

# 凝縮系の化学反応と確率数値解析

## 複素時間形式の確率過程量子化における Langevin 方程式

長岡正隆 ( Masataka Nagaoka )

### ・序論

近年、古典的または量子論的な化学反応速度定数の定式化の重要性が、あらためて見直されてきている[1]。コンピュータ技術の発展に呼応して少数自由度系の高精度の計算が飛躍的に進展した[2]一方で、凝縮系などの多次元性を取り扱う理論はいまだ発展途上にあり、その必要性は日増しに高まっている[3]。特に溶液中の化学反応のような多自由度古典量子結合系に対する量子論的取り扱いにおいては、大胆なパラメータ理論や調和振動子近似に基づいた理論が大勢を占めているのが現状であり、非線形性を直接取り入れた微視的理論の発展が待たれている[3]。一方、物理学において、正準量子化と経路積分量子化に続いて、近年注目されてきた確率過程量子化[4-8]は、運動方程式に基礎をおいている点で、多自由度系を取り扱う手法として新しい未知の可能性をもっている。本論文では、有限温度における経時過程である化学反応系の量子論的取り扱いを確率過程量子化の枠組みで展開することを試みる。化学反応速度定数の確率過程量子化に基づく定式化では、ミンコフスキー型の確率過程量子化で現れる複素型ランジュバン方程式による定式化[7b]に類似して、実時間と温度情報とをまとめて表現する複素時間形式での複素型ランジュバン方程式が導出される。

本論文では、まず第 II 章では量子力学的化学反応速度定数の定式化と確率過程量子化の説明をした後、複素時間形式の複素型ランジュバン方程式を用いたその拡張理論を展開する。次に第 III 章では本理論の実際的応用として調和型ポテンシャルを採用して、オイラスキームに基づく差分化により数値計算を実行し、本理論の検証と数値計算上の問題点を議論する。最後に第 IV 章では全体のまとめと結論をのべて今後の展望について触れる。

### ・理論

#### - 1 . 量子力学的化学反応速度定数

量子力学的遷移状態理論によると絶対温度  $T$  における熱的化学反応速度定数  $k(T)$  は次式で与えられる[9]。

$$k(T) = Q_R^{-1} \int_0^{\infty} dt C_f(t) \quad (1)$$

ただし、 $Q_R$  は反応系における単位体積あたりの分配関数、 $C_f(t)$  は流速自己相関関数で次式で定義さ

れる[9]。

$$C_f(t) = \text{Tr} \left[ F \exp(it^c H / \hbar) F \exp(-it^c H / \hbar) \right] \quad (2)$$

$$= \left( \frac{\hbar}{2m} \right)^2 \left( \frac{\partial^2}{\partial x_f \partial x_i} \left| \langle x_f | \exp(-it^c H / \hbar) | x_i \rangle \right|^2 - 4 \frac{\partial}{\partial x_i} \left| \langle x_f | \exp(-it^c H / \hbar) | x_i \rangle \right|^2 \right) \quad (3)$$

ここで複素時間 $t^c$ は

$$t^c = t - i \frac{\hbar \beta}{2} = t^R + t^I \quad (4)$$

で定義した[10]。ただし $\hbar$ をディラック定数(=  $h/2\pi$ )、 $k_B$ をボルツマン定数として $\beta = 1/k_B T$ とおいた。また流速演算子 $F$ は

$$F = \frac{1}{2} \left[ \delta(x) \frac{p}{m} + \frac{p}{m} \delta(x) \right] \quad (5)$$

で定義される。従って、(3)式において遷移振幅

$$\langle x_f t^c | x_i 0 \rangle = \langle x_f | \exp(-it^c H / \hbar) | x_i \rangle \quad (6)$$

が計算できれば化学反応速度定数(1)は求まることになる。

## - 2 . 確率過程量子化

### - 2 - 1 . 経路積分

量子力学的状態 $\Psi(x, t)$ の時間発展はプロパゲータ $K(x_f t_f; x_i t_i)$ を用いて

$$\Psi(x_f, t_f) = \int K(x_f t_f; x_i t_i) \Psi(x_i, t_i) dx_i \quad (7)$$

の様に表される[11-13]。通常の解釈によると $K(x_f t_f; x_i t_i)$ は時刻 $t_i$ に位置 $x_i$ にいた粒子が時刻 $t_f$ に位置 $x_f$ へ移動する確率遷移振幅である。したがって

$$P(x_f t_f; x_i t_i) = \left| K(x_f t_f; x_i t_i) \right|^2 \quad (8)$$

は粒子が時刻 $t_f$ に位置 $x_f$ で観測される確率を表す。いまプロパゲータ $K(x_f t_f; x_i t_i)$ の経路積分表示を得るために、あらためて

$$K(x_f t_f; x_i t_i) \equiv \langle x_f t_f | x_i t_i \rangle \quad (9)$$

と書き、 $t_i (= t_0)$ と $t_f (= t_{n+1})$ との時間間隔を $(n+1)$ の等間隔 $\Delta t (= (t_f - t_i)/(n+1))$ に分割すると次式を得る。

$$\langle x_f t_f | x_i t_i \rangle = \int \cdots \int dx_1 dx_2 \cdots dx_n \langle x_f t_f | x_n t_n \rangle \langle x_n t_n | x_{n-1} t_{n-1} \rangle \cdots \langle x_1 t_1 | x_i t_i \rangle \quad (10)$$

ここで積分は全ての可能な”トラジェクトリ”にわたってとられる。これらは通常のトラジェクトリとは違い、各々のセグメント $\langle x_j t_j | x_{j-1} t_{j-1} \rangle$ をさらに小さなセグメントに再分割してもよいので、導関数は存在しえない。実際これらの経路はマルコフ連鎖を形作る。通常の手続きに従って最終的にプロパゲータは

$$\langle x_f t_f | x_i t_i \rangle = \lim_{n \rightarrow \infty} \left( \frac{m}{ih\Delta t} \right)^{(n+1)/2} \int \prod_1^n dx_j \exp \left\{ \frac{i\Delta t}{\hbar} \sum_0^n \left[ \frac{m}{2} \left( \frac{x_{j+1} - x_j}{\Delta t} \right)^2 - V \right] \right\} \quad (11)$$

となり、連続極限をとると

$$\langle x_f t_f | x_i t_i \rangle \equiv N \int Dx \exp \left[ \frac{i}{\hbar} S \right] \quad (12)$$

を得る。ここで、作用積分 $S$ は

$$S \equiv \int dt L \quad (13)$$

とする。ただし $L$ は古典的ラグランジュアンである。

## - 2 - 2 . ユークリッド型確率過程量子化 (虚時間形式または実温度形式)

時間発展プロパゲータの経路積分表示に現れる指数関数測度は、指数部分が純虚数のため激しく振動するため収束に疑問がある。そのため時間変数を実時間 $t$ から虚数時間 $-it$ に置き換えてから計算し、最後に逆変換して物理量(相関関数など)を求めるという手続き(ユークリッド化)をとることが多い[11-13]。この虚時間形式を採用するとプロパゲータは次式となる。

$$\langle x_f t_f | x_i t_i \rangle \equiv N \int Dx \exp \left[ -\frac{1}{\hbar} S_E \right] \quad (14)$$

ここではユークリッド型ラグランジュアン $L_E$ を用いてユークリッド型作用積分 $S_E$ を

$$S_E \equiv \int dt L_E \quad (15)$$

で定義した。またこの形式は統計力学におけるボルツマン演算子の期待値とも同一視できるため、密度行列そして分配関数を求める方法としても利用することができる[13]。

確率過程量子化においても、まずユークリッド形式での定式化がなされた[4,6a]。そのとき通常の時間変数 $t$ の他に新しく”時間変数 $\tau$ (仮想時間)”を導入し、力学量が $\tau$ についてウィナー型のブラウン運動をすとして、ランジュヴァン方程式

$$\frac{\partial x(t, \tau)}{\partial \tau} = - \left[ \frac{\delta S_E}{\delta x} \right]_{x=x(t, \tau)} + \eta(t, \tau) \quad (16)$$

を設定する。ここで、 $\eta(t, \tau)$ はガウス型白色ランダム力であり、集団平均 $\langle \dots \rangle_\eta$ について

$$\langle \eta(t, \tau) \rangle_{\eta} = 0 \quad (17)$$

$$\langle \eta(t, \tau) \eta(t', \tau') \rangle_{\eta} = 2\hbar \delta(t-t') \delta(\tau-\tau') \quad (18)$$

を満たすものとする。もしランジュバン方程式(16)に対応するフォッカー・プランク方程式

$$\frac{\partial P(x, \tau)}{\partial \tau} = \hbar \frac{\delta}{\delta x} \left( \frac{\delta}{\delta x} + \frac{1}{\hbar} \frac{\delta S_E}{\delta x} \right) P(x, \tau) \quad (19)$$

の解、すなわち確率分布関数  $P(x, \tau)$  が、 $\tau$  についての長 " 時間 " 極限において " 熱 " 平衡分布  $P_{eq}(x)$  を与えるならば

$$P_{eq}(x) = \exp \left[ -\frac{1}{\hbar} S_E \right] / \int Dx \exp \left[ -\frac{1}{\hbar} S_E \right] \quad (20)$$

となる。これは経路積分における測度に他ならない[4, 6a]。

### - 2 - 3 . ミンコフスキー型確率過程量子化 ( 実時間形式または虚時間形式 )

実時間で直接定式化するミンコフスキー型確率過程量子化では、対応するランジュヴァン方程式は

$$\frac{\partial z(t, \tau)}{\partial \tau} = i \left[ \frac{\delta S_M}{\delta z} \right]_{x=x(t, \tau)} + \eta(t, \tau) \quad (21)$$

となる。 $S_M$  はミンコフスキー型作用積分 ( (13) の  $S$  と等しい ) であり、ランダム力はユークリッド型の場合と同様に実数であるとする。注意すべき点は、複素型ランジュヴァン方程式(21)においては、本来実数であった座標変数  $x$  が仮想時間  $\tau$  にともなう " 時間 " 発展により虚部をもつようになる点である[7]。したがって、複素ランジュヴァン方程式 (21) は二つの実変数  $x$ 、 $y$  を用いて次のように書き換えられる。

$$\frac{\partial x(t, \tau)}{\partial \tau} = -\text{Im} \left[ \frac{\delta S_M}{\delta z} \right]_{x=x(t, \tau)} + \eta(t, \tau) \quad (22)$$

$$\frac{\partial y(t, \tau)}{\partial \tau} = -\text{Re} \left[ \frac{\delta S_M}{\delta z} \right]_{x=x(t, \tau)} \quad (23)$$

しかし積分操作終了後に 0 におく無限小正数  $\varepsilon$  を複素ドリフト力に導入することにより、この場合にも(21)は二実変数の実確率分布関数  $P(x, y; \tau)$  が  $\tau \rightarrow \infty$  の極限で平衡分布  $P_{eq}(x, y)$  をもつことが示されており、経路積分表示での期待値が計算できる[7]。

$$\begin{aligned} \langle F(z) \rangle &\equiv \int Dx Dy F(x + iy) P_{eq}(x, y) \\ &= \int Dx F(x) P_{eq}(x) \end{aligned} \quad (24)$$

$$= \langle F(x) \rangle \quad (25)$$

ここで  $F$  は  $z$  の汎関数である。

#### - 2 - 4 . 複素型確率過程量子化 (複素時間形式または複素温度形式)

一般に複素時間形式の経路積分は中間座標変数  $\{x_j\}$  を実数に制限した場合、障壁透過問題に関連して複素積分経路に独立な経路積分として定式化できる [14]。これは例えば化学反応の量子力学的速度定数の評価に適用されてきた [15]。このとき遷移振幅は、

$$\langle x_f t_f^c | x_i t_i^c \rangle = \lim_{n \rightarrow \infty} \left( \frac{m}{i\hbar \Delta t^c} \right)^{(n+1)/2} \int \prod_0^n dx_j \cdot \exp \left\{ \frac{i\Delta t^c}{\hbar} \sum_0^n \left[ \frac{m}{2} \left( \frac{x_{j+1} - x_j}{\Delta t^c} \right)^2 - V \right] \right\} \quad (26)$$

$$= N \int_{x \in P(x_f, t_f^c | x_i, 0)} Dx \exp \left\{ \frac{i}{\hbar} S_1^c \right\} \quad (27)$$

で与えられる。ここで

$$P(x_f, t^c | x_i, 0) = \left\{ x(\cdot) : \text{ray} \rightarrow R \mid x(0) = x_i, x(t^c) = x_f \right\} \quad (28)$$

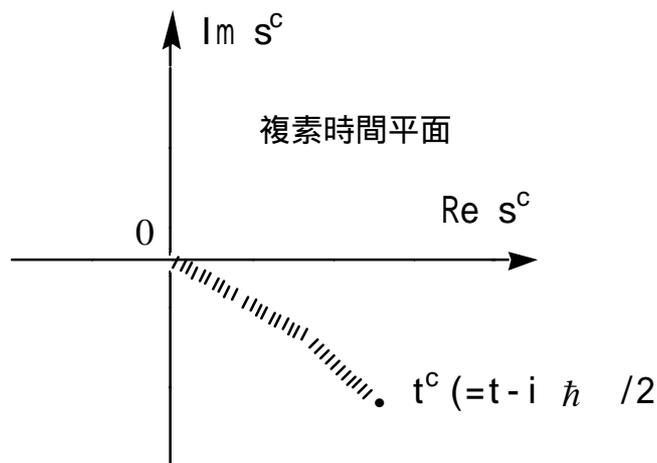
であり、 $S_1^c$  は複素時間形式での作用積分

$$S_1^c = \int_{\Gamma} ds^c \left[ \frac{m}{2} \left( \frac{dx}{ds^c} \right)^2 - V \right] \quad (29)$$

を表し、複素時間積分は例えば図 1 のコントア  $\Gamma$  に関して実行されるとする。

しかしながら確率過程量子化の枠組みで、その複素時間形式のランジュバン方程式

$$\frac{\partial z(t, \tau)}{\partial \tau} = i \left[ \frac{\delta S_2^c}{\delta z} \right]_{x=x(t, \tau)} + \eta(t, \tau) \quad (30)$$



### 図 1、複素時間平面上での ray の分割

を用いて定式化することを考えると、必然的に複素経路が現れる [7b, 10]。これはミンコフスキー型確率過程量子化の場合と同様である [7b]。ただし、(30)式において  $S_2^c$  は次式で定義される複素時間形式での作用積分

$$S_2^c = \int_{\Gamma} ds^c \left[ \frac{m}{2} \left( \frac{dx^c}{ds^c} \right)^2 - V \right] \quad (31)$$

を表し、今の場合、コントア  $\Gamma$  を

$$\Gamma = \left\{ s^c = s^c(s) \mid s \in [0, 1], s^c(0) = 0, s^c(1) = t^c \right\} \quad (32)$$

のように一つの媒介変数で表示すると

$$S_2^c = \int_0^1 ds \left[ \frac{m}{2C_T} \left( \frac{dx^c}{ds} \right)^2 - C_T V \right] \quad (33)$$

とかける。特に以下では、

$$s^c \equiv s \cdot C_T \quad (34)$$

かつ

$$C_T = t - i \frac{\hbar\beta}{2} \quad (35)$$

とおいた。

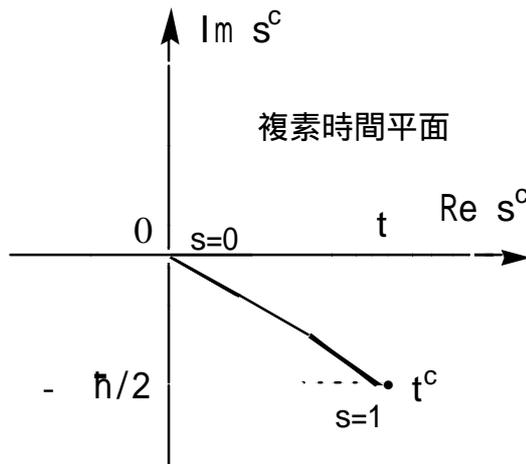


図 2、経路積分に対する複素時間コントア

以上の結果より、複素オイラー微分を

$$\frac{\delta S_2^c}{\delta z} = -C_T \frac{\partial V^c}{\partial z} - \frac{m}{C_T} \frac{\partial^2 z}{\partial s^2} \quad (36)$$

と定義すると、複素時間型の確率過程量子化における連立したランジュバン方程式

$$\frac{\partial x_R}{\partial \tau} = \frac{\hbar\beta}{2} \left( \frac{m}{|C_T|^2} \frac{\partial^2 x_R}{\partial T^2} - \frac{\partial V_R}{\partial x_R} \right) + t \left( \frac{m}{|C_T|^2} \frac{\partial^2 x_L}{\partial T^2} + \frac{\partial V_L}{\partial x_R} \right) + \eta(\tau) \quad (37)$$

$$\frac{\partial x_L}{\partial \tau} = \frac{\hbar\beta}{2} \left( \frac{m}{|C_T|^2} \frac{\partial^2 x_L}{\partial T^2} - \frac{\partial V_L}{\partial x_L} \right) - t \left( \frac{m}{|C_T|^2} \frac{\partial^2 x_R}{\partial T^2} + \frac{\partial V_R}{\partial x_L} \right) \quad (38)$$

が得られる。

このとき遷移振幅は複素中間座標を用いて定義された次式

$$\langle x_f t_f^c | x_i t_i^c \rangle = \int \cdots \int dx_1^c dx_2^c \cdots dx_n^c \langle x_f t_f^c | x_n t_n^c \rangle \langle x_n t_n^c | x_{n-1} t_{n-1}^c \rangle \cdots \langle x_1 t_1^c | x_i t_i^c \rangle \quad (39)$$

で評価して得られることになる。この方法に従うと経路積分を評価する複素経路を発生させる際に直接虚数単位を扱うことなしに第1章で化学反応速度定数を計算するのに必要になった遷移振幅(6)を求めることができる。特に実時間に沿ったダイナミクス情報と温度に沿った情報とが(37)と(38)を連立して解くことから、自然に影響しあうため、よく知られた実時間に沿った振動的な振る舞いが、温度に沿った減衰的な振る舞いによって押さえられる可能性が期待できる。今後、実中間座標を使った Makri らの研究[15]との関連や(37)と(38)に対応するフォッカー・プランク方程式の解として“平衡”分布の存在性の証明[16]などが課題として残されている。

## ・適用

実際に、複素時間型確率過程量子化の枠組みで遷移振幅(6)を評価することの数値的な可能性を調べるために、オイラースキームを用いて連立ランジュバン方程式を解くことを考える[17]。本研究では、遷移振幅(6)に対して解析解が得られる調和型ポテンシャル

$$V(x) = \frac{1}{2} m \omega^2 x^2 \quad (41)$$

をもつモデル系を選んだ[8,13]。ここで  $m$  は対象となる量子力学的粒子の質量で、今の場合、水素原子を例にとり、 $1.673 \times 10^{24}$  (g) とする[8,18-21]。また、 $\omega$  は角振動数で同じく  $4.000 \times 10^{14}$  (sec) である[8,18-21]。

表 1 に 300(K)における遷移振幅と遷移確率を示した。時間 0.10、1.00、10.0(fs)の三つの場合につ  
**表 1 調和振動子の遷移確率の時間変化と温度依存性(1)**

時間 (/x D-15 sec)	データ	遷移振幅		遷移確率
		実部 (/x D8)	虚部 (/x D6)	(/x D8)
300 (K)				
0.10	No.3-1	0.6186	41.7025	0.7460
	No.3-2	0.5758	53.9438	0.7890
	No.3-3	0.8821	35.2032	0.9497
	No.3-4	0.5807	31.9656	0.6629
	No.3-5	0.6766	45.8406	0.8173
	No.3-6	0.6472	38.4410	0.7527
	No.3-7	0.7295	44.4377	0.8542
	No.3-8	0.7036	34.2809	0.7827
	No.3-9	0.4442	36.1282	0.5726
	No.3-10	0.8784	35.9984	0.9493
	平均値	0.6737	39.7942	0.7876
解析値	0.3522	-0.7045	0.3523	
1.00	No.3-11	0.5996	39.6936	0.7191
	No.3-12	0.5489	52.8945	0.7623
	No.3-13	0.8780	33.7926	0.9408
	No.3-14	0.5706	28.3579	0.6372
	No.3-15	0.6630	45.2385	0.8026
	No.3-16	0.6349	35.6242	0.7281
	No.3-17	0.7173	43.1892	0.8372
	No.3-18	0.7060	32.6809	0.7780
	No.3-19	0.4321	33.3669	0.5460
	No.3-20	0.8728	34.2437	0.9375
	平均値	0.6623	37.9082	0.7689
解析値	0.3452	-6.9989	0.3523	
10.00	No.3-21	-0.1634	-0.6606	0.1635
	No.3-22	0.1243	-0.1380	0.1857
	No.3-23	-0.5874	-0.6154	0.5874
	No.3-24	-0.1323	11.3964	0.1746
	No.3-25	0.0957	-37.9300	0.3912
	No.3-26	-0.2072	1.0476	0.2075
	No.3-27	-0.1674	-29.2376	0.3369
	No.3-28	-0.3575	-43.1330	0.5602
	No.3-29	-0.1020	-4.2834	0.1106
	No.3-30	-0.5257	-0.0518	0.5257
	平均値	-0.2023	-10.3606	0.3243
解析値	0.1466	32.0304	0.3523	

表2 調和振動子の遷移確率の時間変化と温度依存性(2)

時間 (/x D-15 sec)	データ	遷移振幅		遷移確率 (/x D8)
		実部 (/x D8)	虚部 (/x D6)	
600 (K)				
0.00	No. 6-1	1.3408	19.1233	1.3544
0.00	No. 6-2	1.3766	17.7216	1.3879
	解析値	1.2621	0.0000	1.2621
1.00	No. 6-3	1.2898	0.8257	1.2898
	No. 6-4	1.5229	-9.5787	1.5259
	解析値	1.2352	-25.3229	1.2609
2.00	No. 6-5	1.1903	-14.1661	1.1987
	解析値	1.1572	-49.3460	1.2580
10.00	No. 6-6	0.2146	-10.6097	0.2394
	解析値	0.5268	114.1932	1.2576
1200 (K)				
0.00	No. 12-1	2.4687	3.0958	2.4689
	解析値	2.4769	0.0000	2.4769
1.00	No. 12-2	2.3401	-46.8714	2.3866
	No. 12-3	2.5850	-44.0819	2.6223
	解析値	2.3792	-55.6331	2.4434
2.00	No. 12-4	2.0412	-85.0188	2.2112
	解析値	2.1466	-100.7978	2.3715
10.00	No. 12-5	0.3819	-106.7446	1.1337
	解析値	1.0639	210.7606	2.3609

いてそれぞれ 10 組の疑似乱数を用いて計算した値とその平均値を解析値と共にのせた。10.0(fs)に対する遷移確率の平均値  $3.243 \times 10^7$  は解析値  $3.523 \times 10^7$  によく一致していることが分かる。一方、遷移振幅の実部と虚部については両方とも絶対値としては同オーダーであるが符号が違っている。0.10 と 1.00(fs)に対しては、ほぼ同じ傾向で、遷移確率の平均値は解析値の約二倍になっている。遷移振幅は実部についてはオーダーと符号とも解析値と合っているが、虚部についてはどちらも合っていない。

同様に表 2 には 600 と 1200 (K)における遷移振幅と遷移確率を、時間 0.10、1.00、10.0(fs)の三つの場合について、それぞれ一組あるいは二組の疑似乱数を用いて計算した値とその平均値を解析値と共にのせた。600(K)と 1200(K)のどちらの温度でも 0.00(fs)での遷移振幅と遷移確率は解析値によく合っている。本来 0.00 になるべき虚部が有限値をとってしまうことは複素時間形式で数値評価すると

きに生じる統計誤差の範囲内であると考えられる。両温度とも時間が 1.00、2.00、10.0(fs)と大きな

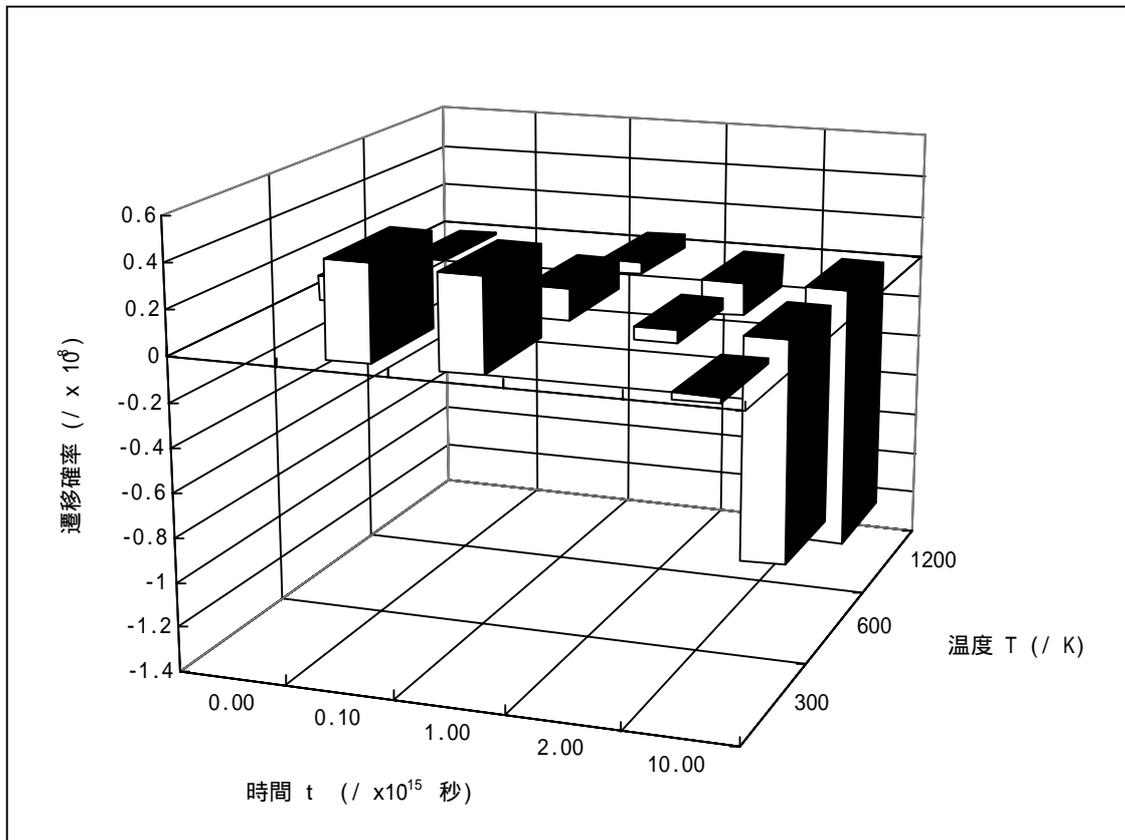


図3、遷移確率の絶対誤差の時間温度依存性

るにつれて遷移振幅と遷移確率ともに解析値からのずれがおおきくなる。しかし、遷移振幅の実部と虚部は、数値的にほぼ同オーダーを示しており、中間の時間領域 ( $1.00(\text{fs}) < t < 10.00(\text{fs})$ ) では遷移振幅の虚部の符号もマイナスになっており、かなり遷移振幅の性質を再現している。

以上の結果をもとに、遷移確率について複素時間形式で数値的に求めた値と対応する解析値との差を、時間と温度の組に対して、絶対誤差として図3に示した。値の正負を抜きにすれば、対角線  $T = t$  上、特に  $(t, T) = (0.00, 300), (10.00, 1200)$  において誤差が大きくなっていることが分かる。これは今回行った数値計算では時間方向と温度方向の差分  $t$  と  $T$  の取り方にバランスの悪さが生じる場合に対応している。すなわち  $t$  と  $\hbar\beta/2 (= \hbar/2kT)$  とを差分化するのにそれぞれ 100 グリッドという固定数を用いたため、 $t$  あるいは  $\hbar\beta/2$  の大小に伴って生じる計算精度にばらつきがでたものと解釈

できる。今後、求めたい精度を実現するために必要な差分の大きさを決めた後は、その大きさを変えずにグリッド数を自動的に増やすようなアルゴリズムの開発が必要であると言える。

## ・ 結論

本論文では、近年、大きな研究領域となってきた凝縮系の化学反応の量子過程を取り扱うための一つの方法論として確率過程量子化法を導入し、遷移振幅を用いた反応速度定数の表現に適用した。さらに確率過程量子化法を初めて複素時間形式に拡張して定式化し、有限温度下で起こる経時現象を同時に扱える枠組みを提出した。実際、解析解の得られる調和ポテンシャルを例に、複素時間形式で現れる連立確率微分方程式をオイラスキームで数値的に解いて、両者の一致を限定した範囲で示した。今後、本形式で現れる遷移振幅の虚部の物理的意味の解明や“熱”平衡分布の存在証明、さらに高精度の連立確率微分方程式の解法の開発などが課題として残されている。

## 謝辞

本研究を進めていく中で、有益な助言と議論をしてくださった福井謙一先生と山邊時雄先生に感謝する。また本研究を数理解析研究所の短期共同研究会「確率数値解析に於ける諸問題」において講演することを勧めてくれた三井斌友先生と齊藤善弘先生、そしてそれを快く許可し本論文を書くことを勧めてくださった小川重義先生にも心から感謝する。本研究の一部は文部省科学研究費補助金の援助のもとで行われた。また数値計算は基礎化学研究所の NEC/SX-4、分子科学研究所の NEC/SX-3 ならびに京都大学計算機センターの FACOM/VPP などを用いて行われた。

## 参考文献

- [1] (a) S.Glasstone, K.J.Laidler and H.Eyring, *The Thoery of Rate Processes*, (McGraw-Hill, New York, 1941) ; (b) J.I.Steinfeld, J.S.Franco and W.L.Hase, *Chemical Reaction and Dynamics*, (Prentice-Hall, Englewood Cliffs, 1989) ; (c) T.Baer and W.L.Hase, *Unimolecular Reaction Dynamics*, (Oxford, New York, 1996).
- [2] 例えば、K.C.Kulander, Ed., *Time-Dependent Methods for Quantum Dynamics*, (North-Holland, Amsterdam, 1991).
- [3] 例えば、J.Jortner, R.D.Levine and B.Pullman, Eds., *Reaction Dynamics in Clusters and Condensed Phases*, (Kluwer, Dordrecht, 1994).
- [4] G.Parisi and Y.-S. Wu, *Sci.Sin.* **24**, 483 (1981).
- [5] M.Namiki, I.Ohba, K.Okano and Y.Yamanaka, *Prog.Theor.Phys.* **69**, 1580 (1983).
- [6] (a) M.Namiki, I.Ohba and K.Okano, *Prog.Theor.Phys.* **72**, 350 (1984) ; (b) M.Namiki, I.Ohba, K.Okano, M.Rikishita and S.Tanaka, *Prog. Theor. Phys.* **73**, 186 (1985) ; (c) *ibid.* **76**, 501 (1986).

- [7] (a) 例えば、M.Namiki and K.Okano, Eds., *Stochastic Quantization*, Prog.Theor.Phys.Suppl. **111** (1993) ; (b) H.Nakazato and Y.Yamanaka, Phys.Rev. **D32**, 492 (1986).
- [8] M.Nagaoka, Int.J.Quantum Chem., **30**, 91 (1996).
- [9] (a) W.H.Miller, S.D.Schwartz and J.W.Tromp, J.Chem.Phys. **79**, 4889 (1983); (b) K.Yamashita and W.H.Miller, *ibid.* **82**, 5475 (1985); (c) J.W.Tromp and W.H.Miller, *ibid.* **90**, 3482 (1986) ; (c) G.C.Schatz and M.A.Ratner, *Quantum Mechanics in Chemistry*, (Prentice-Hall, Englewood Cliffs, 1993).
- [10] 本論文とは異なってはいるが互いに関連性があると思われる視点から、複素時間についての議論がされている。例えば、高橋陽一郎、志賀浩二、「確率論をめぐって」(対話・20世紀数学の飛翔3)、(日本評論社、1992)。
- [11] L.H.Ryder, *Quantum Field Theory*, (Cambridge University Press, Cambridge, 1985).
- [12] B.Sakita and K.Yoshikawa, *Quantum Mechanics of Many Freedom Systems by Path-Integral Method*, (Iwanami, Tokyo, 1986).
- [13] R.P.Feynman and A.R.Hibbs, *Quantum Mechanics and Path Integrals*, (McGraw-Hill, New York, 1965).
- [14] D.W.McLaughlin, J.Math.Phys., **13**, 784 (1972); *ibid.*, **13**, 1099 (1972).
- [15] M.Topaler and N.Makri, Chem.Phys.Lett., **210**, 285 (1993).
- [16] J.R.Klauder and W.P.Petersen, J.Stat.Phys., **39**, 53 (1985).
- [17] P.E.Kloeden and E.Platen, Numerical Solution of Stochastic Differential Equations, (Springer, Heidelberg, 1995).
- [18] M.Karplus, R.N.Porter and R.D. Sharma, J.Chem.Phys., **43**, 3259 (1965).
- [19] B.Liu, J.Chem.Phys. **58**, 1925 (1973).
- [20] P.Siegbahn and B.Liu, J.Chem.Phys. **68**, 2457 (1978).
- [21] (a) D.G.Truhlar and C.J.Horowitz, J.Chem.Phys. **68**, 2466 (1978); (b) *ibid.* **71**, 1514 (1979).