

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年 6月5日現在

機関番号：12601

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2010～2012

課題番号：22740272

研究課題名（和文） 多体量子波束動力学理論による分子の多次元量子現象の解明

研究課題名（英文） Understanding of multidimensional quantum phenomenon in molecules with many-body quantum wavepacket theory

研究代表者

高橋 聡（SATOSHI TAKAHASHI）

東京大学・大学院総合文化研究科・助教

研究者番号：20456180

研究成果の概要（和文）：本研究では、多次元波動関数 Action Decomposed Function（ADF）の理論に立脚し、既存の半古典力学的手法において実際的な数値的適用の障害となっていた安定性行列の計算を伴わない、新しい半古典手法を確立した。さらに、量子波束成分を運ぶ古典軌道周辺の幾何学的構造の理解に基づいて、量子効果を適切に考慮した高次の近似手法を構築した。少数次元系ならびに多次元モデル系への数値的適用の結果、量子力学的結果を良く再現することを確認し、分子の多次元量子ダイナミクス解明への足がかりを構築した。

研究成果の概要（英文）：

We have established a wavepacket dynamics method based on the Action Decomposed Function (ADF). This method is not accompanied with the integration of the stability matrix, which prevents large scale calculation because of the required numerical efforts to implement. Considering the geometric structure around the classical trajectory, it was found that quantum effect is appropriately incorporated to go beyond the semiclassical singularity. Applying the method to several systems, that include the one with 100 degrees of freedom, we have confirmed the feasibility of our theoretical framework and established the practical basis for revealing multidimensional molecular quantum dynamics in molecules.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	1,500,000	450,000	1,950,000
2011年度	1,400,000	420,000	1,820,000
2012年度	500,000	150,000	650,000
年度			
年度			
総計	3,400,000	1,020,000	4,420,000

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：物理学、生物物理・化学物理

キーワード：化学物理

## 1. 研究開始当初の背景

量子分子動力学は、分子系における原子核の量子効果や、非断熱ダイナミクスを解明するために極めて重要である。しかし、多次元の量子分子動力学の研究は、非常に困難であ

る。自由度が大きくなるにつれて、必要とされる計算量が指数的に増大し、数値計算の能力をすぐに上回ってしまうためである。代替的な手法として、半古典手法が挙げられるが、これは安定性行列と呼ばれる行列の計算を

必要とする。自由度の増大に伴うこの行列の時間発展の追跡は、既存の半古典手法の大自由度系への拡張に対する障壁である。

安定性行列を伴わない、Bohm形式による量子力学の記述に基づいた動力学手法も長く研究が進められているが、方程式に現れる非局所的なポテンシャル項のおかげで、量子効果の取り込みが困難であり、多次元系に広範に適用されているとは言えない。

多次元量子動力学手法の構築は、理論形式の確立を通じた量子古典対応の研究自体が物理的に興味深い問題を含む。それだけでなく、実在系の多次元量子ダイナミクスへの適用が可能な方法論が、実際的に切実に必要とされている。

## 2. 研究の目的

上記の背景を踏まえ、本研究課題では、以下を目的として研究を行った。

(1) 動力学理論の完成: 自身が主導した研究グループで開発を進めている、多体量子波動関数 Action Decomposed Function の理論を完成させる。

(2) 多次元量子分子過程の解明: 数百自由度を越える大きい分子系における量子ダイナミクスを追跡する。生体関連分子における、多体量子効果や機能発現機構を明らかにする。

## 3. 研究の方法

本研究は、Action Decomposed Function (ADF) の理論に立脚している。以下にその概略を説明する。波動関数として次の形を考えることから出発する。

$$\Psi(q, t) = F(q, t) \exp\left(\frac{i}{\hbar} S_{cl}(q, t)\right) \quad (1)$$

$S_{cl}(q, t)$  は、純粋に古典力学的な運動方程式 (Hamilton-Jacobi 方程式) を満足する。この波動関数を時間依存の Schrodinger 方程式に代入して整理すると、複素関数  $F$  に対する、線形な運動方程式が得られる。

$$\frac{\partial F(q, t)}{\partial t} = \left(-\vec{p} \cdot \nabla - \frac{1}{2}(\nabla \cdot \vec{p})\right) F(q, t) + \frac{i\hbar}{2} \nabla^2 F(q, t) \quad (2)$$

流体力学におけるように、運動する粒子の上での微分を定義することによって、Euler 描像から Lagrange 描像へと変換する。

$$\frac{dF(q, t)}{dt} = -\frac{1}{2}(\nabla \cdot \vec{p})F(q, t) + \frac{i\hbar}{2} \nabla^2 F(q, t) \quad (3)$$

この変換によって、古典軌道に沿って伝播される関数  $F$  のダイナミクスに対して、右辺のどの項を考慮するかに依存して、純粋な古典力学のレベルから、完全な量子力学へと、力学の階層を上ることができる。

式(3)を数値的に実装することにより、多次元の波束ダイナミクスを追跡する方法論を検証する。

## 4. 研究成果

### (1) 理論形式の確立

式(3)の右辺第 1 項に現れる運動量場の発散 (divergence) が、着目する古典軌道上を時間発展する、微小体積要素  $\sigma(t)$  の時間変化と関連付けられることを確認した。向き付けられた体積要素の幾何学的特徴から、半古典近似のレベルで波動関数の時間発展を追跡することができる。安定性行列の時間発展を必要としないので、既存の半古典力学と比較して、数値計算における負荷が大幅に軽減される。

また、式(3)の右辺第 2 項の量子拡散項の効果は、Wronskian 関係式を経由して、波束のダイナミクスに取り込むことが可能であることを示した。これは 1 次元に対しては次式のように表される。

$$\sigma(t)\dot{\zeta}(t) - \dot{\sigma}(t)\zeta(t) = \frac{2\hbar}{m} \quad (4)$$

任意時刻でこの式から得られる  $\zeta(t)$  とともに、特異点での発散を伴わない波束成分を得ることができる。この関係式は、体積要素が変形する方向を適切に決めることによって、多次元系に対しても拡張が可能である。実際、以下に示すように、多次元系に対する適用可能は数値計算によって確認される。安定性行列を伴わない、半古典近似のレベルを越えた波束ダイナミクスの記述が可能になった。

### (2) 少数次元系への適用と検証

本研究で確立された手法の適用の例として、図 1 に、2 原子分子の分子振動を表現するポテンシャル上の量子波束ダイナミクスに対する数値計算結果を示す。非調和ポテンシャル上で波束成分が激しく分散・混合を繰り返す場合でも、半古典レベルの近似 (緑) で、量子波束 (赤) を正確に再現するような波束の記述が得られることが確認される。さらに、量子拡散の効果を取り込むことで、特異点における発散を抑え、より改善された記述 (青) を得る。

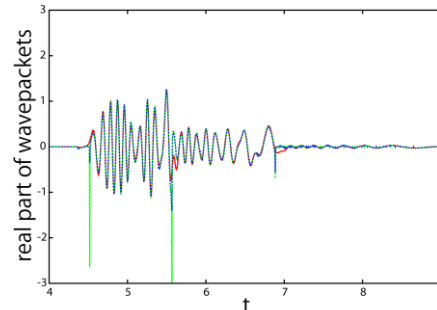


図 1: 分子振動を模したポテンシャル上の波束ダイナミクスのスナップショット。ADF 波束 (緑、青) が量子波束を良く再現していることがわかる。

図2に示すのは、上記手法を2次元のポテンシャル上の波束ダイナミクスに適用した結果である。時間発展する単一の古典軌道の上で波束成分の時間変化を追跡している。ここでも、半古典近似(緑)によって、特異点近傍を除く波束ダイナミクス(赤)を良好に記述することができる。さらに、拡散項を取り込むこと(青)で量子的な結果がより正確に再現される。

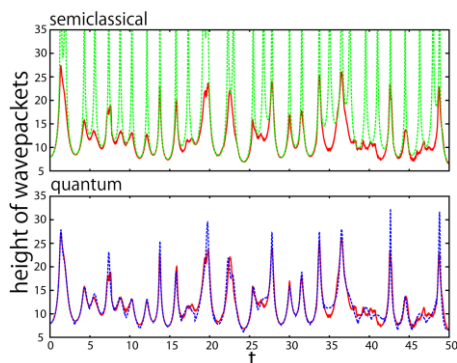


図2: 古典軌道上を時間発展する、量子波束(赤)とADF波束(緑、青)の高さ成分の比較。

### (3) 多次元系への適用可能性の確認

量子拡散項の取り込みによって、運動量勾配項によって引き起こされる特異点での発散が抑えられることを、100次元までの自由度を伴うモデル系において確認した。量子波束計算では手が届かない領域での適用可能性が示されたことは、大きい実在分子系への適用の足がかりとなる(図3には10次元モデル系への適用結果を示す)。

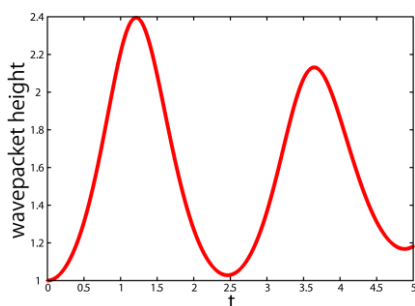


図3: 10次元モデルポテンシャル系を運動する古典軌道によって運ばれるADF波束成分。

以上の結果は、現在投稿論文としてまとめている。現在は、タンパク質を含む大規模実在分子系への適用に向けた、前段階的な数値的検証を行っている。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計1件)

[1] 高塚 和夫、高橋 聡、量子力学の非線形ダイナミクス、数理科学、査読無し、2011年11月号、2011年、22-26ページ

[学会発表] (計6件)

[1] 高橋 聡、Semiclassical studies in chemical reaction dynamics、Cambodian Malaysian Chemical Conference (招待講演)、2012年10月19日、Angkor Century Resort & Spa (カンボジア)

[2] 高橋 聡、Towards many dimensional wavepacket theory in chemical dynamics、17<sup>th</sup> Malaysian Chemical Congress (招待講演)、2012年10月15日、Putra World Trade Center (マレーシア)

[3] 高橋 聡、To Higher Semiclassical Wavepacket Theory for Molecular Dynamics、14<sup>th</sup> Asian Chemical Congress (招待講演)、2011年9月6日、Queen Sirikit National Convention Center (タイ)

[4] 高橋 聡、高塚 和夫、時間依存半古典力学における caustics と turning points、第14回理論化学討論会、2011年5月13日、岡山大学

[5] 高橋 聡、To higher semiclassical wavepacket theory for molecular dynamics、The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem2010)、2010年12月17日、Hawaii Convention Center (アメリカ合衆国)

[6] 高橋 聡、To higher semiclassical theory for dynamics of wavepackets、Workshop: Quantum chaos and quantum information (招待講演)、2010年7月24日、Indian Institute of Technology Madras (インド)

[その他]

ホームページ等

## 6. 研究組織

(1) 研究代表者

高橋 聡 (SATOSHI TAKAHASHI)

東京大学・大学院総合文化研究科・助教

研究者番号： 20456180

(2) 研究分担者  
( )

研究者番号：

(3) 連携研究者  
( )

研究者番号：