

〈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（周りが熱浴媒で囲われている）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いってよい。例えば、振動現象であれば、その振動数を  $\omega_0$  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  $1000 \text{ cm}^{-1}$  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

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<sup>1</sup>。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]<sup>2</sup>。

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えない。

### 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

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

<sup>1</sup>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ぬことが多い。

<sup>2</sup>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。

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

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<sup>3</sup>。

### 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、

---

<sup>3</sup>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。

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。そ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 (nMR)** 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<sup>4</sup>。

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

---

<sup>4</sup>Gerber, 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、 $\rho, v, Q$  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ん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  $\Phi_P$  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<sup>3</sup>、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<sup>5</sup>。

---

<sup>5</sup>centroid 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) と考えて、**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  $\delta F$  としたときに、 $\delta F$  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ってい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  $\delta F$  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れる振幅であり、次で与えられる：

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

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  $\gamma$  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られる [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] についても短く触れる。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 ( $\text{CH}_3\text{D}$  や  $\text{C}_6\text{H}_6$  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  $\text{H}$  か  $\text{D}$ ,  $Y$  は  $\text{C}$  か  $\text{Si}$ ) 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  $\text{CH}$  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,  $\text{CH}$  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  $\text{C}$  から重い  $\text{Si}$  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  $\text{C}$  のときと  $\text{Si}$  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」<sup>6</sup>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で入れる戦略がある. 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:

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

---

<sup>6</sup>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,  $\omega_k$  は調和近似での振動数 (調和振動数と呼ばれる) である. これがよ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<sup>7</sup>. 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るという問題がある. 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  $\varepsilon_i$  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

---

<sup>7</sup>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,  $E_\alpha$  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<sup>8</sup>:

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

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くと, 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

---

<sup>8</sup>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のハミルトニアン  $V$  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：

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

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

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

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

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

ここで、 $n$ MR は  $n$  個のモード間の相互作用を表しており、非線形の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

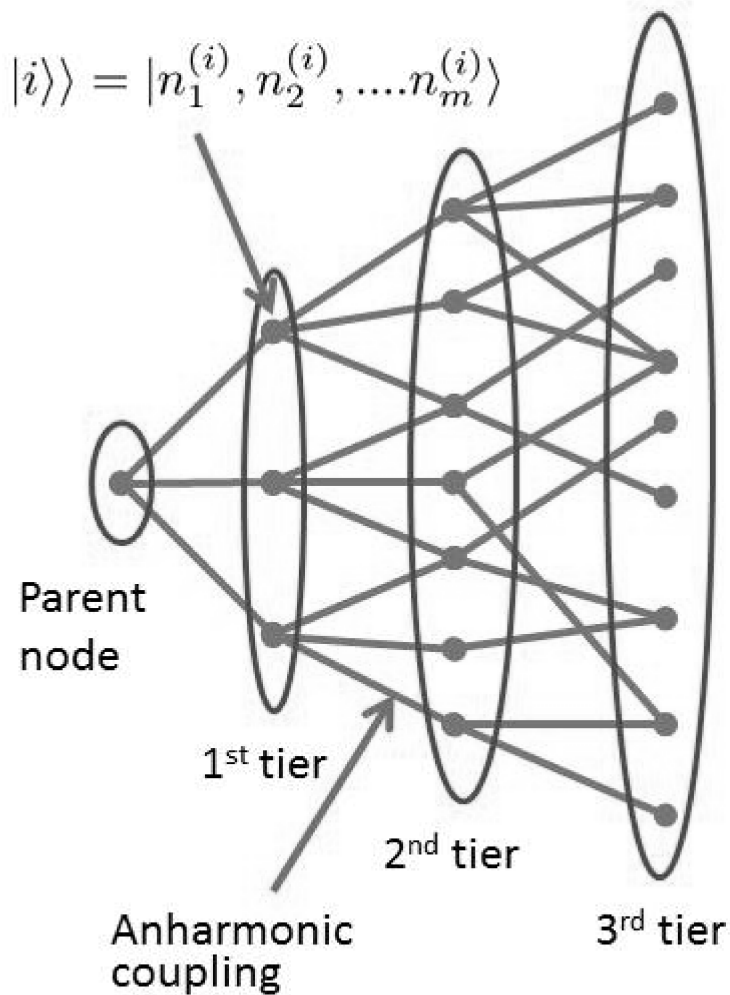


図 1: 分子階層モデルの概念図. ノードは調和基底関数のような  $H_0$  の固有関数  
 を表し, anharmonic coupling とラベルしているリンクは,  $H_0$  の固有関  
 数で  $V$  を行列表示したものを表している.

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  $n_{\text{lmode}}$  と最も振動数の高いモードのインデックス  $n_{\text{hmode}}$  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<sup>9</sup>。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  $200 \text{ cm}^{-1}$  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。

---

<sup>9</sup>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  $\omega_i^2$  となる。これは  $i$  番目のモードの調和振動数  $\omega_i$  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、 $\delta$  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ので, 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

振動数 (cm <sup>-1</sup> )	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: アセチルベンズ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  $\lambda$  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ズニトリル分子 (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<sup>10</sup>。実際には、対角項から初期状態のエネルギー  $\varepsilon_M$  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  $\phi_{\alpha}^{(I)}(t) = \langle \alpha | \Phi(t) \rangle$  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  $\sum_k \hbar\omega_k(n_k + 1/2)$  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

---

<sup>10</sup>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。

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. 量子的場合と同様に, 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 **アセチルベンゾニトリル** (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つである, **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ので, 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.



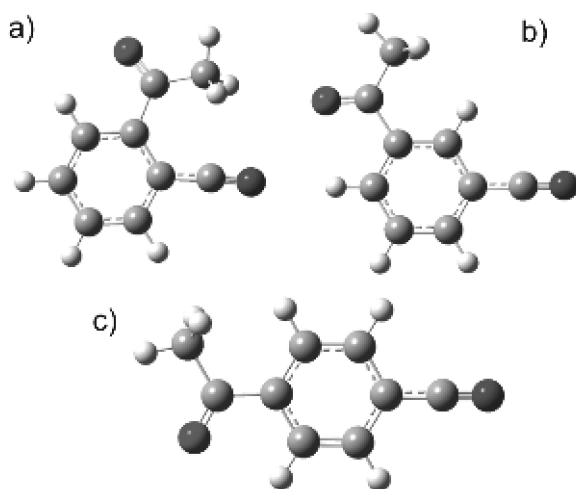


図 2 : アセチルベンゾニトリル (acetylbenzotrile, AcPhCN) の分子構造. (a) オルソ異性体, (b) メタ異性体, (c) パラ異性体をそれぞれ示す. 文献 [70] から転載.

## 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、陰の溶媒中の 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].）ここで陰の溶媒は実験を模倣するために、クロロフォルム ( $\text{CHCl}_3$ ) 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  $3 \times 10^5$  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、定量化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  $E_{\text{th}}/\hbar = 200 \text{ cm}^{-1}$  に固定している。FRP は第1階層に対して  $f_{\text{th}} = 0.006$ 、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、バラ異性体に対して、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化が失われるので、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  $0.01 \text{ \AA}$  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  $6 \text{ cm}^{-1}$  だが、CO モードに至っては  $27 \text{ cm}^{-1}$  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

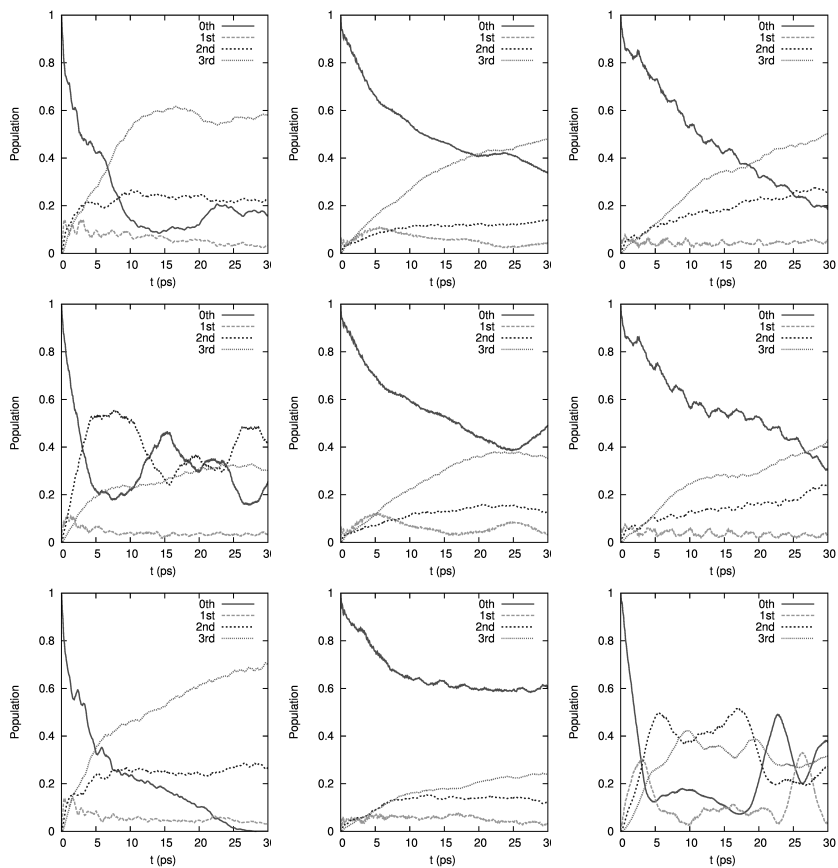


図 3：分子階層モデルを使った量子ダイナミクス。左：オルソ異性体。中央：メタ異性体。右：パラ異性体。1 行目は参照データ。2 行目は大きな閾値を使って階層モデルを作ったときの結果。3 行目は異なる配置のときの結果。

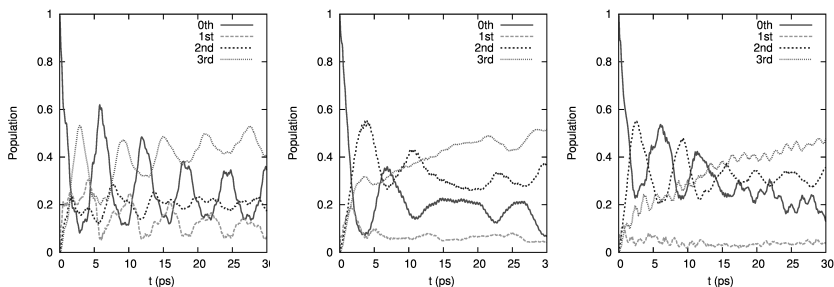


図4：分子階層モデルを使った量子ダイナミクス. 左：オルソ異性体. 中央：メタ異性体. 右：パラ異性体. 振動数のスケールをしないときの結果.

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、量子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。

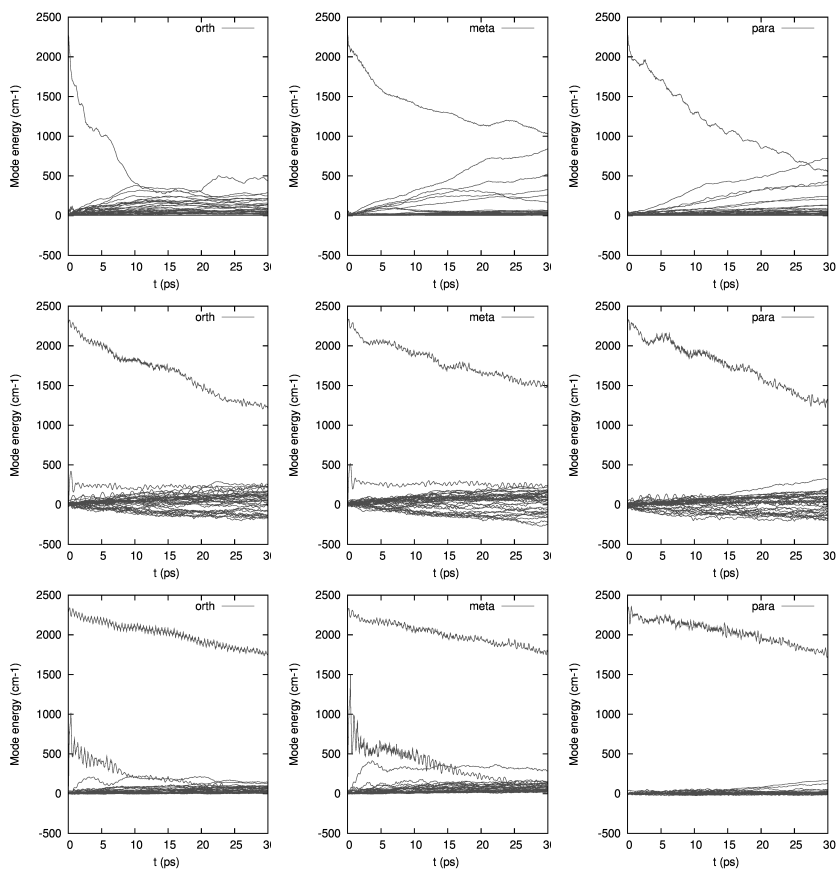


図5：参照状態での分子階層モデルを使った量子ダイナミクス. 左：オルソ異性体. 中央：メタ異性体. 右：パラ異性体. 1行目は量子ダイナミクスによる平均モードエネルギーの時間発展. 2,3行目は古典ダイナミクスによる平均モードエネルギーの時間発展. 2行目はゼロ点エネルギーを考慮した場合, 3行目は熱的エネルギーを考慮した場合の結果.

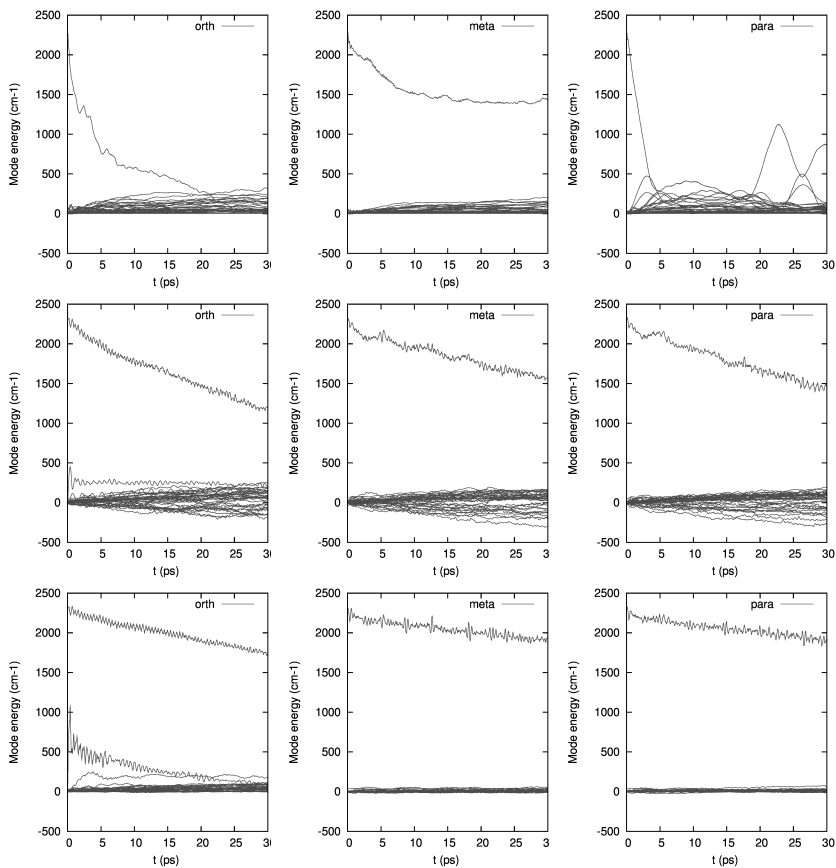


図6：異なる配置での分子階層モデルを使った量子ダイナミクス. 左：オルソ異性体. 中央：メタ異性体. 右：パラ異性体. 1行目は量子ダイナミクスによる平均モードエネルギーの時間発展. 2,3行目は古典ダイナミクスによる平均モードエネルギーの時間発展. 2行目はゼロ点エネルギーを考慮した場合, 3行目は熱的エネルギーを考慮した場合の結果.

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  $\text{cm}^{-1}$ .

- (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う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を意味するが, 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



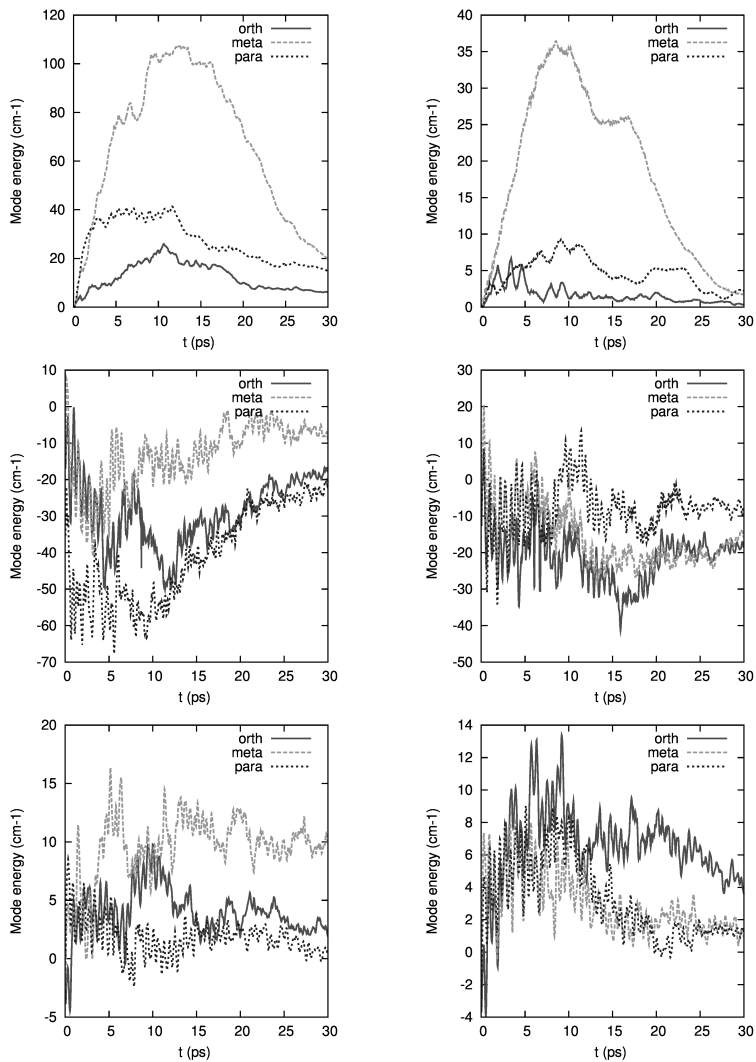


図7：CNモードからCOモードへのエネルギーの流れ。左は参照状態，右は異なる配置（真空中で最適化したもの）での結果。1行目は量子ダイナミクスの結果，2,3行目は古典ダイナミクスの結果。2行目はゼロ点エネルギーを考慮した場合，3行目は熱的エネルギーを考慮した場合の結果。

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、分子からクロロフォ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フォ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, 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という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<sup>11</sup>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。

---

<sup>11</sup>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), 米原文博博士(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プル, 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プル, 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)

