

( 続紙 1 )

京都大学	博士 ( 理学 )	氏名	張 嘉驥
論文題目	Applications of Real and Imaginary time Hierarchical Equations of Motion (実時間と虚時間の階層方程式の実用)		
(論文内容の要旨)			
<p>化学反応は溶媒やたんぱく質などの環境のと熱的な相互作用により、不可逆的に生じる。よって化学反応をシミュレーション・解析するためには、環境の効果を理解することが不可欠である。プロトン移動反応 (PT) やプロトン共役電子移動 (PCET) などの反応では、量子効果も重要となり、開放系の量子ダイナミクスに基づく議論が必要である。化学系は環境と強く結びつき (非摂動)、環境から生じる揺らぎの相関 (非マルコフ過程) も考慮する必要がある。本論文は量子階層的運動方程式 (HEOM) を用いてPTとPCET過程における環境の影響を探求したものである。</p> <p>PT系として、プロトン移動反応 (PTR) 座標と速度促進振動 (RPV) 座標で記述される2次元のポテンシャルエネルギー面を考えた。熱浴の効果は、これまでの研究では線形系-熱浴相互作用に基づいて調べられた研究のみであったが、本研究ではより現実的な、指数線形 (EL) の系-熱浴相互作用を考慮した。この相互作用は主にPTRモードの振動減衰とRPVモードのポピュレーション緩和を引き起こす。数値シミュレーションはHEOMを用いておこなった。熱浴相関時間の値を変え、異なる温度における系-熱浴結合強度の関数として、化学反応速度における熱浴の相互作用の役割を解析した。結果の顕著な特徴は、古典・量子クラマース理論から予測される反応速度が、温度上昇に伴い増加するのに対し、本EL相互作用モデルでは逆の温度依存性を示すことである。また、反応速度の系-熱浴結合の関数として記述される増加減少過程も、ELモデルでは抑制され、系-熱浴の相互作用強度が大きくなるとプラトー状に変わる。このような特徴は、PTRモードにおける振動緩和過程とRPVモードにおける集団緩和過程の相互作用から生じたことを解明した。</p> <p>さらに、このPT系のモデルを拡張し、生体や光電材料における太陽エネルギー利用の基礎となる光誘起PCET過程についての研究を行った。このモデルを用いて電子移動とプロトン移動の寄与を分離し、熱環境下でのPPCET反応のダイナミクスと効率を解析した。非マルコフ的な環境下でのPPCET過程を量子的に研究するためにHEOMを採用した。非平衡反応ダイナミクスを詳細に調べるために、過渡吸収分光スペクトル (TAS) と2次元共鳴電子振動分光スペクトル (2DREVS) を計算した。その結果TASと2DREVSによって異なる遷移経路を分離観測する可能性を示した。計算には系の固有状態表現を用いており、配位空間の次元を上げ、より複雑な系-熱浴相互作用を導入するなど、反応系の記述を改良することも容易である。本研究により、複雑なPPCET反応の非平衡反応ダイナミクスを解析可能とする強力なツールを提供することに成功した。</p> <p>また、非マルコフ型熱浴と強く結合した系の熱力学的分配関数を厳密な方法で評価する、虚時間階層型運動方程式 (imHEOM) を発展させた。逆温度に関して微分した <math>\beta</math> 微分 imHEOM (BD-imHEOM) を導入することで、imHEOMを効率よく解く事を可能とし、さらに、ポリハーモニック分解 (PHD) 法を導入し、imHEOMとBD-imHEOMの両方を簡潔な階層構造で構築することにより、数値計算性能を高精度に向上させることを可能にし、<math>2 \times 2</math> イジングモデルを用いて計算効率を実証した。</p>			

(続紙 2 )

(論文審査の結果の要旨)

申請者は本学位論文において、量子効果が顕著な役割をするプロトン移動反応とプロトン共役電子移動反応を対象とし、その量子ダイナミクスを不可逆的に導く溶媒やたんぱく質などの環境の効果を、散逸系の量子力学の理論を適用することにより研究した。数値的に厳密なシミュレーションを行い、さらに非線形分光スペクトルも計算することにより、電子移動やプロトン移動反応に及ぼす環境の熱的効果を調べることに成功した。

現実系において完全な意味で「孤立」した系は存在せず、注目している系は溶媒等の環境と何らかの形で相互作用する。特に化学や生物物理で注目される分子科学の問題の大部分においては、我々が注目する少数の自由度の部分系（特定の振動・回転モードや電子状態、集合的な反応座標など）はその分子の注目部分系以外の自由度や溶媒、周囲のタンパク質環境などと強く結合しており、その「環境」は系の動的な振る舞いに対してしばしば決定的な役割を果たす。そのような環境の影響を調和振動子の集まりである熱浴を用いて記述する散逸系の量子力学は、莫大な自由度を持つ環境の効果を無視できない、化学現象の解明には有用な手法である。

本学位論文において、申請者はプロトン自由度をプロトン移動反応座標と速度促進振動座標を関数とする2次元のポテンシャルエネルギー面で表し、それぞれの自由度に対する環境の影響を熱浴との相互作用として取り入れた。熱浴を用いるこれまでの研究の多くは、線形系-熱浴相互作用を仮定していたが、本研究ではより現実的な、指数線形(EL)の系-熱浴相互作用を考慮した。この相互作用は主にPTRモードの振動減衰とRPVモードのポピュレーション緩和を引き起こす。環境との相互作用により生ずる揺動や散逸は、非摂動・非マルコフ的に扱う必要があり、シミュレーションには階層的運動方程式(HEOM)を用いた。温度や環境との結合強度を変えることにより、プロトン移動や電子移動過程に及ぼす環境の効果を考察した。反応ダイナミクスを調べるだけでなく、過渡吸収分光スペクトル(TAS)と2次元共鳴電子振動分光スペクトル(2DREVS)を計算し、スペクトルを通じてそれぞれの過程の役割を解析した。本研究はプロトン移動反応とプロトン共役電子移動反応の研究を通して、熱浴と反応系の量子エンタングルメントが重要となるような非平衡化学反応ダイナミクスを解析するための強力なツールを提供することにも成功している。特にプロトン移動過程と電子移動過程が協奏するプロトン共役電子移動反応を対象としたスペクトル計算は、本研究によって初めて行われたものであり、今後当該分野の理論や実験研究者に及ぼす影響も大きいと考えられる。

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5年1月18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