

(続紙 1)

京都大学	博 士 (理 学)	氏名	朴 光熙
論文題目	System-Bath Modeling in Vibrational Spectroscopy: A Machine Learning Framework for Open Quantum Dynamics (分子内振動分光における系-熱浴モデル化：開放量子ダイナミクスのための機械学習フレームワーク)		
(論文内容の要旨)			
二次元赤外分光 (2DIR) スペクトルは、凝縮相における分子内振動と周囲環境との相互作用を鋭敏に反映するが、その生成過程は量子的であり、古典分子動力学 (MD) だけではピーク位置や線形状、交差ピーク構造を一貫して説明することが難しい。本論文は、MDで得られる微視的情報を量子開放系の枠組みに統合し、階層的運動方程式 (HEOM) に基づいて2DIRスペクトルを計算するためのデータ駆動型モデリング手法を確立することを目的とする。 本研究では、多モード非調和ブラウン (MAB) モデルを採用し、分子内振動を「系」、低周波の分子間運動を「浴」としてスペクトル密度 (SDF) に吸収する系-浴モデルを構築した。線形-線形 (LL) および二乗-線形 (SL) 結合を含む相互作用を扱い、固有状態表示のHEOM (Drude型およびBO+Drude型SDF) と、熱揺らぎが支配的な場合に有効な古典階層フォッカー・プランク方程式 (CHFPE-2DVS) を用いて、線形吸収および2DIRスペクトルの計算手順を体系化した。 方法論の中心は、MD軌道からMABモデルの非調和ポテンシャル、モード間結合、系-浴結合、浴SDFを機械学習により直接推定し、かつ推定された浴をHEOMにそのまま投入できるようSDFをDrude成分とBO成分に制約する点にある。これにより、従来のML同定で問題となっていた「複雑すぎて量子伝播に使えないSDF」を回避した。また、時間ステップ交差検証 (TSCV)、スペクトル特徴に基づく初期化、段階的学習スケジュールなどを導入し、非凸最適化の不安定性を抑えつつ物理的解釈性を確保した。さらに、環境要約に用いるBO成分が学習を助ける一方、赤外応答を過大評価し得ることを示し、学習時には擬似BO (PBO) として扱う運用指針を示した。 応用として、水とその同位体を対象に、柔軟SPC/E、Ferguson、MB-pol に基づくMD軌道からモデルを同定し、線形および2DIRスペクトルを計算した。水モデル間で伸縮帯の分離や広がり、2DIRの対角幅・交差ピーク構造が系-浴パラメータに反映されることを示し、MD由来の力場特性が分光応答にどのように写像されるかを明確化した。また、古典サンプリングによる核量子効果の欠如や有限サンプリングの影響がピーク位置や線形状に系統的偏りを生むことを解析し、本ワークフローが訓練データの統計品質を忠実に反映することを示した。 以上より、本論文はMD-ML-HEOMを一貫して接続するデータ駆動型の系-浴モデリング手法を確立し、経験的フィッティングに依存しない再現性・拡張性の高い分光計算基盤を提供した。また、これらの手順をソフトウェア基盤 sbml4md として実装し、他系への展開を可能にする標準化された計算ワークフローを提示した。			

(続紙 2)

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、凝縮相における非線形振動分光を開放量子系として記述する際に不可欠な「系-浴モデルの構築」を、分子動力学 (MD) データに基づく機械学習によって体系化し、さらに量子論的に厳密な階層的運動方程式 (HEOM) による分光計算へ直接接続する方法論を確立したものである。特に、従来のデータ駆動同定で問題となっていた浴スペクトル密度の複雑で計算困難な記述を、ドルーデ型およびブラウニアン型の HEOM 互換の関数形に制約して学習する戦略を導入した点は、非線形スペクトルを計算する上で必要となる系-浴間の量子エンタングルメントを厳密に保証する独創的な方法である。

著者は、多モード非調和ブラウン (MAB) モデルと、古典および量子系に対する HEOM を統合し、線形・二次元相関赤外スペクトル計算を一貫した枠組みとして提示した。また、時間ステップ交差検証、スペクトル特徴に基づく初期化、段階的最適化といった学習設計を明示し、非凸最適化に伴う不安定性を抑えつつ物理的解釈可能性を確保した点は、今後のデータ駆動型分光モデリングにおける重要な指針となる。さらに、分子間運動を要約する B_0 成分が学習を促進する一方で、分光応答を過大に表現し得ることを示し、学習時には擬似ブラウニアンモードとして扱うという運用方針を示した点は、「学習容易性」と「分光的妥当性」のバランスに関する有益な知見である。

応用として、水および同位体種に対し複数の水モデルを同一手順で解析し、力場特性が系-浴パラメータを介して分光応答に反映される様相を明確にした。また、核量子効果の欠如や有限サンプリングに起因する限界を適切に切り分け、本手法が訓練データの統計的性質を忠実に反映することを示している。

以上のように、本論文は、データ駆動の系-浴モデリングと量子厳密分光計算を接続するための理論・方法・実装・検証を総合的に示しており、振動分光の機構解明と予測計算に資する学術的意義は大きい。

よって、本論文は博士 (理学) の学位論文として価値あるものと認める。また、令和 8 年 1 月 16 日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。

要旨公表可能日： 年 月 日以降