

複合分子系における光励起電子動力学の特性解析 構造と組成変化の影響

¹理化学研究所 計算科学研究機構,
○米原丈博¹, 中嶋隆人¹

A quantum dynamics analysis of photo-excited electrons in molecular aggregated system

○Takehiro Yonehara¹, Takahito Nakajima¹
¹*RIKEN AICS, Japan*

【Abstract】

Our research subject is to understand photo-chemical quantum process in excited states associated with a scenario of high performance of light-energy conversion. Inspired by the recent advances in atto-second science beyond femto-second one, we are exploring an electron dynamics driven by light-matter, non-adiabatic, and spin-orbit couplings as a next generation of chemical science. The interaction of light and molecular systems is a fundamental origin of energy conversion in a natural environment, converting electromagnetism to material functionalities. Among them, a dynamics of excited electrons in aggregated molecular systems play a central role. For revealing key factors in it, recently we introduced a practical theoretical scheme for investigating dynamical interactions of excited electrons in molecular aggregated systems by using a locally group diabatic Fock (GDF) representation. We call this GDF electron dynamics. The scheme allows us to analyze the interacting time-dependent excitations of local sites in complex systems. This scheme can treat light-matter couplings, spin-orbit and non-adiabatic couplings as well as arbitrary initial excitations including spin state. We demonstrate its practical feasibility by using typical test molecular systems.

【序】

分子集合系構成要素の電子親和性と励起特性に応じて、輻射場照射や各種状態遷移力の影響下で発生する励起電子の動力学は、光化学、光合成、太陽電池等に代表される光エネルギー変換過程と深く関わる。高効率光エネルギー変換過程を理解する上で実時間情報は重要である。[1-5] 我々は、光と物質、非断熱、スピン軌道結合に促されて励起電子が集合体系内の構成分子の間を変遷する、原始的な意味での化学反応過程の基礎知見を得る事を目指している。

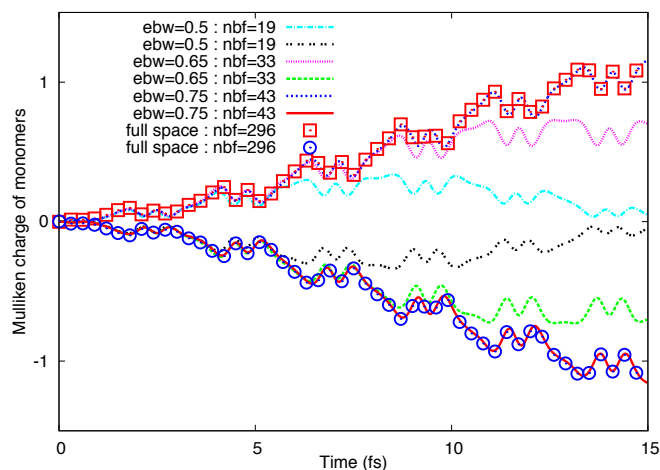
我々は、複雑な電子励起状態において分子運動と電子の動力学が非断熱的に相互作用し生じる電子波束及び非断熱分岐波束と化学反応場に関し、量子古典混合法と動的電子状態理論を用いて調査してきた。[6-9] 自然界にみられる機能性分子の多くは、複雑ながらも空間的疎性を有する化学結合並びに分子間相互作用のネットワークで特徴付けられる超分子系であり、それらの励起状態空間に生じる電子の量子動力学がどのようなになっているかを知る事は極めて重要である。しかし電子状態を考慮した上で簡便性と拡張性を有する理論手法についての研究はこれまで不十分であった。

【詳細】

本発表では、任意数の分子集合体における特徴的な局所電子励起状態を用意でき、分子内/外/間の相互作用を自然に組み込んだ形で様々なパターンの励起直後に集合系の個性に応じ発生する電子動力学の傾向を多角的に解析できる量子動力学法を提案する。本方法においては、電子の動力学を全系の Fock、非断熱結合、光-電子相互作用、スピン・軌道相互作用演算子の Group-Diabatic-Fock(GDF)表現行列を用い記述する。分子構成に応じて相互作用部位に対応した活性軌道空間を抽出する事により（下図）、複雑な系における励起電子の伝搬、相互干渉、干渉破壊等を簡潔に記述していく上でも本手法は有用である。電子状態計算の部分には、今回は理研中嶋グループ独自開発の NTCChem プログラムコードを適宜改変し用いている。[10]

構築した理論手法を典型分子集合系に適用し、構成分子間に対する電子保持力の相対的差異に起因して生じる光誘起電子移動動力学、及び、分子集合体において局所励起が生み出す電子動力学駆動力の可能性に焦点を当てた実演計算を行う。電荷、励起子、不對電子の外場応答、電荷-スピン密度変化、及び局所励起由来の電子波束動力学に対する解析を通じて、集合系に内在する励起電子移動特性の解読を行う上で本手法が有用である事を示す。

GDF 電子動力学法で得られる光誘起電荷移動動力学の活性軌道数に対する収束の様子。ebw は、各グループにおいて擬フェルミエネルギーを基準とした局所活性軌道空間切り出しに用いるエネルギー幅（単位:Hartree）であり、nbf はこれに対応し自動抽出される活性軌道の総数である。この例においては、全 296 軌道を用いた動力学は実質的に 43 個の活性軌道により記述できる。



【参考文献】

- [1] *Attosecond Physics*, (Eds.) L. Plaja, R. Torres and A. Zaier (2013) Springer ;
Quantum Dynamic Imaging, (Eds.) A. D. Bandrauk and M. Ivanov (2011) Springer.
- [2] M. R. Wasielewski, *Acc. Chem. Res.* **42**, 1910 (2009).
- [3] C. J. Brabec, G. Zerza, G. Cerullo, S. De Silvestri, S. Luzzati, J. C. Hummelen, and S. Sariciftci, *Chem. Phys. Lett.* **340**, 232 (2001).
- [4] R. Huber, J.-E. Moser, M. Graetzel, and J. Wachtveitl, *J. Phys. Chem. B* **106**, 6494 (2002).
- [5] A. A. Bakulin, S. E. Morgan, T. B. Kehoe, M. W. B. Wilson, A. W. Chin, D. Zigmantas, D. Egorova, and A. Rao, *Nature Chem.* **8**, 16 (2016).
- [6] T. Y. and K. Takatsuka, *J. Chem. Phys.* **144**, 164304 (2016).
- [7] 米原文博 “高擬縮重励起状態を介する外場駆動化学反応電子動力学” アンサンブル Vol. 18, No. 4, 10月号 (2016) (通巻第 76 号)
- [8] T. Y., K. Hanasaki and K. Takatsuka, *Chem. Rev.* **112**, 499 (2012).
- [9] *Chemical Theory beyond the Born-Oppenheimer Paradigm*, K. Takatsuka, T. Y., K. Hanasaki, and Y. Arasaki (2015) World Scientific
- [10] T. Nakajima, M. Katouda, M. Kamiya and Y. Nakatsuka, *Int. J. Quant. Chem.* **115**, 349 (2015).