

学位論文の要約

題目 Modeling System Bath Hamiltonian with a Machine Learning Approach
 (機械学習的アプローチによる系・熱浴ハミルトニアンモデリング)

氏名 植野 正嗣

序論

化学の諸問題において、現実には興味ある分子は多くの場合において溶液やタンパク質などの環境の中にある。そのため分子の振動運動は分子内だけでなく、非常に大きな自由度を持つ環境からも影響を受ける。その結果、化学・生物学的な過程を量子力学的にシミュレーションする場合において非可逆性という大きな困難が生じ、これは化学・生物学的な過程の量子力学シミュレーションにおける課題である。非可逆性の説明のためには原理的には無限の環境自由度を考える必要があるが、これを含むような全系を量子力学に基づきシミュレーションすることは不可能である。そこで系を主系と熱浴に分けるモデルがよく使われる。環境としての周囲の分子などから生じる自由度は調和振動子が集まった熱浴として考え、その運動と主系・熱浴の相互作用として扱う。そのような調和振動子熱浴 (HOB) モデルは単純であるが広く応用されている。環境に関する性質はスペクトル密度関数 (SDF) により特徴づけられ、適切に定めることで溶液やタンパク質など様々な環境を記述することができるため、SDF を決定する方法は重要であるといえる。よく使われる方法として赤外・ラマンスペクトルから実験的に得る方法や、また分子力学シミュレーションから計算により得られる速度自己相関関数、基準振動解析から求める方法などがある。しかし、分光スペクトルから実験的に求める方法は不活性モードの存在により、またシミュレーションによる方法は非線形性やポテンシャル曲面の最適化という問題により適用が困難となる。

今回、機械学習的アプローチによりスペクトル密度関数を決定する手法を提案する。SDF は Wiener-Khinchin の定理に基づき、サンプル毎の熱浴による揺らぎについてフーリエ変換を行い、その絶対値の 2 乗 (パワースペクトル) の平均により決定できる。このサンプル毎のパワースペクトルを符号化器における潜在変数とみなし時系列サンプルを再現することを考える。潜在変数としてのパワースペクトルからサンプルを生成する関数は系のハミルトニアンをもとに書き、さらに系-熱浴の相互作用を説明する項に熱浴揺らぎのパワースペクトルを組み込み、熱浴が系に与える影響を顕に表現する。これにより、シミュ

レーションから与えられたサンプルとパワースペクトルから再現された時系列の誤差で定義される損失関数が、パワースペクトルとハミルトニアンのパラメータの関数として書け、機械学習で有効な最適化手法を適用することができる。この手法により、非線形項をそのままの形で考慮してスペクトル密度関数を評価し、同時に系を記述するポテンシャルを特徴づけるパラメータも最適化できる。

当方法を応用するデモンストレーションとして、まず **Brown** 運動する系の例として水分子の3つの分子内振動とその熱浴を評価した。そして量子系の例として、メタノール溶液中の indocarbocyanine 色素 2 量体に適用した。

水分子の分子内・分子間振動のモデリング

水分子は対称伸縮、反対称伸縮、変角の3つの分子内振動モードがある。これらのモードがそれぞれ熱浴に接続しているモデルを考え、そのパラメータを含め当手法により得た。振動モードのポテンシャル面パラメータ、モード間結合パラメータ、そして **SDF** を非線形成分も含め回帰した。時系列サンプルを得るための古典力学シミュレーションの力場は **SPC/E flexible** と **POL12VS** の2種類を用い、それぞれで得られた結果を比較することで、それらの力場が緩和過程に与える影響を確認した。当手法により、複雑に相互作用し、また分光スペクトルでは非活性な振動モードに関する熱浴を評価できた。また変角振動と熱浴としての伸縮振動に分子間相互作用の存在を確認し、分子間エネルギー輸送の経路を推測した。分子動力学シミュレーション時の力場の評価に適切に量子化学の効果を含めるとそれを考慮した結果が期待できるなどの応用が考えられる。

色素分子上の励起子のモデリングとシミュレーション

メタノール溶液環境の Indocarbocyanine 2 量体分子について、Exciton が従う2つの2準位系モデルを考え、そのパラメータと **SDF** を回帰した。この系では励起子が色素間を遷移するため、古典分子動力学シミュレーションで得られた軌跡に基づいてエネルギーの揺らぎを計算すると励起子が感じる熱浴が励起子の遷移に対応して切り替わる。このような系において、当手法を用いて、励起子が従うモデルハミルトニアンの対角・非対角成分の値とそれに結合している熱浴の **SDF** を評価した。得られたパラメータを用いて線形吸収スペクトルと2次元電子スペクトルを計算した。励起子移動過程において重要な熱浴の効果を説明することができた。水分子のモデリングの手法を応用し、分子振動モードの自由度も含めたモデル設計が応用として考えられる。