

Title	多自由度化学反応系における再交差(recrossing)運動の近可積分性に関する研究(力学系と複雑性,基研長期研究会「複雑系4」)
Author(s)	小松崎, 民樹; 長岡, 正隆; Hanggi, Peter
Citation	物性研究 (1996), 66(5): 1039-1049
Issue Date	1996-08-20
URL	http://hdl.handle.net/2433/95885
Right	
Type	Departmental Bulletin Paper
Textversion	publisher

多自由度化学反応系における再交差 (recrossing) 運動の近可積分性に関する研究

小松崎 民樹*、長岡 正隆 (基礎化研)、Peter Hänggi (Augsburg大)

* 日本学術振興会特別研究員

【研究背景】

遷移状態近傍における再交差運動は化学反応理論において中心的課題のひとつである。良く知られる遷移状態理論は反応系から生成系への遷移は一回通過の非再交差仮定に立脚している。しかしながら、この非再交差仮定と現実の反応動力学的間には顕著な相違が存在することが多くの理論計算により明らかにされている¹⁾。Grote-Hynes理論として知られる反応速度論の一般化ランジュバン方程式による定式化において、再交差運動における非平衡論的効果は摩擦核 (friction kernel) と乱雑力 (random force) の2つによって表され、多くの研究者がハミルトニアン構造とGrote-Hynes理論の関連性について研究してきた²⁾⁻⁶⁾。van der ZwanとHynesはハミルトニアンが虚数の振動数 (反応座標) および実数の振動数 (熱浴) をもつ調和振動子から成り、各調和振動子間の相互作用が双一次結合で表される場合、Grote-Hynes理論は反応系、熱浴を含めた全系の基準座標のうち虚数の振動数を有するものを新たに”真”の反応座標と定義した遷移状態理論と厳密に一致することを示した²⁾。すなわちこの場合、再交差運動は真の反応座標でない座標に沿って反応動力学的を”観測”した結果生じた見かけ上の産物といえる。DavisとGrayは位相空間上のセパトリックスを遷移状態として捉え、2自由度ハミルトン系においては再交差仮定問題の束縛のない遷移状態が定義できることを示した⁷⁾。しかしながら、2自由度以上の系については本質的な問題を含んでおり未だ解かれていない⁸⁾。

現実におけるほとんどすべてのハミルトニアンは多次元で非線形性を有している。それゆえ、現実系において再交差運動を与えないような反応分割面 (dividing surface) が抽出できる一般的な条件が存在するのか? また存在するならばどのようなものかに関しては未だopen questionである。

アルゴンクラスターの相転移に関する最近の注目すべき一連の理論研究において、Berryと共同研究者らは短時間領域においてポテンシャルエネルギー曲面の鞍点近傍の動力学的に”規則的”運動があることを見いだした⁹⁾。彼らは幾つかの温度におけるlocal Liapunovスペクトルを解析し、相転移点以下ではその動力学的はサンプルしたすべての時間領域でカオス的であるのに対し、相転移点付近では鞍点近傍の動力学的から由来する”規則的”運動が短時間領域において観測されることを見いだした。一方、大峰らは水の分子動力学的の研究において、水の運動は無数にあるポテンシャルエネルギー窪みの極小エネルギー配置である基本的構造 (inherent structure) 内でのカオス的な振動運動と各基本的構造間を間欠的に渡り歩く運動から成ることを見だし、基本的構造間の遷移は遷移状態理論で仮定されている熱的なランダム過程ではなく、動的な水の集团的運動であることを明らかにした¹⁰⁾。幾つかの溶液内化学反応 (例えば、水中のプロトン輸送¹¹⁾) でも拡散的でない集团的分子運動を伴うことが予想されている。

本稿では4次元ハミルトニアン (マロンアルデヒドのプロトン移動反応) を例に取り、再交差運動

の”規則性”をリー正準摂動論¹²⁾を用いて解析する。鞍点付近の再交差運動がその短時間領域で近可積分的である場合、虚数の振動数をもつ新しい正準座標を再交差軌道を与えない真の反応座標として捉えることができ、”元の”反応座標に射影して観測された再交差運動は真の反応座標に基づく遷移状態理論の枠内で記述されることになる。再交差軌道を与えない反応分割面 (dividing surface) を与える条件についても考察したい。

【理論】

問題にする再交差運動は遷移状態近傍の局所的領域で決定されるので、リー正準摂動論の計算効率化を図るため系のハミルトニアンを遷移状態近傍でテーラー展開を用いて近似する。ここで、虚数 (反応座標)、および実数 (熱浴) の振動数を持つ調和振動子系を零次ハミルトニアンとし、各調和振動子間の任意のべき級数の非線形結合を高次摂動ハミルトニアンとする。展開係数は鞍点における核座標に関する分子ハミルトニアンの2次 (ヘシアン)、3次、4次、... 微分行列から一義的に求めることができる^{4a)}。

$$H = H_0 + \sum_{n=1}^{\infty} \varepsilon^n H_n \quad (1)$$

$$H_0 = \frac{1}{2} \sum_j (p_j^2 + \omega_j^2 q_j^2) \quad (2)$$

$$\sum_{n=1}^{\infty} \varepsilon^n H_n = \sum_{j,k} C_{jk} q_j q_k + \sum_{j,k,l} C_{jkl} q_j q_k q_l + \sum_{j,k,l,m} C_{jklm} q_j q_k q_l q_m + \dots \quad (3)$$

ここで、 p_j と q_j はそれぞれ質量加重 (mass weighted) の j 番目の運動量とその共役な座標を表し、 ω_j は j 番目のモードの振動数である。

(1) 式に対して、リー正準摂動論を適用する。

まず、第2量子化の手法を使って(2)、(3)式を形式的に書き直す。

$$\begin{aligned} H_0 &= \sum_j a_j^* a_j, \\ \sum_{n=1}^{\infty} \varepsilon^n H_n &= \sum_{j,k} \tilde{C}_{jk} [a_j a_k + a_j^* a_k^* - 2a_j^* a_k] \\ &+ \sum_{j,k,l} \tilde{C}_{jkl} [a_j a_k a_l - a_j^* a_k^* a_l^* - 3(a_j^* a_k a_l - a_j a_k^* a_l^*)] \\ &+ \sum_{j,k,l,m} \tilde{C}_{jklm} [a_j a_k a_l a_m + a_j^* a_k^* a_l^* a_m^* + 6a_j^* a_k^* a_l a_m - 4(a_j^* a_k a_l a_m + a_j a_k^* a_l^* a_m^*)] \\ &+ \dots \end{aligned} \quad (4)$$

ここで、

$$\tilde{C}_{jk} = -\frac{C_{jk}}{(\sqrt{2}i)^2 \omega_j \omega_k}, \quad \tilde{C}_{jkl} = -\frac{C_{jkl}}{(\sqrt{2}i)^3 \omega_j \omega_k \omega_l}, \quad \tilde{C}_{jklm} = -\frac{C_{jklm}}{(\sqrt{2}i)^4 \omega_j \omega_k \omega_l \omega_m}$$

..... (5)

$$a_k^* = \frac{1}{\sqrt{2}}(p_k + i\omega_k q_k), \quad a_k = \frac{1}{\sqrt{2}}(p_k - i\omega_k q_k), \quad (6)$$

$$\{a_j, a_k\} = \{a_j^*, a_k^*\} = 0, \quad \{a_j, a_k^*\} = -i\omega_k \delta_{jk}. \quad (7)$$

$\{\}$ 、 δ 、 a_k^* および a_k はそれぞれPoisson括弧、クロネッカーデルタ、 k 番目のモードに対応する生成および消滅演算子を表す。

次に、高次項を系統的に計算する上で効率的であるDepritの漸化式¹²⁾を用いてリー正準摂動論を(4)式に適用する。正準変換のリー母関数、 S も元のハミルトニアン H 同様、 ε のべき級数で展開できると仮定すると、

$$H_n, \mathbf{a}^*, \mathbf{a} \xrightarrow{S} H_n^*, \bar{\mathbf{a}}^*, \bar{\mathbf{a}}, \quad (8)$$

$$\varepsilon S(\bar{\mathbf{a}}^*, \bar{\mathbf{a}}) = \sum_{n=1} \varepsilon^n S_n(\bar{\mathbf{a}}^*, \bar{\mathbf{a}}) \quad (9)$$

Depritの漸化式は(10)～(13)式のように表される。

$$H_0^* = H_0 \quad (n=0), \quad (10)$$

$$D_0 S_n = n(H_n^* - H_n) - \sum_{m=1}^{n-1} (L_{n-m} H_m^* + m T_{n-m}^{-1} H_m), \quad (n \geq 1) \quad (11)$$

$$D_0 \equiv \frac{\partial}{\partial t} + \{, H_0\}, \quad (12)$$

$$L_n = \{S_n, \}, \quad T_n^{-1} = \frac{1}{n} \sum_{m=0}^{n-1} L_{n-m} T_m^{-1}. \quad (13)$$

ここで、 $\bar{\mathbf{a}}^*$ は $\bar{\mathbf{a}}$ それぞれ新しいハミルトニアン H^* の生成および消滅演算子ベクトルを表し、 D_0 は非摂動系の軌道に沿ってとられる時間の全微分であり、我々が問題にする自律系では第一項の時間に対する偏微分の項は零になる。 H_n^* ($n \geq 1$)は対応する S_n のなかに永年項が現れないように定める。

形式的な第2量子化による \mathbf{p} - \mathbf{q} 表示から \mathbf{a} - \mathbf{a}^* 表示への変換により、煩雑な解析的微分および積分計算を特殊な数値演算処理システムなしに生成・消滅演算子の単純なpoisson括弧公式 [(7)式]を

用いて系統的に行うことができる。 S_n のなかに永年項が現れないように H_n^* を求める平均化の操作は以下のようにして行うことができる。

H_n^* および S_n は次式のように表すことができる。

$$nH_n^* = \bar{g}, \quad D_0 S_n = -\{g\}, \quad (14)$$

ここで、 \bar{g} および $\{g\}$ は

$$D_0 S_n = nH_n^* - \left[nH_n + \sum_{m=1}^{n-1} (L_{n-m} H_m^* + mT_{n-m}^{-1} H_m) \right] = nH_n^* - g = nH_n^* - \bar{g} - \{g\}, \quad (11)$$

$$\bar{g} = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T g(\tau) d\tau, \quad \{g\} = g - \bar{g}. \quad (15)$$

を意味する。

Poissonの運動方程式 [(16)式] を解いて生成・消滅演算子 a^* および a をハミルトニアン H_0 に従う時間" τ "を用いて表すと、

$$\frac{\partial a_k^*}{\partial \tau} = \{a_k^*, H_0\}, \quad \frac{\partial a_k}{\partial \tau} = \{a_k, H_0\}, \quad (16)$$

$$a_k^* = a_k^*(0) e^{i\omega_k \tau}, \quad a_k = a_k(0) e^{-i\omega_k \tau}, \quad (17)$$

a_j^* および a_k の任意のべき級数の任意の積の和である g は

$$\begin{aligned} g &= \sum_s c_s \left(\prod_j^{s \in \mathbf{a}^*} (a_j^*)^{l_j} \prod_k^{s \in \mathbf{a}} (a_k)^{l_k} \right) \\ &= \sum_s c_s \left(\prod_j^{s \in \mathbf{a}^*} (a_j^*(0))^{l_j} \prod_k^{s \in \mathbf{a}} (a_k(0))^{l_k} \right) \exp \left\{ i \left(\sum_j^{s \in \mathbf{a}^*} l_j \omega_j - \sum_k^{s \in \mathbf{a}} l_k \omega_k \right) \tau \right\}. \end{aligned} \quad (18)$$

と表すことができる。

このとき、時間 τ に依存しない g 中の永年項 \bar{g} は(18)式の右辺の指数因子が ε^n よりも小さいすべての項になるように選ぶことができる。

$$\sum_j^{s \in \mathbf{a}^*} l_j \omega_j - \sum_k^{s \in \mathbf{a}} l_k \omega_k \leq O(\varepsilon^n). \quad (19)$$

留意すべき点は反応性モードと熱浴モードは鞍点近傍では虚数および実数の振動数をもつ調和振動子系を非摂動項としてもつため、これらのモード間の共鳴は通常起こらないことである。 $\bar{\mathbf{p}} - \bar{\mathbf{q}}$

($\bar{\mathbf{a}}^* - \bar{\mathbf{a}}$ に対応する運動量と座標)を変数とする新しい物理量 A^* は発展演算子 T を A^* に掛けること

で $\mathbf{p}-\mathbf{q}$ 表示に変換することができる。

$$A^*(\mathbf{p}, \mathbf{q}) = TA^*(\bar{\mathbf{p}}, \bar{\mathbf{q}}) \quad (20)$$

ここで、

$$T = \sum_{n=0}^{\infty} \varepsilon^n T_n, \quad TT^{-1} = 1, \quad T_n = -\frac{1}{n} \sum_{m=0}^{n-1} T_m L_{n-m}. \quad (21)$$

新しい正準変数 $\bar{\mathbf{p}}-\bar{\mathbf{q}}$ のうち虚数の振動数をもつモードを F とすると、鞍点付近の再交差運動がその短時間領域で近可積分である場合はこのモード F を再交差軌道を与えない真の反応座標として捉えることができ、その場合の反応速度を一回通過の非再交差仮定に基づく遷移状態理論の枠内で正しく評価できることになる。このとき反応速度 $k(E)$ は

$$k(E) = \langle j_+(S) \rangle_E = \langle \dot{\bar{q}}_F(\mathbf{p}, \mathbf{q}) \delta[\bar{q}_F(\mathbf{p}, \mathbf{q})] \theta[\dot{\bar{q}}_F(\mathbf{p}, \mathbf{q})] \rangle_E \quad (22)$$

となり、反応分割面 S ($\bar{q}_F = 0$) を横切る正方向の流束 j_+ ($= \dot{\bar{q}}_F \theta[\dot{\bar{q}}_F]$) のエネルギー E でのマイクロカノニカル平均から求めることができる¹³⁾。ここで、 $\langle \dots \rangle_E$ および $\theta(x)$ は、それぞれ、エネルギー E におけるマイクロカノニカル平均およびステップ関数を表す。

【計算】

〈4自由度系ハミルトニアンモデル〉 本稿ではマロンアルデヒドのプロトン移動反応モデルとして次式の4自由度系のハミルトニアンを取り上げ、鞍点における再交差動力学を解析する。

$$H = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^4 p_i^2 + V_0(q_1) + \frac{1}{2} \omega_2^2 \left[q_2 - \frac{c_2 q_1^2}{\omega_2^2} \right]^2 + \frac{1}{2} \left[\omega_3^2 - \gamma \left(q_1^2 - \frac{a}{b} \right) \right] q_3^2 + \frac{1}{2} \omega_4^2 \left[q_4 - \frac{c_4 q_1}{\omega_4^2} \right]^2 \quad (23)$$

ここで、

$$V_0(q_1) = -\frac{1}{2} a q_1^2 + \frac{1}{4} b q_1^4. \quad (24)$$

反応性モード q_1 および熱浴モード q_2 からなるポテンシャルエネルギー部分は他の研究者¹⁴⁾により用いられている同反応に対する2次元のポテンシャルエネルギー関数と同一のもので、ポテンシャル変数は *ab initio* 計算により得られたもの^{14a)}を用いた。他の熱浴モード q_3 および q_4 は、それぞれ、論文 [15]

の図5に描かれてあるように、650 cm⁻¹の振動数のwagging運動に対応する圧搾2重井戸型ポテンシャル、および1655 cm⁻¹の振動数のC=O伸縮運動に対応する反対称型2重井戸型ポテンシャルの熱浴モードを表す。対応する q_1 との結合定数 γ および c_4 は q_1 と q_2 の間の結合強度の約半分に設定した。このとき、反応の活性化障壁は5.0 kcal/molとなる。用いたポテンシャル変数は表1にまとめた。

表1. ポテンシャル変数

$a^1)$	84	$b^3)$	354
$\omega_2^2)$	39	$c_2^4)$	134
$\omega_3^2)$	40	$\gamma^3)$	-130
$\omega_4^2)$	95	$c_4^1)$	65

1) in the unit of kcal/mol ang²amu⁻¹ 2) in the unit of (kcal/mol ang²amu⁻¹)^{1/2}

3) in the unit of kcal/mol ang⁴amu⁻² 4) in the unit of kcal/mol ang³amu^{-3/2}

〈透過係数 $\kappa_{MD}(t)$ の計算方法〉 反応系の位相空間の平衡分布からランダムに抽出した運動が $k_B T$ に比べ高い活性化障壁を越えることは非常にまれであり、この反応動力学を解析するためには非常に長時間かつ正確な軌跡を計算しなければならず、現在の計算機能力では現実的ではない。このため、反応座標を活性化障壁の鞍点に固定し、それ以外の座標およびその運動量に対し熱平衡分布ないしはマイクロカノニカル分布を仮定した”遷移状態”から動力学を計算することにより反応速度を評価する手法が開発されている¹⁶⁾。本稿では、初期の位相空間分布にマイクロカノニカル集合を仮定する方法を用いて反応動力学を解析する。初期分布発生の方法は次のようにして行った。

独立な10個の初期値から反応座標を鞍点に固定したエネルギー一定の制限付き分子動力学計算を行い、最初のみ3000ステップとしその後は300ステップ毎に発生する配置を計1000個保存する。10×1000個の配置に対して反応座標の運動量も加えた計4次元の運動量空間においてマイクロカノニカルに各運動量をサンプルする。今回は分子動力学計算として計算過程で精度を一定に保つようにステップサイズを動的に変化させるAdaptive Stepsize control fourth order Runge Kutta法を用い、計算精度は $\pm 1 \times 10^{-8}$ kcal/molを設定した。新しいハミルトニアン H^* に基づく動力学では遷移状態($\bar{q}_F = 0$)を越えた軌跡は再交差しない。このため、遷移状態を越えた軌跡は最長、系のエネルギーの誤差が設定した計算精度を越えた時点までを算出している。

透過係数 $\kappa_{MD}(t)$ は次式によって与えられる¹⁷⁾。

$$\kappa_{MD}(t) = \frac{\langle j(0)\theta[x(t)] \rangle}{\langle j_+(0) \rangle} \quad (25)$$

ここで、 $j(0)$ は活性化障壁の鞍点における初期流束を、 $j_+(0)$ は鞍点における正方向の初期流束を、 $\theta(x)$ はステップ関数を、また $x(t)$ は鞍点で零値をもつ反応座標(今回の場合 q_1)をそれぞれ意味する。

$\langle \rangle$ は遷移状態における初期条件のミクロカノニカル分布による平均を表す。(25)式は初期流束を正方向と負方向に分割し、(26)式のように書き直すことができる。

$$\kappa_{\text{MD}}(t) = \frac{\langle j_+(0)\theta[x(t)] \rangle}{\langle j_+(0) \rangle} - \frac{\langle j_-(0)\theta[x(t)] \rangle}{\langle j_-(0) \rangle} \quad (26)$$

$$\langle j_+(0) \rangle = -\langle j_-(0) \rangle \quad (27)$$

【結果と考察】

活性化障壁の鞍点を基準にして 0.1, 0.5 および 1.0 kcal/mol の各エネルギー値において再交差動力学を解析した。図1はMDより算出された透過係数 $\kappa_{\text{MD}}(t)$ の時間依存性を、図2は透過係数 $\kappa_{\text{MD}}(t \rightarrow \infty)$ の軌跡数に対する統計的な収束を示している。エネルギーが増加するのに伴い、透過係数 $\kappa_{\text{MD}}(t)$ は減少する傾向にある。再交差動力学を決定づけるplateau時間はいずれの場合も1.5~2ピコ秒であり、平均的に1.5~2ピコ秒経過すると遷移状態を越えた軌跡は生成系ないしは反応系に落ち着くことを意味する。また、図2より10000軌跡数に対する $\kappa_{\text{MD}}(t \rightarrow \infty)$ の収束は良好といえる。 $\kappa_{\text{MD}}(t \rightarrow \infty)$ の値は 0.1, 0.5 および 1.0 kcal/mol の各エネルギー値において0.94, 0.90および0.81である。表2に再交差数に対して再交差運動の軌跡を分類したものを示す。

表2 再交差運動の軌跡の分類

エネルギー	0.1 kcal/mol	0.5 kcal/mol	1.0 kcal/mol
+ to -: 0 of - to +: 1	0(-) 4452(+)	0(-) 4132(+)	0(-) 3739(+)
+ to -: 1 of - to +: 0	4440(-) 0(+)	4079(-) 0(+)	3712(-) 0(+)
+ to -: 1 of - to +: 1	514(-) 518(+)	701(-) 661(+)	989(-) 956(+)
+ to -: 1 of - to +: 2	0(-) 29(+)	0(-) 189(+)	0(-) 278(+)
+ to -: 2 of - to +: 1	44(-) 0(+)	211(-) 0(+)	268(-) 0(+)
+ to -: 2 of - to +: 2	1(-) 1(+)	9(-) 14(+)	27(-) 26(+)
+ to -: 2 of - to +: 3		0(-) 4(+)	0(-) 1(+)
+ to -: 3 of - to +: 2			4(-) 0(+)
+ to -: 3 of - to +: 3	1(-) 0(+)		

ここで、+ to -: N of - to +: Mは反応座標 q_1 が正から負方向へN回、負から正方向へM回 $q_1=0$ を横切ったことを表し、括弧内の+/-記号は初期流束の符号を意味する。

図3に、正負いずれかの方向へ障壁 $q_1=0$ を越えた運動が再びその障壁を交差する際に、 $q_1=0$ から離れた q_1 の長さの最大値、excursion lengthの分布を各エネルギーに対してプロットした。表2および図3から、エネルギーが高くなるほど再交差数は増加し、再交差運動の配置空間での拡がりも大きくなることが分かる。0.1, 0.5 および 1.0 kcal/molの各エネルギー値における代表的な軌跡とリー正準摂動論計算により導出された0、1、2、3次摂動展開による新しいハミルトニアンに基づく軌跡を q_1-q_2 面に投影し(図4、5、6)、対応する位相空間上の距離であるユークリッドノルムを時間の関数として示した(図7、8、9)。低エネルギー領域ではリー正準摂動論により得られる運動と実際のハミルトニアンに基づく運動の間には良い相関が見られるが、高エネルギー領域では両者の間に不一致が見られる。すなわち、低エネルギー領域では再交差動力学はその時間スケールの範囲内で近可積分的な振る舞いをしており、真の反応座標および反応分割面を抽出し遷移状態理論の枠内でその反応動力学を議論することができる。しかしながら、エネルギーが高くなるに従い再交差運動の配置空間での拡がりも増加し、ポテンシャルの非線形性の影響をより受けるため再交差運動はカオス的になってくる。ここでは、再交差運動を与えない真の反応座標を抽出することは困難になり、再交差運動は座標の取り方によらない本質的な現象となる。これは相転移温度以上では再び動力学はカオス的になるBerryらのアルゴンクラスター相転移の温度依存性の結果と一致する。現在、(22)式に基づいた反応速度を解析している¹⁸⁾。

【結論】

凝縮系化学反応論のほとんどはポテンシャルエネルギー超曲面のもつ多次元性を幾つかの重要と思われる自由度に投影するが、この取り扱いがどれほどの妥当性を持っているかはあまり議論されていない。再交差動力学の配置空間での局所性はむしろモード間のカップリング強度にも大きく依存するが次元性にも影響される。例えば、プロトンのトンネリングの研究に良く用いられる q_3 および q_4 を除いた2次元ポテンシャル面では再交差運動はもはや局所的ではなくなる。bent型ポテンシャル面を除くと、一般的に2次元ポテンシャル面では再交差運動は起こりづらい。水のような大多自由度系において、なぜ非エルゴード的な遷移が存在するかは未だ詳細は分かっているが、我々は運動が鞍点付近の配置空間上で局所的であればあるほど非カオス的な動力学を与えることに起因すると考えている。将来同様の解析を水の動力学に対しても行う予定である。今回用いた我々のモデルでは熱浴モード間の直接のカップリングは考慮されていないため、観測されたカオス的な再交差運動は熱浴モード間の直接カップリングから生じる共鳴によるものではない。遷移状態近傍の熱浴モード間に共鳴が存在すれば再交差運動の規則的運動を幾何学的に大きく変えることも考えられる。一方、遷移状態付近の非エルゴード的な動力学はGrote-Hynes理論における乱雑力のノイズ構造に影響するはずである。より規則的な動力学はより有色的なノイズ構造¹⁹⁾を与えるため、ノイズ構造の有色性も再交差動力学の配置空間上の局所性に深く関わりあっている。こういった視点から、今後、我々は再交差運動における熱浴モード間の非線形結合および乱雑力のノイズ構造と配置空間上の局所性との関わりを研究する予定

である。

【謝辞】

著者の一人小松崎は基礎化学研究所の福井謙一先生ならびに田崎秀一博士に多くの有益な議論をしていただいたことに対し感謝します。なお、本研究の一部は文部省科学研究費と日本学術振興会の援助によって行われています。

【参考文献】

- 1) 例えば、B.J. Gertner, K.R. Wilson, and J. T. Hynes, *J. Chem. Phys.*, **90**, 3537(1989).
- 2) G. van der Zwan and J. T. Hynes, *J. Chem. Phys.*, **78**, 4174(1983). 熱浴、および熱浴と反応座標以外の溶質モードに対応する調和振動子を多次元化した研究として3a)および4a)がある。
- 3a) E. Pollak, *J. Chem. Phys.*, **85**, 865(1986); 3b) *ibid.*, **95**, 533(1991).
- 4a) M. Nagaoka, Y. Okuno, and T. Yamabe, *J. Chem. Phys.*, **97**, 8143(1992); 4b) M. Nagaoka, N. Yoshida, and T. Yamabe, *J. Mol. Liquids*, **65**, 289(1995); 4c) M. Nagaoka, N. Yoshida, and T. Yamabe, *Int. J. Quantum. Chem.*, in press (1996)
- 5) E. Cortés, B.J. West, and K. Lindenberg, *J. Chem. Phys.*, **82**, 2708(1985).
- 6) K. Lindenberg and B.J. West, *The Nonequilibrium Statistical Mechanics of Open and Closed Systems* (VCH, New York, 1990).
- 7) M.J. Davis and S.K. Gray, *J. Chem. Phys.*, **84**, 5389(1986).
- 8) M. Toda, *Phys. Rev. Lett.*, **74**, 2670(1995).
- 9) C. Amitrano and R. S. Berry, *Phys. Rev. E*, **47**, 3158(1993).
- 10) I. Ohmine, *J. Phys. Chem.*, **99**, 6767(1995); I. Ohmine and H. Tanaka, *Chem. Rev.*, **93**, 2545(1993).
- 11) T. Komatsuzaki and I. Ohmine, *Chem. Phys.*, **180**, 239(1994); *Mol. Simulation* in press (1996).
- 12) J.R. Cary, *Phys. Rep.*, **79**, 130(1981).
- 13) J. T. Hynes, in *Theory of Chemical Reaction Dynamics*, edited by M. Baer (CRC, Boca Raton, FL, 1985), Vol. IV; N.D. Leon and B.J. Berne, *J. Chem. Phys.*, **75**, 3495(1981).
- 14a) E. Bosch, M. Moreno, J.M. Lluch, and J. Bertrán, *J. Chem. Phys.*, **93**, 5685(1990).
- 14b) N. Makri and W.H. Miller, *J. Chem. Phys.*, **91**, 4026(1989).
- 15) S. Takada and H. Nakamura, *J. Chem. Phys.*, **102**, 3977(1995).
- 16) J.C. Keck, *Discuss. Faraday Soc.* **33**, 173(1962); J. B. Anderson, *J. Chem. Phys.*, **58**, 4684(1973).
- 17) J.P. Bergsma, J.R. Reimers, K.R. Wilson, and J.T. Hynes, *J. Chem. Phys.*, **85**, 5625(1986); J.P. Bergsma, B.J. Gertner, K.R. Wilson, and J.T. Hynes, *J. Chem. Phys.*, **86**, 1356(1987).
- 18) T. Komatsuzaki and M. Nagaoka, *to be submitted*.
- 19) P. Hänggi, P. Talkner, and M. Borkovec, *Rev. Mod. Phys.*, **62**, 251(1990); P. Hänggi, *Chem. Phys.*, **180**, 157(1994).

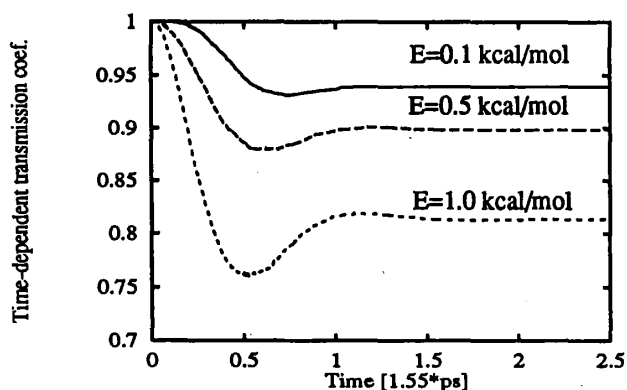


Fig.1 Time-dependent transmission coef. $K_{MD}(t)$

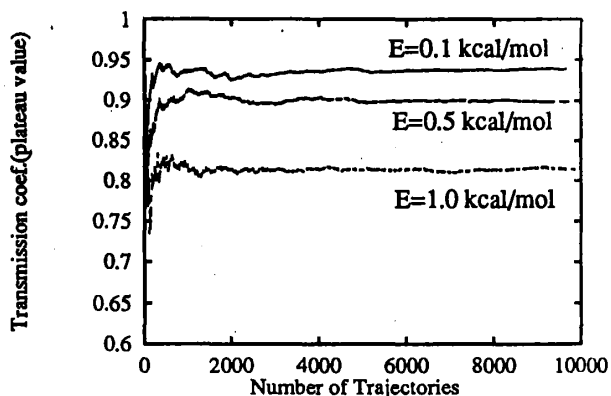


Fig.2 Cumulative averages of transmission coef.

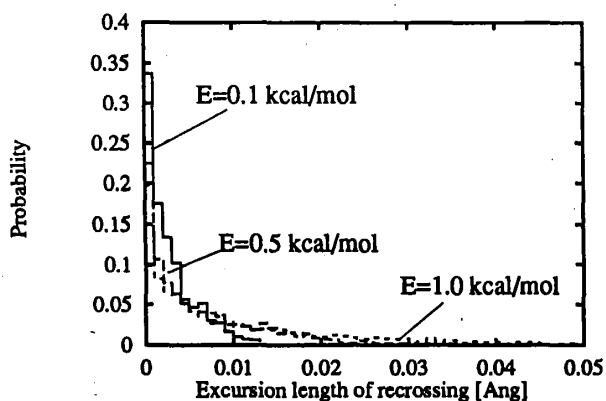


Fig.3 Distribution of excursion length Δr_{ex}

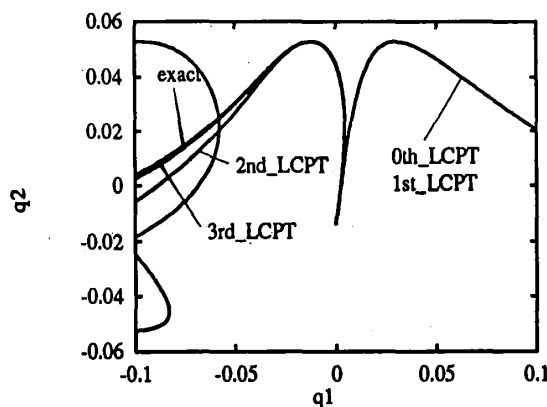


Fig.4 Exact and LCPT trajectories at $E=0.1$ kcal/mol
 $q_1(0); .00000, q_2(0); -.01476, q_3(0); .06815, q_4(0); .00027$
 $p_1(0); .05997, p_2(0); .31688, p_3(0); .07566, p_4(0); -.19811$

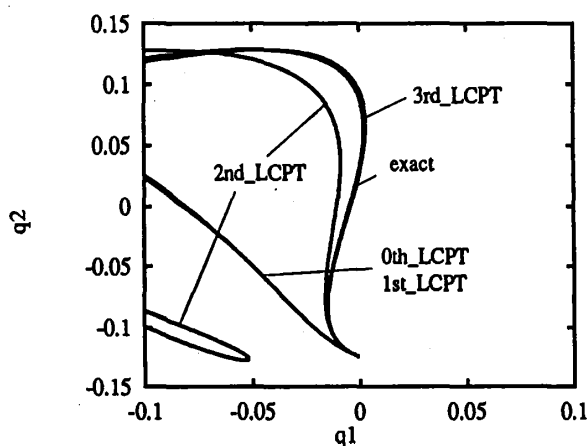


Fig.5 Exact and LCPT trajectories at $E=0.5$ kcal/mol
 $q_1(0); .00000, q_2(0); -.12483, q_3(0); .07963, q_4(0); .03539$
 $p_1(0); -.27973, p_2(0); .16910, p_3(0); .14477, p_4(0); .29573$

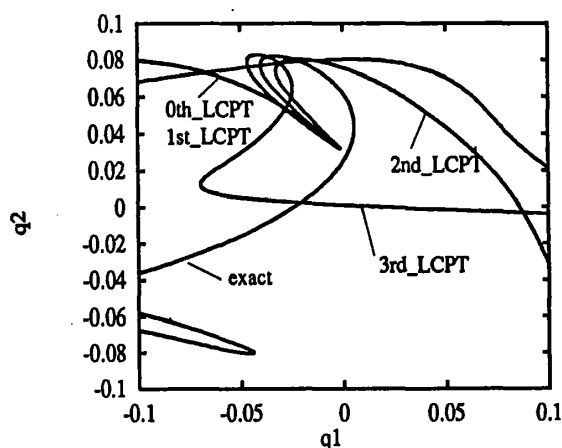


Fig.6 Exact and LCPT trajectories at $E=1.0$ kcal/mol
 $q_1(0); .00000, q_2(0); .03075, q_3(0); .09423, q_4(0); .02239$
 $p_1(0); -.50685, p_2(0); .46398, p_3(0); .41427, p_4(0); 1.09108$

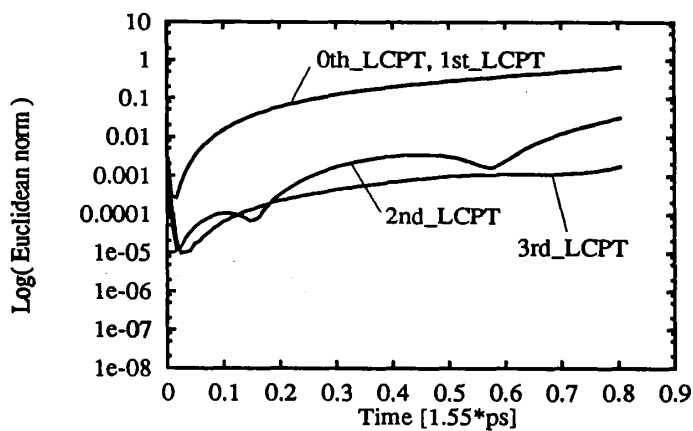


Fig. 7 Euclidean Norm between exact and i th LCPT at $E=0.1$ kcal/mol
 $q_1(0); .00000, q_2(0); -.01476, q_3(0); .06815, q_4(0); .00027$
 $p_1(0); .05997, p_2(0); .31688, p_3(0); .07566, p_4(0); -.19811$

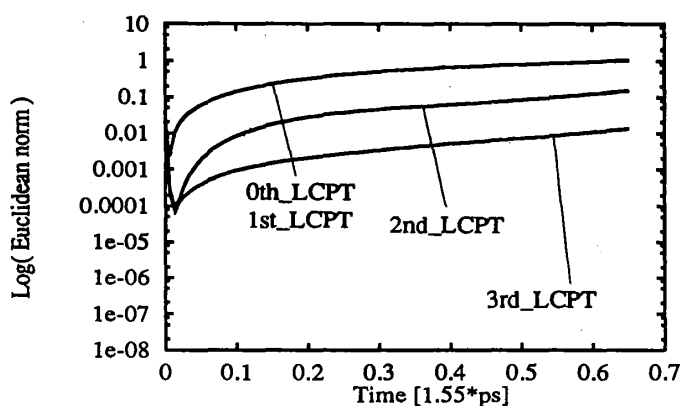


Fig. 8 Euclidean Norm between exact and i th LCPT at $E=0.5$ kcal/mol
 $q_1(0); .00000, q_2(0); -.12483, q_3(0); .07963, q_4(0); .03539$
 $p_1(0); -.27973, p_2(0); .16910, p_3(0); .14477, p_4(0); .29573$

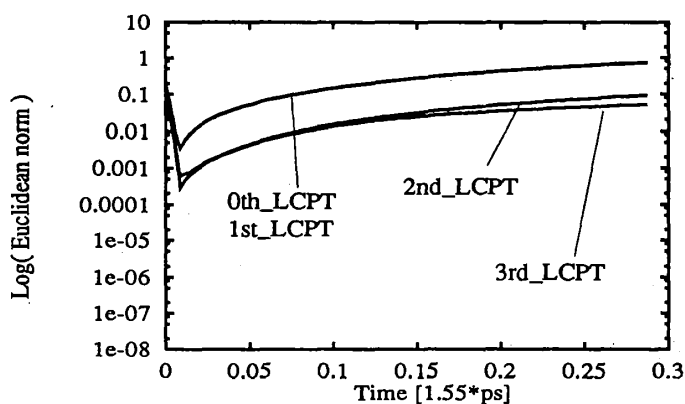


Fig. 9 Euclidean Norm between exact and i th LCPT at $E=1.0$ kcal/mol
 $q_1(0); .00000, q_2(0); .03075, q_3(0); .09423, q_4(0); .02239$
 $p_1(0); -.50685, p_2(0); .46398, p_3(0); .41427, p_4(0); 1.09108$