

ディビジョン番号	3
ディビジョン名	理論化学・情報化学・計算化学

大項目	1. 理論化学
中項目	1-2. ダイナミクス
小項目	1-2-8. 散逸量子ダイナミクス

概要（200字以内）

生体系や人工ナノサイズ分子および分子集合体系における電子移動やエネルギー移動といった散逸量子系のダイナミクス手法の発展は最近著しいものがある。経路積分法や緩和過程理論に基づく新手法が提案され、近い将来、実在系の非平衡非定常状態の動的量子現象に適用可能となると予想される。このためには、中間および強結合領域や大規模な散逸量子系に適用可能な方法論の開発と、第一原理に基づく高精度量子化学計算手法との融合を行うことが必要である。



図. 散逸量子ダイナミクスへの展開

現状と最前線

散逸環境中の分子および分子集団系（開放系）の量子ダイナミクスは近年、注目を浴びている。もともと、量子系は観測の問題に見られるように開放系（散逸量子系）として捉える必要がある。このような系の取り扱いには、縮約密度行列を用いるもの（緩和過程理論）[1]、経路積分を用いる方法[2]、半古典的なアプローチなどがある。具体的な散逸量子系の現象としての典型は、多くの化学反応の鍵となる過程である電子移動、エネルギー移動である。よく知られているように電子移動は、Marcusにより定量的な記述が与えられ、古典的な電子が有効ポテンシャル上を運動するという遷移状態理論に基づいた解析が行われてきた。しかし、この古典Marcus理論では、レート等がいくつかの系で実験値と合わない結果が得られ、そのような系では、電子を出すドナーと電子を受け取るアクセプター間の電子的カップリングが強くトンネル効果や共鳴効果などの量子効果が中心的な役割を果たしていることがわかってきた。また、溶液中での電子移動反応では、Marcus理論で考慮されていない動的な溶媒効果が重要となってくるが、これは、電子系のエネルギーを変化させるというだけでなく、散逸環境の変化を引き起こすという形でも影響を及ぼす。もう一つの重要な現象であるエネルギー移動に関しての典型例は、超分子系における光収穫機能がある。これは、光エネルギーを吸収し、生成した励起子（エキシトン）が、系内を移動していく機構で説明でき、環状に配列したクロロフィル集合体やデンドリティック構造[3]をもつ超分子系における光収穫機能

がある。これは、光エネルギーを吸収し、生成した励起子（エキシトン）が、系内を移動していく機構で説明でき、環状に配列したクロロフィル集合体や dendritic 構造 [3] をもつ超分子において実験で観測されている。理論的には、エキシトン系とフォノン熱浴とがカップルした系を緩和過程理論に基づく量子マスター方程式法が適用され、エキシトン系とフォノン熱浴系との相互作用による純粋位相緩和が段階的で方向をもつエキシトン移動に重要な役割を果たしていることが明らかになってきた。このような熱浴とカップルする量子系に対する散逸量子ダイナミクス手法は、現在、開発途上であり、モデル化する段階で、いくつかの近似を行っている。系と熱浴のカップリング（例、電子—格子相互作用）の強さが弱い場合や系の特徴的な変化の時間スケールが熱浴の相関時間に比べて長い場合は、Born-Markov 近似が有効であり、取り扱いも比較的簡単であるが、実在系では、相互作用も中間あるいは強い場合や、系と熱浴の時間スケールも同程度の場合（非 Markov 過程）が見られ、これらに対して適用可能な方法論（例、Time-convolution-less 型射影演算子法） [1] もいくつか提案されている。しかし、これらの理論に基づく実際の計算においては、巨大次元の取り扱い、第一原理計算によるパラメータ決定、散逸現象の解析法など、実在系の散逸現象をいかに定量的に記述し、新たな描像を抽出するかという問題が今後の課題として残っている。

1. H. -P. Breuer and F. Petruccione, *The Theory of Open Quantum Systems*, Oxford University Press, New York, 2002.
2. U. Weiss, *Quantum Dissipative Systems*, World Scientific, Singapore, 1999.
3. J. M. J. Frechet, and D. A. Tomalia, *Dendrimers and Other Dendritic Polymers*, J. Wiley & Sons, New York, 2001.
4. W. H. Zurek, *Rev. Mod. Phys.* 75, 715, 2003.

将来予測と方向性

- ・ 5年後までに解決・実現が望まれる課題
- 最近、量子光学で提案された縮約密度行列を用いない量子トラジェクトリー法（量子ジャンプ法、モンテカルロ波動関数法）の進展。具体的には、Markov 近似の Lindblad 型にしか適用できなかったモンテカルロ波動関数法の non-Markov 過程への拡張と量子開放系への展開。
- ・ 10年後までに解決・実現が望まれる課題
  - ・ 第一原理の高精度な電子状態計算とこれら最新の散逸量子ダイナミクス手法との融合
  - ・ 系と熱浴の相互作用が強い場合にも適用できる緩和過程理論および量子トラジェクトリー法の開発
  - ・ 以上の量子散逸ダイナミクス手法の、複雑系の物質化学、生体関連化学への適用と、様々な非平衡非定常状態も含めた動的量子現象のメカニズム解明
  - ・ 量子ダーヴィニズム理論など量子—古典遷移に関する新概念の確立

キーワード

散逸量子系、量子トラジェクトリー、モンテカルロ波動関数、緩和、量子開放系

(執筆者： 中野雅由)