

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 4 年 5 月 27 日現在

機関番号：12601

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2020～2021

課題番号：20K22520

研究課題名（和文）電子-振動強結合系に対する量子散逸系理論の一般化と分光理論への応用

研究課題名（英文）Generalization of open quantum theory for strongly coupled vibronic systems and application to spectroscopies

研究代表者

池田 龍志（Ikeda, Tatsushi）

東京大学・大学院工学系研究科（工学部）・助教

研究者番号：20887278

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 2,200,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では散逸環境下の系の振る舞いを記述する新たな量子散逸系理論を構成した。新たな理論ではこれまでの理論で近似の破れや計算の発散によって描くことができなかった、非常に強い散逸を受ける系を記述することができる。電子状態と振動状態が強く結合した系ではこのような散逸を受ける量子状態がしばしば含まれること、および実際にこのような系の量子ダイナミクスを本理論で計算可能なことを数値的に示した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

エキシトンやエネルギーの量子輸送問題についての振動状態の効果は実験的・理論的に興味もたれているが、非局在な振動状態の重ね合わせは電子と振動の結合が強い領域で生じるものであり、結果としてそれらの量子状態と周囲環境も強く結合する。本研究で構築した理論によって今まで不可能であった強結合領域の振る舞いを記述することができるようになり、振動状態の量子効果の理論的予測および実験解析を促進すると考えられる。

研究成果の概要（英文）：In this study, we constructed a new open quantum theory that describes the behavior of systems in dissipative environments. The new theory can describe systems coupled to very strong dissipation, which conventional theories could not describe due to breakdowns of approximations and computational divergences. We showed that strongly coupled vibronic systems often contain such dissipation and that the new theory is able to calculate the quantum dynamics of such systems.

研究分野：物理化学

キーワード：量子ダイナミクス 量子散逸系 非断熱遷移過程 量子非局在化

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

1. 研究開始当初の背景

レーザー分光技術の発展により分子スケールの振動・輸送過程を高時間分解能をもって捉えることが可能となっており、この現象を理解する上で電子的・振動的な量子状態の重ね合わせによる干渉効果(Coherence)の重要性は一般的な概念として定着しつつある[1]。化学的に興味のある系は中心となる量子系に対して溶媒やタンパク質などの多数の環境の振動子が強く結合していることが多く、散逸系の理論を用いて記述することが必要である。実際に、強結合下での超高速現象であるために周囲環境をカノニカルアンサンブルのような温度の尺度しか持たない取り扱いにすることはできず、電子・振動状態に加えて環境のダイナミクスと量子的な効果まで考慮しなければ反応レートや分光スペクトルなどに誤った予言/解釈を与えることが知られており[2]、反応の制御・設計などの点でも重要になりうる。光合成アンテナ・反応中心における励起子・電子移動反応はこのような記述を必要とする例である

スペクトルだけでなく量子ダイナミクス全体を解析するためには、系の遷移周波数のピークに ad hoc に確率的な線幅などを加えるのではなく、全体のモデルハミルトニアンを構築し量子シミュレーションを行う必要がある。しかしながら、電子状態の遷移が非局在な振動状態の重ね合わせを生み出す状況ではその結合(Vibronic Coupling)は大きくなり、多数の振動状態が励起されることになる。大きい量子数を持つ振動状態は環境と強く結合するため強散逸系を扱える量子論が必要となるが、最も数値的に厳密で信頼性があると見なされている階層型運動方程式理論[3]ではそのような場合に発散してしまうという問題があった。このような事情もあり、理論解析では比較的結合が小さい領域に限られており、振動量子の共鳴や状態間のコヒーレンスへの環境揺らぎの効果という注意を要する問題にもかかわらず、揺らぎの相関時間の効果を記述できないマルコフ近似や弱散逸領域でのみ適用可能な二次摂動論が用いられていた[4]。

2. 研究の目的

本研究の目的は Vibronic Coherence の存在と関連する系/環境のダイナミクスが反応に実際にどのような仕組みで影響するのかを記述し、超高速非線形分光の知見を反応の解析・制御に応用する理論的フレームワークを構築することであった。

3. 研究の方法

背景で説明したとおり、散逸環境下での電子・振動の強結合の問題が本質的に含んでいる強散逸問題を取り扱える理論を構築する必要があった。また、これまでモデルに取り入れられていなかった振動の周波数揺らぎを取り込んだハミルトニアンを構成し、本理論を適用して分光スペクトルの計算を含めた解析を行う予定であった。

4. 研究成果

以前に構築した散逸環境下の位相空間ダイナミクスを取り扱う理論(量子 Fokker-Planck 方程式)[5]・および階層型運動方程式の一般化[6]を組み合わせることで現状の理論の問題に対処できると考え、理論構築に取り組んだ。階層型運動方程式は連立微分方程式

$$\begin{aligned} \partial_t \hat{\rho}_n(t) = & -(\mathcal{L} + \hat{\Xi})\hat{\rho}_n(t) - \sum_{j,k} n_j \gamma_{jk} \hat{\rho}_{n-e_j+e_k}(t) \\ & - \sum_k \hat{\Phi}_k \hat{\rho}_{n+e_k}(t) - \sum_k n_k \hat{\Theta}_k \hat{\rho}_{n-e_k}(t) \end{aligned}$$

からなるが、この連立の要素を連続空間にマップすることができ、結果として

$$\begin{aligned} \hat{\mathcal{L}}^f(t) \equiv & \frac{i}{\hbar} \hat{H}^{\text{ext}}(t)^\times + r^f \left(-\partial_q \frac{1}{2\hbar} \hat{H}^{\text{ext}}(t)^\circ \right) \\ & + \hat{\Xi} - \partial_q \left(s^f + s_\Delta^{f\text{BE}} \right) \partial_q^2 \\ & - \sum_\xi \partial_x^{\text{BE}(\xi)\text{T}} \left(\hat{v}^{(\xi)} x^{\text{BE}(\xi)} + \Sigma^{\text{BE}(\xi)} \partial_x^{\text{BE}(\xi)} \right) \\ & + g^{\text{BE}} \sum_\xi \partial_q \sigma^{\text{BE}(\xi)\text{T}} \left(\hat{v}^{(\xi)} x^{\text{BE}(\xi)} + 2\Sigma^{\text{BE}(\xi)} \partial_x^{\text{BE}(\xi)} \right) \end{aligned}$$

$$\partial_t \hat{f}(x^D, x^{BE}, t) = -\hat{\mathcal{L}}^f(t) \hat{f}(x^D, x^{BE}, t)$$

という偏微分方程式となることを見出した[7]。これは以前の量子 Fokker-Planck 方程式の一般化であり、強散逸領域では階層型運動方程式より安定な数値解を得られることを理論的・数値的に示した。図1は系のある量子状態の占有率(Population)の時間遷移であり、散逸が弱い場合では従来の階層型運動方程式や二次摂動論(Redfield 方程式)と一致し、散逸が強く他の理論が発散する場合でも厳密な計算を実行できている。さらに、本理論での連続変数(上記方程式での変数 q)は環境の集合座標(ゆらぎ)の情報を保持しており、図2のように周囲環境の再配置を含めた時間発展の描像を得られることを明らかにした。この表示では系の量子状態の Population や Coherence を環境のゆらぎの座標ごとに分解して得ることができ、理論解析をすることができる。階層型運動方程式は現在散逸系で厳密計算や非摂動計算を必要とする場合の理論の標準であり、本研究の他にもその不安定性に着目したものが近年登場している[8,9]。しかしながら本研究では強結合のそれに着目し、その方程式構造の物理的意味に踏み込んだものでもある。今後拡張として、熱浴空間のコヒーレンスのマッピングまで含めた描像を構築し、系と熱浴空間の Decoherence・Recoherence の効果を含めた解析を可能な理論の作成を予定している。

本研究の結果は特に電子・振動強結合系で有効であるが、他の一般的な散逸系にも適用可能であり、発表論文[7]では近年提案された極低温の量子効果を扱う補正[10]と組み合わせ、例としてゼロ温度近傍での二準位系の自発放射の問題でも従来の方法で実現できなかった計算が実行可能であることを示した。本研究で構築した理論によって今まで不可能であった強結合領域の振る舞いを記述することができるようになり、振動状態の量子効果の理論的予測および実験解析を促進すると考えられる。

また、これらの計算で用いた数値計算プログラムの一部は研究[6]で構築したものを引き続き開発している形であり、一般に公開し近年では他のグループの研究でも利用されている。これも本研究の成果と学術的インパクトの一部と言える。

非線形応答スペクトルの計算は理論的には可能となっているが数値計算コストの問題により達成できておらず、今後の展望の1つである。

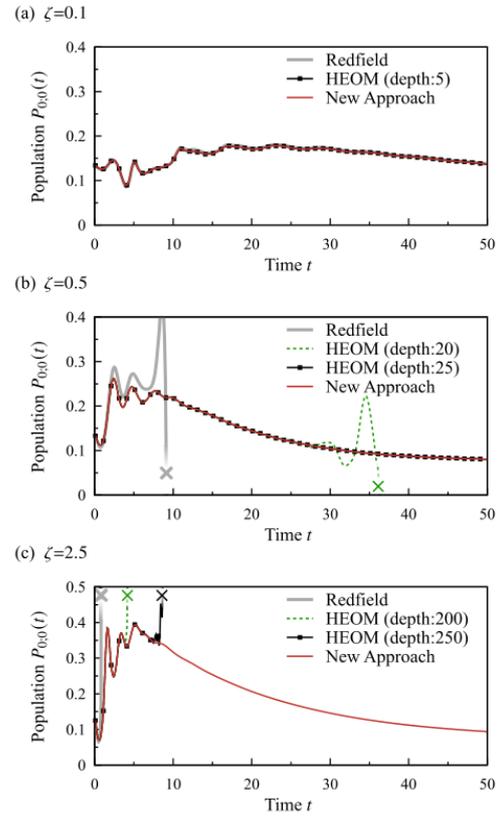


Figure 1. 各散逸系量子論での電子・振動結合系の時間発展[7]。(a)、(b)、(c)の順に散逸強度が大きくなる。

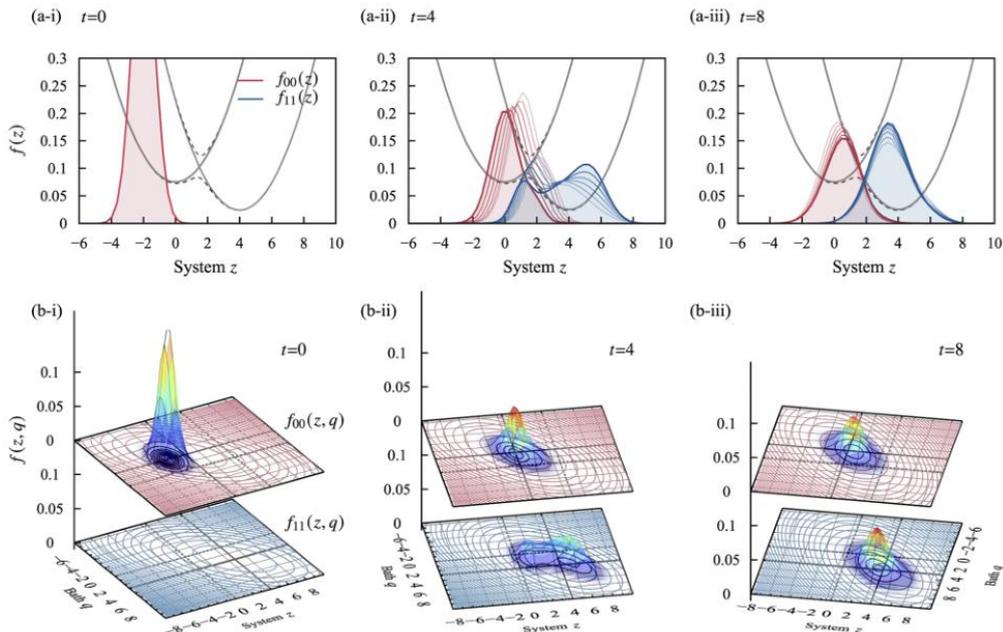


Figure 2 (a)電子・振動結合系の量子波束ダイナミクスと(b)熱浴の集合座標も含めた波束[7]。

- [1] G. D. Scholes, et al., *Nature* **543**, 647 (2017).
- [2] Y. Tanimura, *J. Phys. Soc. Jpn.* **75**, 082001 (2006).
- [3] Y. Tanimura & R. Kubo, *J. Phys. Soc. Jpn.* **58**, 101 (1989).
- [4] S. Rafiq, et al., *Nat. Chem.* **13**, 70 (2021).
- [5] T. Ikeda & Y. Tanimura, *J. Chem. Theory Comput.* **15**, 2534 (2019).
- [6] T. Ikeda & G. D. Scholes, *J. Chem. Phys.* **152**, 204101 (2020).
- [7] T. Ikeda, & A. Nakayama, *J. Chem. Phys.* **156**, 104104 (2022).
- [8] I. S. Dunn, et al., *J. Chem. Phys.* **150**, 184109 (2019).
- [9] T. Li, et al. *J. Chem. Phys.* **156**, 64107 (2022).
- [10] L. Cui, et al., *J. Chem. Phys.* **151**, 024110, (2019).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Ikeda Tatsushi, Nakayama Akira	4. 巻 156
2. 論文標題 Collective bath coordinate mapping of “hierarchy” in hierarchical equations of motion	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 The Journal of Chemical Physics	6. 最初と最後の頁 104104-1 ~ 16
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1063/5.0082936	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計3件（うち招待講演 2件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 池田龍志
2. 発表標題 凝縮相中の量子波束ダイナミクスと非線形光応答の理論研究
3. 学会等名 物理学会第76回年次大会（招待講演）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Tatsushi Ikeda
2. 発表標題 Generalization of open quantum theory of wavepacket dynamics for vibronic systems
3. 学会等名 Pacifichem 2021（招待講演）（国際学会）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 池田龍志
2. 発表標題 散逸環境下の電子・振動結合系における非摂動的な量子動力学理論の開発
3. 学会等名 物理学会第77回年次大会
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

LibHEOM
<https://github.com/tatsushi-ikedalibheom>
PyHEOM
<https://github.com/tatsushi-ikedapyheom>
HEOM理論に基づくシミュレーションを行う数値計算パッケージおよびそのPythonインターフェース。

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------