

修士論文 (2006年度)

核の量子効果を含む実時間動力学理論の開発と 分子系への応用*1

東京大学大学院 工学系研究科 応用化学専攻 宮地 秀明 *2

核のダイナミクスに対する研究である分子動力学法では、Born-Oppenheimer(BO) 近似を仮定することによって電子と核の運動を分離し、核の配置によって定まる断熱ポテンシャルエネルギー曲面 (PES) 上の核の運動に対して「古典力学」を適用する方法が主流である。しかし、動力学理論として古典力学を用いた場合は核の量子効果は理論の範疇外となり、質量の軽い核では重要となる量子効果が無視されてしまう。しかし、多粒子系の全ての自由度を量子力学的な方法で取り扱う事は、高い計算コストのため事実上不可能である。そこで大きな分子系を扱う際、目的の自由度に対し、望んだ精度で核の量子効果を取り入れられる理論が望まれる (半古典、量子・古典混合近似)。そのような理論の一つに Prezhdo らによる Quantized Hamilton Dynamics (QHD) がある。本研究では、量子力学的な演算子の期待値 (モーメント) をあらわに変数として取り扱い、その時間発展によって現象を記述するという QHD の発想を元に、その欠点を改善し一般化した理論 Quantal Cumulant Dynamics (QCD) を構築した。

目次

1 序論	373
1.1 研究の背景	373
1.2 動力学法：理論と計算方法	374
2 半古典動力学理論の分子内振動計算への適用	377
2.1 はじめに	377

*1 本稿は、東京大学大学院 工学系研究科 応用化学専攻に修士論文として提出した原稿を、本誌掲載のために改編したものである。割愛したカラーの図については、以下のいずれかを御覧下さい。

<http://www.qcl.t.u-tokyo.ac.jp/student/miyachi/index.html>

<http://hide.miyachi.googlepages.com/>

*2 現在の所属・連絡先：

東京大学大学院 工学系研究科 応用化学専攻 平尾研究室

E-mail: miyachi@qcl.t.u-tokyo.ac.jp, hide.miyachi@gmail.com

2.2	Quantized Hamilton Dynamics (QHD)	379
2.3	Quartic Force Field (QFF)	383
2.4	QHD2 + n MR-QFF	384
2.5	結果と考察	385
3	新しい半古典動力学理論の開発	390
3.1	はじめに	390
3.2	Quantal Cumulant Dynamics (QCD)	392
3.3	Quantal Potential の導出	398
3.4	数値計算例	403
3.5	量子揺らぎの効果を考慮したポテンシャルエネルギー曲面の概念	406
4	結論と今後の展望	409

1 序論

1.1 研究の背景

量子力学の誕生以後の盛んな研究によって、粒子の量子性の基本原理について多くの知見が得られてきた。この量子性が実在する分子系での化学現象として現れる例は枚挙に暇がない。理論化学では、近年著しく発展した電子状態理論 (*ab initio* 及び DFT 法 [1-3]) に基づいて、時間非依存のシュレーディンガー方程式を数値的に解くことで、分子系における電子に関わる量子性を記述することに成功している。電子相関を記述できる高精度な *ab initio* 理論を用いることで、分子の電子状態を定量的に評価することが可能であり、化学反応に伴うエネルギー障壁を 0.1kcal 程度の誤差で記述できたり、様々な分光学的定数を記述できたりする。また、DFT 法は精度と計算コストのバランスがよく、高精度 *ab initio* 法では計算コストが大きすぎて扱えない大きさの分子にも適用できる。そのため、多くの応用計算に利用され、実在の分子の電子にまつわる性質の詳細な研究や、化学反応の反応経路設計などに用いられている [4]。

近年では電子のみならず、核の運動に伴う量子効果も注目を集めており、実在の分子系についての研究が数多く進められている。例えば、生体内の酵素反応における水素移動のダイナミクスでは、同位体置換体の反応率や既存の理論計算から、トンネル効果や零点振動エネルギー (ZPE) といった核の運動に伴う量子効果が重要であることが分かっている。また、私が学部の卒業研究で扱った均一系金属錯体による窒素の還元 (水素付加、移動) 反応 [5, 6] でも水素の同位体置換実験 [7] が行われており、本研究に対する興味を持つきっかけとなった。このような大規模な分子系、溶媒や希ガスマトリックス内等の周囲の環境の影響を受け

る分子系での核の運動に伴う量子効果の解析は、多自由度であるがため遥かに複雑であり、依然として未解明な事柄が多い。そこで本研究では、核の運動に伴う量子効果の解明に実用可能な手法の開発を目指した。

1.2 動力学法：理論と計算方法

1.2.1 動力学法の概要

理論化学には、電子状態理論と並ぶ分野として計算機シミュレーションがある [8]。これはある与えられた分子間相互作用から出発して、液体や固体、ガラス、超臨界液体、さらにはタンパク質や生体膜などの分子集団の、集団としての性質を明らかにすることができる。方法論として、分子集団系の運動方程式を構成分子の全てに対して一つ一つ逐一解いて、それぞれの分子の軌跡を求める様々な動力学法（特に化学の世界では分子動力学法、Molecular Dynamics, MD と呼ばれる）と、統計力学の分配関数の計算を配置空間で数値的に実行するモンテカルロ (Monte Carlo, MC) 法がある。

計算機シミュレーションのうち、動力学法は時間依存量の計算を行うことで、その名の通り、系の動的な性質（ダイナミクス）を明らかにするための手法である。実時間の動力学理論を用いたシミュレーションでは、得られた結果が実際の時間軸に沿った原子・分子の運動を記述している。動力学法と同じく計算機シミュレーションに分類されるモンテカルロ法は、同様に分子集団の性質を明らかにする手法である。静的な性質や自由エネルギーの解析には、場合によっては動力学法よりも正確であったり簡便であったりする場合も多い。しかしながら、モンテカルロ法は動的な性質を解明する事はできない。動力学法の一歩の利点は、他の手法では扱えない動的な性質について解明する事が出来る点であると言え、本研究の出発点になる。これ以降、主に核の運動を司る理論のことを「動力学理論」、その理論を用いて行う数値計算のことを「動力学計算」、二つを合わせた手法全体の事を「動力学法」と呼ぶ。

動力学法では、取り扱う系を構成する原子もしくは分子を単位としたそれぞれの運動に対して動力学理論を適用し、直接その軌跡を追跡する。例えば古典動力学法では、動力学理論として古典力学を用いる。その時、ニュートンの第 2 法則から、

$$ma(t) = m \frac{d}{dt} v(t) = -m \frac{d}{dr} V(r) = F, \quad (1.1)$$

のように、速度の位置微分が、系に存在する他の粒子から働く力 F によって決まる。また、その力 F は、ポテンシャルエネルギー $V(r)$ の位置微分によって評価する。この時、当然であるが、取り扱う系の自由度の数だけ連立した運動方程式になる。これを解析的に解くことは不可能であるので、時間発展を数値的に解くことになる。動力学理論として量子力学を用いた場合 [9]、時間依存のシュレーディンガー方程式またはハイゼンベルクの運動方程式

を解くことになるが、そこに表れるハミルトニアンにもポテンシャルエネルギー項が存在する。そのため、用いる動力学理論が適当で、ポテンシャルエネルギーが十分な精度で正しく記述でき、かつ核の運動を司る方程式の数値解が十分に精度良く得られるのであれば、系の全自由度に対して得られた粒子の軌跡が、自然界で観察されるものと同等であると考えられる。

実験による観測では、実際に粒子が複雑に運動している系に光をあてたり、熱を測ったりすることで物質の構造やダイナミクスを反映した様々な物理量を測定する。様々な創意工夫によって、求めたい物理量に対応した一つの切り口で実験を行うことになる。一方、動力学法では一般に、まず系の全自由度に対する粒子の軌跡を得る。そして、観測したい現象を特徴付ける理論を用いて、得られて軌跡から例えば統計力学関数や熱力学関数を得る。全自由度の全軌跡を解析の出発点としている分、情報量は実験よりも動力学法の方が豊富であり、一旦軌跡が得られれば様々な切り口での解析や、二つ以上の切り口の解析の相関を調べることもできる。もちろん、これは上に述べた全ての要素が完全であって、自然を再現できているということを前提としている。実際には、計算コストの限界もあって多数の自由度を持つ系で完全な動力学シミュレーションを行うことは難しい。多くの場合には実験と同じように、求めたい情報に応じた近似ポテンシャルエネルギーの表現を用いるなどの操作が必要になる。しかし、いずれにしろ、

- 1) 系の粒子集団の構造や運動を直接観察する事が出来る点、
- 2) 時間分解能がフェムト秒程度であってもたやすく扱える点
- 3) 空間分解能もいくらかでも高くすることが可能で、 $1/100 \text{ \AA}$ でも問題ない点
- 4) 原理的には軌跡からどんな物理量も求まる点

といった数々の利点があることから、計算機シミュレーション、特に動力学法は有用な「実験」手法の一つに成り得るといえる。

1.2.2 動力学法における核の運動の取り扱いについて

動力学法は、これまで述べてきたように粒子の時間発展をシミュレーションする手法である。この粒子は、電子、原子核に限られず、何であるかは本来問わない。我々が研究する「化学」という学問では、一般に電子が反応を司り、それに伴う核の配置や運動が重要となる。そこで、化学現象の解析に用いられる動力学法には、主に、

- 1) 電子のみをあらわに取り扱う
- 2) 電子によってできる場の中にある核の運動をあらわに扱う
- 3) 電子と核を共にあらわに扱う

という3種類が考えられる。

まず、1)の電子のみを取り扱う手法は、電子散乱の問題やある構造を取った分子の中で電

子がどのように流れているかなどを解析するために用いられる。電子の運動を司る理論には多くの場合は量子力学、すなわち時間依存のシュレーディンガー方程式が用いられる。この時、核によってできる場が電子の運動に影響する。本研究では、1) の場合は主な研究対象としない。

次の2)の方法では、Born-Oppenheimer (BO) 近似 (広義の断熱近似) を仮定することによって電子と核の運動を分離し、核の配置によって定まる断熱ポテンシャルエネルギー曲面 (PES) 上の核の運動に対して、古典力学を適用する方法が主流である。この方法を一般に「分子動力学法」と呼ぶ。BO 近似は、核の質量が電子の質量に比べて1800倍以上あることから、核は電子の作るポテンシャル中を運動すると考える近似である。もしくは、核の運動に対して電子は瞬間的に追従すると考え r 近似であるとも言える。分子動力学法では、系を表す多次元の PES 上のある点におけるポテンシャルから、構成する粒子に働く力 F を求めることになる。ポテンシャルには、二体間相互作用を実験結果や高精度な電子状態理論計算の結果と一致するようにフィッティングした微分可能な解析関数を用いる。他に、核に働く力を時間発展する時々刻々で電子状態理論計算によって求める方法もあり、これは Direct (on-the-fly) *ab initio* MD [10–13] と呼ばれる。

上記の BO 近似や断熱近似が成り立たない特殊な現象も発見されており、その理解のための実験的手法や [14]、Non-BO 動力学理論や非断熱遷移の理論 (これらは上記3)の方法の例)の研究も進められているが [15]、ここではその存在を述べるに留める。特に断りがない限り、以降の記述では BO 近似を仮定している。

動力学理論として古典力学を用いた場合は核の運動に伴う量子効果は理論の範疇外となり、水素原子のような軽い核の運動に伴う量子効果が完全に無視されてしまう。一方、核の運動に量子力学を用いた完全な量子動力学計算は、数自由度であっても計算量が膨大となるため、大きな分子系で全自由度に対して行うことは、実用上困難である。よって、目的の自由度に対し、望んだ精度で量子効果を取り入れられる理論が望まれる。このような半古典 (Semi-classical, semiquantal) 動力学理論・混合量子古典 (mixed quantum-classical) 動力学理論の決定論は存在しないのが現状である。また、虚時間経路積分法という手法も開発されていて、静的な量子効果の見積もりには力を発揮するが、先に述べたモンテカルロ法と同じく実時間の動力学法ではないため、動的な量子効果を取り扱うことは難しい。

動力学法は様々な理論やテクニックが集合して構成されている。それらのうち代表的なものには、

- 1) 核の運動を支配する理論
- 2) 粒子間の相互作用を表すポテンシャルエネルギーの表現
- 3) 温度や圧力をコントロールするアンサンブルの表現
- 4) 連立した運動方程式を精度よく解くための数値計算法
- 5) 大規模な系を少ない計算コストで扱うための周期的な境界条件

- 6) 計算の高速化のための、長距離に及ぶ力の効率的なカットオフの方法
 7) 様々な物理量を求めるための相関関数の取り扱い方
 などが挙げられ、それぞれ日々研究されて進歩している。

本研究の目的は、特に 1) と 2) に着目した研究を行い、以下の 2 点を特徴に持つ動力学理論を開発することである。

- 1) 精度よく核の運動に伴う量子効果を取り込めること
- 2) 大規模な分子集団の動的な性質の解明に用いる事ができること

前述の通り、動的な性質の解明を目指すので、必然的に研究対象は動力学法になる。核の運動に伴う量子効果を取り込むためには、量子力学に立脚した理論か、古典力学に量子力学的な補正を加えた理論が必要である。また、大規模な分子集団、つまり多くの自由度を持つ系を取り扱うことを考えると、量子力学的な性質を持ちながらも、大幅に近似を施した理論が望ましい。以上を踏まえ、まずは既存の実時間の半古典動力学理論を実在の分子系に適用するために、効率的な計算手法を提案する事を目標とした。その後、開発した手法が持つ欠点を改善する、新しい理論体系の半古典動力学理論を導出することを目指した。

2 半古典動力学理論の分子内振動計算への適用

2.1 はじめに

本章では半古典動力学理論による動力学計算を用いて、理論的に分子内振動現象を解析する。

分子内振動は、分子の構造や結合の強さといった分子特有の情報を与えるため、研究対象として重要である。また、実験化学と理論化学が相補う形で進歩している分野の一つであり、理論化学が寄与できる部分が多い分野であると私は考えている [16,17]。近年の IR、Raman 分光などの実験技術の進歩によって、小さな分子系のより高精度な解析はもちろん、生体分子や凝縮系、表面などのバルクを含む系といった複雑な系での分子内振動に伴う動的な性質（ダイナミクス）の解析も進んでいる。

理論計算による分子内振動解析として最も一般的な方法に Vibrational Self Consistent Field (VSCF) 法があげられる [18]。VSCF 法では、式 (2.1) のハミルトニアンに対する時間非依存のシュレーディンガー方程式を解いたエネルギー固有値として、分子の振動・回転エネルギー準位が求まる。

$$\mathbf{H} = -\frac{1}{2} \sum_{k=1}^f \frac{\partial^2}{\partial Q_k^2} + V(\mathbf{Q}). \quad (2.1)$$

ここで、 \mathbf{Q} は基準座標の組、 f は系の自由度 $3N-6$ (N は原子数) である。基準座標系とは、各原子が同じ位相・振動数で動く座標の組によって構成される系である。右辺の第 1 項は運

動エネルギー項、第 2 項は電子状態理論などで求める事が出来る断熱 (Born-Oppenheimer, BO) ポテンシャルエネルギー項である。VSCF 法のシュレーディンガー方程式で用いられる波動関数は、式 (2.2) のようにそれぞれの基準振動 (一つのモード、1 モード) に関する振動波動関数の積で表される。

$$\Psi_{\nu}(\mathbf{Q}) = \prod_{k=1}^f \chi_{n_k}^{(k)}(Q_k). \quad (2.2)$$

ここで、 $\nu = (n_1, \dots, n_{3N-6})$ は振動量子数の組である。式 (2.2) を試行関数とし、変分原理を適用すると、この 1 モード関数の満たすべき方程式 (VSCF 方程式) が記述できる。VSCF 方程式は、通常の電子状態理論と同様の Self Consistent Field (SCF) 法によって解かれる。

VSCF 法は電子状態理論における Hartree-Fock 法と同等であるといえる。両者の理論が類似していることから、電子状態理論において電子相関を取り込むための種々の方法を VSCF 法にも適用することができる。実際、配置間相互作用 (Configuration Interaction, CI) を取り込んだ VSCF-CI, virtual CI [19-21] や、摂動論を用いた cc-VSCF, VDPT [22, 23], Barone らの PT2 [24, 25] などが、より高精度の手法として発表されている。これらの手法は基準振動やその倍音、結合音の振動数を高精度に計算することができる。分子内振動の静的な性質の解析は、VSCF 法とそれを発展させた方法によって十分な精度で行えるといえる。これらの手法は、シュレーディンガー方程式を解いている事からも明らかのように、核を振動モードに関して量子的に取り扱っている。しかしながら、電子状態理論と同様、計算コストは基準振動の数に対して 3 乗以上のスケーリングとなる。そのため、原子数の多い大規模な分子系への適用は困難である。

そこで、本研究では、

- 1) 分子内振動の動的な性質 (ダイナミクス) を解析できる
- 2) 計算コストを抑え、大規模な分子系へ適用することができる

以上 2 点を特徴として持つ理論の開発を目指した。

現象のダイナミクスを解析するためには動力学計算を行うことが自然である。BO 近似を利用しない、つまり核と電子の運動を分離せずに扱う Non-BO な動力学理論 [26-30] がもっとも正確な物理的表現であると言えるが、自由度が大きくなった場合の莫大な計算コストは VSCF 法以上となる。そこで、本研究では BO 近似を基礎とする動力学法によって分子内振動の振動数を見積もり、同じく BO 近似を基とする VSCF 法などの静的な方法と比べることとした。以下、特に記載のない場合は BO 近似を基本とする。

動力学法で重要となる二つの課題は、

- 1) 核の運動を支配する理論
- 2) 断熱 (BO) PES の表現

である。前者に関しては、核の運動を時間依存のシュレーディンガー方程式で表し、それを解く事によって完全な量子力学的な解を得ることが出来るのであるが、自由度の増加に伴う急激な計算コストの増加のため、数自由度が限界である。そのため、量子力学的な取り扱いの代わりに、核の運動に古典力学を用いた動力学計算は、有用な代替案であると言える。前節で紹介した Direct *ab initio* MD は様々な現象の解明に利用されるようになっており [31, 32]、他の研究グループでは分子内振動解析にも用いられている [33, 34]。しかしながら、振動の零点エネルギー・振動励起状態・量子トンネル効果の正しい記述が必要な場合には、核の運動を、少なくともある程度まで、量子力学的に取り扱う必要がある [35–37]。そこで、現実的に計算可能なコストで、精度を保ちながら核の運動に伴う量子効果を動力学計算に取り込むために、半古典動力学理論を利用する。後者に関しては、本研究では電子状態理論計算による *ab initio* PES を用いた。分子系が大きいたくさんの自由度を持つ時は、最初からある解析関数の形でポテンシャルを仮定する事は困難であるため、*ab initio* PES は計算コストが多少高いように思われる時でも有用な場合がある。今回は計算コストを抑えるために、*ab initio* PES を精度良く解析関数の形にフィッティングする表現を利用した。

まず 2.2 節で、Prezhdo らによって開発された半古典動力学理論の一つである Quantized Hamilton Dynamics [38] について概要を説明する。次に、2.3 節でポテンシャルエネルギー曲面の簡易な近似法である Quartic Force Field について説明する。2.4 節ではこれらを組み合わせた方法「QHD2 + n MR-QFF」の提案と表式を記述し、2.5 節に結果と考察を述べる。

2.2 Quantized Hamilton Dynamics (QHD)

核の運動を表すハミルトニアンが運動エネルギー項とポテンシャルエネルギー項に分離できるとする時、1 粒子系の古典的なハミルトニアンは質量加重座標系で式 (2.3) となる。

$$H = \frac{p^2}{2} + V(q), \quad (2.3)$$

量子論の立場では、式 (2.3) は電子による核の配置に依存したポテンシャル場における古典的な核の運動、すなわち Born-Oppenheimer (BO) 近似を仮定していることになる。古典 Hamilton 力学では、この粒子の位置 q と運動量 p の時間発展の運動方程式は式 (2.4b) のように表される。

$$\frac{d}{dt}q = \frac{\partial H}{\partial p}, \quad (2.4a)$$

$$\frac{d}{dt}p = -\frac{\partial H}{\partial q}, \quad (2.4b)$$

式 (2.3) のように q と p は分離されているので、式 (2.4) は、

$$\frac{d}{dt}q = p, \quad (2.5a)$$

$$\frac{d}{dt}p = -\frac{\partial}{\partial q}V(q), \quad (2.5b)$$

となる。ポテンシャルエネルギー項 $V(q)$ が位置微分可能な解析的な関数で表せれば (Morse 関数などの経験的なポテンシャル、もしくは電子状態理論計算等による PES にフィッティングした関数)、式 (2.5) は即座に求まるので、容易に動力学計算を実行できる。また、ポテンシャルエネルギー項を解析的な関数で表せない場合であっても、電子状態理論等によるエネルギーの一次微分の逐次計算と式 (2.5) を組み合わせることで、on-the-fly の動力学計算 (Direct MD) を行うことができる。

さて一方、量子力学では式 (2.3) に対応するハミルトニアンは、

$$\hat{H} = \frac{\hat{P}^2}{2} + V(\hat{Q}), \quad (2.6)$$

となる。式 (2.6) 中の \hat{H} は量子力学的ハミルトニアン、 \hat{Q} と \hat{P} はそれぞれ位置と運動量の「演算子」である。系の時間発展を量子力学的に記述するには、二つの等価な表記法であるシュレーディンガー表示とハイゼンベルク表示がある。系の時間発展をシュレーディンガー表示では波動関数の時間変化、ハイゼンベルク表示では演算子の時間変化で記述する。ここでは、ハイゼンベルク表示を用いて議論を進める。

ある演算子 \hat{A} が陽には時間に依存しないとき、その時間発展はハイゼンベルク表示では式 (2.7) のように表される。

$$\frac{d}{dt}\hat{A} = -\frac{i}{\hbar} [\hat{A}, \hat{H}]. \quad (2.7)$$

式 (2.7) 中の $[,]$ は交換子である。そこで、我々は演算子 \hat{A} の期待値の時間発展を解析したい。演算子 \hat{A} の期待値 (モーメント) $\langle \Psi | \hat{A} | \Psi \rangle = \langle \hat{A} \rangle$ の時間発展は式 (2.7) より、

$$\frac{d}{dt} \langle \hat{A} \rangle = \langle \Psi | \frac{d\hat{A}}{dt} | \Psi \rangle = -\frac{i}{\hbar} \langle \Psi | [\hat{A}, \hat{H}] | \Psi \rangle = -\frac{i}{\hbar} \langle [\hat{A}, \hat{H}] \rangle, \quad (2.8)$$

と記述される。式 (2.8) によって、式 (2.4) に相当する量子力学における式を得ることができる。

特に、ハミルトニアンが式 (2.6) で表せるとき、位置演算子 \hat{Q} のモーメント $\langle \hat{Q} \rangle$ の時間発展の運動方程式は、

$$\frac{d}{dt}q = \frac{d}{dt} \langle \hat{Q} \rangle = -\frac{i}{\hbar} \left\langle \left[\hat{Q}, \frac{\hat{P}^2}{2} \right] \right\rangle = \langle \hat{P} \rangle = p, \quad (2.9)$$

となる。式 (2.9) では $\langle \Psi | \hat{Q} | \Psi \rangle = \langle \hat{Q} \rangle = q$, $\langle \Psi | \hat{P} | \Psi \rangle = \langle \hat{P} \rangle = p$ を用いた。式 (2.9) は式 (2.4a) と一致する。また、運動量演算子 \hat{P} のモーメント $\langle \hat{P} \rangle$ の時間発展は、

$$\frac{d}{dt} p = \frac{d}{dt} \langle \hat{P} \rangle = -\frac{i}{\hbar} \langle [\hat{P}, V(\hat{Q})] \rangle, \quad (2.10)$$

と記述される。

位置演算子 \hat{Q} に依存するポテンシャル $V(\hat{Q})$ を位置 $q = \langle \hat{Q} \rangle$ 周りでテイラー展開すると、

$$\begin{aligned} V(\hat{Q}) &= V(q) + V^{(1)}(q)(\hat{Q} - q) + \frac{1}{2}V^{(2)}(q)(\hat{Q} - q)^2 + \dots \\ &= \sum_{n=0} \frac{1}{n!} V^{(n)}(q)(\hat{Q} - q)^n, \end{aligned} \quad (2.11)$$

である。これを式 (2.10) に代入すると $\langle \hat{Q} \rangle$ のみならず、より高次のモーメント、

$$\langle \hat{Q}^2 \rangle, \langle \hat{Q}^3 \rangle, \dots, \langle \hat{Q}^n \rangle, \dots$$

を生じる。古典極限では $\langle \hat{Q}^n \rangle = \langle \hat{Q} \rangle^n$ であるため (一般には $\langle \hat{Q}^n \rangle \neq \langle \hat{Q} \rangle^n$)、高次のモーメントは存在せず、また $\langle \hat{Q} \rangle = q$ であるため式 (2.10) は式 (2.4b) と完全に一致する。

ここで、高次のモーメントに関してもそれぞれ式 (2.8) によって時間発展を求めると、更に運動量演算子に関する高次のモーメント、

$$\langle \hat{P}^2 \rangle, \langle \hat{P}^3 \rangle, \dots, \langle \hat{P}^n \rangle, \dots$$

や両演算子の交差項が生じる。これらモーメントを全て無限次項まで取り扱えば、厳密な量子力学的取り扱いをしたことと同等である。

ここではこの無限次までの連鎖を、高次のモーメントを低い次数のモーメントに分解していくことで、近似式を導出することを考える。例えば、3 次のモーメントは、

$$\langle \hat{A}\hat{B}\hat{C} \rangle \simeq \langle \hat{A} \rangle \langle \hat{B}\hat{C} \rangle + \langle \hat{B} \rangle \langle \hat{C}\hat{A} \rangle + \langle \hat{C} \rangle \langle \hat{A}\hat{B} \rangle - 2 \langle \hat{A} \rangle \langle \hat{B} \rangle \langle \hat{C} \rangle, \quad (2.12)$$

と近似できる。式 (2.12) は、

$$\begin{aligned} \langle \hat{A}\hat{B}\hat{C} \rangle &= \langle (\hat{A} - \langle \hat{A} \rangle + \langle \hat{A} \rangle) (\hat{B} - \langle \hat{B} \rangle + \langle \hat{B} \rangle) (\hat{C} - \langle \hat{C} \rangle + \langle \hat{C} \rangle) \rangle \\ &= \langle (\hat{A} - \langle \hat{A} \rangle) (\hat{B} - \langle \hat{B} \rangle) (\hat{C} - \langle \hat{C} \rangle) \rangle \\ &\quad + \langle \hat{A} \rangle \langle \hat{B}\hat{C} \rangle + \langle \hat{B} \rangle \langle \hat{C}\hat{A} \rangle + \langle \hat{C} \rangle \langle \hat{A}\hat{B} \rangle - 2 \langle \hat{A} \rangle \langle \hat{B} \rangle \langle \hat{C} \rangle, \end{aligned} \quad (2.13)$$

とし、右辺第2式について Wick の定理のように [39]、

$$\begin{aligned} \langle (\hat{A} - \langle \hat{A} \rangle) (\hat{B} - \langle \hat{B} \rangle) (\hat{C} - \langle \hat{C} \rangle) \rangle &\approx \langle (\hat{A} - \langle \hat{A} \rangle) (\hat{B} - \langle \hat{B} \rangle) \rangle \langle (\hat{C} - \langle \hat{C} \rangle) \rangle \\ &\quad + \langle (\hat{A} - \langle \hat{A} \rangle) (\hat{C} - \langle \hat{C} \rangle) \rangle \langle (\hat{B} - \langle \hat{B} \rangle) \rangle \\ &\quad + \langle (\hat{B} - \langle \hat{B} \rangle) (\hat{C} - \langle \hat{C} \rangle) \rangle \langle (\hat{A} - \langle \hat{A} \rangle) \rangle \\ &= 0, \end{aligned} \quad (2.14)$$

とすれば求まる。4次以上のモーメントの分解も同様に導出することができる。

さて、仮に2次のモーメントまで、すなわち $\langle \hat{P} \rangle, \langle \hat{Q} \rangle, \langle \hat{Q}^2 \rangle, \langle \hat{P}^2 \rangle, \langle \hat{P}\hat{Q} \rangle_s$ の5変数をあらわに取り扱うとする。演算子が非可換であることを考え、2つの演算子の積には対称化された積 $\langle \hat{P}^m \hat{Q}^n \rangle_s = \frac{1}{2} \langle \hat{P}^m \hat{Q}^n + \hat{Q}^n \hat{P}^m \rangle$ を用いる。ポテンシャルエネルギー項は、式(2.11)に従ってテイラー展開する。ポテンシャルの展開が高次項まで及ぶ時は、適度なところで打ち切ることになる。高次項を古典項として取り扱う方法についても Prezhdo らは紹介しているが、割愛する [38]。

ここでは例として、

$$V(\hat{Q}) = \frac{\hat{Q}^2}{2!} + \frac{\hat{Q}^3}{3!}, \quad (2.15)$$

という3次のポテンシャルについて考える。すると、式(2.10)は、

$$\frac{d}{dt} \langle \hat{P} \rangle = -\langle \hat{Q} \rangle - \frac{1}{2} \langle \hat{Q}^2 \rangle, \quad (2.16)$$

となる。この右辺に位置演算子の2次のモーメントがあるので、順にそれぞれのモーメントに関して運動方程式を求めると、

$$\frac{d}{dt} \langle \hat{Q}^2 \rangle = 2 \langle \hat{P}\hat{Q} \rangle_s, \quad (2.17)$$

$$\frac{d}{dt} \langle \hat{P}^2 \rangle = -2 \langle \hat{P}\hat{Q} \rangle_s - \langle \hat{P}\hat{Q}^2 \rangle_s, \quad (2.18)$$

$$\frac{d}{dt} \langle \hat{P}\hat{Q} \rangle_s = \langle \hat{P}^2 \rangle - \langle \hat{Q}^2 \rangle - \frac{1}{2} \langle \hat{Q}^3 \rangle, \quad (2.19)$$

となる。ここで、3次の項が右辺に含まれている式(2.18)と式(2.19)を、式(2.12)を用いて2次以下のモーメントで分解することで、2次のモーメントまでで連立微分方程式が閉じた形になる。時間発展の式は、高次のモーメントを低次のモーメントに分解しても、短い時間変化に関しては正確である。それは、高次のモーメントの変化が、低次のモーメントに瞬時的に与える影響は小さいからであると説明できる。ここで、高次のモーメントを無視するという近似も考えられる。しかし、2次以上のモーメントを全て無視して1次のモーメントのみを考えた場合、古典力学と一致しなくなってしまう。このように理論の一貫性が損なわれ、誤った時間発展を記述してしまうといえる。一方、モーメントの分解を用いる方法で

は、1次のモーメントまで分解すると古典力学と完全に一致する。さらにこの方法は、粒子の運動に伴う量子的な性質、例えば零点エネルギーの保存やトンネル効果などを記述できることが分かっている [38]。

Prezhdo らによって提案されたこの方法は、Quantized Hamilton Dynamics (QHD) と呼ばれる。これまでの導出からわかるように、QHD は古典ハミルトン力学を拡張し、量子力学的自由度を与える方法であると解釈できる。この方法の利点は、望みの次数までのモーメントを含めた表式が体系化されていることにある。あらわに取り扱うモーメントの次数を大きくしていく事で、ある次数でどこまでの量子効果を表現できるかについても Prezhdo らは述べている [40]。零点エネルギーや量子トンネリングといった化学的に重要な核の運動に伴う量子の効果を表すには、2次~4次程度までのモーメントをあらわに取り扱えばよいことが分かっている。本章の研究では、半古典動力学理論としてこの QHD、特に2次のモーメントまでをあらわに取り扱う QHD2 を利用する。

2.3 Quartic Force Field (QFF)

どのような動力学計算においても大事なもう一つの課題が、如何にして正確にポテンシャルエネルギー曲面 (PES) を表現するかである。例えば1自由度のみしかない2原子分子の伸縮振動では、高精度 *ab initio* 法で必要な核間距離全域でのエネルギーを計算することで、離散的な PES を求めることができる。それらの計算や実験結果によって、正確な PES に対する最適なフィッティング関数 (多くの場合 Morse 型) も知られている。また、分子内振動現象の際に主に取り扱う平衡構造近辺では、調和近似 (2次関数) でもそれなりの精度の計算をすることができる。しかし、多自由度かつ自由度間のカップリングがあり得るような大規模な系ではこれらには困難が生じる。

	2 原子系	大規模系 (N 原子系)
自由度の数	1 自由度	$3N-6$ 自由度
<i>Ab initio</i> 法で 離散 PES	可能	莫大な計算コスト
Morse 型などの フィッティング関数	実験、理論の いずれからも可能	<i>Ab initio</i> 法の PES、 解析可能な実験結果が 得られないため不可能
調和近似	可能、精度が十分でない事もある	精度が不十分、 自由度間のカップリングが無視される

表 2.1: 大規模系 (N 原子系) での PES の表現に伴う困難。

そこで、大規模系での分子内振動現象と QHD の理論体系の双方にとって理に適った PES の近似表現である Quartic Force Field (QFF) を用いた [41]。QFF もまた PES のフィッティング関数の一つである。その利点は、*ab initio* 計算を平衡核間距離周りのみ行えばよ

いため、精度を保ちながら大幅に計算コストを削減できる点にある。

QFF では調和近似を越えた非調和項を取り込むために、平衡状態でのテイラー展開の 4 次近似の多項式、

$$V_{QFF}(\mathbf{Q}) = V_0 + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^f h_i Q_i^2 + \frac{1}{6} \sum_{i,j,k}^f t_{ijk} Q_i Q_j Q_k + \frac{1}{24} \sum_{i,j,k,l}^f u_{ijkl} Q_i Q_j Q_k Q_l, \quad (2.20)$$

を用いる。\$V_0, h_i, t_{ijk}, u_{ijkl}\$ はそれぞれ基準座標の組 \$\{Q_i\}\$ についての平衡構造におけるポテンシャルエネルギーとその 2 次から 4 次の導関数である。なお、基準座標系の分子の平衡構造では、ポテンシャルエネルギーの 1 次微分 (gradient) は 0、2 次微分 (Hessian) は対角化されていることに注意する。式 (2.20) から明らかなように、QFF では自由度間のカップリングが非調和項である 3 次と 4 次の導関数の項で取り込まれる。多次元系では計算コストを更に削減するために、3 次と 4 次の導関数のうち \$n\$ モード間までのカップリングだけを取り込み \$n+1\$ モード間以上のカップリングを無視した \$n\$MR-QFF を用いる場合もある。多くの場合、2 モード間もしくは 3 モード間のカップリングで十分な精度が達成される [41]。なお、QFF では式 (2.20) より 4 モードのカップリングが最大であるので、4MR-QFF は完全な QFF と同等である。また、1 次元の系では 1MR-QFF、

$$V(\hat{Q}) = V(q_0) + \frac{1}{2} V^{(2)}(q_0) \hat{Q}^2 + \frac{1}{6} V^{(3)}(q_0) \hat{Q}^3 + \frac{1}{24} V^{(4)}(q_0) \hat{Q}^4, \quad (2.21)$$

が QFF と同じになる。\$q_0\$ は平衡核間距離、\$V^{(2)}(q_0), V^{(3)}(q_0), V^{(4)}(q_0)\$ はそれぞれ \$q_0\$ でのポテンシャルエネルギーの 2 次から 4 次の導関数を表す。

2.4 QHD2 + \$n\$MR-QFF

一般に \$N\$ 粒子の系のそれぞれの基準座標を動力学計算の自由度とすると、\$n\$MR-QFF を PES にした QHD2 のハミルトニアンは、

$$\hat{H} = \frac{\hat{\mathbf{P}}^2}{2} + V_{QFF}^{(n)}(\hat{\mathbf{Q}}), \quad (2.22)$$

となる。\$V_{QFF}^{(n)}\$ は \$n\$MR-QFF を表す。よって、それぞれのモーメントの時間発展は 1MR-QFF を QHD2 と組み合わせた場合については以下のように導出される。

$$\frac{d}{dt} \langle \hat{Q}_i \rangle = \langle \hat{P}_i \rangle, \quad (2.23)$$

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \langle \hat{P}_i \rangle = & -h_i \langle \hat{Q}_i \rangle - \frac{1}{2} t_{iii} \langle \hat{Q}_i^2 \rangle \\ & - \frac{1}{6} u_{iiii} \left(3 \langle \hat{Q}_i^2 \rangle \langle \hat{Q}_i \rangle - 2 \langle \hat{Q}_i \rangle^3 \right), \end{aligned} \quad (2.24)$$

$$\frac{d}{dt} \langle \hat{Q}_i^2 \rangle = 2 \langle \hat{P}_i \hat{Q}_i \rangle_s, \quad (2.25)$$

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \langle \hat{P}_i^2 \rangle &= -2h_i \langle \hat{P}_i \hat{Q}_i \rangle_s \\ &\quad - \frac{1}{2} t_{iii} \left(-4 \langle \hat{P}_i \rangle \langle \hat{Q}_i \rangle^2 + 4 \langle \hat{Q}_i \rangle \langle \hat{P}_i \hat{Q}_i \rangle_s + 2 \langle \hat{P}_i \rangle \langle \hat{Q}_i^2 \rangle \right) \\ &\quad - \frac{1}{6} u_{iiii} \left(6 \langle \hat{P}_i \hat{Q}_i \rangle_s \langle \hat{Q}_i^2 \rangle - 4 \langle \hat{P}_i \rangle \langle \hat{Q}_i \rangle^3 \right), \end{aligned} \quad (2.26)$$

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \langle \hat{P}_i \hat{Q}_i \rangle_s &= \langle \hat{P}_i^2 \rangle - h_i \langle \hat{Q}_i^2 \rangle - \frac{1}{2} t_{iii} \left(3 \langle \hat{Q}_i^2 \rangle \langle \hat{Q}_i \rangle - 2 \langle \hat{Q}_i \rangle^3 \right) \\ &\quad - \frac{1}{6} u_{iiii} \left(3 \langle \hat{Q}_i^2 \rangle^2 - 2 \langle \hat{Q}_i \rangle^4 \right), \end{aligned} \quad (2.27)$$

$$\begin{aligned} \langle \hat{H} \rangle &= \frac{\langle \hat{P}_i^2 \rangle}{2} + \frac{1}{2} h_i \langle \hat{Q}_i^2 \rangle + \frac{1}{6} t_{iii} \left(3 \langle \hat{Q}_i^2 \rangle \langle \hat{Q}_i \rangle - 2 \langle \hat{Q}_i \rangle^3 \right) \\ &\quad + \frac{1}{24} u_{iiii} \left(3 \langle \hat{Q}_i^2 \rangle^2 - 2 \langle \hat{Q}_i \rangle^4 \right), \end{aligned} \quad (2.28)$$

ここで、 $\langle \hat{P}_i \hat{Q}_i \rangle_s = \langle \hat{P}_i \hat{Q}_i + \hat{Q}_i \hat{P}_i \rangle / 2$ 、 $\langle \hat{H} \rangle$ はハミルトニアン²の期待値、すなわち全エネルギーである。QFF によって PES が座標に関して 4 次までの多項式で表されているため、全ての項を QHD2 の量子力学ハミルトニアンに含めたとしても、その後の導出が容易であるところに、QHD2 と QFF の組み合わせの妙がある。次節に記す結果では、3 分子以上の系には 3MR-QFF を適用している。導出は式 (2.23-2.28) と同様に可能である。

以上で説明した手法を以降、「QHD2 + n MR-QFF」と呼ぶ。

2.5 結果と考察

本節の結果に現れる QHD2 と古典動力学計算では、4 次の Runge-Kutta 法で数値計算を行った。量子動力学計算は、2 次の差分法を長方形グリッドで行った（グリッド間隔 $\Delta Q = 0.01$ bohr）。また、 n MR-QFF の作成のための *ab initio* 法による電子状態理論計算には、MP2/Aug-cc-pVTZ [42, 43] レベルの計算を GAMESS [44] 及び Gaussian03 [45] プログラムパッケージを利用して行った。

2.5.1 QHD2 + n MR-QFF の全エネルギー保存

まず、QHD2 + n MR-QFF のシミュレーションの安定性を確認した。通常の古典動力学計算の場合と同様に、時間発展を数値積分で求める際の時間間隔に様々な値を用いて、全エネルギーが保存するかどうかを確認した。シミュレーションの初期状態は Gauss 波束の

直積、

$$\Psi(\mathbf{q}) = \prod_{j=1}^f \left(\frac{m\omega_j}{\pi\hbar} \right)^{1/4} \exp \left[-\frac{m\omega_j (q_j - q_{0j})}{2\hbar} + i \frac{p_{0j} q_j}{\hbar} \right], \quad \text{for } t = 0, \quad (2.29)$$

によって決められる。 $\langle \Psi | \hat{A} | \Psi \rangle = \langle \hat{A} \rangle$ であるので、

$$\left. \begin{aligned} \langle \hat{Q}_j \rangle_{t=0} &= q_{0j} \\ \langle \hat{P}_j \rangle_{t=0} &= p_{0j} \\ \langle \hat{Q}_j^2 \rangle_{t=0} &= q_{0j}^2 + \frac{\hbar}{2m\omega_j} \\ \langle \hat{P}_j^2 \rangle_{t=0} &= p_{0j}^2 + \frac{2m\omega_j}{\hbar} \\ \langle \hat{P}_i \hat{Q}_i \rangle_{s,t=0} &= p_{0j} q_{0j} \end{aligned} \right\}, \quad (2.30)$$

が、式 (2.29) の Gauss 波束の基底状態に対応した QHD2 の 5 つのモーメントの初期値である。式 (2.30) から、初期状態は古典的な初期位置 q_{0j} と初期速度 p_{0j} 、パラメータ ω_j のみによって定まる事がわかる。パラメータ ω_j (j はそれぞれの振動モード) には、 n MR-QFF に含まれる力の定数 h_j を利用した。よって、図 1 の計算の初期全エネルギーは、全てのモードの調和振動エネルギーの和となっている。

図 1 は各時間での全エネルギーと初期全エネルギーの差分 ΔE を示す。分子内振動の動力学計算をする際、時間間隔は通常 0.01-0.1 fs 程度に設定する。2 原子分子 (H_2 , 図 1(a)) でも 3 原子分子 (H_2O , 図 1(b)) でも、1.0fs かそれより細かい時間間隔で数値計算すれば、少なくとも 1ps のシミュレーションの間、全エネルギーが保存することがわかる。すなわち QHD2 + n MR-QFF が安定なシミュレーションであることが分かった。

2.5.2 QHD2、古典、量子ダイナミクスの結果の比較

ここでは、QHD2・古典力学・量子力学の比較を、位相空間を用いて示す。古典力学計算を行う際の各モードの初期値は、古典的な調和振動エネルギーに対応する形で、

$$\left. \begin{aligned} q_{t=0} &= \sqrt{(2n+1)\hbar/\omega} \sin \phi \\ p_{t=0} &= \sqrt{(2n+1)\hbar/\omega} \cos \phi \end{aligned} \right\}, \quad (2.31)$$

と表せる [46]。本研究では、振動基底状態を取り扱ったので $n = 0$ 、変数 $\phi (0 \leq \phi < 2\pi)$ によってランダムに初期エネルギーが位置と速度に振り分けられる。図 2 では、 $\phi = 0$ を初期条件とし、*ab initio* 計算によって求められた値に近い ZPE を持った古典力学計算の軌跡を示した。量子力学計算の初期値には QHD2 と同様、式 (2.29) の Gauss 波束を用いた。

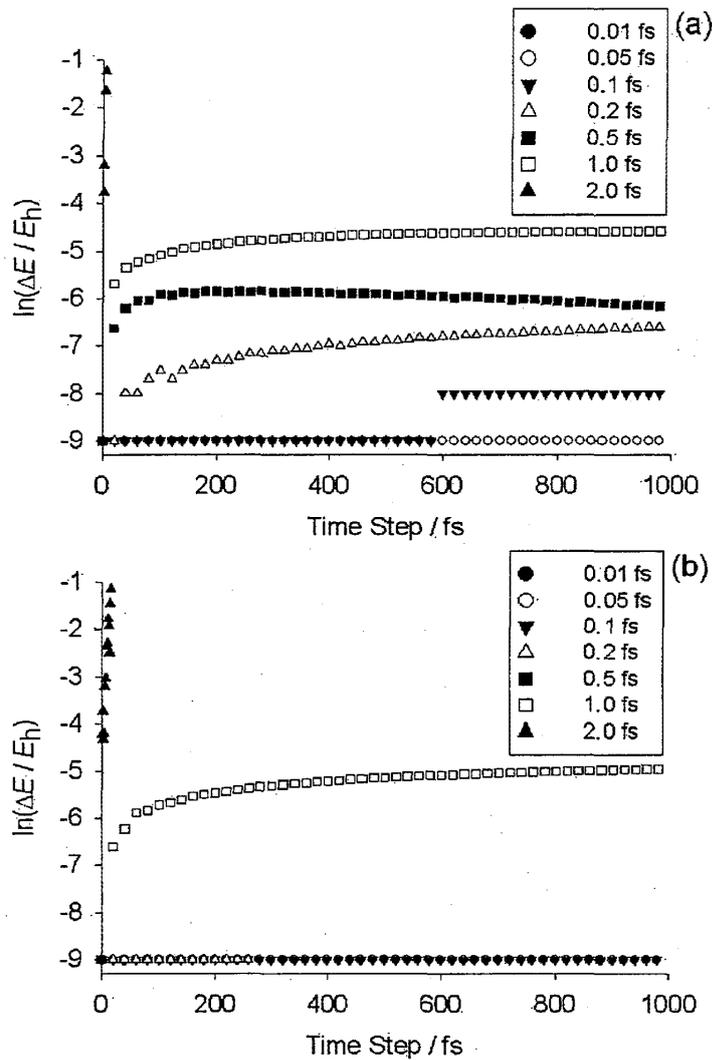


図 1: QHD2 + n MR-QFF の全エネルギー保存。(a) H_2 (b) H_2O 。計算の精度が小数点以下 8 桁であるため、図中の「-9」はこの数値計算の精度において $\Delta E = 0$ である。

図 2 は 3 つそれぞれの手法で H_2 の動力学計算を行い、位相空間にプロットしたものを示した。まず、QHD2 の軌跡が古典動力学の軌跡と比べて小さい楕円軌道を描いていることが図 2(a) より分かる。QHD2 を用いた場合には ZPE が保たれるのに対して、古典動力学では初期エネルギーが完全に運動エネルギーまたは位置エネルギーに転化してしまうため、大きな軌跡を描く事になる。図 2(a) で QHD2 と量子動力学は区別が出来ない。それぞれの縮尺を拡大した図 2(b), (c) でも、二つの手法が同様の計算結果を与える事が確認できる。古典動力学計算であっても多くのトラジェクトリーの平均として（この場合、 ϕ をランダムに変えて多くのサンプルを取る）得られた値が、物理現象を正しく表現する場合は多い。しかし、PES に QFF を用いた方法では、古典動力学の軌跡が QHD2・量子動力学よりも大きいため、QFF では精度良く表現できない領域を軌跡が通過する可能性があるという大きな問

題が生じる。電子励起状態のように PES が基底状態よりもなだらかな場合には、QFF で正しく記述できる領域は平衡核間距離により近い領域のみとなる。また振動励起状態のように初期エネルギーが大きい場合も考えられる。このような時、QHD2 + n MR-QFF の長所である計算コストの少なさ、ZPE が保存される事によって量子動力学と同様の軌跡となる点により重要となる。

2.5.3 QHD2 + n MR-QFF による多原子分子の基準振動の解析

QHD2 + n MR-QFF の計算コスト

最後に、QHD2 + n MR-QFF の軌跡を用いたスペクトル解析について述べる。動力学計算の軌跡から得られる時間に依存して変化する変数は、フーリエ変換することでスペクトル密度と関連付けられる。特に、速度自己相関関数のフーリエ変換は振動状態のスペクトル密度を与えることが知られている [47]。また、それぞれの振動モードに関する自己相関関数のフーリエ変換は、全スペクトルの中で、その振動モードが関係するピークを示す。本研究では後者の方法を採用した。QHD2 + n MR-QFF では、各基準振動モードに関する変位が動力学計算の自由度になっているため、解析が容易である。

結果は表 2.2 に示した。一部の基準振動モードは、対称性と QHD2 であらわに取り扱うモーメントを 2 次で打ち切っていることが原因で初期位置から変化しない。表中の振動数が N/A (Not available) となっているのは、そのためである。より高次のモーメントをあらわに取り扱う、もしくは初期位置をずらした高エネルギー状態を扱えば、それらのモードも時間変化する。また、大規模な分子系ではそもそも対称性が定義できないため、このような問題は発生しない。

表から、調和近似 (harmonic) と QFF (Classical) では振動数に大きな差が出る事が分かる。よって、このような解析を行う際は、PES の非調和項を取り込まねばならない。また、同じ QFF を用いた時、QHD2 の結果は Classical よりも精度の高い計算になっていることが分かる。QHD2 の結果は高精度な静的な手法である VSCF-CI や PT2 に近い結果を与えていることも分かる。

QHD2 + n MR-QFF は高精度でありながら、かかる計算コストは低く抑えられている。これは大規模な系になった場合でも同様である。動力学計算部分は振動モードの数 M に関して線形にスケールする。また、相関関数のフーリエ変換は計算した軌跡 (トラジェクトリー) の数 X に関して $O(X \log X)$ である。それに対して、VSCF-CI で用いられる CI 法は $M!$ 、PT2 で用いられる 2 次の摂動法はモード間カップリングの数を N として $M^{(2N+1)}$ でスケールするため、大規模な分子系に適用する事は困難である。

本研究では分子の基準振動を求めることに留めたが、以下のような発展も考えられる。例

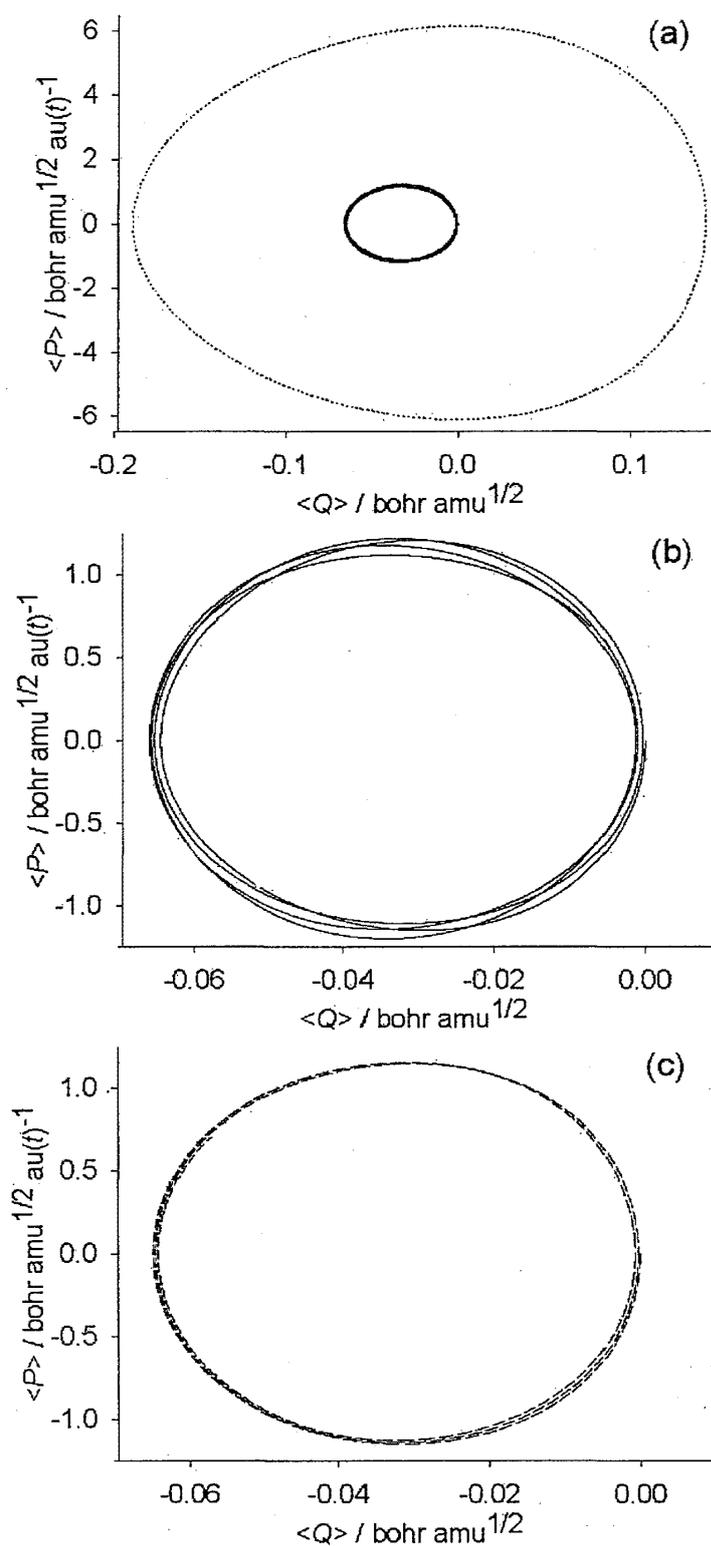


図 2: H₂ の伸縮振動のシミュレーション結果を位相空間にプロット。PES には QFF を使用。(a) Solid, dot, dash の楕円はそれぞれ QHD2, 古典動力学, 量子動力学の軌跡。古典動力学に関しては、 $\phi = 0$ の軌跡を表示。(b) QHD2 (c) 量子動力学を拡大した図。au(t) は時間の原子単位。

例えば、基音のみでなく倍音や結合音に関しても同様に解析できるので^{*1}、スペクトルのピークがどのような分子の振動に帰属するのかを解析できる。また、時間依存の運動方程式を数値的に解いているため、実時間のトラジェクトリーを得ることができる点は、これは時間非依存の静的な手法に対する本手法の利点である。このトラジェクトリーと *ab initio* 電子状態計算による双極子モーメントの値を組み合わせる事で IR スペクトルを計算するといった更なる解析も可能である。

3 新しい半古典動力学理論の開発

3.1 はじめに

前章の Quantized Hamilton Dynamics (QHD) [38, 40, 48–54] には、

- (1) 他の半古典動力学理論、例えば WKB 近似等とは異なり、波動関数や密度行列をあらわに取り扱わず、期待値の時間発展のみを取り扱えばよい
- (2) 量子動力学理論に比べて、少ない（古典動力学に近い）計算コストで実行可能
- (3) それぞれの自由度について、望む近似精度で量子効果を取り扱える
- (4) 一般的な理論形式なので、位置と速度の演算子のみならず、その他の演算子に対しても適用可能

といった数々の利点があった。一方で、

- (a) 量子ハミルトニアンに含まれるポテンシャル項を、テイラー展開のある次数で打ち切ることに伴うエネルギーの誤差
- (b) 特異点のあるポテンシャル（クーロンポテンシャル等）には適用不可
- (c) 2次以上の高次のモーメントをあらわに取り扱う場合、高次モーメントを低次モーメントの多項式に分解する際の導出が煩雑

といった欠点があった。これらの欠点は、利点とも密接に結びついた QHD の理論形式の特徴である。以上の点を考慮し、ポテンシャル項の打ち切りや、モーメントをより低次のモーメントで分解する必要のない理論を開発する事を目指した。その内容を本章に記す。

本章の内容と関連する研究として quantum correlation factor (QCF) 法 [55–58] がある。この手法では、ある演算子の exp 関数を評価する必要がある。この時、キュムラント展開を用いる方法があり、古典統計 [59] や量子統計 [60] の問題に適用されている。これらの例では、キュムラント展開を 1次元調和振動子のポテンシャルに対する近似に用いている。また、最近では高次の密度行列の展開 [61–64] や多配置・多参照理論 (CASSCF 等) [65] 等の

^{*1} 但し、正確な振動数を得るためには、QHD2 より高次のモーメントをあらわに取り扱う必要が出てくると考えられる。現在、高次 QHD（あるいは次章に記述した新しい半古典動力学理論である QCD）による分子振動の結合音のシミュレーションについての研究を進めている。

H ₂					
	Harmonic	Classical	QHD	VSCF-CI ^b	Exp
ν_1	4515(162)	4385(31)	4342(11)	4353	4401
H ₂ O					
	Harmonic	Classical	QHD	PT2 ^c	Exp
ν_1	3825(169)	3713(57)	3690(34)	3656	3657
ν_2	1628(50)	1573(5)	1560(18)	1578	1595
ν_3	3951(181)	3812(42)	N/A ^d	3770	3756
HCHO					
	Harmonic	Classical	QHD	PT2 ^c	Exp
ν_1	3040(174)	2901(35)	2843(23)	2866	2843
ν_2	2997(148)	2868(21)	2838(11)	2849	2782
ν_3	1766(32)	1764(30)	1723(11)	1734	1746
ν_4	1548(33)	1504(11)	1509(6)	1515	1500
ν_5	1268(17)	1247(4)	1250(1)	1251	1250
ν_6	1202(13)	1166(23)	N/A ^d	1189	1167
HCOOH ^e					
	Harmonic		QHD	PT2 ^c	Exp
ν_1	3739(185)		3527(27)	3554	3570
ν_2	3126(137)		2980(9)	2989	2943
ν_3	1794(33)		1761(0)	1761	1770
ν_4	1409(24)		1377(8)	1385	1387
ν_5	1302(71)		1270(39)	1231	1229
ν_6	1130(33)		1120(23)	1097	1105
ν_7	626(6)		631(11)	620	625
ν_8	1058(22)		N/A ^d	1036	1033
ν_9	676(34)		N/A ^d	642	638

^a 振動数の精度は $\Delta\omega = 2.54\text{cm}^{-1}$ 。調和振動以外の全ての計算のための PES は、H₂ には 1MR-QFF、H₂O、HCHO、HCOOH には 3MR-QFF を用いた。括弧内は、VSCF-CI もしくは PT2 との差^{b,c}。

^b Gamess 中の VSCF-CI 計算による [44]。

^c Gaussian 中の PT2 計算による [45]。

^d 分子の対称性のため、振動数が計算できなかったモード。

^e 古典動力学では HCOOH の安定なシミュレーションはできなかった。

表 2.2: 古典力学と QHD2 の軌跡をフーリエ変換して得た基準振動数 (cm^{-1})。調和振動数を参考のために示した^a。

量子化学（電子状態理論）の諸問題に対してキュムラント展開を適用した研究が報告されている。

キュムラント展開の利点として、

- (1) ポテンシャルによっては高次項の打ち切りの必要がなくなる
- (2) モーメント表現に比べて項数が減る

が期待できる。これは上に述べた QHD の欠点を補うのに最適であると考えられた。そこで本研究では、QHD を参考に、キュムラント展開を利用した新たな理論形式を作り出した。まず 3.2 節で新しい理論形式 Quantal Cumulant Dynamics(QCD) について説明する。3.3 節では 3.2 節で現れる新しい形式のポテンシャルエネルギーの導出方法を説明し、3.4 節で数値計算例を示す。3.5 節は新しい形式のポテンシャルエネルギーを、量子的な揺らぎの効果を考慮したポテンシャルエネルギー曲面であると解釈する直感的な概念を説明する。

3.2 Quantal Cumulant Dynamics (QCD)

3.2.1 キュムラント展開

まず、本章の理論開発で重要な位置を占める「キュムラント展開」を本節で説明する。

ξ をパラメーター、 x を変数として次の関係、

$$C(\xi) = \langle e^{\xi x} \rangle, \quad (3.1)$$

で $C(\xi)$ を定義したとする。ここで、 $\langle x \rangle$ はこれまでと同じように、 x の期待値である。この時 $-\infty < x < +\infty$ の範囲にある変数 x を考え、この変数が $x \sim x + dx$ の領域内にある確率を $f(x) dx$ とする。すると確率の規格化条件から、

$$\int_{-\infty}^{\infty} f(x) dx = 1, \quad (3.2)$$

を満たす。この時、 $e^{\xi x}$ は、

$$\langle e^{\xi x} \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} e^{\xi x} f(x) dx, \quad (3.3)$$

と式 (3.2) を用いて定義できる。ただし、

$$C(0) = \langle 1 \rangle = 1, \quad (3.4)$$

であるとする。

式 (3.1) の右辺をパラメーター ξ に関して展開すれば、

$$C(\xi) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\xi^n}{n!} \langle x^n \rangle = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\xi^n}{n!} \mu_n, \quad (3.5)$$

となる。ここで、

$$\langle x^n \rangle = \mu_n, \quad (3.6)$$

であり、 μ_n は n 次のモーメントと呼ばれる。特に式 (3.4) によって、 $\mu_0 = 1$ が成立する。 μ_n は常に有限であるとは限らないが、本論文では μ_n が有限となる場合のみを考慮する。式 (3.5) の両辺の対数を取ることで、

$$\ln C(\xi) = \ln \left(\frac{\xi^0}{0!} \mu_0 \right) + \sum_{n=1}^{\infty} \ln \left(\frac{\xi^n}{n!} \mu_n \right) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\xi^n}{n!} \lambda_n, \quad (3.7)$$

と書けるとする。この時の λ_n を n 次のキュムラントと呼び、式 (3.7) の右辺の展開をキュムラント展開と呼ぶ。また式 (3.6) に対応して、

$$\lambda_n = \langle x^n \rangle_c, \quad (3.8)$$

とあらわし、 $\langle \rangle_c$ のことをキュムラント平均と呼ぶ。具体的な λ_n の形は式 (3.5) を式 (3.7) に代入すれば求まる。実際の導出は次節 3.2.2 で行う。一般に n 次のキュムラントは、それと同次あるいはそれより低次のモーメントで表すことができる。ここから、QHD でモーメントの分解に用いた近似式に代わる手法として利用できるのではないかと考えた。

3.2.2 キュムラントによるハミルトニアン表現

1次元系のハミルトニアンは式 (2.6) で記したように、

$$\hat{H} = \frac{\hat{P}^2}{2} + V(\hat{Q}), \quad (3.9)$$

と表される。右辺の第1項と第2項は、それぞれ質量加重座標系での運動エネルギーとポテンシャルエネルギーの演算子である。運動エネルギー演算子は運動量演算子の関数であり、ポテンシャルエネルギー演算子は位置演算子の関数である。ここで、位置推進演算子 (Shift Operator)

$$f(q+a) = e^{a \frac{\partial}{\partial q}} f(q) \equiv D_q(a) f(q), \quad (3.10)$$

を定義する。この D_q によってポテンシャルエネルギー演算子は、

$$V(\hat{Q}) = D_q(\hat{Q} - \langle \hat{Q} \rangle) V(\hat{Q}) \Big|_{q=\langle \hat{Q} \rangle}, \quad (3.11)$$

と書き換える事ができる。なお、 $\langle \hat{Q} \rangle$ は前章と同様、演算子の期待値、

$$\langle \hat{Q} \rangle = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle \equiv q, \quad (3.12)$$

である。

次に、観測量の期待値からの揺らぎに相当する演算子 $\delta\hat{A} = (\hat{A} - \langle\hat{A}\rangle)$ を定義すると、式 (3.9) の右辺のポテンシャルエネルギー演算子は、式 (3.8) のキュムラントと \exp の展開の定義を用いて、

$$\begin{aligned} \langle V(\hat{Q}) \rangle &= \left\langle \exp \left[\delta\hat{Q} \frac{\partial}{\partial q} \right] \right\rangle V(q) \Big|_{q=\langle\hat{Q}\rangle} \\ &= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} \langle \delta\hat{Q}^n \rangle \frac{\partial^n}{\partial q^n} V(q) \Big|_{q=\langle\hat{Q}\rangle}, \end{aligned} \quad (3.13)$$

と表せる。ここで注目すべきは、位置演算子 \hat{Q} の関数であったポテンシャルエネルギー演算子 $\langle V(\hat{Q}) \rangle$ を、 \hat{Q} に直接依存することのない古典的なポテンシャルエネルギー項 $V(q)$ とその導関数で表すことが出来る点である。つまり、期待値の部分をポテンシャルの形状に依存せずに取り扱うことができるようになった。

一般に、正確なポテンシャルエネルギーを求めるためには、式 (3.13) の \exp の展開における n 次のモーメント、

$$\mu_n = \langle \delta\hat{Q}^n \rangle = \langle (\hat{Q} - \langle\hat{Q}\rangle)^n \rangle, \quad (3.14)$$

に関する項を無限次まで足し合わせる必要がある。式 (3.14) のモーメントの表記を用いると、指数関数の期待値の部分は式 (3.5) より、

$$C \left(\frac{\partial}{\partial q} \right) \equiv \left\langle \exp \left[\delta\hat{Q} \frac{\partial}{\partial q} \right] \right\rangle = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\mu_n}{n!} \frac{\partial^n}{\partial q^n}, \quad (3.15)$$

と表すことが出来る。式 (3.15) の両辺の対数を取ると、3.2.1 節で示した n 次のキュムラント λ_n を用いて、

$$\ln C \left(\frac{\partial}{\partial q} \right) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\lambda_n}{n!} \frac{\partial^n}{\partial q^n}, \quad (3.16)$$

となる。一方、式 (3.15) をモーメント表記のまま両辺の対数を取って展開すると、

$$\begin{aligned} \ln C \left(\frac{\partial}{\partial q} \right) &= \ln \left[1 + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\mu_n}{n!} \frac{\partial^n}{\partial q^n} \right] \\ &= \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\mu_n}{n!} \frac{\partial^n}{\partial q^n} - \frac{1}{2} \left(\sum_{n=1}^{\infty} \frac{\mu_n}{n!} \frac{\partial^n}{\partial q^n} \right)^2 + \frac{1}{3} \left(\sum_{n=1}^{\infty} \frac{\mu_n}{n!} \frac{\partial^n}{\partial q^n} \right)^3 + \dots, \end{aligned} \quad (3.17)$$

である。式 (3.16) と式 (3.17) それぞれの右辺を比較すると、キュムラントとモーメントの関係性が導かれる。例として3次のキュムラントまでは、

$$\ln C \left(\frac{\partial}{\partial q} \right) = \mu_1 \frac{\partial}{\partial q} + \frac{1}{2} (\mu_2 - \mu_1^2) \frac{\partial^2}{\partial q^2} + \frac{1}{6} (\mu_3 - 3\mu_2\mu_1 + 2\mu_1^3) \frac{\partial^3}{\partial q^3} + \dots,$$

$$= \lambda_1 \frac{\partial}{\partial q} + \frac{1}{2} \lambda_2 \frac{\partial^2}{\partial q^2} + \frac{1}{6} \lambda_3 \frac{\partial^3}{\partial q^3} \dots\dots\dots,$$

であるので、

$$\lambda_1 = \mu_1 = \langle \delta \hat{Q} \rangle = \langle \hat{Q} - \langle \hat{Q} \rangle \rangle = 0, \quad (3.18)$$

$$\lambda_2 = \mu_2 - \mu_1^2 = \langle \delta \hat{Q}^2 \rangle, \quad (3.19)$$

$$\lambda_3 = \mu_3 - 3\mu_2\mu_1 + 2\mu_1^3 = \langle \delta \hat{Q}^3 \rangle, \quad (3.20)$$

となる。前節で述べた通り、揺らぎに相当する演算子の期待値を表す際、モーメントよりもキュムラントによる表記の方が少ない項数で表せるということが確認できる。

式 (3.13) の第 1 式のポテンシャルエネルギー演算子をキュムラントで表すと、

$$\langle V(\hat{Q}) \rangle = \exp \left[\sum_{n=1} \frac{\lambda_n}{n!} \frac{\partial^n}{\partial q^n} \right] V(q) \Big|_{q=\langle \hat{Q} \rangle}, \quad (3.21)$$

となる。このポテンシャルエネルギー項の表現を、「Quantal Potential」と呼ぶことにする。本研究では、式 (3.21) のキュムラントを 2 次までで打ち切った*2。

$$\langle V(\hat{Q}) \rangle \approx \langle V(\hat{Q}) \rangle_2 \equiv \exp \left[\frac{\lambda_2}{2} \frac{\partial^2}{\partial q^2} \right] V(q) \Big|_{q=\langle \hat{Q} \rangle}. \quad (3.22)$$

一般的には近似であるが、前章と同じく波動関数に Gauss 波束を仮定した場合は、Gauss 波束のキュムラント展開は 3 次以上の項が全て 0 になることが知られており、本手法が Gauss 波束の理論と等価であることが示せる*3。

更に、位置演算子について導出してきたキュムラントによる表現を一般化し、位置演算子と運動量演算子に関する揺らぎのモーメントの積、

$$\mu_{m,n} = \left\langle \left(\delta \hat{Q}^m \delta \hat{P}^n \right)_s \right\rangle, \quad (3.23)$$

をキュムラントで表す方法について次に述べる。なお、 $(\)_s$ は対称化された積 $\left(\delta \hat{Q}^m \delta \hat{P}^n \right)_s = \frac{1}{2} \left(\delta \hat{Q}^m \delta \hat{P}^n + \delta \hat{P}^n \delta \hat{Q}^m \right)$ である。二つの演算子が可換な場合は、 $\left(\delta \hat{Q}^m \delta \hat{P}^n \right)_s = \left(\delta \hat{Q}^m \delta \hat{P}^n \right)$ である。今、位置演算子と運動量演算子のそれぞれに対応する揺らぎの演算子の 2 次のキュムラントは、

$$\lambda_{2,0} = \mu_{2,0} - \mu_{1,0}^2 = \langle \delta \hat{Q}^2 \rangle, \quad (3.24)$$

$$\lambda_{0,2} = \mu_{0,2} - \mu_{0,2}^2 = \langle \delta \hat{P}^2 \rangle, \quad (3.25)$$

*2 高次のキュムラントを全て無視する近似を用いたことになる。

*3 等価な理論には、例えば以下のものが挙げられる [66-70]。3 次以上の高次のキュムラントをあらわに扱った場合のこれらの理論との対応関係についての研究を進めている。

となる。また、両者の対称化された積は、

$$\lambda_{1,1} = \mu_{1,1} - \mu_{1,0}\mu_{0,1} = \left\langle \left(\delta\hat{Q}\delta\hat{P} \right)_s \right\rangle, \quad (3.26)$$

である。以降、式 (3.22) 以前の λ_2 を $\lambda_{2,0}$ で置き換える。以上により 2 次のキュムラントまでをあらわに取り扱った場合の全エネルギーの表式は、

$$E_2 = \left\langle \hat{H} \right\rangle_2 = \frac{p^2}{2} + \frac{\lambda_{0,2}}{2} + \exp\left(\frac{\lambda_{2,0}}{2} \frac{\partial^2}{\partial q^2}\right) V(q), \quad (3.27)$$

であり、右辺の第 3 項、

$$\tilde{V}(q, \lambda_{2,0}) = \left\langle V(\hat{Q}) \right\rangle_2 = \exp\left(\frac{\lambda_{2,0}}{2} \frac{\partial^2}{\partial q^2}\right) V(q), \quad (3.28)$$

を 2 次の (2nd-order) Quantal Potential とする。なお、 $\lambda_{2,0} = \lambda_{0,2} = 0$ の時、すなわち揺らぎが全くない状態を仮定すれば、式 (3.27) は古典力学と一致する。

3.2.3 キュムラントの時間発展

次に、演算子とその揺らぎの演算子の高次モーメントに関する時間発展の運動方程式をキュムラントを用いて表した式を記す。ある演算子 \hat{A} のハイゼンベルクの運動方程式は既に 2 章で述べたように、

$$\frac{d}{dt}\hat{A} = -\frac{i}{\hbar} [\hat{A}, \hat{H}], \quad (3.29)$$

である。式 (3.29) 中の $[,]$ は交換子である。演算子の期待値 $\langle \hat{A} \rangle$ の時間発展は、

$$\frac{d}{dt} \langle \hat{A} \rangle = -\frac{i}{\hbar} \langle [\hat{A}, \hat{H}] \rangle, \quad (3.30)$$

である。ここでも、2 次までのキュムラント $\langle \hat{Q} \rangle, \langle \hat{P} \rangle, \lambda_{2,0}, \lambda_{0,2}, \lambda_{1,1}$ をあらわに取り扱う変数とする。これら 5 つの変数に関して式 (3.30) を導出すると、

$$\frac{d}{dt} \langle \hat{Q} \rangle = \frac{d}{dt} q = p, \quad (3.31)$$

$$\frac{d}{dt} \langle \hat{P} \rangle = \frac{d}{dt} p = -\tilde{V}^{(1)}(q, \lambda_{2,0}), \quad (3.32)$$

$$\frac{d}{dt} \lambda_{2,0} = -\frac{i}{\hbar} \langle [\delta\hat{Q}^2, \hat{H}] \rangle = 2\lambda_{1,1}, \quad (3.33)$$

$$\frac{d}{dt} \lambda_{0,2} = -\frac{i}{\hbar} \langle [\delta\hat{P}^2, \hat{H}] \rangle = \left\langle \left(V^{(1)}(\hat{Q}) \delta\hat{P} \right)_s \right\rangle = -2\lambda_{1,1} \tilde{V}^{(2)}(q, \lambda_{2,0}), \quad (3.34)$$

$$\frac{d}{dt} \lambda_{1,1} = -\frac{i}{\hbar} \langle [(\delta\hat{Q}\delta\hat{P})_s, \hat{H}] \rangle = \lambda_{0,2} - \left\langle \delta\hat{Q} V^{(1)}(\hat{Q}) \right\rangle = \lambda_{0,2} - \lambda_{2,0} \tilde{V}^{(2)}(q, \lambda_{2,0}), \quad (3.35)$$

になる。 $\tilde{V}^{(n)}(q, \lambda_{2,0})$ は 2 次の Quantal Potential である $\tilde{V}(q, \lambda_{2,0})$ の q に関する n 階微分である。

このように、Quantal Cumulant Dynamics (QCD) では、高次のモーメントではなく高次のキュムラントをあらわに扱う変数とし、それぞれの変数に関する運動方程式を導出する。特に、2 次のキュムラントまでで打ち切った式 (3.27) の全エネルギーの表式と式 (3.31-3.35) の運動方程式で時間発展によって表す方法を、2nd-order QCD (QCD2) とする。なお、QCD は QHD と同様、古典極限 $\lambda_{2,0} = \lambda_{0,2} = 0$ を取った場合に式 (3.27, 3.31-3.35) が古典力学と一致するため、理論体系としての一貫性を持っていると言える。

3.2.4 QCD の利点：全エネルギーの保存と高次キュムラントの導出

QCD の利点の一つ目に、全エネルギーの厳密な保存があげられる。これは、古典力学では満たされるが、前章の QHD のようなこれまでに提案された多くの半古典動力学理論では達成されないため、QCD の大きな利点であるといえる。例として、QCD2 の全エネルギーの表式 (3.27) を時間に関して微分すると、

$$\frac{d}{dt} E_2 = \frac{1}{2} \frac{d}{dt} p^2 + \frac{1}{2} \frac{d}{dt} \lambda_{0,2} + \frac{d}{dt} \tilde{V}(q, \lambda_{2,0}), \quad (3.36)$$

である。右辺の第 1 項は、

$$\frac{1}{2} \frac{d}{dt} p^2 = \frac{1}{2} \frac{dp^2}{dp} \frac{dp}{dt} = -p \tilde{V}^{(1)}(q, \lambda_{2,0}), \quad (3.37)$$

であり、第 2 項は式 (3.34) で既に求めている。最後に第 3 項は、

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \tilde{V}(q, \lambda_{2,0}) &= \frac{d\tilde{V}(q, \lambda_{2,0})}{d\lambda_{2,0}} \frac{d\lambda_{2,0}}{dt} + \frac{d\tilde{V}(q, \lambda_{2,0})}{dq} \frac{dq}{dt} \\ &= \frac{1}{2} \tilde{V}^{(2)}(q, \lambda_{2,0}) \frac{d\lambda_{2,0}}{dt} + \tilde{V}^{(1)}(q, \lambda_{2,0}) \frac{dq}{dt}, \end{aligned} \quad (3.38)$$

となる。式 (3.28) を $\lambda_{2,0}$ で微分すれば、右辺第 1 項は第 1 式から第 2 式になる。式 (3.33) と式 (3.35) より、式 (3.37) と式 (3.38) 右辺第 2 項、式 (3.34) と式 (3.38) 右辺第 1 項が打ち消しあう。以上の結果、QCD2 がいかなる時間においても理論的に全エネルギーを保存することが分かる。

QCD の 2 つ目の利点に、高次のキュムラントを取り扱うことでより厳密に量子効果を取り扱いたい際の、式の導出の簡便さがあげられる。例えば、QCD2 を越えて 3 次のキュムラントまであらわに扱う時、全エネルギーの表式は、

$$E_3 = \langle \hat{H} \rangle_3 = \frac{p^2}{2} + \frac{\lambda_{0,2}}{2} + \exp\left(\frac{\lambda_{2,0}}{2} \frac{\partial^2}{\partial q^2} + \frac{\lambda_{3,0}}{6} \frac{\partial^3}{\partial q^3}\right) V(q), \quad (3.39)$$

であり、式 (3.27) との違いは Quantal Potential 部分に項が追加されていることだけである。

3.2.5 QCD2 を用いたシミュレーションの初期条件

次節の結果を求める際の QCD2 を用いたシミュレーションの初期条件についてここで記す。ハイゼンベルクの不確定性原理とエネルギーの変分原理から、QCD2 の 5 変数の初期条件は、

$$q(0) = q_0 (\min E_2 (q_0, p_0, \lambda_{2,0}(0), \lambda_{0,2}(0))), \quad (3.40)$$

$$p(0) = p_0 (\min E_2 (q_0, p_0, \lambda_{2,0}(0), \lambda_{0,2}(0))), \quad (3.41)$$

$$\lambda_{2,0} = \hbar\eta, \quad (3.42)$$

$$\lambda_{0,2} = \hbar\xi, \quad (3.43)$$

$$\lambda_{1,1} = 0, \quad (3.44)$$

と定める事が出来る。式 (3.40), 式 (3.41) はエネルギーが最小な状態での位置と速度が初期条件となることを示す。式 (3.42) と式 (3.43) が不確定性原理によって定められる初期条件であり、最小不確定性関係を仮定して $\eta\xi = 1/4$ となるようにパラメーターを定めた [69, 70]。

3.3 Quantal Potential の導出

この節では、QCD の式に現れる Quantal Potential,

$$\langle V(\hat{Q}) \rangle = \exp \left[\sum_{n=1} \frac{\lambda_{n,0}}{n!} \frac{\partial^n}{\partial q^n} \right] V(q) \Big|_{q=\langle \hat{Q} \rangle},$$

を実際に導出するための方法について説明する。なお、これまで同様 2 次の Quantal Potential,

$$\tilde{V}(q, \lambda_{2,0}) = \langle V(\hat{Q}) \rangle_2 = \exp \left[\frac{\lambda_{2,0}}{2} \frac{\partial^2}{\partial q^2} \right] V(q) \Big|_{q=\langle \hat{Q} \rangle},$$

で議論する。ここでは、(1) Potential の打ち切り (2) 解析的な微分項の総和 (3) 畳み込み積分を使う方法の 3 つの方法をあげる。(1) の方法は前章の QHD + nMR-QFF でも利用した近似表現であることが次の節で明らかになる。(2) と (3) は厳密な方法である。

3.3.1 Potential の打ち切り

多くの場合、ポテンシャルエネルギー項はテイラー展開して多項式で表すことができる。その時、ある次数までの項で展開を打ち切ったものが、ポテンシャルの表現として十分である例が経験的に知られている。例えば基準振動解析では、平衡構造近傍でのテイラー展

開を打ち切ったポテンシャルの表現が、厳密なポテンシャルを非常によく再現する。前章の QHD + n MR-QFF がよい結果を示すのは、この前提のためであることは既に述べた。QCD2 にもポテンシャルのテイラー展開の 4 次近似である Quartic Force Field (QFF) 表現、

$$V_{QFF}(\hat{Q}) = \sum_{n=0}^4 \frac{V^{(n)}(q_0)}{n!} (\hat{Q} - q_0)^n, \quad (3.45)$$

を適用できる。式 (3.45) で $q_0 = 0$ であれば Prezhdo が提唱した Fixed Frame での QHD、 $q_0 = \langle \hat{Q} \rangle$ であればポテンシャルを常にその時点の位置の期待値を中心にテイラー展開する Moving Frame での QHD となる [49]。前章の QHD + n MR-QFF では上述の基準振動を考える際のポテンシャルの特徴から、Fixed Frame を採用した。QFF をポテンシャル項とするハミルトニアンについて、2 次の Quantal Potential を導出すると、全エネルギーは、

$$E_2^{QFF} = \frac{p^2}{2} + \frac{\lambda_{0,2}}{2} + V_{QFF}(q) + \frac{\lambda_{2,0}}{2} V_{QFF}^{(2)}(q) + \frac{\lambda_{2,0}^2}{8} V_{QFF}^{(4)}(q), \quad (3.46)$$

となる。 $V_{QFF}^{(n)}$ は V_{QFF} の n 階微分である。式 (3.46) は、式 (3.22) の exp を展開した上で、QFF が 4 次の項までしかないため 5 次以上の微分は 0 になることから求まる。式 (3.31)-(3.35) の時間発展の運動方程式のうち、右辺に Quantal Potential を含む 3 変数については、

$$\frac{d}{dt} p = -\tilde{V}^{(1)}(q, \lambda_{2,0}) = -V_{QFF}^{(1)}(q) - \frac{\lambda_{2,0}}{2} V_{QFF}^{(3)}(q), \quad (3.47)$$

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \lambda_{0,2} &= -2\lambda_{1,1} \tilde{V}^{(2)}(q, \lambda_{2,0}) \\ &= -2\lambda_{1,1} \left[V_{QFF}^{(2)}(q) + \frac{\lambda_{2,0}}{2} V_{QFF}^{(4)}(q) \right], \end{aligned} \quad (3.48)$$

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \lambda_{1,1} &= \lambda_{0,2} - \lambda_{2,0} \tilde{V}^{(2)}(q, \lambda_{2,0}) \\ &= \lambda_{0,2} - \lambda_{2,0} \left[V_{QFF}^{(2)}(q) + \frac{\lambda_{2,0}}{2} V_{QFF}^{(4)}(q) \right], \end{aligned} \quad (3.49)$$

となる。ここで、 $\langle \hat{Q} \rangle = 0$ 、 $V_{QFF}^{(1)} = 0$ とすれば、これらの式は前章の QHD + n MR-QFF と完全に一致する。すなわち、QCD は QHD を拡張した理論体系であることが分かる。

この Potential を打ち切る方法では、一般に全エネルギーは保存しない。Moving Frame で、奇数次項でポテンシャルを打ち切った場合のみ全エネルギーが保存する事を QHD に関して Prezhdo らが既に示しており [49]、QCD についても同様である。しかし、全エネルギーの保存が常に達成されるわけではないが、ポテンシャルを途中で打ち切る方法は簡便であり、また on-the-fly 方式の動力学法で利用する可能性があるため、ここに記した。

3.3.2 解析的な微分項の総和

次に、ポテンシャルの打ち切りと違い、全エネルギーが常に保存するという 3.2.4 節で示した QCD の利点を活用できる Quantal Potential の導出法について考える。ここでは、Quantal Potential 中の \exp を展開した際、有限次で打ち切ることなく、無限次までの総和を取ることを考える。

様々な動力学計算で用いられる解析的なポテンシャル関数に Morse ポテンシャルが挙げられる。Morse ポテンシャルは、

$$V_{Morse}(q) = De(e^{-2\alpha q} - 2e^{-\alpha q}), \quad (3.50)$$

という関数で表され、 De と α はパラメーターである。この関数の n 階微分の一般形は、

$$V_{Morse}^{(n)}(q) = De[(-2\alpha)^n e^{-2\alpha q} - 2(-\alpha)^n e^{-\alpha q}], \quad (3.51)$$

である。よって、

$$\begin{aligned} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} \left(\frac{\lambda_{2,0}}{2}\right)^n (-2\alpha)^{2n} &= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} (2\alpha^2 \lambda_{2,0})^n = e^{2\alpha^2 \lambda_{2,0}}, \\ \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} \left(\frac{\lambda_{2,0}}{2}\right)^n (-\alpha)^{2n} &= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} \left(\alpha^2 \frac{\lambda_{2,0}}{2}\right)^n = e^{\alpha^2 \lambda_{2,0}/2}, \end{aligned}$$

であるから、式 (3.50) を式 (3.22) に代入し、 \exp を展開した後、その無限次までの総和を取った、

$$\tilde{V}_{Morse}(q, \lambda_{2,0}) = De \left[e^{-2\alpha q} e^{2\alpha^2 \lambda_{2,0}} - 2e^{-\alpha q} e^{\alpha^2 \lambda_{2,0}/2} \right], \quad (3.52)$$

が Morse ポテンシャルの場合の 2 次の Quantal Potential になる。Quantal Potential が微分可能な関数形で与えられれば、QCD に現れる「Quantal Potential の微分」、

$$\tilde{V}_{Morse}^{(1)}(q, \lambda_{2,0}) = De \left[-2\alpha e^{-2\alpha q} e^{2\alpha^2 \lambda_{2,0}} + 2\alpha e^{-\alpha q} e^{\alpha^2 \lambda_{2,0}/2} \right], \quad (3.53)$$

$$\tilde{V}_{Morse}^{(2)}(q, \lambda_{2,0}) = De \left[4\alpha^2 e^{-2\alpha q} e^{2\alpha^2 \lambda_{2,0}} - 2\alpha^2 e^{-\alpha q} e^{\alpha^2 \lambda_{2,0}/2} \right], \quad (3.54)$$

も容易に求まる。当然、Morse 関数を QFF のように Potential の打ち切りで表現し、Quantal Potential を求めることもできる。二つの方法の計算精度の比較は次節 3.4 で説明する。

3.3.3 畳み込み積分を使う方法

最後に三つ目の畳み込み積分を使う方法について述べる。この方法は、 \exp 型の関数のフーリエ変換を利用する。フーリエ変換を用いる事で、式 (3.22) の \exp を展開して打ち切

ることや、無限次までの総和を取ることなく計算を実行できる。ここでは、原点を中心とする Gauss 型のポテンシャル、

$$V_{Gaussian}(q) = \exp(-\beta q^2), \quad (3.55)$$

を例にとって説明する。この Gauss 型の関数のフーリエ変換は、

$$V_{Gaussian}(k) = \sqrt{\frac{\pi}{\beta}} \exp\left(-\frac{1}{4\beta} k^2\right), \quad (3.56)$$

と波数 k の空間で表される。よって、式 (3.22) にこれを代入すると、Gauss 型の関数の 2 次の Quantal Potential は、

$$\tilde{V}_{Gaussian}(q, \lambda_{2,0}) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dk}{2\pi} e^{-ikq} \exp\left(-\frac{\lambda_{2,0}}{2} k^2\right) V_{Gaussian}(k), \quad (3.57)$$

となる。式 (3.57) の右辺を積分すると、

$$\tilde{V}_{Gaussian}(q, \lambda_{2,0}) = \sqrt{\frac{1}{4\beta\lambda_{2,0} + 1}} \exp\left(-\frac{\beta q^2}{4\beta\lambda_{2,0} + 1}\right), \quad (3.58)$$

となって、元の q と 2 次のキュムラント $\lambda_{2,0}$ の関数として、近似なく Quantal Potential を求める事ができる。なお、ここでも $\lambda_{2,0} = 0$ であれば、古典的な Potential の表式 (3.55) と一致する。求められた式 (3.58) で表わされる Quantal Potential が微分容易な関数型になっているので、QCD2 の時間発展の運動方程式への適用は前節 3.3.2 のように可能である。Morse ポテンシャルに関しても同様に畳み込み積分を使う方法を利用すると、式 (3.52) と全く同じ結果を得る。これら振る舞いのよい exp 型の関数であれば、二つの方法は一致する。

次に、exp 型の関数とは異なり、振る舞いがあまりよくない関数についても議論する。ここでいう「振る舞いが悪い」とは、「フーリエ逆変換が微分可能な関数型にならない」という意味である。ここでは例として、量子化学・分子力学で常に用いられるクーロン型のポテンシャル $V_{Coulomb}(q) = -\frac{1}{|q|}$ と位置 q の逆関数のポテンシャル $V_{Inverse}(q) = \frac{1}{q}$ を用いる。これらのポテンシャルは原点 $q = 0$ に特異点を持つ。特に、後者のポテンシャル $V_{Inverse}(q)$ は正方向と負方向から原点に近づく場合、別々の極限 $V_{Inverse}(0_+) = +\infty$, $V_{Inverse}(0_-) = -\infty$ を持つ。これらのポテンシャルで古典動力学計算を行った場合、原点は通過できない領域となる (Classically Forbidden Region)。

1 次元のクーロン型のポテンシャル $V_{Coulomb}(q)$ のフーリエ変換は、

$$V_{Coulomb}(k) = \frac{2(\gamma + \log|k|)}{\sqrt{2\pi}}, \quad (3.59)$$

であり、2 次の Quantal Potential をこれまで同様求めると、

$$\tilde{V}_{Coulomb}(q, \lambda_{2,0}) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dk}{2\pi} e^{-ikq} \exp\left(-\frac{\lambda_{2,0}}{2} k^2\right) V_{Coulomb}(k)$$

$$= -\frac{e^{-q^2/\lambda_{2,0}}}{\sqrt{\lambda_{2,0}\pi}} \left(\frac{\gamma + \ln 2\lambda_{2,0}}{2} + \frac{q^2}{2\lambda_{2,0}} F \left(\{1, 1\}, \left\{ \frac{3}{2}, 2 \right\}; \frac{q^2}{2\lambda_{2,0}} \right) \right), \quad (3.60)$$

となる。 γ はオイラー数、 $F(\mathbf{a}, \mathbf{b}; c)$ は、

$$F(\mathbf{a}, \mathbf{b}; c) = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{i=1}^m \frac{\Gamma(a_i + n) \Gamma(b_i) c^n}{\Gamma(a_i) \Gamma(b_i + n) n!}, \quad (3.61)$$

で表される一般超幾何関数で、 \mathbf{a}, \mathbf{b} は m 次元ベクトル、 $\Gamma(i)$ はガンマ関数である。一方、位置 q の逆関数のポテンシャル $V_{Inverse}(q)$ のフーリエ変換は、

$$V_{Inverse}(k) = i\sqrt{\frac{\pi}{2}} \operatorname{sgn}(k), \quad (3.62)$$

であり、2 次の Quantal Potential は、

$$\tilde{V}_{Inverse}(q, \lambda_{2,0}) = \sqrt{\frac{\pi}{2\lambda_{2,0}}} \exp\left(-\frac{q^2}{2\lambda_{2,0}}\right) \operatorname{erfc}\left(\frac{q}{\sqrt{2\lambda_{2,0}}}\right), \quad (3.63)$$

と求まる。ここで、 $\operatorname{erfc}(x)$ は誤差関数の補数、

$$\operatorname{erfc}(x) = \int_x^{\infty} e^{-t^2} dt = 1 - \operatorname{erf}(x), \quad (3.64)$$

である。

以上の様に、これらの関数型のポテンシャルであっても理論的には 2 次の Quantal Potential は特殊関数を用いて表現できる。しかし実際の数値計算では、 $V_{Coulomb}(q)$ では一般超幾何関数、 $V_{Inverse}(q)$ では誤差関数に精度によって、全体の精度が決まる事になる。ここに現れる特殊関数は、核-電子間引力や電子-電子間反発を表す積分で使われるため、理論・量子化学者にとって馴染み深い。電子状態理論で求められる数値計算の精度は約 10^{-10} であり、実際にそれが達成されている。この事から、QCD に関しても同様に数値計算での誤差はあるとはいえ、非常に高精度で計算を行うことが可能であるといえる。

図 3 に Morse、クーロン、位置 q の逆関数の 3 つのポテンシャルから導出した 2 次の Quantal Potential を図示した。図 3 (a) から Morse 型のポテンシャルでは、Quantal Potential は $\lambda_{2,0}$ が大きくなるに連れて浅くなり、極小値が正方向に移動することが分かる。図 3 (b) より、クーロン型のポテンシャルは、適度な $\lambda_{2,0}$ であれば Quantal Potential が 2 極小になる。そして $\lambda_{2,0}$ が十分に大きい ($\lambda_{2,0} \geq 6.6$) ののであれば、山がなだらかになり、二つの極小が 1 つになる。一方、 $\lambda_{2,0}$ が減少するにつれてピークが鋭くなり、原点の極近傍以外は元のポテンシャルと Quantal Potential が近くなる。特異点を持つため振る舞いの悪い関数であったクーロン型のポテンシャルが、導出されたクーロン型の Quantal Potential で $\lambda_{2,0} > 0$ であれば、特異点が無くなっている、もしくは特異点を避けられることは重要

である。逆に、 $\lambda_{2,0} = 0$ で Quantal Potential が元のポテンシャルと一致する時、原点近傍のピークは消滅し、特異点が存在している。図 3 (c) より、位置 q の逆関数型のポテンシャルの Quantal Potential で $\lambda_{2,0} > 0$ の時、原点 $q = 0$ で特異点であった元のポテンシャル $V(q)$ が、Quantum Potential では $V_{Inverse}(0, \lambda_{2,0}) = 0$ となって必ず特異点が避けられるという興味深い結果を示した。他の二つの場合と同様、 $\lambda_{2,0} = 0$ の時は元のポテンシャルと一致し、特異点が存在する事になる。

以上の結果をまとめる。これらの様な諸分野で頻繁に用いられるポテンシャルを QFF で近似することは、QHD + n MR-QFF で行ったように極小点近傍に限れば十分に正確であるが、極小点から離れた領域や特異点近傍のポテンシャルに関しては正確に表すことが出来ない。また QHD ではモーメントの分解を行ってしまうため、一般に正確なポテンシャルを取り扱うことは困難であった（少なくとも現在までによい方法は提案されていない）。この問題を、QCD とここに示した数学的手法は解決した。QCD はより一般的な理論体系であるといえる。

3.4 数値計算例

ここでは、前節 3.3 で紹介した Quantal Potential の導出方法のうち、Potential を打ち切る方法の精度を評価する。そのために、解析的な微分項の総和を取る方法と比較して議論する。元のポテンシャルは式 (3.50) の Morse 型のポテンシャルとし、そのパラメーターは $\alpha = 0.1$, $De = 1.0$ とした。数値計算は時間間隔 0.05 で 4 次の Runge-Kutta 法を用いた。シミュレーションの初期値は $q, p, \lambda_{1,1} = 0$, $\lambda_{2,0} = 3.33885$, $\lambda_{0,2} = \lambda_{2,0}/4$ とした。

この初期条件での Morse 型ポテンシャルのエネルギーを正確に求めると $E_{Exact} = -0.930539$ であった。2 次の Quantal Potential を解析的な微分項の総和で求めると $E_2 = -0.927174$ 、QFF によって 4 次でポテンシャルを打ち切った場合は Fixed Frame と Moving Frame (Fixed Frame と Moving Frame については 3.3.1 節を参照) いずれも $E_2^{QFF} = -0.927223$ であった。時間発展に伴う全エネルギーの誤差は次の式、

$$\text{error} = \log(|E_2(t) - E_2^{\text{average}}|) \quad (3.65)$$

で評価し図 4 にプロットした。 E_2^{average} は 10,000 ステップの平均値のエネルギーである。

QFF によるポテンシャルの打ち切りを用いた場合、Fixed Frame では 10^{-12} 以下の誤差であったが、Moving Frame では 10^{-3} 程度と非常に大きな誤差を持ってしまった。本来 Moving Frame は位置のモーメントを中心に逐次 QFF 展開を行う方法であり、Fixed Frame に比べて PES の表現は正確である。しかし、エネルギーにとっても大きな誤差が出てしまう。これは Prezhdo らが QHD で示したように、Moving Frame では偶数次（この場合 4 次）の打ち切りでは全エネルギーが保存しない式になっているためである。Moving Frame であっても、Taylor 展開の 5 次までで打ち切りを行えば、Fixed Frame と同様に小

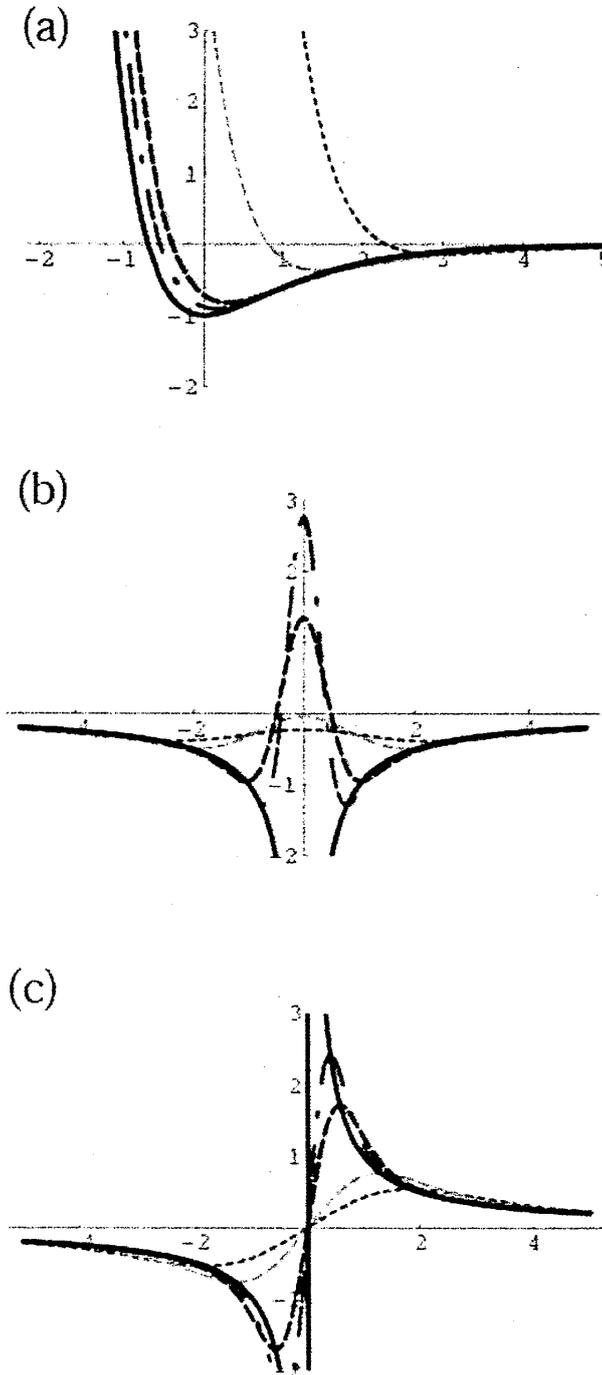


図 3: 2 次の Quantal Potential. 元になっているポテンシャルは (a) Morse 型 ($\alpha = De = 1$) (b) クーロン型 (c) 位置の逆関数。それぞれの破線は、 $\lambda_{2,0} = 2$ (赤)、 $\lambda_{2,0} = 1$ (緑)、 $\lambda_{2,0} = 0.05$ (青)、 $\lambda_{2,0} = 0.01$ (紫)の時を示す。黒い実線は $\lambda_{2,0} = 0$ (古典極限なので元のポテンシャルの形)の時を示す。

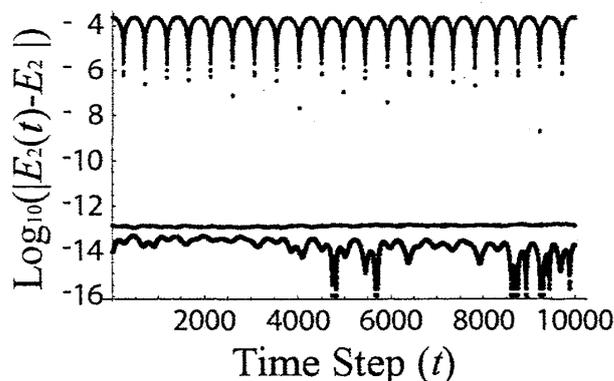


図 4: 時間発展に伴う全エネルギーの誤差 $\text{error} = \log(|E_2(t) - E_2^{\text{average}}|)$ 。 E_2^{average} は 10000 ステップの平均の全エネルギー。1) 解析的微分項の総和 (黒) 2) Fixed Frame での QFF によるポテンシャルの打ち切り (青) 3) Moving Frame での QFF によるポテンシャルの打ち切り (赤) 4) Moving Frame でのポテンシャルの 5 次項で打ち切った場合。2) と 4) はほぼ一致しているため、図で重なっている。3) 以外の方法であれば、十分な精度でシミュレーションが実行できることが分かる。

さな誤差となる。解析的な微分項の総和を取る方法は、以上の Potential を打ち切る方法のいずれよりも精度の高い計算が可能である。

以降は、Fixed Frame での QFF によるポテンシャルを打ち切る方法と解析的な微分項の総和をとる方法を比較する。図 5 にはシミュレーションの軌跡を位相空間にそれぞれプロットした。 $(q, p) = (1, 0)$ で二つの軌跡が一致していないことが分かる。これは Morse 型関数の漸近領域での強い非調和性を、極小点周りの QFF では十分に記述できないために起こる。一方、 $(q, p) = (0, 0)$ では二つの軌跡はほぼ一致している。極小点近傍のみのシミュレーションであれば前章の QHD + n MR-QFF のように Fixed Frame の QFF で十分であることがここでも示された。

図 6 は位置と運動量の時間発展の軌跡を、それぞれの方法について図示したものである。シミュレーションの初期は二つの軌跡のずれは小さいが、2000 ステップ程度以降からはずれが目立ってくる。10000 ステップが経過した時点では、二つの方法で得られた軌跡は 1/4 周期程ずれてしまう。QHD + n MR-QFF やポテンシャルの打ち切りを用いて QCD のシミュレーションを行う場合、このような底の浅く非調和性が QFF では十分に表せないようなポテンシャルを扱う際、十分な注意が必要である。解析的な微分項の総和の方法はこのような問題がないため、利用できる場合には非常に強力な手法になる。

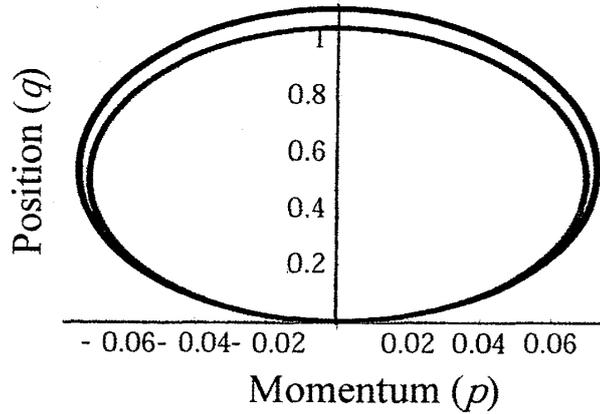


図 5: 位置と運動量を位相空間にプロットした。解析的な微分項の総和 (黒) と Fixed Frame での QFF によるポテンシャルの打ち切り (赤)。Morse 型ポテンシャルのパラメーターは $\Delta t = 0.05$, $\alpha = 0.1$, $De = 1.0$ 。原点 $(q, p) = (0, 0)$ では二つの軌跡はほぼ一致しているが、 $(q, p) = (1, 0)$ では両者の差が大きくなっている。

3.5 量子揺らぎの効果を検討したポテンシャルエネルギー曲面の概念

最後に、揺らぎの演算子の 2 次のキュムラント $\lambda_{2,0}, \lambda_{0,2}$ 、そして Quantal Potential に対する解釈をまとめる。ここでは例として 2 次のキュムラントまでをあらわに取り扱う変数とする QCD2 を使い、1 次元の解析的な 4 次ポテンシャル (Double Well Potential)、

$$V^{DW}(q) = -aq^2 + bq^4, \quad (3.66)$$

について考える。 a, b はいずれもポテンシャルの形状を決定するパラメーターである。この Double Well Potential の位置微分は、

$$\begin{aligned} V^{(1)}(q) &= -2aq + 4bq^3, \\ V^{(2)}(q) &= -2a + 12bq^2, \\ V^{(3)}(q) &= 24bq, \\ V^{(4)}(q) &= 12b, \\ V^{(n)}(q) &= 0 \quad (n \geq 5), \end{aligned} \quad (3.67)$$

である。このポテンシャルの 2 次の Quantal Potential を 3.3.1 節と同様に求めると、

$$\tilde{V}_2^{DW}(q, \lambda_{2,0}) = -aq^2 + bq^4 + \lambda_{2,0}(-a + 6bq^2) + 3\lambda_{2,0}^2 b, \quad (3.68)$$

となる。2 次の Quantal Potential は式 (3.68) から明らかなように、 q と 2 次のキュムラント $\lambda_{2,0}$ の関数になっている。

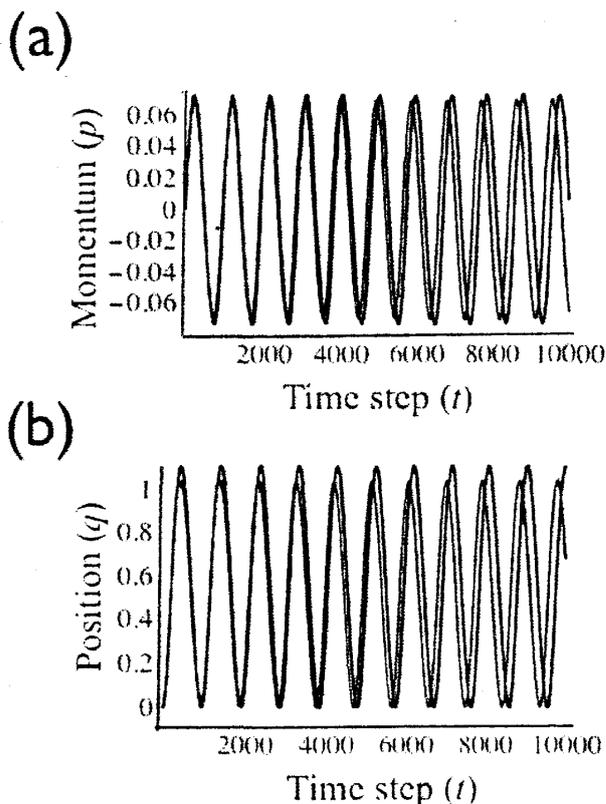


図 6: (a) 運動量 (b) 位置の時間発展をプロットした。解析的な微分項の総和 (黒) と Fixed Frame での QFF によるポテンシャルの打ち切り (赤)。Morse 型ポテンシャルのパラメーターは $\Delta t = 0.05$, $\alpha = 0.1$, $De = 1.0$ 。それぞれの軌跡は 2000 ステップ程度までは一致しているが、10000 ステップでは大きなずれが見られる。

ここで 2 次の Quantal Potential の 2 つの変数について考える。まず、 $q = \langle \hat{Q} \rangle$ はこれまで扱ってきたとおり、位置演算子に関する期待値である。量子的な性質を持った粒子が存在すると期待される点であり、古典的な描写での粒子の位置と対応する。一方、2 次のキュムラント $\lambda_{2,0}$ については、キュムラント表記を以下のように、

$$\lambda_{2,0} = \mu_{2,0} - \mu_{1,0}^2 = \langle \delta \hat{Q}^2 \rangle, \quad (3.69)$$

とモーメント表記に戻すと、2 次のキュムラントは位置演算子に関する揺らぎの演算子の 2 乗の期待値、

$$\lambda_{2,0} = \langle \delta \hat{Q}^2 \rangle = \left\langle \left(\hat{Q}^2 - \langle \hat{Q} \rangle^2 \right) \right\rangle, \quad (3.70)$$

であったことに気付く。つまり QCD2 では、常に位置演算子に関する揺らぎの演算子の 2 乗の期待値の時間発展が求まっていることになる。

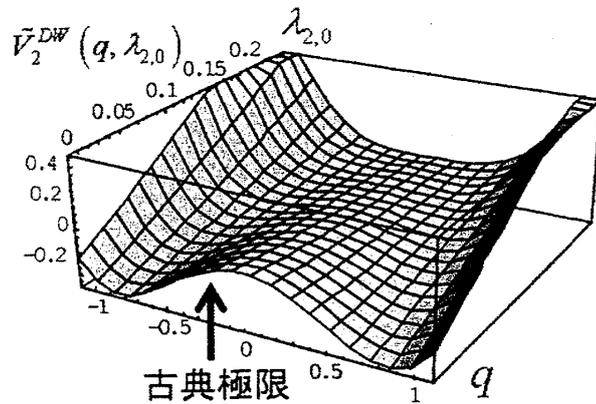


図7: Quantal Potential Energy Surface. Double Well Potential に関して、QCD2 の表式中の Quantal Potential を、変数である q と 2 次のキュムラント $\lambda_{2,0}$ を軸に取って図示した。パラメーターの数値は $a = 1.0, b = 0.7$ とした。

そこで、 q と 2 次のキュムラント $\lambda_{2,0}$ の 2 次元を軸とした $\tilde{V}_2^{DW}(q, \lambda_{2,0})$ 表面（ここでは Quantal Potential Energy Surface と呼ぶ事にする）を図示した 3 次元図が図 7 である。手前側の切片は QCD2 の表式で $\lambda_{2,0} = 0$ とした場合、すなわち古典極限であり、式 (3.66) で表わされる元の 1 次元ポテンシャルエネルギー曲面と同じになっている。

$\lambda_{2,0} > 0$ になると、 $q = 0$ にある障壁がだんだん小さくなっていくのが図から分かる。そこで、この Quantal Potential Energy Surface 上で位置 q に関して $\tilde{V}_2^{DW}(q, \lambda_{2,0})$ が最小となる点（位置 q に関する最小エネルギー経路）を図示したのが図 8 である。図から分かるように、最小エネルギー経路は障壁の近傍で古典の経路からずれる。よって、QCD2 に表れる揺らぎの演算子の 2 乗の期待値は、古典力学の範疇を超えた量子力学的な自由度を与えていると考えることができる。

図 8 では位置に関する最小エネルギー経路が、 $q = 0$ の障壁の近傍を除いて $\lambda_{2,0} = 0$ になっている。QCD2 の時間発展の運動方程式（式 (3.31-3.35) 参照）によると $\lambda_{2,0}$ は慣性を持つため、図 8 の最小エネルギーの経路を辿る動力学計算を行った場合、 $\lambda_{2,0}$ が負の値を持つてしまうように見える。しかしながら、揺らぎの演算子の二乗に関する期待値である $\lambda_{2,0} = \langle \delta \hat{Q}^2 \rangle$ は、負の値を取り得ない。図 8 では、ハミルトニアン中の運動エネルギー項に由来する量子揺らぎの効果が取り入れられていない表面で、位置に関する最小エネルギーの点を繋いでいるため、このような不整合が起こる。

そこで、3.2.5 節でシミュレーションの初期条件を定めるために用いた最小不確定性関係から、Quantal Potential に対する運動エネルギーによる量子補正を加えることを考える。最小不確定性関係を満たす状態（Squeezed Coherent 状態と呼ばれる）は、パラメーター

η, ξ が、

$$\eta\xi = 1/4, \quad (3.71)$$

を満たす状態である。式 (3.42) と式 (3.43) から最小不確定性関係を満たす状態では $\lambda_{2,0}, \lambda_{0,2}$ について、

$$\lambda_{2,0}\lambda_{0,2} = \hbar^2\eta\xi = \hbar^2/4, \quad (3.72)$$

が満たされる。よって、

$$\lambda_{0,2} = \frac{\hbar^2}{4\lambda_{2,0}}, \quad (3.73)$$

であるので、式 (3.9) のハミルトニアン中の運動エネルギー項に由来する量子揺らぎの効果を Quantal Potential に対する運動エネルギーによる量子補正として取り扱うことができる。最終的に、

$$\frac{\lambda_{0,2}}{2} = \frac{\hbar^2}{8\lambda_{2,0}}, \quad (3.74)$$

を 2 次の Quantal Potential である $\tilde{V}_2(q, \lambda_{2,0})$ に加えた、

$$\tilde{V}_{2,KC}(q, \lambda_{2,0}) \equiv \tilde{V}_2(q, \lambda_{2,0}) + \frac{\lambda_{0,2}}{2} = \tilde{V}_2(q, \lambda_{2,0}) + \frac{\hbar^2}{8\lambda_{2,0}}, \quad (3.75)$$

を Double Well Potential に関して、 $\lambda_{2,0} = 0.025$ の断面で図示したのが図 9 である。式 (3.74) から明らかなように、運動エネルギー項に由来する補正項は、 $\lambda_{2,0} = 0$ で発散する。よって、式 (3.75) または図 9 では、動力学計算を行った際にも $\lambda_{2,0}$ が負になることはないことが明らかである。また、最小エネルギーの経路は滑らかに繋がっている。そのため、位置演算子に関する揺らぎの演算子の 2 乗の期待値 $\lambda_{2,0}$ が大きい粒子、例えば質量の小さい^{*4}水素原子核などでは、古典経路を迂回するような図 9 中の最小エネルギー経路を通ることができる。このように、粒子がトンネル現象で古典的には通過できない障壁を通過できることを説明できる。QCD2 であらわに取り扱う位置演算子の揺らぎの演算子の 2 乗の期待値 $\lambda_{2,0}$ と Quantal Potential を用いて量子力学的な自由度の概念を含んだポテンシャルエネルギー曲面を構成する事で、核の運動に伴う量子効果に関する知見を得る事ができる。

4 結論と今後の展望

本研究では、今後ますます理論・実験化学者の研究手法の一つとして活用されると考えられる動力学法を研究対象とした。動力学法を構成する様々な要素のうち、核の運動の取り扱う動力学理論とポテンシャルエネルギー曲面の表現に着目して研究を行った。特に、現在主

^{*4} これまでは、粒子の質量 $m = 1$ として、式の導出と議論をしてきた。粒子の質量を考慮するとき、運動エネルギー項に由来する補正項は $\frac{\lambda_{0,2}}{2m} = \frac{\hbar^2}{8\lambda_{2,0}m}$ である。 m が小さい時に、 $\lambda_{2,0}$ が大きくなることが明らかである。

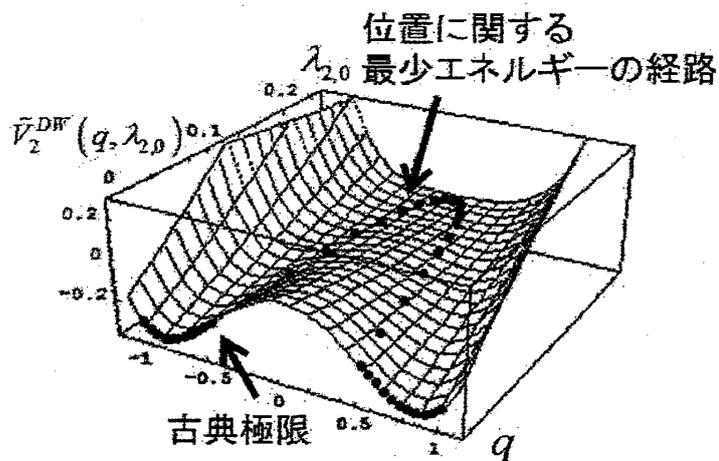


図8: 図中の点は、図7の Quantal Potential Energy Surface 上の位置 q に関する最小エネルギー経路。位置に関する量子力学的な揺らぎの効果を表す $\lambda_{2,0}$ の自由度がある場合、古典経路を迂回するような低い障壁の経路が存在する。この経路は、粒子がトンネル現象を起こす際のトンネル経路に相当する。

に用いられている古典動力学理論では表すことのできない核の運動に伴う量子効果を表すために、半古典動力学理論の研究を行った。

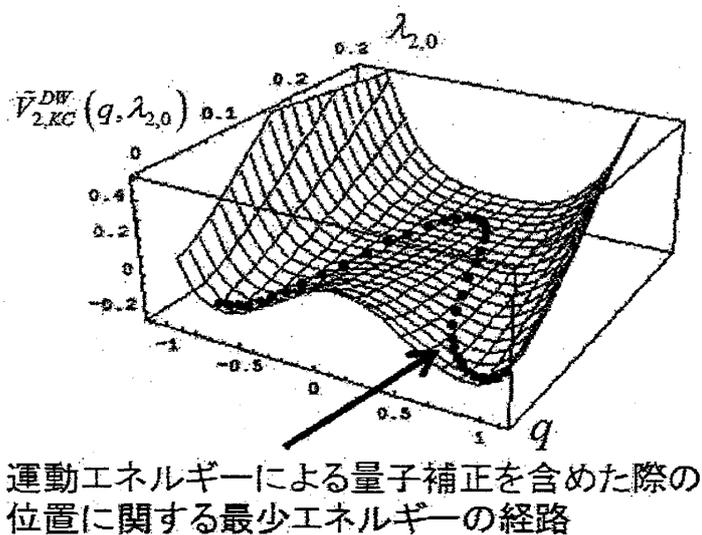


図9: 図7の Quantal Potential Energy Surface に運動エネルギーによる量子補正を加えた表面を図示した。図中の点は、この表面上での位置 q に関する最小エネルギー経路を示している。なお図7, 8とは異なり、断面は $\lambda_{2,0} = 0.025$ である。

半古典動力学理論の分子内振動計算への適用

本研究では、分子内振動の解析のために、半古典動力学理論を用いることによる利点について研究した。まず、Prezhdoらによって開発された Quantized Hamilton Dynamics (QHD) と n モード間のカップリングを取り入れた Quartic Force Field (n MR-QFF) を組み合わせた QHD + n MR-QFF を提案した。プログラムを作成して実際に数値計算を行い、提案した半古典動力学理論を分子内振動の解析に利用する手法の利点を、古典動力学・量子動力学と比較して示した [48]。

以下、開発した QHD + n MR-QFF の利点をまとめる。

- (1) 量子動力学計算と同様の軌跡を得ることが出来る。
- (2) 軌跡から基準振動の解析した結果、高精度な静的な方法に近い結果を得られることがわかった。
- (3) 動力学計算を行っているため、軌跡を解析する事で更に多くの動的な情報が得られる。
- (4) 計算コストが古典動力学の数倍程度であり、大規模系でも実行可能である。

QFF は分子内振動を取り扱う際に重要な平衡構造近傍のポテンシャルエネルギー曲面を精度よく表す近似表現であり、解析的なポテンシャル関数では表すことが困難なモード間のカップリングも取り扱うことができる。更に QHD の理論形式に大変適していた。QHD + n MR-QFF を実在の分子系に適用した数値計算例によって、この方法が精度を保ち、大幅に計算コストを削減できる有効な方法である事を示した。よりよい精度でシミュレーションを実行するには、高次のモーメントをあらわに取り扱うことで動力学理論の精度を向上させることと、QFF を更に発展させたポテンシャル曲面 [71] を用いることが考えられる。なお、 n MR-QFF は Gamess [44] や Gaussian [45] といった汎用の分子軌道法プログラムパッケージによって求める事ができる。

新しい半古典動力学理論 (QCD) の開発

本研究では、新しい半古典動力学理論として Quantal Cumulant Dynamics (QCD) を開発、提唱した。QCD は Prezhdoらによって開発されて QHD の利点と欠点を踏まえ、それをより一般化した理論である。QCD の導出では、Shift Operator とキュムラント展開を活用した。Shift Operator は、位置演算子に依存するポテンシャル項を、exp 関数のモーメントと古典的なポテンシャル項の積に変換する作用を持つ。これによってモーメントはポテンシャルの形状に依存しなくなる。この変換したモーメントに対してキュムラント展開を行い、キュムラントを基にしたハミルトニアンやキュムラントの時間発展の運動方程式を導いた。この二つの操作によって、

- (A) ポテンシャルの高次項の打ち切りが必要なく、無限次までの効果を取り込める
- (B) 特異点を持つポテンシャルにも適用可能な理論となった
- (C) 量子力学的な効果を取り込んだ新しいポテンシャルエネルギー曲面の概念を提案できる
- (D) モーメント表現に比べて項数が減る。高次のキュムラントに関する導出も容易等の利点をもつ理論となった。本研究では2次のキュムラントまでをあらわに扱った QCD2 について更に深く考察した。

QCD2 のハミルトニアンや時間発展の運動方程式には、2 次の Quantal Potential と名付けた項が表れる。この項を実際に導出するために、

- (1) ポテンシャルの打ち切り
- (2) 解析的微分項の総和
- (3) 畳み込み積分を使う

の3つの方法を提案した。(1) のポテンシャルの打ち切りを QCD2 で用いると、2 次までのモーメントをあらわに扱った QHD (QHD2) と同等である事が分かった。4 次ポテンシャルでの打ち切りを行えば、第 2 章の QHD2 + n MR-QFF と一致する。同じ式に辿りつくが、上の (D) のため、QCD2 での導出の方が容易である。(2) と (3) の方法では、ポテンシャルを打ち切ることなく無限次までの効果を扱える。(2) は Morse 型ポテンシャルに、(3) は Morse 型、クーロン型、位置 q の逆数のポテンシャルに実際に適用し、Quantal Potential を求めることができることを示した。動力学法で頻繁に用いられるこれらのポテンシャルを、打ち切ることなく正確に扱えるのは QCD の大きな利点である。QHD と同等である (1) と (2), (3) の精度を全エネルギーの保存で確認したところ、(2), (3) の方法がよりよい精度を与える事がわかった。また、両者の描く軌跡についても確認したところ、長時間のシミュレーションや平衡構造から遠く離れた領域の記述では、(1) は誤差が大きくなるため、(2), (3) の方法を用いることが好ましいことも示した。

最後に、2 次の Quantal Potential を位置演算子の期待値 q と位置演算子に関する揺らぎの演算子の 2 乗の期待値である 2 次のキュムラント $\lambda_{2,0}$ を軸にとって描いた表面 Quantal Potential Energy Surface について考察した。更に 2 次の Quantal Potential に、最小不確定性関係を満たす状態の条件を元に運動エネルギー項に由来する量子補正を行った。この補正された 2 次の Quantal Potential 表面での最小エネルギー経路は古典経路とは異なり、古典経路を迂回していた。よって、QCD2 では $\lambda_{2,0}$ が量子力学的な揺らぎの自由度を司り、量子的な粒子のトンネル現象を記述することができていることが分かった。このように、核の運動に伴う量子効果に関する知見を得る事ができることも QCD2 の利点である。

今後の展望

本研究によって、核の運動に伴う量子効果を含んだ動力学計算を行うために必要な動力学理論を構築する事が出来た。また、ポテンシャルエネルギー曲面の適切な取り扱いの重要性を、分子内振動現象の解析を一例に示した。QHD または QCD によって、分子内振動現象の解析を精度よく効率的にシミュレーションができることも示した。今後は*⁵、高次 QCD の導出とその理論的な研究、関連する理論との比較を進める。そして、既存の古典動力学計算のための汎用プログラムに QCD、QFF など本修士論文中の理論を組み込み、半古典動力学理論の適用範囲と限界を探ると共に、興味深い大規模な分子系へ応用する事を目指す。

謝辞

本修士論文の研究を進めるにあたり、研究に関する御指導と不自由ない研究環境を頂いた平尾公彦教授（東京大学大学院 工学系研究科 応用化学専攻）に深く感謝致します。重田育照博士（現・筑波大学数理物質科学研究科 講師）には、その丁寧な御指導と御助言、そして日頃から研究に関しての様々な議論の機会を頂いた事に深く感謝致します。折に触れて貴重な御助言を頂いた中嶋隆人助教授と八木清博士、楽しい研究生活を送らせてくださった研究室の皆様に深く感謝致します。また、米国 Emory 大学の Jamal Musaev 博士、京都大学の諸熊奎治博士には、米国滞在中の研究生活での御指導に深く感謝致します。

研究がなかなか進まず苦しんだ時や研究を離れた場で、私を励まし研究に向かう力をくれた多くの友人達にも感謝します。

最後に、私の研究生活が充実する事を一番願ってくれている父と母と妹への感謝を捧げ、本論文を終わります。

出版論文

1. H. Miyachi, Y. Shigeta, K. Hirao, Chem. Phys. Lett. **432**, 585 (2006).
2. Y. Shigeta, H. Miyachi, K. Hirao, J. Chem. Phys. **125**, 244102 (2006).

*⁵ QCD に関して本修士論文の提出後に次の発展があった。1) QCD2 の時間発展の運動方程式を安定に解くための数値計算に関する研究：Y. Shigeta, H. Miyachi, K. Hirao, Chem. Phys. Lett. **443**, 414 (2007). 2) QCD2 の理論形式による密度の定義と $\lambda_{1,1}$ の解釈に関する研究：Y. Shigeta, submitted

参考文献

- [1] A. Szabo, N. S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*, Dover Publications (1996) ; 大野公男, 阪井健男, 望月祐志 訳, 「新しい量子化学, (上), (下)」, 東京大学出版会 (1987).
- [2] T. Helgaker, P. Jørgensen, J. Olsen, *Molecular Electronic-Structure Theory*, Jon Wiley & Sons, (2000).
- [3] R. G. Parr, W. Yang, *Density Functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford University Press (1989) ; 狩野覚, 関元, 吉田元二 監訳, 「原子・分子の密度汎関数法」, シュプリンガー・フェアラーク東京 (1996).
- [4] C. E. Dykstra, G. Frenking, K. S. Kim, G. E. Scuseria, *Theory and Applications of Computational Chemistry*, Elsevier (2005).
- [5] H. Miyachi, Y. Shigeta, K. Hirao, *J. Phys. Chem. A* **109**, 8800 (2006).
- [6] J. A. Pool, E. Lobkovsky, P. J. Chirik, *Nature* **427**, 527 (2004).
- [7] W. H. Bernskoetter, E. Lobkovsky, P. J. Chirik, *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 14051 (2005).
- [8] 岡崎進, 「コンピュータシミュレーションの基礎」, 化学同人 (2000).
- [9] G. C. Schatz and M. A. Ratner, *Quantum Mechanics in Chemistry*, Prentice-Hall (1993) ; 佐藤伸, 山下晃一 訳, 「反応量子化学」, 化学同人 (1998).
- [10] T. Helgaker, E. Uggerud, H. J. A. Jensen, *Chem. Phys. Lett.* **173**, 145 (1990).
- [11] E. Uggerud, T. Helgaker, *J. Am. Chem. Soc.* **114**, 4265 (1992).
- [12] K. Bolton, W. L. Hase, G. H. Peshlherbe, Direct Dynamics Simulations of Reactive Systems, in *Modern Methods for Multidimensional Dynamics Computation in Chemistry*, Ed. D. L. Thompson, World Scientific (1998) p.143.
- [13] R. Car, M. Parrinello, *Phys. Chem. Lett.* **55**, 2471 (1985).
- [14] A. H. Zewail, *Femtochemistry: Ultrafast Dynamics of the Chemical Bond*, World Scientific (1994).
- [15] 中村宏樹, 「化学反応動力学」, 朝倉書店 (2004).
- [16] T. Sako, K. Yamanouchi, *Chem. Phys. Lett.* **264**, 403 (1997).
- [17] T. Sako, A. Hishikawa, K. Yamanouchi, *Chem. Phys. Lett.* **294**, 571 (1998).
- [18] J. M. Bowman, S. Carter, X. Huang, *Int. Rev. Phys. Chem.* **22**, 533 (2003).
- [19] S. Carter, S. J. Culik, J. M. Bowman, *J. Chem. Phys.* **107**, 10458 (1997).
- [20] K. Yagi, T. Taketsugu, K. Hirao, M. S. Gordon, *J. Chem. Phys.* **113**, 1005 (2000).
- [21] S. Irle, J. M. Bowman, *J. Chem. Phys.* **113**, 8401 (2000).

- [22] G. M. Chaban, J. O. Jung, R. B. Gerber, *J. Chem. Phys.* **111**, 1823 (1999).
- [23] N. Matsunaga, G. M. Chaban, R. B. Gerber, *J. Chem. Phys.* **117**, 3541 (2002).
- [24] V. Barone, *J. Chem. Phys.* **120**, 3059 (2004).
- [25] V. Barone, *J. Chem. Phys.* **122**, 014108 (2005).
- [26] Y. Shigeta, K. Kodama, H. Nagao, H. Kawabe, K. Nishikawa, *Int. J. Quantum Chem.* **69** 629, (1998).
- [27] Y. Shigeta, H. Nagao, K. Nishikawa, K. Yamaguchi, *J. Chem. Phys.* **111**, 6171 (1999).
- [28] M. Tachikawa, K. Mori, H. Nakai, K. Iguchi, *Chem. Phys. Lett.* **290**, 437 (1998).
- [29] H. Nakai, K. Sodeyama, M. Hoshino, *Chem. Phys. Lett.* **345**, 118 (2001).
- [30] S. P. Webb, T. Iordanov, S. Hammes-Schiffer, *J. Chem. Phys.* **117**, 4106 (2002).
- [31] A. Furuhashi, M. Dupuis, K. Hirao, *J. Chem. Phys.* **124** 164310 (2006).
- [32] Y. Shigeta, K. Takatsuka, *J. Chem. Phys.* **123**, 131101 (2005).
- [33] M. Aida, M. Dupuis, *J. Mol. Struct. (Theochem)* **633**, 247 (2003).
- [34] M. Aida, M. Dupuis, *Chem. Phys. Lett.* **401**, 170 (2005).
- [35] P. A. Frantsuzov, D. Meluzzi, V. A. Mandelshtam, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 113401 (2006).
- [36] M. Cacciatore, A. Kurnosov, A. Napartovich, *J. Chem. Phys.* **123**, 174315 (2005).
- [37] K. Yagi, G. V. Mil'nikov, T. Taketsugu, K. Hirao, H. Nakamura, *Chem. Phys. Lett.* **397**, 435 (2004).
- [38] O. V. Prezhdo and Y. V. Pereverzev, *J. Chem. Phys.* **113**, 6557 (2000).
- [39] G. C. Wick, *Phys. Rev.* **80**, 268 (1950).
- [40] O. V. Prezhdo, *J. Chem. Phys.* **117**, 2905 (2002).
- [41] K. Yagi, K. Hirao, T. Taketsugu, M. W. Schmidt, M. S. Gordon, *J. Chem. Phys.* **121**, 1383 (2004).
- [42] C. Møller, M. S. Plesset, *Phys. Rev.* **46**, 618 (1934).
- [43] R. A. Lendall, T. H. Dunning Jr., R. J. Harrison, *J. Chem. Phys.* **96**, 6796 (1992).
- [44] M. W. Schmidt et al., *J. Comput. Chem.* **14**, 1347 (1993).
- [45] M.J. Frisch et al., *Gaussian 03 (Revision C.02)*; Gaussian Inc. Wallingford CT (2004).
- [46] Y. Guo and D. L. Thompson, T. D. Sewell, *J. Chem. Phys.* **104**, 576 (1996).
- [47] D. W. Noid, M. L. Koszykowski, R. A. Marcus, *J. Chem. Phys.* **67**, 404 (1977).
- [48] H. Miyachi, Y. Shigeta, K. Hirao, *Chem. Phys. Lett.* **432**, 585 (2006).
- [49] O. V. Prezhdo and Y. V. Pereverzev, *J. Chem. Phys.* **116**, 4450 (2002).
- [50] E. Pahl and O.V. Prezhdo, *J. Chem. Phys.* **116**, 8704 (2002).

- [51] D. S. Kilin, Y. V. Pereversev, O. V. Prezhdo, *J. Chem. Phys.* **120**, 11209 (2004).
- [52] E. Heatwole and O.V. Prezhdo, *J. Chem. Phys.* **121**, 10967 (2004).
- [53] E. Heatwole and O.V. Prezhdo, *J. Chem. Phys.* **122**, 234109 (2005).
- [54] O.V. Prezhdo, *Theoret. Chem. Acc.* **116**, 206 (2006).
- [55] J.S. Bader and B.J. Berne, *J. Chem. Phys.* **100**, 8359 (1994).
- [56] S.A. Egorov, K.F. Everitt, and J.L. Skinner, *J. Phys. Chem. A* **103**, 9494 (1999).
- [57] H. Kim and P.J. Rossky, *J. Phys. Chem. B* **106**, 8240 (2002).
- [58] C.P. Lawrence and J.L. Skinner, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **102**, 6720 (2005).
- [59] J.E. Mayer, *J. Chem. Phys.* **5**, 67 (1937).
- [60] R. Kubo, *J. Phys. Soc. Jpn.* **17**, 1100 (1962).
- [61] F. Colmenero, C.P. del Valle, C. Valdemoro, *Phys. Rev. A* **47**, 971 (1993).
- [62] F. Colmenero, C.P. del Valle, C. Valdemoro, *Phys. Rev. A* **47**, 979 (1993).
- [63] H. Nakatsuji, K. Yasuda, *Phys. Rev. Lett.* **76**, 1039 (1996).
- [64] D.A. Mazziotti, *Chem. Phys. Lett.* **289**, 419 (1998).
- [65] T. Yanai and G. K-L. Chan, *J. Chem. Phys.* **124**, 194106 (2006).
- [66] E. J. Heller, *J. Chem. Phys.* **62**, 1544 (1975).
- [67] E. J. Heller, *J. Chem. Phys.* **64**, 63 (1976).
- [68] R. Jackiw, A. Kerman, *Phys. Lett. A* **71**, 158 (1979).
- [69] Y. Tsue, Y. Fujiwara, *Prog. Theor. Phys.* **86**, 443 (1991).
- [70] Y. Tsue, *Prog. Theor. Phys.* **88**, 911 (1992).
- [71] K. Yagi, T. Taketsugu, K. Hirao, *J. Chem. Phys.* **116**, 3963 (2002).