 $\epsilon = 0.05, \omega = 3, E = 1$ に対して行われた数値計算の様子を表した図. 各点は相空間内にあるものを (q_1, p_1) 平面へ射影したものを表している. (a) 初期点は $H = E$ の等エネルギー面上のうち, 反応物井戸 ($q_1 < 0$) の内部 ($H_1 < E_0 = 0$), すなわち非摂動セパトリクスの内側に一様に分布させている. (b) 時間発展を開始すると, セパトリクス付近の一部の点が調和振動子から反応に必要なエネルギーを獲得し, 反応の方向 ($q_1 > 0$ の方向) へと進んで行く. (c) $q_1 = 0$ の面を通過することにより, 反応は進む. (d) 長時間経過後には, セパトリクス付近の反応可能な点の大部分が反応し終わり, 反応可能領域に残っている点は疎らとなっている.

上でのダイナミクスを考える. 式 (3.8), (3.13) で書かれるハミルトニアンから,

$$\dot{\theta}_2 = \omega + O(\epsilon) \quad (3.69)$$

なので, ポアンカレ断面への再帰時間 T_M は調和振動子の周期であり, $T_M = 2\pi/\dot{\theta}_2$ より,

$$T_M = \frac{2\pi}{\omega} + O(\epsilon) \quad (3.70)$$

である.

図 3.6(b) に系 (4.1) 安定多様体 W^s (青) と不安定多様体 W^u (赤) を $\theta_2 = 0, \dot{\theta}_2 > 0$ でとられたポアンカレ断面上で示した. 非摂動系 ($\epsilon = 0$) においては双曲不動点 $(q_1, p_1) = (0, 0)$ から出てゆく不安定多様体と入っていく安定多様体とが一致して一本の閉軌道 (セパトリクス) を形成していた (図 3.5(a), 図 3.6(a)) のだが, 摂動系では鞍点 $(q_1, p_1) = (0, 0)$ から伸びている安定多様体と不安定多様体は互いに横断的に交差しており, この交点はホ

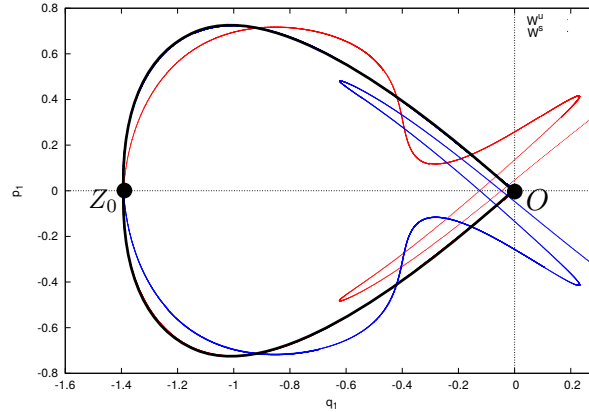


図 3.12 W^s と W^u の交点 (ホモクリニック点) より点の一つ選んで Z_0 とする.
 $W^u[O, Z_0] \cup W^s[Z_0, O]$ により擬セパトリクスが定義される.

モクリニック点と呼ばれる [23]. ホモクリニック点のうち主交差点 (principal intersection point, PIP [23]) を 1 つ選ぶことによって, 不安定多様体と安定多様体の切片の組み合わせによって擬セパトリクスを厳密に定義できる. すなわち, 選んだ PIP を Z_0 と名づけ, また不安定多様体の点 O から点 Z_0 までの切片を $W^u[O, Z_0]$, 安定多様体の点 Z_0 から点 O までの切片を $W^s[Z_0, O]$ と書くと, 擬セパトリクスは $W^u[O, Z_0] \cup W^s[Z_0, O]$ と定義される (図 3.12 参照).

以下で我々は擬セパトリクスを $\epsilon = 0$ の非摂動系セパトリクスが近似されたものとして扱うために, Z_0 を選ぶ際には, 擬セパトリクスができる限り非摂動系のセパトリクスに近くなるように選ぶ. 図 3.12 の場合, $(q_1, p_1) \simeq (-1.4, 0)$ 付近にある PIP が Z_0 として採用されている. 擬セパトリクスが定義されたことにより, ポアンカレ断面は擬セパトリクスの内側と外側の 2 つの領域に厳密に分割される.

そこで, 擬セパトリクスの内側 (つまり, 井戸の中) から, 擬セパトリクスの外側 (井戸の外) へのフラックスを考えることができる. ここで, フラックスというのは, 相空間内にとられたある断面を, 単位時間に通過する位相体積のことである. 今はポアンカレ断面上でのダイナミクスを考えているので, ポアンカレ断面上で定義された擬セパトリクスを単位時間に通過する領域の面積はどれだけになるのか, を考える.

さて, ポアンカレ断面上では, 図 3.13 に示したように, 安定多様体と不安定多様体とに挟まれた閉領域 (lobe 領域と呼ばれる) はポアンカレ写像によって面積を保存されたまま, 図の矢印の向きに移送されるという性質がある [38]. すなわち, この 1 回のポアンカレ写像によって写される lobe 領域の面積を A_L とすると図 3.13 に示したように, lobe 領域の面積は全て A_L である.

図 3.14 には, $\theta_2 = 0$ のポアンカレ断面 $\Sigma_E^{\theta_2=0}$ と, $\theta_2 = 2\pi$ のポアンカレ断面 $\Sigma_E^{\theta_2=2\pi}$ とを

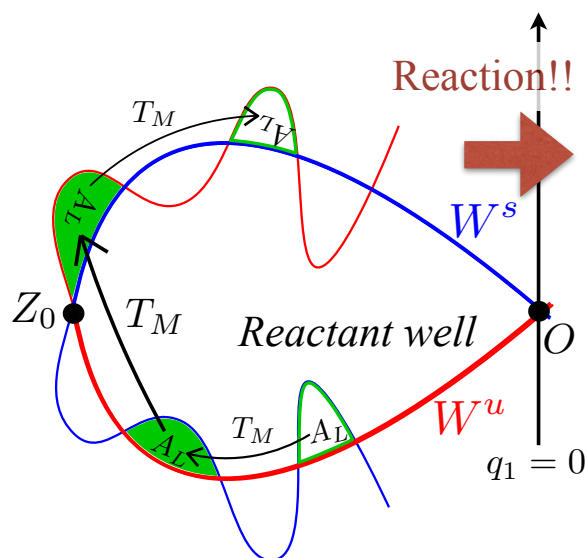


図 3.13 安定多様体と不安定多様体の間に挟まれた領域 (lobe, 図の緑色の部分) はポアンカレ写像によって面積 (A_L) を保存されたまま矢印の向きに移送される. 点 Z_0 を境に, それまで擬セパトリクスより内側 (井戸の中) にあった lobe 領域は, 外側 (井戸の外) へと流出する. ポアンカレ写像の繰り返し時間 T_M は, 調和振動子の周期なので, $T_M = 2\pi/\omega$ である.

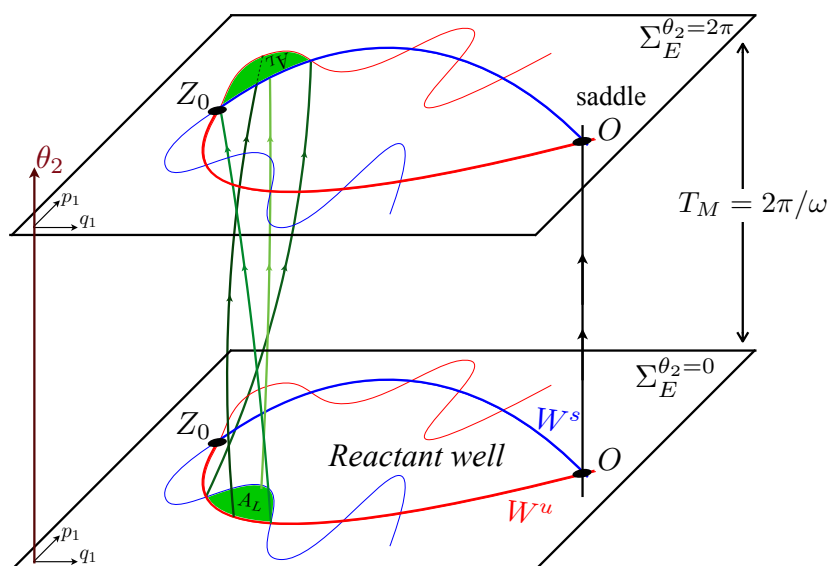


図 3.14 相空間内の 2 枚のポアンカレ断面を模式的に示した. 下が調和振動子の角変数 $\theta_2 = 0$ で取られたポアンカレ断面を表し, 上は $\theta_2 = 2\pi$ でとられた断面を表す. 今, 調和振動子が 1 回振動する (θ_2 が 0 から 2π まで変化する) 間に, 緑で塗られた lobe 領域がちょうど点 Z_0 をまたいで擬セパトリクスの内側から外側へと移される様子が示されている.

示した。ここで図の下から上に向けられた軸が θ_2 の方向であり、実際の運動は、3次元等エネルギー超平面上で行われている。(2自由度のハミルトン系で、変数が4つあり、 $H = E = \text{const.}$ の拘束条件が課されているため。) 安定多様体・不安定多様体は、3次元の空間を仕切る2次元の曲面をなしている。これらは不変多様体であり、軌道はこれらを突き通すことはできない [38]。したがって図 3.14 の緑で塗られた領域のように、最初に安定多様体の外側にいた領域は、その後も安定多様体の外側に、最初不安定多様体の内側にいたものはその後も不安定多様体の内側にいることになる。そのような法則に従っているうちに、調和振動子が1周期分 ($\theta_2 = 0$ から $\theta_2 = 2\pi$ まで) 振動運動している間に、図の緑で塗られた領域は、面積を A_L に保たれたまま、擬セパトラクスをまたいで内側から外側へと移っている。そして調和振動子が1回振動するのに要する時間がその周期 T_M であるので、単位時間に擬セパトラクスの内側から外側へ出て行く面積は A_L/T_M となる。因みに、このように lobe 領域の内外が入れ替わる部分は turnstile と呼ばれる [18]。

2自由度の反応系において、反応初期の短時間の振る舞いは単一指数減衰を示すが、中間的あるいは長時間の振る舞いは、セパトラクスより内部の階層的なボトルネックの存在による、多重指数減衰またはべき的な減衰を示すことが知られている [21, 57]。ここでは単一指数減衰として近似することが妥当な反応開始直後の短時間の振る舞いに焦点を絞って議論する。これは Davis-Gray 理論のもっともシンプルなバージョンに相当し [21]、初期点アンサンブルが反応物井戸の中に一様分布しているとき、時刻 t において井戸の内部（擬セパトラクスより内側）に残っている状態の数 $N_{in}(t)$ が次式に従うことが仮定される：

$$\frac{dN_{in}(t)}{dt} = -k_{DG}\tilde{N}_{in}(t) \quad (3.71)$$

ここで、 $\tilde{N}_{in}(t)$ は $N_{in}(t)$ のうち準周期運動をしていて反応できないものを除いた反応可能な点の数を表す。 k_{DG} が Davis-Gray の反応速度定数である。そしてポアンカレ断面上の、反応物井戸の内部の領域、すなわち擬セパトラクスより内側の領域のうち、井戸内の準周期運動に対応する部分を除いた、反応可能な領域の面積を \tilde{A}_0 として (図 3.15)、時刻 t でその領域の単位面積あたりに含まれる状態の数を $n_{in}(t)$ とする ($n_{in}(t)$ は反応可能領域の場所によらず一様であることが仮定されている) と、

$$\tilde{N}_{in}(t) = n_{in}(t)\tilde{A}_0 \quad (3.72)$$

が成り立つ。また、単位時間に擬セパトラクスから流出する領域の面積が A_L/T_M であったので、

$$-\frac{dN_{in}(t)}{dt} = n_{in}(t)\frac{A_L}{T_M} \quad (3.73)$$

である。したがって、式 (3.71), (3.72), (3.73) から、

$$k_{DG} = \frac{-\dot{N}_{in}(t)}{\tilde{N}_{in}(t)} = \frac{A_L}{T_M \tilde{A}_0} \quad (3.74)$$

となり、Davis-Gray の速度定数（式 (1.1)）が導かれた。

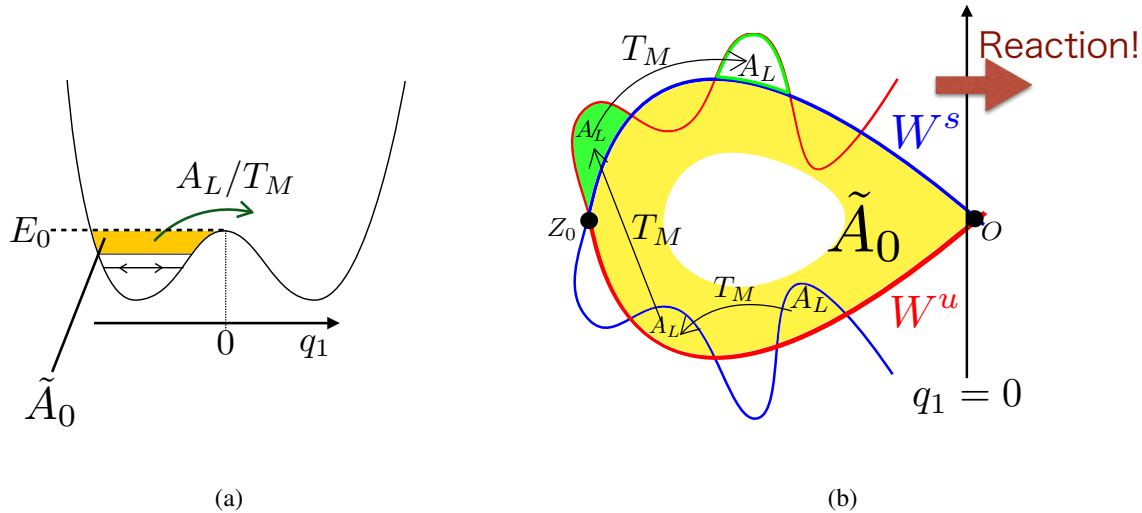


図 3.15 反応速度定数の導出。単位時間に反応物井戸から出て行く状態に対応する面積が A_L/T_M であり、井戸内に残っている状態の数に対応するポアンカレ断面上の面積を \tilde{A}_0 とする。すると、Davis-Gray の反応速度定数は $k_{DG} = A_L/(T_M \tilde{A}_0)$ と表される。(a) 反応座標 q_1 方向のポテンシャル曲面で見ると、エネルギーが活性化エネルギー E_0 付近の一部の領域が反応可能な領域に対応する。(b) ポアンカレ断面上では、反応可能な領域には、擬セパトリクス付近のストカスティック層のうち、共鳴を除いた運動領域に対応する。

3.4.2 反応分割面 $q_1 = 0$ に対する反応速度

Davis-Gray 理論では、擬セパトリクスを基準として、そこを通過するフラックスを考えることにより、反応速度定数が導出された。安定多様体と不安定多様体の切片によって構成される擬セパトリクスは、井戸の中にいた軌道が一度そこを通過すると必ず反応するという反応論における遷移状態あるいは反応分割面の役割を果たしているのは確かである。しかしながら、実際の反応系や数値計算において軌道が擬セパトリクスを通過したかどうかを判定することは非常に困難である。

そこで、先行研究では理論と数値計算を比較する際にどのような方法を取っていたのかというと、例えば Davis と Gray [21] の論文では、 HeI_2 の解離反応のモデルの反応速度の計算において、数値計算では、 He と I_2 の距離が十分大きくなったところで、反応が起

こったと判定した上で、時間を遡って、軌道が最後に inner turning point（つまり我々の考えている系 (3.8) の $p_1 = 0$ に対応する面）を通過した時刻を調べ、その時間を用いて反応速度を求める、という方法をとっているが、計算が煩雑となるという問題点がある。また Gray, Rice, Davis [57] では、数値計算においては擬セパラトリクス代わりに非摂動セパラトリクスを反応分割面として代用し、そこを通過した時点で反応を判定している。しかし、非摂動セパラトリクスは厳密な反応分割面ではないので、計算に不正確性をともなっている。

そこで我々はより直観的かつ正確な方法で理論と数値計算を比較する方法を考案した。それは図 3.11 で示したように、数値計算では $q_1 = 0$ の面を通過した時点で反応したと判定していたのだが、理論をこの判定法に合わせるという方法である。そこで我々は、 $q_1 = 0$ の面を通過するフラックスを考える。ポアンカレ写像 1 回あたり（調和振動子が 1 回振動するごとに） $q_1 = 0$ の面をまたいで $q_1 < 0$ の側から $q_1 > 0$ の側へに移る領域の面積を A_R とする。すると、この面積 A_R は実は前節で述べた A_L と等しくなることが以下のようにして示される。

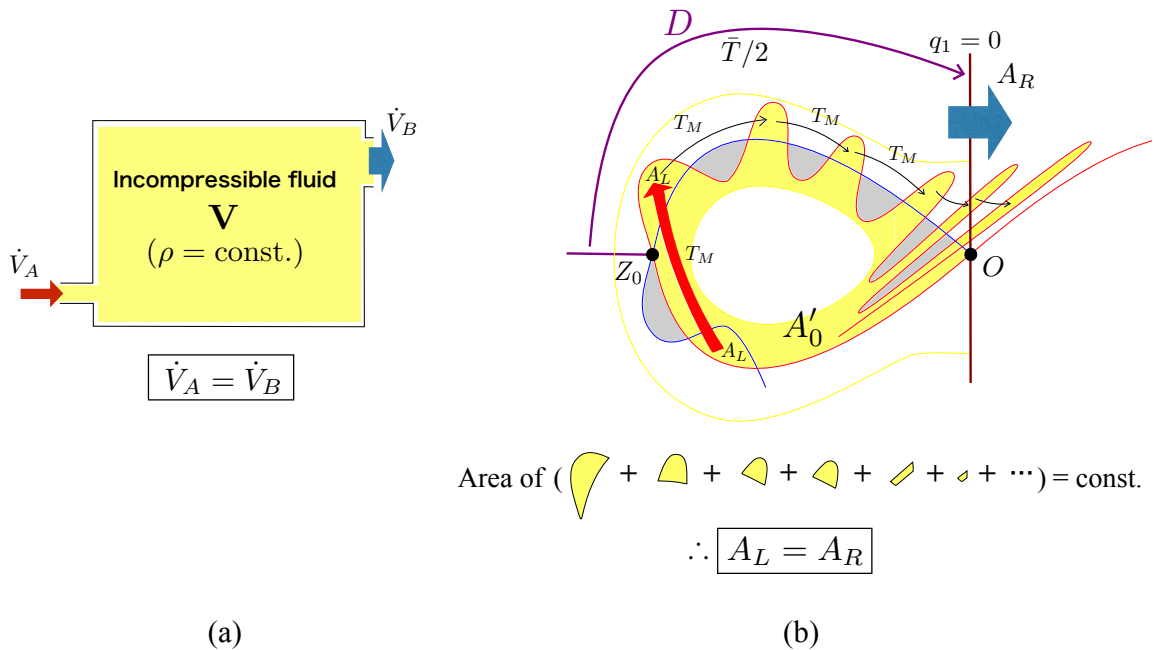


図 3.16 (a) 密度一定の非圧縮流体が変形しない容器いっぱいに満たされているとき、そこに流入する非圧縮流体の体積 \dot{V}_A は、流出するそれ \dot{V}_B と等しい。(b) Liouville の定理から、相空間内の代表点の密度は変化しないので、相空間内の領域に含まれる代表点の集まりは非圧縮流体と同じ振る舞いをする。したがって、点 Z_0 から擬セパラトリクスの外側へ出た $q_1 = 0$ までの領域 D に含まれる面積の総量は一定（安定多様体・不安定多様体は変形しないので）なので、そこに写像ごとに流入する面積 A_L と流出する面積 A_R に等しく、そこに流入する代表点の数も流出するそれと等しい。

$A_R = A_L$ を示すために、我々は「非圧縮流体」の考え方をを用いる (図 3.16(a)). すなわち、ある変形しない容器の中身が非圧縮流体で満たされている時、その容器に単位時間に流入する非圧縮流体の体積は、単位時間に流出する非圧縮流体の体積と等しい、という事実である.

今我々が考えている状況において、変形しない容器に対応しているのは、図 3.16(b) に示したように、擬セパラトリクスから流出した後 $q_1 = 0$ に到達するまでの領域 D に含まれる lobe 領域 (や lobe 領域の一部) の総和である. なぜなら、安定多様体・不安定多様体は不変多様体であり、時間発展に対して変形しない [38] からである. そしてこの領域 D に 1 回の写像ごとに流入する面積は A_L なので、1 回の写像ごとに $q_1 = 0$ の面をまたいで出て行く面積 A_R は A_L に等しくなる. よって、 $A_R = A_L$ が示された.

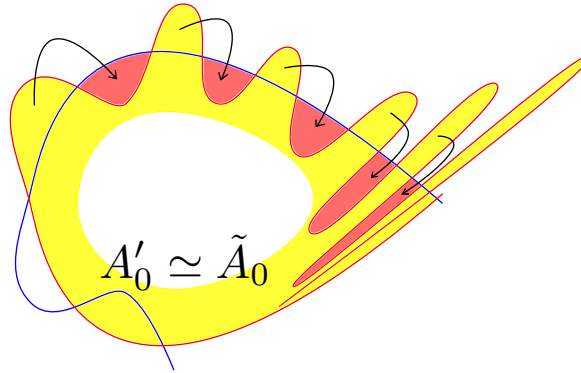


図 3.17 擬セパラトリクスから流出した部分の面積を、図の擬セパラトリクス内の赤で塗られた領域に置き換えることにより、 $q_1 < 0$ の領域のうちの反応可能な領域 (黄色の部分) の面積は擬セパラトリクス内の反応可能領域の面積 (図 3.15(b) の \tilde{A}_0) で置き換えることができる.

次に、反応前の状態に対応する領域 (3.16(b) の黄色の部分) の面積を A'_0 とする. つまり A'_0 は $q_1 < 0$ の全領域 (厳密にいうと不安定多様体の内部の領域) のうちで反応可能な領域の面積である. ここで、 A'_0 のうち、擬セパラトリクスからはみ出した部分の面積を、擬セパラトリクス内の、不安定多様体より外側で安定多様体より内側の領域 (図 3.17 の赤で塗られた領域) の面積で置き換えて行くと、 $A'_0 \simeq \tilde{A}_0$ がいえる. ($q_1 = 0$ の近傍ではこの面積の置き換えが完全に成立するわけではないが、 $q_1 = 0$ に近づくほど lobe は指数関数的に引き伸ばされ、 $q_1 < 0$ に残っている部分の面積は 0 に近づくので、近似的にこのことがいえる.)

以上により、 $q_1 = 0$ が反応分割面にとられた場合の反応速度定数 k_{AB} は、Davis と Gray の反応速度定数 k_{DG} に関して、 $k_{AB} \simeq k_{DG}$ がいえる. そこで以下では単に $k_{AB} \simeq k_{DG} \equiv k$ と書くことにする.

今、式 (3.71) の井戸内に残っている点の数を考えた場合と同様に、状態 A ($q_1 < 0$) に時

刻 t で残っている状態の数 $N_A(t)$ の時間変化は,

$$\frac{dN_A(t)}{dt} = -k\tilde{N}_A(t) \quad (3.75)$$

すなわち,

$$N_A(t) = N_A(0) - \tilde{N}_A(0) + \tilde{N}_A(0) \exp[-k(t - \tau_0)]. \quad (3.76)$$

に従う状況を考えている. ここで, $\tilde{N}_A(t)$ は $N_A(t)$ のうち反応可能な点の数である. また, τ_0 は最初に反応物井戸内に初期点が一様分布していた場合に, 反応が開始する時刻を表す定数である. 図 3.11 に示したように, $t = 0$ の初期点アサンブルを, 反応物井戸内, すなわち $q_1 < 0, H_1 < 0$ (反応モードのもつエネルギーがポテンシャル障壁より下) に一様に分布させたとき, 反応が始まるまでにタイムラグが生じる. なぜなら安定多様体 W^s と不安定多様体 W^u によって定義される擬セパトリクスの外側へと, ホモクリニック点 Z_0 付近から流出した軌道が $q_1 = 0$ の面に達するまでに少し時間がかかるからである.

このタイムラグ τ_0 の理論値として, 我々はストカスティック層内の (片側の井戸の) 振動運動の平均周期 \bar{T} を用いて $\tau_0 = \bar{T}/2$ を採用する. これは, $H_1 < 0$ に一様分布した初期点が, 点 Z_0 付近から出て反応分割面 $q_1 = 0$ に到達するまでの平均通過時間が $\bar{T}/2$ だからである (図 3.16(b) 参照). セパトリクス上の軌道の周期は無限大に発散するにも関わらず平均値が存在するのは, セパトリクスに近づくことに対する周期が \log 発散するからである [28].

3.4.3 相空間内の移送理論への Melnikov の方法の応用

Lobe 領域の面積は, 系 (4.1) のように可積分系に摂動が加えられたような系では, Melnikov 関数 [24] を利用して解析的に計算することができる [23]. Melnikov 関数とは, 可積分系に摂動が加えられた系に関して, 安定多様体と不安定多様体の摂動による分離の度合いを測るものである. 安定多様体と不安定多様体の距離を測る Melnikov 関数は, 力学系の運動方程式の形と, 非摂動系のセパトリクス解のみから構成できるというカオス力学系の解析において非常に強力な理論である [49].

命題 3.4.1 L を断面 $\Sigma_E^{\theta_2=0}$ 上の主交差点 $q_1(s_1) \equiv (x^0(s_1), I_1(x^0(s_1), \theta_2 = 0, E), \theta_2 = 0) + O(\epsilon)$ と $q_2(s_2) \equiv (x^0(s_2), I_1(x^0(s_2), \theta_2 = 0, E), \theta_2 = 0) + O(\epsilon)$ で定義される lobe 領域とする. このとき, L の面積 A_L は,

$$A_L = \epsilon \int_{s_1}^{s_2} M(s) ds + O(\epsilon^2) \quad (3.77)$$

で与えられる.

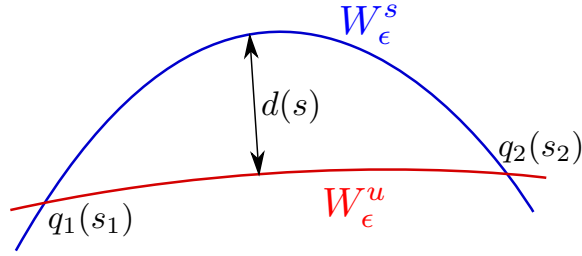


図 3.18 安定多様体 W_ϵ^s と不安定多様体 W_ϵ^u の距離 $d(s)$ を W_ϵ^s と W_ϵ^u との交点から次の交点まで積分することにより, lobe 領域の面積が得られる.

証明

$W_\epsilon^s \cap \Sigma_E^{\theta_2=0}$ に沿った弧長要素を du , $W_\epsilon^s \cap \Sigma_E^{\theta_2=0}$ と $W_\epsilon^u \cap \Sigma_E^{\theta_2=0}$ の間の垂直距離を $l(u)$ とする. すると,

$$A_L = \int_{q_1}^{q_2} l(u) du. \quad (3.78)$$

ここで,

$$du = \sqrt{(dx_{1\epsilon}^s)^2 + (dx_{2\epsilon}^s)^2} = \sqrt{(\dot{x}_{1\epsilon}^s)^2 + (\dot{x}_{2\epsilon}^s)^2} ds = \|D_x H(q^0(s))\| ds + O(\epsilon) \quad (3.79)$$

また, $l(u)$ と $d(s)$ の関係は,

$$l(s) = d(s) + O(\epsilon^2) \quad (3.80)$$

より,

$$l(s) = \epsilon \frac{M(s)}{\|D_x H(x^0(s))\|} + O(\epsilon^2) \quad (3.81)$$

よって式 (3.77) が成り立つ. \square

以上のようにして, Melnikov の理論を用いて lobe 領域の面積を計算することができる.

第 4 章

異性化反応モデルに関する反応速度の解析的計算

この章では、異性化反応をモデル化した 2 自由度ハミルトン系に関して、Davis-Gray の反応速度定数を純粋に解析的な方法によって計算する。1 つの反応のボトルネックのみを考慮した簡易版の Davis-Gray の反応速度定数は、反応系の相空間内の非反応モードに関して取られたポアンカレ断面上において、安定多様体と不安定多様体によって挟まれた lobe と呼ばれる領域の面積に対する反応井戸内の反応可能領域の面積に対する比を取ることによって計算される。このうち lobe の面積は、前章で述べたように、Melnikov の方法を用いた解析的計算法が確立されている。一方、井戸内の反応可能領域の面積の計算は、先行研究においては、数値計算に頼っており、解析的に計算された例は見当たらない。今回我々は、3 章 3.3 節で述べた、Chirikov の共鳴領域の重なるの基準を用いて反応可能領域の面積を解析的に計算する。

4.1 系

今回我々が扱う反応系は、以下のような異性化反応を抽象化したシンプルなモデルとしての二重井戸型ポテンシャルを持つ反応モードと、調和振動子が弱く結合した 2 自由度ハミルトン系である。このハミルトニアンは 3 章でも扱ったものだが、再び示しておく：

$$H(q_1, p_1, q_2, p_2) = H_1(q_1, p_1) + H_2(q_2, p_2) + \epsilon H_{12}(q_1, p_2), \quad (4.1)$$

ここで、

$$H_1 = \frac{p_1^2}{2} - \frac{q_1^2}{2} + \frac{q_1^4}{4}, \quad (4.2a)$$

$$H_2 = \frac{1}{2}(p_2^2 + \omega^2 q_2^2), \quad (4.2b)$$

$$H_{12} = -\frac{1}{2}q_1^2 p_2. \quad (4.2c)$$

ここで $H_1(q_1, p_1)$ は反応自由度に対応するハミルトニアンで図 4.1 のような左右対称の二重井戸型ポテンシャル関数を持つ. q_1 が反応の進行を特徴づける反応座標である. $H_2(q_2, p_2)$ が調和振動子のハミルトニアンでありすなわち相互作用項 $\epsilon H_{12}(q_1, p_2)$ を介して反応自由度と弱く結合している場合を考える. ϵ ($|\epsilon| \ll 1$) は無次元の摂動パラメータである.

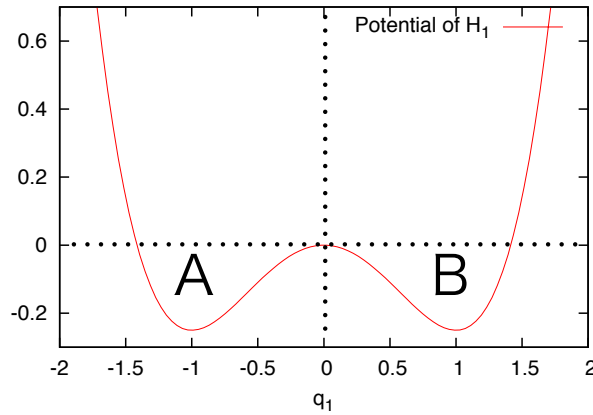


図 4.1 反応自由度 H_1 の持つポテンシャルの概形. $q_1 = \pm 1$ のポテンシャルの底から測ると $q_1 = 0$ にあるポテンシャル障壁の高さは, $1/4$ である. $q_1 < 0$ を状態 A, $q_1 > 0$ を状態 B と名付ける.

この単純な 2 自由度ハミルトニアン系 (4.1) は, 力学系で異性化反応を記述するための必要最低限の情報を含んだミニマル・モデルといえる. 以下で力学的な手法を用いてこの反応系の解析を行っていく.

この系の運動方程式は,

$$\dot{q}_1 = p_1 \quad (4.3a)$$

$$\dot{q}_2 = p_2 \quad (4.3b)$$

$$\dot{p}_1 = q_1 - q_1^3 + \epsilon q_1 q_2 \quad (4.3c)$$

$$\dot{p}_2 = -\omega^2 q_2 + \frac{1}{2}\epsilon q_1^2 \quad (4.3d)$$

である. $\epsilon = 0$ の非摂動系において, H_1 は $(q_1, p_1) = (\pm 1, 0)$ に楕円型不動点を, $(q_1, p_1) = (0, 0)$ に双曲型不動点を持つ. そして図 3.5(a) に示されたように, 不動点 $(0, 0)$ からセパトริกスが伸びて閉軌道を形成している.

$\epsilon \neq 0$ の場合には, 摂動によってセパトริกスが閉軌道ではなくなるが (図 3.5(b)), 運動方程式 [式 (4.3)] の形から明らかなように, 摂動に対しても双曲不動点 $(0, 0)$ が動かされないような摂動項を選んだ.

以下では初期状態が図 4.1 の左側 ($q_1 < 0$) の井戸 A の内部に一様に分布している状況で, $q_1 = 0$ にあるポテンシャル障壁を越えて右側 ($q_1 > 0$) の井戸 B へと移る反応の進行の速さがどのように記述されるか問題にする. そこで図 4.1 の A と記された井戸にある状態を反応物, B と書かれた井戸にある状態を生成物と呼ぶ.

4.2 Lobe の面積の計算 ~Melnikov 理論を用いて ~

系 (4.1) の Melnikov 関数は, H_1 と H_{12} の Poisson 括弧式に, $\epsilon = 0$ 非摂動系のセパトリクス上の解 $(q_1^0(t), p_1^0(t)) = (\pm \sqrt{2} \operatorname{sech} t, \mp \sqrt{2} \operatorname{sech} t \tanh t)$ を代入することにより計算される [49]:

$$\begin{aligned} M(t_0, \theta_{20}) &\equiv \int_{-\infty}^{\infty} \{H_1, H_{12}\} (q_1^0(t), p_1^0(t), t + t_0) dt \\ &= \sqrt{2\omega I_2} \int_{-\infty}^{\infty} \operatorname{sech}^2 t \tanh t \cos(\omega(t + t_0) + \theta_{20}) dt \\ &= -\pi\omega^2 \sqrt{2\omega I_2} \operatorname{cosech}\left(\frac{\pi\omega}{2}\right) \sin(\omega t_0 + \theta_{20}) \end{aligned} \quad (4.4)$$

である. ここで t_0 と θ_{20} は定数であり, Melnikov 関数は t_0 と θ_{20} に関する周期関数である. Melnikov 関数の具体的な計算方法は付録 A.3 で述べる.

1 回のポアンカレ写像によって移される lobe の面積 A_L は, Melnikov 関数 $M(t_0, \theta_{20})$ の正の部分を t_0 に関してポアンカレ写像 1 周期分の時間で積分することにより [23] 以下のように得られる:

$$\begin{aligned} A_L(\omega, E) &= \epsilon \int_{\pi - \theta_{20}/\omega}^{(2\pi - \theta_{20})/\omega} M(t_0, \theta_{20}) dt_0 + O(\epsilon^2) \\ &= -\epsilon\pi\omega \sqrt{2\omega I_2} \operatorname{cosech}\left(\frac{\pi\omega}{2}\right) \int_{\pi}^{2\pi} \sin z dz + O(\epsilon^2) \\ &= 2\epsilon\pi\omega \sqrt{2E} \operatorname{cosech}\left(\frac{\pi\omega}{2}\right) + O(\epsilon^2). \end{aligned} \quad (4.5)$$

ただし計算の途中, 2 行目で $z \equiv \omega t_0 + \theta_{20}$ とおき, $\omega I_2 = E + O(\epsilon)$ を用いた. 何故なら非摂動系 ($\epsilon = 0$) のセパトリクス上で $H_1 = 0$ であり, 摂動系では安定多様体と不安定多様体の分離の距離が ϵ^1 のオーダーの部分を考えているため $H_1 = O(\epsilon)$ であるからである.

4.3 反応可能領域の面積の計算 ~ 共鳴の重なるの基準を用いて ~

前節で, Davis と Gray [21] の擬セパトリクスを介した速度定数 k の表式 [式 (1.1)] の中の lobe 領域の面積 A_L の解析的な表式が, 式 (4.5) によって与えられた. この節では残りの \tilde{A}_0 の求め方について述べ, k の解析的な表式を与える. \tilde{A}_0 はポアンカレ断面上で擬

セパトリクス内部の領域のうち、反応可能な領域の面積である。これまで行われている計算では \tilde{A}_0 に相当する面積は数値的に見積もられただけである [21, 25, 26].

擬セパトリクス内部の領域のうち、反応することができるのは、セパトリクス周りのストカスティック層から準周期的な運動の領域を除いたものである。後で明示するように、ストカスティック層に含まれる準周期的な運動領域とはカオスの領域内に点在する島領域のことである。我々は系 (4.1) についてまずストカスティック層の幅を見積もり、それを用いてストカスティック層の面積を計算し、さらにその面積からストカスティック層の中に埋まっている準周期運動の領域を取り除く。

我々は Chirikov の共鳴の重なるの基準 [27] を利用し、系 (4.1) のセパトリクス近傍のストカスティック層の幅を計算する。Chirikov は、隣り合う共鳴領域の間が空いている場合には、KAM の理論により運動は安定であり、共鳴領域が重なることにより、運動が共鳴の間で複雑に混じり合い、系の運動が大域的にストカスティックになるという仮説に基づき、系のストカスティック性の度合いを計る基準を導入した [50]。その後多くの数値実験により、この共鳴の重なるの基準は、系のストカスティック性の基準となることが確かめられている [51, 52, 53, 54, 27, 55].

系 (4.1) に対して Chirikov の共鳴の重なるの基準を適用するために、まず系 (4.1) のセパトリクス近傍で 2 次元の whisker 写像 [27] を構成し、その写像に対して重なるの基準を適用する。

まず、 $H_1(q_1, p_1)$ に対し、Petrosky [56] により二重井戸型振動子をサイクリックなハミルトニアンで記述するために導入された作用・角変換を施す。この正準変換 $(q_1, p_1) \rightarrow (\theta_1, I_1)$ は以下のようにセパトリクスより内側、セパトリクス上、セパトリクスより外側の 3 つの領域それぞれに対して正準変換の形は異なるが、変換後のハミルトニアンは全領域で同じ形になるような変数変換である：

(i) $0 \leq I_1 < 1$ (セパトリクスより内側) に対して、

$$\begin{aligned} q_1 &= \pm \sqrt{1 + I_1} \operatorname{dn} \left(\frac{\sqrt{2(1 + I_1)}}{I_1} \theta_1, c \right) \\ p_1 &= \mp \sqrt{2I_1} \operatorname{sn} \left(\frac{\sqrt{2(1 + I_1)}}{I_1} \theta_1, c \right) \operatorname{cn} \left(\frac{\sqrt{2(1 + I_1)}}{I_1} \theta_1, c \right) \end{aligned} \quad (4.6)$$

(ii) $I_1 = 1$ (セパトリクス上) に対して、

$$\begin{aligned} q_1 &= \pm \sqrt{2} \operatorname{sech} 2\theta_1 \\ p_1 &= \mp \sqrt{2} \tanh 2\theta_1 \operatorname{sech} 2\theta_1 \end{aligned} \quad (4.7)$$

(iii) $I_1 > 1$ (セパトリクスより外側) に対して,

$$\begin{aligned} q_1 &= \sqrt{1+I_1} \operatorname{cn}\left(\frac{2\theta_1}{\sqrt{I_1}}, \frac{1}{c}\right) \\ p_1 &= -\sqrt{I_1(1+I_1)} \operatorname{sn}\left(\frac{2\theta_1}{\sqrt{I_1}}, \frac{1}{c}\right) \operatorname{dn}\left(\frac{2\theta_1}{\sqrt{I_1}}, \frac{1}{c}\right), \end{aligned} \quad (4.8)$$

ここで $\operatorname{sn}(\cdot, \cdot)$, $\operatorname{cn}(\cdot, \cdot)$, $\operatorname{dn}(\cdot, \cdot)$ はヤコビの楕円関数であり, $c \equiv \sqrt{2I_1/(1+I_1)}$ である.

変数変換後の系のハミルトニアンは,

$$H = H_1(I_1) + H_2(I_2) + \epsilon H_{12}(\theta_1, I_1, \theta_2, I_2), \quad (4.9)$$

ここで

$$H_1 = \frac{1}{4}(I_1^2 - 1), \quad (4.10a)$$

$$H_2 = \omega I_2, \quad (4.10b)$$

$$H_{12} = (1+I_1)f(\theta_1, I_1)\sqrt{2\omega I_2} \cos \theta_2, \quad (4.10c)$$

$$f(\theta_1, I_1) = \begin{cases} -\frac{1}{2} \operatorname{dn}^2(2\theta_1 \frac{\sqrt{2-c}}{c}, c), & 0 \leq I_1 \leq 1 \\ -\frac{1}{2} \operatorname{cn}^2(2\theta_1 \sqrt{\frac{2-c}{c}}, \frac{1}{c}), & I_1 \geq 1. \end{cases} \quad (4.11)$$

となる.

(I_1, θ_1) の運動の周期は

$$T_c = \begin{cases} 2\sqrt{2-c} \mathcal{K}(c), & 0 \leq I_1 \leq 1 \\ 2\sqrt{\frac{2-c}{c}} \mathcal{K}(c^{-1}), & I_1 \geq 1 \end{cases} \quad (4.12)$$

である. ここで, \mathcal{K} は第一種完全楕円積分を表す. ただし, $I_1 \geq 1$ の T_c は運動の半周期に対応している.

この系のストカスティック層の幅を求めるため, セパトリクス近傍においてこのハミルトニアンから 2 次元 whisker 写像 [27] を構成する. このような計算は, Petrosky [28] がバネ振り子の 2 自由度ハミルトン系に関して行っており, ここではそれと同様の方法を用いる.

反応モード (q_1, p_1) の鞍状点 $(0, 0)$ の近くで, 新しい角変数 θ_1 に関してポアンカレ断面をとる. すると, そのポアンカレ断面を通過してから, 再び戻ってくるまでの作用 I_1 の変化 ΔI_1 は, その間の調和振動子の位相の変化 $\theta_2 - \omega t$ によって決まる [28]. そこで

$$u \equiv I_1 - 1, \quad (4.13)$$

$$s \equiv \theta_2 - \omega t, \quad (4.14)$$

$$W \equiv 2\pi\epsilon\omega^2 \sqrt{2E} \operatorname{sech}\left(\frac{\pi\omega}{2}\right) \quad (4.15)$$

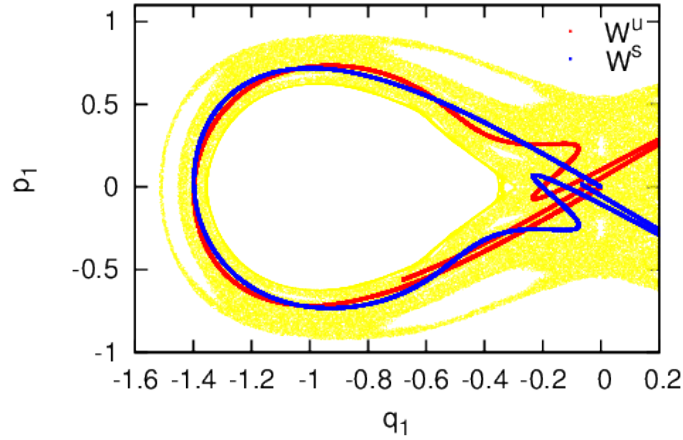


図 4.2 $(\epsilon, E, \omega) = (0.05, 4, 4)$ の場合の反応系 (4.1) のポアンカレ断面上で見たストカスティック層内の運動 (黄色の点, ただし準周期運動は除いてある) と安定多様体 (赤), 不安定多様体 (青). 安定多様体と不安定多様体で構成される擬セパトリクス内部の領域のうち, 図に示されたストカスティックな運動領域が反応可能領域 \tilde{A}_0 である.

とおくことにより, 2 次元 whisker mapping $(u, s) \rightarrow (\bar{u}, \bar{s})$:

$$\begin{aligned}\bar{u} &= u + W \sin s \\ \bar{s} &= s + \omega \ln \frac{32}{|\bar{u}|} \pmod{2\pi}.\end{aligned}\tag{4.16}$$

が得られる.

この whisker 写像 [式 (4.16)] は元の系 (4.1) のセパトリクス近傍の運動を表したものであり, $u = 0$ が系 (4.1) の元の系のセパトリクス上に, $u > 0$ がセパトリクスより外側の運動に, $u < 0$ がセパトリクスより内側の運動に, それぞれ対応する. 写像 (4.16) において u の符号の正負の反転は s を 2π シフトする操作と同等であるという対称性を持っている. したがって whisker 写像 (4.16) の性質は, $u > 0$ について調べれば十分なので, 以下の議論は $u > 0$ についてのみ行う.

図 4.3 に whisker 写像の (s, u) 空間内の運動の様子を示した. 安定な不動点はそれぞれにセパトリクスとそのまわりのストカスティックな運動の層を有する. u の大きなところでは, 各不動点のもつストカスティック層は分離されており, ストカスティックな運動はその狭い領域内に制限されている. ところで不動点の u 座標は式 (4.17) によって表されることからわかるように, 不動点と不動点の間の距離は, u が小さくなると指数関数的に小さくなる. u を小さくしていくと, ある地点で隣り合う周期点のセパトリクスが接触する. こうしてそれまでは分離していた運動領域がつながり, カオスの運動が大域的になる.

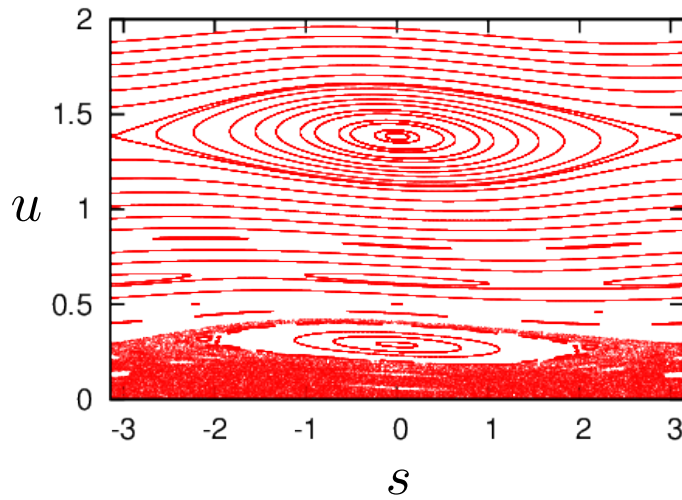


図 4.3 whisker 写像 (4.16) で $\epsilon = 0.05, \omega = 4, E = 4$ の場合に $u > 0$ について示した。横軸 s , 縦軸 u である。 $u \lesssim 0.4$ がストカスティック層になっている。ストカスティック層の外には $u \approx 1.4$ に 1 周期点があり、その下 $u \approx 0.8$ の辺りに 3 周期点, $u \approx 0.6$ の辺りに 2 周期点, その下にまた 3 周期点がある。ストカスティック層の中にも 1 周期点の他に、いくつかの安定な周期点が見られる。

我々は、このセパトリクス接触によって運動が大域的に不安定になるという性質を利用した Chirikov の共鳴の重なるの基準 [27] を系 (4.1) から導かれた whisker 写像 (4.16) に適用することにより、whisker 写像のストカスティック層の半値幅 u_b を見積もる。まず、whisker 写像の隣り合う 1 周期点について重なるの基準を適用し、1 周期点のみを考慮するだけでは、この系では重なるの基準によってはストカスティック層の幅を見積もることができないことを示す。続いて 1 周期点と 2 周期点、さらに 3 周期点まで考慮した重なるの基準によって、それぞれストカスティック層の幅を見積もり、3 周期点まで考慮した場合が最も精度よくストカスティック層の幅を見積もることができることを示す。

4.3.1 1 周期点に対する重なるの基準 (OC(1))

ここでは whisker 写像の隣り合う 1 周期点に関して Chirikov の共鳴の重なるの基準を適用して理論的にストカスティック層の幅を見積もることを試みる。

whisker 写像 (4.16) の 1 周期点の位置は

$$s_1 = 0, \pi; \quad u_{1,m_1} = 32 \exp\left[-\frac{2\pi m_1}{\omega}\right] \quad (m_1 \text{ integer}) \quad (4.17)$$

である。この 1 周期点は

$$s_1 = 0, \quad u_{1,m_1} \geq u_1^s; \quad u_1^s \equiv \frac{\omega W}{4} \quad (4.18)$$

のとき、安定である。図 4.4 に ω に対する 1 周期点の位置の u 座標 u_{1,m_1} を示した。この図で複数描かれている曲線は、左上から順に $m_1 = 1, 2, 3, \dots$ の場合に対応している。セパトリクスを持つのは安定な周期点であるから、以下で安定な周期点まわりのセパトリクスの重なりを考える。

最初に 1 周期点のまわりのセパトリクスの幅を求める必要がある。Chirikov [27] に倣い、1 周期点のまわりで写像を連続化し、フーリエ展開することによって、1 周期点 $(s, u) = (0, u_{1,m_1})$ のまわりで振り子のハミルトニアン

$$h_{1,m_1} = \frac{\gamma_{1,m_1} \eta_{1,m_1}^2}{2} - W \cos s \quad (4.19)$$

を得る。ここで、 $\eta_{1,m_1} \equiv -(u - u_{1,m_1})$, $\gamma_{1,m_1} \equiv \omega/u_{1,m_1} = \text{const.}$ である。計算の詳細について、付録 A.4 に載せた。このハミルトニアンより、セパトリクスの半値幅 d_{1,m_1} は

$$d_{1,m_1} = 2 \sqrt{\frac{W}{\gamma_{1,m_1}}} = 2 \sqrt{\frac{u_{1,m_1} W}{\omega}} \quad (4.20)$$

となる (付録 A.4 参照)。

重なるの基準によって隣り合う 2 つの周期点のセパトリクスの半値幅の和が周期点間の距離を上回った時点でそれらのセパトリクスが重複したと判定され、それより下がストカスティック層になると見なされる。すなわち、1 周期点 $(0, u_{1,m_1})$ とそのすぐ下にあるもう一つの 1 周期点 $(0, u_{1,m_1+1})$ のセパトリクスが重なる条件は、

$$|u_{1,m_1} - u_{1,m_1+1}| \leq d_{1,m_1} + d_{1,m_1+1} \quad (4.21)$$

であり、もしこの不等式が満たされれば、 $u < u_{1,m_1}$ を満たす領域がストカスティック層と判定される。

具体例として $(\epsilon, E, \omega) = (0.05, 4, 4)$ の場合に実際に共鳴の重なるの基準を適用してみる。このとき whisker 写像の相空間のようす ($u > 0$) は図 4.3 のようになっており、 $u \approx 0.3$ 付近から下がストカスティック層になっている。

図 4.3 と図 4.4 から、 $u \approx 1.4$ 付近の 1 周期点が $m_1 = 2$ の場合であることがわかる。そこで試しに $u_{1,2}$ と $u_{1,3}$ に対して重なるの基準を適用してみる。2 つの 1 周期点の間の距離は、

$$u_{1,2} - u_{1,3} \approx 1.10 \quad (4.22)$$

であるのに対し、セパトリクスの半値幅の和は、

$$d_{1,2} + d_{1,3} \approx 0.39 \quad (4.23)$$

である。したがって式 (4.21) が満たされないのでこれらのセパトリクスは重複していないと判定される。確かにこの状況は数値計算 (図 4.3) で $u \approx 1.4$ 付近に位置する 1 周期

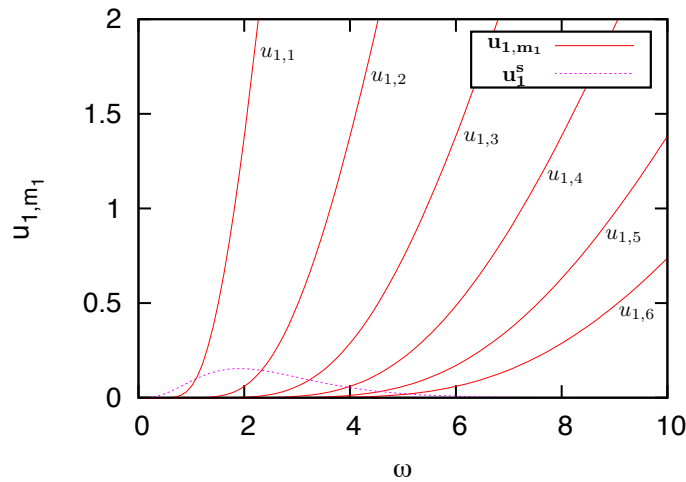


図 4.4 whisker 写像 (4.16) の 1 周期点の位置を ω に対して示したもの。左上から順に、式 (4.17) において $m_1 = 1, 2, 3, 4, 5, 6$ が対応している。また点線 (紫) で示した 1 周期点の安定性条件の境界 $u = u_1^s$ [式 (4.18)] より上で 1 周期点は安定である。

点とその一つ下の $u \approx 0.3$ 付近に位置する 1 周期点のセパトリクスが分離しているという状況と一致する。

次に $u_{1,3}$ と $u_{1,4}$ に対して重なるの基準を適用すると、

$$u_{1,3} - u_{1,4} \approx 0.23 \quad (4.24)$$

であるのに対し、セパトリクスの半値幅の和は、

$$d_{1,3} + d_{1,4} \approx 0.18 \quad (4.25)$$

であり、これも式 (4.21) を満たさないで、まだ重複していないと判定される。

そこで次に $u_{1,4}$ と $u_{1,5}$ に対して重なるの基準を適用しようとする、 $u_{1,5} \approx 0.012$, $\omega W/4 \approx 0.053$ であり、これは安定性条件 [式 (4.18)] を満たさない。したがって $(s, u) = (0, u_{1,5})$ は不安定な 1 周期点であり、セパトリクスを持たないため、重なるの基準を適用することができない。

以上の結果から、 $(\epsilon, E, \omega) = (0.05, 4, 4)$ のとき、いずれの u に対しても 1 周期点のセパトリクスが重複しないことが明らかになった。すなわち共鳴の重なるの基準を用いてストカスティック層の幅を見積もるには、少なくとも 2 周期点以上のセパトリクスの重複を考慮する必要がある。

4.3.2 1周期点と2周期点を考慮した重なり基準 (OC(2))

この節では1周期点と2周期点のセパトリクス重複からストカスティック層の境界を理論的に求めることを試みる. 安定な2周期点がある位置の s 座標は $s = 0$ と $s = \pm\pi$ であるが, $s = 0$ にある安定な1周期点がつまセパトリクスとの重複を考えるため, 2周期点も $s = 0$ の位置にある方について重なり基準を適用する. $s = 0$ にある2周期点の u 座標は,

$$u_{2,m_2} = 32 \exp[-m_2\pi/\omega] \quad (4.26)$$

である. 各 m_1, m_2 に関して, u_{1,m_1} と u_{2,m_2} の位置を ω に対して示したのが, 図 4.5 である. このように, 1周期点と2周期点が交互に位置している. この2周期点の $s = 0$ での安定性条件は

$$u_{2,m_2} \geq u_2^s; \quad u_2^s \equiv \frac{\omega W}{2} \quad (4.27)$$

により与えられる (図 4.5).

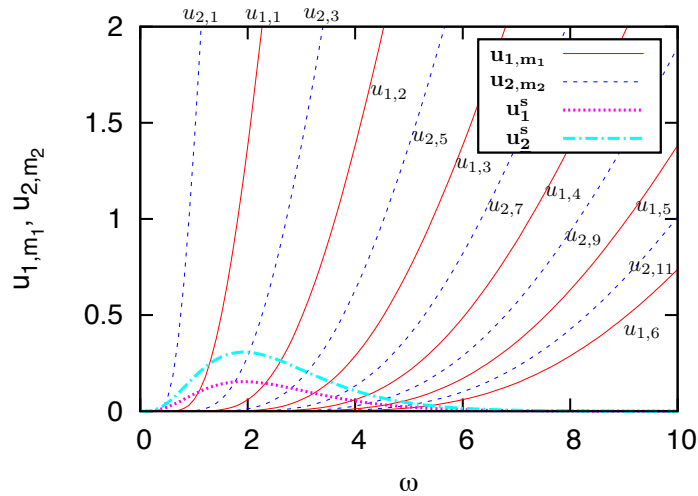


図 4.5 whisker 写像 (4.16) の 1 周期点 (実線, 赤) と 2 周期点 (破線, 青) の位置を ω に対して示したもの. このように 1 周期点と 2 周期点が交互に並んでいる. 点線 (紫) で示されたのは 1 周期点の安定性条件 [式 (4.18)], ダッシュ-ドット線 (水色) で示されたのは 2 周期点の安定性条件 [式 (4.27)] である.

2 周期点のまわりで連続化した振り子のハミルトニアンは

$$h_{2,m_2} = \frac{\gamma_{2,m_2} \eta_{2,m_2}^2}{2} - \frac{W^2 \gamma_{2,m_2}}{16} \cos 2s \quad (4.28)$$

となる (付録 A.4 参照). ここで, $\eta_{2,m_2} \equiv -(u - u_{2,m_2})$, $\gamma_{2,m_2} \equiv \omega/u_{2,m_2} = \text{const.}$. これより

セパトリクスの半値幅は,

$$d_{2,m_2} = 2 \sqrt{\frac{W^2 \gamma_{2,m_2} / 16}{\gamma_{2,m_2}}} = \frac{W}{2} \quad (4.29)$$

と求められる.

隣り合う 1 周期点と 2 周期点に関して, セパトリクスの重複の条件は, ある (m_1, m_2) の組に対し (m_1, m_2) は整数),

$$|u_{1,m_1} - u_{2,m_2}| \leq d_{1,m_1} + d_{2,m_2} \quad (4.30)$$

で与えられる. ここで, 重複するのは隣り合う 1 周期点と 2 周期点なので,

$$m_2 = \begin{cases} 2 & m_1 + 1 \text{ for } u_{1,m_1} > u_{2,m_2} \\ 2 & m_1 - 1 \text{ for } u_{1,m_1} < u_{2,m_2} \end{cases} \quad (4.31)$$

の関係がある.

この 1,2 周期点の重なるの基準を 4.3.1 節と同じく $(\epsilon, E, \omega) = (0.05, 4, 4)$ の場合に具体的に適用する. この際 u の大きいところから順に小さい方へと重複条件 [式 (4.30)] が成り立つかどうかを確かめていくことにする. まず, $(m_1, m_2) = (3, 5)$ に対し,

$$u_{1,3} - u_{2,7} \simeq 0.16, \quad (4.32)$$

$$d_{1,3} + d_{2,7} \simeq 0.15 \quad (4.33)$$

なので式 (4.30) は満たされない. 次に $(m_1, m_2) = (3, 7)$ に対して,

$$|u_{1,4} - u_{2,7}| \simeq 0.071, \quad (4.34)$$

$$d_{1,4} + d_{2,7} \simeq 0.083 \quad (4.35)$$

である. 式 (4.34), (4.35) は式 (4.30) を満たすので, セパトリクスが重複したと判定される.

またこの時, $u_{1,4}$ と $u_{2,7}$ は, 1 周期点と 2 周期点それぞれの安定性条件 [式 (4.18), (4.27)] を満たしており, 1 周期点 $(s, u) = (0, u_{1,4})$ と 2 周期点 $(s, u) = (0, u_{2,7})$ はともにセパトリクスを持っていることが確かめられる.

重複した 1 周期点 $(0, u_{1,4})$ と 2 周期点 $(0, u_{2,7})$ に関して, $u_{2,7} > u_{1,4}$ なので, 上にある 2 周期点 $(0, u_{2,7})$ のセパトリクスがストカスティック層の境界になっている. その境界をなす曲線はハミルトニアン [式 (4.28)] より,

$$u = u_{2,7} + |\eta_{2,7}^{sep}| = u_{2,7} + \frac{W}{4} \sqrt{2(1 + \cos 2s)} \quad (4.36)$$

と表される．このときストカスティック層の半値幅に相当する理論値 $u_b^{(2)}$ には，このセパ
ラトリクスの高さの平均値を採用することとする．すなわち，

$$u_b^{(2)} = u_{2,7} + \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} |\eta_{2,7}^{sep}| ds \quad (4.37)$$

$$= u_{2,7} + \frac{W}{\pi} \quad (4.38)$$

とする．

4.3.3 3周期点まで考慮した重なるの基準 (OC(3))

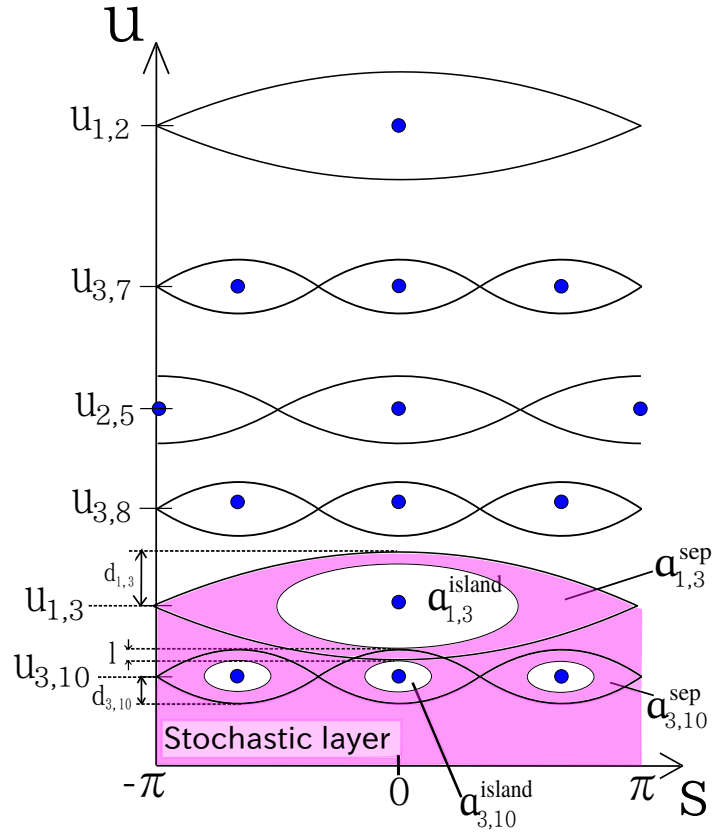


図 4.6 whisker 写像 (4.16) の安定な周期点とそのまわりにあるセパトリクスの模式図. 上から 1 周期点, 3 周期点, 2 周期点, 3 周期点, 1 周期点, 3 周期点, \dots という並び順になっている. ストカスティック層の内部にある安定な周期点の周りに共鳴島 (resonance islands) と呼ばれる構造があり, 反応可能領域はこの領域の面積をストカスティック層の面積から除いたものを用いる.

続いて 1, 2, 3 周期点周りの共鳴領域を考慮した重なるの基準によるストカスティック

層の半値幅の見積もりを行う． $s = 0$ にある 3 周期点の u 座標 u_{3,m_3} は、

$$u_{3,m_3}^2 \left| u_{3,m_3} + W \left(\sin \omega \ln \frac{32}{u_{3,m_3}} \right) \right| = 32^3 e^{-2m_3\pi/\omega} ; \quad m_3 \text{ integer} \quad (4.39)$$

の解であり、1,2,3 周期点のうち、隣り合う周期点のセパトリクスが重なる条件は、

$$\min \left\{ \frac{|u_{1,m_1} - u_{3,m_3}|}{d_{1,m_1} + d_{3,m_3}}, \frac{|u_{2,m_2} - u_{3,m_3}|}{d_{2,m_2} + d_{3,m_3}} \right\} \leq 1, \quad (4.40)$$

である．

この 3 周期点の $s = 0$ における安定性条件は、

$$u_{3,m_3} \geq u_3^s, \text{ s.t. } F(u_3^s) = 0, \quad (4.41)$$

ここで

$$F(u_3^s) \equiv Y \left[\left\{ \frac{-Y(2-Y)\cos x - Y + 1}{1 + W \sin x/u_3^s} + 2 - Y \right\} \cos \left(x + \omega \ln \frac{32}{|u_3^s + W \sin x|} \right) \right. \\ \left. + \frac{(1-Y)\cos x + 1}{1 + W \sin x/u_3^s} + (2-Y)\cos x + 2 \right] - 4,$$

また

$$Y \equiv \frac{\omega W}{u_3^s}, \quad x \equiv \omega \ln \frac{32}{u_3^s}$$

である．

3 周期点のまわりの振り子ハミルトニアンは、

$$h_{3,m_3} = \frac{\gamma_{3,m_3}\eta_3^2}{2} - \frac{1}{4}W^3\gamma_{3,m_3}^2\frac{81}{(2\pi)^4}|S_3|\cos 3s, \quad (4.42)$$

ここで $\eta_{3,m_3} \equiv -(u - u_{3,m_3})$, $\gamma_{3,m_3} \equiv \omega/u_{3,m_3}$, $S_3 \simeq -1.065$ (付録 A.4 参照)．セパトリクスの幅は

$$d_{3,m_3} = \frac{9W}{4\pi^2} \sqrt{\frac{|S_3|\omega W}{u_{3,m_3}}} \quad (4.43)$$

と求められる．

3 周期点までの共鳴の重なるの基準を再び $(\epsilon, E, \omega) = (0.05, 4, 4)$ の場合に適用してみる．図 4.3 からストカスティック層の境界がおおよそ $u \sim 0.4$ と読み取れるので、これを図 4.7 と見比べてみて、まず 3 周期点 $(s, u) = (0, u_{3,8})$ と 1 周期点 $(0, u_{1,3})$ のセパトリクスに関して重複を調べてみる：

$$u_{3,8} - u_{1,3} \simeq 0.2124, \quad (4.44)$$

$$d_{3,8} + d_{1,3} \simeq 0.1317 \quad (4.45)$$

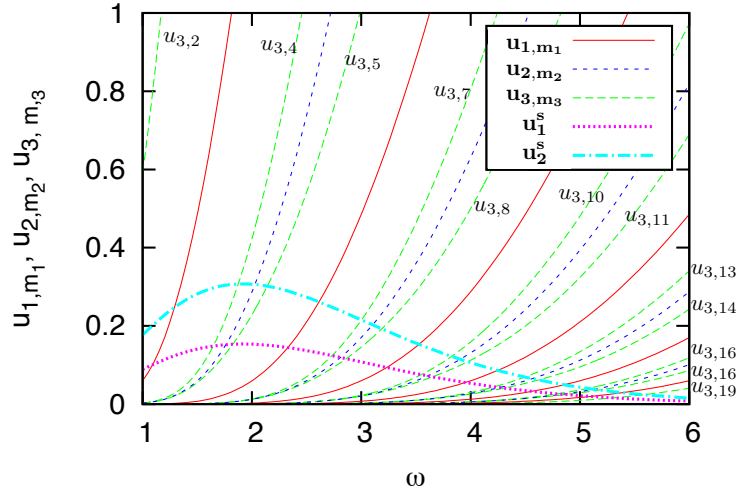


図 4.7 whisker 写像 (4.16) の 1 周期点 (実線, 赤), 2 周期点 (破線, 青), 3 周期点 (短破線緑) の位置を ω に対して示した. 上から順に 2 周期点, 3 周期点, 1 周期点, 3 周期点, 2 周期点, 3 周期点, ... の順に並んでおり, 1 周期点と 2 周期点の間には必ず 3 周期点が含まれている. 同時に 1 周期点の安定性条件 (点線, 紫), 2 周期点の安定性条件 (dot-dashed line, 水色) も示した.

であり, 重複の条件式 (4.40) が満たされない.

そこで次に 1 周期点 $(s, u) = (0, u_{1,3})$ と 3 周期点 $(0, u_{3,10})$ との重複を調べてみる:

$$u_{1,3} - u_{3,10} \simeq 0.1286, \quad (4.46)$$

$$d_{1,3} + d_{3,10} \simeq 0.1380 \quad (4.47)$$

であるので, 重複条件式 (4.40) が満たされる. よって, $u_{1,3}$ と $u_{3,10}$ のセパトリクスが重複したと判定される. また $u_{1,3}$ と $u_{3,10}$ はそれぞれの安定性条件式 (4.18) と式 (4.41) を満たしていることも確認できる.

このとき $u_{1,3}$ の上側のセパトリクスがストカスティック層の境界を成しており (図 4.6), その曲線は

$$u = u_{1,3} + \eta_{1,3}^{sep}, \quad (4.48)$$

ここで,

$$\eta_{1,3}^{sep} = \sqrt{\frac{W}{\gamma_{1,3}}(1 + \cos s)} \quad (4.49)$$

で与えられる. ストカスティック層の半値幅の理論値 $u_b^{(3)}$ にはこのセパトリクス上の u

Method	Periodic points used for the overlap criterion	Periodic points whose separatrices overlap	Theoretical value of the half width of the stochastic layer
OC(1)	u_{1,m_1}, u_{1,m_1+1}	None	-
OC(2)	u_{1,m_1}, u_{2,m_2}	u_{1,m_1}, u_{2,m_2}	$u_b^{(2)} = u_{1,m_1} + \frac{4}{\pi} \sqrt{\frac{u_{1,m_1} W}{\omega}}$ for $u_{1,m_1} > u_{2,m_2}$
			$u_b^{(2)} = u_{2,m_2} + \frac{W}{\pi}$ for $u_{1,m_1} < u_{2,m_2}$
OC(3)	$u_{1,m_1}, u_{2,m_2}, u_{3,m_3}$	u_{1,m_1}, u_{3,m_3}	$u_b^{(3)} = u_{1,m_1} + \frac{4}{\pi} \sqrt{\frac{u_{1,m_1} W}{\omega}}$ for $u_{1,m_1} > u_{3,m_3}$
			$u_b^{(3)} = u_{3,m_3} + \frac{9W}{2\pi^3} \sqrt{\frac{S_3 \omega W}{u_{3,m_3}}}$ for $u_{1,m_1} < u_{3,m_3}$
		u_{2,m_2}, u_{3,m_3}	$u_b^{(3)} = u_{2,m_2} + \frac{W}{\pi}$ for $u_{2,m_2} > u_{3,m_3}$
			$u_b^{(3)} = u_{3,m_3} + \frac{9W}{2\pi^3} \sqrt{\frac{S_3 \omega W}{u_{3,m_3}}}$ for $u_{2,m_2} < u_{3,m_3}$
Standard map	-	-	$u_b^{sm} = 2\sqrt{2}\pi\epsilon\omega^3 \sqrt{E} \operatorname{cosech} \frac{\pi\omega}{2}$

表 4.1 4.3.1, 4.3.2, 4.3.3, 4.3.4 節で述べられた whisker 写像のストカスティック層の境界 u_b の理論計算をまとめた. 上から 1 周期点のみの共鳴の重なるの基準によるもの [OC(1)], 2 周期点までの共鳴の重なるの基準によるもの [OC(2)], 3 周期点までの共鳴の重なるの基準による計算 [OC(3)], 標準写像を利用した場合.

の値の平均値を用いることとする. すなわち,

$$u_b^{(3)} = u_{1,3} + \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} \eta_{1,3}^{sep} ds \quad (4.50)$$

$$= u_{1,3} + \frac{4}{\pi} \sqrt{\frac{u_{1,3} W}{\omega}} \quad (4.51)$$

を採用する.

4.3.4 標準写像を用いたストカスティック層の幅の計算

ここでは前節 4.3.3 で得られた結果と比較するために, Chirikov [27] により導入された標準写像を使った方法を論じる. whisker 写像 (4.16) を安定な 1 周期点 $(s, u) = (0, u_{1,m_1})$ の周りで線形化すると, 標準写像

$$\begin{aligned} \bar{J} &= J + K \sin \phi \pmod{2\pi} \\ \bar{\phi} &= \phi + \bar{J} \pmod{2\pi}. \end{aligned} \quad (4.52)$$

が得られる [27]. ここで,

$$J \equiv -\omega \frac{u - u_{1,m_1}}{u_{1,m_1}}, \quad \phi \equiv s, \quad K \equiv -\frac{\omega W}{u_{1,m_1}}. \quad (4.53)$$

標準写像では両変数 J, ϕ がともに周期性を持つ.

この系のストカスティック性は $|K|$ の値の大きさによって変化する. $|K|$ が小さいときは 1 周期点の周りの運動と 2 周期点のまわりの運動は KAM 曲線によって分割されてお

り、セパトリクス近傍以外での運動はストカスティックではない。すなわち運動は局所的なストカスティック性を示す [27].

$|K|$ を大きくしていくと、 $|K| \approx 1$ で barrier transition が起こり、KAM 曲線は壊れ、これより大きな $|K|$ では、運動は大域的なストカスティック性を示すことが数値計算により確かめられている [27].

この標準写像が $|K| \geq 1$ に対して大域的にストカスティックとなるという実験事実から、whisker 写像のストカスティック層を u 座標が

$$|u| < u_b^{sm}; \quad u_b^{sm} \equiv \omega W = 2\pi\epsilon\omega^3 \sqrt{2E} \operatorname{sech} \frac{\pi\omega}{2} \quad (4.54)$$

を満たす領域と見積もられる [27].

以上の 4.3 A, B, C, D 節で述べてきた理論計算を表 4.1 にまとめた。

4.3.5 理論的評価と数値的評価の比較

以上で別々の 3 つの方法によって得られた whisker 写像のストカスティック層の幅の理論値を、 $(\epsilon, E, \omega) = (0.05, 4, 4)$ の場合に数値的に計算された whisker 写像のストカスティック層とを比較して示したのが図 4.8 である。この図でドットで示されたのがストカスティック層の中に初期点を一点とり、whisker 写像 (4.16) によって数値的に 500,000 ステップさせたものである。実際にはストカスティック層は $u < 0$ の範囲にも対称に広がっているが、ここでは $u > 0$ のみを示した。

緑線、青線はそれぞれ、2 周期点まで、3 周期点までの共鳴の重なるの基準により求められたストカスティック層の境界の理論値 ($u_b^{(2)}, u_b^{(3)}$)、水色は標準写像を利用して求められたストカスティック層の境界の理論値 (u_b^{sm}) である。この図より、3 周期点までの重なるの基準による理論値がストカスティック層の境界を正しく見積もっているのに対し、2 周期点までのそれは実際よりストカスティック層の幅を小さく見積もっている。

また、 $\epsilon (= 0.05)$, $E (= 4)$ を固定したまま、 ω の値いろいろと変化させ、1 周期点のみ、2 周期点まで、3 周期点までの共鳴の重なるの基準 [OC(1), OC(2), OC(3)] を適用し、ストカスティック層の幅の解析的計算を試みた。その結果、理論的に求めたストカスティック層の境界と数値的に計算したストカスティック層との比較を特徴的な場合について示したのが図 4.9 である。 $\epsilon = 0.05$, $E = 4$ は全て同じ値で、 ω の値は各図の上に示した通りであり、図の表示形式は $\omega = 4$ (図 4.8) の場合と同じである。

まずはじめにわかったことは、計算を行いたいずれのパラメータ領域においても、4.3.1 節で $\omega = 4$ の場合について述べたのと同様に、1 周期点のみのセパトリクスでは重複が起こらないため、1 周期点のみの重なるの基準ではストカスティック層の幅を見積もることができないということである。

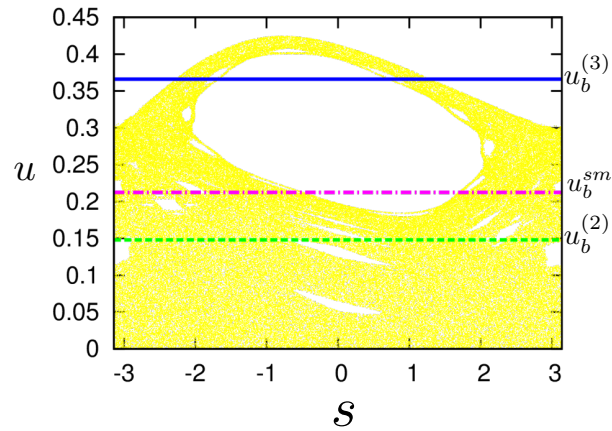


図 4.8 $\omega = 4, E = 4$ のとき, whisker 写像 (4.16) のストカスティック層 (黄色, ドット) 3つの方法で計算されたストカスティック層の境界の理論値 u_b を比較して示した. 破線 (緑), 実線 (青) はそれぞれ 2 周期点まで, 3 周期点までの共鳴の重なるの基準 [OC(2), OC(3)] によって求められたストカスティック層の境界 u_b^2, u_b^3 , ダッシュドット線 (紫) は標準写像 (4.52) を使って求められた理論値 u_b^{sm} .

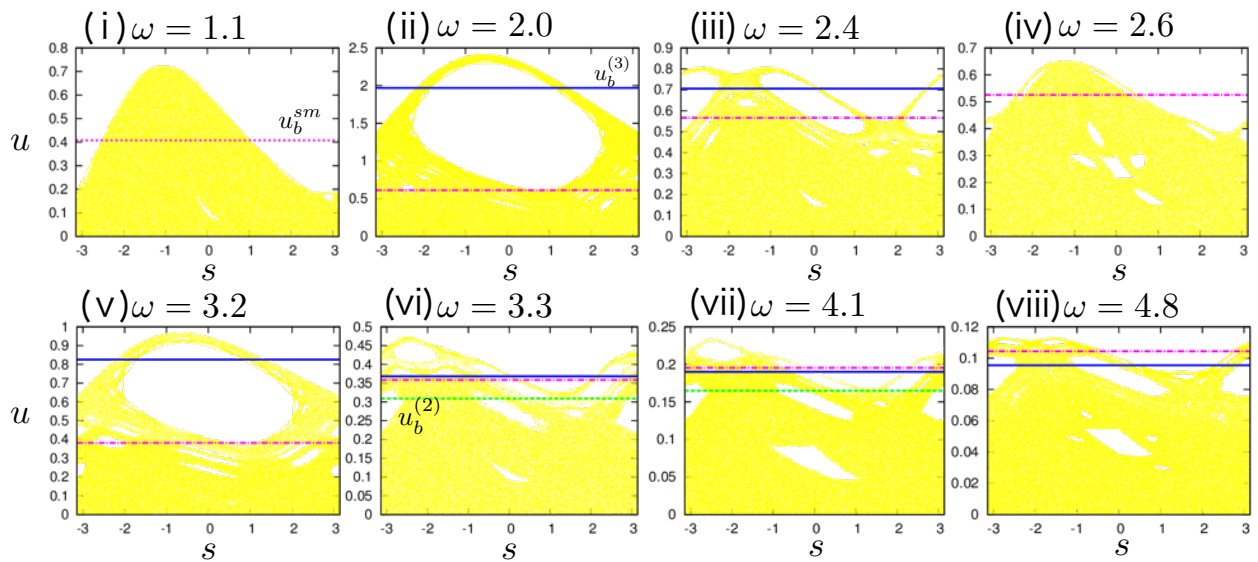


図 4.9 whisker 写像のストカスティック層 ($u > 0$) の数値計算結果とともに理論的に見積もったストカスティック層の境界 u_b を比較して示した. $\epsilon = 0.05, E = 4$ は全て同じであり, ω は各図の上に示した通りである. 実線 (青) は 3 周期点までの共鳴の重なるの基準 [OC(3)] によって計算されたストカスティック層の境界の理論値, 破線 (緑) は 2 周期点までの重なるの基準 [OC(2)] によるもの, ダッシュドット線は whisker 写像を線形化して得られる標準写像を用いたのストカスティック層の幅の理論値.

次に、2 または 3 周期点までを考慮に入れた重なるの基準は、 ω の値により、ストカステック層の境界を見積もることのできる場合とできない場合がそれぞれあることが明らかになった。図 4.9 に示した 8 つの場合を大きく分類すると次の 3 つに分けられる：2 または 3 周期点までの重なるの基準のいずれによってもストカステック層の境界を見積もることができる場合、2 周期点までの重なるの基準では見積もることができないが、3 周期点まで含めると見積もることのできる場合、3 周期点まで含めても見積もることのできない場合である。

$\omega = 3.3$ と $\omega = 4.1$ (図 4.9(vi) と (vii)) は 2 周期点までの重なるの基準 [OC(2)], 3 周期点までの重なるの基準 [OC(3)] のどちらを用いてもセパトリクスの重複からストカステック層の幅を見積もることができる場合である。このとき、3 周期点まで考慮した場合の方が、より実際のストカステック層の幅に近い値を与えており、2 周期点までのものでは、ストカステック層の幅を小さく見積もりすぎる傾向にある。

図 4.9 のうち (ii)(iii)(v)(viii) の場合、2 周期点までの重なるの基準ではストカステック層の幅を計算することができないが、3 周期点まで考慮に入れることにより、ストカステック層の幅を見積もることができる場合である。この時、4.3.1 節で $\omega = 4$ について述べた、1 周期点のみの重なるの基準の場合と同様に、隣り合う 1 周期点と 2 周期点のセパトリクスが重複する前に、どちらかの周期点が不安定になるため、重なるの基準が使えないという状況が生じる。しかし、1 周期点と 2 周期点との間に位置する 3 周期点のセパトリクスまで考慮に入れることにより、セパトリクスの重複が起こり、重なるの基準が使えるようになる。

$\omega = 1.1$ と $\omega = 2.6$ (図 4.9(i) と (iv)) は 3 周期点まで考慮に入れてもセパトリクスの重複が起こらない場合である。このとき、より高次の周期点のセパトリクスがストカステック層の境界に関係していると考えられる。実際、 $\omega = 2.6$ のとき (図 4.9(iv))、ストカステック層の境界をなしているのは 4 周期点のセパトリクスであり、また $\omega = 1.1$ のとき (図 4.9(i)) も、注意して見ると境界に 5 周期点がある。したがってもし重なるの基準により高次の周期点のの効果を取り入れたならば、ストカステック層の幅を理論的に見積もることができるかもしれず、これは今後の課題である。

図 4.10 は $\epsilon = 0.05$, $E = 4$ を固定し、 ω を変化させた場合の、whisker 写像のストカステック層の境界 u_b の理論値と、whisker 写像の数値計算によるプロットから目分量で読み取った値 (赤点) とを比較したものである。数値計算による結果は ω に関して 0.1 刻みで示した。理論値は、2 周期点まで (緑) と 3 周期点まで (青) の重なるの基準、標準写像の $|K| \approx 1$ の値から得られるストカステック層の境界 [式 (4.54), 紫, 点線] である。重なるの基準による理論値は ω に関して 0.01 刻みで示した。

ω の値によって 2 周期点までと 3 周期点までの共鳴の重なるの基準によりストカステック層の幅を見積もることのできる場合とできない場合がそれぞれあり、できない場

合はグラフの値が抜けている。

この結果から、3 周期点までの重なるの基準により、2 周期点までのものでは捉えられなかったストカスティック層の領域が捉えられることがわかった。また 3 周期点までの重なるの基準を用いても、 $\omega \leq 2$, $2.5 \leq \omega \leq 3$, $3.5 \leq \omega \leq 4$ などストカスティック層の境界を見積もることのできない場合があることがわかった。しかしながら、値のあるところでは、3 周期点までの重なるの基準によって求められたストカスティック層の境界は、概ね数値計算による結果と一致している。

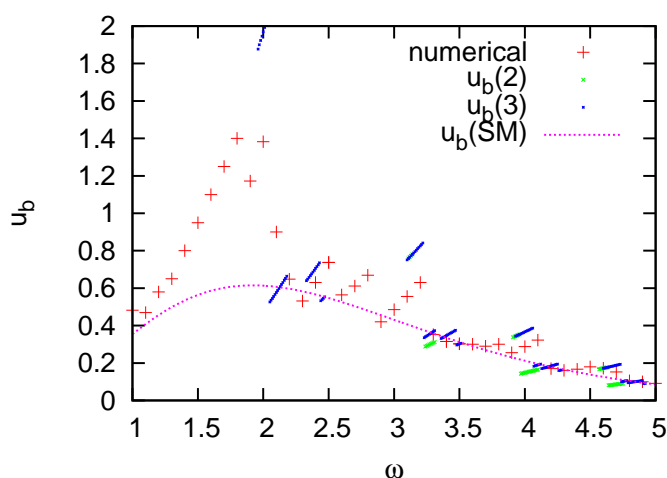


図 4.10 Whisker 写像 (4.16) のストカスティック層の半値幅 u_b の理論値と数値計算の値を比較した。赤点は whisker 写像のストカスティック層を数値計算で描かせた上で目分量によって計ったストカスティック層の半値幅、青はそれぞれ 2 周期点まで、3 周期点までの共鳴の重なるの基準 [OC(2), OC(3)] により求められたストカスティック層の半値幅の理論値 (u_b^2 , u_b^3)。また紫の点線は whisker 写像を線形化した標準写像 (4.52) を利用して求めた理論値 (u_b^{sm})。

4.3.6 ストカスティック層に含まれる共鳴島の面積

前節まで、whisker 写像のストカスティック層と規則的な運動領域との境界を理論的に見積もる方法を見てきた。実際のところ、図 3.5(b) に示されたように、ストカスティック層の島構造の中にも準周期的な運動の族が埋まっている。共鳴島と呼ばれる領域である。

我々が Davis-Gray の速度定数の式を用いる際、式 (1.1) 中の反応可能領域の面積 \tilde{A}_0 として、ストカスティック層の面積から、共鳴島の面積を除いたものを用いなければならない。共鳴島の中に閉じ込められた準周期軌道は、永久に井戸の中で運動を続け、反応できないからである。

我々は whisker 写像の共鳴点のセパトリクス从重なりから、安定な周期点のまわりの

準周期運動の族，すなわち共鳴島の面積を求める．

Section 4.3A, B, C で共鳴領域の重複の基準を適用する際には，隣り合う共鳴点の間の距離と，それらが有するセパトリクス半値幅の和の大きさを比較した．今， j 周期点と j' 周期点 ($j, j' = 1, 2, 3$ ，ただし $j \neq j'$) のセパトリクスが重複したとする．この時，その重複部分の u 方向の厚み l は，

$$l = d_{j,m_j} + d_{j',m_{j'}} - |u_{j,m_j} - u_{j',m_{j'}}| \quad (4.55)$$

である ($\epsilon = 0.05$, $\omega = 4$, $E = 4$ の場合について，図 4.6 を参照)．このセパトリクスの重複 l を用いて島の面積が以下のようにして見積もられる．

1, 2, 3 周期点のセパトリクスの内側の面積は，それぞれの周期点周りで構成される振り子ハミルトニアン [式 (4.19), (4.28), (4.42)] より計算でき，

$$a_{1,m_1}^{sep} = 16 \sqrt{\frac{u_{1,m_1} W}{\omega}}, \quad (4.56a)$$

$$a_{2,m_2}^{sep} = 2W, \quad (4.56b)$$

$$a_{3,m_3}^{sep} = \frac{2W}{3\pi^2} \sqrt{\frac{|S_3| \omega W}{u_{3,m_3}}} \quad (4.56c)$$

である．

セパトリクスが重複している j, j' 周期点のセパトリクス内部の面積をそれぞれ $a_{j,m_j}^{sep}, a_{j',m_{j'}}^{sep}$ と書いた時， j, j' 周期点まわりの共鳴島の面積 $a_{j,m_j}^{island}, a_{j',m_{j'}}^{island}$ を

$$a_{j,m_j}^{island} \simeq \left(\frac{d_{j,m_j} - l}{d_{j,m_j}} \right)^2 a_{j,m_j}^{sep} \quad (4.57)$$

$$a_{j',m_{j'}}^{island} \simeq \left(\frac{d_{j',m_{j'}} - l}{d_{j',m_{j'}}} \right)^2 a_{j',m_{j'}}^{sep}, \quad (4.58)$$

によって近似的に計算する．するとトータルの島の面積は，

$$a_{tot}^{island} = j a_{j,m_j}^{island} + j' a_{j',m_{j'}}^{island}. \quad (4.59)$$

で与えられる．ただし， $j(j')$ 周期点周りの島の個数は $j(j')$ 個なので， $a_{j,m_j}(a_{j',m_{j'}})$ の前に島の個数を乗じた．

したがってストカスティック層全体に対する共鳴島の面積の割合 r_i は

$$r_i = \frac{a_{tot}^{island}}{a_0} = \frac{j a_{j,m_j}^{island} + j' a_{j',m_{j'}}^{island}}{2\pi u_b} \quad (4.60)$$

となる．ここで a_0 は whisker 写像のストカスティック層の $u > 0$ の面積で，ストカスティック層の境界が u_b を用いて，

$$a_0 = \int_0^{2\pi} ds \int_0^{u_b} du = 2\pi u_b \quad (4.61)$$

である。

4.3.7 反応物井戸内の反応可能領域の面積

この subsection では反応井戸の中の反応可能領域の面積 \tilde{A}_0 を見積もる。whisker 写像のストカスティック層の境界の u の値を u_b とすると、ストカスティック層は $|u| \leq u_b$ を満たす領域である。このことから、Eqs. (4.10a) and (4.13) から元の反応系のストカスティック層はエネルギー H_1 に関する不等式

$$\begin{aligned} H_1^- &\leq H_1 \leq H_1^+, \\ H_1^\pm &\equiv \frac{1}{4}u_b(u_b \pm 2) \end{aligned} \quad (4.62)$$

の形で与えられる。

ここで以下の点に関して注意が必要である。whisker 写像のストカスティック層の幅を ω に対して示した図 4.10 において ω のいくつかの値に対して $u_b > 1$ となっているところがあるが、この u_b の理論値をそのまま用いて H_1^- を求めると、 $H_1^- < -1/4$ となる。しかし、 H_1 の最小値が $(q_1, p_1) = (\pm 1, 0)$ のとき $-1/4$ であり、 H_1^- はそれより小さい値を取り得ないので、以降このような場合の H_1^- の理論値には $H_1^- = -1/4$ を用いる。図 4.11 に系 (4.1) の $\theta_2 = 0, \theta_2 > 0$ で取られたポアンカレ断面上の数値的に計算されたストカスティック層と、式 (4.62) によって定められるストカスティック層の境界の理論値とを比較して示した。

反応系のストカスティック層の場所を表す式 (4.62) を用いて、ストカスティック層の面積を解析的に求めることができる。セパトリクス上の H_1 の値は $H_1 = 0$ であるから、ストカスティック層のうち、セパトリクスより内側の領域の面積 A_0^{sl} (図 3.15(b) 参照) は、 (q_1, p_1) 面を H_1 に関して $H_1^- \leq H_1 \leq 0$ の範囲を積分することによって得られる：

$$\begin{aligned} A_0^{sl} &= \iint_{H_1=H_1^-}^{H_1=0} dq_1 dp_1 \\ &= \frac{4}{3} - \frac{\sqrt{2}}{\beta_0} \left(4H_1^- \mathcal{K}(\kappa_0) + 2\beta_0^2 \mathcal{E}(\kappa_0) \right. \\ &\quad \left. - \frac{\beta_0^4}{3} \{ (\kappa_0^2 - 1) \mathcal{K}(\kappa_0) + 2(2 - \kappa_0^2) \mathcal{E}(\kappa_0) \} \right). \end{aligned} \quad (4.63)$$

ここで、

$$\begin{aligned} \beta_0 &\equiv \left(1 + \sqrt{1 + 4H_1^-} \right)^{\frac{1}{2}}, \\ \kappa_0 &\equiv \left(\frac{2\sqrt{1 + 4H_1^-}}{1 + \sqrt{1 + 4H_1^-}} \right)^{\frac{1}{2}}, \end{aligned}$$

である。また、 \mathcal{K} , \mathcal{E} はそれぞれ第一種, 第二種完全楕円積分である。

Davis-Gray の反応速度定数の理論式, 式 (1.1) で反応可能領域の面積 \tilde{A}_0 は, A_0^{sl} から共鳴島の面積を除いた面積である。ストカスティック層全体に対する共鳴島の面積の割合 r_i [式 (4.60)] を用いて, 反応可能領域の面積 \tilde{A}_0 は,

$$\tilde{A}_0 = (1 - r_i)A_0^{sl} \quad (4.64)$$

で与えられる。

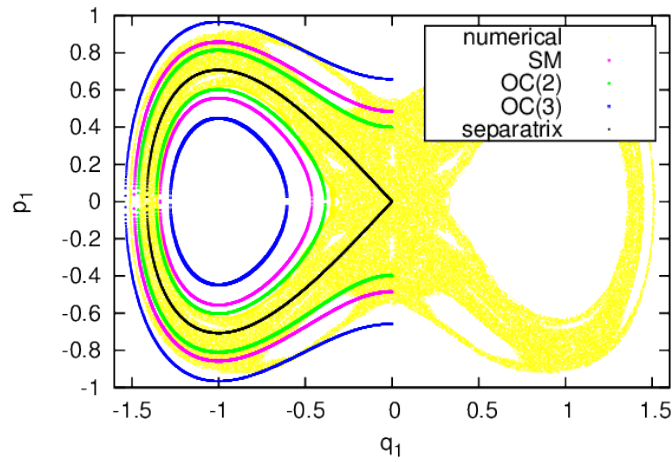


図 4.11 $(\epsilon, E, \omega) = (0.05, 4, 4)$ の場合, 系 (4.1) の $\theta_2 = 0, \theta_2 > 0$ で取られたポアンカレ断面上で見たストカスティック層と, ストカスティック層の境界の理論値 [式 (4.62)] を比較した。黄色の点が数値計算による結果, 緑, 青線はそれぞれ whisker 写像で 2 周期点まで, 3 周期点までの重なる基準 [OC(2), OC(3)] の適用により得られたストカスティック層の幅の理論線。

以上により解析的に導出された系 (4.1) に対する反応速度定数の理論式をまとめると,

$$k = \frac{A_L}{\tilde{A}_0 T_M}, \quad (1.1)$$

ここで

$$T_M = \frac{2\pi}{\omega} + O(\epsilon), \quad (3.70)$$

$$A_L = 2\epsilon\pi\omega\sqrt{2E} \operatorname{cosech}\left(\frac{\pi\omega}{2}\right) + O(\epsilon^2), \quad (4.5)$$

$$\tilde{A}_0 = (1 - r_i)A_0^{sl} \quad (4.64)$$

となる。

4.4 反応物井戸内寿命分布

4.4.1 寿命分布

この節では解析計算の結果の正当性を確認するため、数値計算との比較を行う。反応速度定数 k の理論値と数値計算の比較を行う物理量として、我々は状態 A の井戸の中での寿命分布 (lifetime distribution)

$$P_A(t) \equiv -\frac{1}{N_0} \frac{dN_A(t)}{dt} \quad (4.65)$$

を用いる [11]。ここで N_0 は初期点として状態 A の井戸の中に分布させるサンプル数、 $N_A(t)$ は N_0 のうち時刻 t に $A(q_1 < 0)$ にあるものの数である。すなわち $P_A(t)$ は N_0 のうち時刻 t に反応するものの割合である。

前節で求められたポアンカレ断面上におけるセパトリクスより内側の領域のうち反応可能領域の面積 \tilde{A}_0 について $\tilde{N}_0 \propto \tilde{A}_0$ が成り立つ。したがって寿命分布 $P_A(t)$ は式 (4.65) と (3.76) から、

$$P_A(t) = k \frac{\tilde{N}_0}{N_0} \exp[-k(t - \tau_0)] = k \frac{\tilde{A}_0}{A_0} \exp[-k(t - \tau_0)] \quad (4.66)$$

となる。ここで A_0 はポアンカレ断面上でセパトリクスより内側の面積であり、 $N_0 \propto A_0$ の関係が成り立つ。ハミルトニアン H_1 [式 (4.2a)] に対しては、

$$A_0 = \iint dq_1 dp_1 \delta(H - E) \Theta(-H_1) \Theta(-q_1) = \frac{4}{3}. \quad (4.67)$$

である。

ところで、3.4.2 節で議論したように、 $t < \tau_0$ までは反応が始まらないので、反応物井戸内における寿命分布の理論式は、

$$P_A(t) = \begin{cases} 0 & \text{for } 0 < t < \tau_0 \\ \frac{A_L}{T_M A_0} \exp[-k(t - \tau_0)] & \text{for } t > \tau_0 \end{cases} \quad (4.68)$$

のような形で書かれる。ここで、反応開始時刻 τ_0 はストカスティック層内の運動の平均周期 \bar{T} を用いて、

$$\tau_0 = \frac{\bar{T}}{2}. \quad (4.69)$$

のように書かれるのであった。寿命分布の理論式は $P_A(t) \propto e^{-kt}$ を満たし、片対数プロットすると傾きが $-k$ の直線となる。

ストカスティック層内の平均周期は以下のように計算される。二重井戸型振動子の周期は式 (4.12) により与えられている。ただし T_c はセパトリクスより外側 ($c > 1$) の運

動に関しては半周期である。セパラトリクス近傍 ($c \simeq 1$) ではセパラトリクスより内側 ($c < 1$) の周期と外側 ($c > 1$) の半周期はともに $T_c \simeq \ln(16/|c'|)$ となる。ここで $c' \equiv 1 - c$ である。そこでストカスティック層内の平均周期 \bar{T} は、

$$\bar{T} \equiv \frac{1}{u_b} \int_0^{u_b} T_c du = \frac{1}{c'_0} \int_0^{c'_0} T_c dc' = \ln \frac{16e}{c'_0} = \ln \frac{32e}{u_b}, \quad (4.70)$$

と計算できる。ここで u_b は whisker 写像 [式 (4.12)] における、ストカスティック層の半値幅、また $|c'| \simeq |u|/2$ より、 $c'_0 \equiv u_b/2$ とおいた。

4.4.2 数値計算との比較

ここでは反応速度定数 k を一つもつ単一指数減衰が支配的な時間帯である反応初期段階に焦点を絞り、数値計算結果から得られる反応速度定数と、理論計算のそれとを比較する。

数値計算では、初期点アンサンブルを状態 $A(q_1 < 0)$ のポテンシャル井戸の中に一様分布させる。我々は非摂動セパラトリクスより内側、 $H_1 < 0$ の領域に一様分布させた初期点を採用し、8 次ルンゲ=クッタ法により時間発展させた。今回の数値計算では、各パラメータにつき 100,000 の初期点アンサンブルを採用した。

各軌道が $q_1 = 0$ に達するまでの時間を計り、その後各時刻に反応した軌道の数全初期点数に対する割合を、寿命分布とする。各軌道が $q_1 = 0$ に達するまでの時間を計り、その後各時刻に反応した軌道の数全初期点数に対する割合を、寿命分布とする。

数値計算では、各軌道が反応するまで、すなわち $q_1 = 0$ に達するまでの時間を計る。その後、反応するまでにかかった時間に対して、初期点が反応するまでの時間を考えるため、軌道は $q_1 = 0$ を通過するまでの計算を行う。

図 4.16 に $(\epsilon, E, \omega) = (0.05, 4, 4)$ の場合の反応物井戸内寿命分布の数値計算結果と理論式を比較して示した。

(赤) 点が数値計算の結果で、3 本の理論線が引かれている。これらは 4 節で述べた異なる 3 つの方法によって反応可能領域が理論的に計算された結果に対応している

破線 (緑) が 2 周期点までの共鳴の重なるの基準 [OC(2)] により \tilde{A}_0 を計算されたもの、実線 (青) が 3 周期点までの共鳴の重なるの基準 [OC(3)] により計算されたもの、ダッシュト-ドット線 (紫) は、標準写像を用いてストカスティック層の幅を見積もりにより計算されたものである。

このグラフは片対数でプロットされており、その傾きが速度定数 k に相当する。3 本の理論線のうち、OC(3) による結果が、傾きが数値計算結果と最もよく一致している。

3 本の理論式のうち、3 周期点までの重なるの基準から計算されたものの傾きが数値計算と最もよく一致している。OC(2) により計算されたものは数値計算と比べて傾き (k) が大きく見積もられ過ぎている。これは 4.3 E 節で述べたように、ストカスティック層の幅

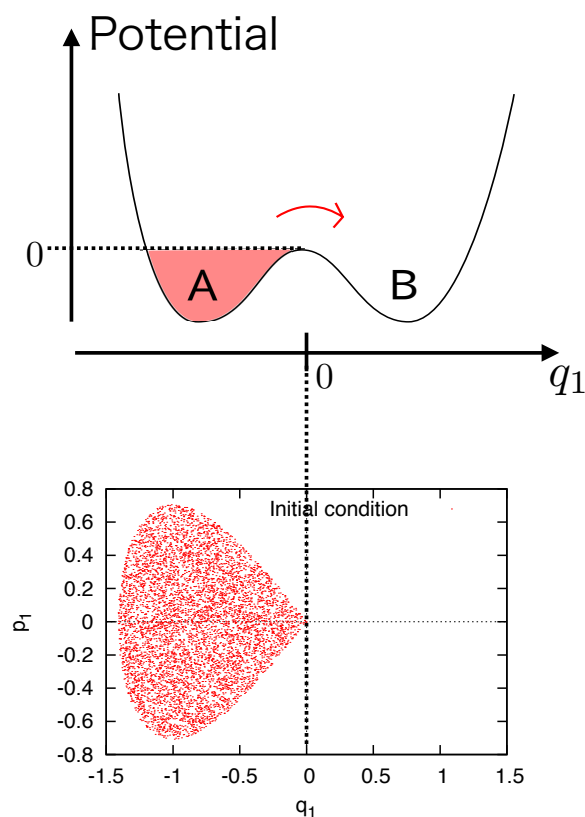


図 4.12 初期点の分布. (上) 反応物側 (A) の井戸内に一様に分布する. すなわち, セパラトリクスより内側 ($H_1 < 0$) に一様分布. (下) 初期点分布の様子. (q_1, p_1) 平面上に射影したもの. 実際には θ_2 方向にも均等に分布させている.

が実際より小さく見積られるために, \tilde{A}_0 が小さく見積もられ, それにより式 (1.1) で k が大きく見積もられるためと考えられる.

このグラフのもう一つの注目点は, 反応の立ち上がりの時刻が, 我々の理論値, τ_0 [式 (4.69)] とよく一致している点である.

続いて, $\epsilon (= 0.05)$ と $E (= 4)$ を固定したまま, 摂動の振動数 ω を様々な値に変化させた場合について調べた. 図 4.14 には図 4.10 と同じ値の ω に関して, (a) 反応系の $\theta_2 = 0$ でとられたポアンカレ断面上で見たストカスティック層, (b) whisker 写像のストカスティック層, (c) 寿命分布の数値計算と, 理論式の比較を示した. 図 4.14(c) の寿命分布の理論線の表示形式と数値計算の方法は上の $\omega = 4$ の場合 (図 4.13) と同じである. ただし, 4.3 E 節で述べたように, ω の値によっては, OC(2) と OC(3) はそれぞれ適用できない場合もあり, その場合の理論線は省略されている. この図のように, 摂動の振動数 ω を変化させると, 反応モードとの共鳴の仕方が変わり, 少しの ω の変化に対しても反応系の相空間の構造が大きく変化する.

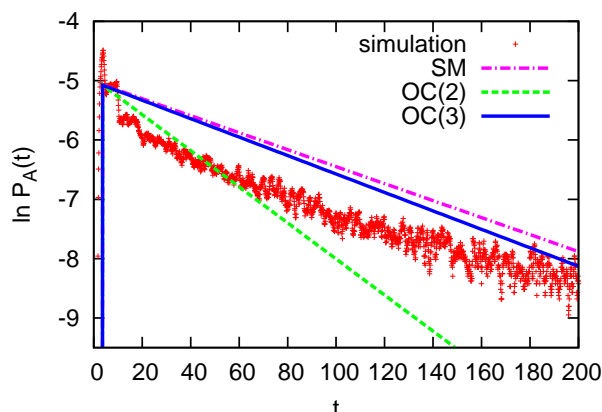


図 4.13 $(\epsilon, E, \omega) = (0.05, 4, 4)$ の場合の寿命分布の数値計算と理論値との比較。赤点が数値計算による結果、破線 (緑) が 2 周期点までの重なり基準 [OC(2)] を用いて求められた理論値、実線 (青) が 3 周期点までの重なり基準 [OC(3)] により求められた理論値、ダッシュ-ドット線 (紫) で示されたものが標準写像を用いて理論線。

この図のように、摂動の振動数 ω を変化させると、反応モードと摂動（調和振動子）との共鳴の仕方が変わり、少しの ω の変化に対しても反応系の相空間の構造が大きく変化する。そこで ω を変化させた時、ストカスティック層の相空間構造がどう変化するのか、またその様子は縮約された whisker 写像によってどう捉えられるのか、そして解析計算との整合性はどうかを検証する。

まず、図 4.14(c) で、OC(3) が適用可能な場合には、寿命分布の傾き、すなわち速度定数が 3 つの理論計算の中で最も数値計算結果に近い値を与えている。OC(2) はそれが適用できる場合が少なく、適用できる $\omega = 3.3$ (図 4.13(c)(vi)) , $\omega = 4.1$ (図 4.14(c)(vii)) の場合も k を小さく見積もりすぎている。これは $\omega = 4$ (図 4.13) の場合と同様に、OC(2) がストカスティック層の幅を実際より小さく見積もりすぎているために、 k が大きく見積もられるからである。

$\omega = 1.1$ (図 4.14(i)) の場合は、寿命分布は標準写像の $|K| = 1$ を用いた理論値がよく合っている。このように、ストカスティック層の中に共鳴島がほとんどない場合、この方法による k の理論計算は数値計算とよく合う。しかし、ストカスティック層内の島の面積が無視できないような他の ω 場合には、 k を小さく見積もりすぎる傾向にある。これはこの方法が島の面積を考慮していないためと考えられる。

反応系のポアンカレ断面上のストカスティック層 (図 4.14(a)) と whisker 写像のストカスティック層 (図 4.14(b)) からは、 ω の変化により、反応モードと調和振動子の共鳴の仕方が変わり、ストカスティック層内部の空間構造が大きく変わる様子が見て取れる。例えば $\omega = 1.1$ (図 4.14(i)) は共鳴領域がほとんどなく、 $\omega = 2.0, 3.2, 4.1$ (図 4.14(ii),(v),(vii))

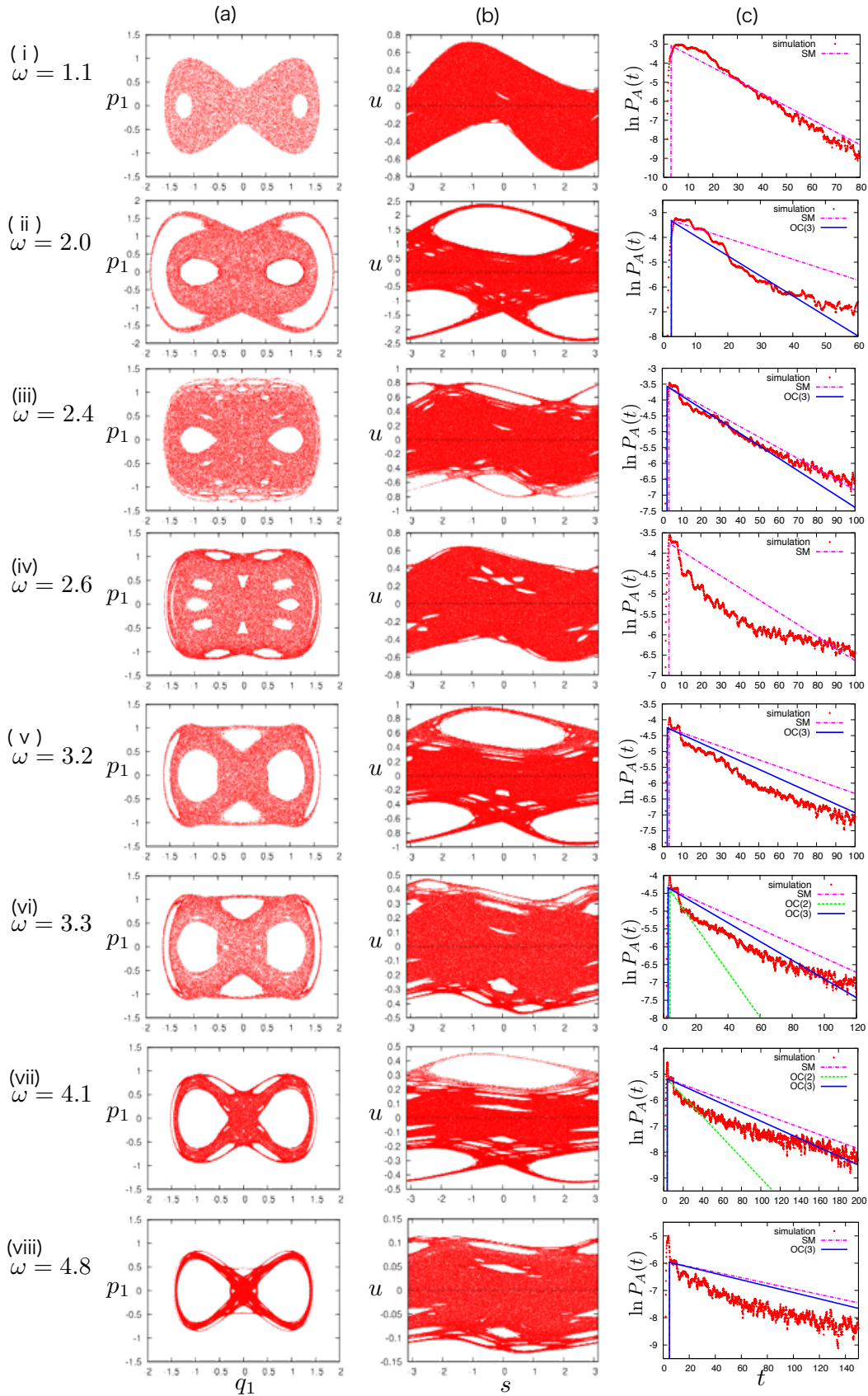


図 4.14 $\epsilon = 0.05, E = 4$ を固定し, いろいろな ω に対して, (a) 反応系 (4.1) の $q_2 = 0, p_2 > 0$ でとられたポアンカレ断面で見たストカスティック層, (b) 反応系を縮約して構成された whisker 写像 (4.16) のストカスティック層, また (c) 寿命分布の数値計算結果と理論計算の比較.

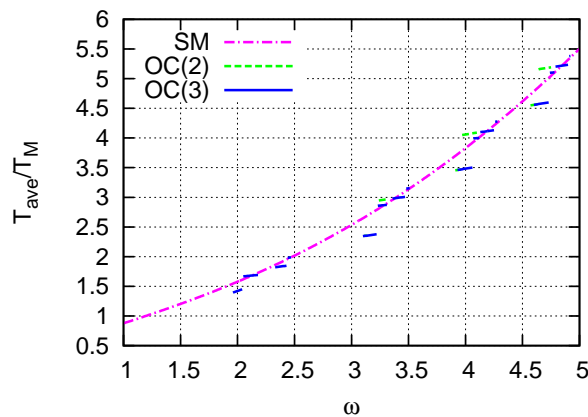


図 4.15 ストカスティック層内の運動の周期の平均値 \bar{T} (ただしセパトリクスより外側の運動については半周期) と、調和振動子の周期 ($T_M 2\pi/\omega$) の比を ω に対してプロットした図. 破線 (緑), 実線 (青) はそれぞれ 2 周期点まで, 3 周期点まで重なる基準 [OC(2), OC(3)] から求めた理論値, ダッシュ-ドット線 (紫) は標準写像を用いて求めた理論値.

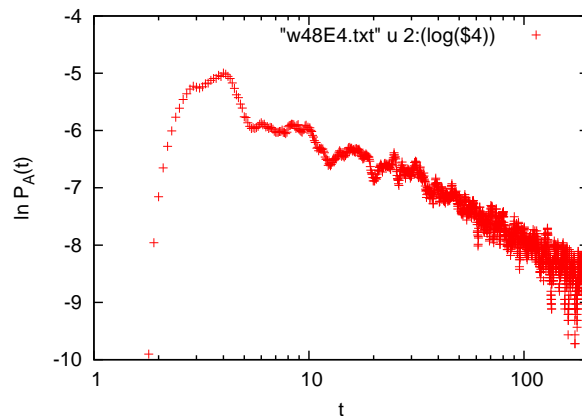


図 4.16 FIG. 4.14(viii)(c) (ϵ, ω, E) = (0.05, 4, 4.8) の場合と同じ寿命分布の数値計算結果のデータを寿命分布を両対数でプロットしたもの. 途中から直線的になっていることから, べき減衰が示唆される.

などは共鳴領域が大きい.

反応モードと調和振動子の共鳴によってできるストカスティック層内の共鳴領域の大きさの変化は, 図 4.15 によって理解することができる. この図は式 (4.70) により理論的に求めたストカスティック層内の反応モードの平均周期 (セパトリクスの外側では半周期) \bar{T} の調和振動子の周期 $T_M = 2\pi/\omega$ に対する比をとり, その ω 依存性を示したものである.

図 4.15 から, $\omega = 1.1$ のときは $\bar{T}/T_M \sim 1$ である. つまり 1 対 1 の共鳴が存在するはず

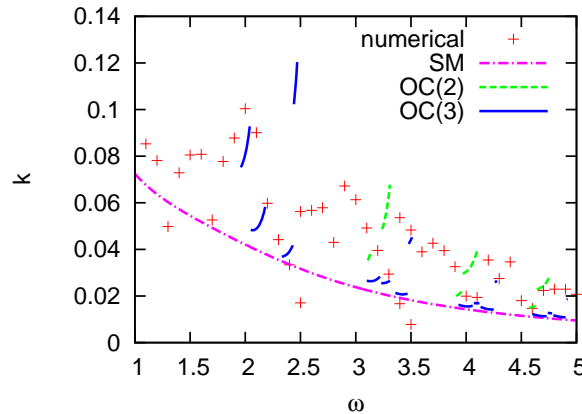


図 4.17 反応速度定数 k の調和振動子の振動数 ω への依存性の理論と数値計算との比較. 赤点が数値計算結果のフィッティングにより求めた反応速度定数, 破線 (緑) 実線 (青) はそれぞれ 2 周期点まで, 3 周期点まで重なる基準 [OC(2), OC(3)] により求めた理論値, ダッシュ-ドット線 (紫) は標準写像を使って求めた理論値. グラフの中で OC(2) と OC(3) によるデータが抜けている部分は, 重なる基準を適用する際, 隣り合う周期点の持つセパトリクスが重複しないために重なる基準が適用できない場合である.

だが, このように 2 つの自由度の周期がほとんど同じであると, ポアンカレ断面上で共鳴点近傍の軌道は次にポアンカレ断面上に戻った時にも再びそのごく近傍を通過するので, 共鳴領域の面積は小さくなる. Whisker 写像で見た場合 (図 4.14(i)(a)) でも, $|u| \simeq 0.1$ の付近に 1 周期点の共鳴が見られるが, その共鳴領域の面積は非常に小さい. その理由は, 次のように考えられる. 他方, 図 4.15 において $\omega = 2$ では, \bar{T}/T_M が 2 より少し小さいところに当たる. このように \bar{T}/T_M が 2 に近づきながらまだ 2 には達しないときに ($1 < \bar{T}/T_M \leq 2$), 共鳴島の面積が増大する. これはポアンカレ断面上への再帰点がその前の通過した点から離れた場所に帰ってくるので, 共鳴領域が広げられるためと考えられる. 同様に, $\omega = 3.2$ のとき, $2 < \bar{T}/T_M \leq 3$ より, 2 周期点まわりの共鳴領域が大きくなり, $\omega = 4.1$ のとき, $3 < \bar{T}/T_M \leq 4$ より, 3 周期点まわりの共鳴領域が大きくなる.

$\omega = 4.1$ や $\omega = 4.8$ の寿命分布の t 依存性 (図 4.14(c)(vii) と (viii)) の数値計算結果は, 片対数プロットで直線的というよりはむしろ曲線的である. 図 4.14(a) と (b) や, 図 4.10 からわかるように, ストカスティック層の幅は, ω が大きくなるほど小さくなり, また ω が大きくなると細かい島の数が増える. ストカスティック層の境界付近や, 共鳴島のまわりの運動の stickiness [58, 59] の効果が支配的になり, 寿命分布の t 依存性が単一指数関数というよりもむしろ冪関数になる [60]. 実際, $\omega = 4.8$ のときの寿命分布の数値計算結果 (図 4.14 と同じデータ) を両対数プロットすると (図 4.16), 確かにグラフが直線的になっている部分があり, 冪減衰が示唆される.

図 4.17 に反応速度定数 k の理論計算と数値計算の結果の比較を ω に対して示した。共鳴の重なるの基準を用いて求められた理論値は、OC(2) と OC(3) が適用できない ω の領域がそれぞれあるため、その部分の値が抜けているが、OC(3) は適用可能な範囲では数値計算結果に近い値を与えている。

またこの図で重なるの基準による理論値が発散しているように見える箇所がある。そこでは反応可能領域から取り除かれる島の面積の割合 (図 4.18) が大きく、 \tilde{A}_0 が小さくなり、その結果 k の理論値が大きくなるためである。

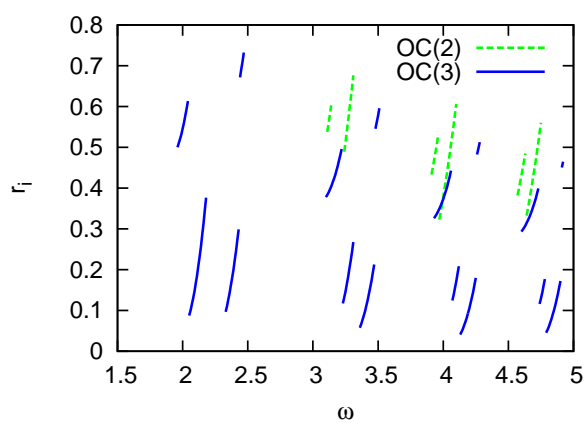


図 4.18 ストカスティック層全体の面積に対する共鳴島の面積の理論値 r_i [式 (4.60)]. 破線 (緑), 実線 (青) はそれぞれ 2 周期点, 3 周期点までの重なるの基準 [OC(2), OC(3)] により見積もられた r_i .

第 5 章

まとめと展望

二重井戸型ポテンシャルを持つ反応自由度と調和振動子が結合した異性化反応のミニマルモデルである 2 自由度ハミルトン系に関して反応速度定数を解析的に評価した。これまでは Davis-Gray 理論の反応速度定数の計算に必要な反応井戸内の反応可能領域の面積の見積もりは数値計算に頼っていたが、我々は反応系から導かれた whisker 写像に Chirikov の共鳴の重なるの基準を適用することにより反応井戸内の反応可能領域の面積を解析的に見積もった。重なるの基準を適用する際に我々は whisker 写像の安定な 1,2,3 周期点の持つセパラトリクスの重複を考慮し、ストカスティック層の面積を求め、さらにその中に埋まっている準周期軌道 (resonance islands) の領域を取り除くことにより、反応可能領域の面積を求め、これと Melnikov 積分を使って計算した 1 回のポアンカレ写像の間の反応フラックス (turnstile lobe) で計算した Davis-Gray 理論の速度定数は数値的に求めた速度定数と概ねよく一致した。

反応可能領域の面積は 3 つの方法により計算された。2 周期点までの共鳴の重なるの基準を用いたもの [OC(2)], 3 周期点まで考慮したもの [OC(3)], 標準写像 (4.52) の $K = 1$ の値を使ったものである。

今回の我々の研究により、これらの 3 つの方法にはそれぞれ次のような特徴があることがわかった。2 周期点までの共鳴の重なるの基準 [OC(2)] は、計算は簡単であるが、ストカスティック層の境界を捉えられないことが多く、また境界の見積もりの精度はあまりよくない。3 周期点までの重なるの基準 [OC(3)] を用いると、計算は多少面倒であるが、多くの場合にストカスティック層の幅を見積もることができ、また数値計算との一致も良い場合が多く、より精度が高いと言える。標準写像を用いた場合は、計算は容易であり、すべてのパラメータ領域で使うことができるという利点があるが、共鳴島の面積を考慮に入れられていないため、島の面積の割合が大きくなるに従い、反応可能領域の見積もりは不正確となる。

今回我々が用いた方法は、セパラトリクスの軌道が解析的に得られ、自由度間の相互作用

用が摂動と見なせるほど結合の弱い系、つまり Melnikov 積分が実行できる力学系に対して一般に適用可能である。今回は異性化反応のモデルとして4次のポテンシャルを持つ反応系を扱ったが、3次型のポテンシャルを持つ解離反応のモデルに対しても同じ議論ができる。今後は今回抽象的なモデルで計算した手法がより現実の反応系に近い計算で用いられることにより、解析計算の利点(パラメータ依存性の予測など)が活かされることが期待される。

一方、今回我々が用いた手法の限界も明らかになった。4章4.3節で述べたように、パラメータ領域によって、3周期点まで考慮してもストカスティック層の境界を捉えきれない場合がある。その原因は、1つは重なるの基準自体が近似的な手法であること [27]、もう一つは、4周期点以上のより高次の周期点により、ストカスティック層の境界が定められている場合である。

また、元の反応系から whisker 写像を導出する際にも近似による誤差が生じており、その結果、whisker 写像が元の反応系の情報を正確に捉えられていないという場合がある。これは図 4.14 で元の系のストカスティック層内の空間構造と whisker 写像のそれとを比較した際に whisker 写像の共鳴構造がセパトリクス ($u = 0$) に対して完全な対称性を有しているのに対し、元の系はセパトリクスについて対称的ではない場合があるという点にも顕れている。つまり whisker 写像の共鳴領域の重複する位置が元の系のストカスティック層の境界に完全に対応しない場合がありそのような場合には whisker 写像に重なるの基準を適用した結果が元の系のストカスティック層の境界の見積もりに関して正しい結果を与えないことがある。

今回用いられた手法は化学反応速度の外場のパラメータ依存性が数値シミュレーション等に頼らず一目でわかるという点で有用であり、今後はより実地的な系への応用が課題である。

付録 A

補足

A.1 二重井戸型振動子の作用・角変換

ここでは 4 の式 (4.6), (4.7), (4.8) で導入した, 二重井戸型振動子からの正準変換により, 作用・角変数に変換するための具体的な計算を述べる. この変換はすでに Petrosky [56] において導入されているが, 本節ではより詳細な計算手順を述べる.

$$H = \frac{p^2}{2} - \frac{q^2}{2} + \frac{q^4}{4} = \frac{1}{4}(I^2 - 1) \quad (\text{A.1})$$

を満たす正準変換 $(q, p) \mapsto (\theta, I)$ を考える.

母関数 $F_2(q, I)$ として,

$$\frac{\partial F_2}{\partial q} = p, \quad \frac{\partial F_2}{\partial I} = \theta \quad (\text{A.2})$$

を満たすものを考える.

式 (A.1) より,

$$p = \pm \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{I^2 - (q^2 - 1)^2} \equiv \frac{\partial F_2(q, I)}{\partial q} \quad (\text{A.3})$$

であるから,

$$F_2(q, I) = \pm \frac{1}{\sqrt{2}} \int \sqrt{I^2 - (q^2 - 1)^2} dq. \quad (\text{A.4})$$

したがって,

$$\theta = \frac{\partial F_2}{\partial I} = \pm \frac{1}{\sqrt{2}} \int \frac{I}{\sqrt{I^2 - (q^2 - 1)^2}} dq \quad (\text{A.5})$$

と書ける. この式の被積分関数の分母の根号の中身を,

$$I^2 - (q^2 - 1)^2 = (I + q^2 - 1)(I - (q^2 - 1)) \quad (\text{A.6})$$

$$= (a^2 - q^2)(a^2 - 2 + q^2) \quad (\text{A.7})$$

と変形する。ただし,

$$a \equiv \sqrt{I+1} \quad (\text{A.8})$$

とおいた。さらに

$$q \equiv a \cos \phi \quad (\text{A.9})$$

とおくことにより, 式 (A.5) は

$$\theta = \mp \frac{I}{\sqrt{2}} \int \frac{d\phi}{\sqrt{2a^2 - 2 - a^2 \sin^2 \phi}} \quad (\text{A.10})$$

$$= \mp \frac{I}{2\sqrt{a^2-1}} \int \frac{d\phi}{\sqrt{1 - \frac{a^2}{2(a^2-1)} \sin^2 \phi}} \quad (\text{A.11})$$

のような形に書き換えておく。

この節で述べる変数変換は, 二重井戸型振動子のセパラトリクスより外側の領域と, 内側の領域とで変換の形が異なる。それは, 式 (A.11) の被積分関数の根号の中にある $\sin^2 \phi$ の係数 $a^2/\{2(a^2-1)\}$ が 1 より小さいか, 大きいかに対応している。つまり式 (A.8) より, $I > 1$ がセパラトリクスより外側に, $I < 1$ がセパラトリクスの内側にそれぞれ対応する。どちらの領域の変数変換も, $I = 1$ とおくと一致し, それがセパラトリクス上での変換式となる。

A.1.1 $I \geq 1$ (セパラトリクスより外側) に対する変数変換

式 (A.11) は

$$\theta = \mp \frac{\sqrt{I}}{2} \int \frac{d\phi}{\sqrt{1 - \frac{I+1}{2I} \sin^2 \phi}} \quad (\text{A.12})$$

$$= \mp \frac{\sqrt{I}}{2} \int \frac{dz}{\sqrt{1-z^2} \sqrt{1-k^2 z^2}} \quad (\text{A.13})$$

のように書き換えることができる。ただし,

$$z \equiv \sin \phi, k \equiv \sqrt{\frac{I+1}{2I}} \quad (\text{A.14})$$

とおいた。すなわち,

$$\pm \frac{2\theta}{\sqrt{I}} = \int \frac{dz}{\sqrt{(1-z^2)(1-k^2 z^2)}}. \quad (\text{A.15})$$

したがって,

$$z = \pm \text{sn} \left(\frac{2\theta}{\sqrt{I}}, k \right) \quad (\text{A.16})$$

である。ここで、 $\text{zn}(\cdot, \cdot)$ はヤコビの楕円関数。ここで、式 (A.9) と (A.14) より

$$z = \sin \phi = \sqrt{1 - \cos^2 \phi} = \sqrt{1 - \frac{q^2}{a^2}} \quad (\text{A.17})$$

だから、

$$\sqrt{1 - \frac{q^2}{a^2}} = \pm \text{sn} \left(\frac{2\theta}{\sqrt{I}}, k \right) \quad (\text{A.18})$$

$$a^2 - q^2 = a^2 \text{sn}^2 \left(\frac{2\theta}{\sqrt{I}}, k \right) \quad (\text{A.19})$$

$$q^2 = a^2 \left[1 - \text{sn}^2 \left(\frac{2\theta}{\sqrt{I}}, k \right) \right] \quad (\text{A.20})$$

と変形することで、

$$q = \pm a \text{cn} \left(\frac{2\theta}{\sqrt{I}}, k \right) = \sqrt{I+1} \text{cn} \left(\frac{2\theta}{\sqrt{I}}, \sqrt{\frac{I+1}{2I}} \right) \quad (\text{A.21})$$

を得る。また、式 (A.3) より、

$$p = \pm \sqrt{I(I+1)} \text{sn} \left(\frac{2\theta}{\sqrt{I}}, \sqrt{\frac{I+1}{2I}} \right) \text{cn} \left(\frac{2\theta}{\sqrt{I}}, \sqrt{\frac{I+1}{2I}} \right) \quad (\text{A.22})$$

となる。

A.1.2 $I \leq 1$ (セパトリクスより内側) に対する変数変換

$$\theta = \mp \frac{\sqrt{I}}{2} \int \frac{d\phi}{\sqrt{1 - \frac{I+1}{2I} \sin^2 \phi}} \quad (\text{A.23})$$

$$h \equiv \sqrt{\frac{2I}{I+1}} \leq 1 \quad (\text{A.24})$$

とおき、

$$= \mp \frac{\sqrt{I}}{2} \int \frac{d\phi}{\sqrt{1 - \frac{1}{h^2} \sin^2 \phi}} \quad (\text{A.25})$$

$$= \mp \frac{\sqrt{I}}{2} \int \frac{d\phi}{\sqrt{1 - h^2 \frac{\sin^2 \phi}{h^4}}} \quad (\text{A.26})$$

さらに、

$$z \equiv \frac{\sin \phi}{h}, dz = \frac{\cos \phi}{h} d\phi \rightarrow d\phi = \frac{h}{\sqrt{1 - h^2 z^2}} dz \quad (\text{A.27})$$

とおくと,

$$\theta = \frac{\sqrt{I}}{2} \int \frac{hdz}{\sqrt{(1-z^2)(1-h^2z^2)}} \quad (\text{A.28})$$

$$\therefore z = \mp \operatorname{sn}\left(\frac{2\theta}{h\sqrt{I}}, h\right) \quad (\text{A.29})$$

$$= \mp \operatorname{sn}\left(\frac{\sqrt{2(I+1)}}{I}\theta, \sqrt{\frac{2I}{I+1}}\right) \quad (\text{A.30})$$

$$q^2 = a^2(1 - h^2z^2) \quad (\text{A.31})$$

$$= a^2(1 - h^2\operatorname{sn}^2) \quad (\text{A.32})$$

$$= a^2\operatorname{dn}^2 \quad (\text{A.33})$$

より,

$$q = \pm a\operatorname{dn} = \pm \sqrt{I+1}\operatorname{dn}\left(\frac{\sqrt{2(I+1)}}{I}\theta, \sqrt{\frac{2I}{I+1}}\right) \quad (\text{A.34})$$

また, 式 (A.3) より,

$$p = \pm \sqrt{2I} \operatorname{sn}\left(\frac{\sqrt{2(I+1)}}{I}\theta, \sqrt{\frac{2I}{I+1}}\right) \operatorname{cn}\left(\frac{\sqrt{2(I+1)}}{I}\theta, \sqrt{\frac{2I}{I+1}}\right) \quad (\text{A.35})$$

A.2 2自由度反応系 (4.9) から 2次元 whisker 写像を導出する方法

ここではハミルトン系 (4.9) から 2次元 whisker 写像の導出についての計算を述べる. まず, 非摂動系 ($\epsilon = 0$) について考えると,

$$I_1 = \text{const.} \quad (\text{A.36})$$

,

$$\dot{\theta}_1 = \frac{I_1}{2} = \text{const.} \quad (\text{A.37})$$

である.

ポアンカレ断面を $\theta_1 = \theta_{1_0} = \text{const.}$ でとり, その断面上でのダイナミクスを考える. 非摂動系 ($\epsilon = 0$) のセパトリクス上 ($c = 1$) の運動に関して, $t = 0$ で $\theta_1 = 0$ とおくと, θ_1 は t に比例するので,

$$\theta_1 = \frac{t}{2}. \quad (\text{A.38})$$

そこで θ_1 の変域を

$$-\frac{T_{c'}}{4} \leq \theta_1 < \frac{T_{c'}}{4}. \quad (\text{A.39})$$

と決めておく. ここで $T_{c'}$ は自由度 (θ_1, I_1) の運動の周期であり, $T_{c'} \simeq \ln(16/|c'|)$ であった.

ポアンカレ断面上における時間経過を $-t_0, -t_0 + T, -t_0 + 2T, \dots$ とする. すなわち $\theta_1(-t_0) = \theta_1(-t_0 + T) \equiv \theta_{1_0}$ とおくことができる. また $t_0 \gg 1$ にとるものとする.

ここでポアンカレ写像 1 回の作用に対する I_1 の変位は

$$\Delta I_1 = \int_{-t_0}^{-t_0+T} \dot{I}_1 dt = - \int_{-t_0}^{-t_0+T} \frac{\partial H}{\partial \theta_1} dt, \quad (\text{A.40})$$

ここで,

$$\frac{\partial H}{\partial \theta_1} = \epsilon \frac{\partial H_{12}}{\partial \theta_1} = \epsilon(1 + I_1) \sqrt{2\omega I_2} \cos \theta_2 \frac{\partial f(\theta_1, I_1)}{\partial \theta_1}. \quad (\text{A.41})$$

また

$$\frac{\partial f(\theta_1, I_1)}{\partial \theta_1} = \begin{cases} 2c \sqrt{2-c} \operatorname{sn}(2\theta_1 \frac{\sqrt{2-c}}{c}, c) \operatorname{cn}(2\theta_1 \frac{\sqrt{2-c}}{c}, c) \operatorname{dn}(2\theta_1 \frac{\sqrt{2-c}}{c}, c) \\ \text{for } 0 \leq I_1 \leq 1 \\ \\ 2 \sqrt{\frac{2-c}{c}} \operatorname{sn}(2\theta_1 \sqrt{\frac{2-c}{c}}, \frac{1}{c}) \operatorname{cn}(2\theta_1 \sqrt{\frac{2-c}{c}}, \frac{1}{c}) \operatorname{dn}(2\theta_1 \sqrt{\frac{2-c}{c}}, \frac{1}{c}) \\ \text{for } I_1 \geq 1 \end{cases} \quad (\text{A.42})$$

である.

ここで式 (A.40) の中の変数 (θ_1, I_1) について, 非摂動系のセパラトリクス上の解を代入する. どうしてこのようなことが許されるのかというと, 今, ΔI_1 をセパラトリクス近傍で計算していることに加え, その ϵ に関する 1 次の項までだけ必要だからである. したがって, 式 (A.41) と式 (A.42) に $\theta_1 = \frac{t}{2}, I_1 = 1, c = 1$ を代入する.

こうして,

$$\frac{\partial f(\theta_1, I_1)}{\partial \theta_1} \Big|_{\theta_1=\frac{t}{2}, I_1=1, c=1} = 2 \operatorname{sech}^2 t \tanh t. \quad (\text{A.43})$$

となる. さらに,

$$\dot{I}_2 = -\epsilon \frac{\partial H_{12}}{\partial \theta_1}, \quad (\text{A.44})$$

であるから

$$I_2 \equiv I_{20}(\text{const.}) + O(\epsilon), \quad (\text{A.45})$$

$$\theta_2 \equiv \omega(t + t_0) + \theta_{20}. \quad (\text{A.46})$$

とおくと,

$$\Delta I_1 = -4\epsilon \sqrt{2\omega I_{20}} \int_{-t_0}^{-t_0+T} \operatorname{sech}^2 t \tanh t \cos(\omega(t + t_0) + \theta_{20}) dt + O(\epsilon^2). \quad (\text{A.47})$$

のように書くことができる。また、この積分において支配的な領域は t が小さいところなので、積分範囲を $(-\infty, \infty)$ に拡大することにより、

$$\begin{aligned}\Delta I_1 &\simeq -4\epsilon \sqrt{2\omega I_{20}} \int_{-\infty}^{\infty} \text{sech}^2 t \tanh t \cos(\omega(t+t_0) + \theta_{20}) dt \\ &= 2\pi\epsilon\omega^2 \sqrt{2\omega I_{20}} \text{cosech}\left(\frac{\pi\omega}{2}\right) \sin(\omega t_0 + \theta_{20}).\end{aligned}\quad (\text{A.48})$$

を得る。さらにセパトリクス近傍 ($c \simeq 1$) で $H_1 \simeq 0$ より、 $\omega I_{20} \simeq E$ であるから、

$$\Delta I_1 \simeq 2\pi\epsilon\omega^2 \sqrt{2E} \text{cosech}\left(\frac{\pi\omega}{2}\right) \sin(\omega t_0 + \theta_{20}). \quad (\text{A.49})$$

この結果から、 $u \equiv I_1 - 1$, $\alpha \equiv \theta_{20} + \omega t_0$, $W \equiv 2\pi\epsilon\omega^2 \sqrt{2E} \text{sech}(\pi\omega/2)$, とおいて、2次元写像

$$\begin{aligned}\bar{u} &= u + W \sin \alpha \\ \bar{\alpha} &= \alpha + \omega \ln \frac{32}{|\bar{u}|}.\end{aligned}\quad (\text{A.50})$$

を作ることができる。ここで、式 (A.50) の 2 番目の式において写像を正準変換にするために u を \bar{u} で置き換えた。この写像のことは whisker 写像 [27] と呼ばれる。

A.3 Melnikov 関数の具体的計算

ここでは系 (3.8) に対して Melnikov 関数を具体的に計算する。 H_1 と H_{12} のポアソン括弧式は

$$\{H_1, H_{12}\} = \frac{\partial H_1}{\partial q_1} \frac{\partial H_{12}}{\partial p_1} - \frac{\partial H_1}{\partial p_1} \frac{\partial H_{12}}{\partial q_1} = q_1 p_1 p_2 \quad (\text{A.51})$$

(q_1, p_1) のセパトリクス上での解

$$\begin{aligned}q_1^0(t) &= \pm \sqrt{2} \text{sech } t \\ p_1^0(t) &= \mp \sqrt{2} \text{sech } t \tanh t\end{aligned}\quad (\text{A.52})$$

と、そのときの p_2 :

$$p_2^0(t) = \sqrt{2E_2} \cos(\omega t + \theta_{20}) \quad (\text{A.53})$$

を式 (3.44) に代入する。セパトリクス上では $H_1 = E_1^{\text{sep}} = 0$ なので、

$$E_2 = E + O(\epsilon) \quad (\text{A.54})$$

である。すると,

$$M(t_0) = \int_{-\infty}^{\infty} q_1^0(t) p_1^0(t) p_2^0(t + t_0) dt \quad (\text{A.55})$$

$$= 2\sqrt{2E_2} \int_{-\infty}^{\infty} \text{sech}^2 t \tanh t \cos(\omega(t + t_0) + \theta_{20}) dt \quad (\text{A.56})$$

$$= 2\sqrt{2E_2} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\sinh t}{\cosh^3 t} \cos(\omega t + \omega t_0 + \theta_{20}) dt \quad (\text{A.57})$$

$$= 2\sqrt{2E_2} \text{Re} \left[\int_{-\infty}^{\infty} \frac{\sinh t}{\cosh^3 t} \exp[i(\omega t + \omega t_0 + \theta_{20})] dt \right] \quad (\text{A.58})$$

$$= 2\sqrt{2E_2} \text{Re} \left[e^{i(\omega t_0 + \theta_{20})} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\sinh t}{\cosh^3 t} e^{i\omega t} dt \right] \quad (\text{A.59})$$

$$= 2\sqrt{2E_2} \text{Re} \left[e^{i(\omega t_0 + \theta_{20})} K \right] \quad (\text{A.60})$$

ただし,

$$K \equiv \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\sinh t}{\cosh^3 t} e^{i\omega t} dt \quad (\text{A.61})$$

とおいた。この積分を複素積分の留数定理 [61] を利用して求める。

$$L \equiv \int_C \frac{\sinh t}{\cosh^3 t} e^{i\omega t} dt \quad (\text{A.62})$$

として、積分経路 C は非積分関数の特異点 $t = i\pi/2$ のまわりにとる (図 A.1 参照)。実軸方向の積分範囲はひとまず $[-R, R]$ としておき ($R = \text{const.}$)、後で $R \rightarrow \infty$ の極限をとる。積分 L を経路 C の4つの部分に分けて、

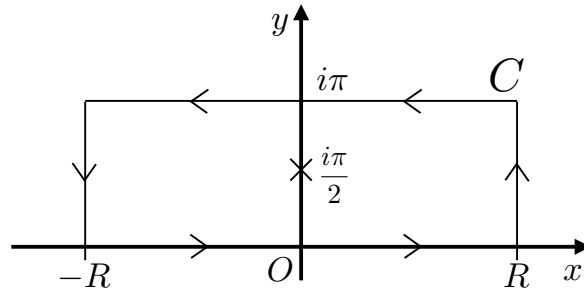


図 A.1 積分経路 C .

$$\begin{aligned} L = & \int_{-R}^R \frac{\sinh x}{\cosh^3 x} e^{i\omega x} dx + \int_0^\pi \frac{\sinh(R + iy)}{\cosh^3(R + iy)} e^{i\omega(R + iy)} i dy \\ & + \int_R^{-R} \frac{\sinh(x + i\pi)}{\cosh^3(x + i\pi)} e^{i\omega(x + i\pi)} dx + \int_\pi^0 \frac{\sinh(-R + iy)}{\cosh^3(-R + iy)} e^{i\omega(-R + iy)} i dy. \end{aligned} \quad (\text{A.63})$$

このうち第2項と第4項は $R \rightarrow \infty$ の極限で0になる。ここで、

$$\sinh(x + i\pi) = -\sinh x \quad (\text{A.64})$$

$$\cosh(x + i\pi) = -\cosh x \quad (\text{A.65})$$

$$e^{i\omega(x+i\pi)} = e^{i\omega x} e^{-\pi\omega} \quad (\text{A.66})$$

より, $R \rightarrow \infty$ として,

$$L = (1 - e^{-\pi\omega}) \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\sinh x}{\cosh^3 x} e^{i\omega x} dx. \quad (\text{A.67})$$

すなわち,

$$K = \frac{1}{1 - e^{-\pi\omega}} L. \quad (\text{A.68})$$

以下で留数定理を用いて L を求める. $f(t) \equiv \cosh^3 t$ とおき, $f^{(n)}(t) \equiv d^n f(t)/dt^n$ とすると,

$$f\left(\frac{\pi}{2}i\right) = 0 \quad (\text{A.69})$$

$$f^{(1)}\left(\frac{\pi}{2}i\right) = f^{(2)}\left(\frac{\pi}{2}i\right) = f^{(4)}\left(\frac{\pi}{2}i\right) = f^{(6)}\left(\frac{\pi}{2}i\right) = 0 \quad (\text{A.70})$$

$$f^{(3)}\left(\frac{\pi}{2}i\right) = -6i \quad (\text{A.71})$$

$$f^{(5)}\left(\frac{\pi}{2}i\right) = -60i \quad (\text{A.72})$$

より,

$$f(t) = -i\left(t - \frac{\pi}{2}i\right)^3 - \frac{i}{2}\left(t - \frac{\pi}{2}i\right)^5 + O\left(\left(t - \frac{p}{2}i\right)^7\right) \quad (\text{A.73})$$

なので,

$$\frac{1}{f(t)} = \frac{i}{\left(t - \frac{\pi}{2}i\right)^3} \left\{ 1 + \frac{1}{2}\left(t - \frac{\pi}{2}i\right) + O\left(\left(t - \frac{p}{2}i\right)^4\right) \right\}^{-1} \quad (\text{A.74})$$

$$= \frac{i}{\left(t - \frac{\pi}{2}i\right)^3} \left\{ 1 - \frac{1}{2}\left(t - \frac{\pi}{2}i\right) + O\left(\left(t - \frac{p}{2}i\right)^4\right) \right\}. \quad (\text{A.75})$$

よって,

$$L = i \int_C \frac{\sinh t e^{i\omega t}}{\left(t - \frac{\pi}{2}i\right)^3} dt - \frac{i}{2} \int_C \frac{\sinh t e^{i\omega t}}{t - \frac{\pi}{2}i} dt. \quad (\text{A.76})$$

と書ける.

$$h_1(t) \equiv \frac{\sinh t e^{i\omega t}}{\left(t - \frac{\pi}{2}i\right)^3}, \quad h_2(t) \equiv \frac{\sinh t e^{i\omega t}}{t - \frac{\pi}{2}i} \quad (\text{A.77})$$

とおき、関数 $h(z)$ の点 $z = a$ における留数 [61] を $\text{Res}[h, a]$ と表すと、

$$\text{Res}\left[h_1, \frac{\pi}{2}i\right] = \frac{1}{2!} \lim_{t \rightarrow \frac{\pi}{2}i} \frac{d^2}{dt^2} \left\{ \left(t - \frac{\pi}{2}i\right)^3 h_1(t) \right\} = \frac{i}{2}(1 - \omega^2)e^{-\pi\omega/2} \quad (\text{A.78})$$

$$\text{Res}\left[h_2, \frac{\pi}{2}i\right] = \lim_{t \rightarrow \frac{\pi}{2}i} \left\{ \left(t - \frac{\pi}{2}i\right) h_2(t) \right\} = ie^{-\pi\omega/2}. \quad (\text{A.79})$$

したがって、

$$L = i \cdot 2\pi i \text{Res}\left[h_1, \frac{\pi}{2}i\right] - i \cdot 2\pi i \text{Res}\left[h_2, \frac{\pi}{2}i\right] \quad (\text{A.80})$$

$$= i\pi\omega^2 e^{-\pi\omega/2}. \quad (\text{A.81})$$

これを式 (A.68) に代入し、

$$K = \frac{i\pi\omega^2 e^{-\pi\omega/2}}{1 - e^{-\pi\omega}} = \frac{1}{2}i\pi\omega^2 \text{cosech} \frac{\pi\omega}{2}. \quad (\text{A.82})$$

よって、式 (A.60) より、

$$\begin{aligned} M(t_0, \theta_{20}) &= 2\sqrt{2E_2} \text{Re} \left[e^{i(\omega t_0 + \theta_{20})} \frac{1}{2}i\pi\omega^2 \text{cosech} \frac{\pi\omega}{2} \{ \cos(\omega t_0 + \theta_{20}) + i \sin(\omega t_0 + \theta_{20}) \} \right] \\ &= -\pi\omega^2 \sqrt{2E_2} \text{cosech} \left(\frac{\pi\omega}{2} \right) \sin(\omega t_0 + \theta_{20}) \end{aligned} \quad (\text{A.83})$$

$$= -\pi\omega^2 \sqrt{2E} \text{cosech} \left(\frac{\pi\omega}{2} \right) \sin(\omega t_0 + \theta_{20}) + O(\epsilon), \quad (\text{A.84})$$

ここで、式 (A.54) を用いた、

A.4 Whisker 写像の 1,2,3 周期点近傍における振り子ハミルトニアンへの導出

A.4.1 1 周期点まわりにおける振り子ハミルトニアンへの導出

まず、whisker map(4.16) を 1 周期点 u_{1,m_1} の周りで線形化する：

$$\begin{aligned} \bar{y} &= y + W \sin s \\ \bar{s} &= s - \frac{\omega}{u_{1,m_1}} \bar{y} \pmod{2\pi} \end{aligned} \quad (\text{A.85})$$

ここで $y \equiv u - u_{1,m_1}$. さらに $\eta \equiv -y$, $\psi \equiv s$ と置き直し、 $\omega/u_{1,m_1} \equiv \gamma (= \text{const.})$ とおくと、

$$\begin{aligned} \bar{\eta} &= \eta - W \sin \psi \pmod{\frac{2\pi}{\gamma}} \\ \bar{\psi} &= \psi + \gamma \bar{\eta} \pmod{2\pi} \end{aligned} \quad (\text{A.86})$$

この差分方程式を微分方程式に書き換えることができる。それはデルタ関数をフーリエ展開したもの：

$$\delta_1(\tau) = 1 + 2 \sum_{l=1}^{\infty} \cos 2\pi l \tau \quad (\text{A.87})$$

を用いることで実行可能である [22] (今は周期 1 でフーリエ展開している)。写像 (A.86) は微分方程式

$$\begin{aligned} \frac{d\eta}{d\tau} &= -W \sin \psi \delta_1(\tau) \\ \frac{d\psi}{d\tau} &= \gamma \eta \end{aligned} \quad (\text{A.88})$$

これによってハミルトニアン

$$h_1 = \frac{\gamma \eta^2}{2} - W \sum_{l=-\infty}^{\infty} \cos(\psi - 2\pi l \tau) \quad (\text{A.89})$$

が構成される。今、 (ψ, η) 平面での運動が τ の時間スケールに比べて遅い、すなわち $|\dot{\psi} - \psi| \ll 2\pi$ なので、 τ を含む速い運動は τ に関して平均をとることにする [22]。するとハミルトニアン (A.89) は、

$$h_1 = \frac{\gamma \eta^2}{2} - W \cos \psi \quad (\text{A.90})$$

となる。こうして、不動点まわりの振りのハミルトニアンが導かれた。

この振り子ハミルトニアンにおいて、セパトリクス上では $h = W$ であるから、セパトリクス上での座標を (ψ_s, η_{sep}) とすると、

$$\frac{\gamma}{2} (\eta^{sep})^2 - W \cos \psi^{sep} = W \quad (\text{A.91})$$

より、

$$\eta^{sep} = \left(\frac{2W}{\gamma} (1 + \cos \psi^{sep}) \right)^{1/2} \quad (\text{A.92})$$

だから、セパトリクスの幅 d は

$$d = \max(\eta^{sep}) = 2 \sqrt{\frac{W}{\gamma}} = 2 \sqrt{\frac{u_{1,m_1} W}{\omega}} \quad (\text{A.93})$$

となる。

A.4.2 2 周期点まわりで振り子ハミルトニアン構成

次に 2 周期点まわりで振り子型のハミルトニアンを導出する。そのために、1 周期点 u_{1,m_1} のまわりで u に関して線形化したハミルトニアン

$$h = \frac{\gamma\eta^2}{2} - W \sum_{l=-\infty}^{\infty} \cos(\psi - 2\pi l\tau), \quad (\text{A.89})$$

から出発する。今、 W を微少量と見なして、非摂動ハミルトニアン

$$h_0 \equiv \frac{\gamma\eta^2}{2} \quad (\text{A.94})$$

とする。以下で正準変換 $(\psi, \eta) \rightarrow (\tilde{\psi}, \tilde{\eta})$ によって W^1 のオーダーの項を消去する。

正準変換の母関数を

$$F(\tilde{\eta}, \psi, t) = \psi\tilde{\eta} + W\Phi(\tilde{\eta}, \psi, t) \quad (\text{A.95})$$

の形にとる。ここで、

$$\eta = \frac{\partial F}{\partial \psi} = \tilde{\eta} + W\Phi_{\psi} \quad (\text{A.96})$$

$$\tilde{\psi} = \frac{\partial F}{\partial \tilde{\eta}} = \psi + W\Phi_{\tilde{\eta}} \quad (\text{A.97})$$

$$\tilde{h} = H + \frac{\partial F}{\partial t} = H + W\Phi_t. \quad (\text{A.98})$$

これを式 (A.89) に代入すると、

$$\tilde{h} - W\Phi_t = \frac{\gamma}{2}(\tilde{\eta} + W\Phi_{\psi})^2 + WV \quad (\text{A.99})$$

$$= \frac{\gamma}{2}\tilde{\eta}^2 + W\gamma\tilde{\eta}\Phi_{\psi} + W^2\frac{\gamma}{2}\Phi_{\psi}^2 + WV, \quad (\text{A.100})$$

ここで

$$V \equiv \sum_{l=-\infty}^{\infty} \cos(\psi - 2\pi l\tau), \quad (\text{A.101})$$

となる。そこで $O(W^1)$ の摂動項を消去するという条件を課すと、

$$\gamma\tilde{\eta}\Phi_{\psi} + \Phi_t + V = 0 \quad (\text{A.102})$$

という関係が成り立ち、これより、

$$\Phi = \sum_{l=-\infty}^{\infty} \frac{\cos(\psi - 2\pi l\tau)}{2\pi l - \gamma\eta} \quad (\text{A.103})$$

となる。したがって、ハミルトニアンは

$$\tilde{h} = \frac{\gamma\tilde{\eta}^2}{2} + \frac{W^2\gamma\Phi_\psi^2}{2}, \quad (\text{A.104})$$

のような形で書くことができる。ここで、

$$\Phi_\psi^2 = \sum_{m,n} \frac{\cos(\psi - 2\pi m\tau) \cos(\psi - 2\pi n\tau)}{(2\pi m - \gamma\tilde{\eta})(2\pi n - \gamma\tilde{\eta})} \quad (\text{A.105})$$

である。

さらに、

$$\Phi_\psi^2 = \frac{1}{2} \sum_{m,n} \frac{\cos(2\psi - 2\pi(m+n)\tau) + \cos(2\pi(m-n)\tau)}{(2\pi m - \gamma\tilde{\eta})(2\pi n - \gamma\tilde{\eta})} \quad (\text{A.106})$$

で、分子の第二項目は速い変数 τ で平均をとると $m = n$ の定数項のみ残るので、以降ハミルトニアン \tilde{h} (式 (A.104)) においては無視することにする。すなわち、

$$\tilde{h} = \frac{\gamma\tilde{\eta}^2}{2} + \frac{W^2\gamma\tilde{\Phi}_\psi^2}{2}, \quad (\text{A.107})$$

ここで、

$$\tilde{\Phi}_\psi^2 = \frac{1}{2} \sum_{m,n} \frac{\cos(2\psi - 2\pi(m+n)\tau)}{(2\pi m - \gamma\tilde{\eta})(2\pi n - \gamma\tilde{\eta})} \quad (\text{A.108})$$

とする。

さて、線形化された写像

$$\begin{aligned} \bar{\eta} &= \eta - W \sin \psi \pmod{\frac{2\pi}{\gamma}} \\ \bar{\psi} &= \psi + \gamma\bar{\eta} \pmod{2\pi} \end{aligned} \quad (\text{A.86})$$

において、変数 η は周期的で、その周期は $2\pi/\gamma$ であるから、この写像の 2 周期点の位置は $\gamma\bar{\eta} = 2\pi(p + 1/2)$ (p は整数) で、また対応する項は $m + n = 2p + 1$ を満たす。

そこで

$$S_2 \equiv \sum_{m+n=2p+1} \frac{1}{(2\pi m - \gamma\tilde{\eta})(2\pi n - \gamma\tilde{\eta})} \quad (\text{A.109})$$

$$= \sum_{m+n=2p+1} \frac{1}{(m - (p + 1/2))(n - (p + 1/2))} \quad (\text{A.110})$$

$$= -\frac{1}{(2\pi)^2} \sum_{n=-\infty}^{\infty} \frac{1}{(n - p - \frac{1}{2})^2} \quad (\text{A.111})$$

$$= -\frac{1}{4} \quad (\text{A.112})$$

となるので、求める 2 周期点まわりのハミルトニアンは、

$$\tilde{h}^{(2)} = \frac{\gamma \tilde{\eta}^2}{2} - \frac{W^2 \gamma}{16} \cos(2\psi - 2\pi(2p+1)\tau) \quad (\text{A.113})$$

となる。さて、ここでも速い変数 τ について平均をとり、

$$\tilde{h}^{(2)} = \frac{\gamma \tilde{\eta}^2}{2} - \frac{W^2 \gamma}{16} \cos 2\psi. \quad (\text{A.114})$$

また whisker 写像 (式 (4.16)) の 2 周期点の位置 $(s, u) = (0, u_{2,m_2})$ を使って、 $\tilde{\eta} \rightarrow \eta_2 \equiv -(u - u_{2,m_2})$, $\gamma \rightarrow \gamma_2 \equiv \omega/u_{2,m_2}$ として、whisker 写像の 2 周期点まわりのハミルトニアンを

$$h_2 = \frac{\gamma_2 \eta_2^2}{2} - \frac{W^2 \gamma_2}{16} \cos 2\psi \quad (\text{A.115})$$

とする。

また 1 周期点の場合と同様にして、2 周期点の持つセパトトリクス幅 d_2 は、

$$d_2 = 2 \sqrt{\frac{W^2 \gamma_2 / 16}{\gamma_2}} = \frac{W}{2} \quad (\text{A.116})$$

と導かれる。

A.4.3 3 周期点まわりでの振り子ハミルトニアン

まず、式 (A.97) より、 $\tilde{\psi} = \psi + W\Phi_{\tilde{\eta}}(\psi, \tilde{\eta}, \tau)$ だから、

$$\psi \simeq \tilde{\psi} - W\Phi_{\tilde{\eta}}(\tilde{\psi}, \tilde{\eta}, \tau) \quad (\text{A.117})$$

$$= \tilde{\psi} + W\gamma \sum_l \frac{\sin(\psi - 2\pi l\tau)}{(2\pi l - \gamma\tilde{\eta})^2} \quad (\text{A.118})$$

これを式 (A.108) に代入：

$$\tilde{\Phi}_\psi^2 \simeq \frac{1}{2} \sum_{m,n} \frac{\cos(2\tilde{\psi} - 2W\Phi_{\tilde{\eta}} - 2\pi(m+n)\tau)}{(2\pi m - \gamma\tilde{\eta})(2\pi n - \gamma\tilde{\eta})}. \quad (\text{A.119})$$

これを W について展開して W の 1 次まで残す：

$$\begin{aligned} \tilde{\Phi}_\psi^2 &\simeq \frac{1}{2} \sum_{m,n} \frac{\cos(2\tilde{\psi} - 2\pi(m+n)\tau)}{(2\pi m - \gamma\tilde{\eta})(2\pi n - \gamma\tilde{\eta})} \\ &\quad - W\gamma \sum_{m,n,l} \frac{\sin(2\tilde{\psi} - 2\pi(m+n)\tau) \sin(\tilde{\psi} - 2\pi l\tau)}{(2\pi m - \gamma\tilde{\eta})(2\pi n - \gamma\tilde{\eta})(2\pi l - \gamma\tilde{\eta})^2}. \end{aligned} \quad (\text{A.120})$$

この第一項は 2 周期点のポテンシャルなので今回は関係ない．第二項を変形して，3 周期点に関係ある項だけを残すと，

$$\tilde{\Phi}_\psi^2 \simeq \frac{1}{2} W \gamma \sum_{m,n,l} \frac{\cos(3\tilde{\psi} - 2\pi(m+n+l)\tau)}{(2\pi m - \gamma\tilde{\eta})(2\pi n - \gamma\tilde{\eta})(2\pi l - \gamma\tilde{\eta})^2} \quad (\text{A.121})$$

ここで，写像 (式 (A.86)) の 3 周期点に対応する項は $m+n+l = 3p+1$ (p は任意の整数) で，写像 (式 (A.86)) の 3 周期点の位置は $\gamma\tilde{\eta} = 2\pi(p+1/3)$ である． p は任意なので以下では $p=0$ をとることにし，

$$\begin{aligned} \sum_{m+n+l=1} \frac{1}{(2\pi m - \gamma\tilde{\eta})(2\pi n - \gamma\tilde{\eta})(2\pi l - \gamma\tilde{\eta})^2} \\ &= \frac{1}{(2\pi)^4} \sum_{m+n+l=1} \frac{1}{(m - \frac{1}{3})(n - \frac{1}{3})(l - \frac{1}{3})^2} \\ &= \frac{81}{(2\pi)^4} \sum_{m+n+l=1} \frac{1}{(3m-1)(3n-1)(3l-1)^2} \\ &= \frac{81}{(2\pi)^4} S_3. \end{aligned} \quad (\text{A.122})$$

ここで

$$S_3 \equiv \sum_{m+n+l=1} \frac{1}{(3m-1)(3n-1)(3m+3n-2)^2} \simeq -1.065 \quad (\text{A.123})$$

である．

以上から，

$$\tilde{\Phi}_\psi^2 \simeq -\frac{1}{2} W \gamma \frac{81}{(2\pi)^4} |S_3| \cos(3\tilde{\psi} - 2\pi\tau) \quad (\text{A.124})$$

となり，3 周期点まわりのハミルトニアン

$$\tilde{h}^{(3)} = \frac{\gamma\tilde{\eta}^2}{2} - \frac{1}{4} W^3 \gamma^2 \frac{81}{(2\pi)^4} |S_3| \cos(3\psi - 2\pi\tau) \quad (\text{A.125})$$

が得られた．さて，ここでも速い変数 τ について平均をとり，

$$\tilde{h}^{(3)} = \frac{\gamma\tilde{\eta}^2}{2} - \frac{1}{4} W^3 \gamma^2 \frac{81}{(2\pi)^4} |S_3| \cos 3\psi \quad (\text{A.126})$$

また whisker 写像 (式 (4.16)) の 3 周期点の位置 $(s, u) = (0, u_{3,m_3})$ を使って， $\tilde{\eta} \rightarrow \eta_3 \equiv -(u - u_{3,m_3})$ ， $\gamma \rightarrow \gamma_3 \equiv \omega/u_{3,m_3}$ として，whisker 写像の 2 周期点まわりのハミルトニアンを

$$h_3 = \frac{\gamma\tilde{\eta}_3^2}{2} - \frac{1}{4} W^3 \gamma_3^2 \frac{81}{(2\pi)^4} |S_3| \cos 3\psi \quad (\text{A.127})$$

とする．

また 1,2 周期点の場合と同様にして, 3 周期点の持つセパトリクスの幅 d_3 は,

$$d_3 = 2 \sqrt{\frac{81}{4(2\pi)^4} |S_3| W^3 \gamma_3^2 / \gamma_3} = \frac{9W}{(2\pi)^2} \sqrt{\frac{|S_3| \omega W}{u_{3,m_3}}} \quad (\text{A.128})$$

と導かれる.

A.5 Whisker 写像の周期点の安定性解析

Whisker 写像

$$\begin{aligned} \bar{u} &= u + W \sin \alpha \\ \bar{\alpha} &= \alpha + \omega \ln \frac{32}{|\bar{u}|} \pmod{2\pi} \end{aligned} \quad (\text{A.129})$$

に関し, u の符号の反転と α に関して $\pm\pi$ ずらす操作が等価であるという対称性から, 以下では $u > 0$ にある周期点に焦点を絞り, その安定性について見ていく.

A.5.1 1 周期点 (不動点) の安定性

まず, 1 周期点 (不動点) の位置 (u_1, α_1) は,

$$\begin{aligned} u_1 &= 32 \exp\left[-\frac{2\pi m_1}{\omega}\right], \quad m_1 \text{ integer} \\ \alpha_1 &= 0, \pi \end{aligned} \quad (\text{A.130})$$

で与えられる. 式 (A.129) を変形して,

$$\begin{aligned} \bar{u} &= u + W \sin \alpha \\ \bar{\alpha} &= \alpha + \omega \ln \frac{32}{|\bar{u}|} \pmod{2\pi} \\ &= \alpha + \omega \ln 32 - \omega \ln |u + W \sin \alpha| \pmod{2\pi} \end{aligned} \quad (\text{A.131})$$

と書いておき, これを線形化すると,

$$\begin{aligned} \sin(\alpha - \alpha_1) &\simeq -\sin \alpha_1 + \cos \alpha_1 \cdot \alpha \\ \ln |u - u_1 + W \sin(\alpha - \alpha_1)| &\simeq \frac{u}{u_1} + \frac{W \cos \alpha_1}{u_1} \alpha + \ln |u_1 + W \sin \alpha_1| \end{aligned} \quad (\text{A.132})$$

となる.

まず, $\alpha_1 = 0$ に対して,

$$\begin{aligned} \bar{u} &= u + W \alpha \\ \bar{\alpha} &= -\frac{\omega}{u_1} u + \left(1 - \frac{\omega W}{u_1}\right) \alpha \end{aligned} \quad (\text{A.133})$$

つまり,

$$\begin{pmatrix} \bar{u} \\ \bar{\alpha} \end{pmatrix} = A \begin{pmatrix} u \\ \alpha \end{pmatrix}, \quad (\text{A.134})$$

ただし,

$$A \equiv \begin{pmatrix} 1 & W \\ -\frac{\omega}{u_1} & 1 - \frac{\omega W}{u_1} \end{pmatrix} \quad (\text{A.135})$$

と書ける.

また $\alpha_1 = \pi$ に対しては,

$$\begin{aligned} \bar{u} &= u - W\alpha \\ \bar{\alpha} &= -\frac{\omega}{u_1}u + \left(1 + \frac{\omega W}{u_1}\right)\alpha \end{aligned} \quad (\text{A.136})$$

つまり,

$$\begin{pmatrix} \bar{u} \\ \bar{\alpha} \end{pmatrix} = A \begin{pmatrix} u \\ \alpha \end{pmatrix}, \quad (\text{A.137})$$

ただし,

$$A \equiv \begin{pmatrix} 1 & W \\ -\frac{\omega}{u_1} & 1 + \frac{\omega W}{u_1} \end{pmatrix}. \quad (\text{A.138})$$

と書ける.

不動点の安定性条件は

$$|\text{Tr } A| < 2 \quad (\text{A.139})$$

である (文献 [22] の式 (3.3.55) を参照) から, $\alpha_1 = 0$ の不動点は, $u_1 > \omega W/4$ で安定, $u_1 < \omega W/4$ で不安定であり, $\alpha_1 = \pi$ の不動点は常に不安定である

A.5.2 Whisker 写像の 2 周期点の位置と安定性

2 周期点の位置

最初に whisker 写像:

$$\begin{aligned} u_{n+1} &= u_n + W \sin \alpha_n \\ \alpha_{n+1} &= \alpha_n + \omega \ln \frac{32}{|u_{n+1}|} \end{aligned} \quad (\text{A.140})$$

の 2 周期点の位置を求める．式 (A.140) より，

$$\begin{aligned}
 u_{n+2} &= u_{n+1} + W \sin \alpha_{n+1} \\
 &= u_n + W \sin \alpha_n + W \sin \left[\alpha_n + \omega \ln \frac{32}{|u_{n+1}|} \right] \\
 &= u_n + W \sin \alpha_n + W \sin \left[\alpha_n + \omega \ln \frac{32}{|u_n + W \sin \alpha_n|} \right]
 \end{aligned} \tag{A.141}$$

$$\begin{aligned}
 \alpha_{n+2} &= \alpha_{n+1} + \omega \ln \frac{32}{|u_{n+2}|} \\
 &= \alpha_n + \omega \ln \frac{32}{|u_{n+1}|} + \omega \ln \frac{32}{|u_{n+2}|} \\
 &= \alpha_n + \omega \ln \frac{32}{|u_n + W \sin \alpha_n|} + \omega \ln \frac{32}{|u_{n+2}|}
 \end{aligned} \tag{A.142}$$

となる．2 周期点 (α_2, u_2) は

$$\begin{aligned}
 \alpha_{n+2} &= \alpha_n + 2m_2\pi, \quad m_2 \text{ integer} \\
 u_{n+2} &= u_n
 \end{aligned} \tag{A.143}$$

を満たす点であるから， $u_{n+2} = u_n \equiv u_2$, $\alpha_n \equiv \alpha_2$ を式 (A.141), (A.142) に代入し，

$$\begin{aligned}
 W \sin \alpha_2 + W \sin \left[\alpha_2 + \omega \ln \frac{32}{|u_2 + W \sin \alpha_2|} \right] &= 0, \\
 \omega \ln \frac{32}{|u_2 + W \sin \alpha_2|} + \omega \ln \frac{32}{|u_2|} &= 2m_2\pi.
 \end{aligned} \tag{A.144}$$

つまり，

$$\begin{aligned}
 \sin \alpha_2 + \sin \left[\alpha_2 + \omega \ln \frac{32}{|u_2 + W \sin \alpha_2|} \right] &= 0 \\
 \ln \frac{32^2}{|u_2||u_2 + W \sin \alpha_2|} &= \frac{2m_2\pi}{\omega}
 \end{aligned} \tag{A.145}$$

の解 (α_2, u_2) が 2 周期点の位置になる．

$\alpha_2 = 0$ に対しては，

$$\ln \left(\frac{32}{|u_2|} \right)^2 = \frac{2m_2\pi}{\omega} \tag{A.146}$$

より，

$$u_2 = 32e^{-m_2\pi/\omega} \tag{A.147}$$

すなわち 1 つの 2 周期点の位置は

$$(\alpha_2, u_2) = (0, 32e^{-m_2\pi/\omega}) \tag{A.148}$$

である．

次に，2 周期点 (A.148) の安定性を調べてみよう．

2 周期点の安定性

式 (A.141), (A.142) より, $(\bar{\alpha}, \bar{u}) \equiv (\alpha_{n+2}, u_{n+2}), (\alpha, u) \equiv (\alpha_n, u_n)$ とおいて,

$$\begin{aligned}\bar{u} &= u + W \sin \alpha + W \sin(\alpha + \omega \ln \frac{32}{|u + \sin \alpha|}) \\ \bar{\alpha} &= \alpha + \omega \ln \frac{32}{|u + W \sin \alpha|} + \omega \ln \frac{32}{|u + W \sin \alpha + W \sin(\alpha + \omega \ln 32/|u + \sin \alpha|)|}.\end{aligned}\tag{A.149}$$

これを 2 周期点 (α_2, u_2) のまわりで展開し, $\alpha_2 = 0$ を代入すると,

$$\begin{aligned}\bar{u} &\simeq \frac{\omega W^2}{u_2} \alpha + (1 + \frac{\omega W}{u_2}) u \\ \bar{\alpha} &\simeq (1 - \frac{\omega W}{u_2} - \frac{\omega^2 W^2}{u_2^2}) \alpha - (2 \frac{\omega}{u_2} + \frac{\omega^2 W}{u_2^2}) u \pmod{2\pi}\end{aligned}\tag{A.150}$$

となる.

つまり,

$$\begin{pmatrix} \bar{u} \\ \bar{\alpha} \end{pmatrix} = A \begin{pmatrix} u \\ \alpha \end{pmatrix}\tag{A.151}$$

で,

$$A = \begin{pmatrix} 1 - \frac{\omega W}{u_2} - \frac{\omega^2 W^2}{u_2^2} & -\frac{\omega}{u_2} (2 + \frac{\omega W}{u_2}) \\ \frac{\omega W^2}{u_1} & 1 + \frac{\omega W}{u_2} \end{pmatrix}.\tag{A.152}$$

安定性条件は, $|\text{Tr } A| < 2$ で与えられるので,

$$2 - \frac{\omega^2 W^2}{u_2^2} > -2\tag{A.153}$$

すなわち, 2 周期点 $(\alpha_2, u_2) = (0, 32e^{-m_2\pi/\omega})$ は,

$$u_2 > \frac{\omega W}{2}\tag{A.154}$$

のとき安定である.

A.5.3 Whisker 写像の 3 周期点の位置と安定性

3 周期点の位置

まず 3 周期点の位置を求める. Whisker 写像

$$\begin{aligned}u_{n+1} &= u_n + W \sin s_{n+1} \\ s_{n+1} &= s_n + \omega \ln \frac{32}{|u_{n+1}|}\end{aligned}\tag{A.155}$$

より,

$$\begin{aligned} u_2 &= u_0 + W \sin s_0 + W \sin(s_0 + \omega \ln \frac{32}{|u_1|}) \\ &\equiv f_2(u_0, s_2) \end{aligned} \quad (\text{A.156})$$

$$\begin{aligned} s_2 &= s_0 + \omega \ln \frac{32}{|u_0 + W \sin s_0|} + \omega \ln \frac{32}{|f_2(u_0, s_0)|} \\ &\equiv g_2(u_0, s_0) \end{aligned} \quad (\text{A.157})$$

とおくことにより, すると,

$$\begin{aligned} u_3 &= u_2 + W \sin s_2 \\ &= f_2(u_0, s_0) + W \sin g_2(u_0, s_0) \end{aligned} \quad (\text{A.158})$$

$$\begin{aligned} s_3 &= s_2 + \omega \ln \frac{32}{|u_3|} \\ &= g_2(u_0, s_0) + \omega \ln \frac{32}{|f_2(u_0, s_0) + W \sin g_2(u_0, s_0)|} \end{aligned} \quad (\text{A.159})$$

が得られる. 以下では $u_{30} > 0$ に対する 3 周期点 $s_{30} = 0$ を考える.

3 周期点では $u_3 = u_0, s_3 = s_0$ より,

$$u_3 = f_2(u_3, s_3) + W \sin g_2(u_3, s_3) \quad (\text{A.160})$$

$$s_3 = g_2(u_3, s_3) + \omega \ln \frac{32}{|f_2(u_3, s_3) + W \sin g_2(u_3, s_3)|} \quad (\text{A.161})$$

$s = 0$ の位置にある 1,2 周期点との重なりを考えるため, $s_3 = 0$ の位置にある 3 周期点の位置を求める.

$$f(u_3, s_3 = 0) = u_3 + W \sin(\omega \ln \frac{32}{u_3}) \quad (\text{A.162})$$

$$g(u_3, s_3 = 0) = \omega \ln \frac{32}{u_3} + \omega \ln \frac{32}{|u_3 + W \sin(\omega \ln(32/u_3))|} \quad (\text{A.163})$$

より, 式 (A.160) は,

$$\sin(\omega \ln \frac{32}{u_3}) + \sin\left[\omega \ln \frac{32}{u_3} + \omega \ln \frac{32}{|u_3 + W \sin(\omega \ln(32/u_3))|}\right] = 0 \quad (\text{A.164})$$

となり, これを u_3 について解けば 3 周期点の位置が得られる.

ここで,

$$\alpha \equiv \omega \ln \frac{32}{u_3}, \quad \beta \equiv \omega \ln \frac{32}{|u_3 + W \sin \alpha|} \quad (\text{A.165})$$

とおけば, 式 (A.164) は

$$\sin \alpha + \sin(\alpha + \beta) = 0 \quad (\text{A.166})$$

の形になっている。したがって、

$$\alpha + \beta = -\alpha + 2m_3\pi, \quad m_3 \text{ integer} \quad (\text{A.167})$$

であるから、 α, β を元に戻して、

$$u_3^2 \left| u_3 + W \left(\sin \omega \ln \frac{32}{u_3} \right) \right| = 32^3 e^{-2m_3\pi/\omega} \quad (\text{A.168})$$

となり、これを満たす u_3 が $s = 0$ での 3 周期点の位置となる。

3 周期点の安定性

Whisker 写像の 3 回繰り返し写像 $(u_n, s_n) \rightarrow (u_{n+3}, s_{n+3})$ を線形化する。簡単のため、以下では $(u, s) \equiv (u_n, s_n)$, $(\bar{u}, \bar{s}) \equiv (u_{n+3}, s_{n+3})$ とおく。

すると写像

$$\bar{u} = f_2(u, s) + W \sin g_2(u, s) \quad (\text{A.169})$$

$$\bar{s} = g_2(u, s) + \omega \ln \frac{32}{|f_2(u, s) + W \sin g_2(u, s)|} \quad (\text{A.170})$$

(式 (A.158), (A.159) より) を (u, s) で線形化した写像

$$\begin{pmatrix} \bar{u} \\ \bar{s} \end{pmatrix} = A \begin{pmatrix} u \\ s \end{pmatrix} \quad (\text{A.171})$$

において、

$$A = \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \end{pmatrix} \quad (\text{A.172})$$

とおくと、行列 A の成分は、

$$a_{11} = \left. \frac{\partial \bar{u}}{\partial u} \right|_{u_3, s_3} \quad (\text{A.173})$$

$$a_{12} = \left. \frac{\partial \bar{u}}{\partial s} \right|_{u_3, s_3} \quad (\text{A.174})$$

$$a_{21} = \left. \frac{\partial \bar{s}}{\partial u} \right|_{u_3, s_3} \quad (\text{A.175})$$

$$a_{22} = \left. \frac{\partial \bar{s}}{\partial s} \right|_{u_3, s_3} \quad (\text{A.176})$$

によって求められ、3 周期点の安定性条件は

$$|\text{Tr } A| = |a_{11} + a_{22}| < 2 \quad (\text{A.177})$$

によって与えられる。

実際に $s = 0$ にある 3 周期点に対し, $|\text{Tr } A|$ を計算すると,

$$|\text{Tr } A| = |-YJ + 2| < 2, \quad (\text{A.178})$$

つまり,

$$0 < YJ < 4 \quad (\text{A.179})$$

が安定性条件となる. ただし,

$$J \equiv \left[\frac{-Y(2-Y)\cos x - Y + 1}{1 + b \sin x/u_3} + 2 - Y \right] \cos \left(x + \omega \ln \frac{32}{|u_3 + b \sin x|} \right) \quad (\text{A.180})$$

$$+ \frac{(1-Y)\cos x + 1}{1 + b \sin x/u_3} + (2-Y)\cos x + 2 \quad (\text{A.181})$$

$$Y \equiv \frac{b \omega}{u_3} \quad (\text{A.182})$$

$$x \equiv \omega \ln \frac{32}{u_3} \quad (\text{A.183})$$

$$b \equiv W. \quad (\text{A.184})$$

参考文献

- [1] B. Eckhardt. Transition state theory for ballistic electrons. Journal of Physics A, 28:3469–3478, 1995.
- [2] C. Jaffé, S. D. Ross, M. W. Lo, J. Marsden, D. Farrelly, and T. Uzer. Statistical theory of asteroid escape rates. Physical Review Letters, 89(1):011101, 2002.
- [3] I. Damião Soares H. P. de Oliveira, A. M. Ozorio de Almeida and E. V. Tonini. Homoclinic chaos in the dynamics of a general bianchi type-ix model. Physical Review D, 65:083511, 2002.
- [4] H. Eyring. The activated complex in chemical reactions. The Journal of Chemical Physics, 3(2):107, 1935.
- [5] E. Evans and M. Polanyi. Some applications of the transition state method to the calculation of reaction velocities, especially in solution. Transactions of the Faraday Society, 31:875, 1935.
- [6] E. Wigner. The transition state method. Transactions of the Faraday Society, pages 29–41, 1938.
- [7] O. K. Rice and H. C. Ramsperger. Theories of unimolecular gas reactions at low pressures. Journal of the American Chemical Society, 49(1926), 1927.
- [8] L. S. Kassel. Studies in homogeneous gas reactions I. The Journal of Physical Chemistry, 32:225, 1928.
- [9] L. S. Kassel. Studies in homogeneous gas reactions. II. Introduction of quantum theory. The Journal of Physical Chemistry, 32:1065, 1928.
- [10] R. A. Marcus and O. K. Rice. The kinetics of the recombination of methyl radicals and iodine atoms. Journal of Physical and Colloid Chemistry, 55(6):894–908, 1951.
- [11] J. I. Steinfeld, J. S. Francisco, and W. L. Hase. Chemical Kinetics and Dynamics. Prentice Hall College Div, 1989.
- [12] M. Berlinger and C. Schlier. How accurate is the Rice-Ramsperger-Kassel-Marcus theory? The case of H_3^+ . Journal of Chemical Physics, 101(5):4750, 9 1994.

- [13] D. L. Bunker and W. L. Hase. On non-RRKM unimolecular kinetics: Molecules in general, and CH_3NC in particular. Journal of Chemical Physics, 59(9):4621, 11 1973.
- [14] J. R. Clarkson, J. M. Herbert, and T. S. Zwier. Infrared photodissociation of a water molecule from a flexible molecule- H_2O complex: rates and conformational product yields following xh stretch excitation. Journal of Chemical Physics, 126(13):134306, 2007.
- [15] B. C. Dian, G. G. Brown, K. O. Douglas, and B. H. Pate. Measuring picosecond isomerization kinetics via broadband microwave spectroscopy. Science, 320:924, 2008.
- [16] Frederic Gabern, Wang S. Koon, Jerrold E. Marsden, and Shane D. Ross. Theory and computation of non-RRKM lifetime distributions and rates in chemical systems with three or more degrees of freedom. Physica D: Nonlinear Phenomena, 211:391–406, 2005.
- [17] T. Shibata, H. Li, H. Katayanagi, and T. Suzuki. Dissociation of metastable CH_3CO radical observed by subpicosecond time-clocked photofragment imaging. Journal of Physical Chemistry A, 102(21):3643–3647, 1998.
- [18] J. D. Meiss R. S. MacKay and I. C. Percival. Transport in Hamiltonian systems. Physica D, 13:55–81, 1984.
- [19] D. Bensimon and L. P. Kadanoff. Extended chaos and disappearance of KAM trajectories. Physica D, 13:82–89, 1984.
- [20] S. R. Channon and J. L. Lebowitz. Numerical experiments in stochasticity and homoclinic oscillation. Annals of the New York Academy of Sciences, 357:108, 1980.
- [21] M. J. Davis and S. K. Gray. Unimolecular reactions and phase space bottlenecks. The Journal of Chemical Physics, 84(10):5389–5441, 1986.
- [22] A. J. Lichtenberg and M. A. Lieberman. Regular and Stochastic Dynamics 2nd Ed. Springer-Verlag, New York, 1992.
- [23] S. Wiggins. Global Bifurcations and Chaos. Springer-Verlag, 1988.
- [24] V. K. Melnikov. On the stability of the center for time periodic perturbations. Trans. Moscow Math. Soc., 12:1–57, 1963.
- [25] Stephen K. Gray and Stuart A. Rice. Phase space bottlenecks and statistical theories of isomerization reactions. Journal of chemical physics, 86(4):2020–2035, 1987.
- [26] R. E. Gillilan and G. S. Ezra. Transport and turnstiles in multidimensional Hamiltonian mappings for unimolecular fragmentation: Application to van der Waals predissociation. Journal of Chemical Physics, 94(4):2648, 1991.
- [27] B. V. Chirikov. A Universal Instability Of Many-Dimensional Oscillator Systems. Physics Reports, 52(5):263–379, 1979.

- [28] T. Y. Petrosky. Chaos and irreversibility in a conservative nonlinear dynamical system with a few degrees of freedom. Physical Review A, 29(4):2078, 1984.
- [29] 土屋莊次. 初めての化学反応論. 岩波書店, 2003.
- [30] H. A. Kramers. Brownian motion in a field of force and the diffusion model of chemical reactions. Physica, 7:284–304, 1940.
- [31] T. Baer and R. Kury. Random energy flow in the dissociation of energy selected bromobenzen and bromobenzen- d_5 ions. Chem. Phys. Lett., 92(6):659, 1982.
- [32] T. Baer. The dissociation dynamics of energy-selected ions. Adv. Chem. Phys., 64:111, 1986.
- [33] F. W. Schneider and B. S. Rabinovitch. The thermal unimolecular isomerization of methyl isocyanide. fall-off behavior. J. Am. Chem. Soc., 84:4215, 1962.
- [34] F. W. Schneider and B. S. Rabinovitch. Unimolecular isomerization of methyl- d_3 isocyanide - statistical-weight inverse secondary intermolecular kinetic isotope effects in nonequilibrium thermal systems. J. Am. Chem. Soc., 85:2395, 1963.
- [35] B. S. Rabinovitch, P. W. Gilderson, and B. S. Rabinovitch. Thermal unimolecular isomerization of methyl- d_1 isocyanide. fall-off and inverse isotope effect. J. Am. Chem. Soc., 87:158, 1965.
- [36] K. M. Maloney, A. P. Pavou, and B. S. Rabinovitch. Kinetic isotope effects in nonequilibrium thermal unimolecular systems. ethyl isocyanide- d_5 . J. Phys. Chem., 73:2756, 1969.
- [37] K. M. Maloney and B. S. Rabinovitch. Thermal isomerization of isocyanides . variation of molecular parameters. ethyl isocyanide. J. Phys. Chem., 73:1652, 1969.
- [38] 大貫義郎・吉田春夫. 岩波講座 現代の物理学 1「力学」. 岩波書店, 1994.
- [39] T. Baer and W. L. Hase. Unimolecular Reaction Dynamics Theory and Experiments. Oxford University Press, 1996.
- [40] S. Wiggins. Introduction to Applied Nonlinear Dynamical Systems and Chaos. Springer, 2nd edition, 2003.
- [41] A. N. Kolmogorov. On the conservation of conditionally periodic motions under small perturbation of the hamiltonian. Dokl. Akad. Nauk. SSSR, 98:527–530, 1954.
- [42] V. I. Arnold. Generation of almost periodic motion from a family of periodic motions. Soviet Math. Dokl., 2:501, 1961.
- [43] V. I. Arnold. On the behavior of an adiabatic invariant under slow periodic variation of the hamiltonian. Soviet Math. Dokl., 3:136, 1962.
- [44] V. I. Arnold. Small perturbations of the automorphisms of the torus. Soviet Math. Dokl., 3:1008, 1962.

- [45] J. Moser. On invariant curves of area-preserving mappings of an annulus. Nachr. Akad. Wiss. Göttingen Math.-Phys. Kl. II, pages 1–20, 1962.
- [46] V. I. Arnold. Mathematical Methods of Classical Mechanics. Springer-Verlag, 1978.
- [47] J. Greene. Method for determining a stochastic transition. J. Math. Phys., 20:1183, 1979.
- [48] M. J. Davis. Bottlenecks to intramolecular energy transfer and the calculation of relaxation rates. The Journal of chemical physics, 83(3):1016, 1985.
- [49] J. Guckenheimer and P. Holmes. Nonlinear Oscillations, Dynamical Systems, and Bifurcations of Vector Fields. Springer, 1983.
- [50] B. V. Chirikov. Resonance processes in magnetic traps. Atomnaya Energiya, 6:630, 1959.
- [51] M. N. Rosenbluth, R. Z. Sagdeev, J. B. Taylor, and G. M. Zaslavski. Destruction of magnetic surface by magnetic field irregularities. Nuclear Fusion, 6:207, 1966.
- [52] F. H. Walker and J. Ford. Amplitude instability and ergodic behavior for conservative nonlinear oscillator systems. PHYSICAL REVIEW, 188(1):416, 1969.
- [53] B. V. Chirikov. Research Concerning the theory of nonlinear resonance and stochasticity. CERN Trans. 71-41, Geneva, 1971.
- [54] B. V. Chirikov. Stability of the motion of a charged particle in a magnetic confinement system. Soviet Journal of Plasma Physics, 4:289–300, 1978.
- [55] R. V. Jensen. Stochastic ionization of surface-state electrons: Classical theory. Physical review A, 30(1):386, 1984.
- [56] T. Y. Petrosky. Chaos and nonunitary evolution in nonintegrable Hamiltonian systems. Physical Review A, 32(6):3716–3725, 1985.
- [57] S. A. Rice, S. K. Gray and M. J. Davis. Bottlenecks to unimolecular reactions and an alternative form for classical RRKM theory. The Journal of Physical Chemistry, 90(16):3470–3482, July 1986.
- [58] J. D. Meiss and E. Ott. Markov tree model of transport in area-preserving maps. Physica D, 20:387–402, 1986.
- [59] K.-C. Lee. What makes chaos border sticky? Physica D, 35:186–202, 1989.
- [60] C. F. F. Karney. Long-time correlations in the stochastic regime. Physica D, 8:360–380, 1983.
- [61] 矢野健太郎・石原繁. 基礎解析学コース 複素解析. 裳華房, 1995.
- [62] T. Komatsuzaki and R. S. Berry. Regularity in chaotic reaction paths. i. ar. J. Chem. Phys., 110(18):9160–9173, 1999.
- [63] S. Wiggins. Chaotic Transport in Dynamical Systems. Springer-Verlag, 1992.

- [64] H. W. Schranz and M. A. Collins. Nonlinear resonance and torsional dynamics: Model simulations of HOOH and CH₃OOCH₃. The Journal of Chemical Physics, 98(2):1132, 1993.
- [65] S. Wiggins. On the geometry of transport in phase space I. Transport in k-degree-of-freedom Hamiltonian systems, $2 \leq k < \infty$. Physica D: Nonlinear Phenomena, 44:471–501, 1990.
- [66] M. A. Harthcock and J. Laane. Two-dimensional analysis of the ring-puckering and ph inversion vibrations of 3-phospholene. The Journal of Chemical Physics, 79:2103, 1983.
- [67] D. H. Waldeck. Photoisomerization dynamics of stilbenes. Chemical Reviews, 91(3):415–4436, 1991.
- [68] M. A. Ratner G. C. Schatz, V. Buch and R. B. Gerber. Dissociation dynamics of vibrationally excited van der Waals clusters: $I_2XY \rightarrow I_2 + X + Y$ ($X, Y = \text{He, Ne}$). The Journal of Chemical Physics, 79(4):1808, 1983.
- [69] S. B. Woodruff and D. L. Thompson. A quasiclassical trajectory study of vibrational predissociation of van der Waals molecules: Collinear $\text{He} \cdots I_2(B^3\Pi)$. The Journal of Chemical Physics, 71(1):376, 1979.
- [70] N. De Leon and B. J. Berne. Intramolecular rate process: Isomerization dynamics and the transition to chaos. The Journal of Chemical Physics, 75(7):3495, 1981.
- [71] H. Eyring and M. Polanyi. Concerning simple gas reactions. Z. Phys. Chem. B, 12:279–311, 1931.
- [72] T. Uzer, C. Jaff , J. Palaci n, P. Yanguas, and S. Wiggins. The geometry of reaction dynamics. Nonlinearity, 15:957–992, 2002.
- [73] J. A. Beswick and J. Jortner. Vibration predissociation of triatomic van der waals molecules. The Journal of Chemical Physics, 68(5):2277, 1978.
- [74] C. Jaff , D. Farrelly, and T. Uzer. Transition state theory without time-reversal symmetry: chaotic ionization of the hydrogen atom. Physical Review Letters, 84(4), 2000.
- [75] U. Lourderaj and W. L. Hase. Theoretical and computational studies of non-rrkm unimolecular dynamics. Journal of Physical Chemistry A, 113(11):2236–2253, 2009.
- [76] M. Toller, G. Jacucci, G. DeLorenzi, and C. P. Flynn. Theory of classical diffusion jumps in solids. Physical review B, 32(4):2028, 8 1985.
- [77] K. Yamanouchi, N. Ikeda, S. Tsuchiya, D. M. Jones, 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. Journal of Chemical Physics, 95(9):6330, 1991.

- [78] N. B. Slater. The rates of unimolecular reactions in gases. Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society, 35:56–69, 1 1939.
- [79] 垣谷俊昭. 光・物質・生命と反応 下. 丸善, 1998.
- [80] I. Amdur and G. G. Hammes. 化学反応速度論 ー基礎概念と最近のトピックスー. 共立出版, 1971. (三山創, 浅羽哲郎 訳).
- [81] 富永博夫・河本邦仁. 21 世紀の先端科学をになう新化学教科書シリーズ第 3 巻 反応速度論. 昭晃堂, 1994.