

目 次

数学的散乱理論について	中澤秀夫	…	1
On Mathematical Scattering Theory	Hideo NAKAZAWA		
分子階層モデルを用いた量子ダイナミクスの計算手法の開発	藤崎弘士	…	19
Development of molecular tier model for quantum dynamics calculations of molecules	Hiroshi FUJISAKI		
Hilbert空間上の有界線形作用素の数域	儀我真理子	…	63
Numerical Range for Bounded Linear Operators on Hilbert Space	Mariko GIGA		
一医療施設における学生の精神科受診動向に関する調査研究	檜村正美・石村郁夫・竹下 遥 大江悠樹・野村俊明・西松能子	…	73
Survey on the recent trend for college students to have psychiatric consultations	Masami KASHIMURA, Ikuo ISHIMURA, Haruka TAKESHITA Yuki OE, Toshiaki NOMURA, Yoshiko NISHIMATSU		

〈総説〉

数学的散乱理論について

中澤 秀夫 *

On Mathematical Scattering Theory

Hideo NAKAZAWA *

1. はじめに

数学といってもその対象は広大である。ここでは偏微分方程式論や函数解析学の直接の応用分野の一つである数学的散乱理論について、これまでの研究の経過を振り返り、何が問題とされ研究されてきたのかについて説明を与える。著者の関わった問題や未解決問題等についても触れる。

2. 歴史的経緯

フォン・ノイマン¹による「量子力学の数学的基礎」²が1932年に出版され、数学的枠組みであるヒルベルト空間³とそこで定義された非有界線型作用素が量子力学の舞台として設定され、それまでの二つの理論である、ハイゼンベルグ⁴-ポルン⁵-ジョルダン⁶による行列力学と、シュレーディンガー⁷による波動力学

*日本医科大学・医学部・基礎科学科・数学教室 Department of Mathematics, Nippon Medical School

¹Johannes Ludwig von Neumann, 1903年12月28日-1957年2月8日, ハンガリー出身のアメリカ合衆国の数学者。

²J. von. ノイマン, 量子力学の数学的基礎 (広重徹・井上健・恒藤敏彦共訳), みすず書房 (1957), 376pp. (=J. von Neumann, *Mathematische Grundlagen der Quantenmechanik*, Springer Berlin, 1932, 262pp.)

³内積から導かれたノルムに関して完備な距離空間をいう。D. Hilbertにより導入されたことに因んでヒルベルト空間と呼ばれる。

⁴Werner Karl Heisenberg, 1901年12月5日-1976年2月1日, ドイツの理論物理学者。

⁵Max Born, 1882年12月11日-1970年1月5日, ドイツ生まれのイギリスの理論物理学者。

⁶Ernst Pascual Jordan, 1902年10月18日-1980年7月31日, ドイツの物理学者

⁷Erwin Rudolf Josef Alexander Schrödinger, 1887年8月12日-1961年1月4日, オーストリア=ハンガリー帝国ウィーン出身の理論物理学者。

(2)

の統一がなされ、量子力学の数学的な原理が確立された。とりわけ重要な事として、量子力学における物理量はスペクトル分解可能な対称作用素（これを自己共役作用素という）でなければならないことが明らかにされた。しかし、この理論の枠組みで、ヘリウム原子の束縛状態の存在を証明できるのか、また実際の物理系の全エネルギーを表すハミルトニアンを取り扱うことは可能なのか、等の問題について、はっきりとしたことは判っていなかった。これを問題として解決したのが1951年に出版された加藤敏夫（当時の所属は東大理学部物理学科）⁸の論文「Fundamental properties of Hamiltonian operators of Schrodinger type. Trans. Amer. Math. Soc. 70, (1951). 195–211」である。この中で、加藤は、ハミルトニアンの自己共役性に関して数学的に厳密な証明を初めて与えた。この研究以降、物理的な対象の真に数学的な研究としての数学的散乱理論の研究が始まった。加藤はまた、固有値の摂動論を線型作用素のスペクトル理論として研究し、その結果は主著「Perturbation theory of linear operators」⁹に纏められている。この書物はこの分野における基本的文献の一つとしての地位を獲得して久しい。

3. 波動作用素の存在と完全性の問題

以下では $x = (x_1, x_2, \dots, x_d) \in \mathbb{R}^d$ とする。まず2体短距離型散乱理論の完成が問題となった。これは短距離型ポテンシャルを摂動項として含むシュレーディンガー作用素に対する波動作用素や散乱作用素の存在を示す問題である。

より詳しくは、次のようになる。シュレーディンガー作用素とは次の形の微分作用素をいう：

$$H = -\Delta + V(x), \quad \mathcal{D}(H) \subset L^2(\mathbb{R}^d)$$

但し空間次元 d は $d \geq 3$ とし、

$$-\Delta = \sum_{k=1}^d \frac{\partial^2}{\partial x_k^2}$$

はラプラシアンと呼ばれる微分作用素、また、作用素 H の定義域 $\mathcal{D}(H)$ は次で定義される：

$$\mathcal{D}(H) = \left\{ f \in L^2(\mathbb{R}^d); Hf \in L^2(\mathbb{R}^d) \right\},$$

⁸1917年8月25日–1999年10月2日、栃木県鹿沼市出身の数学者。

⁹Tosio Kato, Perturbation Theory for Linear Operators (Classics in Mathematics), Springer; Reprint of the Corr. 2nd ed. Berlin, Heidelberg, New York, 2013, 648pp.

ここに $L^2(\mathbb{R}^d)$ は量子力学の舞台である自乗可積分な関数全体のなすヒルベルト空間であり, その定義は

$$L^2(\mathbb{R}^d) = \{f; \|f\| < \infty\}, \quad \|f\|^2 = \int_{\mathbb{R}^d} |f(x)|^2 dx$$

で与えられる¹⁰. 簡単のため, 関数 $V(x)$ は何回でも微分可能な実数値関数で, 空間遠方で -1 乗よりも早く減衰すると仮定する:

$$V(\cdot) \in C^\infty(\mathbb{R}^d), \quad |V(x)| \leq C(1+r)^{-1-\delta} \quad (3.1)$$

但し C 及び δ は x に依存しないある正定数, また $r = |x| = \sqrt{x_1^2 + x_2^2 + \cdots + x_d^2}$ は原点 0 から点 x までの距離を表す.

上記の設定の下で, 作用素 H は定義域を $\mathcal{D}(H)$ として自己共役作用素 (フォン・ノイマンの書物でいうところの“超極大エルミート作用素”) となる.

物理的なイメージとして, 摂動 $V(x)$ は空間遠方で ((3.1) の意味で) 十分早く減衰しているのので, 時刻が十分経過した後は, 系の運動は摂動項のない自由なハミルトニアン $H_0 = -\Delta$ で近似できるであろう事が想像される. この問題を数学的に厳密に取り扱うために, 以下のように考える.

まず, 物理的に意味のある観測量は散乱行列であり, これに係わる数学的対象が散乱作用素 S であるが, この定義のために必要な作用素が波動作用素 W_\pm である. 即ち

$$W_\pm = \text{s-lim}_{t \rightarrow \pm\infty} e^{itH_0} e^{-itH}$$

が波動作用素の定義である. 上で注意したように H 及び H_0 は自己共役作用素となるのでストーンの定理¹¹ によって $\{e^{-itH_0}\}_{t \in \mathbb{R}}$ 及び $\{e^{-itH}\}_{t \in \mathbb{R}}$ は $L^2(\mathbb{R}^d)$ 上のユニタリー群となっている. もしも波動作用素が存在して完全: $\mathcal{R}(W_+) = \mathcal{R}(W_-)$ ¹² ならば, 散乱作用素 S は

$$S = W_+^{-1} W_-$$

によって定義される. 従って, 数学的な問題として,

① どんな摂動 $V(x)$ に対して波動作用素が存在するか?

¹⁰A. Lebesgue によって導入されたことに因み, ルベグ空間とも呼ばれる.

¹¹A. Pazy, *Semigroups of Linear Operators and Applications to Partial Differential Equations* (Applied Mathematical Sciences), Springer-Verlag, New York-Berlin-Haidelberg-Tokyo, 1st ed. 1983. Corr. 2nd printing 1992, 296pp の 41 頁の Theorem 1.10.8.

¹²ここに $\mathcal{R}(X)$ は作用素 X の値域を表す.

(4)

② どんな摂動 $V(x)$ に対して波動作用素が完全となるか？

が主要な問題となる. 2体短距離型摂動 (3.1) に対しては 1970 年迄に加藤敏夫¹³, 黒田成俊¹⁴ 等によりこれらの問題が解決された.

しかし物理的にも重要な例であるクーロン力を取り扱うためには (3.1) の仮定では不満が残る. そこで

$$|V(x)| \leq C(1+r)^{-\delta} \quad (\delta > 0) \quad (3.2)$$

のようなポテンシャル (これを長距離型摂動と呼ぶ) を許す場合の数学的取り扱いの研究がその後になされ, 「短距離型の場合と同様の意味での波動作用素は存在しないがそれを修正した波動作用素は存在する」という修正波動作用素の存在に関するドラードによる結果¹⁵を経てエンズ¹⁶ による時間に依存した方法の開発により, 問題 ①–② が解決された. 一方 $N(\geq 3)$ 粒子系のシュレーディンガー作用素に対する研究はファデーエフ¹⁷以降あまり進んでいなかったが, エンス自身が彼の方法を応用することで3体シュレーディンガー作用素の漸近完全性を証明した¹⁸. この方法とともに, ムーレによって開発されたムーレ評価の方法¹⁹は, 2体問題だけでなくより一般の多体問題の場合にも威力を発揮することがその後のシーガル—ゾーファー²⁰等の研究で示され, ついには, 長距離型多体問題に対する波動作用素の漸近完全性の問題 ①–② が, デレジンスキー²¹ によって証明された.

¹³T. Kato, Some results on potential scattering, Proc. Intern. Conf. on Funct. Anal. and Related Topics, 1969, Univ. of Tokyo Press, Tokyo, pp.206–215.

¹⁴S. T. Kuroda, Some remarks on scattering theory for Schrödinger operators, J. Fac. Sci. Univ. Tokyo, ser I, 17 (1970), pp.315–329.

¹⁵J. Dollard, Asymptotic convergence and Coulomb interaction, J. Math. Phys., 5 (1964) pp.729–738.

¹⁶V. Enss, Asymptotic completeness for quantum mechanical potential scattering, II. Singular and long-range potentials, Ann Phys, 119 (1979) pp.117–132.

¹⁷L. D. Faddeev, Mathematical aspects of the three body problem in quantum scattering theory, Trudy Math. Inst. Steklov, 49 (1963) pp.1–122 (Russian); English translation: Israel Program for Scientific Translations, Jerusalem (1965)

¹⁸V. Enss, Completeness of three body quantum scattering, Dynamics and Processes (Proceedings Bielefeld), P. Blanchard and L Streit eds, Springer Lecture Notes in Math., 1031 (1983) pp.62–88.

¹⁹E. Mourre, Absence of singular spectrum for certain self-adjoint operators, Comm. Math. Phys. 78 (1981) pp.391–408.

²⁰I. M. Segal and A. Soffer, The N -particle scattering problem : Asymptotic completeness for short-range systems, Ann. Math. 126 (1987) pp.35–108.

²¹J. Dereziński, Asymptotic completeness of long-range quantum systems, Ann. Math., 138 (1993) pp.427–473.

4. 波動方程式の散乱理論

散乱理論は量子力学におけるシュレーディンガー方程式だけでなく、クラインゴルドン方程式, ディラック方程式や相対論的シュレーディンガー方程式などに対しても同様に考えられる. また古典物理学における波動方程式や弾性波動方程式, 電磁気学におけるマクスウェル方程式に対しても問題となる.

古典物理学における波動方程式は次の形をとる:

$$\begin{cases} w_{tt}(x, t) - \Delta w(x, t) = 0, & (x, t) \in \mathbb{R}^d \times \mathbb{R}, \\ w(x, 0) = w_0(x), \quad w_t(x, 0) = w_1(x), & x \in \mathbb{R}^d. \end{cases} \quad (4.1)$$

これに摂動を加えた方程式として例えば摩擦項を伴う波動方程式

$$\begin{cases} w_{tt}(x, t) - \Delta w(x, t) + b(x)w_t(x, t) = 0, & (x, t) \in \mathbb{R}^d \times \mathbb{R}, \\ w(x, 0) = f(x), \quad w_t(x, 0) = g(x), & x \in \mathbb{R}^d. \end{cases} \quad (4.2)$$

を考える. 但し摩擦項の係数関数 $b(x)$ は非負の実数値関数であるとする. このとき方程式 (4.2) 第1式の両辺に $w_t(x, t)$ を乗じて $\mathbb{R}^d \times [0, t]$ で部分積分することにより, 次のエネルギー等式を得ることが容易に判る:

$$\|w(t)\|_E^2 + \int_0^t \int_{\mathbb{R}^d} b(x)|w_t(x, \tau)|^2 dx d\tau = \|w(0)\|_E^2, \quad (t \geq 0)$$

但し

$$\|w(t)\|_E^2 = \frac{1}{2} \int_{\mathbb{R}^d} \{|w_t(x, t)|^2 + |\nabla w(x, t)|^2\} dx$$

は時刻 t における解の全エネルギーを表す. $b(x) \geq 0$ であるから上式左辺第2項は非負, 従って直ちに

$$\|w(t)\|_E^2 \leq \|w(0)\|_E^2 \quad \text{for any } t \geq 0$$

であることが従う. これより, こういった関数 $b(x)$ に対して時刻 t における全エネルギーが時刻無限大の極限において0となるのかならないのか? が問題となる. この問題に対して最初に解答を与えたのが望月清である.

Theorem 4.1. (Mochizuki²²) 空間次元 d は2でないとし, 関数 $b(x)$ は次を満たすとする:

$$0 \leq b(x) \leq b_0(1+r)^{-1-\delta} \quad (\delta > 0),$$

²²K. Mochizuki, Scattering theory for wave equations with dissipative terms, Publ. Res. Inst. Math. Sci., 12, no. 2, (1976/77), pp.383–390.

(6)

但し b_0 と δ は x に依存しない正定数とする. このとき時刻 t における解の全エネルギーは時刻無限大で 0 に減衰せず, 更に摩擦項のない自由な波動方程式 (4.1) の解を与える初期データ (従って対応する解 $w_0(x, t)$) が存在して (4.2) の解 $w(x, t)$ は時刻無限大の極限でエネルギーノルムの意味で自由な解 $w_0(x, t)$ に漸近する:

$$\|w(t) - w_0(t)\|_E \rightarrow 0 \quad \text{as } t \rightarrow +\infty.$$

つまり物理的には, 摩擦項の係数関数が上の定理の条件 (短距離型条件) の意味で, 空間遠方で十分早く減衰するならば, 摩擦の影響は十分時間が経過した後では無視することが出来, 従って系の全エネルギーは時刻が十分経過した後でも 0 にならず, 摩擦のない自由な系の運動で近似できる, というものである.

その後すぐにこれと対をなす結果が松村昭孝²³によって示された. こちらの結果は物理的にもより自然なもので, 摩擦がある意味で空間遠方でも効いていれば, 全エネルギーはその摩擦の影響を受けて時刻無限大で 0 になるというものである.

これらはいずれも全空間 \mathbb{R}^d における結果であるが, 後に我々は, 外部領域を含むより一般的な設定のもと, 摩擦項の係数関数の条件もより一般化した形でこれらの結果を統一的に拡張した結果を証明した:

Theorem 4.2. (Mochizuki-Nakazawa²⁴) 初期値—境界値問題 (4.2) を全空間, 或いは, 原点に関して星状な外部領域 $\Omega (\subseteq \mathbb{R}^d)$ で考える. 但し外部領域 Ω で考える場合には, 境界条件は Dirichlet 0 とする:

$$w(x, t) = 0 \quad \text{for } (x, t) \in \partial\Omega \times (0, t).$$

(1) $d \geq 1$ とし, $b(x)$ は

$$b_1(e+r)^{-1} \{\log(e+r)\}^{-1} \leq b(x) \leq b_2 \quad \text{for some } b_1, b_2 > 0 \quad (4.3)$$

を満たすと仮定する. このとき, 時刻 t における (4.2) の解の全エネルギーは時間とともに 0 に減衰する:

$$\|w(t)\|_E^2 \leq C \{\log(e+t)\}^{-\min(1, b_1/2)},$$

²³A. Matsumura, Energy decay of solutions of dissipative wave equations, Proc. Japan Acad., 53 (1977), pp.232-236.

²⁴K. Mochizuki and H. Nakazawa, Energy decay and asymptotic behavior of solutions to the wave equations with linear dissipation. Publ. Res. Inst. Math. Sci., 32, no. 3, (1996) pp.401-414.

(7)

ここに C はある正定数.

(2) $d \neq 2$ とし $b(x)$ は次を満たすとする :

$$0 \leq b(x) \leq b_3(e+r)^{-1} \{\log(e+r)\}^{-1-\delta}, \quad (4.4)$$

ここに b_3, δ は x に依存しない正定数. このとき時刻 t における (4.2) の解の全エネルギー $\|w(t)\|_E^2$ は $t \rightarrow +\infty$ で一般に減衰せず, 更に時刻無限大の極限で (4.1) の解 $w_0(x, t)$ にエネルギーノルムの意味で漸近する :

$$\lim_{t \rightarrow +\infty} \|w(t)\|_E^2 \neq 0, \quad \lim_{t \rightarrow +\infty} \|w(t) - \exists w_0(t)\|_E^2 = 0.$$

この結果は, 特に (4.4) を仮定した場合には解は散乱状態になることを主張しているが, その場合の定常問題のスペクトル構造や極限吸収原理などの散乱理論の精密な議論はなされていなかった.

極限吸収原理に関しては摩擦項の係数関数の小ささを仮定することで証明することに成功した :

Theorem 4.3. (Nakazawa²⁵) 空間次元 d は 2 でないとし, 摩擦項の係数関数 $b(x)$ に対しては次を仮定する :

$$|b(x)| \leq b_4(1+r)^{-1-2\delta} \quad (4.5)$$

但し δ は正定数で, b_4 は以下のような正定数 :

$$0 < b_4 < \frac{2 - \sqrt{2}}{2} \delta.$$

このとき (4.2) の定常問題

$$(-\Delta - i\kappa b(x) - \kappa^2)u(x) = f(x) \quad x \in \mathbb{R}^d, \quad \kappa \in \mathbb{C} \quad (4.6)$$

に現れる作用素の族²⁶

$$L(\kappa) = (-\Delta - i\kappa b(x) - \kappa^2)$$

²⁵H. Nakazawa, The principle of limiting absorption for the non-selfadjoint Schrödinger operator with energy dependent potential, Tokyo J. Math., 23, no. 2, (2000) pp.519–536.

²⁶勿論この作用素は自己共役にはならない.

(8)

に関して, 次のリゾルベント評価式が成り立つ:

$$|\kappa|^2 \|L(\kappa)^{-1} f\|_{\varphi}^2 \leq \exists C \|f\|_{\varphi^{-1}}^2. \quad (4.7)$$

但し関数 φ は $\varphi(r) = (1+r)^{-1-\delta}$ である. 従って $L(\kappa)$ は, 空間 $X_{\varphi^{-1}}$ から X_{φ} への作用素として $\pm \Im \kappa \rightarrow 0$ の極限をもつ. 但しこれらの空間は,

$$X_{\varphi^{-1}} \subset L^2(\mathbb{R}^d) \subset X_{\varphi}$$

を満たすもので, 具体的には次で定義される:

$$X_w = \{v : \|v\|_w < \infty\},$$

但し

$$\|v\|_w^2 = \int_{\mathbb{R}^d} w(x) |v(x)|^2 dx.$$

更にスペクトル構造に関しては, (4.5) に加えて $b(x) \geq 0$, $0 < b_4 < \delta \leq 1$ を仮定すると作用素の族 $L(\kappa)$ のスペクトルは本質スペクトルからなり, それは非負の実軸に一致する. また固有値 (点スペクトル) や剰余スペクトルは存在しないことが判るから, 本質スペクトルは連続スペクトルとも一致する:

$$\sigma(L(\kappa)) = \sigma_c(L(\kappa)) = \sigma_{ess}(L(\kappa)) = [0, \infty), \quad \sigma_p(L(\kappa)) = \sigma_r(L(\kappa)) = \emptyset.$$

この定理の評価式 (4.7) と加藤敏夫による滑らかな摂動の理論 (smooth perturbation theory)²⁷ により逆向きの波動作用素の存在は容易に示される²⁸.

なおこの定理で仮定したような $b(x)$ に対する小ささを外した場合の極限吸収原理や散乱状態の存在, スペクトル構造については未解明のままである.

5. クーロン型摩擦項を伴う波動方程式の定常問題のスペクトル構造

我々は後に特殊なクーロン型摩擦項を伴う波動方程式に対する陽な進行波解の表示を求め, 全エネルギーの指数的減衰, 対応する定常問題のスペクトル構造を決定する結果を得た:

²⁷T. Kato, Wave operators and similarity for some non-selfadjoint operators, Math. Ann., 162, 1965/1966, pp.258–279.

²⁸H. Nakazawa, On wave equations with dissipations, Proceedings of the 4th International conference “Analytical Methods of Analysis and Differential Equations” (AMADE-2006) (Minsk: Institute of Mathematics of NAS of Belarus), vol. 3, Differential Equations, 2006, pp.102–110.

Theorem 5.1. (Kadowaki-Nakazawa-Watanabe ²⁹)

(1) 摩擦項を伴う波動方程式 (4.2) において摩擦項の係数関数が次で定義されるクーロン型であるとする :

$$b(x) = b(r) = \begin{cases} \frac{3-N}{r} & (N = 1, 2), \\ \frac{N-1}{r} & (N \geq 3). \end{cases} \quad (5.1)$$

(4.2) の初期データに対しては次を仮定する :

$$f(x) = f(r) = \begin{cases} rh(r) & (N = 1), \\ h(r) & (N \geq 2), \end{cases} \quad g(x) = g(r) = \frac{df(r)}{dr},$$

但し $h(r) = e^{-\beta r}k(r)$ (但し $\beta > 0$ はある定数) で $k(r)$ は急減少関数とする. このとき (4.2) の解は次で与えられる :

$$w(x, t) = w(r, t) = \begin{cases} rh(r+t) & (N = 1), \\ h(r+t) & (N \geq 2). \end{cases}$$

(2) $d \geq 3$ とし $b(x)$ は (5.1) を満たすとする. 方程式 (4.2) を時間発展方程式として

$$\frac{d}{dt} \begin{pmatrix} w(x, t) \\ w_t(x, t) \end{pmatrix} = iH_b \begin{pmatrix} w(x, t) \\ w_t(x, t) \end{pmatrix}$$

として表すと, 作用素 H_b は

$$H_b = i \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ \Delta & -b(x) \end{pmatrix}$$

で与えられるが, 定義域を

$$\mathcal{D}(H_b) = \{\vec{v} = (v_1, v_2) \in E \mid H_b \vec{v} \in E\}$$

(但し E はエネルギー空間 $E = \{\vec{v} \mid \|v(\vec{t})\|_E < \infty\}$) で定めると³⁰, H_b の固有値 (点スペクトル) は複素下半平面全体を覆い, 連続スペクトルは実軸全体に一致し, 剰余スペクトルはない. また複素上半平面はリゾルベント集合となる.

²⁹M. Kadowaki, H. Nakazawa and K. Watanabe, Exponential decay and spectral structure for wave equation with some dissipations, Tokyo J. Math., 28, no. 2 (2005), pp.463–470.

³⁰この作用素は自己共役にはならない.

(10)

この定理から特に判ることとして、初期データを与える関数 $k(r)$ が有界な関数であれば解も指数減衰する関数となるので、時刻 t における解の全エネルギーも指数的に減衰することが判る。更に、もしも初期データを与える関数 $k(r)$ の台がコンパクトならば対応する解は消滅解³¹となる。これはマイーダ³²によって抽象的に証明された事柄の具体例を与える。

なおこの定理で仮定された条件 (5.1) 以外のより一般の摩擦項の係数関数の場合のスペクトル構造に関し、先に定理 4.3 で述べたような小ささを仮定しない場合には今も未解決問題として残されている。

6. 2次元外部領域における散乱問題

これまで述べた結果のうち、散乱問題に関わる結果 (定理 4.2 (2), 定理 4.3) では常に空間次元 $d = 2$ が除かれていた。これを解決することを問題とし、次のような結果を得ることに成功した：

Theorem 6.1. (Nakazawa³³) 空間次元 d は $d \geq 2$ を満たすとし、摩擦項を伴う波動方程式の定常問題 (4.6) の外部問題を Dirichlet 0 境界条件 で考える (定理 4.2 を参照)。但し外部領域 Ω は原点を含まず、また \mathbb{R}^d における領域 Ω の補集合 $\mathbb{R}^d \setminus \Omega$ (障害物) は原点に関して星状であるとする：

$$0 \notin \Omega, \quad \left(n, \frac{x}{r} \right) \leq 0,$$

ここに n は $\partial\Omega$ の単位外向き法線を表し、 (\cdot, \cdot) は通常の L^2 -内積を表す。関数 $b(x)$ は次を満たすとする：

$$|b(x)| \leq b_5 r^{-2-\delta}, \quad (6.1)$$

但し $\delta > 0$ に対して b_5 は次の意味で小さいとする：

$$0 < b_5 < \frac{1 + 2\delta}{7 + 6\delta}.$$

³¹ある時刻から先の全ての時刻で 0 になる解をさす。

³²A. Majda, Disappearing solution for dissipative wave equation, Indiana Univ. Math. J. 24 (1975), pp.1119–1133.

³³H. Nakazawa, Uniform resolvent estimates for Schrödinger equations in an exterior domain in \mathbb{R}^2 and their applications to scattering problems, Bull. Lib. Arts & Sci. Nippon Med. Sch., No. 42 (2013) pp.1–12.

このとき (4.6) の解に対して次のような一様リゾルベント評価式が成り立つ：

$$\begin{aligned} & |\kappa|^2 \|u\|_{r^{-1-\delta}}^2 + \|u\|_{r^{-3-\delta}}^2 + \|D_r^\pm u\|_{r^{-1-\delta}}^2 \\ & + \int_{\partial\Omega} \{-(x, n)\} |u_n|^2 dS \leq C \|f\|_{r^{3+\delta}}^2, \end{aligned} \quad (6.2)$$

ここに作用素 D_r^\pm は次で定義される：

$$D_r^\pm u = u_r + \frac{N-1}{2r} u \mp i\kappa u \quad (\pm \Im \kappa \geq 0),$$

但し $u_r = \left(\nabla u, \frac{x}{r}\right)$ である。

Remark 6.1. この結果として、2次元の場合の極限吸収原理や（逆向き）波動作用素の存在、対応する時間発展方程式に対する平滑化評価式等も得られる（脚注 33 の文献を参照のこと.）。

この定理の応用として非定常問題

$$\begin{cases} w_{tt} - \Delta w + b(x)w_t = f(x)e^{-i\kappa t}, & (x, t) \in \Omega \times \mathbb{R}, \\ w|_{t=0} = w_t|_{t=0} = 0, \quad x \in \Omega, & w = 0, \quad (x, t) \in \partial\Omega \times \mathbb{R} \end{cases} \quad (6.3)$$

（但し $f \in X_{r^{3+\delta}}$ ）の解を、Dirichlet 0 境界条件を仮した定常問題 (4.6) の解の極限として求めることを主張する極限振幅の原理が得られる：

Theorem 6.2. (Nakazawa³⁴) 前定理と同じ仮定の下で、非定常問題 (6.3) の解 w と定常問題 (4.6) の解 u に対して次が成り立つ：

$$\|w(\cdot, t)e^{i\kappa t} - u(\cdot)\|_{r^{3+\delta}}^2 \rightarrow 0 \quad (t \rightarrow +\infty).$$

摩擦項の係数関数に関する減衰度の条件 (6.1) は単なる短距離型条件よりも強い条件となっている。これを通常の短距離型条件

$$|b(x)| \leq b_5 r^{-1-\delta}$$

で置き換えられるかは現時点では不明である。またリゾルベント評価 (6.2) の左辺第一項と右辺の重み関数の双対性の関係が破れている：

$$(r^{-1-\delta})^{-1} \neq r^{3+\delta}.$$

これを改善するのが問題となる。この問題は、次章で紹介する結果によって一応の解決を見る（次章定理 7.1 の (7.3) 式を見よ）。

³⁴脚注 33 の文献.

7. 2次元外部領域における磁場付きシュレーディンガー作用素

3次元以上の磁場付きシュレーディンガー作用素に対しては既に望月清によって満足のいく結果が得られている³⁵が, 2次元の場合には未解決であった. 前章の結果を受けて我々は, この問題を解決することが出来た. 考える問題は磁場の効果を伴う定常シュレーディンガー方程式の2次元外部問題である:

$$\begin{cases} -\sum_{j=1}^2 \{\partial_j + ib_j(x)\}^2 u + V(x)u - \kappa^2 u = f(x), & x \in \Omega, \\ u(x, \kappa) = 0, & x \in \partial\Omega. \end{cases} \quad (7.1)$$

但し, $\partial_j = \partial/\partial x_j$ ($j = 1, 2$), $i = \sqrt{-1}$, $\kappa \in \Pi_{\pm} = \{\kappa \in \mathbb{C}; \pm \Re \kappa > 0, \Im \kappa > 0\}$, 関数 $b_j(x)$ は $\bar{\Omega} = \Omega \cup \partial\Omega$ 上の実数値 C^1 関数, 関数 $V(x)$ は $\bar{\Omega}$ 上の実数値連続関数, $f(\cdot) \in L^2(\Omega)$, $b(x) = (b_1(x), b_2(x))$ は磁位 (magnetic potential), $\nabla \times b(x) = \partial_1 b_2(x) - \partial_2 b_1(x)$ は磁場 (magnetic field) であり, また以下では次のような記号を用いる: $\nabla = (\partial_1, \partial_2)$, $\nabla_b = \nabla + ib(x)$, $\Delta_b = \nabla_b \cdot \nabla_b$.

2次元の場合に未解決であった理由は, d を一般の空間次元 ($d \geq 1$), u を定常問題 (7.1) の解とすると, (7.1) から部分積分によって得られるエネルギー等式に

$$\frac{(d-1)(d-3)}{4r^2} u^2$$

の項が現れ, $d = 2$ の場合にはこれを非負として評価することが出来ないことが原因であった. この困難を乗り越えるためには, 通常の Hardy の不等式の証明を見直す必要があった. この証明では空間次元に依存するパラメータとして $d-2$ を選ぶ必要があるのだが, 放射条件に関連する Hardy 型の不等式の証明においてはパラメータとして空間次元に依存しない定数を選ぶことが出来るというのが2次元の場合の克服のポイントである (脚注 33 の文献の Proposition 1.1 の $a \in (0, 1]$ が空間次元に無関係なパラメータである). これにより, 上で指摘した $d = 2$ の場合に負となり残る項を補うことが出来る. なお実際には, 今述べた放射条件に関連する Hardy 型不等式自身ではなく, 2次元の場合の Hardy の不等式に対応する Leray の不等式に現れる, 対数の重み (後述の条件 (A2) の右辺の関数 $r^{-2} (\log r/r_0)^{-2}$ (但し $r > \exists r_0 > 0$)) を取り込んだ工夫をすることで, 2次元外部領域におけるリゾルベント評価が完了する. なおその過程で, 全空間の場合

³⁵K. Mochizuki, Uniform resolvent estimates for magnetic Schrödinger operators and smoothing effects for related evolution equations, Publ. Res. Inst. Math. Sci., 46, no. 4 (2010), pp. 741–754.

が排除される (後述の条件 (A1) を参照) 理由は, 重み関数として対数関数を選んでいることによる.

さて作用素 $L = -\Delta_b + V(x)$ は, その定義域を

$$\mathcal{D}(L) = \left\{ u \in L^2(\Omega) \cap H_{\text{loc}}^2(\bar{\Omega}); (-\Delta_b + V)u \in L^2(\Omega), u|_{\partial\Omega} = 0 \right\}$$

と定めると, $c(x)$ が Ω 上有界という仮定の下で, $L^2(\Omega)$ において下に半有界な自己共役作用素となる³⁶. 更に,

$$\max\{|\nabla \times b(x)|, |V(x)|\} = o(r^{-1}) \quad \text{as } r \rightarrow \infty$$

が満たされていれば, 作用素 L の本質スペクトルは非負の実軸全体に一致する³⁷: $\sigma_{\text{ess}}(L) = [0, \infty)$.

L が自己共役なので, そのリゾルベント $R(\kappa^2) = (L - \kappa^2)^{-1}$ は各 $\kappa \in \Pi_{\pm}$ に対して定義され, $u = R(\kappa^2)f$ が (7.1) の一意な L^2 解を与える.

領域 Ω に対しては次を仮定する:

$$(A1) \quad \exists r_0 > 0 \text{ such that } \min\{|x|; x \in \partial\Omega\} > r_0.$$

従って $\Omega = \mathbb{R}^2$ の場合は除く.

磁場とポテンシャルに対しては, 次を仮定する:

$$(A2) \quad \{|\nabla \times b(x)|^2 + |V(x)|^2\}^{1/2} \leq \frac{\varepsilon_0}{r^2 (1 + \log r/r_0)^2} \quad \text{in } \Omega,$$

但し $0 < \varepsilon_0 < \frac{1}{4\sqrt{21}}$.

Theorem 7.1. (Mochizuki-Nakazawa³⁸) (1) (A1), (A2) の仮定の下, (7.1) の解 u と各 $\kappa \in \Pi_{\pm}$ に対して次の不等式が成り立つ:

$$\|u\|_{r^{-2}(1+\log \frac{r}{r_0})^{-2}}^2 + \Im \kappa \|u\|_{r^{-1}(1+\log \frac{r}{r_0})^{-2}}^2 \leq C_1 \|f\|_{r^2(1+\log \frac{r}{r_0})^2}^2. \quad (7.2)$$

³⁶例えば K. Mochizuki, Spectral and Scattering Theory for Second Order Elliptic Differential Operators in an Exterior Domain, Lecture Notes Univ. Utah, Winter and Spring (1972) を参照.

³⁷A.R. Aliev and E.H. Eyvazov, On the essential spectrum of electromagnetic Schrödinger operator with singular electric potential, Complex Var. Elliptic Equ., vol. 59 (2014), no. 1, pp. 18–27.

³⁸K. Mochizuki and H. Nakazawa, Uniform resolvent estimates for magnetic Schrödinger operators in 2D exterior domain and their applications to related evolution equations, submitted (2013).

(14)

更に, ベクトル値関数 $D^+(x, \kappa)u = \nabla_b u + \frac{x}{r} \left(\frac{1}{2r} - i\kappa \right) u$ と各 $\kappa \in \Pi_{\pm}$ に対して次の不等式が成り立つ:

$$\|D^+ u\|_{\left(4+\log \frac{r}{r_0}\right)^{-2}}^2 + \Im \kappa \|D^+ u\|_{r\left(4+\log \frac{r}{r_0}\right)^{-2}}^2 \leq C_2 \|f\|_{r^2\left(1+\log \frac{r}{r_0}\right)^2}^2. \quad (7.3)$$

(2) (A1), (A2) に加えて, $\mu(r)$ は $[r_0, \infty)$ 上の正値かつ滑らかな可積分関数で

$$2r\mu'(r) \leq \mu(r) \quad \text{and} \quad \mu(r) \leq \frac{C_3}{(4 + \log r/r_0)^2}$$

が成り立つと仮定する (C_3 はある正定数). このとき, (7.1) の解 u と各 $\kappa \in \Pi_{\pm}$ に対して次の不等式が成り立つ:

$$|\kappa|^2 \|u\|_{\mu}^2 + \|\nabla u\|_{\mu}^2 \leq C_4 \|f\|_{r^2\left(1+\log \frac{r}{r_0}\right)^2 + \mu(r)^{-1}}^2. \quad (7.4)$$

ここに $\|\mu\|_{L^1} = \int_{r_0}^{\infty} \mu(t) dt$.

この定理の中の不等式 (7.2) より特に

$$\|u\|_{r^{-2}\left(1+\log \frac{r}{r_0}\right)^{-2}}^2 \leq C \|f\|_{r^2\left(1+\log \frac{r}{r_0}\right)^2}^2$$

が成り立つので加藤敏夫による smooth perturbation theory により次のような時間発展方程式に対する解の平滑化評価式を得ることが出来る.

Theorem 7.2. (Mochizuki-Nakazawa³⁹) (A2) を仮定する. そのとき時間依存シュレーディンガー方程式

$$i \frac{\partial u}{\partial t} - Lu = 0, \quad u(0) = f \in L^2(\Omega)$$

の解を記述する発展作用素 e^{-itL} に関して, 次の二つの不等式が成り立つ:

$$\begin{aligned} & \left| \int_0^{\pm\infty} \left\| \int_0^t e^{-i(t-\tau)L} h(\tau) d\tau \right\|_{r^{-2}\left(1+\log \frac{r}{r_0}\right)^{-2}}^2 dt \right| \\ & \leq C_1 \left| \int_0^{\pm\infty} \|h(t)\|_{r^2\left(1+\log \frac{r}{r_0}\right)^2}^2 dt \right|, \\ & \left| \int_0^{\pm\infty} \left\| e^{-itL} f \right\|_{r^{-2}\left(1+\log \frac{r}{r_0}\right)^{-2}}^2 dt \right| \leq 2\sqrt{C_1} \|f\|^2, \end{aligned}$$

³⁹脚注 38 の文献.

但し関数 $h(t)$ は $r \left(1 + \log \frac{r}{r_0}\right) h(t) \in L^2(\mathbb{R} \times \Omega)$ を満たすものとし, また関数 $f(t)$ は $f(t) \in L^2(\mathbb{R} \times \Omega)$ を満たすとする.

Remark 7.1. この定理と同様の平滑化評価式は相対論的シュレーディンガー方程式やクラインゴルドン方程式, 波動方程式に対しても示すことが出来る.

8. 文献

以下では文献を挙げながら本文を補う.

まず読み物的なものとして, ノイマンの量子力学の数学的基礎については佐藤文隆 [1], 小澤正直 [2] を, 加藤敏夫については自身による解説 [3], [4], 黒田成俊 [5] を, 数学的散乱理論に関するより簡潔な解説は 黒田成俊 [6], [7], 池部晃生 [8], 加藤祐輔 [9], 北田均 [10], 中村周 [11], 伊藤宏 [12], 足立匡義 [13] 等を参照. なお「数理物理私の研究」所収の記事 (黒田成俊 [14], 井川満 [15], 磯崎洋 [16]) はそれぞれの研究スタンスを知る上で参考になる.

次に, より教科書的な文献を挙げよう. シュレーディンガー作用素に対する散乱理論や関連する話題については, 池部晃生 [17], 黒田成俊 [18], [19], 谷島賢二 [20], [21], 新井朝雄 [22], 中村周 [23] を参照. 特に多体問題については磯崎洋 [24] がある. また, 波動方程式の散乱理論については望月清 [25] や井川満 [26] を参照のこと.

以上の他に物理としての散乱理論に関しては, モット-マッセイ [27], 高柳和夫 [28], 砂川重信 [29], マッセイ [30], 笹川辰弥 [31], 並木美喜雄-大場一郎 [32], 河合光路-吉田思郎 [33], 梅沢博臣-ジョセッピ・ヴィティエロ [34], 高柳和夫 [35], D. S. Sivia [36] などがある.

参考文献

- [1] 佐藤文隆, 量子力学のフォン・ノイマン, 現代思想 8 月号臨時増刊, 青土社, 2013, pp. 72–80.
- [2] 小澤正直, フォン・ノイマンと量子力学の数学的基礎, 現代思想 8 月号臨時増刊, 青土社, 2013, pp. 154–181.
- [3] 加藤敏夫, 量子力学の関数解析 – 研究のあと (特集 量子力学 50 年), 科学 46(1), 岩波書店, 1976-01, pp. 50–55.

(16)

- [4] 加藤敏夫, 量子力学の関数解析, 量子物理学の展望 (下) – 50 年の歴史に立って – (江沢洋・恒藤敏彦 編), 岩波書店, 1978, pp. 669–686.
- [5] 黒田成俊, 加藤敏夫先生を偲んで, 日本物理學會誌 54(12), 1999, pp. 989.
- [6] 黒田成俊, 量子力学とスペクトル理論 (特集 量子力学), 数理科学 1977 年 11 月号, サイエンス社, 1977, pp. 22–27.
- [7] 黒田成俊, 量子力学の数学的基礎, 現代物理学の歴史 I, 朝倉物理学体系 20, 朝倉書店, 2004, pp. 28–41.
- [8] 池部晃生, 《連続》固有値 (特集 固有値), 数理科学 1981 年 2 月号, サイエンス社, 1981, pp. 9–13.
- [9] 加藤祐輔, 物理の中の固有値問題 (特集 固有値), 数理科学 1981 年 2 月号, サイエンス社, 1981, pp. 22–27.
- [10] 北田均, 散乱の量子論 加藤スクールからエンス, シーガルへ (特集 数理物理の歩み), 数理科学 1992 年 5 月号, サイエンス社, 1992, pp. 24–29.
- [11] 中村周, シュレディンガー方程式をめぐって, フォーラム: 現代数学の風景–解析学の展開, 数学のたのしみ No.4, 日本評論社, 1997, pp. 51–68.
- [12] 伊藤宏, シュレーディンガー作用素の固有値と固有ベクトル (特集 固有ベクトルと解析学), 数学セミナー 2012 年 12 月号, 日本評論社, 2012, pp. 29–33.
- [13] 足立匡義, 散乱理論 (特集 量子力学と数学), 数学セミナー 2013 年 11 月号, 日本評論社, 2013, pp. 12–16.
- [14] 黒田成俊, 数学的散乱理論発展の流れの中で, 数理物理 私の研究 量子数理シリーズ 2, 丸善出版, 2012, pp. 185–190.
- [15] 井川満, 波動方程式に対する散乱問題, 数理物理 私の研究 量子数理シリーズ 2, 丸善出版, 2012, pp. 25–30.
- [16] 磯崎洋, シュレーディンガー方程式の 3 体問題, 数理物理 私の研究 量子数理シリーズ 2, 丸善出版, 2012, pp. 31–38.

- [17] 池部晃生, 数理解物理の固有値問題 離散スペクトル, 数理解析とその周辺 15, 産業図書, (1976).
- [18] 黒田成俊, スペクトル理論 II, 岩波講座 基礎数学 17 解析学 (II) xi (第 1 次 1979, 第 3 次 1988).
- [19] 黒田成俊, 量子物理の数理, 岩波書店, (初版 1997, 改版 2007).
- [20] 谷島賢二, シュレーディンガー方程式, 数学の未解決問題 21 世紀数学への序章, 臨時別冊・数理科学 SGC ライブラリ 21, サイエンス社 (2003) pp. 134-143.
- [21] 谷島賢二, Schrödinger 方程式, 応用数学ハンドブック第 8 章 (シュプリングージャパン 2010, 丸善 2012) pp. 577-616.
- [22] 新井朝雄, 量子現象の数理, 朝倉物理学体系 12, 朝倉書店 (2006).
- [23] 中村周, 量子力学のスペクトル理論, 共立講座 21 世紀の数学 26, (2012).
- [24] 磯崎洋, 多体シュレーディンガー方程式, シュプリングーフェアラク東京, (2004).
- [25] 望月清, 波動方程式の散乱理論, 紀伊国屋書店, (初版 1984, OD 版 2008).
- [26] 井川満, 散乱理論, 岩波書店, (初版 1999, 改版 2008).
- [27] モット-マッセイ, 新版 衝突の理論 上 I (1975), 上 II(1975), 下 I(1976), 下 II(1977), 物理学叢書 17 a, b, 18 a, b, 吉岡書店.
- [28] 高柳和夫, 電子・原子・分子の衝突, 培風館 (初版 1972, 改訂版 1996).
- [29] 砂川重信, 散乱の量子論, 岩波全書 296, 岩波書店 (1977).
- [30] マッセイ, 原子・分子の衝突 (小山慶太 訳), 共立出版 (1981).
- [31] 笹川辰弥, 散乱理論, 物理学選書 20, 裳華房 (1991).
- [32] 並木美喜雄-大場一郎, 散乱の量子力学, 岩波書店 (1997).
- [33] 河合光路-吉田思郎, 原子核反応論, 朝倉物理学体系 19, 朝倉書店 (2002).
- [34] 梅沢博臣-ジョセッピ・ヴィティエロ, 量子力学変換理論と散乱理論 (保江邦夫-治部眞里 訳), 日本評論社, (2005).

(18)

[35] 高柳和夫, 原子衝突, 朝倉物理学体系 14, 朝倉書店 (2007).

[36] D. S. Sivia, X 線・中性子の散乱理論入門 (竹中章郎-藤井保彦 訳), 森北出版 (2014).

(受付日 平成 26 年 6 月 18 日)

(受理日 平成 26 年 9 月 5 日)

〈研究ノート〉

分子階層モデルを用いた量子ダイナミクスの 計算手法の開発

藤崎 弘士 *

Development of molecular tier model for quantum dynamics
calculations of molecules

Hiroshi FUJISAKI *

1. はじめに

生体分子を含む, 一般の分子にとって基本的な運動の一つが「**振動 (vibration)**」だが, それは**数十フェムト秒から数ピコ秒**くらいの**非常に短い時間スケールの運動**である [1]. この振動現象をモデル化するには, 単純な**調和振動子**を用いることが多い [2, 3]. そうすることで, 量子力学的な問題を厳密に扱えるようになり, 定性的な理解には十分な場合も多いからである. 例えば, 典型的な生体分子の「**力場 (force field)**」では, 共有結合などの相互作用は調和振動子として扱われる [4].

他方, 振動の**非線形性**が重要になることもある. 分光実験で調べられるものはまず分子の振動スペクトルだが, 非線形性の効果は, 調和振動子である場合と比較したときの振動数の系統的なシフトとして現れる [5]. これを補正するための経験的なスケール因子 (調和振動数から現実の振動数を出すための因子) に非線形性の効果が含まれている [6]. さらに本質的な問題として, **エネルギー移動**の問題がある [7, 8]. 多体系の調和近似 (いわゆる**基準振動解析** [2, 3, 4]) では, あるモードのエネルギーを励起しても, それは他のモードと独立なために, エネルギー移動が起こらない. しかし, 現実にはエネルギー移動は起こり, 各分子において特徴的な振る舞いを示す. こういったダイナミクスを理解するためには,

*日本医科大学・物理学教室 Department of Physics, Nippon Medical School

調和近似を越えて非線形性を扱わなければならない。これは最近の振動分光の実験 [5] を理解するためにも本質的である。

さらに原理的な問題として、**孤立量子系の緩和や、量子系における熱伝導の問題**がある [9]。熱力学によれば、マクロな系は放っておけば、ある平衡状態に緩和する。また、異なる温度の系を接触させると、熱のやりとりが起こる。こういった現象は、熱力学の対象とするようなマクロな系のみならず、ある程度の自由度を含む系なら成り立つと期待されている。しかし、それはどれくらいのサイズならよいのか？ 分子はそのような問題を考える上でも、非常によい系である。しかし、量子効果も考えなければならないので、その考察や計算は簡単ではない。こういった問題はまずシンプルなモデル系で調べられることが多いが、実験との対応を考えて、できるだけ分子的詳細を保ったモデル化が求められる。

以上を踏まえて、本研究ノートではある程度の大きさの分子の振動ダイナミクスを計算するための、**分子階層モデル (molecular tier model)** について解説し、その計算の仕組みについて述べる。いくつかの具体的な計算例と実験との比較についても議論する。このノートの構成は以下の通りである。まず第2章で、量子ダイナミクスとは何か、その計算法にはどのようなものがあるかを概観する。第3章では、分子階層モデルに関する歴史に簡単に触れた後で、その具体的な内容について述べる。第4章はやや技巧的な部分であり、分子階層モデルをコード化するために必要なアルゴリズムについて触れる。第5章では、ある分子について、4章のコードを使って得られた予備的な結果について述べ、考察を加える。第6章はまとめと展望である。

2. 量子ダイナミクス

2.1. 量子ダイナミクスの必要性

人間が直接認知できるマクロなスケールで起こる現象は、一般的にニュートンの運動方程式や、流体力学のナビエ・ストークス方程式などの**古典力学 (classical mechanics)** で記述できると考えてよいが、分子や原子のスケールでは**量子力学 (quantum mechanics)** が支配的になる。ただし、全てを量子力学で調べなければいけないということではなく、特に**デコヒーレンス (decoherence)** [10] の起こるような（周りが熱溶媒で囲われている）状況であったり、数ナノ秒以上の「長い」時間スケールの現象を扱うのであれば、たとえ水素原子でも古典的に扱うことができ、そういった考え方に基づいて経験的な力場が設計されている [4]。

もちろん、生体分子のような大きな分子であっても量子効果が完全に無視できるわけではない。量子効果は基本的に小さなスケールにおいて現れるので、**プロトン移動 (proton transfer)** や、**高振動数の振動**などにおいては量子効果は重要となる。その際に一つの指標となるのは、常温での熱揺らぎ $k_B T$ ($T \simeq 300$ K) と比べたときの、注目しているエネルギースケール E_0 の大小であり、次の比

$$r = \frac{E_0}{k_B T} \quad (1)$$

が 1 より大きければ量子効果は現れるとあってよい。例えば、振動現象であれば、その振動数を ω_0 としたときに $E_0 = \hbar \omega_0$ であり、 $k_B T / \hbar \simeq 200 \text{ cm}^{-1}$ であるから、この振動数以上の振動であれば、「量子化」しておくのが無難である。これを調和近似を使って解釈すると、エネルギー準位は $\hbar \omega_0$ の間隔なので、それが熱揺らぎによってかき乱されて、古典的な連続スペクトルのように見えるかどうかということである。

分子内の**ボンド (bond)** や**ベンド (bend)** の振動はともに少なくとも 1000 cm^{-1} 以上の振動数を持つので、これらは量子化して取り扱うべきであろう。ただし、分子内には様々な時間スケールの現象があり、それらが絡み合っているのが問題を難しくしている。通常は高振動数の現象は量子的に扱い、低振動数の現象は古典的に扱うという「**量子古典混合法 (mixed quantum-classical methods)**」[11] と呼ばれる方法が使われることが多いが、これには様々な問題がある。(この問題については後で簡単に触れるが、通常は経験的に進むしかない。)

さて、化学反応などの問題では、ボンドが切れたり、くっついたりするので、その取扱いは振動の場合と比べて難しい。まず、この場合は量子ダイナミクスを行う上で必要となる、ポテンシャル面を求めるという難しさもある。ポテンシャル面を計算するためには、通常は **Born-Oppenheimer (BO) 近似** [12] を仮定して、**量子化学 (quantum chemistry)** 計算により求める。こういった計算を精度よく行うための汎用のコードが存在している(代表的なものとして Gaussian や GAMESS がある)が、汎用性を追求した量子ダイナミクスのコードはほとんど存在しない。その理由としては、量子化学(電子状態)計算の場合には、BO 近似、**Hartree-Fock (HF) 近似** [13, 14] といった一連の近似の流れがあり、それを元に精度を上げていく(電子相関の効果を取り入れる)ことが標準化しているのに対して、量子ダイナミクスの場合にはそういった近似のための標準化がなされていない。そこで、各人各様に創意工夫で近似方法を考えて、それをコード

(22)

化しているという現状である。

2.2. 量子ダイナミクスの計算法

以下で代表的な量子ダイナミクスの計算法について触れるが、まずはそのために必要な設定をしておこう。

量子ダイナミクス (quantum dynamics) とは以下の時間に依存したシュレーディンガー方程式を解いて、波動関数を時間の関数として求めたり、時間に依存した量 (期待値) を計算するということである。まず標準的には、BO 近似によって電子の自由度と原子核の自由度を分離する¹。そして、 N 粒子の原子核を含む分子に対しては、基本的な方程式は以下で与えられる。

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Phi(\{\mathbf{r}_i\}, t) = H\Phi(\{\mathbf{r}_i\}, t), \quad (2)$$

$$H = \sum_i \frac{\hbar^2}{2m_i} \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{r}_i^2} + V(\{\mathbf{r}_i\}, t). \quad (3)$$

ここで H は全系のハミルトニアンであり、それは運動エネルギーの演算子と、ポテンシャル関数 $V(\{\mathbf{r}_i\}, t)$ を含む。 \mathbf{r}_i は各原子の位置 (演算子) である。レーザー電場等を考えている場合は、双極子近似の範囲でこのポテンシャル関数には $-\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{E}(t)$ の項が含まれていると考える。これは量子系のレーザー制御の問題を考えるとときにはよく用いられる [15]²。

式 (2)-(3) は高次元の偏微分方程式なので、流体力学のようにグリッドに切って解く方法は小さい系 (3 原子分子など) でもない限りは有効ではない。流体力学では 3 次元の場合 (密度場や速度場など) を考えるが、ここでは配置空間での波動関数 $\Phi(\{\mathbf{r}_i\}, t)$ を考えているので、次元数が猛烈に増えていることに注意しよう。よって、この式を解くためには、何らかの近似的手法を使わざるを得ない。

2.2.1 基底関数を用いた表示

波動関数は無限次元のヒルベルト空間に「住んで」いるわけだが、数値計算する (コンピュータ上に実装する) ためには、それを有限個の基底関数で表す必要がある。例えば、ハミルトニアンを

$$H = H_0 + V \quad (4)$$

¹ただし、電子・原子核すべてを含むシュレーディンガー方程式を BO 近似なしで解くという試みも既に始まっている。しかし、そういった方法の適用例は非常に小さな系であったり、実際に実装するためには、いろんな近似をしなければならないことが多い。

²ただし、強光子場では双極子近似が破れる場合もある。

と分割したときに、 H_0 が系をよく表す状態だとすると、その固有関数をもってきて、任意の波動関数を展開するということが考えられる。すると、波動関数は

$$\Phi(\{\mathbf{r}_i\}, t) \rightarrow \sum_{\alpha} c_{\alpha} |\alpha\rangle \quad (5)$$

と表現され、対応する時間に依存するシュレーディンガー方程式は

$$i\hbar \frac{d}{dt} c_{\alpha}(t) = \sum_{\beta} H_{\alpha\beta} c_{\beta}(t) \quad (6)$$

となる。ただし、ハミルトニアン行列は

$$H_{\alpha\beta} = \langle \alpha | H | \beta \rangle \quad (7)$$

と定義される。基底 $|\alpha\rangle$ の数が有限（できるだけ少数）でよい近似になるようにするのが、量子ダイナミクス計算の要点である。

例えば、 N 粒子系に対しては、基底として以下のような直積 (direct product) を考えることがもっとも自然である。

$$|\alpha\rangle = |n_1\rangle_1 \otimes |n_2\rangle_2 \otimes \cdots |n_N\rangle_N. \quad (8)$$

ここで、 $|n_i\rangle_i$ は i 番目の粒子が n_i 個の量子だけ励起されているという意味であり、例えば調和振動子の基底を考えればよい。しかし、このような基底のとり方は少数自由度ならよいが、自由度の大きい系だとあからさまに破綻する。例えば、スピン 1/2 のような 2 つの量子状態しかない場合でも、 N 粒子あれば、それは 2^N 次元の空間ということになる。これは $N = 10$ くらいなら問題ないが、 $N = 20$ を過ぎると、100 万次元の行列を扱うことになるので、もう計算機に載せることは困難である。これはいわゆる「**指数の壁 (exponential wall)**」の問題であり、指数関数的に難しくなる問題のクラスに属している。これは後数年、もしくは数十年、コンピュータのハードの進展を待てば計算できるようになるという問題ではなく、本質的に計算困難である³。

2.2.2 VCI/VSCF 法, MCTDH 法

それに対して、電子の波動関数を求める場合は、かなりの数の電子を持つ系でも計算が可能である（精度にもよるが）。同じシュレーディンガー方程式なのに、

³ただし、量子コンピュータ（量子計算機）ができれば本質的な解決になるのかもしれない [16]。しかし、これはほとんど実験をやっていることに等しいだろう。

(24)

この違いは何であろうか。それは、電子状態計算では平均場近似としての HF 近似で定性的に良い値が得られる場合が多く、そのための方法論が整備・実装されているためであろう [13, 14].

それでは似たような戦略を振動計算に使ってみたらどうかというアイデアが、**VCI/VSCF 法**と呼ばれるものである。これはアメリカや日本で開発が進んでいる方法であり、ともに汎用のプログラムとして、Multimode (アメリカ), SINDO (日本) と呼ばれるものが完成している。これらを使った研究としては [17, 18, 19] とその参考文献を参照のこと。

それでは VCI/VSCF 法について簡単に説明しよう。まず以下のような、ある振動モード Q_i に対する **VSCF (vibrational self-consistent field) 方程式**を立てる。これは電子状態計算における Hartree 方程式と同様の式である：

$$\left[-\frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial Q_i^2} + \hat{V}_i \right] \phi_{n_i}^{(i)}(Q_i) = \varepsilon_{n_i}^{(i)} \phi_{n_i}^{(i)}(Q_i). \quad (9)$$

ここで、 Q_i が感じる「ポテンシャル」 \hat{V}_i は他のモードからの影響も平均的な意味で受けており、以下で定義される：

$$V_i(Q_i) = \left\langle \prod_{j \neq i} \phi_{n_j}^{(j)} \middle| V(\mathbf{Q}) \middle| \prod_{j \neq i} \phi_{n_j}^{(j)} \right\rangle. \quad (10)$$

これは HF 法における、Hartree ポテンシャルと同様の意味を持つ。ただし、HF 法との違いは、相互作用がクーロン力のような 2 体力だけでなく、多体力が現れるということである。これは振動モード間の任意の複雑な結合項が現れるということの意味する。このまま扱おうとすると、多自由度の積分を真面目に実行しなければならず、計算コスト的にも精度的にも深刻な問題が生じる。そこで、通常は複雑な多体相互作用を適当な次数で truncate するという戦略を考える。その中の代表的なものは以下で説明する **n -mode 表現 (n MR)** である。これによって、実質的には 2 モードか 3 モード間の相互作用しか扱わないことになり、相互作用の複雑さと計算コストは減る⁴。

この結果得られる固有関数 $\phi_{n_i}^{(i)}(Q_i)$ は、1 モード波動関数としては最善のものになっていると期待される。よって、全モードに対するシュレーディンガー方程

⁴Gerber, Elber ら [20] は VSCF 法を初めてタンパク質に適用したが、これは非線形性も取り入れたタンパク質の振動解析としては画期的なものであった。しかし、ポテンシャル面の精度や VSCF 法自身の問題もあるので、今では歴史的な意味しか持たない。

式を解くためには、この固有関数の直積を使って、ハミルトニアンを行列化すればよいという考えに導かれる。これが VCI/VSCF 法である。つまり、

$$\Phi_m(\mathbf{Q}) = \phi_{n_1}^{(1)}(Q_1)\phi_{n_2}^{(2)}(Q_2)\cdots\phi_{n_M}^{(M)}(Q_M) \quad (11)$$

を基底関数とするわけである。これは電子状態の計算ではフル CI に対応する計算であり、厳密ではあるが、非常に計算コストがかかる（指数の壁の問題を思い出してほしい）。ただし、小さな系に対しては適用可能であり、この結果を参照できる場合は非常に心強い。

VCI/VSCF 法と非常に似た方法として、Meyer とその共同研究者によって開発が進んでいる **MCTDH 法**がある [21]。この場合も time-dependent Hartree (TDH) 近似からスタートして、それで足りない部分を multiconfiguration (MC) で付け加えていこうという手法である。MCTDH 法は主にドイツ内の研究者によって開発されており、様々な応用例がある [22, 23, 24]。

2.2.3 ボーム流量子力学を用いる方法

ボーム流量子力学 (Bohmian quantum mechanics) は、そもそもは量子力学（波動関数）の解釈の問題を解決するために提出された考え方である [25]。しかし、これはシュレーディンガー方程式を流体力学のように捉えるということでもある（そのために**量子流体力学 (quantum fluid dynamics)**と呼ばれることもある）ので、解釈問題には立ち入らずに、量子ダイナミクスを解くための数値スキームと考えることもできる [26]。

ボーム流量子力学を導くためには、一般的に複素数である波動関数を極座標表示して、

$$\Phi(x, t) = R(x, t)e^{iS(x, t)/\hbar} \quad (12)$$

と書く。ここで、 R, S は x, t の実関数である。これを元のシュレーディンガー方程式に代入すると、 R と S に対する方程式が導かれる：

$$\frac{\partial \rho(x, t)}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial x} [\rho(x, t)v(x, t)], \quad (13)$$

$$-\frac{\partial S(x, t)}{\partial t} = \frac{1}{2m} \left(\frac{\partial S(x, t)}{\partial x} \right)^2 + V(x) + Q(x, t). \quad (14)$$

(26)

ただし, ρ, v, Q は以下で与えられる:

$$\rho(x, t) = R(x, t)^2, \quad (15)$$

$$v(x, t) = \frac{1}{m} \frac{\partial S(x, t)}{\partial x}, \quad (16)$$

$$Q(x, t) = -\frac{\hbar^2}{2mR(x, t)} \frac{\partial^2 R(x, t)}{\partial x^2}. \quad (17)$$

これは非常に面白い方程式になっている. というのも, 式 (13) は連続の式であり, 式 (14) は**形式的には**解析力学の運動方程式 (ハミルトン・ヤコビ方程式) そのものだからである. つまり, 密度場に対する古典的な場の方程式になっているように見える.

しかし, 問題なのは式 (14) における $Q(x, t)$ の存在であり, これは通常のポテンシャル $V(x)$ に足されることから**量子ポテンシャル** (もしくは量子補正) と呼ばれている. この項のためにこの方程式群は古典力学とは大いに異なる. この項のために, シュレーディンガー方程式を直接解くのに比べて一見何らメリットがないように思える. しかし, 数値スキームとして考えると, 量子ポテンシャルは密度 $\rho(x, t)$ を概算できれば計算できるので, 試してみる価値はある.

数値スキームとしてのボーム流量子力学は Wyatt (彼は後述の分子階層モデルについても先鞭をつけている) と彼の共同研究者によって非常に精力的に調べられ, その結果は [26] にまとまっている. また最近では, 流体力学的な観点からシュレーディンガー方程式を再導出するという研究 [27] もあり, この種の研究はいろいろな可能性を秘めていると言えるだろう.

2.2.4 経路積分を用いる方法

経路積分 (path integral) [28] は, 量子化の手法として場の量子論などでよく用いられており, その有効性に疑いはない. 一方, 計算科学の観点からは, 量子力学をモンテカルロ法を使って解くというアイデア (経路積分 MD や量子モンテカルロ法) をもたらしており, これも重要である. その背後にある考え方は, 経路を使ってダイナミクスを捉えるということであり, これは確率過程における Onsager-Machlup 作用やそれと等価な Wentzell-Freidlin 作用を用いる計算と形式的に非常によく似ている [29, 30, 31].

経路積分 MD (PIMD) のアイデアは Chandler-Wolynes [32] によって創始されたものだが, 平衡系の性質を調べる限りにおいて, 1つの量子系と1本のポリマーが数学的に等価だという事実を使う. P 個のモノマーからなるポリマー

を使うという近似をすると、量子系の分配関数 Q_P は、以下の配置積分として書ける：

$$Q_P = \left(\frac{mP}{2\pi\beta\hbar^2} \right)^{P/2} \int \cdots \int dx_1 \cdots dx_P e^{-\beta\Phi_P(x_1, \dots, x_P; \beta)}. \quad (18)$$

ここでポテンシャル関数のような量 Φ_P は

$$\Phi_P(x_1, \dots, x_P; \beta) = \frac{mP}{2\beta^2\hbar^2} \sum_{i=1}^P (x_{i+1} - x_i)^2 + \frac{1}{P} \sum_{i=1}^P V(x_i) \quad (19)$$

と定義されており、これはポテンシャル $V(x)$ を感じるガウス鎖の（平衡）統計力学を考えていることと同じになる。この形式は厳密であり、ポテンシャルの関数系に対して近似を一切していないので、ポテンシャルが複雑な分子系であっても用いることが比較的容易である。また、第一原理計算から得られるポテンシャルを使うこともできる [33]。この手法は特に計算機能力の向上とともに広く使われるようになってきており、数多くの応用例がある。

ただし、この定式化では時間に依存した量を調べることができない。量子系のプロパゲーターを経路積分表示すると [28]

$$G(x, t; y) = \lim_{N \rightarrow \infty} \int \cdots \int dx_1 \cdots dx_{N-1} \left(\frac{m}{2\pi i \hbar \varepsilon} \right)^{N/2} \times \exp \left\{ \frac{i\varepsilon}{\hbar} \sum_{j=0}^{N-1} \left[\frac{m}{2} \left(\frac{x_{j+1} - x_j}{\varepsilon} \right)^2 - V(x_j) \right] \right\} \quad (20)$$

となるが、この多重積分をモンテカルロ計算する場合、その重みとして複素数を考えなければいけないので、計算の収束が非常に悪くなるという欠点がある（いわゆる**負符号問題**）。ただし、量子多体系のダイナミクスや、そういった系の時間に依存した量（例えば振動スペクトル）を計算するためには将来的にはこの方法を使うことは避けては通れないだろう。しかし、現状ではまだ基礎的な研究が行われているという段階である。例えば、Cao と Voth は P 個のビーズの中心を使った近似である、**centroid MD** と呼ばれる方法を提唱し、それをダイナミクスの計算にも用いた [34]。また、Manolopoulos らは経路積分に基づいて **ring polymer MD** と呼ばれる方法を提唱したが、これは方法としては半古典論に近く、MD 計算との相性はよい⁵。

⁵centroid MD と ring polymer MD はポピュラーな生体分子用の MD コードである Amber に既に実装されている。

Makri らは長年、実時間の経路積分を評価するための研究をしており、最近では **forward-backward trajectory formulations** という方法を提唱している [36]. これはある程度、半古典論（以下に述べる）の領域で、停留位相になるような（つまり古典軌道周辺の）寄与を取り出して、うまく負符号問題を避けるやり方である。その結果として、極低温の単純液体を扱うことも可能である。Berne 等 [37] も時間相関関数を経路積分を使って評価するための様々な方法を長年試している。Krilov, Sim, Berne [38] は時間相関関数を虚時間で評価して、それを実時間に戻すときに**最大エントロピー法**を用いる方法を提唱した。しかし、これを実際の分子系に適用するにはまだまだ技術的な問題がある。このように、実時間の経路積分の問題を解決するための様々な取り組みがなされているが、まだ決定的なものはないと言ってよいだろう。

また、摂動論の範囲内ではあるが、経路積分の枠組みで振動緩和を扱った試みとして、志賀と岡崎らによる研究がある [39]. 彼らの研究では、ある振動モードの緩和を考え、それと結合している他の自由度を熱浴モード（調和振動子で表されるとする）と考えると、**影響汎関数 (influence functional)** [28] の考えを使ってそれを消去する。もし、振動モードと熱浴モードの結合が bilinear であるなら、この手法は厳密に適用可能であり、その範囲内でさまざまな理論の展開がある [40]. ただし、志賀と岡崎は分子中の**非線形の結合**も取り入れることが重要と考え、そのために結合の強さに関する摂動論を使う必要に迫られた。この経路積分の近似理論は、水溶液中の CN 分子の振動緩和に適用されており、またアドホックな量子補正因子（後述）をどのように修正するかという議論にも用いられた。

2.2.5 より近似的な方法：摂動論，半古典論など

上で述べた方法は、シュレーディンガー方程式かそれに等価な方程式をできるだけ正確に解くというアプローチであり、ある極限で厳密な結果が得られる。しかし、もっと適用範囲が限られてもよいので、近似的に（しかし効率的に）解きたいという要求がある。そこで、摂動論や半古典論のような近似解法を使うという戦略も考えられる。特に半古典論は漸近展開の理論 [41] なので、その適用範囲は思った以上に広く、有効性はいろいろと例証されている。ただし、問題としては、非常に込み入った理論になりうるということと、実際に実装しようとすると厳密に解く以上の労力がかかる場合があるということがある。

摂動論 (perturbation theory) によるものは基本的に **Landau-Teller 公式** を使うものが多い [42, 43, 44]. これはある振動モードを考えて、そこに働く力

のゆらぎを δF としたときに、 δF の相関関数 $C(t) = \langle \delta F(t) \delta F(0) \rangle$ のフーリエ変換として遷移確率が計算できるとする公式である。これは冠された研究者の名前から分かるように、非常に古くから使われており、分子系に対する応用例も膨大にある ([43] の参考文献参照)。しかし、実際にはこの公式を使う際には様々な問題がある。まず、基本的に量子力学的に導出されるものだが、量子多体系に対しては古典近似せざるをえない。その場合には遷移確率を低く（時には指数関数的に低い場合もある）見積もっていることが多いので、それに対する補正として、**量子補正因子 (quantum correction factor, QCF)** を用いることが多い。しかし、QCF は非常にアドホックに設定されることが多く、また振動緩和のメカニズムによっても変わる。そもそも振動緩和のメカニズムが分からない場合が多いので、本末転倒な議論になってしまう場合が多い。また、2原子分子のボンドのような明確な振動モードがある場合はよいが、多原子分子の振動モードのような非局在のモードに関してどのように力 δF を定めればよいかという問題は自明ではない。また、フェルミの黄金則を使っているので、マルコフ的な（記憶のない）状況でないと使えない。この問題に対しては著者らがある程度大きな分子系に対していくつかの試みをしており、[7, 42] にそのまとめがある。

半古典論 (semiclassical theory) は William Miller [45] や Eric Heller [46] によって精力的に進められている量子ダイナミクスの漸近的な近似法であり、多くの面白いアイデアがある。一つの基準となるのは、**Herman-Kluk (HK) のプロパゲーター** [47] だろう。それは以下のように書かれる：

$$e^{-iHt/\hbar} \simeq \frac{1}{(2\pi\hbar)^N} \int d\mathbf{p}_0 \int d\mathbf{q}_0 |\mathbf{p}_t, \mathbf{q}_t\rangle \langle \mathbf{p}_0, \mathbf{q}_0 | C_t(\mathbf{p}_0, \mathbf{q}_0) e^{iS_t(\mathbf{p}_t, \mathbf{q}_t)/\hbar}. \quad (21)$$

ここで、 S_t は次で与えられる古典的な作用である：

$$S_t = \int_0^t dt' [\mathbf{p}_{t'} \cdot \mathbf{q}_{t'} - H(\mathbf{p}, \mathbf{q})]. \quad (22)$$

また、 C_t は半古典論を実装するときに見える振幅であり、次で与えられる：

$$C_t = \left[\frac{1}{2} \left(M_{qq} + M_{pp} + \frac{\hbar}{i} M_{qp} + \frac{i}{\hbar} M_{pq} \right) \right]^{1/2}. \quad (23)$$

ここで M_{qq} 等は**安定性行列 (stability matrix)** であり、ある軌道に沿った安定性を測るものである（これからリアプノフ指数なども計算できる）。また、 $|\mathbf{p}_t, \mathbf{q}_t\rangle$ はいわゆる**コヒーレント状態 (coherent state)** であり、端的に言うとガウス波

束である。その相空間での中心が $\mathbf{p}_t, \mathbf{q}_t$ であり、幅に関わるパラメータが γ である。

Miller [48] によって示されているように、これは有名な Van Vleck (VV) プロパゲーターと数値的には等価であると考えることができる [28]。VV 表現の場合には境界値問題を解かねばならない：つまり、プロパゲーターを近似的に計算するために、最初の時刻で x_0 を通り、最後の時刻で x を通るような軌道をすべて集めて、それらについての和をとらなければならない。その代わりに、HK 表現だと、相空間での初期値問題を解けばプロパゲーターが求まるので、一見問題が易しくなっているように見える。しかし、最近ではパスサンプリングのアルゴリズムの開発 [29] によって、境界値問題として古典軌道を求める手続きがそれほど大変な作業ではなくなったので、初期値問題か境界値問題かということは大きな問題ではない。ただし、両方の表現とも振幅が発散してしまうという問題を抱えている。とりわけ HK 表現の場合には、初期状態を多数用意して、指数関数的に大きくなる、しかも正負の符号を持つ量の和をとらなければならないという点でより深刻である。この問題に対処するために、Takatsuka 等は振幅項のないプロパゲーターを提唱し、これを用いてエネルギー固有値を求めた [49]。また、振幅項の問題を避けるためには、より簡略化された半古典論を使うということも考えられる。より近似的だが、計算は安定であり、大きな系に対しても使える。（ただし、それは非常に短時間に対しての近似になってしまうという欠点はある。）Shigeta 等は Heller のガウス波束法を修正した、quantal cumulant dynamics (QCD) という概念を提唱し、分子系に適用している [50]。また、Ando と Kim は同様の定式化を徹底させ、電子状態を含んだ分子の量子ダイナミクスに用いるための非常に基礎的な研究を進めている [51]。

最後に量子古典混合法 (mixed quantum-classical methods)[11] についても軽く触れる。これまでの近似的な方法でも一部使われているが、系の一部の自由度が「古典化」していると考えられる場合、それらを古典力学で扱い、それ以外の量子的な自由度は量子力学で扱うという手法である。これは**非断熱遷移 (nonadiabatic transition)** [52] などを考えるときに典型的に使われるアプローチであるが、純粋な振動ダイナミクスにおいても使うことはできる。例えば、高振動モードを量子的に、低振動モードを古典的に扱えばよいわけである [53]。しかし、このアプローチには、(1) どのように古典的・量子的な自由度を切り分けるか、(2) その古典的な自由度と量子的な自由度の結合をどのように整合的に取り扱うか、とい

う問題がある。これはまさにマルチスケールな [31] 問題であり、QM/MM 法などにおいても似たような問題が現れる。これらの問題に対してはまだまだ研究の余地がある。

3. 分子階層モデル

3.1. 短い歴史

階層モデル (tier model) のアイデアは歴史的には Sibert, Hynes, Reinhardt によって導入された [54]。その後, Wyatt 等はこのアイデアを, 小さな分子 (CH_3D や C_6H_6 など) の高励起状態 (実験的にはレーザーで励起されたもの) を調べるための数値スキームとして整備した。一方で, Stuchebrukhov, Marcus, Wolynes, Leitner, Gruebele 等 [55] が比較的大きな系の量子ダイナミクスを調べるために階層モデルを使い, 分光実験の詳細や, 振動スペクトルの階層構造を調べた。後でも触れるが, 階層モデルの技術的なまとめとしては, 例えば [56] の 2 章と 3 章を参照のこと。

Stuchebrukhov, Marcus [57] は $(\text{CX}_3)_3\text{YCCH}$ と表されるような分子 (X は H か D , Y は C か Si) の振動スペクトルを調べるために階層モデルを用いた。この分子の外側の CH ボンドは他の振動モードからは空間的に隔離されているために, それらの間の結合は弱く, CH ボンドの振動緩和は遅いことが予想される。その結果として, 振動スペクトルは非常にシャープになるはずで, 実際に $0.001\sim 0.1\text{ cm}^{-1}$ 程度の非常に小さい幅が観測されている。ただし, Y の原子を C から重い Si に変えたところ, 状態密度は大きくなり, 緩和は速くなる (スペクトルは広がる) と予想されるが, 実験ではそれとは逆の結果が得られた。そこで, 単純な状態密度の議論は使えないことになり, 彼らは階層モデルを使った計算を試みた。

その結果分かった事は, この系の緩和は階層を何層もまたぐ相互作用から発生しており, その際には, (エネルギー空間で見て) 局所的な状態密度を考えなければならないということであった。よって, 階層モデルのエネルギーのつながりのダイアグラムを描いてみて, 初めて量子ダイナミクスの定性的な理解が可能になる。実際に Y が C のときと Si のときでは, 後者のほうが疎な結合をしていることが分かった。彼らは階層の考えを踏まえて修正されたフェルミの黄金則を使ったり, グリーン関数を使ったスペクトルの計算をして, 実験値に近い幅を計算できることを示した。ただし, モデルポテンシャル面としてはかなり経験的なものを用いている。

一方, Wolynes 等 [55] は個別の分子に関わらないような, 分子内でのもっと一般的な量子ダイナミクスを考察した. 分子のスペクトルは「階層性を持つ」⁶ことが実験的に知られているが, これは量子的な振幅が何層もの階層を跨ぐことにより, つまり, 階層モデルの考え方がベースとなって実現されると彼らは考えた. その結果として, 量子ダイナミクスは単純な指数関数的な減衰ではなく, **冪的なゆっくりした減衰 (power law decay)** になる. 振動緩和としての量子ダイナミクスは, 系の固有関数が局在するかどうかということに大きく依存しており, これは固体物理の**アンダーソン局在 (Anderson localization)** と似ている. ただし, アンダーソン局在の場合は系の乱れを explicit に考えているわけだが, 分子にはそのようなものはない. しかし, **量子カオス (quantum chaos)** [58] の研究などでよく知られているように, 複雑な分子の高励起状態は実質的に「乱れている」と考えられるので, それを行列要素に手を入れる戦略がある. しかし, ただのランダム行列では分子としての特質が抜け落ちてしまうので, Wolynes 等は**局所ランダム行列**を使った. それを使った議論から, 局在非局在の相転移のような現象を予言できる.

Gruebele 等 [59] はもっと個別の分子を分子階層モデルを使って調べた. その際には, 量子化学計算でパラメータを決めるということも行った. また, 分子階層モデルにどのように環境の効果を入れるかという議論も行っている. Leitner と Gruebele, Wolynes 等 [60] はこのような階層モデルでのエネルギーの流れと, 分子の構造変化がどのように結びつくかということを定性的に調べた. ただし, 具体的にエネルギー移動と構造変化とを結びつけたシミュレーションを行っているわけではない. この問題は現在でも大きな分子系における量子ダイナミクスの難問として残されている.

3.2. 基本的なアイデア

まずハミルトニアンを $H = H_0 + V$ とする. ただし, 第 0 近似のハミルトニアン H_0 としては調和振動子の集合をとる:

$$H_0 = \sum_k \left(\frac{p_k^2}{2} + \frac{1}{2} \omega_k^2 q_k^2 \right). \quad (24)$$

⁶粗い精度でスペクトルを測ると, いくつかのピークが見えるが, より精密に測ると, その 1 本のピークの中にいくつものピークが見え,, , ということが精度を上げていくにつれて段階的に起こること.

ここで q_k, p_k は基準振動の座標とそれに共役な運動量, ω_k は調和近似での振動数 (調和振動数と呼ばれる) である. これがい記述になっているかどうかはもちろん系によるが, ここでは後の階層モデルを作るときの作り易さからこれを選ぶことにする⁷. そして, 残りの V が非線形項を表すこととなるが, それは以下のように書ける:

$$V = \frac{1}{3!} \sum_{i,j,k} C_{ijk}^{(3)} q_i q_j q_k + \frac{1}{4!} \sum_{i,j,k,l} C_{ijkl}^{(4)} q_i q_j q_k q_l + \dots \quad (25)$$

ここで, $C_{ijk}^{(3)}, C_{ijkl}^{(4)}$ はそれぞれ 3 次, 4 次の非線形性の係数であり, 以下で示すように, 例えばヘシアン行列 (ポテンシャル関数の 2 階微分) から数値的に計算することができる.

この場合, 第 0 近似の固有関数は H_0 の固有関数であり, それは調和振動子の固有関数の直積 $|n_1, n_2, \dots, n_M\rangle$ となる. これを使って V を行列表示すれば, 数値的に量子ダイナミクスが扱えることになるが, 以前「指数の壁」のところで述べたように, 粒子数 N に対して指数関数的に波動関数やハミルトニアン行列の大きさが増えてしまうという問題がある. しかし, **エネルギー移動の問題を考**える場合, **状態空間には制約が入る**. 初期状態のエネルギーを E_0 とすると, 次の**振動数共鳴条件**が満たされている必要がある:

$$E_0 \simeq \sum_{i=1}^M \varepsilon_i \quad (26)$$

ここで ε_i は i 番目のモードのエネルギーであり後で定義される.

摂動論によれば, 状態空間はさらに制約を受ける [56]. ここでは, 初期状態が調和基底関数の 1 つである場合を考えよう. 例えば, 最も振動数の大きなモードの量子が 1 つだけ励起されている $|0_1, 0_2, \dots, 1_M\rangle$ のような状態である. **フェルミ共鳴 (Fermi resonance) 条件**を通じて, この状態は**特定の他の状態**と強く結合する [7]. 例えば, $q_M q_i q_j$ のような 3 次の項があると, 振動数の共鳴条件 $\omega_M \simeq \omega_i + \omega_j$ が満たされれば, 次の遷移が起こりうる:

$$|0_1, 0_2, \dots, 1_M\rangle \rightarrow |0_1, 0_2, \dots, 1_i, \dots, 1_j, \dots, 0_M\rangle. \quad (27)$$

(2 つ以上の量子が 1 つのモードに含まれる場合, 共鳴条件にはゼロ点エネルギー

⁷しかし, 位相緩和などを扱うときには, モードの非線形性を陽に扱わなければならない, そのときは最低でも 3 次の項を H_0 に入れておく必要はあるだろう.

(34)

の寄与を含める必要があることに注意. 3次の結合の項 $q_M q_j^2$ がある場合, 共鳴条件は $\omega_M \simeq 2\omega_j$ ではなく, $3\omega_M \simeq 5\omega_j$ になる.)

この遷移の強さは次で定義されるフェルミ共鳴パラメータによって決まる [7, 56]:

$$f_{\alpha\beta} = \left| \frac{\langle \alpha | V | \beta \rangle}{E_\alpha - E_\beta} \right|. \quad (28)$$

ここで $|\alpha\rangle$ は調和基底関数の内の1つを集团的に表しており, E_α はそれに対応する (調和近似での) エネルギーである. この2つの基準, 振動数共鳴とフェルミ共鳴を使って, もっと実効的な状態空間を以下のように抜き出すことができる. **初期状態** (親のノードとも言う) $|1\rangle^{(0)}$ から始めて, 最初の**階層 (tier)** の状態を以下の条件から定める⁸:

$$|E_\alpha - E_\beta| < E_{\text{th}}, \quad f_{\alpha\beta} > f_{\text{th}}. \quad (29)$$

ここで $E_{\text{th}}, f_{\text{th}}$ は計算を効率的にするための閾値であり, 適当に決める. このようにして最初の階層に含まれる状態 $|1\rangle^{(1)}, |2\rangle^{(1)}, \dots$ が決まり, 再び同じ条件を使うことで (ただし, 閾値の値は変えてもよい), 2番目の階層の状態 $|1\rangle^{(2)}, |2\rangle^{(2)}, \dots$ が決まる. この手続きを次々と繰り返すことにより, L 番目の階層に含まれる状態を決めていくことができる. ただし, これをナイーブに行うと, 同じ状態が異なる階層に入ってしまうこともあるので, 後でチェックしてそういう状態は1つの階層にしか入らないようにする. このようにして作った状態を全てまとめて, ハミルトニアンを行列表示すればよい. これが分子階層モデルの基本的な手順である.

3.3. 調和基底関数

階層モデルで使う調和基底関数は, 各モードに対して次で定義される:

$$\left(\frac{p_k^2}{2} + \frac{1}{2} \omega_k^2 q_k^2 \right) |n_k\rangle = \varepsilon_k |n_k\rangle. \quad (30)$$

ここで, $|n_k\rangle$ が1モードの固有関数であり (位置表示はエルミート多項式を用いて表せる), そのエネルギーは馴染みの公式 $\varepsilon_k = \hbar \omega_k (n_k + 1/2)$ で与えられる. よって, 状態空間はその直積 $|n_1, n_2, \dots, n_M\rangle \equiv |n_1\rangle \otimes |n_2\rangle \otimes \dots \otimes |n_M\rangle$ で

⁸この2つの条件は経験的に用いられているものであり, 他にもよい条件があるかもしれない. また, フェルミ共鳴パラメータには振動数の共鳴条件が含まれているので, これらの条件は実質的に, (1) 振動数の差と (2) 相互作用の強さに関するものである.

貼られることになる。基底関数として、非調和性の効果も取り込んだ VSCF 基底 [17, 18, 19] のようなより洗練されたものを用いることもできるが、ここでは簡単のために調和基底関数を用いる。

分子階層モデルの概念的な表現が図 1 に与えられている。これはまさに**状態空間のネットワークを使った表現**である。それぞれのノードは（今の場合）個別の調和基底関数を表し、リンクはそれらをつなぐ非線形の相互作用を表している。量子ダイナミクスはこの図の最も左の状態（親の状態）から始まり、ポピュレーションもしくはエネルギーがこのネットワークの右の方に向かって発展していく。われわれの課題は、最も重要なエネルギーの移動経路はどれかを明らかにすることである。これはある意味、量子系におけるパスサーチの問題と考えることができる。対応する古典系でのパスサーチの問題は物理や化学、生物物理の分野において古くから調べられているが、特に並列計算の環境が整った昨今よく調べられるようになってきている [29]。この問題を解くことによって、近似的に波動関数の時間発展が分かることになり、時間に依存した量（期待値）を計算できる。

3.4. 3 モード結合表現

上で導入された非線形ハミルトニアン V を効率的に表現するために、 n モード結合表現 (n MR) [61] と呼ばれる方法がある。それは以下のように、ハミルトニアンを分割することに相当する：

$$V = V^{1MR} + V^{2MR} + V^{3MR}, \quad (31)$$

$$V^{1MR} = \sum_i \frac{1}{6} C_{iii}^{(3)} q_i^3 + \frac{1}{24} C_{iii}^{(4)} q_i^4, \quad (32)$$

$$V^{2MR} = \sum_{i \neq j} \frac{1}{2} C_{ijj}^{(3)} q_i q_j^2 + \frac{1}{6} C_{ijjj}^{(4)} q_i q_j^3 + \sum_{i < j} \frac{1}{4} C_{iiij}^{(4)} q_i^2 q_j^2, \quad (33)$$

$$V^{3MR} = \sum_{i < j < k} C_{ijk}^{(3)} q_i q_j q_k + \sum_{i \neq j < k} \frac{1}{2} C_{iijk}^{(4)} q_i^2 q_j q_k, \quad (34)$$

$$V^{4MR} = \sum_{i < j < k < l} C_{ijkl}^{(4)} q_i q_j q_k q_l. \quad (35)$$

ここで、 n MR は n 個のモード間の相互作用を表しており、非線形ハミルトニアンの中にはそのような項が M^n 個あることになる。これも状態空間とは別の意味で、モードの数に対して指数関数的な爆発を引き起こす。よって、 n が小さいほどよいわけだが、非線形な振動数を計算するためなら、幸運なことに 3MR が十分正確であることが過去の研究から分かっている [61]。従って、ここでも

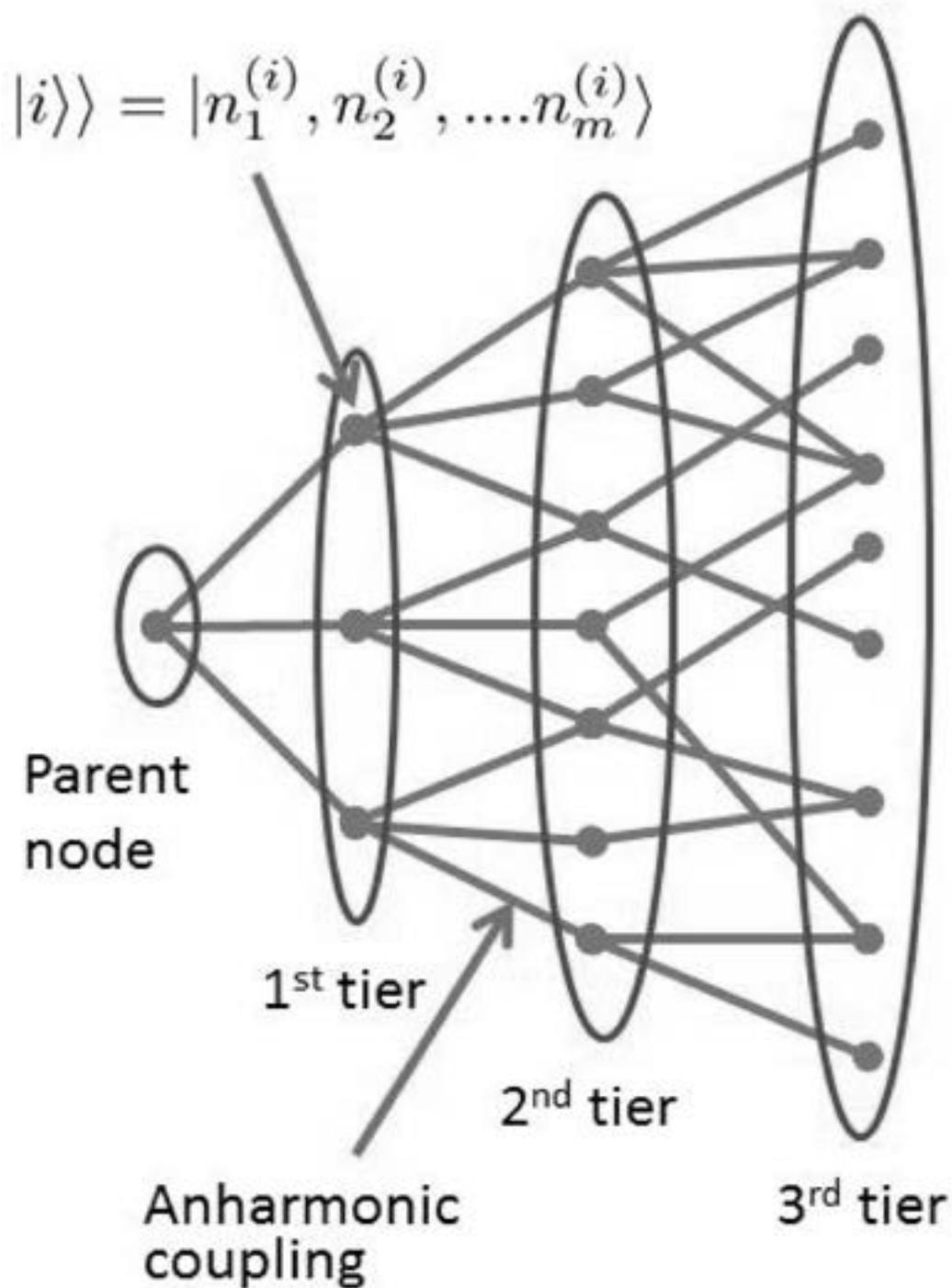


図 1 : 分子階層モデルの概念図. ノードは調和基底関数のような H_0 の固有関数を表し, anharmonic coupling とラベルしているリンクは, H_0 の固有関数で V を行列表示したものを表している.

4MR 以上の項を無視することにする。また、1MR の寄与は後で説明するように、近似的に取り入れる。

4. 分子階層モデルを作るための具体的な手順

4.1. モード選別

まず、分子構造を最適化（エネルギー最小化）する必要がある。その後、基準振動解析を行う。これは通常の量子化学のソフトウェア（例えば Gaussian）を使えば（大きな系でなければ）容易に行うことができる。次に、得られた振動数のスペクトルから、どの振動数領域を選ぶかを定める。低振動数のモードは非常に「ふらふら (floppy)」しているモードであり、非線形振動計算に直接取り込むのは危険であることが分かっているので、スペクトルを適当に切り詰めて、最も振動数の低いモードのインデックス n_{lmode} と最も振動数の高いモードのインデックス n_{hmode} を決定する。以上より、全モード数は

$$M = n_{\text{hmode}} - n_{\text{lmode}} + 1 \quad (36)$$

となる。以下では、この限定されたモード空間での振動ダイナミクスを考える。ここでは初期状態としてエネルギー的に高いモードを励起する状態である $|0_1, 0_2, \dots, 1_M\rangle$ を考えるので、最も高い振動数のモード数として $n_{\text{hmode}} = M$ と選ぶ。これはこの状態からエネルギーのさらに高い状態への量子遷移が効率的に起こらないことから考えて妥当であると考えられる⁹。最も低い振動数のモード数の選び方は一意ではない。これは適当に選ぶしかないだろう。以下では 200 cm^{-1} 以上になるように経験的に選ぶことにする。

4.2. 非線形性の係数の計算

分子階層モデルにおいては、非線形性の係数の計算が最も時間のかかる部分である。特に第一原理 (*ab initio*) 量子化学計算を使う場合はそうである。よって、大きな系を扱うときは、経験的な力場 (CHARMM や Amber など) を使うか、QM/MM 法を使う必要がある。

上の基準振動の計算から、質量で重み付けられたヘシアン行列 \mathbf{K} とその固有ベクトル \mathbf{U} は得られており、それらの間には $\mathbf{KU} = \mathbf{\Lambda U}$ という関係がある。

⁹古典的には、高エネルギーモードへの励起は、例えば共鳴条件が満たされれば、効率的に起こりうる。

(38)

ここで、 $\mathbf{\Lambda}$ は対角行列であり、その行列要素は ω_i^2 となる。これは i 番目のモードの調和振動数 ω_i の 2 乗である。

この固有ベクトルを使って、平衡位置からわずかにずれた配置を次の式で定める：

$$\mathbf{x}_i^\pm = \mathbf{x}_i \pm \delta \sum_a \frac{U_{ia}}{\sqrt{m_a}}. \quad (37)$$

ここで、 δ は注意深く選ぶ必要があり、小さすぎると非線形の結合係数を計算するときに丸め誤差が生じる。

すると、3 次と 4 次の結合係数は以下のようにして計算される：

$$C_{ijk}^{(3)} = \sum_{ab} \frac{K_{ab}(\mathbf{x}_i^+) - K_{ab}(\mathbf{x}_i^-)}{2\delta} U_{ja} U_{kb}, \quad (38)$$

$$C_{ijk}^{(4)} = \sum_{ab} \frac{K_{ab}(\mathbf{x}_i^+) + K_{ab}(\mathbf{x}_i^-) - 2K_{ab}(\mathbf{x}_i)}{\delta^2} U_{ja} U_{kb}. \quad (39)$$

3MR の範囲では、3 次と 4 次の結合係数を計算するのにかかるコストは同じであることに注意。というのも、それらは 3 つの添え字 (i, j, k) しかないからである。これらの係数を効率よく、かつ安定に計算するために、われわれは Yagi [62] によって開発された SINDO コードを用いた。

4.3. 2 つの共鳴条件を使って、状態を選択する

次のステップが重要な「状態選択」である。調和基底間の遷移は非線形ハミルトニアン V によって引き起こされるので、 V を 3MR で表現している場合、 V の行列要素は以下の q の行列要素を使って計算できる：

$$q_{lm} = \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega_i}} [\sqrt{m}\delta_{l,m-1} + \sqrt{m+1}\delta_{l,m+1}], \quad (40)$$

$$q_{lm}^2 = \left(\sqrt{\frac{\hbar}{2\omega_i}}\right)^2 \left[(2m+1)\delta_{l,m} + \sqrt{m(m-1)}\delta_{l,m-2} + \sqrt{(m+1)(m+2)}\delta_{l,m+2} \right], \quad (41)$$

$$q_{lm}^3 = \left(\sqrt{\frac{\hbar}{2\omega_i}}\right)^3 \left[\sqrt{m(m-1)(m-2)}\delta_{l,m-3} + 3m\sqrt{m}\delta_{l,m-1} + 3(m+1)\sqrt{m+1}\delta_{l,m+1} + \sqrt{(m+1)(m+2)(m+3)}\delta_{l,m+3} \right]. \quad (42)$$

状態選択の手順は以下の通りである。話を簡単かつ具体的にするために、相互

作用のハミルトニアンが $C_{ijj}q_iq_j^2/2$ の項のみを含む場合を考えるが、他の種類の相互作用も考えて、後でそれらを足し合わせるのは容易である。

- (a) I 番目の階層にある状態を 1 つ選ぶ. それを $|n_1^{(I)}, n_2^{(I)}, \dots, n_M^{(I)}\rangle$ とし, そのエネルギーを E_I とする.
- (b) その右隣の階層 ($II = I + 1$ 番目) の状態を作る. 最大で 3 量子が $n_i^{(I)}$ に足されるか引かれるので, そのような状態を候補の状態として作っておく. つまり, II 番目の階層の状態を $|n_1^{(II)}, n_2^{(II)}, \dots, n_M^{(II)}\rangle$ とし, 相互作用の $C_{ijj}q_iq_j^2/2$ に対応して, i, j 番目のモードに関しては, $n_i^{(II)} = n_i^{(I)} + p, n_j^{(II)} = n_j^{(I)} + q$ ($p, q = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3$) とし, それ以外のモードに関しては $n_k^{(II)} = n_k^{(I)}$ とする.
- (c) もし励起数がゼロ以下になったり, 閾値 n_{th} 以上になれば, そのような状態は生成しない. 次に 2 つの共鳴条件 (29) を用いて, 更に状態空間を制限していく. 行列要素を計算する場合は, $C_{ijj}q_iq_j^2/2$ に対応するものは,

$$C_{ijj}^{(3)}q_{n_i^{(I)}n_i^{(II)}}q_{n_j^{(I)}n_j^{(II)}}^2/2$$

とする.

- (d) I 番目の階層の中の別の状態を選んで, そこから上の手順 (a)-(c) を繰り返す. すると, 異なる候補の状態が生成される. 候補の状態の中には同じものが混ざっている可能性があるため, それは後で取り除く.

上の手順 (a)-(d) を別の種類の相互作用 (例えば, $C_{ijk}^{(3)}q_iq_jq_k$ など) に対しても繰り返すことで, I 番目の階層から II 番目の階層の状態を作る. 結果的に, それらを結ぶ相互作用の行列要素も得られることになり, そこからハミルトニアン行列 \mathbf{H} を

$$H_{\alpha\beta} = E_{\alpha}\delta_{\alpha\beta} + V_{\alpha\beta}$$

と求める. これを更に別の階層 (例えば, $III = II + 1$ 番目の階層) についても計算し, 重複している状態は除いた後で, 階層間の相互作用を過不足なく求めることができる.

現段階では, ポテンシャル面の精度を補償するため, もしくは各モードの自己非線形性の効果を取り込むために, Stuchebrukhov, Marcus [57] のやり方に従っ

(40)

振動数 (cm ⁻¹)	CO モード	CN モード
調和	1739	2329
スケール	1690	2278
実験値	1696	2236

表 1: アセチルベンゾニトリル分子のメタ異性体に対する, CO と CN モードの振動数.

て, スケールされた調和振動数を使うことにする. そのために, 1MR の 3 次の項を用いて, i 番目のモードの調和振動数を以下のように補正する:

$$\omega'_i = \omega_i - \lambda |C_{iii}^{(3)}|^2. \quad (43)$$

ここで λ は経験的なパラメータであり, 数パーセントの振動数シフトを与えるように選ばれる. 表 1 にはメタ異性体のアセチルベンゾニトリル分子 (後述) に対する調和振動数, スケールされた振動数, 実験値が挙げてある.

Stuchebrukhov, Marcus と同様に, このスケールされた振動数をハミルトニアン行列の対角項には入れるが, 非対角項は調和基底を使って計算する. 調和振動数の値はエネルギー移動や非線形振動数の計算にとって最も本質的であり, それは計算の精度や設定 (溶媒の効果があるかどうか) に強く依存する. その一方, 非線形係数から計算される非対角項は計算の精度にはあまり影響を受けないことが分かっている [63]. その性質をここでも用いた.

4.4. 蛙飛び法を使った量子ダイナミクスの計算

量子ダイナミクスは時間に依存したシュレーディンガー方程式によって記述されるが, ここでは蛙飛び法を使ってこの方程式を数値的に積分する [64]:

$$|\Phi(t + \Delta t)\rangle = |\Phi(t - \Delta t)\rangle + \frac{2\Delta t}{i\hbar} \mathbf{H} |\Phi(t)\rangle \quad (44)$$

この計算をする際に, 初期状態 $|\Phi(0)\rangle$ とそれから作られるややずらした状態

$$|\Phi(\Delta t)\rangle \simeq \left[\mathbf{I} + \left(\frac{\Delta t}{i\hbar} \mathbf{H} \right) + \frac{1}{2} \left(\frac{\Delta t}{i\hbar} \mathbf{H} \right)^2 \right] |\Phi(0)\rangle \quad (45)$$

が必要になる。以前にも述べたように、ここでは初期状態は最もエネルギーの高いモードが励起された状態 $|\Phi(0)\rangle = |0_1, 0_2, \dots, 1_M\rangle$ とする¹⁰。実際には、対角項から初期状態のエネルギー ε_M を引いておく（ゲージ変換する）。そうでないと、確率の保存を保ったまま計算するために、不必要に小さな時間刻みが必要になってしまうからである [65]。

状態空間は 1 番目、2 番目、3 番目などの階層によって区別されるので、それぞれを上添字を使って、 $|\alpha\rangle^{(1)}, |\alpha\rangle^{(2)}, |\alpha\rangle^{(3)}$ などと表すことにする。すると、例えば I 番目の階層にいる状態のポピュレーションは

$$P^{(I)}(t) = \sum_{\alpha \in I} |\phi_{\alpha}^{(I)}(t)|^2 \quad (46)$$

となる。ここで $\phi_{\alpha}^{(I)}(t) = {}^{(I)}\langle \alpha | \Phi(t) \rangle$ であり、和は I 番目の階層だけに含まれる状態についてとるという意味である。蛙飛び法の計算では、行列の掛け算を何回も実行することになるので、それを効率化しておくといよい。以下の計算では OpenMP [66] を使った。（なお、行列の掛け算の計算をさらに高速化するには、**parareal 法** [67] を使うのがよいだろう。）

実験や古典ダイナミクスと比較するために、以下のように「平均の」モードエネルギーを定義する：

$$\bar{\varepsilon}_k(t) \equiv \langle \Phi(t) | \varepsilon_k | \Phi(t) \rangle. \quad (47)$$

ここで、 $\varepsilon_k = p_k^2/2 + \omega_k^2 q_k^2/2$ は各モードの調和エネルギー演算子である。階層モデルの計算では、波動関数はフォック状態の重ね合わせとして表現される（よって、量子的に絡み合った状態にある）ので、実際に行うことは、あるフォック状態 $|n_1, n_2, \dots, n_M\rangle$ で計算される対角要素を取り出して、その確率振幅の 2 乗 $|C_{\alpha}(t)|^2$ を計算し、その重みで $\sum_k \bar{\omega}_k(n_k + 1/2)$ を平均することである。

4.5. 古典ダイナミクスの計算

階層モデルと同じパラメータを使って、対応する古典ダイナミクスの計算を行うこともできる。これは量子古典対応を調べるためにも行っておく必要がある。[19] などにあるように、まず作用角度変数を使って、初期状態を表現し、それを基準モードの座標と運動量 q_k, p_k に変換する。この時間発展を計算するのに、Yoshida [68] の 6 次の symplectic integrator を使い、時間刻みは 0.05 fs と

¹⁰これは端状態 (edge state) と呼ばれる状態であり、Wolynes 等のスケーリング理論が適用できる内部状態 (interior state) とは異なる。

(42)

した. 300 個の初期状態 (角度方向に一様に分布させたもの) を用意し, それぞれを時間発展させて, 基準モードの平均エネルギーを各時刻で計算した. 量子の場合と同様に, 基準モードの平均エネルギーは $\varepsilon_k = p_k^2/2 + \omega_k^2 q_k^2/2$ の 300 個のアンサンブルによる統計平均として計算した. 軌道のうちのいくつか (数%) は, 今仮定しているエネルギーのベイスンから出ていってしまうが, それは統計平均には含めないことにした. 微妙な問題として, 初期状態にゼロ点エネルギー (zero point energy, ZPE) や熱エネルギーを含めるか否かという問題がある [69] が, ここでは (a) ZPE のみを含めた場合と (b) 300K に対応する熱エネルギーのみを含めた場合を計算することにした. 技術的な詳細に関しては, [19] を参照のこと.

5. 結果と議論

5.1. モデル分子系

このノートでは, 分子階層モデルを **アセチルベンズニトリル** (acetylbenzonitrile, 以下 AcPhCN と略称する) に適用する. これは 18 原子, 48 振動モードを持つ (振動分光においては) 比較的大きな分子である. Rubtsov と共同研究者たち [70] は (溶媒中の) この分子について, 特にそこに含まれる CN ボンドと CO ボンドの間の相互作用について調べた. その際に用いられたのは, 時間分解分光法の一環である, **pump-probe 法** と **relaxation 2D-IR 法** である. さらに, 彼らはこの分子の 3 つの異性体 (オルソ, メタ, パラ) についても調べた. この場合, CN ボンドと CO ボンドの距離や角度が異なるので, エネルギーのやりとりが変化することが予想される (図 2 を見よ). 彼らは得た結果を解析するのに, **Marcus の電子移動の式** を振動緩和用に修正したものをを用いた [71]. しかし, この取扱いでは 3 次の結合項を部分的にしか用いておらず, また, フェルミの黄金則を使っているため, 階層モデルの言葉で言うと最初の階層のことしか調べていない. しかし, 彼らの観測した緩和時間は数十ピコ秒と比較的長いので, 2 層以上の階層が関わっていることは十分ありうる. また, 4 次の結合項の寄与の効果も (3MR の範囲で) 取り入れたいので, われわれは 3 層までの階層と 4 次の結合項を取り入れた階層モデルで解析する.

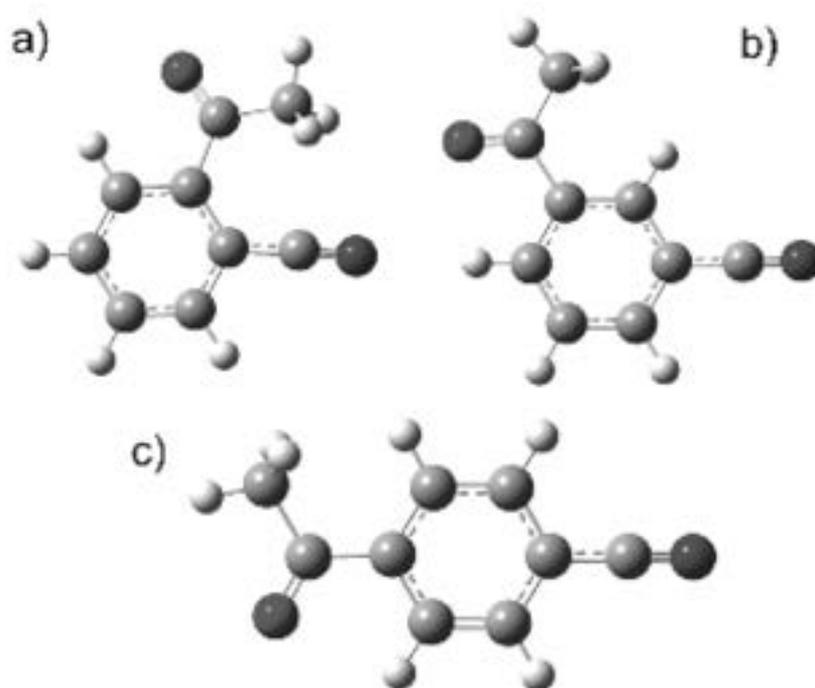


図 2 : アセチルベンゾニトリル (acetylbenzotrile, AcPhCN) の分子構造. (a) オルソ異性体, (b) メタ異性体, (c) パラ異性体をそれぞれ示す. 文献 [70] から転載.

5.2. 分子階層モデルのためのパラメータ

4節の手順に従って、まず3つの異性体に対する AcPhCN の構造の最適化（エネルギー最小化）を行ってから、基準振動解析を行う。ここでは Gaussian09 [6] を用いた。電子状態計算の精度としては、陰的溶媒中の B3LYP/6-31+G(d) を用いた。（Rubtsov 等はより大きい基底である 6-311G++(d,p) を使っているが、振動数計算の精度を考えると、ポテンシャル面の質はほとんど変わらない [72].）ここで陰的溶媒は実験を模倣するために、クロロフォルム (CHCl_3) を用いた。もちろん、これでは溶媒の陽的な効果（衝突や、なんらかの動的な揺らぎ）はきちんと取り入れられていないことに注意。

振動数スペクトルを得た後に、ここではモード空間を $n_{\text{lmode}} = 11$ から $n_{\text{hmode}} = 47$ までに制限する。よって、全モード数は 37 である。最低の振動数をもったモードは、 $\omega > 200 \text{ cm}^{-1}$ となるという条件から経験的に選ばれた。前にも述べたように、すべての低振動のモードを使うと、基準振動に基づいた計算は破綻することが多いので、こういう処置をしている。また、各階層の状態を作るための閾値としては、 $E_{\text{th}}/\hbar = 200 \text{ cm}^{-1}$ をすべての階層について用いることとし、フェルミ共鳴パラメータとしては、第1階層に $f_{\text{th}} = 0.003$ 、第2階層に 0.03、第3階層に 0.1 を使った。徐々に大きくしているのは、状態数の発散を防ぐためである。

結果的に得られた実効的なヒルベルト空間の次元は、オルソ異性体に対しては 8824 ($n_1 = 64, n_2 = 1355, n_3 = 7405$)、メタ異性体に対しては 10134 ($n_1 = 74, n_2 = 1530, n_3 = 8530$)、そしてパラ異性体に対しては 7268 ($n_1 = 64, n_2 = 1272, n_3 = 5932$) となった。シュレーディンガー方程式を蛙飛び法で解くための時間刻みは $\Delta t = 0.1 \text{ fs}$ であり、全時間ステップ数は 3×10^5 とした。つまり、全計算時間は 30 ps である。（これは実験的に観測されている緩和時間から、その程度の長さを計算することにした。）

5.3. 計算条件の違いについて

まず、異なる計算条件が量子ダイナミクスにどのような影響を及ぼすかということを議論する。図 3, 4 では 4 つの条件で計算している。それらは、(a) 参照条件（図 3 の 1 行目）、(b) 大きなカットオフ（図 3 の 2 行目）、(c) 異なる配置（図 3 の 3 行目）、(d) 振動数をスケールしない場合（図 4）である。ここで 1 から減衰しているカーブは第 0 階層、つまり、初期状態の減衰を表しており、大雑把にエネルギー緩和を表していると思ってよい。いまは Rubtsov 等の実験と対

応させるために、CN モード (CN ボンドに局在したモード) を第一振動励起状態 $v=1$ にした状態を初期状態にとっている。

図3の1行目に示されているように、CN モードのエネルギーは数十ピコ秒の時間スケールで減衰していく。これは Rubtsov 等の実験とは整合する結果である [70]。図から分かるように、第1階層のみならず、第2、第3階層のポピュレーションもすぐに増えていくので、第1階層のみを使った (つまり、フェルミの黄金則を使った) 計算では数十ピコ秒の時間スケールは定量的に扱えないことが分かる。また、第3階層のポピュレーションがすぐに支配的になる場合もあるので、定量性をより求めるためには第4、第5階層も入れる必要があるということである。しかし、このノートでは第3階層までの計算の結果のみを示すことにする。どちらにせよ、数ピコ秒以上経過すれば、溶媒へのエネルギー緩和も始まるはずであり、そのことはこの計算では全く取り入れられていない。よって、ここでの孤立系の分子を使った計算は、実験との対応という意味においては、preliminary な意味しか持たないだろう (Rubtsov 等の Marcus 的な式を使った計算にも同じことが言える)。以上の理由から、ここでは初期の数ピコ秒のみに注目した議論を行う。

次に、結果の収束性を調べる。図3の2行目には、フェルミ共鳴パラメータ (FRP) を大きくしたときの結果が示されている。ただし、振動数の共鳴条件は1行目と同じ値 $E_{th}/\hbar = 200 \text{ cm}^{-1}$ に固定している。FRP は第1階層に対して $f_{th} = 0.006$ 、第2階層に対して 0.06、第3階層に対して 0.2 とした。つまり、これらは1行目の場合と比べると2倍大きくなっており、その分だけ状態空間を制限することになる。結果としてヒルベルト空間の次元は、オルソ、メタ、パラ異性体に対して、4735 (=52+852+3831), 4441 (=48+777+3616), 3514 (=46+699+2769) となる。これらは以前の行列の約半分の大きさである。数ピコ秒 (繰・ピコ秒) の間では、振る舞いは変わらないように見えるが、その後は大きく異なる。上で述べたように、ここでの計算は数ピコ秒を過ぎると定量性が失われるので、この差は本質的なことではない。

次に、配置を「若干」変えるとどうなるかを調べる (図3の3行目)。このために、配置を陰的な溶媒中でなく、真空中で最適化する。その結果、得られる配置のずれは RMSD で測って 0.01 \AA にしか過ぎないが、調和振動数は表2にあるように変化する。すべての振動数の RMSD は 6 cm^{-1} だが、CO モードに至っては 27 cm^{-1} もシフトしてしまう。よって、ポピュレーションのダイナミクス

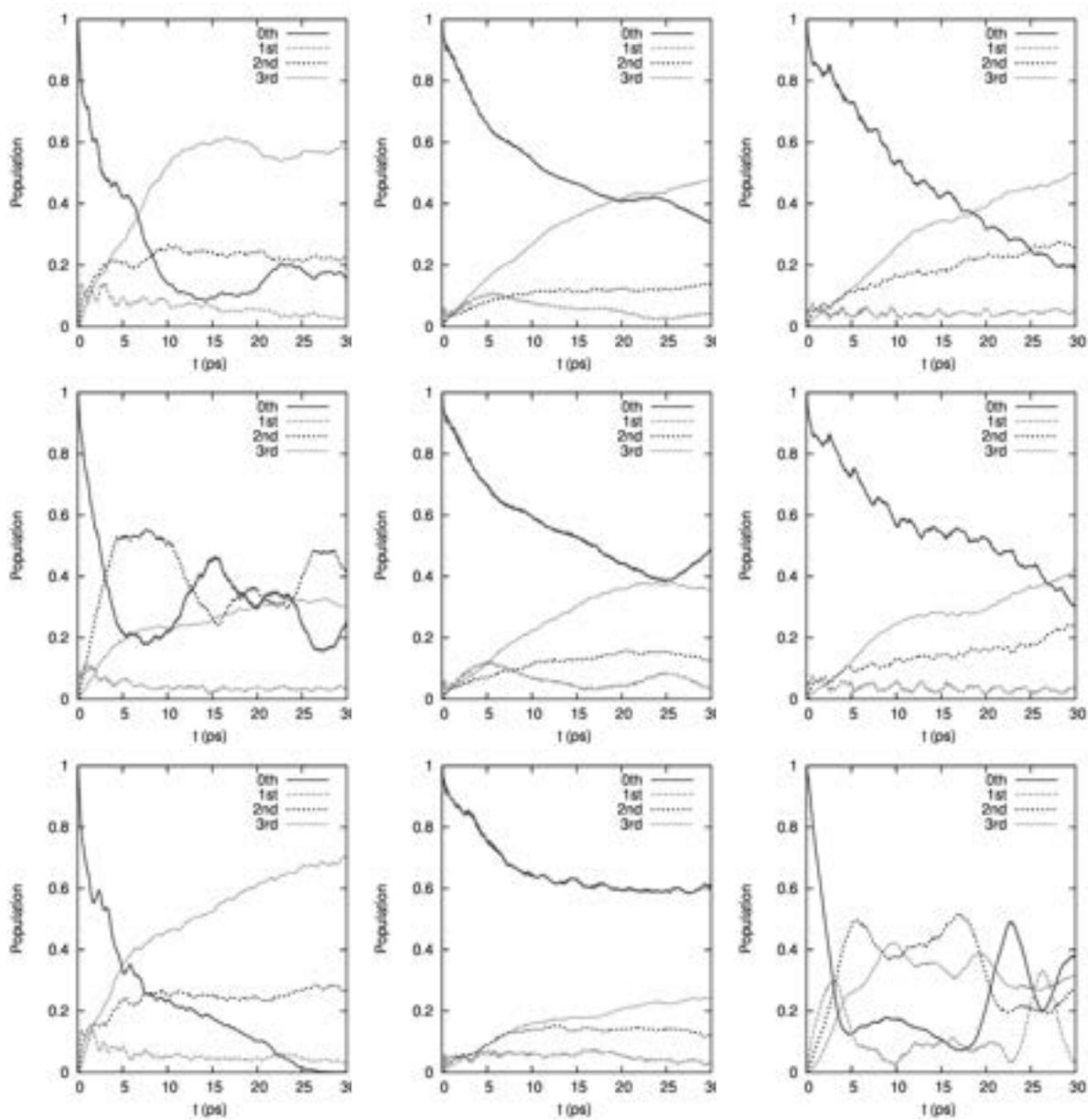


図 3：分子階層モデルを使った量子ダイナミクス. 左：オルソ異性体. 中央：メタ異性体. 右：パラ異性体. 1 行目は参照データ. 2 行目は大きな閾値を使って階層モデルを作ったときの結果. 3 行目は異なる配置のときの結果.

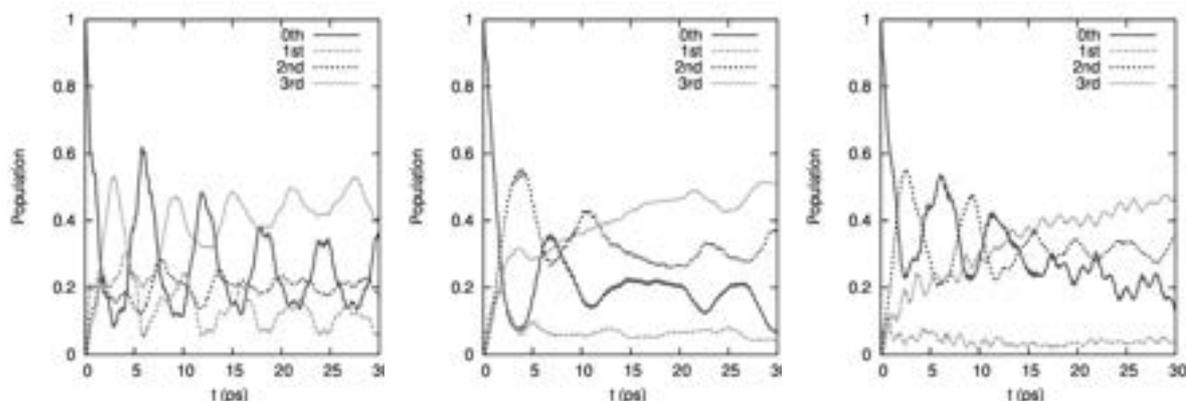


図 4: 分子階層モデルを使った量子ダイナミクス. 左: オルソ異性体. 中央: メタ異性体. 右: パラ異性体. 振動数のスケールをしないときの結果.

は、特にパラ異性体に対してはかなり異なったものとなる。

最後に、調和振動数をスケールしないで計算したときにどうなるかを調べる (図 4)。この場合には、すべての異性体に対して非常に振動的な振る舞いが得られる。これはスケールしない高い振動数では、エネルギーが緩和していくチャンネルの中で非常に強く結合するものがあるということを示唆している。しかし、ポテンシャル面の計算の精度の問題も絡んでいるので、この問題に関して、ここではこれ以上追求しない。

5.4. 階層モデルにおける量子ダイナミクスと古典ダイナミクスの違い

図 5, 6, 7 に基づいて、階層モデルを用いた場合の、量子ダイナミクスと古典ダイナミクスの違いについて議論しよう。まず、図 5 と 6 では CN モードのエネルギー緩和を示している。量子と古典の対応は数ピコ秒で見ている限りはよいと言えるが、それ以降は古典の緩和のほうがかなり遅い。(N-methylacetamide [19] を調べたときには、量子と古典のダイナミクスの対応はよかったが、その場合も数ピコ秒の時間しか見ていないことに注意。)

一般に量子と古典のダイナミクスの結果が異なる場合は、以下のような理由が考えられる (網羅しているわけではない)。

- (a) 古典的には許されているが、量的には許されないエネルギー移動経路 (例えば、 $2\omega_a \simeq \omega_b$ という条件のときの、 $\omega_a \rightarrow \omega_b$ という経路など) がある。

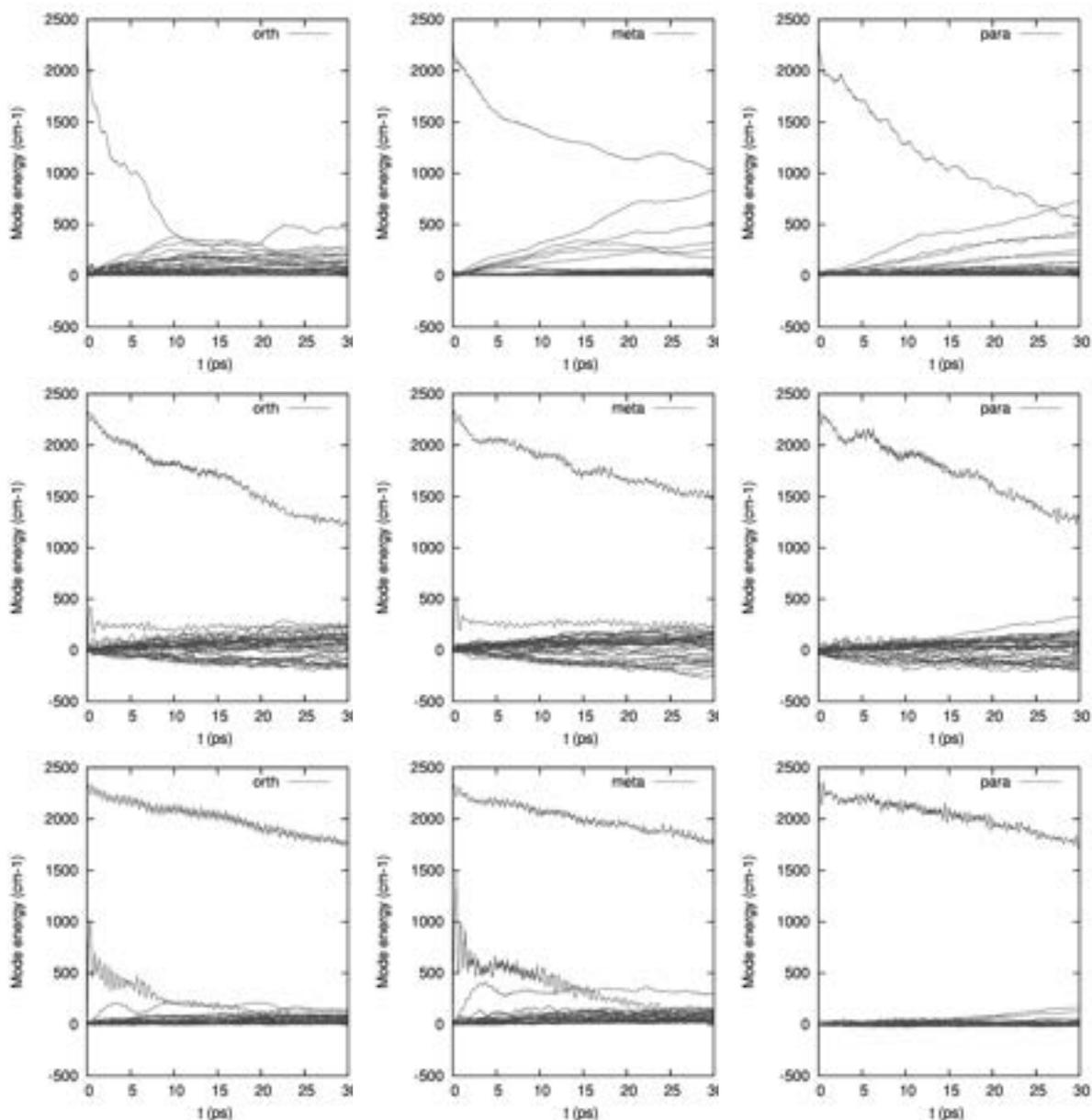


図 5：参照状態での分子階層モデルを使った量子ダイナミクス. 左：オルソ異性体. 中央：メタ異性体. 右：パラ異性体. 1 行目は量子ダイナミクスによる平均モードエネルギーの時間発展. 2,3 行目は古典ダイナミクスによる平均モードエネルギーの時間発展. 2 行目はゼロ点エネルギーを考慮した場合, 3 行目は熱的エネルギーを考慮した場合の結果.

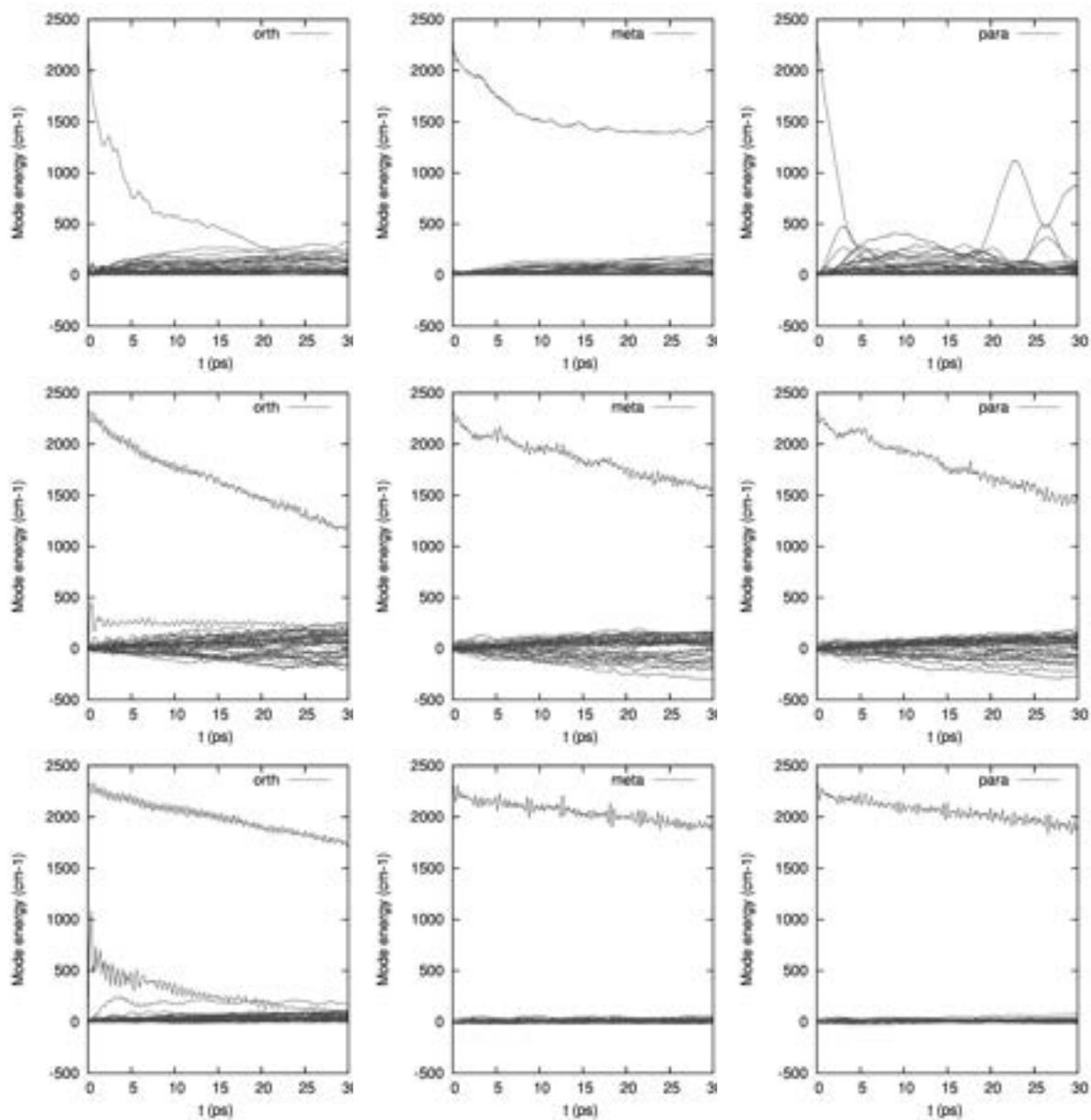


図 6：異なる配置での分子階層モデルを使った量子ダイナミクス. 左：オルソ異性体. 中央：メタ異性体. 右：パラ異性体. 1 行目は量子ダイナミクスによる平均モードエネルギーの時間発展. 2,3 行目は古典ダイナミクスによる平均モードエネルギーの時間発展. 2 行目はゼロ点エネルギーを考慮した場合, 3 行目は熱的エネルギーを考慮した場合の結果.

参照データ	真空中で最適化
1487	1486
1493	1491
1522	1525
1618	1625
1646	1652
1690	1717
2278	2286

表 2: メタ異性体に対して, 計算で使われた高い調和振動数の値と, 異なる配置での対応する調和振動数の値. 単位は cm^{-1} .

(b) 量子古典対応は, ハイゼンベルグ時間 (量子系の離散性が見えてくるような時間スケール) で崩れる. カオス系の場合は, いわゆるリアプノフ時間 (系の不安定性を示すリアプノフ指数の逆数の時間スケール) で対応が崩れる [73].

(c) 初期状態をどのように作るかという点について, 古典系では任意性がある. ここでも 2つのプロトコル (ZPE を含めるもの, 熱的なエネルギーを含めるもの) で作っている.

また, 図 5 と 6 との比較から分かるように, 古典系の場合, 配置を変えてもダイナミクスが変わるといことはほとんどない. これは古典ダイナミクスが配置に敏感には依存しないということの意味するが, 逆に言うと, 量子ダイナミクスの敏感さを反映できないということであり, 分子の振動ダイナミクスを古典ダイナミクスのみで扱うのは限界があるということでもある. 大きな分子系では計算時間の問題を考えても, 古典力学を使うのは不可避なので, この問題に関しては, 更に調べる必要があるだろう. エネルギー移動に関する量子古典対応に関しては, [74, 75]などを参照のこと.

最後に, 最初に励起された CN モードからどのモードにエネルギーが流れるのかという問題について調べよう. ここでは実験でも調べられている, CN モードから CO モードへのエネルギーの移動について注目する [70]. 図 7 には, 図 5

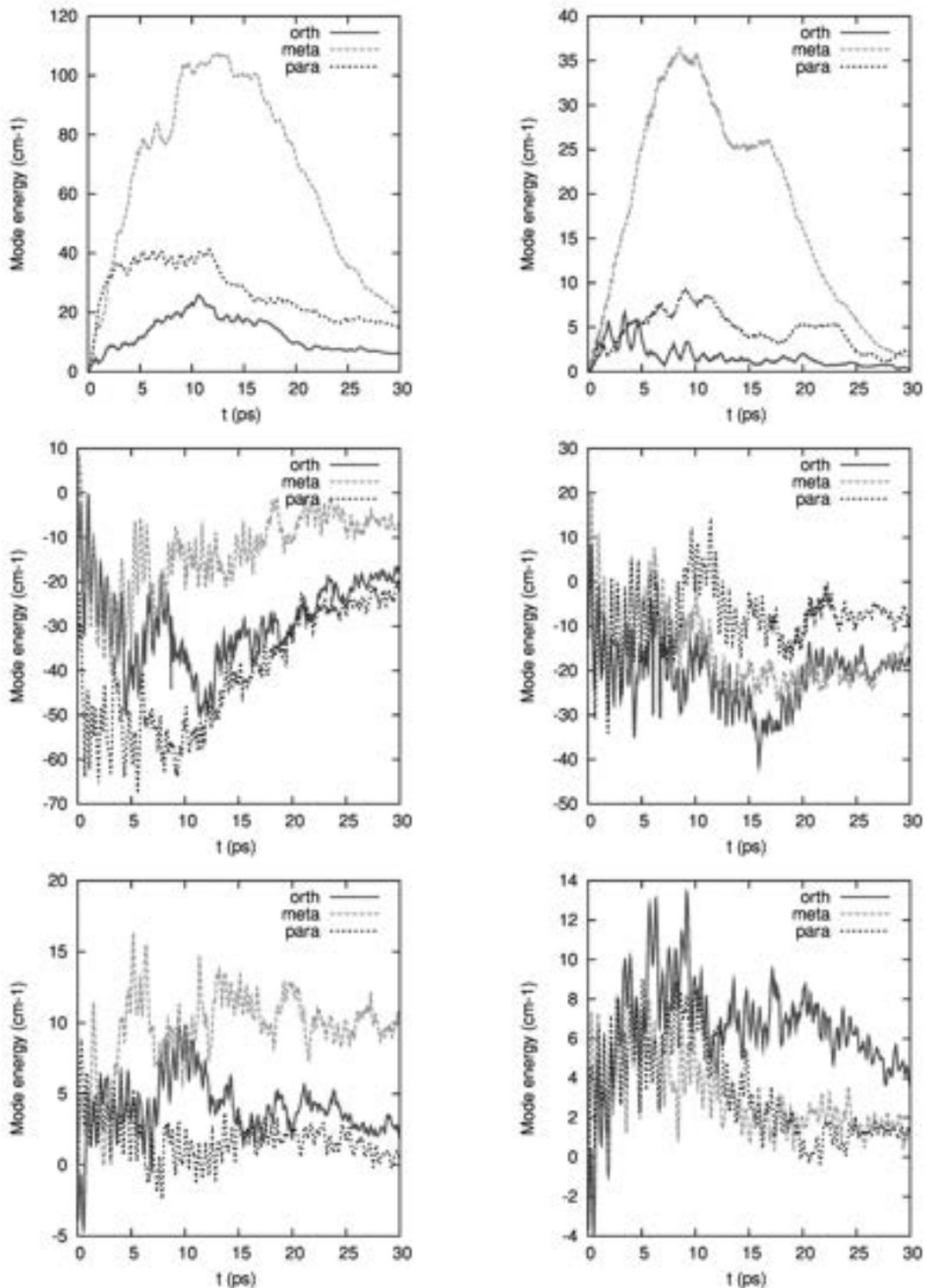


図 7: CN モードから CO モードへのエネルギーの流れ. 左は参照状態, 右は異なる配置 (真空中で最適化したもの) の結果. 1 行目は量子ダイナミクスの結果. 2,3 行目は古典ダイナミクスの結果. 2 行目はゼロ点エネルギーを考慮した場合, 3 行目は熱的エネルギーを考慮した場合の結果.

と 6 に対応する結果が示されている。ただし、実験と対応させる意味で、減衰因子 $e^{-t/T}$ を結果に掛けており、ここで $T = 14$ ps としている。この値は実験的に測られた一番遅い時定数に対応している。移動するエネルギーの絶対量はかなり小さく、計算手法に大きく依存することが分かる。特に古典ダイナミクスで ZPE (ゼロ点エネルギー) を含めると、CO モードのエネルギーが大きくマイナスになる。これは CO モードに最初に割り振られた ZPE がエネルギー移動の過程で他のモードに移ってしまうということであり、エネルギーが ZPE 以下になることを意味する。しかし、これは量子的に考えると不自然なことであり、古典ダイナミクスで ZPE を使う限界を示している。

5.5. 実験との比較

Rubtsov 等の実験では CN モードの振動緩和は数ピコ秒くらいであり、オルソ異性体が 2 倍ほど速い。図 5 の 1 行目 (量子ダイナミクス) などを見ても、これと階層モデルの結果は定性的には整合している。一方、古典ダイナミクスではみな同じような緩和時間になってしまう (図の 2 行目, 3 行目)。ただし、CN モードから CO モードへのエネルギー移動に関しては、これも実験ではオルソ異性体が 2 倍ほど速い移動になっており、階層モデルの結果との比較は難しい [70]。特にエネルギーの移動に関しては、孤立分子のときと比較して、溶媒を介した異なるチャネルがあるということは十分予想されることであり、溶媒が局所的にホットになり、それが CO モードに伝達している可能性もある。それがより支配的であれば、孤立分子の階層モデルとの結果と定性的に整合しないことも納得がいく。今後は溶媒効果も取り入れた形の分子階層モデルを作る必要性を示唆していると言えるだろう。

6. まとめと展望

6.1. まとめ

このノートでは、分子系における量子ダイナミクスの必要性、その計算手法についてレビューした後に、比較的大きな分子の振動ダイナミクスを計算するための手法として、分子階層モデルを導入した。以前からモデル分子系に対して用いられている手法ではある [56] が、電子状態計算や非線形振動計算の手法を組み合わせることで、個別の分子の特性を保ったまま計算する手法を開発した。その際に、節にあるように、2つの共鳴条件 (振動数とフェルミ共鳴) を使って、状

態空間の選別を行った。非線形の相互作用を経済的に記述するために、ここでは 3 モード表現 (3MR) と呼ばれるものを用いて、相互作用の項の数を減らした。

この手法を Rubtsov 等によって実験的に調べられているアセチルベンゾニトリルという分子に適用し、CN モードを励起したときのエネルギー移動ダイナミクスを調べた。まず、CN モードの振動緩和の振る舞いは実験との一致はよいが、長時間 (~ 数十ピコ秒) での古典ダイナミクスとの一致はよくなかった。また、その際に、第 1 階層だけでなく、第 2, 第 3 階層が必要になることも分かった。ここでは系を孤立分子として、B3LYP/6-31+G(d) のレベルの電子状態計算で扱っているため、CN モードから CO モードへのエネルギー移動については実験を再現するような記述はできなかった。これは溶媒効果を陽に取り入れる必要があることを示している。

6.2. 今後すべきこと

分子階層モデルに関して、今後なすべきことを箇条書きにすると以下のようになる。

1. 精度のよいポテンシャル面計算/モデル化。ここでは B3LYP/6-31+G(d) のレベルを用いたが、その精度が低い可能性が高い。事実、Yagi [72] は実質的に VCI/VSCF 法と同じ精度で非線形振動数を計算できる手法をこのポテンシャル面に適用したところ、実験との一致がよくないことが分かった。よって、エネルギー移動のような振動数に敏感に依存する振る舞いを調べるためには、もっと精度のよいポテンシャル面が必要ということかもしれない。もしくは次に述べるように、溶質分子の計算レベルの問題よりも、溶媒効果を陽に入れる必要があるということかもしれない。
2. 溶媒効果。CN ボンドと CO ボンドは直結しているわけではないので、エネルギーが流れるときには溶媒を介したものがあるはずだろう。よって、分子からクロロホルムのエネルギー移動への寄与を見積もる必要がある。まずは第一溶媒和層までのクロロホルム分子を取り入れたクラスター計算を行う必要がある。その際に、溶媒は動的に動いているので、そういった動的な効果も取り入れる必要があるかもしれない。
3. 第 4 階層以降の効果。これは扱うハミルトニアン行列を増やすことになるが、数万次元くらいまで増やせば、第 5 階層くらいまでは扱えるかもしれない。

4. より効率的な階層の作り方. これはコードの上でという面と, 状態を制限するための基準をどのように設けるかという面がある. コードの上では, 異なる階層で同じ状態が現れたときに, それを排除するのがやや煩雑であり, これを最初からしなくてもよい方法が望まれる. そのためには射影演算子を使った定式化 (Wyatt の考えた Wave operator sorting algorithm [56]) がよいかもしれない. また, 基準という面では, ここでは振動数の共鳴とフェルミ共鳴を考えたが, これが唯一の基準というわけではない. より計算しやすく, より有効な状態を選別してくれるような基準を探すというのも重要である.
5. 大きな系をどのように扱うか. このままでは高々数十原子の系しか扱えないので, それ以上の系 (例えば生体系) を扱う場合にはどうすればよいのか. まず, ポテンシャル面に関しては, QM/MM 法を使う必要が出てくるだろう. また, 振動計算そのものに関しても, 量子的に扱う部分と古典的に扱う部分を切り分け, それらを更に統合するという, 振動計算における QM/MM 的な手法を開発する必要がある. いわゆる, 量子古典混合 (mixed quantum-classical) 法だが, この手法はまだまだ開発の余地がある [53, 11, 76]. そのターゲットとしては, ポルフィリンは魅力的である [77]. というのもこれはヘムタンパク質に含まれた光応答する部分であり, 様々な振動分光の結果があるからである [78].

6.3. 量子ダイナミクスの展望

量子ダイナミクスの展望としてはいろいろ考えられるが, 分子階層モデルと関連した話題を箇条書きしてみよう.

1. 大自由度系での量子古典対応. 小さな自由度の系ならば, 量子古典対応はよく調べられており, エネルギーが高かったり, 位相緩和が起これば, 量子ダイナミクスと古典ダイナミクスがよく一致することは周知のことである [73]. しかし, ここで示したように, ほどほど大きな系では, 量子古典対応を調べるのが難しい. その理由の1つは, どのような指標をとればよいのか難しいということがある. 大自由度の量子系における, 「古典化」しやすい自由度をまずは探してその対応を調べるべきだろう. これは近年の typicality (典型性) の話題とも通じるものである [79]. また, 古典力学においては, 大自由度系の緩和現象と **アーノルド拡散 (Arnold**

diffusion) の間に関係があることはよく知られているので、それを現実的な分子の文脈で調べてみることも重要である [80]. また、もっと単純に、大自由度系を最近の半古典論で調べてみるのも面白いだろう [49, 50, 51].

2. エネルギー移動現象は量子緩和現象の一種であるが、量子マスター方程式との絡みで言うと、van Hove [81] の **diagonal singularity** の議論との関連がある。van Hove はまず結晶中のフォノンのような無限自由度系について考えたが、この定式化は有限系にも適用可能であり、形式的には分子の文脈で Kay [82] によって調べられた。その重要な結論は、階層モデルの場合に当てはめると、相互作用のハミルトニアン行列 $V_{\alpha\beta}$ が無相関なランダム行列のように見なせるか、ということであり、これは具体的な分子で検証可能である。よって、孤立分子系において緩和が起こるかどうかということを、diagonal singularity の観点から調べても面白いだろう。これと関連して、最近、Hamm と Stock [83] は **vibrational conical intersection** と呼ばれる振動空間での構造¹¹が速い振動緩和には重要なのではないかと提唱している。彼らの使ったハミルトニアンは階層モデルを一部抜き出して使っていると考えられるので、より現実的な効果を階層モデルをフルに使うことで調べることができる。
3. 最後に、量子ダイナミクスを制御する可能性について触れる [59]. Takami と Fujisaki [15] はランダム行列で記述できる量子系に対しては、最適電場が解析的に書けるということを示した。高励起状態やある程度の自由度を持つ分子であれば、相互作用ハミルトニアンがランダム行列に似てくるということはよく知られており、そういった状況ならこの解析電場を用いることができる。これは上で述べたように、系が diagonal singularity の条件を満たしていればまさにそういうことになる。よって、diagonal singularity を示す分子階層モデルで記述できる分子系を制御してみるのも面白いだろう。また、その際には、**量子系の絡み合い (quantum entanglement)**[84] や purity [85] などの制御の問題を調べてみてもよいだろう。

¹¹これは振動ハミルトニアンにおける速いモードと遅いモードを分離して、速いモードに関しては量子的（離散的）に考えることで、元のハミルトニアンを非断熱遷移のハミルトニアンのように書き下すときに出てくる概念である。ある種の量子古典混合近似と考えることができる。

謝辞 ここで紹介した研究の一部は科学研究費補助金・基盤研究 (C)22540421 (生体分子の量子ダイナミクス—その理論的解明と制御) の支援を受けている。共同研究者の菊地浩人准教授 (日本医科大学), 高見利也准教授 (九州大学), 八木清博士 (理化学研究所), Gerhard Stock 教授 (Freiburg 大学) に感謝します。また, 志賀基之博士 (原子力研究開発機構), 重田育照教授 (筑波大学), 戸田幹人准教授 (奈良女子大学), 飯高敏晃博士 (理化学研究所), 米原丈博博士 (東京大学), 加藤毅准教授 (東京大学), レフェリーの方々には原稿を読んでいただき, 有用なコメントを頂いた。ここで感謝いたします。

参考文献

- [1] E.B. Wilson, Jr., J.C. Decius, and P.C. Cross, *Molecular Vibrations*, Dover (1980).
- [2] Q. Cui and I. Bahar (editors), *Normal mode analysis, Theory and applications to biological and chemical systems*, Chapman & Hall/CRC (2006).
- [3] 菊地浩人, 日本医科大学基礎科学紀要 **42**, 37-85 (2013).
- [4] C.L. Brooks III, M. Karplus, and B.M. Pettitt, *PROTEINS: A Theoretical Perspective of Dynamics, Structure, and Thermodynamics*, John Wiley & Sons (1988).
- [5] P. Hamm and M. Zanni, *Concepts and Methods of 2D Infrared Spectroscopy*, Cambridge Univ. Press (2011).
- [6] J.B. Foresman and A. Frisch, *Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods*. Gaussian Inc. Pittsburgh (1993).
- [7] H. Fujisaki, Y. Zhang, and J.E. Straub, *Adv. Chem. Phys.* **145**, 1 (2011).
- [8] D.M. Leitner and J.E. Straub (editors), *Proteins: Energy, Heat and Signal Flow*, CRC Press (2010).
- [9] K. Agbo, Y. Xu, P. Zhang, J. E. Straub, and D. M. Leitner, *Theo. Chem. Acc.* **133**, 1504 (2014).
- [10] A. Buchleitner, C. Viviescas, and M. Tiersch (editors), *Entanglement and Decoherence*, Springer-Verlag, Berlin (2009).

- [11] R. Kapral, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **57**, 1239 (2006).
- [12] S. Takahashi and K. Takatsuka, *J. Chem. Phys.* **124**, 144101 (2006).
- [13] 日野理, 『実践量子化学計算プログラミング』, アドバンスソフト出版事業部 (2010).
- [14] 常田貴夫, 『密度汎関数法の基礎』, 講談社 (2012).
- [15] 高見利也, 藤崎弘士, *日本医科大学基礎科学紀要* **42**, 37-85 (2012).
- [16] I. M. Georgescu, S. Ashhab, and F. Nori, *Rev. Mod. Phys.* **86**, 153 (2014).
- [17] H. Liu, Y. Wang, J.M. Bowman, *J. Am. Chem. Soc.* **136**, 5888-5891 (2014).
- [18] K. Yagi, M. Keceli, and S. Hirata, *J. Chem. Phys.* **137**, 204118 (2012).
- [19] H. Fujisaki, K. Yagi, K. Hirao, and J.E. Straub, *Chem. Phys. Lett.* **443**, 6 (2007);
H. Fujisaki, K. Yagi, J.E. Straub, and G. Stock, *Int. J. Quant. Chem.* **109**, 2047 (2009).
- [20] A. Roitberg, R.B. Gerber, R. Elber, and M.A. Ratner, *Science* **268**, 1319 (1995).
- [21] Hans-Dieter Meyer, Fabien Gatti, and Graham A. Worth (Editors), *Multidimensional Quantum Dynamics, MCTDH Theory and Applications*, Wiley (2009).
- [22] I. Craig, M. Thoss, and H. Wang, *J. Chem. Phys.* **127**, 144503 (2007).
- [23] K. Heyne, G. M. Krishnan and O. Kühn, *J. Phys. Chem. B* **112**, 7909 (2008).
- [24] M. Bonfanti, G. F. Tantardini, K. H. Hughes, R. Martinazzo, and I. Burghardt, *J. Phys. Chem. A* **116**, 11406 (2012).
- [25] D. Bohm, *Phys. Rev.* **85**, 166 (1952); *Phys. Rev.* **85**, 180 (1952).
- [26] R.E. Wyatt, *Quantum Dynamics with Trajectories: Introduction to Quantum Hydrodynamics*, Springer (2005).
- [27] W.P. Schleich, D.M. Greenberger, D.H. Kobe, and M.O. Scully, *PNAS* **110**, 5374-5379 (2013).

- [28] R.P. Feynman and A. R. Hibbs, *Quantum Mechanics and Path Integrals*, Emended by Daniel F. Styer, Dover (2010); L.S. Schulman, *Techniques and Applications of Path Integration*, Dover (2005).
- [29] 藤崎弘士, 分子シミュレーション研究会会誌アンサンブル, Vol.16, 8 (2014).
- [30] D.M. Zuckerman, *Statistical Physics for Biomolecules: An Introduction*, CRC Press, (2010); 翻訳は, 藤崎弘士・藤崎百合訳, 『生体分子の統計力学入門—タンパク質の動きを理解するために—』, 共立出版 (2014).
- [31] W. E, *Principles of Multiscale Modeling*, Cambridge Univ. Press (2011).
- [32] D. Chandler and P.G. Wolynes, *J. Chem. Phys.* **74**, 40784095 (1981).
- [33] M. Shiga, M. Tachikawa, S. Miura, *J. Chem. Phys.* **115**, 9149-9159 (2001).
- [34] J. Cao and G. A. Voth, *J. Chem. Phys.* **101**, 6168 (1994).
- [35] J. Scott Habershon, D.E. Manolopoulos, T.E. Markland, and T.F. Miller III, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **64**, 387 (2013).
- [36] N. Makri, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13**, 14442-14452 (2011).
- [37] B. J. Berne and D. Thirumalai, *Ann. Rev. Phys. Chem.* **37**, 401 (1986).
- [38] G. Krilov, E. Sim and B.J. Berne, *Chem. Phys.* **268**, 21-34 (2001).
- [39] M. Shiga and S. Okzaki, *J. Chem. Phys.* **109**, 3542 (1998); *J. Chem. Phys.* **111**, 5390 (1999); T. Mikami, M. Shiga, and S. Okazaki, *J. Chem. Phys.* **115**, 9797 (2001).
- [40] A. Ishizaki and Y. Tanimura, *J. Phys. Soc. Jpn.* **74**, 3131 (2005); Y. Tanimura, *J. Chem. Phys.* **141**, 044114 (2014).
- [41] 首藤啓, 『古典と量子の間』, 岩波出版 (2011).
- [42] 藤崎弘士, 分子シミュレーション研究会会誌アンサンブル, Vol.11, 25 (2009).
- [43] H. Fujisaki, L. Bu, and J.E. Straub, *Adv. Chem. Phys.* **130** (Part B), 179-203 (2005).

- [44] A. Morita and S. Kato, *J. Chem. Phys.* **109**, 5511 (1998).
- [45] W.H. Miller, *J. Phys. Chem. A* **105**, 2942-2955 (2001).
- [46] M. A. Sepúlveda and E. J. Heller, *J. Chem. Phys.* **101**, 8016 (1994).
- [47] M.F. Herman and E. Kluk, *Chem. Phys.* **91**, 27 (1984).
- [48] W.H. Miller, *Mol. Phys.* **100**, 397-400 (2002).
- [49] K. Takatsuka, S. Takahashi, Y.W. Koh, and T. Yamashita, *J. Chem. Phys.* **126**, 021104 (2007).
- [50] H. Miyachi, Y. Shigeta, and K. Hirao, *Chem. Phys. Lett.* **432**, 585 (2006); Y. Shigeta, T. Inui, T. Baba, K. Okuno, H. Kuwabara, R. Kishi and M. Nakano, *Int. J. Quant. Chem.* **113**, 348-355 (2013).
- [51] H.-D. Kim and K. Ando, *Chem. Phys. Lett.* **532**, 124-130 (2012); *J. Chem. Phys.* **140**, 171101 (2014).
- [52] H. Nakamura, *Nonadiabatic Transition: Concepts, Basic Theories and Applications*, 2nd edition, World Scientific (2012).
- [53] T. Terashima, M. Shiga, and S. Okazaki, *J. Chem. Phys.* **114**, 5663-5673 (2001).
- [54] E.L. Sibert III, W.P. Reinhardt, and J.T. Hynes, *J. Chem. Phys.* **81**, 1115 (1984); *J. Chem. Phys.* **81**, 1135 (1984).
- [55] M. Gruebele and P. G. Wolynes, *Acc. Chem. Res.* **37**, 261-267 (2004).
- [56] R.E. Wyatt and J.Z.H. Zhang (editors), *Dynamics of Molecules and Chemical Reactions*, (Dekker, 1996).
- [57] A.A. Stuchebrukhov and R.A. Marcus, *J. Chem. Phys.* **98**, 6044 (1993).
- [58] Fritz Haake, *Quantum Signatures of Chaos*, 3rd edition, Springer-Verlag (2010).
- [59] M. Gruebele, *J. Phys.: Condens. Matter* **16**, R1057 (2004); M. Gruebele and P. Wolynes, *Phys. Rev. Lett.* **99**, 060201 (2007).

(60)

- [60] D.M. Leitner and P.G. Wolynes, Chem. Phys. Lett. **280**, 411 (1997); D.M. Leitner and M. Gruebele, Mol. Phys. **106**, 433-442 (2008).
- [61] S. Carter, S.J. Culik, and J.M. Bowman, J. Chem. Phys. **107**, 10458 (1997); K. Yagi, S. Hirata, and K. Hirao, J. Chem. Phys. **127**, 034111 (2007) and references therein.
- [62] SINDO code implemented by Kiyoshi Yagi.
- [63] G. Rauhut, J. Chem. Phys. **121**, 9313 (2004); K. Yagi, S. Hirata, and K. Hirao, Theo. Chem. Acc. **118**, 681 (2007).
- [64] T. Iitaka, Phys. Rev. E **49**, 4684 (1994).
- [65] 飯高敏晃, 量子ダイナミクス入門 (パリティ物理学コースークローズアップ), 丸善 (1994).
- [66] 北山洋幸, OpenMP 入門 - マルチコア CPU 時代の並列プログラミング, 秀和システム (2009).
- [67] L. Baffico, S. Bernard, Y. Maday, G. Turinici, and G. Zerah, Phys. Rev. E **66**, 057701 (2002); T. Takami and A. Nishida, Adv. Par. Comp. **22**, 437-444 (2012).
- [68] H. Yoshida, Phys. Lett. A **150**, 262 (1990).
- [69] G. Stock and U. Müller, J. Chem. Phys. **111**, 65 (1999); U. Müller and G. Stock, J. Chem. Phys. **111**, 77 (1999).
- [70] V.M. Kasyanenko, S.L. Tesar, G.I. Rubtsov, A.L. Burin, and I.V. Rubtsov, J. Phys. Chem. B **115**, 11063-11073 (2011).
- [71] S.L. Tesar, V.M. Kasyanenko, I.V. Rubtsov, G.I. Rubtsov, and A.L. Burin, J. Phys. Chem. A **117**, 315-323 (2012).
- [72] K. Yagi, private communication.
- [73] M. Toda, S. Adachi, and K. Ikeda, Prog. Theor. Phys. Suppl. **98**, 323 (1989).
- [74] G.A. Voth and R.A. Marcus, J. Chem. Phys. **82**, 4064 (1985).

- [75] G. Stock, Phys. Rev. Lett. **102**, 118301 (2009).
- [76] A. Bastida, M.A. Soler, J. Zuniga, A. Requena, A. Kalstein, and S. Fernandez-Alberti, J. Phys. Chem. B **116**, 2969 (2012) and references therein.
- [77] Y. Zhang, H. Fujisaki, and J.E. Straub, J. Chem. Phys. **130**, 025102 (2009); Y. Zhang and J.E. Straub, J. Chem. Phys. **130**, 095102 (2009); Y. Zhang and J.E. Straub, J. Chem. Phys. **130**, 215101 (2009).
- [78] N. Fuji, M. Mizuno, and Y. Mizutani, J. Phys. Chem. B **115**, 13057 (2012).
- [79] J. フォンノイマン, ノイマン・コレクション 数理物理学の方法 (ちくま学芸文庫), (2013); T. Monnai and K. Yuasa, Europhys. Lett. **107**, 40006 (2014).
- [80] S. Keshavamorthy, Adv. Chem. Phys. **153**, 43 (2013).
- [81] L. van Hove, Physica **23**, 441 (1957); Physica **25**, 268 (1959).
- [82] K.G. Kay, J. Chem. Phys. **61**, 5205 (1974).
- [83] P. Hamm and G. Stock, Phys. Rev. Lett. **109**, 173201 (2012); Mol. Phys. **111**, 2046 (2013).
- [84] H. Fujisaki, T. Miyadera, and A. Tanaka, Phys. Rev. E **67**, 066201 (2003); H. Fujisaki, Phys. Rev. A **70**, 012313 (2004).
- [85] R. Uzdin, E. Lutz, and R. Kosloff, Purity and entropy evolution speed limits for open quantum systems, arXiv:1408.1227.

(受付日 平成 26 年 7 月 28 日)

(受理日 平成 26 年 9 月 29 日)

〈 総説 〉

Hilbert 空間上の有界線形作用素の数域

儀我 真理子 *

Numerical Range for Bounded Linear Operators on Hilbert Space

Mariko GIGA *

1. イントロダクション

作用素論においては、作用素不等式、作用素のクラス、スペクトルに関する
こと、作用素平均に関することなど多くの切り口があり、それらはお互いに関係
し合っている。ここでは、numerical range (数域) という切り口で作用素を見る
こととし、その中でも特に numerical range の形の話を中心に述べる。numerical
range とスペクトルは深い関係を持っている。

ここで扱う数は、特に断らない限り複素数 \mathbb{C} とする。

定義 1.1 Hilbert 空間 H 上の有界線形作用素 T の **numerical range** (数域)
とは、複素平面 \mathbb{C}^2 における集合

$$W(T) := \{(T\mathbf{x}, \mathbf{x}) : \mathbf{x} \in H, \|\mathbf{x}\| = 1\} \quad (1.1)$$

のことをいう。ここで T は線形作用素、 (\cdot, \cdot) 及び $\|\cdot\|$ は H における内積、ノルムをそれぞれ表す。

Hilbert 空間上の有界線形作用素 T の **numerical radius** (数域半径) とは、

$$w(T) := \sup\{|(T\mathbf{x}, \mathbf{x})| : \mathbf{x} \in H, \|\mathbf{x}\| = 1\} \quad (1.2)$$

のことをいう。

次の命題は定義 1.1 からすぐわかる。

命題 1.2 ([1]) Hilbert 空間上の有界線形作用素 T について、

*日本医科大学・数学教室 Department of Mathematics, Nippon Medical School

(64)

(1) $W(T)$ はユニタリー相似に関して不変である。ここで T と S がユニタリー相似であるとは、あるユニタリー作用素 U が存在して、 $S = U^*TU$ と表せることである（但し U^* は U の共役作用素）。

(2) $W(T^*) = \{\bar{\lambda} : \lambda \in W(T)\}$.

(3) 恒等作用素 I について、 $W(I) = \{1\}$.

(4) 複素数 α, β について、 $W(\alpha T + \beta I) = \alpha W(T) + \beta$.

有限次元の作用素は行列で表されるが、単純な行列においてもその numerical range を求めることはそれほど簡単ではない。

例 1.3 次の行列 T の numerical range は、原点中心、半径 $\frac{1}{2}$ の closed な円である。

$$T = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}$$

(解) \mathbb{C}^2 における単位ベクトルを次のようにおく。

$$\mathbf{x} = e^{i\varphi} \begin{pmatrix} t \\ e^{i\theta} \sqrt{1-t^2} \end{pmatrix} \quad (\varphi, \theta \text{ は実数}, \quad 0 \leq t \leq 1)$$

$$\begin{aligned} (T\mathbf{x}, \mathbf{x}) &= {}^t(T\mathbf{x}) \bar{\mathbf{x}} = {}^t \left(e^{i\varphi} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} t \\ e^{i\theta} \sqrt{1-t^2} \end{pmatrix} \right) e^{-i\varphi} \begin{pmatrix} t \\ e^{-i\theta} \sqrt{1-t^2} \end{pmatrix} \\ &= e^{i\theta} t \sqrt{1-t^2} \end{aligned} \tag{1.3}$$

これは、原点中心、半径 $t\sqrt{1-t^2}$ の closed な円である。 $0 \leq t \leq 1$ のとき、

$$0 \leq t\sqrt{1-t^2} \leq \frac{1}{2} \tag{1.4}$$

であることはすぐ計算できるので、結論を得る。 □

(注意) ここでベクトル \mathbf{x} は \mathbb{C}^2 における円周である。しかし T の numerical range は、 \mathbb{C} において中まで詰まった円である。

ここで、以後本論で使う主な記号を述べておく。

- $d(a, b)$ は a, b の距離を表す。
- $\sigma(T)$ はスペクトル、 $r(T)$ はスペクトル半径を表す。

- $\text{conv}\{A\}$ は集合 A の convex hull, \overline{W} は numerical range の closure を表す.
- $\|\cdot\|$ は, ベクトルに関しては H におけるノルムを表し, 作用素に関しては作用素ノルムを表す.

2. 2×2 行列の numerical range

numerical range がどのような形になるかは一般的には言えていない. しかし 2×2 行列に関しては, その形はすべてわかっている ([5], [7], [10]). 結論を簡単に言うと,

2次元 Hilbert 空間上の numerical range はその固有値を焦点とする closed な楕円である. ただし退化した場合 (線分や 1 点になった場合) を含む.

例 2.1 次の行列 T の numerical range は, 原点中心, 半径 $\frac{\mu}{2}$ の closed な円を λ だけずらしたものである.

$$T = \begin{pmatrix} \lambda & \mu \\ 0 & \lambda \end{pmatrix}$$

(解) 例 1.3 より, $N = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}$ の numerical range は, 原点中心, 半径 $\frac{1}{2}$ の円であった. $T = \lambda I + \mu N$ と表されるから, 命題 1.2(4) より, $W(T) = \lambda + \mu W(N)$.

□

定義 2.2 2×2 行列において, 対角要素がすべて 0 であるような行列を **cross-diagonal** な行列という.

(注意) 3 次以上の行列まで含めた **cross-diagonal** な行列の定義は「普通の意味の対角要素ではない方の対角な要素以外の要素はすべて 0 である行列」という言い方になる.

命題 2.3 cross-diagonal な行列 T の numerical range は, 固有値を焦点とする closed な楕円, または固有値を含む線分になる.

(66)

(証明) 先ず, 成分が正の場合を考える. すなわち $S = \begin{pmatrix} 0 & |a| \\ |b| & 0 \end{pmatrix}$ ($0 <$

$|b| \leq |a|$) とおく.

$\begin{pmatrix} 0 & |a| \\ 0 & 0 \end{pmatrix}$ については, 例 1.3 の (1.3) の形を使い, $\begin{pmatrix} 0 & 0 \\ |b| & 0 \end{pmatrix}$ については, 命題 1.2(2) で adjoint operator を考えて例 1.3 の (1.3) の形を使うことにより,

$$\begin{aligned} W(S) &= \left\{ t\sqrt{1-t^2}[|a|e^{i\theta} + |b|e^{-i\theta}] : \theta \in \mathbb{R}, 0 \leq t \leq 1 \right\} \\ &= \left\{ t\sqrt{1-t^2}[(|a| + |b|)\cos\theta + i(|a| - |b|)\sin\theta] : \theta \in \mathbb{R}, 0 \leq t \leq 1 \right\}. \end{aligned}$$

例 1.3 の (1.4) を使うことにより,

(1) $|a| = |b|$ のとき, S の numerical range は, 線分 $[-|a|, |a|]$,

(2) $|a| \neq |b|$ のとき, S の numerical range は, 原点中心, 水平方向に長軸 $|a| + |b|$, 垂直方向に短軸 $|a| - |b|$ を持つ closed な楕円

になる. 楕円の性質により, 中心から 2 つの焦点までの距離は

$$\sqrt{\left(\frac{|a| + |b|}{2}\right)^2 - \left(\frac{|a| - |b|}{2}\right)^2} = \sqrt{|ab|}$$

であるから, この焦点は S の固有値になる.

この命題で考えている一般の行列 $T = \begin{pmatrix} 0 & a \\ b & 0 \end{pmatrix}$ については, $a = |a|e^{i\alpha}, b = |b|e^{i\beta}$ ($\alpha, \beta \in \mathbb{R}$) とすると, ユニタリ-行列 $U = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & e^{i\frac{\alpha-\beta}{2}} \end{pmatrix}$ について,

$$UTU^{-1} = e^{i\frac{\alpha+\beta}{2}} \begin{pmatrix} 0 & |a| \\ |b| & 0 \end{pmatrix} \quad (2.1)$$

となる. また, 焦点についても

$$\pm\sqrt{|a||b|}e^{i\frac{\alpha+\beta}{2}} = (ab)^{\frac{1}{2}} = T \text{ の固有値}$$

となるので, 結果を得る. ■

命題 2.4 trace が 0 の 2×2 行列は, 対角成分が 0 である行列とユニタリー相似である.

すべての 2×2 行列 T は, $T - \frac{1}{2}(\text{trace}T)I$ で置き換えることにより, trace が 0 であるようにできる. 命題 1.2(4) を思い出すと, この変換により numerical range の形は変わらない. 上の命題 2.4 が成立しているので, 命題 2.3 により, すべての 2×2 行列の numerical range は楕円であることが示せた.

もう一度 $S = \begin{pmatrix} 0 & |a| \\ |b| & 0 \end{pmatrix}$ ($0 < |b| \leq |a|$) なる行列を考える ($0 < |a| \leq |b|$ のときは共役な行列を考えればいいので, この仮定をおくことにより一般性を失うことはない). S の固有値は $\lambda_1 = \sqrt{|a||b|}$, $\lambda_2 = -\sqrt{|a||b|}$ となり, その正規化された固有ベクトルは

$$\mathbf{f}_1 = \frac{1}{\sqrt{1 + \frac{|b|}{|a|}}} \begin{pmatrix} 1 \\ \sqrt{\frac{|b|}{|a|}} \end{pmatrix}, \mathbf{f}_2 = \frac{1}{\sqrt{1 + \frac{|b|}{|a|}}} \begin{pmatrix} 1 \\ -\sqrt{\frac{|b|}{|a|}} \end{pmatrix}$$

となる.

$$\gamma := (\mathbf{f}_1, \mathbf{f}_2) = \frac{|a| - |b|}{|a| + |b|} = \frac{\text{短軸の長さ}}{\text{長軸の長さ}}$$

とおくと,

$$\sqrt{1 - \gamma^2} = \frac{2\sqrt{|ab|}}{|a| + |b|} = \frac{\lambda_1 - \lambda_2}{\text{長軸の長さ}}$$

が楕円の離心率となる. だから, 固有値と γ を用いて 2 つの軸の長さを表すと,

$$\text{長軸の長さ} = \frac{\lambda_1 - \lambda_2}{\sqrt{1 - \gamma^2}}$$

$$\text{短軸の長さ} = \gamma \times \frac{\lambda_1 - \lambda_2}{\sqrt{1 - \gamma^2}}$$

となる. 一般の cross-diagonal な行列 $T = \begin{pmatrix} 0 & a \\ b & 0 \end{pmatrix}$ については, (2.1) により

$S = \begin{pmatrix} 0 & |a| \\ |b| & 0 \end{pmatrix}$ とユニタリー相似であることが言えていた.

2 つの固有値が等しいときには, すべての行列 T において, $T - \lambda I$ は $\begin{pmatrix} 0 & a \\ 0 & 0 \end{pmatrix}$ とユニタリー相似であることが言えるので, 例 1.3 と同様の考え方から $W(T - \lambda) = \{z : |z| \leq \frac{|a|}{2}\}$ が言える.

(68)

結局すべての 2×2 行列 T について、次の定理が得られた。

定理 2.5 相異なる固有値 λ_1, λ_2 を持つ 2×2 行列 T について、対応する正規化された固有ベクトルを $\mathbf{f}_1, \mathbf{f}_2$ とし、 $\gamma = |(\mathbf{f}_1, \mathbf{f}_2)|$ とおくと、

(1) $W(T)$ は固有値 λ_1, λ_2 を焦点に持つ（退化しているときもある）closed な楕円である。

(2) 楕円の長軸の長さは $\frac{\lambda_1 - \lambda_2}{\sqrt{1 - \gamma^2}}$ 、短軸の長さは $\gamma \times \frac{\lambda_1 - \lambda_2}{\sqrt{1 - \gamma^2}}$ である。ここで γ は、固有値 λ_1, λ_2 に対応する固有ベクトルの内積 $(\mathbf{f}_1, \mathbf{f}_2)$ である。

特に、 T がただ一つの固有値 λ をもつとき、 $W(T)$ は中心 λ 、半径 $\frac{1}{2} \|T - \lambda I\|$ の closed な円である。

例 2.6 $T = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 1 \end{pmatrix}$ の numerical range は、焦点 $0, 1$ 、長軸と短軸の長さがそれぞれ $\sqrt{2}, 1$ の closed な楕円である。

例 2.7 $T = \begin{pmatrix} 1+i & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}$ の numerical range は、 0 と $1+i$ を結ぶ線分（但し両端点も含む）であり、退化した楕円になる。

3. Toeplitz-Hausdorff の定理

2×2 行列において得た numerical range についての結果は、3 次以上の行列に対してそのまま拡張することはできない。

例 3.1 $T = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}$ の numerical range は、 1 の立方根 $1, \omega, \omega^2$ を頂点とする三角形である。

ここで、Toeplitz-Hausdorff の定理を述べる。

定理 3.2 (Toeplitz-Hausdorff の定理)([8], [14]) 有界線形作用素 T の numerical range $W(T)$ は、convex である。

まず Toeplitz が $W(T)$ の境界が convex であることを示し、その後 Hausdorff が単連結であることを示した。この美しく単純な定理にはたくさんの証明が与えられてきた。Cartesian decomposition で表現して、convex の定義を使う方針の

もの, compression を考えて 2 次元の結果に帰着させるものなどがある.

命題 2.4 の一般化である次の定理は, Toeplitz-Hausdorff の定理を使って示すことができる.

定理 3.3 ([11]) $n \times n$ 行列 T の trace が 0 のとき, T は対角成分がすべて 0 の行列とユニタリー相似になる.

定義 3.4 Hilbert 空間上の有界線形作用素 T が**対角化可能**であるとは, 適当なユニタリー行列に関して対角行列とユニタリー相似であるようにできることである.

有限次元における normal 作用素は対角化可能である. 自己共役作用素ももちろんそうである. 例 2.7, 例 3.1 の T は normal 作用素である. もっと一般に compact な normal 作用素も対角化可能であることが言える. 対角化可能であるという性質と Toeplitz-Hausdorff の定理を使って次の定理が得られる.

定理 3.5 対角化可能な作用素の numerical range は, その作用素の固有値の convex hull である.

4. numerical range とスペクトル

有限次元の行列の場合は, 明らかに numerical range はスペクトル(ここでは固有値になる)を含む. しかし一般の作用素では成立しない. たとえば, $T = \text{diag}\{\frac{1}{n} : n = 1, \dots\}$ とすると, numerical range は $(0, 1]$, スペクトルは $\{\frac{1}{n} : n = 1, \dots\} \cap \{0\}$ であるから $(0, 1]$ には入らない. しかし, 次の定理が成立する.

定理 4.1 有界線形作用素 T について, そのスペクトルは T の numerical range の closure に含まれる.

定理 4.1 より, スペクトルは相似変換で不変であることと Toeplitz-Hausdorff の定理を使うと次のことがすぐにわかる:

$$\text{conv}\{\sigma(T)\} \subset \bigcap \{\overline{W}(VTV^{-1}) : V \text{ invertible}\} \quad (4.1)$$

命題 4.2 ([3],[13]) 有界線形作用素 T について次が成立する.

$$r(T) = \inf\{\|VTV^{-1}\| : V \text{ invertible}\}$$

(70)

このことを使うと, (4.1) において等号が成立することが証明できる:

定理 4.3 (Hildebrandt の定理)([9],[15]) 有界線形作用素 T について次が成立する.

$$\text{conv}\{\sigma(T)\} = \bigcap \{\overline{W}(VTV^{-1}) : V \text{ invertible}\}$$

定理 4.4 有界線形作用素 T について次が成立する. 左の不等式は $\mu \notin \sigma(T)$, 右の不等式は $\mu \notin \overline{W}(T)$ のもとで成立している.

$$\frac{1}{d(\mu, \sigma(T))} \leq \|(T - \mu)^{-1}\| \leq \frac{1}{d(\mu, \overline{W}(T))}.$$

定義 4.5 convex set C の **corner point** とは, C の boundary 上の点で, 角度が π より小さい C に含まれる sector の頂点のことである.

一般に, convex set の boundary は, 可算個の corner point を除いて微分可能であることが知られている.

定理 4.6 ([4]) (Donoghue の定理) 有界線形作用素 T について, $\lambda \in W(T)$ が $W(T)$ の corner point であれば, λ は固有値である.

この定理において $\lambda \in W(T)$ を仮定したことは本質的である. λ がただ単に $W(T)$ の boundary 上の点としたのでは上の結論は得られない.

定義 4.7 有界線形作用素 T の固有値が **normal** であるとは,

$$\ker\{T - \lambda I\} = \ker\{T^* - \bar{\lambda} I\}$$

が成り立つことである. この言葉は normal な作用素がこれを満たすことから来ている.

定理 4.8 ([2],[9]) (boundary 上の固有値における Hildebrandt の定理) numerical range における boundary 上のすべての固有値は normal な固有値である.

系 4.9 有界線形作用素 T について, $\lambda \in W(T)$ が $W(T)$ の corner point であれば, λ は normal な固有値である.

5. numerical radius

numerical radius (数域半径) に関する性質をいくつか述べる.

定理 5.1 有界線形作用素 T について次が成り立つ.

$$\frac{1}{2}\|T\| \leq w(T) \leq \|T\|.$$

この定理から operator norm と numerical radius は同値であることがわかる.

定理 5.2 ([12]) T を有界線形作用素とすると、任意の自然数 n に対して次が成り立つ.

$$w(T^n) \leq w(T)^n.$$

定理 5.3 有界線形作用素 T について次が成り立つ.

$$r(T) \leq w(T) \leq \|T\|.$$

特に, normal 作用素においては次が成り立つ.

$$r(T) = w(T) = \|T\|.$$

X を複素平面上の有界閉集合とすると,

$$\text{conv}\{X\} = \{X \text{ を含むすべての円の共通部分}\}$$

が成り立つことを使うと, 次の定理を得る.

定理 5.4 ([5],[6]) 有界線形作用素 T について次が成り立つ.

$$\overline{W}(T) = \bigcap_{\mu \in \mathbb{C}} \{\lambda : |\lambda - \mu| \leq w(T - \mu I)\}.$$

参考文献

- [1] R. Bhatia : Matrix analysis, Springer, 1996.
- [2] P. S. Bourdon and J. H. Shapiro : When is zero in the numerical range of a composition operator? Integral Equations and Operator Theory, Vol. 44 (2002), 410–441.

(72)

- [3] M. Cho, M. Giga and A. H. Kim : Spectrum and Principal Function of Operators, Operator Theory: Advances and Applications, Vol.187 (2008), 117–123.
- [4] W. F. Donoghue : On the numerical range of a bounded operator, Michigan Mathematical J., Vol. 4 (1957), 261–263.
- [5] T. Furuta : 線形作用素への誘い, 培風館, 2001.
- [6] T. Furuta, M. Giga and M. Yanagida : Simple proof of jointly concavity of the relative operator entropy $S(A|B) = A^{\frac{1}{2}} \log(A^{-\frac{1}{2}} B A^{-\frac{1}{2}}) A^{\frac{1}{2}}$, Mathematical inequalities and applications, Vol. 6, No.4, (2003), 713–714.
- [7] P. R. Halmos : Hilbert Space Problem Book, Springer-Verlag, New York, 1982.
- [8] F. Hausdorff : Der Wertvorrat einer Bilinearform, Math. Z., 3 (1919), 314–416.
- [9] Hildebrandt : Über den Numerischen Wertebereich eines Operators, Math. Ann., 163 (1966), 230–214.
- [10] C. -K. Li : A simple proof of the elliptical range theorem, Proceeding of the American Mathematical Society, Vol. 124, No. 7 (1996), 1985–1986.
- [11] W. V. Parker : Set of complex numbers associated with a matrix, Duke Math. J., Vol. 15 (1948), 711–715.
- [12] C. Pearcy : An elementary proof of the power inequality for the numerical radius, Michigan Math. J., Vol. 13 (1966), 289–291.
- [13] G. C. Rota : On models for linear operators, Comm. Pure Appl. Math., 13 (1960), 469–472.
- [14] O. Toeplitz : Das algebraische Analogon zu einem Satz von Fejér, Math. Z., 2 (1918), 187–197.
- [15] J. P. Williams : Similarity and the numerical range, J. Math. Anal. App., 26 (1969), 307–314.

(受付日 平成 26 年 6 月 18 日)

(受理日 平成 26 年 9 月 5 日)

〈論文〉

一医療施設における学生の精神科受診動向に関する調査研究

檜村正美¹・石村郁夫²⁶・竹下遥³⁶
大江悠樹⁴⁶・野村俊明¹・西松能子⁵⁶

Survey on the recent trend for college students to have
psychiatric consultations

Masami KASHIMURA¹, Ikuo ISHIMURA²⁶, Haruka TAKESHITA³⁶,
Yuki OE⁴⁶, Toshiaki NOMURA¹, Yoshiko NISHIMATSU⁵⁶

問題と目的

我が国では少子高齢化が進み、18歳人口が減少を続けているが、大学進学率は上昇傾向にあり、近年では同年代の半数以上が大学へ進学している(文部科学省, 2011)。大学が全入学時代を迎えつつある中、多種多様なニーズや問題を抱えたさまざまな層の学生が進学してくることになる。全国の大学や短大での学生相談者数の増加や(吉武・大島・池田・高野・山中・杉江・岩田・福盛・岡, 2010)、学力面での適応困難とともに人間関係や社会生活における適応困難など大学生の不適応が増加していること(谷島, 2005)、そして1996年より自殺が大学生の死因の第一位である実態もあり(内田, 2010)、学生のメンタルヘルスの問題に多くの注目が集まってきている。

学生のメンタルヘルスについては、かねてからさまざまな問題が指摘され、国内外問わず調査が行われてきている。多くの学生は在学中に最初の精神科的エピソードを体験しており、その中でも12~18%の学生は何らかの精神疾患

1日本医科大学, 2東京成徳大学, 3東京家政大学附属臨床相談センター, 4国立精神・神経医療研究センター, 5立正大学, 6あいクリニック神田 1Nippon Medical School, 2Tokyo Seitoku University, 3 Tokyo Kasei University Clinical Counseling Center, 4 National Center of Neurology and Psychiatry, 5Rissho University, 6Ai Clinic Kanda

の診断を受けている (Mowbray, Megivern & Mandiberg, 2006)。また、不安やうつ的一般有病率は大学生で16%、大学院生で13%見られるという報告もあり (Eisenberg, 2007)、さらには若者の自殺者数における学生・生徒の占める割合の大きさなども問題視されている (内閣府, 2012)。このことから、大学生および大学院生におけるメンタルヘルスの現状を把握し、ニーズのある学生に適切な支援を行うことが早急に対応すべき課題となっている。

日本における学生のメンタルヘルスに関する調査の多くは、大学内の保健管理センターや学生相談室が学内の学生を対象として行なわれたものか、これらの関連諸機関が多施設間で学内の学生を対象に行ったものがほとんどである。保健管理センターを利用する学生の精神疾患に関する調査研究によれば、精神疾患の診断基準に当てはまるような精神症状を呈する事例は全体の利用者の20%程度と報告されている (内田, 2009)。しかし、実際にはうつ病エピソードを経験しているにも関わらず利用しない場合や (American College Health Association, 2008)、精神科以外の診療科を受診する機会が多いことが指摘されており、精神科専門医による診断や治療を受けずに自殺する学生が多いことが報告されている (内田, 2009)。学内相談機関の利用、あるいは医療機関を受診しない学生のうち、学外機関を利用する学生も当然いると予想され、精神科医療機関には多くの大学生・大学院生が受診し、治療を受けているものと推定される。これまでの学生を対象としたメンタルヘルスを論ずる先行研究では、医療機関側から学生に焦点を当てた利用状況を報告する調査研究は少なく、そのため医療機関を受診する学生がどのような症状を呈していて、どのような状況に置かれているのか、そしてどのような治療を受けているのかについて明らかにすることは意義のあることであると考えられる。そこで本研究では、単一の医療機関における大学生・大学院生の精神科受診動向に関する情報を把握することを目的とし、学生でない同年代の患者と比較することで、学生であるか否かによってその基本的な特徴に差異が見られるかについて探索的な検討を行う。

方法

研究協力者 X年5月～X+1年4月の間に、都心部にある精神科医療機関Aクリニックを初診した大学生・大学院生の66名のうち、調査への協力に同意が得られた64名 (男性28名、女性36名、平均年齢 21.70 ± 2.35 歳、年齢範囲18

～30歳)を対象とした(以下、学生群)。学生群64名のうち、大学生54名(84.4%)、大学院生10名(15.6%)であった(学年別では順に大学1年生7名(10.9%)、2年生11名(17.2%)、3年生15名(23.4%)、4年生18名(28.1%)、5年生1名(1.6%)、6年生1名(1.6%)、大学院生では修士1年生3名(4.7%)、修士2年生6名(9.4%)、オーバードクター1名(1.6%)、不明1名)。Aクリニックは精神科の外来専門機関であり、スタッフは精神科医9名、看護師3名、ケースワーカー3名、臨床心理士15名で構成され、そのうち3名の医師、2名の臨床心理士は大学教職員である。週末を除き、医師による外来枠と臨床心理士によるカウンセリング枠が設置されており、受診者にカウンセリングを提供する環境が十分に整っている機関であるといえる。また、大学のメンタルヘルス相談の業務委託を受けており、大学の学生相談室との連携をしてきた実績もある。なお、調査期間のAクリニックの初診患者総数は834名であり、大学生・大学院生が占める比率は7.9%であった。本研究では、大学生・大学院生と学生でない同年代の患者の基本的特性の違いの有無を検討するために、調査期間内にAクリニックを受診した同年代の学生でない初診患者195名(23.0%)から無作為抽出し、このうち本研究への同意が得られた71名(男性29名、女性42名、平均年齢 24.66 ± 2.80 歳、年齢範囲18～30歳)を非学生群とした。

調査内容 ①基本属性に関する項目(性別、年齢、学年)、②登校状況(登校していない、週1回未満登校している、登校しているの3択)、③受診状況(単身受診、同伴者付きの2択)、④居住形態(一人暮らし、家族と同居、ルームシェア・寮の3択)、⑤主訴分類(家族関係、対人関係、性格、学生生活、学業、精神症状、進路、その他の8分類。複数選択方式にした後、「その中で一番お困りになっていることは何ですか」という質問によって1つを選択させる)、⑥身体・精神症状(これについては患者本人の同意を得た上で、診療情報が記載されたカルテ記録および心理士による面接記録から情報を抽出した)、⑦診断分類(カルテ情報を参照した上で調査者が記入)、⑧過去3カ月の自殺念慮・自殺企図・自傷行為、およびアルコール・薬物の問題の有無(いずれもあり、なしの2件法)、⑨薬物療法の有無(あり、なしの2件法)、⑩通院状況(診察のみ、診察+カウンセリングの2択)、⑪受診以前の状況(過去の不登校歴、18歳以前の精神科受診歴、いじめられ体験、被虐待経験の有無についてそれぞれあり、なしの2件法)、⑫学内相談機関への相談(相談している、以前相談していた、相談していないの3択)、⑬学内相談機関との連携の有無(あり、なしの2

件法)。

倫理的配慮 主治医から研究協力者に対して研究の意義、目的、方法、個人情報保護の取り扱いの方法、調査に協力しなくても一切不利益を受けないこと等を説明した後に文書にて同意を得た。なお、本研究はAクリニックの倫理委員会で審議を受けて承認を得た。

結果

1. 登校状況

質問紙への回答が得られた学生群のうち、2～3ヵ月の間「登校していない」と回答した者は6名(9.4%)、「あまりしていない(週1日未満)」は12名(18.8%)、「登校している」は30名(46.9%)、「不明」は16名であり、約半数以上の学生は登校を継続していた。

2. 初診時同伴者の有無と居住形態

受診に際して、単身受診であったか同伴者がいたかどうか、加えて居住形態(単身生活、家族同居、ルームシェア)について学生群と対照群との違いを調べた結果(表1)、いずれにおいても有意差は見られなかった(受診 $\chi^2(1)=3.62, n.s.$: 居住 $\chi^2(2)=2.21, n.s.$)。

表1 受診形態および居住形態の両群比較

	受診形態		居住形態			
	単身受診	同伴者あり	家族と同居	単身生活	ルームシェア/寮	不明
学生群 ¹⁾	54 (84.4%)	10 (15.6%)	40 (62.5%)	21 (32.8%)	2 (3.1%)	1 (1.6%)
非学生群 ²⁾	67 (94.4%)	4 (5.6%)	37 (52.1%)	29 (40.8%)	5 (7.0%)	0(0.0%)

1) N=64

2) N=71

3. 主訴の分類

カルテ情報を基に、初診時の主訴内容を分類して集計した結果(表2-1)、両群ともに精神症状の占める割合が最も多く、その他の主訴分類において両群で大きな違いは見られなかった。続いて、学生群のみに対して現在困っている事

柄について複数回答方式で選択してもらった結果（表2-2）、同様に学生群の主訴件数は精神症状に集中しており、次いで進路問題や対人関係に関する主訴が多く見られた。さらに、カルテ情報を基に学生群の精神症状の内訳を見ると（表2-3）、不安や抑うつに関連する症状（抑うつ気分、意欲低下、集中困難など）が最も多く、次いで対人緊張が比較的多く見られた。加えて、身体症状の内訳では息苦しさや胸部不快が最も多く、次いで腹痛・下痢・便秘といった腹部不調、頭痛・めまいが比較的多く見られた。

表 2-1 両群における主訴分類の割合

	学生群	非学生群
精神症状	51(79.7%)	64(90.1%)
学生生活	4(6.3%)	0(0.0%)
家族関係	3(4.7%)	0(0.0%)
対人関係	2(3.1%)	5(7.0%)
学業	2(3.1%)	0(0.0%)
進路	2(3.1%)	1(1.4%)
性格	0(0.0%)	1(1.4%)
合計	64	71

表 2-2 学生群の主訴分類（複数選択）

精神症状	進路問題	対人関係	性格	学業問題	家族関係	学生生活	その他
41	17	14	8	6	6	4	4

表 2-3 学生群における精神・身体症状の内訳（重複あり）

精神症状	身体症状
不安	34 息苦しさ・胸部不快 16
抑うつ	23 腹痛・下痢・便秘 19
意欲低下	19 頭痛・めまい 15
集中困難	18 動悸 11
対人緊張	17 過食 11
イライラ	14 耳鳴り 6
思考力低下	6 吐気・嘔吐 4

4. 初診時診断

両群における初診時診断を表3に示した。両群ともに診断は不安障害・気分障害圏がほとんどを占めており、これに適応障害を加えると学生群では75.0%、非学生群では81.3%を占めており、学生群で見られた統合失調症の割合は8.3%であった。両群において診断の出現率には大きな違いは認められなかった($\chi^2(16)=17.69, n.s.$)。

表3 両群における初診時診断の割合

	学生群	割合	非学生群	割合
不安障害	18	30.0%	10	14.1%
適応障害	17	28.3%	26	36.6%
気分障害	10	16.7%	22	31.0%
統合失調症	5	8.3%	1	1.4%
身体表現性障害	4	6.7%	4	5.6%
摂食障害	2	3.3%	1	1.4%
解離性障害	1	1.7%	1	1.4%
注意欠陥多動性障害	1	1.7%	3	4.2%
広汎性発達障害	0	0.0%	1	1.4%
不眠症	0	0.0%	1	1.4%
抜毛	1	1.7%	0	0.0%
保留	5	6.7%	1	1.4%
合計	64		71	

5. 過去3ヵ月間の自殺念慮・自殺企図・自傷行為、および物質の問題

両群における自殺念慮・自殺企図・自傷行為、およびアルコールや薬物の問題の有無に関する比率を求め、両群における差を検定した結果(表4)、いずれにおいても有意な連関性は認められなかった(自殺念慮 $\chi^2(1)=0.95, n.s.$ ；自殺企図 $\chi^2(1)=0.02, n.s.$ ；自傷行為 $\chi^2(1)=0.00, n.s.$ ；アルコール・薬物 $\chi^2(1)=0.28, n.s.$)。自殺念慮が認められた学生の割合は18.8%、自殺企図した者が7.8%、明確な希死念慮はないが自傷行為を行なった者が10.9%とわずかながらも見られたが、非学生群との大きな相違は見られなかった。

表 4 各群における自殺念慮、自殺企図、自傷行為、物質の問題の有無

	過去3カ月の自殺念慮		過去3カ月の自殺企図		過去3カ月の自傷行為		アルコール・薬物の問題	
	なし	あり	なし	あり	なし	あり	なし	あり
学生群 ¹⁾	52 (81.3%)	12 (18.8%)	59 (92.2%)	5 (7.8%)	57 (89.1%)	7 (10.9%)	60 (93.8%)	4 (6.3%)
非学生群 ²⁾	62 (87.3%)	9 (12.7%)	65 (91.5%)	6 (8.5%)	63 (88.7%)	8 (11.3%)	68 (95.8%)	3 (4.2%)

1) N=64

2) N=71

6. 受診以前の状況

両群における18歳以前の不登校歴 ($\chi^2(1)=0.11, n.s.$)、精神科受診歴 ($\chi^2(1)=0.00, n.s.$)、いじめられ体験 ($\chi^2(1)=0.98, n.s.$)、被虐待体験 ($\chi^2(1)=0.25, n.s.$) などについても学生群と非学生群で大きな相違はなかった。

表 5 各群における受診前の状況の比較

	不登校歴		18歳以前の精神科受診歴		いじめられ体験		被虐待経験	
	なし	あり	なし	あり	なし	あり	なし	あり
学生群 ¹⁾	48 (75.0%)	16 (25.0%)	52 (81.3%)	12 (18.8%)	53 (82.8%)	11 (17.2%)	58 (90.6%)	6 (9.4%)
非学生群 ²⁾	55 (77.5%)	16 (22.5%)	58 (81.7%)	13 (18.3%)	63 (88.7%)	8 (11.3%)	66 (93.0%)	5 (7.0%)

1) N=64

2) N=71

7. 薬物療法の有無と通院状況

初診後に投薬が必要であったかどうかについて、両群における比率を見たところ有意な連関性は示されなかった ($\chi^2(1)=2.14, n.s.$)。また、その後の通院状況を診察のみか、あるいは診察とカウンセリングの併用かに分けた比率についても有意な連関性は認められなかった ($\chi^2(1)=0.13, n.s.$)。両群の割合から、多くが薬物療法を受けており、またその半数近くがカウンセリング併用と判断されて通院を継続していた。

表 6 両群における投葉の有無と通院状況

	投葉の有無		通院状況	
	なし	あり	診察のみ	診察+カウンセリング
学生群 ¹⁾	12 (18.8%)	52 (81.3%)	29 (45.3%)	35 (54.7%)
非学生群 ²⁾	21 (29.6%)	50 (70.4%)	30 (42.3%)	41 (57.7%)

1) N=64

2) N=71

8. 学内相談機関との連携

学生群64名のうち記入漏れがあった15名(23.4%)を除いた49名を対象として、学内の学生相談や保健センターなどの相談機関利用の有無を尋ねた結果、「相談している」が12名(24.5%)、「相談していた」が16名(32.7%)、「相談したことがない」が21名(42.9%)であった。次に、受診に際して学内相談機関からの紹介や情報提供書があるなど、学内相談機関との連携が見られたのは16名(25.0%)、連携がなかったのは48名(75.0%)であり、学内相談機関に相談している学生12名のうち医療機関と学内機関の連携が取れたケースは5件(41.7%)であった。また、学生群64名のうち記入漏れがあった18名(28.1%)を除いた49名を対象として、学内相談機関から医療機関への受診を勧められたかどうかに関する質問項目への回答の割合については「勧められた」のは16名(34.8%)、「勧められていない」のは30名(65.2%)であった。

考察

1. 登校状況と生活背景

受診した学生のうち、ここ2~3ヵ月登校していないと回答した者は1割に満たず、半数程度の学生は登校状況に大きな問題がないという結果であった。水田・小林・石谷・安住・井出・谷口(2009, 2010)の全国規模の調査によれば、大学生の不登校比率は0.7~2.9%程度(全国の大学生の約280万人中2.0~8.1万人)とされており、本研究における学生群で示された不登校の割合が多かった。本研究が単一機関での実施であったことから、サンプリングの偏りの可能性は否定できないものの、精神科機関を受診する学生が登校できない状況にあることは十分に考えられることであり、今回示された割合の数値が特段高いものを示すとはいえないだろう。本研究では、学年別の研究参加者数にバラツ

きが見られたため、学年別の登校頻度や割合について示すことができなかった。学年によって異なる割合が予想されるため、今後の課題とする必要がある。また、受診時の同伴者の有無や居住形態について両群を比較した結果、差は認められなかった。同伴者の有無と症状の重篤度の関係については本結果からはわからないものの、若い世代の患者のほとんどが一人で受診しており、半数以上は家族と同居していることが示された。一方、単身生活や共同生活など親の目を離れた環境で生活している者の割合も比較的に見られることから、症状の出現や状態の悪化といった患者本人の変化に気付かれ難い環境下にあることに注意が必要であろう。

2. 主訴、診断、既往歴、治療状況

受診の主訴において精神症状が第一位であったが、これはAクリニックが精神科機関であることから当然の結果であると考えられる。表2-3に示されているように、主な精神症状は不安、抑うつ、意欲低下、集中困難などのうつ病と関連する症状が見られている。日本の国立大学60校の大学生・大学院生を対象とした調査からは、10%前後の学生が抑うつ状態に陥っている可能性があるとの指摘があり(内田, 2009)、また海外の報告でも学生の約1割から2割に渡って抑うつの訴えが認められている(Eisenberg, 2007; Mackenzie, Wiegel, Mundt, Brown, Saewyc, Heiligenstein, Harahan, & Fleming, 2011)。不安や抑うつが学業上の障害となって学業成績の低下をもたらすこと(American College Health Association, 2008; Heiligenstein, Guenther, Hsu, & Herman, 1996; Hysenbegasi, Hass, & Rowland, 2005)、また抑うつが退学や落第、自傷行為や自殺念慮・企図、その他の危険行為と関連することが報告されている(Gollust, Eisenberg, & Golberstein, 2008; Kisch et al., 2005)。適切な治療によって不安や抑うつの低減を図り、受診する学生を元の社会生活に戻すことが急務であるといえる。

初診時診断についても、両群に有意差は見られなかった。本結果からは学生群に顕著に見られる精神疾患があるとは言えず、本研究で対象となった18～30歳という年代の受診者においては、ほぼ共通の精神疾患の出現割合が示されていた。本結果は、大学病院の精神科受診者を対象として行なわれた先行研究(小泉・西條・館野・野村・大久保, 2009)と同様の結果を示している。また、学生の健康白書(2005)では精神健康面に関する面接の結果、正常範囲の

学生が80.1%であるのに対して不安障害圏で5.2%、気分障害圏で3.7%、適応障害で2.3%、そして統合失調症で1%と報告されているが、出現割合の大きさに違いはあるものの、出現頻度順で見れば本結果では初診時診断で不安障害が最も多く、次いで適応障害、気分障害、統合失調症の順で見られており、先行研究の出現頻度順位とほぼ同様の結果であったことなどから、本研究の対象となったAクリニックの受診者の特徴が極めて特異的なものではないと考えられる。加えて、現在のメンタルヘルス状態に影響すると考えられる過去の不登校歴やいじめられ体験、被虐待歴、精神科既往歴などについても両群で大きな相違はみられなかった。また、現在の治療状況に関しても両群で薬物療法の有無、そして現在の通院状況には有意差は見られなかった。受診した多くの患者が薬物療法を受けていることは、医療機関を受診しているのが当然の結果であると言えるが、現在の通院状況では半数以上がカウンセリング適用と判断されていることから、薬物で症状をコントロールしながらカウンセリングで当人の症状や抱える悩みの解消を図ることが期待できる。

3. 自殺念慮、自殺企図、自傷行為について

自殺に関する項目に関しても、両群において有意な差は認められなかった。Mackenzie et al. (2011) の報告でも男性で13%、女性で10%が自殺について考えることがあるとされている。対象数が少ないため、確定的なことは述べることはできないが、本研究の結果が示すように2割弱の患者に自殺念慮がみられるというのは決して低い数字ではない。また、本研究の結果から学生群に多く見られる症状の1つである抑うつは自殺の危険因子であると一貫して見なされており、抑うつ的な学生の11%で過去1ヵ月の自殺念慮が確認されている (Garlow, Roesenberg, & Moore, 2008)。大学生の診察の際には表面化される精神症状などの他に、常に自殺の危険性を考慮に入れ、リスクアセスメントを行ったり、必要に応じて家族や学内相談機関との連携を図りながら学生の社会的資源への介入を視野に入れて対応を図るべきであるといえよう。

4. 学内相談機関の利用と学内外機関の連携について

記入漏れのなかった学生群のうち、およそ半数以下の学生で学内の相談機関に相談したことがないという結果であった。実際に利用可能な相談機関の有無に関しては不明であるものの、利用可能な資源であるはずの学内相談機関が十分に活用しきれていない現状があるようである。また、Aクリニック受診の際

して学内機関から情報提供など行なわれたケースは全体の4分の1に留まっており、さらに学内相談機関を利用している学生が医療機関への受診を勧められたケースもおおよそ3割と半数にも満たないことから、重要であるはずの学内外機関の連携は十分に取れていないといえる。精神科医療と学生相談の連携について言及している福田(2007)は、学生の精神科医療への誤解や敷居の高さがあるとなかなか受診できずに学生相談だけでフォローせざるを得ないことがあると述べている。プライバシーの問題などを理由に学生が連携に拒否的である可能性も考えられるが、将来的に病状が深刻化した際の進級や進路の問題で大学と医療機関が連携し、情報を共有した上で双方が教育と医療の各々の立場で学生の支援に携わることが適切な対応につながる可能性が高いことはいうまでもないだろう。学内外機関における連携の在り方については、今後の重要な検討課題のひとつであると考えられる。

結語

総じて、本研究の結果からは学生群と非学生群には大きな違いは認められず、本結果では大学生特有の特徴や問題があることを示すことはできなかった。一方、このことは学生であるか否かに関わらず、青年期において見られる精神症状や身体症状の発症、またその症状維持に至る背景などが共通している可能性もある。本研究の対象は都心部の単一の精神科クリニックを受診した学生であり、クリニック自体もスタッフ数やカウンセリング環境が充実しているため他の医療機関とはかなり異なる様相を持っていること、研究参加者数も少なく限定的なデータであること、またサンプリングバイアスも否めず、本研究の結果を一般化した形で解釈することはできない。また、本研究は大学生・大学院生に注目した調査であったため、その比較対象として学生群と同年代の受診者を無作為抽出後、同意の得られた受診者としたものの、結果的に非学生群において23歳以上の受診者数の割合が学生群よりも多くなってしまったため、平均年齢に差が生じてしまった。この点は本研究のサンプル抽出手続きが不十分であったことを示している。こうした限界を踏まえ、研究デザインを改善することに加えて、本研究で調査した内容以外のさらなる心理社会的要因、環境要因などを含めた総合的な観点からの調査が必要である。しかし、大学生・大学院生の精神科受診動向に関する実態を調査した研究として、今後さらなる実態を明らかにしていくための足掛かりとして貴重なデータになりうると考える。今

後としては、調査対象とする医療機関を拡大して研究参加者数を増やし、関連しうる他要因にも注目しながら検討を行うなど、さらなる研究成果を蓄積していきたい。

引用文献

- American College Health Association (2008). American College Health Association - National College Health Assessment: Reference group data report, Spring 2008. Baltimore, MD.
- Eisenberg, D., Gollust, S.E., Golberstein, S.E., & Hefner, J.L. (2007). Prevalence and correlates of depression, anxiety and suicidality among university students. *American Journal of Orthopsychiatry*, 77, 534-542.
- 福田真也 (2007). 精神科医療と学生相談の連携. 精神療法, 33, 565-570.
- 学生の健康白書作成に関する特別委員会 (2005). 学生の健康白書 国立大学等保健管理施設協議会
- Garlow, S.J., Roesenberg, J., & Moore, J.D. (2008). Depression, desperation, and suicidal ideation in college students: Results from the American Foundation for Suicidal Screening Project at Emory University. *Depression and Anxiety*, 25, 482-488.
- Gollust, S.E., Eisenberg, D., & Golberstein, E. (2008). Prevalence and correlates of self-injury among university students. *Journal of American College Health*, 56, 491-498.
- Heiligenstein, E., Guenther, G., Hsu, K., & Herman, K. (1996). Depression and academic impairment in college students. *Journal of American College Health*, 45, 59-64.
- Hysenbegasi, A., Hass, S.L., & Rowland, C.R. (2005). The impact of depression on the academic productivity of university students. *Journal of Mental Health Policy and Economics*, 8, 145-151.
- Kisch, J., Leino, E.V., & Silverman, M.M. (2005). Aspects of suicidal behavior, depression, and treatment in college students: Results from the Spring 2000 National College Health Assessment Survey. *Suicide and Life Threatening Behavior*, 35, 3-13.
- 小泉公平・西條朋行・館野周・野村俊明・大久保善朗 (2009). 精神科外来統計からみた大学生のメンタルヘルス 第105回日本精神神経学会発表論集
- Mackenzie, S., Wiegel, J.R., Mundt, M., Brown, D., Saewyc, E., Heiligenstein, E., Harahan, B., & Fleming, M. (2011). Depression and suicidal ideation among students accessing campus healthcare. *American Journal of Orthopsychiatry*, 81, 101-107.
- 水田一郎・小林哲郎・石谷真一・安住伸子・井出草平・谷口由利子 (2010). 大学生に見出される不登校・ひきこもりの実態把握と援助に関する研究 厚生労働科学研究費補助金こころの健康科学研究事業 - 思春期のひきこもりをもたらす精神科疾患実態把握と精神医学的治療・援助システムの構築に関する研究 平成19～21年度総合研究報告書, 53-55.

- 水田一郎・小林哲郎・石谷真一・安住伸子・井出草平・谷口由利子 (2009). 大学生に見出される不登校・ひきこもりの実態把握と援助に関する研究 厚生労働科学研究費補助金こころの健康科学研究事業 - 思春期のひきこもりをもたらし精神科疾患実態把握と精神医学的治療・援助システムの構築に関する研究 平成20年度総括・分担研究報告書, 79-101.
- Mowbray, C.T., Megivern, D., Mandiberg, J.M., Strauss, S., Stein, C.H., Collins, K., & Lett, R. (2006). Campus mental health services: Recommendations for change. *American Journal of Orthopsychiatry*, 76, 226-237.
- 文部科学省 (2011). 平成23年度教育指標の国際比較.
http://www.mext.go.jp/b_menu/toukei/data/kokusai/1302640.htm (2011年3月取得)
- 内閣府 (2012). 平成24年度版自殺対策白書 新高速印刷株式会社
- 内田千代子 (2010). 21年の調査からみた大学生の自殺の特徴と危険因子—予防の手掛かりを探る—. *精神神経学雑誌*, 112, 543-560.
- 内田千代子 (2009). 大学生とうつ病. *こころの科学*, 146, 59-65.
- 谷島弘二 (2005). 大学生における大学への適応に関する検討. *人間科学研究*, 27, 19-27.
- 吉武清實・大島啓利・池田忠義・高野明・山中淑江・杉江征・岩田淳子・福盛英明・岡昌之 (2010). 2009年度学生相談機関に関する調査報告. *学生相談研究*, 30, 226-271.

(受付日 平成26年6月18日)

(受理日 平成26年9月5日)

投稿規定

1. 本誌は研究成果の発表を目的とする。
2. 投稿は本学基礎科学部門に所属する専任教員に限る。
ただし、編集委員会が認めた場合はこの限りではない。
3. 原稿は他誌に未発表のものに限り、その体裁は「投稿原稿執筆の手引き」によるものとする。
4. 原稿提出時に、その種別(論文・総説・解説・研究ノート・研究報告・教育ノート・教育報告・翻訳・書評など)を明記し、欧文タイトルをつける。
なお、種別の審査決定は編集委員会が行う。
5. 校正は2校までを投稿者の責任において行う。
6. 枚数制限などをする場合がある。

編集委員

野村 俊明(代表) 檜村 正美(幹事)
中澤 秀夫 中村 成夫 藤崎 弘士

編集協力学外研究者

小菅隼人(慶應義塾大学教授)	小林正規(千葉工業大学上席研究員)
佐々木正宏(聖心女子大学教授)	首藤 啓(首都大学東京教授)
鈴木政登(東京慈恵会医科大学教授)	鈴木隆芳(大阪経済大学准教授)
竹尾富貴子(お茶の水女子大学名誉教授)	田辺春美(成蹊大学教授)
露崎俊和(青山学院大学教授)	戸田幹人(奈良女子大学准教授)
長島 隆(東洋大学教授)	服部哲弥(慶應義塾大学教授)
松井優子(青山学院大学教授)	宮寺隆之(京都大学准教授)
望月 清(首都大学東京名誉教授)	米澤宣行(東京農工大学教授)
Andrew Fitzsimons(学習院大学教授)	Reuben Gerling(元日本大学教授)
Clive Langham(日本大学歯学部教授)	

編集後記

ここに第43号の紀要をお届け申し上げます。今年度より基礎科学部門は武蔵境校舎へ移転をいたしまして、移転後の紀要としては最初の冊子となります。1980年の創刊以来、35年目の秋に新たな地で第43号を発刊できたことに安堵の気持ちと、これからも新しい環境でますます精力的に研究活動報告をすべく、気持ちはすでに来年へ向けての準備に動き出しております。▼本号には、原著1本、総説3本の計4本が集まりました。紀要という自身の研究を自由に語る場において、数学、物理学、心理学の領域から情報を発信しております。執筆者の励みともなりますので、読者の皆様からの忌憚のないご意見、ご感想、ご指摘、ご批判などいただければ幸いです。▼今年度より、新しい編集委員編成となりまして、今後もお一層気持ちを引き締めて紀要発行活動に取り組む所存でございます。改めて、これまでの長きにわたり本紀要の発刊にご尽力くださった方々、そして、温かく見守ってきてくださった方々すべての皆さまに感謝申し上げます。

(樫村正美)

日本医科大学基礎科学紀要 第43号

平成26年9月25日 印刷

平成26年9月30日 発行

編 集 日本医科大学基礎科学紀要編集委員会

発 行 日本医科大学

基礎科学主任 野村 俊明

〒180-0023 東京都武蔵野市境南町1-7-1

日本医科大学 武蔵境校舎

印刷所 七月堂

〒156-0043 世田谷区松原2-26-6-103