

反応座標のとり方と見かけ上の反応速度定数の関係式の導出

¹ジョンズ・ホプキンス大学

○永幡裕¹, Rigoberto Hernandez¹

Elucidation of Projection Effect in Kramers-Grote-Hynes ratio

○Yutaka Nagahata¹, Rigoberto Hernandez¹

¹ Department of Chemistry, Johns Hopkins University, USA

【Abstract】 We propose an alternative expression of Kramers-Grote-Hynes ratio of Zwanzig bilinear Hamiltonian. The expression is only depending on normal mode frequencies and projection factor, e.g., the projection angle. The results show us how TST-like rate formula changes from full phase space TST rate constant over the change of projection(angle) without changing environmental conditions, e.g., pressure and/or density of solvent. In our talk, we will explain that every parameter appears in the expression can be derived from the solution of the generalized Langevin equation of Zwanzig Hamiltonian.

【序】 分子が担う多様な機能を解明する上で、反応機構の理解は不可欠である。他方で我々の分子系に対する理解力は限られており、複雑な系を複雑な形で理解するには観測・理論・計算・認知上の限界がある。例えば、限られた変数の組から見た際の運動方程式は射影演算子法を使って得られるが、その背後にある反応機構全てを再構成するには理論・統計学上の困難が伴う。従って、妥当な近似のもとでの射影前後の関係式があることが望ましい。

Grote と Hynes は、Kramers の研究に触発されて、見かけ上の速度定数と真の速度定数の比（透過係数）が射影前後における反応振動数の比であると提示した。Pollak[1] は後に、Zwanzig Hamiltonian を用いることで統計力学的に全相空間での遷移状態理論と射影された方程式の「遷移状態近似」の比が同様の結果となることを示した。Pollak, Grabert, Hänggi [2] は Zwanzig 系での Normal Mode energy の出入を考慮することで弱「摩擦（正確には反応モードの固有値 ω_{\ddagger} での摩擦核のラプラス変換 $\hat{\gamma}(\omega_{\ddagger})$ ）」下も含めた、Kramers 反転と呼ばれる透過係数の振る舞いを説明して見せた。

この様に射影後の見かけの速度定数を射影前に戻すために用いられる透過係数だが、Kramers 理論に習って $\hat{\gamma}(\omega_{\ddagger})/\omega_{\ddagger}$ を用いて議論されることが多い。しかしながら、この $\hat{\gamma}(\omega_{\ddagger})$ には系の変化と射影の両方の影響が入っている。Kramers 反転は溶媒を含む系そのものを変えることで実験[3]・計算[4,5]にて観測されている場合が多く、その本来的な役割（見かけの速度定数の補正）とは議論が乖離している。

本発表では、 ω_{\ddagger} をもつ固有ベクトル方向を反応座標 q_{\ddagger} とし、それと観測する変数 x の成す射影角 θ に着目して、Zwanzig 系における（調和近似を用いた）遷移状態理論での速度定数に対する透過係数 κ_{KGH} (Kramers-Grote-Hynes ratio) を、遷移状態に似た表現を用いて見かけの速度定数を新たに定義し κ_{KGH} を導出、 θ による表現を得る。また、この表現を構成する ω_{\ddagger} 、 θ 、そして熱浴の有効振動数 Ω_b は全て Zwanzig 系一般化ランジュヴァン方程式(GLE)の解析から得られることも示す。発表に間に合えば、この κ_{KGH} が一般の非 Zwanzig 系においてどの程度機能するのかについても数値的に示す。

【理論】

Pollak は次の Zwanzig Hamiltonian

$$H := \frac{1}{2}(\dot{x}^2 - \omega_x^2 x^2) + V_{\text{NL}}(x) + \sum_i \frac{1}{2} \left[\dot{y}_i + \left(\omega_i y_i + \frac{c_i}{\omega_i} x \right)^2 \right]$$

の調和近似に変分型遷移状態理論を用いることで、反応座標における遷移状態理論と同様の式を得、それとカップリング定数 c_i をゼロにした「遷移状態近似」の場合との比を取ることによって κ_{KGH} を得た[1]。しかし、系そのものを変えているため、見かけの速度定数の導出とは必ずしも対応しない。我々はこの点を解消した遷移状態近似を新たに導入した（詳細は講演にて示す）。結果、基準座標系での係数と、射影角を定める係数のみからなる κ_{KGH} の表現を得た。

$$\kappa_{\text{KGH}} = \frac{(\text{TST rate})}{(\text{TST like rate})} = \frac{\omega_{\ddagger}}{\omega_x} = \sqrt{\frac{(\tan \theta)^{-2} - \omega_{\ddagger}^2 / \Omega_b^2}{(\tan \theta)^{-2} + 1}}$$

Zwanzig 系において、この ω_{\ddagger} 、 θ は GLE の調和近似の解から得られ[6]、 Ω_b は観測変数 x から反応モード q_{\ddagger} を取り除いた値の統計分散から得られる。

【考察】

得られた KGH 比の射影角表現は Rodrigues の三次元回転行列を用いた数値的な検証において正しく Zwanzig 系の反応振動数 ω_x を得た (Fig.1)。

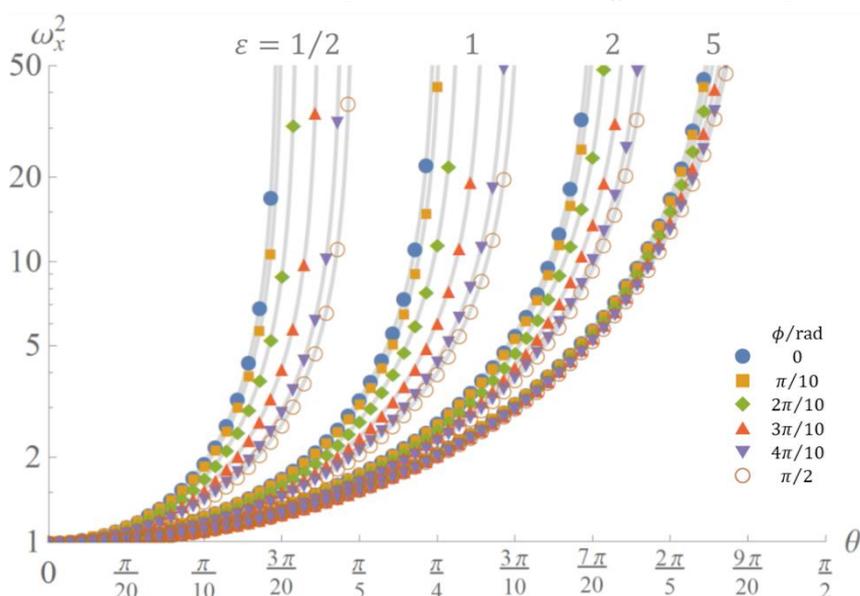


Fig.1 Numerically confirmed projection dependency of ω_x .

The gray solid lines are from proposed theory. The colored icons are corresponding to numerically obtained ω_x from Rodrigues' rotation formula and partial diagonalizations. $\varepsilon = \Omega_b / \omega_{\ddagger}$. ϕ is weight of projection for the two bath modes: $\Omega_b^{-2} = \sin^2 \phi / \omega_1^2 + \cos^2 \phi / \omega_2^2$. $\omega_x^2 \rightarrow \infty$ when $\Omega_b^2 / \omega_{\ddagger}^2 \leq \tan^2 \theta$, since there is no bound for harmonic approximation of a saddle.

上記の結果は、射影前の Hamiltonian の非調和性が x 方向にのみ存在するという、Zwanzig 系の特殊性に基づいた結果であった。一般（非 Zwanzig）における κ_{KGH} が θ に対する摂動ゼロ次としてどの程度有効であるかについては、解析が間に合えば講演にて示す。

【参考文献】

- [1] E. Pollak, *J. Chem. Phys.* **93**, 1116 (1990).
- [2] E. Pollak, H. Grabert, and P. Hänggi, *J. Chem. Phys.* **91**, 4073 (1989).
- [3] L. Rondin, J. Gieseler, F. Ricci, R. Quidant, C. Dellago, and L. Novotny, *Nat. Nanotechnol.* **12**, 1130 (2017).
- [4] R. Best and G. Hummer, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 228104 (2006).
- [5] P. L. García-Müller, F. Borondo, R. Hernandez, and R. M. Benito, *Phys. Rev. Lett.* **101**, 1 (2008).
- [6] S. Kawai and T. Komatsuzaki, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **12**, 15382 (2010).