

平成22年6月3日現在

研究種目：基盤研究（B）  
 研究期間：2007～2009  
 課題番号：19350011  
 研究課題名（和文） 多次元NMR・多次元X線散乱・多次元赤外分光における基礎理論の構築  
 研究課題名（英文） Theoretical studies of multidimensional NMR, X-ray, and Infrared spectroscopies  
 研究代表者  
 谷村 吉隆 (TANIMURA YOSHITAKA)  
 京都大学・大学院理学研究科・教授  
 研究者番号：20270456

## 研究成果の概要（和文）：

多次元NMR、ESR、赤外分光に関する様々な多次元分光の基礎理論を構築した。多次元NMR、ESRについては散逸系に対する階層型運動方程式による手法を発展させ、低温系や一般的なスペクトル分布に対する計算を行った。赤外分光については分子動力学シミュレーションから直接信号を計算する手法を開発した。非線形ブラウン模型に対する運動方程式を求めそれを数値的に解く事により信号を計算を行った。

## 研究成果の概要（英文）：

We developed theory of multidimensional NMR, ESR, and infrared spectroscopies. For NMR and ESR studies, we extended our hierarchy equation of motion approaches to the low temperature system and general spectral distributions. For multidimensional infrared spectroscopy, we developed a methodology that allows us to evaluate multidimensional signal directly from molecular dynamics simulation. We also calculate multidimensional IR signal from nonlinear Brownian model by deriving equation of motion and by solving it numerically.

## 交付決定額

（金額単位：円）

|        | 直接経費       | 間接経費      | 合計         |
|--------|------------|-----------|------------|
| 2007年度 | 6,500,000  | 1,950,000 | 8,450,000  |
| 2008年度 | 5,100,000  | 1,530,000 | 6,630,000  |
| 2009年度 | 3,500,000  | 1,050,000 | 4,550,000  |
| 年度     |            |           |            |
| 年度     |            |           |            |
| 総計     | 15,100,000 | 4,530,000 | 19,630,000 |

## 研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学・物理化学

キーワード：二次元分光、赤外、X線、NMR、ラマン

## 1. 研究開始当初の背景

非線形分光で測定される観測量を計算するには、動力学方程式の導出に加え、実験観測量と理論を結びつけるための非線形分光の知識と、その観測量である多体相関関数を

計算する理論的枠組みの構築が必要となる。非線形分光や多次元NMRなど実験技術が発展しているに対し、得られる複雑な信号を解析する理論的なサポートは十分でない。さらなる実験の進歩のためにも非線形応答を

計算する手法を開発する事が重要である。

## 2. 研究の目的

近年の理論と計算機技術の進歩により、凝縮相中の多次元ポテンシャルで定義された分子を、任意の形と強さのレーザーパルスで励起した場合の非線形応答スペクトルを、パソコンレベルの計算機で計算することが可能となってきた。本研究では多次元NMRやESRなどの測定原理となる理論を構築しその可能性を探ることにある。計測技術も限界に近づくと、理論の積極的活用が不可避となる。理論的研究は小回りが利きコストもかからないので、このような問題を理論的アプローチより先駆的に行うことは意義のあることだと考える。本研究では、そのプログラムを開発し、散逸系内の量子効果を、非線形スペクトルを介して調べるとともに、実験研究者に便利な計算ツールを提供する事を目的とする。

## 3. 研究の方法

階層型運動方程式を発展させその数値プログラムを作成することにより、任意の非線形の外場に対する多次元NMR、ESR、赤外分光の信号を計算可能とするプログラムを作成する。分子動力学的手法より直接非線形応答関数を計算するべくアルゴリズムを開発する。

## 4. 研究成果

階層型方程式のプログラミングは終了し、プログラムコードは申請者のホームページ上で nonMarkovian09 として公開している。またこのプログラムを基礎に2, 3, 7, 9, 10, 12の論文を執筆した。分子動力学方のアルゴリズムは前進・後退トレジェクトリ一分割法として確立し、その成果は論文4, 8, 11として表した。またテラヘルツ領域の実験についても検討を行い論文6に表した。

## 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 13 件)

1. Hyeon-Deuk Kim, Y. Tanimura, and M. Cho, *Ultrafast Exciton-Exciton Coherence Transfer in Molecular Aggregates and its Application to Light Harvesting Systems* J. Chem. Phys. **127**, 075101 (14

pages) (2007); Erratum: **128**, 129904 (2008) 査読有

2. A. Ishizaki and Y. Tanimura, *Dynamics of Multimode System Coupled to Multiple Heat Baths Probed by Two-Dimensional Infrared Spectroscopy*, J. Phys. Chem. A, **111**, 9296-9276 (2007) 査読有
3. A. Ishizaki and Y. Tanimura, *Nonperturbative-NonMarkovian Quantum Master Equation Approach: Validity and Limitation to Calculate Nonlinear Response Functions*, Chem. Phys. **347**, 185 (2008) 査読有
4. T. Hasegawa and Y. Tanimura, *Nonequilibrium molecular dynamics simulations with a backward-forward trajectories sampling for multidimensional infrared spectroscopy*, J. Chem. Phys. **128**, 064511 (9 pages) (2008) 査読有
5. Hyeon-Deuk Kim, Y. Tanimura, and M. Cho, *Ultrafast exciton dynamics in DNA and its nonlinear optical spectroscopy*, J. Chem. Phys. **128**, 135102 (16 pages) (2008) 査読有
6. Y. Suzuki and Y. Tanimura, *Exploring a free energy landscape by means of multi-dimensional infrared and THz spectroscopies*, J. Chem. Phys. **128**, 164501 (13 pages) (2008) 査読有
7. T. Joutsuka and Y. Tanimura, *Detecting the Dzyaloshinskii-Moriya Interaction by Means of Pulsed EPR Spectroscopy*,

- Chem. Phys. Lett. 457, 237-240  
(2008) 査読有
8. Y. L. Li, L. Huang, R. J. Dwayne Miller, T. Hasegawa, and Y. Tanimura, *Two-Dimensional Fifth-Order Raman Spectroscopy of Liquid Formamide: Experiment and Theory*, J. Chem. Phys. **128**, 234507 (15 pages) (2008) 査読有
  9. Y. Tanimura and A. Ishizaki, *Modeling, Calculating, and Analyzing Multidimensional Vibrational Spectroscopies*, Acc. Chem. Res. **42**, 1270-1279 (2009) 査読有
  10. M. Tanaka and Y. Tanimura, *Quantum Dissipative Dynamics of Electron Transfer Reaction System: Nonperturbative Hierarchy Equation Approach*, J. Phys. Soc. Jpn, **78**, 073802 (4 pages) (2009) 査読有
  11. A. Ueta, Y. Tanimura, and O. V. Prezhdo, Distinct infrared spectral signatures of the 1,2- and 1,4-fluorinated single-walled carbon nanotubes: A molecular dynamics study, J. Phys. Chem. Lett. **1**, 1307 (4 pages) (2010). 査読有
  12. A. G. Dijkstra and Y. Tanimura, Correlated fluctuations in the exciton dynamics and spectroscopy of DNA, New J. of Phys. **12**, 055005 (20pages) (2010). 査読有
  13. M. Tanaka and Y. Tanimura, Multistate Electron Transfer Dynamics in the Condensed Phase: Exact Calculations from the Reduced Hierarchy Equations of Motion Approach, J. Chem. Phys. **132**, 214502 (11pages) (2010) 査読有
- [学会発表] (計 28 件)
1. 鈴木洋一・谷村吉隆, 双極子相互作用する格子モデルの自由エネルギー面と多次元分光, 日本物理学会 62 回年次大会, 2007 年 9 月 26 日, 北海道大学
  2. 谷村吉隆, マイクロソフト講演会, 10/18/2007, 東京フォーラム谷村吉隆, Exploring a free energy landscape by means of multidimensional infrared and THz spectroscopies, 線形応答理論 50 周年記念シンポジウム, 2007 年 11 月 6 日, 東京大学
  3. 谷村吉隆, Linear and nonlinear spectroscopy for frustrated system below and above the freezing temperature, Nonequilibrium Phenomena, Nonadiabatic Dynamics and Spectroscopy, 2007 年 7 月 25 日, Telluride(米国)
  4. 谷村吉隆, Two-dimensional infrared spectroscopy for frustrated system below and above the freezing temperature, ミュンヘン工科大学理論化学研究室において講演, 2007 年 9 月 27 日, ミュンヘン工科大学 (独国ミュンヘン市)
  5. 谷村吉隆, Two-dimensional infrared spectroscopy for frustrated system below and above the freezing temperature, Energy flow dynamics in biomaterial systems, 2007 年 10 月 2 日, Paris Research Center (仏国パリ市)
  6. 谷村吉隆, Calculating, modeling &

- analyzing molecular vibrational motion in multidimensional spectroscopy, 48th Sanibel Symposium, 2008年2月25日, St. Simons Island, Georgia (米国)
7. 谷村吉隆, Principles of coherent multi-dimensional spectroscopy and its applications on investigating biomolecular dynamics by ultrafast 2D IR spectroscopy (同調性高維度光譜學的基礎原理及其在以超快二維紅外光譜探測生物分子動態上的應用), Workshop on Spectroscopy Investigations of Structure and Dynamics of Biomolecules, 3/23/2008, 台湾原子分子中央研究院
  8. 谷村吉隆, Exploring a free energy landscape by means of multidimensional infrared and THz spectroscopies, International Conference of Recent Optical Materials 2008, 4/4/2008年4月4日, 東京大学
  9. 長谷川太祐・谷村吉隆, A full molecular dynamics simulation approach to calculate multidimensional IR spectroscopy of molecular vibrations, The 4th International Conference on Coherent Multidimensional Spectroscopy, 2008年8月27日, 京都大学 福井謙一記念研究センター
  10. 小野純一・谷村吉隆・安藤耕司・斉藤真司, A Theoretical Study of Two-Dimensional Raman Spectroscopy of Formamide-Water Mixture, The 4th International Conference on Coherent Multidimensional Spectroscopy, 2008年8月28日, 京都大学福井謙一記念研究センター
  11. 長谷川太祐・谷村吉隆, 分子動力学法による多次元分光シグナルの計算, 分子化学討論会2008, 2008年9月24日, 福岡国際会議場
  12. 小野純一, 谷村吉隆, 斉藤真司, 1次元および2次元ラマン分光法による水-ホルムアミド混合溶液系における分子間ダイナミクスの理論解析, 分子化学討論会2008, 2008年9月24日, 福岡国際会議場
  13. 谷村吉隆, Quantum coherence between a system and a low temperature colored noise-bath upon nonlinear response functions, Noise in Complex Systems from Molecular Dynamics to Stochastic Modeling Workshop 2008, 2008年10月6日, KAIST(Daejeon, Korea)
  14. 谷村吉隆, 散逸を含む量子ダイナミクスの理論的研究, Workshop on Spectroscopy Investigations of Structure and Dynamics of Biomolecules, 2008年12月5日, 台湾原子分子中央研究院
  15. 谷村吉隆, Multidimensional Spectroscopies Below Freezing Temperature in Rochester, Life in Liouville Space: 30 years of Theoretical Spectroscopy, 2008年12月16日, University of California, Irvine
  16. 谷村吉隆, マルコフ・フロンティア, 古典および量子ダイナミクス・非平衡統計力学に関するワークショップ, 2009年3月1日, 学士会館(東京)
  17. 小野純一, 谷村吉隆, 斉藤真司, アミド水溶液中における水分子間の振動モードカップリングに関する理論的研究,

- 日本物理学会第 64 回年次大会, 2009 年 3 月 29 日, 立教大学池袋キャンパス
18. 田中翠・谷村吉隆, Quantum Dissipative Dynamics of Electron Transfer System, International Symposium on "Reaction Dynamics of Many-Body Chemical Systems", 2009 年 6 月 23 日, 京都大学・京都ガーデンパレス
  19. 小野純一, 谷村吉隆, 斉藤真司, A molecular dynamics study of intermolecular motions in aqueous solutions of amides, International Symposium on "Reaction Dynamics of Many-Body Chemical Systems", 2009 年 6 月 23 日, 京都大学・京都ガーデンパレス
  20. 谷村吉隆, スピンプラストラレーション系の動的緩和と多次元 NMR, 日本物理学会 2009 年秋季大会, 2009 年 9 月 26 日, 熊本大学 黒髪キャンパス
  21. 大滝大樹・谷村吉隆, 散逸環境下におけるスピン系のコヒーレンス移動, 日本物理学会 2009 年秋季大会, 2009 年 9 月 26 日, 熊本大学 黒髪キャンパス
  22. 櫻井敦教・谷村吉隆, 多次元振動分光に量子効果は重要か? 日本物理学会 2009 年秋季大会, 2009 年 9 月 26 日, 熊本大学 黒髪キャンパス
  23. 田中翠・谷村吉隆, 階層運動方程式による電子移動反応研究, 日本物理学会 2009 年秋季大会, 2009 年 9 月 26 日, 熊本大学 黒髪キャンパス
  24. 小野純一, 谷村吉隆, 斉藤真司, Intermolecular anharmonic dynamics of aqueous formamide liquid mixtures studied by molecular dynamics simulations, Sokendai Asian Winter School 2009, 2009 年 12 月 2 日, 分子科

- 学研究所岡崎コンファレンスセンター
25. 櫻井敦教・谷村吉隆, 多次元振動分光における量子効果の重要性, 日本物理学会 2010 年年次大会, 2010 年 3 月 21 日, 岡山大学津島キャンパス
  26. 田中翠・谷村吉隆, 熱浴と結合した 3 状態電子移動系の反応速度研究, 日本物理学会 2010 年年次大会, 2010 年 3 月 21 日, 岡山大学津島キャンパス
  27. A. G. Dijkstra・Y. Tanimura, Qbit dephasing in a quantum bath, 日本物理学会 2010 年年次大会, 2010 年 3 月 22 日, 岡山大学津島キャンパス
  28. 大滝大樹・谷村吉隆, Spin-Boson 系の線形吸収スペクトルに見られる spectral cliff の理論的解析, 日本物理学会 2010 年年次大会, 2010 年 3 月 21 日, 岡山大学津島キャンパス

〔図書〕 (計 0 件)

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等

<http://theochem.kuchem.kyoto-u.ac.jp/members/tanimuraj.htm>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

谷村 吉隆 (TANIMURA YOSHITAKA)  
京都大学・大学院理学研究科・教授  
研究者番号: 20270456