

2P060 量子マスター方程式法による超分子系のエネルギー移動への置換基および荷電導入効果の解析

(阪大院基礎工) ○岸 亮平、中野 雅由、名手 将人、高橋 英明

【序】 光エネルギー移動過程は、生体内の光合成などの自然界における反応において重要な役割を果たしており人工光合成の実現を目指した研究が盛んに行われている。特に合成分子での光エネルギー移動については、樹木状高分子デンドリマーが高効率なエネルギー移動を発現する系として注目を集めている。デンドリマーの光エネルギー移動に関して、我々はこれまで、Ab initio MO-CI 法と量子マスター方程式を結合させた方法 (MOQME 法) [1]を用いてエキシトンダイナミクスを実行し、デンドリマーをはじめとする中性超分子系のエネルギー移動機構を解明してきた。これら中性超分子系ではコア部の置換基効果によってエネルギー移動の効率が大きく変化することが分かっている。本研究ではこれまで行われていない荷電導入効果について検討する。具体的には、樹木状構造を含む種々の分子骨格構造をもつ、荷電系や置換基の異なる (超) 分子系のエキシトンダイナミクスを実行し、これらの因子がエネルギー移動の経路や速度などに及ぼす影響について解明する。

【方法】 MOQME 方法では、Hartree-Fock 基底状態からの電子励起をエキシトン生成に対応するものとみなす。この場合、生成した 1 エキシトンは 1 電子励起行列式 $|\Psi_a\rangle$ によって表され、エキシトンを構成する電子、正孔の空間分布はそれぞれ非占有 (r) および占有軌道 (a) の空間分布 ($f_e(i, \mathbf{x})$, $f_h(i, \mathbf{x})$) により表される。すなわち、この 1 電子励起行列式を 1 エキシトン状態の基底 $|i\rangle = |\Psi_a\rangle$ と考える。よって 1 電子励起 CI (CI-S) 法により求められた各 1 電子励起状態が 1 エキシトン状態 $\{|\Psi_\alpha\rangle\}$ に対応する。このエキシトン系と分子/格子振動の場 (フォノン場) との相互作用を含む系の縮約密度 ρ_S に関する量子マスター方程式は次式のように書くことができる。

$$\dot{\rho}_S = \frac{1}{i\hbar} [H_S + H_R + H_{SR} + H_{E\text{-field}}, \rho_S] - i\Gamma\rho_S \quad (1)$$

ここで H_S , H_R , H_{SR} , $H_{E\text{-field}}$ はそれぞれエキシトン系、フォノン系、エキシトン-フォノン相互作用、電場 F との相互作用のハミルトニアンであり、 $i\Gamma\rho_S$ は緩和項を表す。この量子マスター方程式から、緩和過程理論に基づき、各状態のエキシトンポピュレーションは以下の式で計算される。

$$\dot{\rho}_{\alpha\alpha} = -\sum_m \Gamma_{\alpha\alpha,mm} \rho_{mm} - F \sum_n (\mu_{cn} \rho_{n\alpha} - \rho_{cn} \mu_{cn}) \quad (2)$$

$$\Gamma_{\alpha\alpha,mm} = 2\delta_{\alpha m} \sum_k \sum_i |C_{ci}|^2 |C_{ki}|^2 \gamma_{(i,i)}(\omega_m - \omega_k) - 2 \sum_i |C_{ci}|^2 |C_{mi}|^2 \gamma_{(i,i)}(\omega_m - \omega_\alpha) \quad (3)$$

$\Gamma_{\alpha\alpha,mm}$ は状態 α , m 間の緩和因子を表し、CI 係数の 2 乗の積で表される分布依存部分と、 $\gamma_{(i,i)}(\omega) = \frac{2\gamma_{(i,i)}^0}{1 + \exp(-\omega/k_B T)}$ で表されるエネルギー依存項からなる。ただし $\gamma_{(i,i)}^0$ は高温極限での緩和因子である。 $|i\rangle (= |\Psi_a\rangle)$ に対応する電子とホール空間軌道の分布 ($f_e(i, \mathbf{x})$, $f_h(i, \mathbf{x})$) を用いて、各時刻でのエキシトンの空間分布を計算する。時刻 t における電子とホールの空間分布 $\rho_e(\mathbf{x}, t)$ と $\rho_h(\mathbf{x}, t)$ は次式により計算できる。

$$\rho_X(\mathbf{x}, t) = \sum_i^N \langle i | \rho_S(t) | i \rangle f_X(i, \mathbf{x}) \quad (X = e, h) \quad (4)$$

【結果】 図1はフェニルアセチレン dendrimer の骨格構造である。この構造の中性およびジカチオン状態について MOQME 法を適用した。構造最適化は RHF/6-31G*、エキシトン状態は CI 活性軌道を π 軌道に制限した CIS/6-31G* により計算し、ダイナミクスの条件は温度 300 K、 $\gamma_{(i,i)}^0 = 200 \text{ cm}^{-1}$ とした。

図2は中性 (a) およびジカチオン状態 (b) でのフロンティア MO の空間分布の等値面である。中性系、ジカチオン系ともにこれらの MO の分布が空間的に長短の各枝の領域ごとに分離している。しかし、ジカチオン系では主要な 1 電子励起配置を構成する軌道の組が異なるため、中性系とは異なる空間分布を持つエキシトン状態が得られ、エキシトンダイナミクス (速度、経路) に大きな影響を及ぼすことが示唆される。ダイナミクスおよびその他の分子種の結果の詳細は当日報告する。

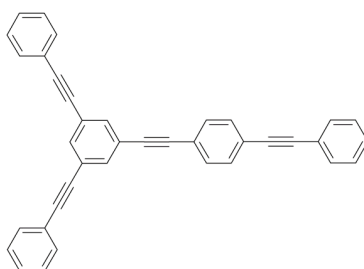


図1 モデル分子

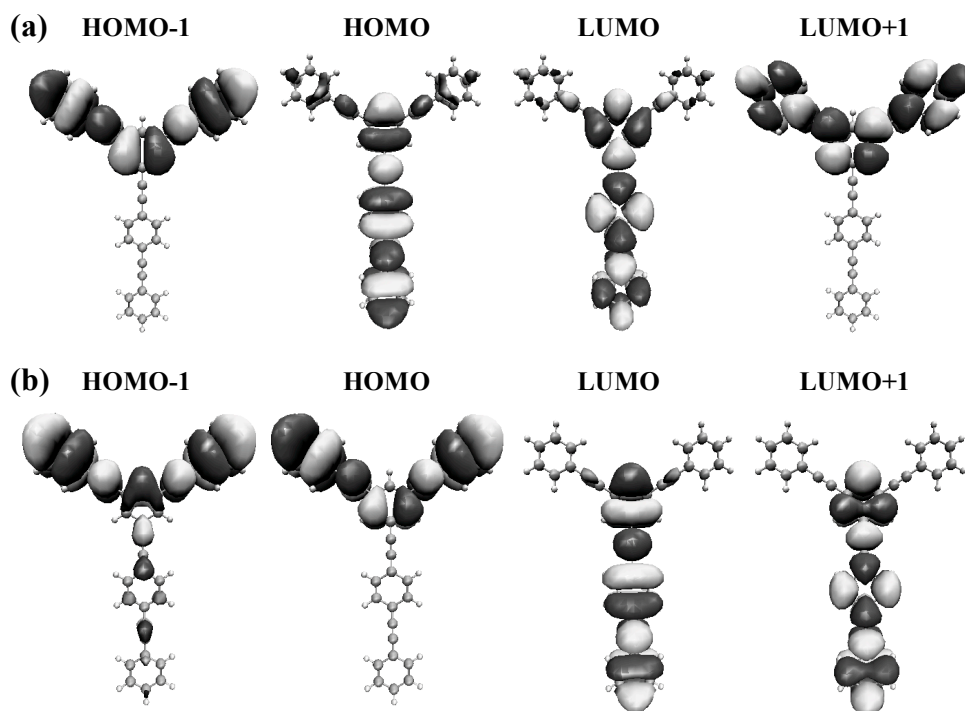


図2 中性 (a) およびジカチオン (b) 状態でのフロンティア MO の空間分布

【参考文献】

- [1] M. Nakano, et al.: *J. Chem. Phys.*, **120**, 2359 (2004).; 岸亮平、他: 分子構造討論会 2005 **2D18**.