

令和元年6月25日現在

機関番号：14301

研究種目：基盤研究(A) (一般)

研究期間：2014～2018

課題番号：26248005

研究課題名(和文) 散逸系の階層方程式によるエキシトンや電子移動系の非線形応答解析

研究課題名(英文) Reduced Hierarchical Equations of Motion for Exciton and electron transfer systems: Application to nonlinear response

研究代表者

谷村 吉隆 (TANIMURA, Yoshitaka)

京都大学・理学研究科・教授

研究者番号：20270465

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 30,000,000円

研究成果の概要(和文)：散逸系の量子階層方程式(HEOM)は熱的環境と非マルコフ・非摂動的に相互作用するミクロな分子系の運動を厳密に解く方程式である。本研究の基礎理論的成果は、熱力学量の計算に拡張した虚時間HEOMの導出、波動関数ベースの散逸系のHEOMの導出、オーミック系熱浴のHEOMの導出。応用的成果は光合成電子移動系の2次元電子分光の計算、励起子移動結合電子移動の変換機構の探査、量子熱輸送と量子熱機関の研究、非断熱遷移系の多次元電子振動分光解析、分子性溶液の多次元振動分光に基づいたモデル化とその解析、大規模スピン系への適用などがあげられる。開発した主要な計算コードは、一般に供するためWEB上で公開した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

散逸系の量子力学は光化学反応、光合成初期過程、量子デバイス、量子計算機などで重要な量子過程が、その周りにある溶媒やタンパク質、固体フォノンなどの環境との相互作用により生じた熱的散逸効果により、通常の量子力学で記述不可能な新奇な不可逆現象を記述する。研究代表者が導いた散逸系の量子階層方程式は、環境を特徴づけるゆらぎを非マルコフ・非摂動的に扱いながら厳密に解くことを可能とする運動方程式である。本研究ではこの方程式を非断熱遷移過程の多次元分光や量子熱機関のエントロピーの計算など、現代的な問題に適用することで、方程式の拡張を行い、計算プログラムを公開することで、分子科学のインフラの構築に寄与した。

研究成果の概要(英文)：We have investigated the influence of non-Markovian and non-perturbative system-bath interaction on microscopic system by extending the reduced hierarchical equations of motion (HEOM) formalism. In order to calculate thermodynamics variables, we have derived HEOM in imaginary time, which represents an inverse temperature. To extend an applicability, we have deduced the HEOM for Holstein Hamiltonian. The Schroedinger HEOM has also been introduced to reduce the requirement of computational memory. As applications, we have studied the electron-transfer process by simulating two-dimensional electronic spectroscopy, an exciton coupled electron transfer process, quantum heat-transport and heat engines, multi-dimensional electronic-vibrational spectroscopy for various non-adiabatic transition processes, a quantum spin glass system, and a modeling of molecular liquids on the basis of multi-dimensional vibrational spectroscopy. Some of developed computer codes are provided on our WEB site.

研究分野：理論化学

キーワード：散逸系の量子力学 階層方程式(HEOM) 非断熱遷移過程 2次元電子分光 励起子移動反応 多次元振動分光 量子熱力学 量子スピン系

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

散逸系の階層型運動方程式 (Hierarchy Equations of Motion, 以下 HEOM) は申請者が博士論文で導出した方程式を源流とした、量子散逸系の動的過程を非マルコフ・非摂動的に厳密に計算可能とする運動方程式である。HEOM は多次元振動分光スペクトルを計算するために発展させた手法であり、系と環境(熱浴)の相互作用を厳密に扱えるだけでなく、その階層要素のおかげで系と環境の間の量子コヒーレンスも考慮出来るため、時間依存した外場による過程や非線形応答関数も計算可能である。これに対し一般化されたレッドフィールド方程式は、基本的に摂動論であり、また量子コヒーレンスの問題で多次元スペクトルを正しく再現できない。HEOM は優れた方程式であるが、計算コストが高いのが難点である。HEOM のプログラム自体は、これまでの科研費の成果として、二準位系に対するもの完成し、申請者の WEB 上で公開した。しかし、その計算コストゆえに実験に即した大きな系を解析することは、実験家はもとより理論家でも難しい。近年発展している多次元電子振動分光や量子熱力学等に対し、HEOM を用いて信頼性の高い解析を行うことが鍵となっており、そのインフラを構築する事が急務である。

2. 研究の目的

本研究は、国際的に認知された HEOM を、現在発展しつつある分子科学のさまざまな問題に適用し、一般的な PC でも使える並列計算用のプログラムを開発・解析を行うことで、実験家・理論家の便宜を図るとともに、近似的、摂動論的にしか研究されていない、量子多体系における量子散逸の問題を厳密に調べ、新しいパラダイムを開こうというものである

3. 研究の方法

凝縮相中分子の非断熱遷移、光解離過程、それらの 2 次元電子分光、電子振動分光、2 次元振動分光のモデル解析、光合成アンテナ系の励起子輸送、光合成反応中心の電子移動、熱輸送、量子共鳴トンネル、量子熱機関、量子スピングラス系などの問題に対して散逸系の階層方程式を用いて研究することにより、方程式自身の改良や拡張を行い、適用範囲を広げるとともに、非摂動・マルコフ極限という近似下で調べられてきたこれらの問題を再考し、既成概念を破る新奇な現象を探る。計算にあたっては、並列化やグラフィックス・プロセッサ・ユニット (GPU) を用いたプログラム開発を行い、PC レベルで複雑な計算を実行できるようにする。

4. 研究成果

5 年の研究期間中、階層方程式の基礎フォーマリズムの発展および、その適用に対して大きな進展があった。結果は 23 本の投稿論文として掲載された。JCP に掲載された 11 本論文のうち Editor's choice や Pick に選ばれたものは 4 本にのぼる。これらの成果により国際会議に 20 件以上招待されている。具体的には、基礎フォーマリズムの成果として(1) 熱力学量も計算可能とする虚時間階層方程式の導出[1, 3], (2)ホルンスタインハミルトニアンに対する HEOM の導出[7, 12], (3)波動関数ベースの散逸系の階層方程式の導出[21], (3)オーミック分布に対する HEOM の導出[23], (4)HEOM のポジティビティの研究[16]、などである。応用としては(5)励起子移動から電子移動への変換機構の探求[17]、(6)量子輸送と量子熱機関の研究[8,15](7)非断熱遷移系の多次元電子振動分光への応用[18,22]、(8)外場下での共鳴トンネルダイオード系の研究[10]、(9)分子性溶液の多次元振動分光に基づいたモデル化とその解析[2,4,9,11,13,14]、(10)大規模スピン系・量子アニーリングへの適用[6]などである。

これらの成果は英語 Power Point 講義録に含めて、開発したいいくつかの重要な HEOM の計算コードとともに WEB 上で公開した。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計 23 件)

1. Y. Tanimura, "Reduced hierarchical equations of motion in real and imaginary time: Correlated initial states and thermodynamic quantities", J. Chem. Phys., 査読有, 141 巻, 2014, 044114[13p]
<http://dx.doi.org/10.1063/1.4890441>
2. H. Ito, T. Hasegawa, and Y. Tanimura, "Calculating two-dimensional THz-Raman-THz and Raman-THz-THz signals for various molecular liquids: The samplers", J. Chem. Phys., 査読有, 141 巻, 2014, 124503[11p]
<http://dx.doi.org/10.1063/1.4895908>
3. Y. Tanimura, "Real-time and imaginary-time quantum hierarchal Fokker-Planck equations", J. Chem. Phys., 査読有, 142 巻, 2015, 144110[20p]
<http://dx.doi.org/10.1063/1.4916647>
4. T. Ikeda, H. Ito, and Y. Tanimura, "Analysis of 2D THz-Raman spectroscopy using a non-Markovian Brownian oscillator model with nonlinear system-bath interactions", J. Chem. Phys., 査読有, 142 巻, 2015, 212421[15p]
<http://dx.doi.org/10.1063/1.4917033>
5. A. G. Dijkstra and Y. Tanimura, "Linear and third- and fifth-order nonlinear spectroscopy of a charge transfer system coupled to an underdamped vibration", J. Chem. Phys., 査読有, 142 巻, 2015, 212423[7p]

- <http://dx.doi.org/10.1063/1.4917025>
6. M. Tsuchimoto and Y. Tanimura, "Spins Dynamics in a Dissipative Environment: Hierarchical Equation of Motion Approach using a Graphics Processing Unit (GPU)", *J. Chem. Theory Comput.*, 査読有, 11 巻, 2015, 3110-3115
<http://dx.doi.org/10.1021/acs.jctc.5b00488>
 7. L. Chen, Y. Zhao and Y. Tanimura, "Dynamics of a one-dimensional Holstein polaron with the hierarchical equations of motion approach", *J. Phys. Chem. Lett.* 査読有, 6 巻, 2015, 3110-3115
<http://dx.doi.org/10.1021/acs.jpcclett.5b01368>
 8. A. Kato and Y. Tanimura, "Quantum Heat Transport of a Two-Qubit System: Interplay between System-Bath Coherence and Qubit-Qubit Coherence", *J. Chem. Phys.*, 査読有, 143 巻, 2015, 064107-064115
<http://dx.doi.org/10.1063/1.4928192>
 9. H. Ito, J. Jo, and Y. Tanimura, "Notes on simulating 2D Raman and THz-Raman signals with a full molecular dynamics simulation approach", *Struct. Dyn.*, 査読有, 2 巻, 2015, 054102-054124
<http://dx.doi.org/10.1063/1.4932597>
 10. R. Grossmann, A. Sakurai, Y. Tanimura, "Electron pumping under non-Markovian dissipation: The role of the self-consistent field", *J. Phys. Soc. Jpn.* 査読有, 85 巻, 2015, 034803-034811
<http://dx.doi.org/10.7566/JPSJ.85.034803>
 11. H. Ito and Y. Tanimura, "Simulating two-dimensional infrared-Raman and Raman spectroscopies for intermolecular and intramolecular modes of liquid water", *J. Chem. Phys.*, 査読有, 144 巻, 2016, 074201-074218
<https://doi.org/10.1063/1.4941842>
 12. N. Zhou, L. Chen, Z. Huang, K. Sun, Y. Tanimura, and Y. Zhao, "Fast, Accurate Simulation of Polaron Dynamics and Multidimensional Spectroscopy by Multiple Davydov Trial States", *J. Phys. Chem. A*, 査読有, 120 巻, 2016, 1562-1576
<http://dx.doi.org/10.1021/acs.jpca.5b12483>
 13. J. Jo, H. Ito, and Y. Tanimura, "Full molecular dynamics simulations of liquid water and carbon tetrachloride for two-dimensional Raman spectroscopy in the frequency domain", *Chemical Physics*, 査読有, 481 巻, 2016, 245-249
<http://doi.org/10.1016/j.chemphys.2016.07.002>
 14. H. Ito, T. Hasegawa, and Y. Tanimura, "Effects of intermolecular charge transfer in liquid water on Raman spectra", *J. Phys. Chem. Lett.*, 査読有, 7 巻, 2016, 4147-4151
<http://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.6b01766>
 15. A. Kato and Y. Tanimura, "Quantum Heat Current under Non-perturbative and Non-Markovian Conditions: Applications to Heat Machines", *J. Chem. Phys.*, 査読有, 144 巻, 2016, 224105
<http://dx.doi.org/10.1063/1.4971370>
 16. B. Witt, L. Rudnicki, Y. Tanimura, and F. Mintert, "Exploring complete positivity in hierarchy equations of motion", *N. J. Phys.*, 査読有, 19, 2017, 13007
<https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1367-2630/19/1/013007>
 17. S. Sakamoto and Y. Tanimura, "An exciton-coupled electron transfer process controlled by non-Markovian environments", *J. Phys. Chem. Lett.*, 査読有, 8 巻, 2017, 5390-5394
<http://dx.doi.org/10.1021/acs.jpcclett.7b01535>
 18. T. Ikeda and Y. Tanimura, "Probing photoisomerization processes by means of multi-dimensional electronic spectroscopy: The multi-state quantum hierarchical Fokker-Planck Equation approach", *J. Chem. Phys.* 査読有, 146 巻, 2017, 14102
<http://dx.doi.org/10.1063/1.4989537>
 19. Y. Iwamoto, Y. Tanimura, "Linear absorption spectrum of a quantum two-dimensional rotator calculated using a rotationally invariant system-bath Hamiltonian", *J. Chem. Phys.*, 査読有, 149 巻, 2018, 084110-084110
<http://dx.doi.org/10.1063/1.5044585>
 20. T. Ikeda, Y. Tanimura, "Phase-space wavepacket dynamics of internal conversion via conical intersection: Multi-state quantum Fokker-Planck equation approach", *Chem. Phys.*, 査読有, 515 巻, 2018, 203-213
<http://dx.doi.org/10.1016/j.chemphys.2018.07.013>
 21. K. Nakamura, Y. Tanimura, "Hierarchical Schrödinger equations of motion for open quantum dynamics", *Phys. Rev. A*, 査読有, 98 巻, 2018, 12109
<http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevA.98.012109>
 22. T. Ikeda, A. G. Dijkstra, Y. Tanimura, "Modeling and analyzing a photo-driven molecular motor system: Ratchet dynamics and non-linear optical spectra", *J. Chem. Phys.*, 査読有, 150 巻, 2019, 114103-114103
<http://dx.doi.org/10.1063/1.5086948>

23. T. Ikeda, Y. Tanimura, "Low-Temperature Quantum Fokker-Planck and Smoluchowski Equations and Their Extension to Multistate Systems", J. of Chem. Theor. and Comp., 査読有, 15 巻, 2019, 2517-2534
<http://dx.doi.org/10.1021/acs.jctc.8b01195>

[学会発表](計 45 件)

1. 谷村吉隆, "Calculating 2D THz-Raman signals for various molecular liquids: The samplers", 7th International Conference on Coherent Multidimensional Spectroscopy (CMDs 2014) (招待講演), 米国・オレゴン大学, 2014
2. N. Dattani and Y. Tanimura, "Numerically exact dynamics and 2D spectra for open quantum systems with super-ohmic spectral densities, via the Hierarchical Equations of Motion (HEOM)", 日本物理学会 2014 年秋季大会, 中部大学春日井キャンパス, 2014
3. 伊藤広伸 長谷川太祐, 谷村吉隆, "フル分子動力学法による各種液体分子の二次元テラヘルツ-ラマンシグナルの計算と解析", 第 8 回分子科学討論会, 広島大学, 2014
4. 池田龍志 伊藤広伸 谷村吉隆, "2 次元 THz-ラマン分光の非マルコフ・ブラウン振動子モデルによる解析" 第 8 回分子科学討論会, 広島大学 東広島キャンパス, 2014
5. 谷村吉隆, "Conference on Vibronic & Electronic Excitations in Confined Systems", Conference on Vibronic & Electronic Excitations in Confined Systems (招待講演), スペイン ララゲーナ大学, 2014
6. 趙珠延・谷村吉隆, "分子動力学による溶液の分子内・分子間振動の 2 次元ラマン分光, THz-Raman 分光スペクトルの直接計算", 回分子シミュレーション討論会, 仙台, 2014
7. 谷村吉隆, "Quantum biology and quantum noise", Quantum Effects in Biological Systems Workshop 2014 (招待講演), シンガポール 南洋理工科大学, 2014
8. 谷村吉隆, "Reduced hierarchal equations of motion approach to quantum dissipative dynamics, Dynamical Quantum Effects in Molecular Processes Workshop (招待講演)(国際学会)", Graduate Center, The City University of New York, 2015
9. 谷村吉隆, "Quantum heat transport of a two-qubit system: Interplay between system-bath coherence and qubit-qubit coherence", Recent Advances in Quantum Dynamics and Thermodynamics of Complex Systems. The 15th ICQC Satellite Meeting (招待講演)(国際学会), College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, 2015
10. 谷村吉隆, "Quantum Heat Transport of a Two-Qubit System: Interplay between System-Bath Coherence and Qubit-Qubit Coherence", 5th Summit Meeting: "Excitation Energy Transfer Processes in Physical, Chemical and Biological Systems" (招待講演)(国際学会), Technische Universität München, 2015
11. 谷村吉隆, "Real-Time and Imaginary-Time Quantum Hierarchal Equation", Quantum Dissipation: Progress and Perspectives (招待講演)(国際学会), Freiburg Institute for Advanced Studies Albert-Ludwigs Universität Freiburg, 2015
12. 谷村吉隆, "Simulating, Modeling, and Analyzing Two-Dimensional THz-Raman Spectroscopies", TSRC2015 Vibrational Dynamics (招待講演)(国際学会), Telluride Science Research Center, Telluride, Colorado, USA, 2015
13. 伊藤広伸, 谷村吉隆, "液体水の分子動力学法による 2 次元振動分光スペクトル計算と分子内 OH 伸縮振動および分子間水素結合並進運動間における振動カップリングの解析", 第 9 回分子科学討論会, 東京工業大学 大岡山キャンパス, 2015
14. 趙珠延・谷村吉隆, "分子動力学シミュレーションによる 2 次元ラマン分光の実験解析: CHCl₃/CCl₄ 溶液", 第 9 回分子科学討論会, 東京工業大学 大岡山キャンパス, 2015
15. 谷村吉隆, "Two-dimensional Spectroscopy for Quantum Heat Transport", International CECAM-Workshop "Open Quantum Systems: computational Methods" (招待講演)(国際学会),

The University of Hong Kong, 2015

16. 池田龍志・谷村吉隆, "非断熱遷移過程の二次元電子分光による理論解析", 物理学会第71回年次大会, 東北学院大学, 2016
17. 谷村吉隆, "Reduced Hierarchy Equations of Motion Approach to a Quantum dissipative System", Quantum Effects in Biological Systems (QuEBS) School and Conference (Keynote Speaker) (招待講演)(国際学会), Protea Hotel Edward, South Africa, 2016
18. 谷村吉隆, "Quantum Heat Current under Nonperturbative and Non-Markovian Conditions: Application to Heat Machines", 624. WE-Heraeus-Seminar: Simulating Quantum Processes and Devices (招待講演)(国際学会), Alfred-Krupp-Wissenschaftskolleg Greifswald, 2016
19. 谷村吉隆, "Quantum Heat Current under Nonperturbative and Non-Markovian Conditions", Statistical methods of Markovian and non-Markovian processes in molecular physics (招待講演)(国際学会), University of Ulm, 2016
20. 伊藤広伸, 谷村吉隆, "Full molecular dynamics simulations for single-beam spectrally controlled two-dimensional Raman spectroscopy", 第10回分子科学討論会, 神戸ファッションマート, 2016
21. 趙珠延, 伊藤広伸, 谷村吉隆, "二次元電子分光を用いた非断熱遷移ダイナミクスの観測に関する理論的研究", 第10回分子科学討論会, 神戸ファッションマート, 2016
22. 池田龍志, 谷村吉隆, "光異性化過程における非断熱遷移: 非マルコフ熱浴の影響と二次元電子分光", 第10回分子科学討論会, 神戸ファッションマート, 2016
23. 池田龍志, 谷村吉隆, "階層型運動方程式による量子熱機関の解析", 2016 日本物理学会秋季大会, 金沢大学角間キャンパス, 2016
24. 加藤彰人, 谷村吉隆, "光合成系 II におけるエキシトン及び電子移動の解析", 2016 日本物理学会秋季大会, 金沢大学角間キャンパス, 2016
25. 坂本想一, 谷村吉隆, "光合成系 II におけるエキシトン及び電子移動の解析", 日本物理学会大72回年次大会(2017), 大阪大学豊中キャンパス, 2017
26. 岩元佑樹, 谷村吉隆, "微小ジョセフソン接合での巨視的量子トンネル効果における散逸の影響", 日本物理学会大72回年次大会(2017), 大阪大学豊中キャンパス, 2017
27. 谷村吉隆, "Non-Markovianity and Strong Coupling Effects in Thermodynamics", WE-Heraeus-Seminar, Germany (招待講演)(国際学会), 2017
28. 谷村吉隆, "Probing photoisomerization processes by means of multi-dimensional electronic spectroscopy", Telluride workshop on Vibrational Dynamics (招待講演)(国際学会), 2017
29. 谷村吉隆, "Reduced hierarchal eqs. of motion approach to multi-dimensional spectorcopies", The Greater Boston Area Theoretical Chemistry Lecture, Boston (招待講演), 2017
30. 谷村吉隆, "An exciton-coupled electron transfer process controlled by non-Markovian environments", MIT, Boston, 2017
31. 谷村吉隆, "Probing photoisomerization processes by means of multi-dimensional electronic spectroscopy: The multi-state quantum hierarchal Fokker-Planck Equation approach", bullet Les Houches, Quantum Dynamics and Spectroscopy of Functional Molecular Materials and Biological Photosystems (招待講演), 2017
32. 谷村吉隆, "Non-adiabatic processes: roles of heat-bath", The 9th International Conference on Excited State Processes in Electronic and Bio nanomaterials, Santa Fe (招待講演)(国際学

- 会), 2018
33. 谷村吉隆, "The multi-state Fokker-Planck approach to nonadiabatic wavepacket dynamics", Workshop on non-adiabatic chemistry, 北京 (招待講演)(国際学会), 2018
 34. 谷村吉隆, "An exciton-coupled electron transfer process controlled by non-Markovian environments", Workshop on quantum effects in biological systems, Lithuania (国際学会), 2018
 35. 谷村吉隆, "Hierarchical Equations of Motion (HEOM) approach for Bosonic heat-bath problems", International Conference on Complex & Functional Materials (ICCFM-2018), Kolkata (招待講演)(国際学会), 2018
 36. 谷村吉隆, "Quantum Fokker-Planck Eqs. & Smoluchowski Eqs for Low Temp.", Invited lecture at University of Leeds, UK (招待講演), 2018
 37. 谷村吉隆, "Low-Temperature Quantum Fokker-Planck and Smoluchowski Equations: Applications to Nonlinear Spectroscopies", International conference of nonlinear optical spectroscopy(ICCFM-2018), 合肥 (招待講演)(国際学会), 2019
 38. 谷村吉隆, "Low-Temperature Quantum Fokker-Planck and Smoluchowski Equations: Applications to Nonlinear Spectroscopies", Dynamics at the Interface of Chemistry and Biology (DICB-2019), Bangalore (招待講演)(国際学会), 2019
 39. 岩元祐樹, 谷村吉隆, "剛体回転子の線系スペクトルにおける散逸の影響", 同志社大学, 日本物理学会 2018 秋季大会, 2018
 40. 池田龍志, 谷村吉隆, "非断熱遷移ダイナミクスにおける環境の低温量子効果の記述", 同志社大学, 日本物理学会 2018 秋季大会, 2018
 41. 池田龍志, 谷村吉隆, "散逸環境下での円錐交差を通る非断熱波束ダイナミクスの理論的解析", 福岡国際会議場, 第 12 回分子化学討論会, 2018
 42. 谷村吉隆, "Probing non-adiabatic transitions by means of 3DEVS", Coherent Multidimensional Spectroscopies 2018, Seoul (招待講演)(国際学会), 2018
 43. 谷村吉隆, "Recent progress in our investigations into open system quantum dynamics", Invited lecture at Oxford University, UK (招待講演), 2018
 44. 谷村吉隆, "The multi-state Fokker-Planck approach to nonadiabatic wavepacket dynamics", Invited Lecture at University of Tartu, Estonia (招待講演), 2018
 45. 谷村吉隆, "Reduced Hierarchical Eqs of Motion Approach to Open Quantum Dynamics", Invited Lecture at Jawaharlal Nehru University, New Delhi (招待講演), 2019
- [図書] (計 1 件)
1. A. Kato and Y. Tanimura, Springer International Publishing, Hierarchical Equations of Motion Approach to Quantum Thermodynamics in Thermodynamics in the Quantum Regime, 2018, pp575-591

[その他]

ホームページ等

研究概要、英語パワーポイント講義録、開発したプログラムは以下からダウンロード可能
http://theochem.kuchem.kyoto-u.ac.jp/research/research_activityJ.htm

6 . 研究組織

(1)研究分担者 N/A

(2)研究協力者 N/A

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 個人に帰属されます。