

課題名(タイトル):

分子集合系の光化学反応電子動力学の解明に向けた量子動力学法の構築

利用者氏名:○米原文博

理研における所属研究室名: 計算科学研究センター 量子系分子科学研究チーム

1. 本課題の研究の背景、目的、関係するプロジェクトとの関係

機能性分子の多くは複雑かつ疎な化学結合・分子間相互作用ネットワークを持つ超分子系である。その励起状態における電子の量子動力学を調査することで、高効率光エネルギー変換の実現に有利な条件を探ることを目指し研究を進めている。同時に、分子集合系における光化学反応電子動力学の記述と解析に有用な、簡便で拡張性のある量子動力学法の構築を行っている。

本年度は、主として以下(A, B)を行った。:(A)分子集合系励起電子動力学法への構造力学計算機能の追加 (B)分子揺らぎが電子動力学に及ぼす影響の調査。

“ポスト京重点課題 5 太陽光エネルギー変換”の一環として、電子供与受容体における励起電子移動特性に対する構造揺動の影響を調べた。成果発表は、別ページに示す学会及び研究会において行った。

2. 具体的な利用内容、計算方法

独自開発のグループ間透熱(GD)表示可能な電子動力学法に、分子構造揺らぎを考慮する機能を追加し、電荷移動特性を持つ典型的分子集合系に適用した。電子状態計算、各種電子演算子表現行列の計算には所属チーム開発 NTChem2013 を上機能追加に合わせ改変したものを用いた。また、単体速度、メモリー、ディスク容量、及び並列性能に優れる BWMPc システムを使用した。

3. 結果

上に示した(b)と口頭発表 1 を中心に述べる。テスト系として、電子供与授受性を持つナフタレン(電子供与体:D)-テトラシアノエチレン(電子授受体:A)二量体に適用した。凍結 Fock 行列近似と GD 表示を用い、Liouville-von Neumann 方程式を解いた。ハミルトニアン及び状態結合演算子の GD 表現行列の構築に必要な電子構造計算においては CAM-B3LYP/6-31G(d)を用いた。計算結果を図 1 に示す。(分子揺動場の生成法:キャプシ

ョン内記載。)現模型においては、電子励起の影響が顕著でない或は受容側が励起している場合、分子揺動は電荷移動を促進し、供与側が励起している場合では、抑制と促進の両方の効果を与える事が見いだされた。

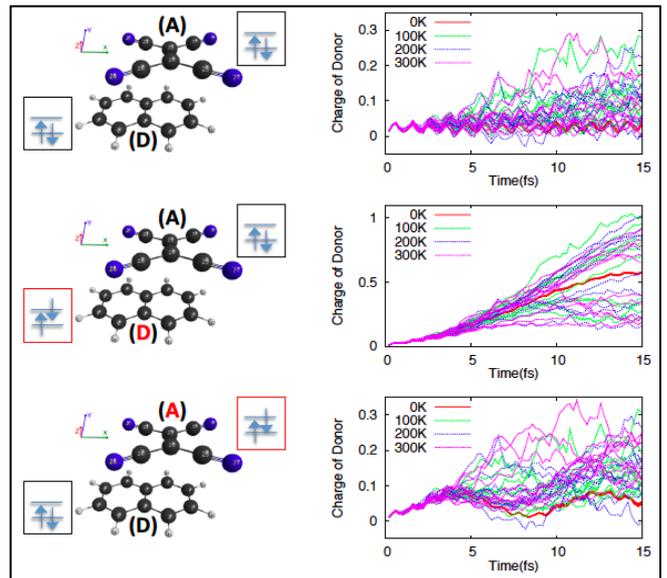


図 1 ナフタレン(電子供与体:D)とテトラシアノエチレン(電子授受体:A)間の電荷局在動力学に対する分子揺らぎの影響。D 分子の電荷時間変化を表示。右パネル内の数値は、各自由度に対しランダムな初期速度の運動エネルギーを温度に換算した値(単位:ケルビン)。左の上中下段において、グループ透熱 HOMO,LUMO に関する初期電子励起配置が異なる。無作為抽出した 10 本の軌道計算の結果を表示している。最上段と最下段の場合では大部分の軌道について DA 間の電荷移動が促進され、中段の場合では、促進と抑制が約半数に分かれる。

4. 今後の計画・展望

来年度は、外部自由度の考慮、電子の自己参照性に起因する非線形性が励起伝搬に及ぼす影響の調査、射影活性空間を用いた計算の高度化を予定している。上記手法に留まらず、励起分子集合系を効率的に記述する別手法も検討、導入することで、効率的エネルギー移動、反応性獲得、高効率光エネルギー変換等の性質を分子集合系が持つ為の必要条件を探りたい。現プロジェクトを推進したく、来年度における HOKUSAI システムの使用を希望致します。

平成 30 年度 利用研究成果リスト

【会議の予稿集】

1. 米原丈博, 中嶋隆人 ”分子集合系の揺らぎが電子動力学に与える影響”
第 12 回分子科学討論会, 福岡, 福岡国際会議場, 2018 年 9 月 10-13 日 (口頭発表 1 に対応)
http://www.molsci.jp/2018/pdf/4E01_m.pdf (4E01)
2. 米原丈博, 中嶋隆人 ”分子集合系における光励起電子動力学の解明に向けた量子動力学法の開発”
第 21 回理論化学討論会, 分子科学研究所, 岡崎コンファレンスセンター, 2018 年 5 月 15-17 日 (口頭発表 2 に対応)
<http://www.rkk-web.jp/theochem21/asset/program/lecture3.pdf> (3L09)

【口頭発表】

1. 米原丈博, 中嶋隆人 ”分子集合系の揺らぎが電子動力学に与える影響”
第 12 回分子科学討論会, 福岡, 福岡国際会議場, 2018 年 9 月 10-13 日
2. 米原丈博, 中嶋隆人 ”分子集合系における光励起電子動力学の解明に向けた量子動力学法の開発”
第 21 回理論化学討論会, 分子科学研究所, 岡崎コンファレンスセンター, 2018 年 5 月 15-17 日
3. 米原丈博 ”光化学非断熱量子動力学プログラム RTChem の開発と効率化”
平成 29 年度 高速化ワークショップ ～『京』を中核とする HPCI におけるメニーコアの活用を目指して～
2018 年 3 月 23 日, 赤坂インターシティコンファレンス, 東京都, 港区

【ポスター発表】

1. 米原丈博, 中嶋隆人
“Development of quantum dynamics method for investigating photo excited electrons in molecular aggregates accompanied with wave packet bifurcation“
International Workshop on Massively Parallel Programming for Quantum Chemistry and Physics 2019
2019 年 1 月 15-17 日, 神戸市 理化学研究所 計算科学研究センター
2. 米原丈博, 中嶋隆人
“分子集合系における光励起電子動力学の解明に向けた理論計算手法の開発”
文部科学省 ポスト「京」重点課題5 「エネルギーの高効率な創出、変換・貯蔵、利用の新規基盤技術の開発」
第 2 回実験・産業との連携シンポジウム & 第 5 回公開シンポジウム
2018 年 12 月 11-12 日, 札幌市 北海道大学 フロンティア化学教育研究センター
3. 米原丈博, 中嶋隆人
“Development of quantum dynamics methods for investigating a light energy conversion:
Non-adiabatic quantum dynamics and excited electron dynamics in photochemical process”
文部科学省 ポスト「京」重点課題5 「エネルギーの高効率な創出、変換・貯蔵、利用の新規基盤技術の開発」
第 1 回若手勉強会 2018 年 8 月 20-22 日, 熱海市 レクトーレ熱海桃山

【その他】

- * arXiv:1808.08362 T.Yonehara and T. Nakajima
“Quantum dynamics method with the use of a projected-space group diabatic Fock matrix for exploring excited electron migration in molecular aggregates in photochemistry”