

Exciton dynamics in a quantum mechanical bath

(Kyoto University) ○Arend G. Dijkstra, Yoshitaka Tanimura
dijkstra@kuchem.kyoto-u.ac.jp, tanimura@kuchem.kyoto-u.ac.jp

New theory is needed to explain recent ultrafast experiments on the exciton dynamics in complex environments, such as biological systems or conjugated polymers. In particular, the commonly used approximation (in for example Redfield theory and quantum master equations) of a fast bath is invalid. Our calculations show how a more complete treatment of the bath influences exciton dynamics and nonlinear optical observables.

Introduction Absorption of light in complex materials such as biological light-harvesting systems, DNA, molecular aggregates and conjugated polymers creates excitons. The transport of energy is determined by the nature of these excitons, which depends on the structure of the light-absorbing molecules (also called chromophores), as well as on their interaction with the surrounding environment. Two limits of exciton transport can occur. In the strongly quantum mechanical case, where the effect of the environment is relatively weak, the exciton moves coherently through the network of chromophore molecules. In a linear system, the coherent mechanism leads to ballistic, wave-like transport. In any geometry, this form of transport is typically faster than the incoherent, diffusive hopping. The latter results when the effect of the environment is strong, destroying the quantum mechanical communication between chromophores. The exciton transport can be studied on a femtosecond time scale using nonlinear optics with short laser pulses. To correctly model these experiments, it is crucial to properly include the time scale of the dynamics in the complex environment.

Model A typical exciton system can be described by a Hamiltonian that includes a collection of chromophores, their coupling to each other, and the effect of the environment on the transition frequency of each chromophore. It can be written as

$$H = \sum_n \epsilon_n c_n^\dagger c_n + \sum_{nn'} J_{nn'} c_n^\dagger c_{n'} - \sum_{n,j} g_{n,j} c_n^\dagger c_n x_j + \sum_j \left(\frac{p_j^2}{2m_j} + \frac{m_j \omega_j^2 x_j^2}{2} \right). \quad (1)$$

Here, the chromophores are labeled with indices n and n' , which run from 1 to the number of chromophores N . Creation and annihilation operators for these modes are denoted c^\dagger and c , respectively. The environment is modeled as a set of infinitely many harmonic oscillators, labeled by an index j , with coordinates x_j , momenta p_j , masses m_j and frequencies ω_j . Because the coupling is linear in the harmonic coordinates, all information about the effect of the bath on the exciton system is contained in the spectral densities

$$\mathcal{J}_{nn'}(\omega) = \sum_j \frac{g_{n,j} g_{n',j}}{2m_j \omega_j} \delta(\omega - \omega_j). \quad (2)$$

A useful model for the spectral densities is given by the overdamped Brownian oscillator,

$$\mathcal{J}_{nn'}(\omega) = 2\lambda_{nn'} \gamma_{nn'} \frac{\omega \gamma_{nn'}}{\gamma_{nn'}^2 + \omega^2}. \quad (3)$$

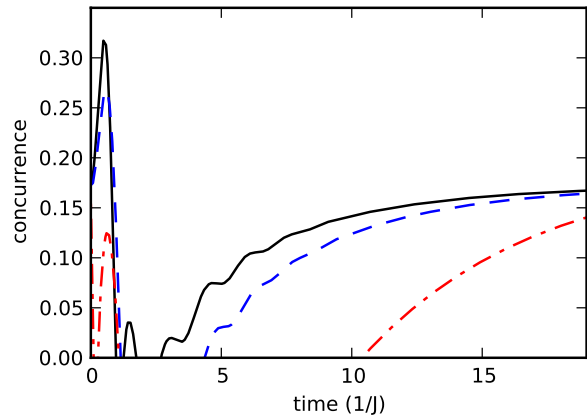


FIG. 1. Time evolution of the entanglement of two qubits after a pulse has been applied to the equilibrium state. The solid line shows the result of the full calculation, while the system-bath coherence at $t = 0$ was neglected in the results presented as a dashed line. The dash-dotted line shows the Redfield result (from Ref. 3).

This model includes the time scale of the environment through the parameters $\gamma_{nn'}$, and models environment-induced fluctuations as well as dissipation.

Results In the often employed Markovian approximation, one assumes that the time scale of the environmental dynamics, $1/\gamma$, is much faster than the dynamics in the system. This approximation leads to various quantum master equations, including the Redfield formalism.

The approximation clearly breaks down for systems where the environment evolves on a time scale similar to the system. In the extreme case, where the time scale of the environment is much slower than any system dynamics, the bath is essentially frozen. This leads to a nonergodic situation, in which each system in the ensemble interacts with a different, static environment. Dissipation is absent in this limit. Here, we use the hierarchy of equations of motion approach to study the situation in which the system and environment time scales are similar. This is typically the case in exciton transport in biological systems, as well as for qubits in a complex environment. In this case, the correct exciton dynamics is significantly different from the Markovian prediction. Furthermore, depending on the excitation mechanism, initial correlations between system and environment can be important.

Unlike in the Markovian case, where these correlations decay directly, they influence the exciton dynamics after excitation. To show the effect of initial correlations, we plot the entanglement of two qubits after excitation in Figure 1. It is clear that there is a significant difference between the predictions of the Redfield theory and the exact results, originating in the time scale of the environment. As a second example, we show a nonlinear optical observable - the two-time anisotropy decay - in Figure 2. Comparing such calculations with experiment can shine light on the exciton dynamics.

Conclusion In conclusion, we have studied excitons in a complex environment, in the case where the exciton dynamics occurs on a similar time scale as the motion of the environment. In this case, approximations such as the Markovian limit, or a static environment, break down. In future work, it will be of interest to extend the calculations to other observables, such as the various two-dimensional spectra, as well as to other physical systems.

References

- [1] E. Collini and G. D. Scholes, *Science* **323**, 369 (2009)
- [2] A. Ishizaki and G. R. Fleming, *J. Chem. Phys.* **130**, 234111 (2009)
- [3] A.G. Dijkstra and Y. Tanimura, *Phys. Rev. Lett.* **104**, 250401 (2010)
- [4] A.G. Dijkstra and Y. Tanimura, *New J. Phys.* **12**, 055005 (2010)

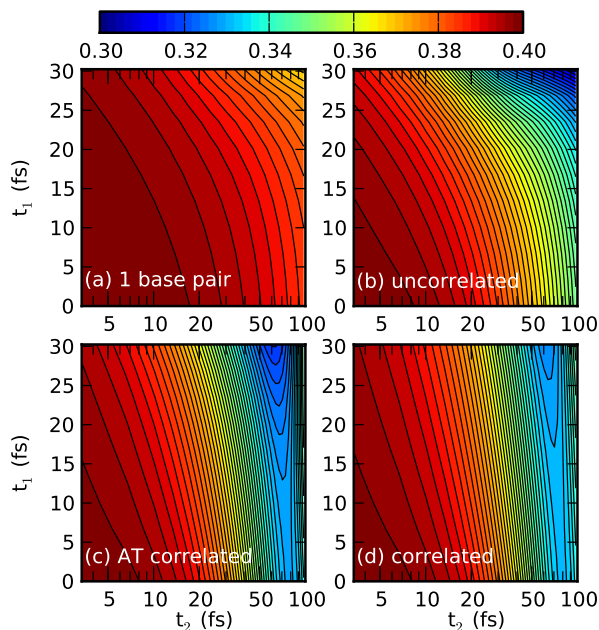


FIG. 2. Two-time anisotropy decay in a B-DNA helix for (a) a single base pair and 12 bases with (b) uncorrelated fluctuations in each base, (c,d) correlated fluctuations (from Ref. 4).

三角形グラフェンナノフレークからなるマルチラジカル分子系の開殻性と三次非線形光学特性についての理論的研究

(阪大院基礎工¹⁾、阪大院理²⁾、産総研関西センター³⁾)

○ 米田京平¹⁾、福井仁之¹⁾、南拓也¹⁾、岸亮平¹⁾、久保孝史²⁾、
鎌田賢司³⁾、太田浩二³⁾、中野雅由¹⁾

【緒言】これまで非線形光学 (NLO) 物質の開発や機構の解明を目指した実験および理論研究が数多くなされ、様々な物質の探索が行われてきたが、従来の物質はその殆どが閉殻分子系に基づくものであった。近年我々は未開拓の開殻分子系の新規の非線形光学物性の理論を構築し、その構造-特性相関の解明を進めてきた。特に、一重項ジラジカル分子系に関しては、i) 三次非線形光学効果の分子レベルの起源である第二超分極率 γ が開殻性の指標であるジラジカル因子 (y) に対し顕著な依存性を示すこと、ii) ジラジカル因子が中間の値を持つ系において、閉殻系 ($y=0$) や完全開殻系 ($y=1$) に比べ γ が著しく増大すること、が種々のジラジカル分子系やモデル系に対する量子化学計算より明らかになった[1]。

一方、近年、単層グラファイトであるグラフェンが、新たな電子デバイスの基本物質として注目され、中でも有限サイズ分子であるグラフェンナノフレーク (GNF) の物性の構造やサイズ依存性が盛んに研究されている。GNF のジグザグ端に不対電子が局在分布することが理論的研究により予測されている[2]が、これはジグザグ端を持つ GNF が開殻分子系であることを示唆している。実際、我々のこれまでの研究より、いくつかの GNF が一重項ジラジカル状態を持つことが計算から確認された。また、サイズの大きな GNF においては複数のラジカル対からなるマルチラジカル性の発現ならびに、それに対応したより複雑な γ の変化が予測されており[3]、新規 NLO 物質として GNF は非常に興味深い対象であると考えられる。

本研究では三角形 GNF を構成単位とし、これを一次元的に複数個連結した種々のモデル分子系に対して、量子化学的手法を用いてそのジラジカル因子やスピン分極、第二超分極率 γ を計算・解析し、それらの相関について検討した。

【計算方法】図 1 に各 GNF の構造を示す。各分子は U/RB3LYP 法により構造最適化を行い、ジラジカル因子および第二超分極率 γ の計算は、LC-UBLYP 法に

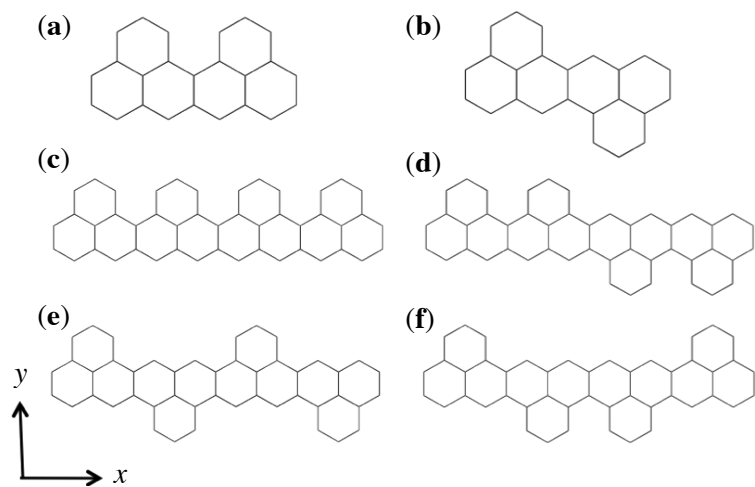


図 1. グラフェンナノフレークの構造

て行う。ジラジカル因子を自然軌道解析による非占有軌道 LUMO+ i ($i=0,1,\dots$) の占有数 $n_{\text{LUMO}+i}$ と定義し、マルチラジカル性を複数のジラジカル因子 y_i に基づき解析する。また γ の長軸方向テンソル成分 γ_{xxx} は電場下で算出された分子の全エネルギーを用いた Finite-Field (FF) 法により求めた。今回用いた LC-UBLYP 法に関してはこれまでの研究により、より高精度な計算手法である UCCSD(T)法の結果を半定量的に再現することが確かめられている。全ての計算において、基底関数は 6-31G*を用いる。

【結果と考察】一重項状態における各分子の y_i と γ_{xxx} の計算結果を表 1 に示す。なお全分子において $i \geq 2$ の y_i はほぼ 0 近い値となった。これまでの研究における GNF のジラジカル性については、ジグザグ端の有無やサイズ依存性など比較的単純な構造-特性相関の研究が殆どであったが、今回の結果は、同一サイズのジグザグ端を持った GNF においても y_i 値に大きな差異が見られることを示しており、ジラジカル因子のより複雑な構造依存性が示唆された。次に、 γ_{xxx} 値を比較すると、分子 **a, b** および分子 **c, d, e, f** の組はそれぞれほぼ同じの共役長（長軸方向）であるにも関わらず、値に著しい違いが見られ、特に中間の開殻性を持つ分子 **e** は純粋テトララジカル状態に近い分子 **c** に比べて 8 倍近く増大することが判明した。以上の結果から、GNF 系の開殻性と γ 値の顕著な構造依存性が明らかになり、GNF ユニット連結様式の制御による新たな非線形光学材料の設計が期待される。詳細は当日報告する。

表 1. 各分子（一重項）のジラジカル因子 y_i [-] と第二超分極率 γ_{xxx} [$\times 10^4 \text{a.u.}$]

分子	y_0	y_1	γ_{xxx}
a	0.919	0.018	13.4
b	0.101	0.009	30.7
c	0.999	0.947	72.0
d	0.999	0.235	136
e	0.302	0.118	570
f	0.145	0.117	204

【参考文献】

- [1] M. Nakano, R. Kishi et al., *J. Phys. Chem. A* **109**, 885 (2005); M. Nakano et al., *Phys. Rev. Lett.* **99**, 033001 (2007); M. Nakano, et al., *Chem. Phys. Lett.* **443**, 95 (2007)
- [2] J. Hachmann, J. J. Dorando et al., *J. Chem. Phys.* **127**, 134309 (2007), D.-E. Jiang, S. Dai et al., *J. Phys. Chem. A* **112**, 332 (2008); *J. Chem. Phys.* **127**, 124703 (2007)
- [3] M. Nakano et al., *Chem. Phys. Lett.* **467**, 120 (2008); H. Nagai et al., *Chem. Phys. Lett.* **489**, 212 (2010)

3E14 TD-UDFT 法に基づく量子マスター方程式法による 開殻分子系の動的な分極率についての理論的研究

(阪大院基礎工) ○岸亮平、藤井宏旭、南拓也、中野雅由

【序】 開殻一重項分子系の(非)線形光学効果とその構造-特性相関は、理論的には擬縮退電子構造と光学遷移特性、磁氣的相互作用との相関関係という観点[1]から、非常に興味深い研究対象である。実験的には、これまで安定な開殻一重項分子の合成や光学物性値についての知見は非常に限られていたため、理論および実験両面から系統的な研究が必要という現状にある。我々はこれまで、開殻一重項分子系に基づく新規設計指針の提案を目的とした理論研究を行ってきた[1]が、これらの研究は摂動論に基づく静的/動的(超)分極率の解析に主眼をおいており、動的な外場に対する開殻系の電子ダイナミクスについては未開拓な状況にある。

一方、我々は最近、*ab initio* MO 法に基づく 1 電子励起 CI (CIS) 法と量子マスター方程式(QME)法とを結合させた量子ダイナミクス手法 (MOQME 法) を開発し、電子-ホール分布の時間発展や動的な分極率の計算法および解析法について提案してきた[2]。さらに開殻分子系への適用を考え、*broken-symmetry* MO 法に基づくスキームと、動的(超)分極率の計算や解析法の構築を行っている。本研究では MOQME 法の拡張として、スピン非制限時間依存 DFT (TD-UDFT) 法をもとに励起状態モデルを構築し、量子ダイナミクスを実行する方法を新たに構築することを目的とする。

【方法】 本研究では、これまでの CIS 法に基づく MOQME 法との類似性の観点から、励起エネルギーや遷移双極子モーメントなどの遷移プロパティを Tamm-Dancoff 近似下での TD-UDFT (以降 TDA-UDFT) 法により算出する。HF 型交換のみによる TDA では CIS 計算の結果と一致することから、以前の MOQME の定義をそのまま適用可能である。得られた諸物性量をもとに、外部電場照射下での系の縮約密度行列 $\rho_{\alpha\beta}(t)$ の時間発展を QME 法により計算する。分極密度 $\rho_{\text{pol}}(\mathbf{r}, t) \equiv \rho(\mathbf{r}, t) - \rho(\mathbf{r}, 0)$ の空間分布は、以前の MOQME での定義[2]と同様に縮約密度行列の時間発展と Kohn-Sham 軌道から構成される 1 電子縮約密度行列により動的に表現される。さらに動的な分極率 $\alpha_{ll}(-\omega; \omega)$ を非摂動論的非線形感受率の定義[3]より、 $\alpha_{ll}(-\omega; \omega) = P^l(\omega)/\epsilon^l(\omega)$ から算出する。ここで、 $P^l(\omega)$ と $\epsilon^l(\omega)$ は周波数領域での系の分極と印加電場であり、これらは前述の分極と電場の l 軸方向成分 $P^l(t)$ 、 $\epsilon^l(t)$ のフーリエ変換より求められ、電場 ϵ は高次の分極効果が十分小さくなるように設定する。また、分極密度のフーリエ変換 $\rho(\mathbf{r}, \omega)$ から動的な分極率密度 $\rho(\mathbf{r}, -\omega; \omega)$ を次のように定義する。

$$\alpha_{ll}(-\omega; \omega) = -\int r^l \rho_l(\mathbf{r}, -\omega; \omega) d\mathbf{r} \quad \text{ただし、} \rho_l(\mathbf{r}, -\omega; \omega) = \frac{\rho(\mathbf{r}, \omega)}{\epsilon^l(\omega)} \quad (1)$$

この動的な分極率密度は振動分極の中で印加電場に比例する周波数 ω で振動する密度の成分を取り出したもので、分極の起源となる空間的な電荷の増減が可視化される。

【計算】 開殻一重項分子のモデルとして解離過程における H_2 分子と 1,3-dipole 系 (図

1) を例にとり、非共鳴領域での動的分極率を計算した。1,3-dipole 系は中心原子を変えることで系の開殻性 [ジラジカル因子(y)により表す] を制御できる。1,3-dipole 系の構造最適化は UB3LYP/6-31G**により C_{2v} 対称性を保持するように行った。また、TDA 計算は H_2 では(6)-31G(*)+diffuse sp 基底を用いてすべての励起状態を、1,3-dipole 系では 6-31G**基底を用いてエネルギーの低い 500 状態をそれぞれ求め、QME 法で計算する状態 $\{|\alpha\rangle\}$ とした。以上の条件で、HF 型交換、および B3LYP、BHandHLYP の各 Hybrid 汎関数を用いた TDA-UDFT 計算を NWChem 5.1 により行った。また、高精度電子相関計算による有限場法での静的分極率の結果を参照値として比較した。

H_2 分子の解離過程では、通常の TD-UDFT 計算から算出した結果と比較した(図 2)。その結果、1) full CI の結果は y が小さな領域で最大値を取る、2) HF 型交換の割合が大きい UBHandHLYP の結果が定性的に最も full CI の曲線と近い(α の最大値の full CI との比較: TD 136%, TDA 174%)、3) y の小さな領域で TDA-UDFT は TD-UDFT の結果に比べ絶対値を過大評価するが、 y が中間から大きな領域では差が小さくなる、ということがわかった。HF 型交換の重要性は高次の分極についても知られている[1]。

1,3-dipole 系でも、 H_2 の場合と同様の大小関係の傾向が見られ、 y が大きな領域では UBHandHLYP 汎関数による結果は、UCCSD の分極率の y 依存性を定性的、半定量的に再現している(図 3)。また値だけでなく、分極率密度も UCCSD の(静的な)結果を再現することがわかり、密度の線形応答もよく記述できると考えられる(図 4)。

以上より、開殻系の分極率の計算において HF 型交換の効果の重要性が示された。また y が中間から大きな分子では、TDA-UDFT に基づく本手法による分極率計算と解析法の有用性が示された。今後は大きな開殻分子での汎関数依存性を検討する。

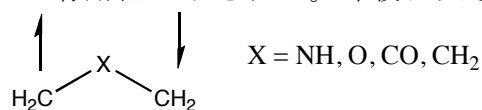


図 1. 1,3-dipole 系の構造

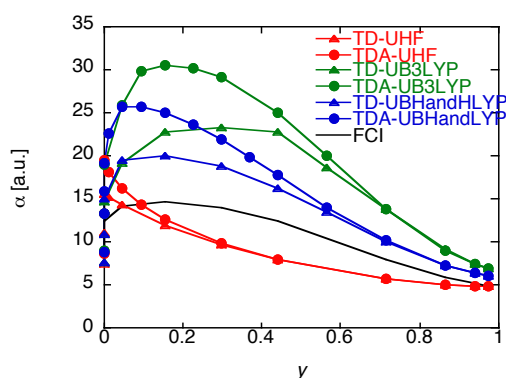


図 2. H_2 解離過程での動的 α ($\omega = 5000 \text{ cm}^{-1}$) の y 依存性

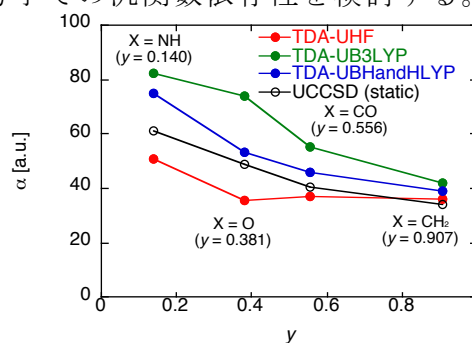


図 3. 1,3-dipole 系での動的 α ($\omega = 3000 \text{ cm}^{-1}$) の y 依存性

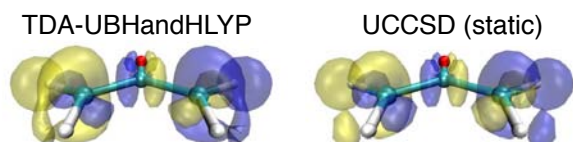


図 4. $X = CO$ での分極率密度図 (黄/青 : $\pm 0.1 \text{ a.u.}$)

【参考文献】 [1] M. Nakano, et al., Phys. Rev. Lett. 99, 033001 (2007); J. Phys. Chem. A, 109, 885 (2005); J. Chem. Phys. 131, 114316 (2009). [2] M. Nakano et al., Chem. Phys. Lett. 460, 370 (2008); R. Kishi, et al., J. Phys. Chem. A 113, 5455 (2009). [3] M. Nakano and K. Yamaguchi, Phys. Rev. A, 50, 2989 (1994).

d 電子複合系の構造と反応の理論化学

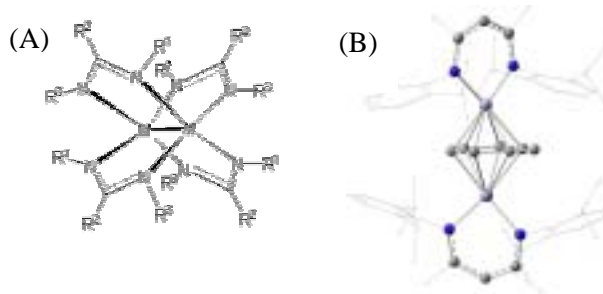
(京大 iCeMS) 榊 茂好

[序] 現代の化学で、機能材料、触媒などとして重要な役割を担っている分子や分子集団は、遷移金属元素を含む複合電子系である場合がほとんどである。例えば、生体系で重要な金属酵素、工業的に重要な重合触媒や各種合成触媒、発光素子や光増感剤など枚挙の暇がない。これらは応用化学的に重要であるが、同時に、その機能の発現と制御は電子状態と密接に関連しており、それらの電子状態を明らかにすることは、基礎科学的にも魅力的・挑戦的である。しかし、その解明は現時点でも十分達成されているとは言えない。

このような複合電子系において遷移金属元素は、多様で柔軟な電子状態により、欠くことの出来ない存在となっている。言うまでもなく、d 軌道は s, p 軌道に比べ、広がりが多様であると共に、d-d 軌道分裂が小さく、その結果、多数の酸化状態、スピン状態を取ることが可能となるためである。このため、遷移金属元素を含む分子や分子集団の理論・計算化学研究は、有機化学に比べ、スタートは遅れていたが、最近は非常に活発に行われるようになってきている。その一つの理由が密度汎関数理論の普及によるものであるが、周知のように密度汎関数理論が遷移金属化学種の研究に万能と言うわけではない。言いかえると、理論的方法論の観点からも、遷移金属化学種は挑戦的な研究課題である。

我々は、電子状態理論に基づいて遷移金属を含む複合電子系の理論的研究を行ってきた。ここでは、遷移金属複合電子系の構造、結合性、反応過程の電子状態理論研究の最近の結果を、方法論の問題と関連させて述べたい。

[結合性と電子状態の理論研究] 遷移金属錯体では「多参照性の考慮が不可欠である」と広く考えられている。確かに、多参照性が重要な場合が多いが、そうでなく、単参照理論で系の性質が記述可能な場合も多い。かつて、フェロセンの構造が Hartree-Fock レベルで再現されず、多参照理論が用いられたが、やはり、構造が再現されず、結局、CCSD(T)法で良い結果が得られている。考えてみると、フェロセンは安定な d^6 電子配置を持つ



Scheme 1. Dinuclear Cr(I) complex and inverted sandwich complex

から多参照理論は不必要であるのも

不思議ではない。多参照理論が必要な遷移金属錯体は、金属間結合を持つ錯体、例えば、 $[\text{Re}_2\text{Cl}_8]^{2-}$, RCrCrR , Cr_2L_4 (Scheme 1(A)参照; L=アニオン性キレート配位子)などである。それらの結合性と電子状態に関する MRMP2 法による結果を、他の研究者の結果と合わせて紹介する¹⁾。

サンドイッチ錯体のフェロセンとは逆に、有機配位子が金属によりサンドイッチされた逆サンドイッチ型 Cr(I)および V(I)錯体(Scheme 1(B))が最近合成され、各々、7重項、5重

項を持つことが報告された。通常、有機金属錯体は低スピン状態を取ることを考えると、これらの高いスピン多重度は異常に高いと言える。我々は、最近、これらの構造と電子状態を検討し、Mn 錯体で最高のスピン多重度の9重項を持つこと、周期表のScからCrまでは軌道概念でスピン多重度が理解できるが、Mn, Feでは多参照波動関数を考えることにより、初めてスピン多重度が理解できることを明らかにした²⁾。さらに、第2遷移周期になると、DFT法およびMRMP2法による検討から、スピン多重度は5族のが、Moでは1重項もしくは3重項になることが予測された³⁾。これらの第1遷移周期元素と第2遷移周期元素との相違は3dと4d軌道の広がり相違で理解できることを示した。以上の結果は、軌道概念と多参照理論各々が遷移金属錯体の結合と電子状態の理解に不可欠であることを示している。

[反応や触媒作用の理論研究] 遷移金属元素を含んだ化学種は、有機化合物と異なる触媒作用や反応性を示す。例えば、C-HやH-H結合が遷移金属錯体により切断される結合活性化反応は触媒反応で重要な素反応過程であるが、同時に、結合のような安定な結合が、どのように金属と相互作用し、反応して行くのか、理論的・分子科学的にも興味深い。

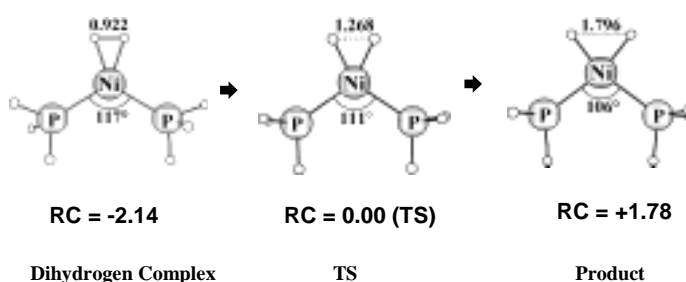


Fig. 1. Oxidative addition of H₂ to Ni(0)

我々は結合活性化の一連の理

論的研究を行った。結合を切断する反応では、静的電子相関が重要と予想される。実際に、H-H結合がNi(0)錯体で切断される反応、C-H結合がPt(0)錯体で切断される反応などを検討し、遷移状態付近で多参照性は大きくないことを示した⁴⁾。酸化的付加による結合活性化において重要な軌道相互作用は古くから知られているが、理論的証拠は無かった。我々は全系の分子軌道を部分系のそれで展開し、金属のd π 軌道から σ^* 軌道への電荷移動が重要であることを明らかにした。また、ベンゼンやメタンのC-H結合がPd(II)錯体やTi(IV)錯体で切断される反応はheterolyticな結合活性化で進行することを示すと共に、この反応での重要な軌道相互作用を明らかにした⁵⁾。この種の反応は多くの錯体触媒反応で重要である⁶⁾。

[d 電子複合系の理論化学の展望] 遷移金属元素を含む複合系の電子状態理論研究は以上のように進展してきた。しかし、このような成功例で事足りている訳ではない。最近の実験化学では、従来と異なる視点の物質科学研究が展開されている。それらの本質を解明するためには理論的研究が不可欠である。そのような研究対象がどのようなものであり、どう、アプローチしてゆけば良いのか、提案したい。

[文献] 1) K. -I. Kurokawa, Y. Nakao, S. Sakaki, *J. Phys. Chem. A*, 113, 3202 (2009).

2) K. -I. Kurokawa, Y. Nakao, S. Sakaki, *J. Phys. Chem. A*, 114, 1191 (2010).

3) K. -I. Kurokawa, Y. Nakao, S. Sakaki, to be published.

4) Y. -y. Ohnishi, Y. Nakao, H. Sato, S. Sakaki, *J. Phys. Chem. A*, 111, 7915 (2007).

5) N. Ochi, Y. Nakao, H. Sato, S. Sakaki, *J. Am. Chem. Soc.*, 129, 8615 (2007).

6) A. Sugiyama, Y. -y. Ohnishi, M. Nakaoka, Y. Nakao, H. Sato, S. Sakaki, *J. Am. Chem. Soc.*, 130, 12975 (2008).