

課題名：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：○米原丈博

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. 本課題の研究背景、目的、担当プロジェクトとの関係

分子集合系における励起電子動力学の研究は、基礎科学的興味に留まらず、励起子拡散、失活、電荷分離が関わる光化学エネルギー変換の効率化を目指す上で重要である。光照射及び複数部位間の電子相互作用の下で進行する励起電子の実時間発展に伴い、電子が従う場も変動し、電子系自身へ影響する。このような複雑な量子動力学を簡便かつ効率的に記述したい。記述に必要なヒルベルト部分空間の大きさを調べる事は、電子波動関数の関数空間における自由度の大きさ、以下では、時間変動密度行列を記述できる分子軌道の数を知る事に相当する。励起電子の運動が主因子を成す光エネルギー変換材料の電子動力学特性を理解していく上で必要になる。

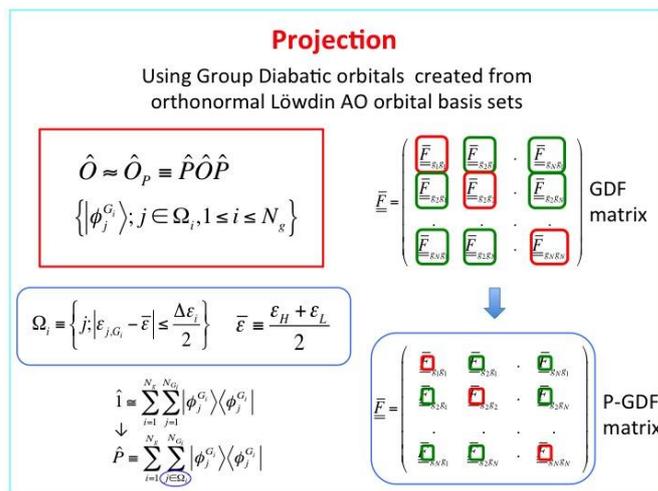
2. 具体的な利用内容、計算方法

まず、次元削減に先立ち、電子の自己参照性に起因した非線形性を調べた。実時間-時間依存密度汎関数法に対し、外場の影響と局所励起を用意できるグループ透熱表示型電子動力学法を組み合わせ、時々刻々変化する電子密度の自己反映を正しく考慮した実時間電子動力学から得られる電荷移動の時間変動や光吸収スペクトルの計算結果を、初期時刻電子密度のみに依る凍結 Fock 近似で得られる結果と比較した。電子状態計算には、PBE/6-31G(d)を用いた。量子化学計算プログラム NTChem に組み込んだ上記電子動力学プログラムを実行するに当たり、昨年度と同様、メモリー、単体性能と並列性能に優れる BWMPCC システムを利用した。並列計算に関しては、NTChem では MPI を、量子動力学計算の行列演算には openMP を適用した。

以上に射影演算子法を適用することで、次元削減と必要なヒルベルト空間の大きさの査定を可能にする手法を開発し、(A)典型的ドナーアクセプター対分子であるナフタレン-テトラシアノエチレン二量体と、(B)太陽電池のドナー素材分子を模した 5 ユニットからなるポリチオフェン分子鎖、二つの系を取り上げた。(A)については、光照射、局所励起後の電子供与受容二量体間の電子移動動力学を、(B)については、光吸収スペクトルを計算した。

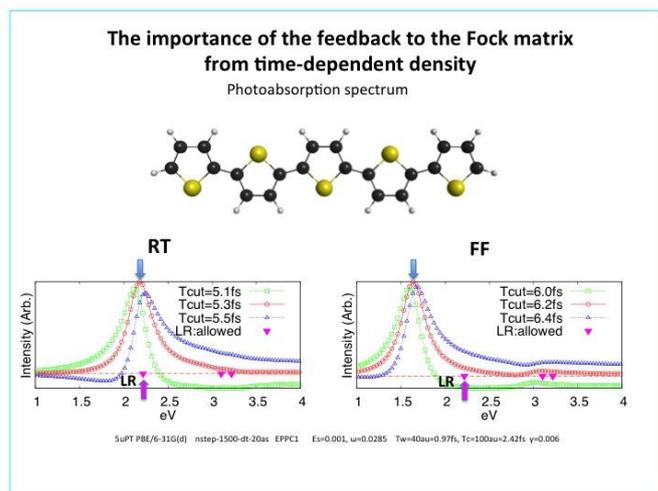
射影演算子法による、グループ透熱 Fock 行列の次元削減

のイメージを次に示す。



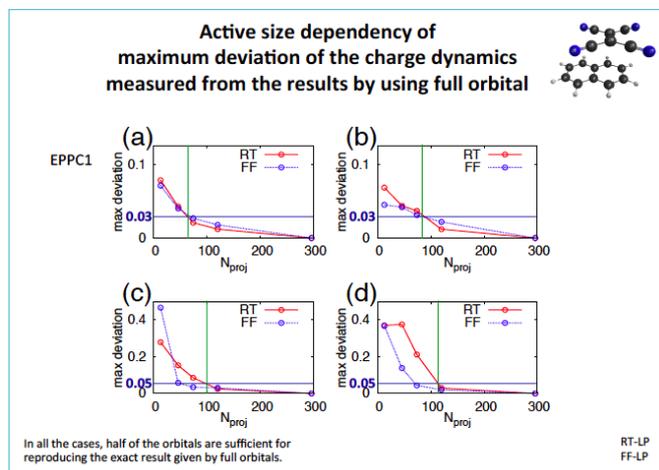
3. 結果

非線形性に関しては、特に、光吸収スペクトルを見る事で、Fock 凍結近似と、電子密度時間変動を受けた Fock 演算子を用いる計算の間の違いを明示できた。線型応答時間依存密度汎関数法によるピーク位置の再現には、電子動力学に従う電子密度変動が定性的に重要である事を数値計算により確認した。5 ユニットチオフェン分子鎖を用いた。結果を下図に示す。[LR は線型応答時間依存密度汎関数法による励起エネルギー位置、RT は密度時間変動を考慮した本手法で求めた光吸収ピーク位置を示す。(横軸は eV.) FF は凍結フォック近似に相当する。FF では LR による位置からずれるが、RT が LR の位置を再現する。]

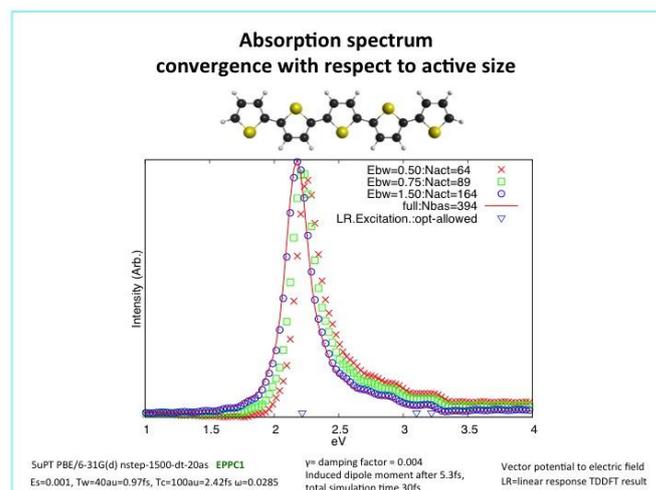


先の意味で自己参照的である非線形電子動力学の記述において、局所透熱表示と軌道空間射影演算子を適用する事により、用いる分子軌道の数を有意に削減できる事を見いだした。Fock 凍結近似を用いた電子力学計算においても同様の効率化が確認できた。

より高い励起状態に関わる程、必要な軌道数は増える。一方、HOMO-LUMO 局所励起開始の、低励起電子力学が期待される場合では、軌道数は少数で済む。下図は、二量体系(A)に関して、全軌道を用いた時の電荷移動力学における時間依存ドナー正電荷の参照計算からの最大誤差が、活性射影軌道数の上昇と伴に減少する様子を示している。詳しくは論文 1 にされている。(a),(b)は光を当てず、各々ドナー、アクセプター側の局所励起から開始した場合、(c),(d)は光を照射した場合に相当する。(d)のほうが(c)よりも照射光の強度は大きい。RT-TDDFT に関して述べると、主に低励起状態に関わる(a)(b)では光照射により高励起の関わる(c)(d)に比べてより少ない活性軌道数で収束することが分かる。一方、凍結 Fock 近似(FF)では、今の計算条件の場合、(a-d)いずれも削減度は同じ程度であった。



5uT の光吸収スペクトル計算について、700nm 連続光照射による複雑励起を伴う力学計算、及び、短パルス応答を介した光吸収スペクトル計算においては、精度を保ちつつ約半数の軌道を削減できた。下図パネル内に示された通り、×(64 軌道)→□(89 軌道)→○(164 軌道)と射影空間を拡大させる事で、全 394 軌道による参照結果に収束する。



取り扱う状況と基底に応じた自由度の査定可能性と手法の収束性を保証する結果である。

4. まとめ

関心ある状況に応じ必要な部分空間を見積もり抽出することで計算効率化が図れることから、電子デバイス機能性材料を特徴付ける短時間毎の電子の量子的振る舞いを解明する用途でも、メタダイナミクスに沿った空間時間サンプル点毎の局所拡散速度のデータを蓄積する上でも、本手法は有用であると考えられる。これらの結果と理論計算の詳細は、他ページ記載の論文 1 にまとめられている。

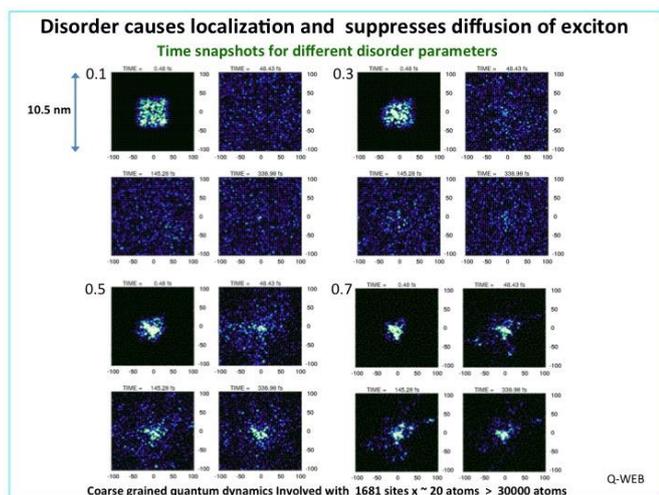
5. 進行中の課題と今後の計画・展望

一つの方向性として、低計算コストの Fock 凍結近似から得られた結果に補正を加える事で非線形効果を取り込む事のできる事前経験的スキームを機械学習や深層学習を利用して関数構築できれば、高精度計算が困難な系の光吸収スペクトルや電子力学情報的高速推定に役立つと期待できる。

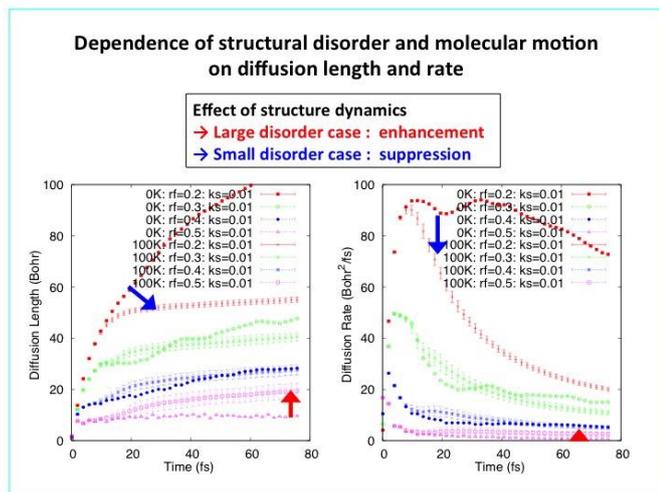
可視領域波長光の変動との結合が顕著になることが期待される、数百ナノ以上のサイズをもつ分子集合系の電子力学モデルを構築していく上でも、上に記した調査と手法の役立つ事が期待できる。

別途開発した、大規模粗視化電子力学計算法への接続が可能である。参考までに、構造不規則性に由来する励起子拡散の抑制の様子を下に示す。(各 4 セットパネルの左上にある数字が大きい程、構造不秩序性は大きい。正方格子長からランダムに与えるずれの比率で不秩序を定義した。各セットは左上,右上,左下,右下の順に時間発展。白い領域が励起子密度の高い領域。初期時で中央に用意した Frenkel 型励起子から開始。計 1681 サイト,各サイトに HOMO-LUMO 二準位近似を採用,参照正方格子間隔は 7.8 Å,異サイト間相互作用距離依存性は二量体(A)を基に同じ電子状態レベルでモデル化した。ここではサイト位置は時間変動しない。)

エネルギー動態を解明すると共に,新規な機能性物質の探索に役立つ事ができると考えている。



下に,構造不秩序と相対サイト運動が励起子の拡散長(左)と拡散速度(右)に及ぼす影響を示す図を載せる.簡単な為,サイト対の相対位置変位には等方調和ポテンシャルを用いる.格子運動の効果を拡大視する為,質量を小さく設定し,ほぼホウ素原子と同程度に設定した.(図中の ks は原子単位値でのバネ定数,rf は先に定義した構造不規則度を表す.)格子運動効果はマイクロカノニカル温度に相当するエネルギー等分配則の下で用意したランダムな初期速度を用いる事で調べた.このケースでは,初期構造不規則性が大きい程,サイト間運動を通じて励起子拡散は促進され,逆に,構造規則性が高い場合には構造運動は拡散の抑制に寄与する.



この粗視化電子動力学法を,本報告の主題として紹介した局所射影-グループ透熱表示-実時間-時間依存密度汎関数法(LP-GDF-RT-TDDFT 法),量子化学,第一原理計算と組み合わせ,更に,自然な形で非断熱失活と局所スピン変化の同時計算を付加することができる.電荷や励起子の拡散,分離,励起失活速度,蛍光量子収率等に関し実験測定で得られる定性的事実と照らし合わせつつ,光吸収と放出,電荷生成と再結合,ラジカル生成,反応性,構造変化或は構造頑健性に支えられる光化学機能を持つ分子集合系における

2019 年度 利用研究成果リスト

【雑誌に受理された論文】

1. T. Yonehara and T. Nakajima, "Electron dynamics method using a locally projected group diabatic Fock matrix for molecules and aggregates" *Chem. Phys.* **528**, 110508 (2020) [対応する arXiv 論文は, <https://arxiv.org/pdf/1808.08362v3.pdf>]

【口頭発表】

1. 米原文博 「分子原子凝縮系における励起電子反応動力学の研究:光化学エネルギー転換の解明と制御に向けて」 凝縮系の理論化学 2020、2020 年 3 月 12 日 那覇市 (招待講演)
2. T. Yonehara "Investigation of quantum branching dynamics involved with photoexcited electrons in molecular aggregates" XV INTERNATIONAL WORKSHOP ON QUANTUM REACTIVE SCATTERING (QRS2019 Workshop) Saitama, Saitama University, Japan, July 1-5, 2019 (Invited talk)

【ポスター発表】

1. T. Yonehara and T. Nakajima "Computational study on quantum dynamics of excited electrons in molecular aggregates : Toward an efficient control of a conversion from light energy to chemical functionality" The 2nd R-CCS symposium2020, Kobe, RIKEN-CCS, Feb. 17, 2020
2. 米原文博、中嶋隆人 "Quantum dynamics study of excited electrons in molecular aggregates" International Workshop on Massively Parallel Programming for Quantum Chemistry and Physics 2020, RIKEN-CCS, 1 月 15-17 日 2020 年, 神戸
3. 米原文博、中嶋隆人 「局所透熱表示と射影演算子を用いた自己参照型非線形電子動力学の効率的解法」 第 22 回理論化学討論会、北海道大学、学術交流会館、札幌、2019 年 5 月 27-29 日

【会議の予稿集】

1. ポスター発表 1 : <https://www.r-ccs.riken.jp/R-CCS-Symposium/2020/program> : 発表番号 19
2. ポスター発表 3 : <http://www.rkk-web.jp/theochem22/program.html> (理論化学会メンバーのみ) : P7

【著書】

1. T. Yonehara, N. Minezawa and T. Nakajima, "Excited state dynamics in NTChem" *Molecular Spectroscopy: A Quantum Chemistry Approach*. 1, 43 - 77 (2019)