

4E01

分子集合系の揺らぎが電子動力学に与える影響

¹理化学研究所 計算科学研究センター

○米原丈博¹, 中嶋隆人¹

Effect of fluctuation in molecular aggregates on electron dynamics

○Takehiro Yonehara¹, Takahito Nakajima¹

¹RIKEN CCS, Japan

【Abstract】

The mechanisms of the conversion from light to physico-chemical energies in photosynthesis system and organic solar cell using visible region in wave length of light are still remained to be resolved. To obtain the correct picture of these phenomena is important as a research for the resource of ubiquitous energy and fundamental as well as nano-technological science. In these unknown pictures, the effect of molecular fluctuation on electron dynamics is important factor for resolving this problem associated with a competition with decay of excitation as well as charge localization and promotion of spatial propagation of excited electrons.

In this study, we extend the Group-Diabatic-Fock(GDF) scheme[1,2] treating excited electron dynamics to include an effect of a structure fluctuation in molecular aggregates. Through applications of this newly developed method to typical donor-acceptor systems having different characters in density of states, we obtained interesting findings on promotions of charge migration dynamics, which may provide an insight for understanding the efficient energy transfer mechanism.

【序】

光合成系や太陽電池における、可視領域に波長主成分を持つ光から化学物理エネルギーへの変換過程は未解明な部分が多い。その描像を微視的な立場から解明する事は、身近な光物理化学現象の理解のみならず、遍在エネルギー資源の活用に向けた基礎科学研究として重要である。分子集合系における励起電子の拡散や伝搬は、分子揺らぎや励起失活の影響を受けながら進行する。そのような状況下で効率的なエネルギー移動が実現する機構に関心が寄せられている。特に、実験では間接的にしか知ることのできない光及び分子運動と結合する励起電子に対する量子動力学描像の解明が理論化学研究に対し強く求められている。

このため、我々は、分子集合系に対して仮想的な局所電子励起や外場照射に応じて系内に生じる電子動力学を簡潔に記述、解析できる汎用的な理論手法を提案し、その有用性を示してきた。[1,2] 今回は、構造揺らぎを扱えるように手法を拡張し、電子に対する揺動場を生む分子運動が電子の量子動力学に与える影響を調べた。分子揺らぎの影響について興味深い知見を得たので報告する。

【理論手法】

我々が開発してきた Group-Diabatic-Fock(GDF)電子動力学法に、分子揺らぎの効果をとり込んだ。分子揺動場は近似的に電子基底状態面を用いて生成した。電子部分に対しては、構成分子間に対する透熱表現を用いた。分子集合体における初期状態を局所電子励起状態の組み合わせとして用意した。分子運動に伴う電子状態間の非断熱結合項も

取り入れた.今回は,構造時間変化に沿って得られる,全系の Fock, 非断熱結合, 光-電子相互作用演算子に対する Group-Diabatic(GD)表現行列を用いて電子の時間発展を記述した.また,時間変化に伴う GD 表現の連続性を確保する為,以前開発した軌道均一化の技法を適用した.[6]電子構造計算には NTChem を用いた.[3]

【結果】

系としては,GD-HOMO,GD-LUMO 各々近傍の軌道エネルギー準位密度の大小に関して特徴の異なる,次の代表的な電子供与-授受型分子集合系を取り上げた.

- (1) ナフタレン(電子供与体:D)とテトラシアノエチレン(電子授受体:A)
- (2) フラーレン C₆₀(電子授受体:A)と 5 ユニットチオフェン鎖[5uPT](電子供与体:D)

電荷移動に寄与する軌道付近のエネルギー準位密度が高いと,電子動力学,特に分子間の電荷動力学に対する分子揺らぎの影響も大きくなる事を見いだした.これは高擬縮状態について以前行った非断熱電子動力学研究の知見とも符号する.[4-7] ハミルトニアン及び状態結合演算子に対する GD 表現行列を生成する際に必要な電子構造計算においては,(1)では CAM-B3LYP/6-31G(d)を,(2)では CAM-B3LYP/6-31G を用いた. 本要旨では(1)の計算結果のみ図に示す.(分子揺動場の生成法はキャプション内に記載.)分子揺らぎが電荷局在性に顕著な影響を及ぼすことを確認できる. (2)及び,(1)と(2)の相違については当日紹介する.

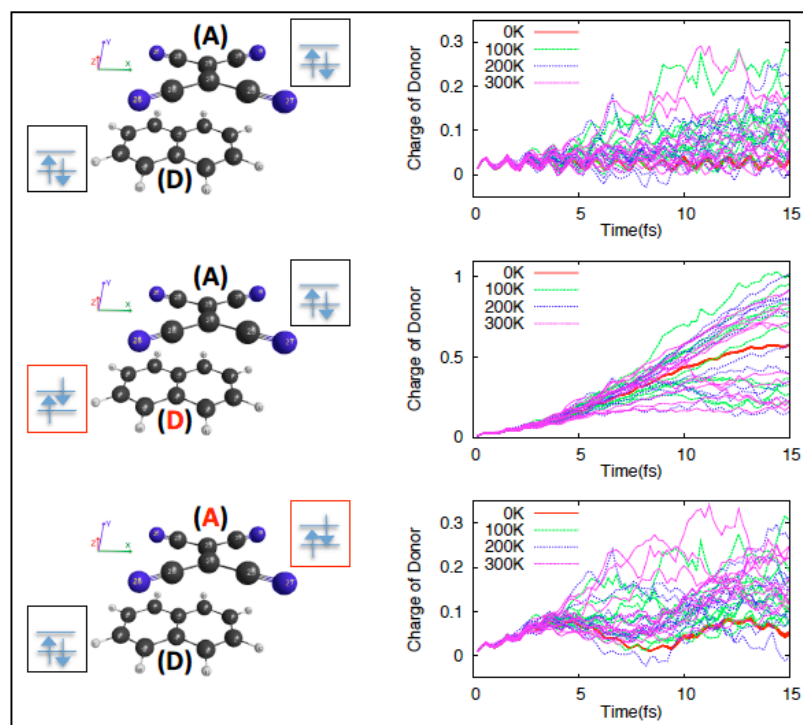


図 1. ナフタレン(電子供与体:D)とテトラシアノエチレン(電子授受体:A)間の電荷局在動力学に対する分子揺らぎの影響. D 分子の電荷時間変化を表示した. 右パネル内の数値は,各自由度に対しランダムな初期速度の運動エネルギーを温度に換算した値(単位:ケルビン). 左の上中下段において,グループ透熱 HOMO,LUMO に関する初期電子励起配置が異なる. 無作為抽出した 10 本の軌道計算の結果を表示している. 最上段と最下段の場合では大部分の軌道について DA 間の電荷移動が促進され,中段の場合では,促進と抑制が約半数に分かれる様子を見て取れる.

【参考文献】

- [1] T. Yonehara and T. Nakajima, *J. Chem. Phys.* **147**, 074110 (2017).
- [2]第 21 回理論化学討論会 2018, 3L09, 米原丈博,中嶋隆人.
- [3] T. Nakajima, M. Katouda, M. Kamiya and Y. Nakatsuka, *Int. J. Quant. Chem.* **115**, 349 (2015).
- [4] T. Yonehara and K. Takatsuka, *J. Chem. Phys.* **144**, 164304 (2016).
- [5]米原丈博 “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)
- [6] T. Yonehara, K. Hanasaki and K. Takatsuka, *Chem. Rev.* **112**, 499 (2012).
- [7] *Chemical Theory beyond the Born-Oppenheimer Paradigm*, K. Takatsuka, T. Yonehara, K. Hanasaki, and Y. Arasaki (2015) World Scientific