

## 2P099

### 大規模系への応用を想定した FC 因子の理論的評価方法の考察

(慶大院理工<sup>1</sup>、分子研<sup>2</sup>) 山本 拓磨<sup>1</sup>、森田 将人<sup>1,2</sup>、藪下 聡<sup>1</sup>

[序] 我々はこれまで、分子系における励起エネルギー移動(EET)速度を理論的に評価する方法を検討し、さらに光合成アンテナ系など具体的な系への応用に取り組んできた。EET 速度を与えるためには、電子ハミルトニアン of 行列要素に加え、Franck-Condon(FC)因子についても具体的に評価しなければならない。比較的小さな系であれば、FC 因子は容易に評価できるものの、非常に大きな系の FC 因子を評価することは困難である。そこで本研究では、大規模系の FC 因子の理論的評価方法を確立することを目的としている。

[理論] 本研究では、FC 因子の評価方法として以下の(2),(3)式を採用している<sup>1</sup>。ただし以降

$$n \equiv \sum_{i=1}^{3N-6} (n_i^g + n_i^e) \quad (1)$$

で定義される  $n$  を FC 因子の次数とよぶことにする。

$$FC_{\{n_1^g, n_2^g, \dots, n_{3N-6}^g\}_g - \{n_1^e, n_2^e, \dots, n_{3N-6}^e\}_e} = FC_{\{0,0,\dots,0\}_g - \{0,0,\dots,0\}_e} \times P_{\{n_1^g, n_2^g, \dots, n_{3N-6}^g\}_g - \{n_1^e, n_2^e, \dots, n_{3N-6}^e\}_e} \quad (2)$$

$$FC_{\{0,0,\dots,0\}_g - \{0,0,\dots,0\}_e} \equiv \prod_{i=1}^{3N-6} \left( \frac{\omega_i^g \omega_i^e}{(\omega_i/2)^2} \right)^{\frac{1}{4}} \times \exp \left[ -\frac{1}{2\hbar} \mathbf{D}^T (\boldsymbol{\omega}^g - \boldsymbol{\omega}^g \mathbf{S} \frac{1}{\mathbf{S}^T \boldsymbol{\omega}^g \mathbf{S} + \boldsymbol{\omega}^e} \mathbf{S}^T \boldsymbol{\omega}^g) \mathbf{D} \right] \quad (3)$$

(3)式は電子基底状態、励起状態の全ての振動モードが基底状態にある ( $n=0$ ) 場合の FC 因子であり、 $\boldsymbol{\omega}^s$  は電子状態  $s$  に対応する振動エネルギー、 $\omega_i$  は行列  $\mathbf{S}^T \boldsymbol{\omega}^g \mathbf{S} + \boldsymbol{\omega}^e$  の固有値である。また、 $\mathbf{S}, \mathbf{D}$  は電子基底状態、励起状態の基準座標  $\mathbf{q}^s$  のズレを表現するもので

$$\mathbf{q}^s = \mathbf{S} \mathbf{q}^e + \mathbf{D} \quad (4)$$

の関係が成り立つとしている。 $\mathbf{S}$  は基準座標間の回転的ズレを表現する行列で Duschinsky 行列<sup>2</sup>とよばれており、 $\mathbf{D}$  は基準座標間の並進的ズレを表現するベクトルである。(2)式は、一般的な FC 因子 ( $n \neq 0$ ) が、 $n=0$  における FC 因子の定数倍として表現されることを示しており、 $p$  は  $\mathbf{S}, \mathbf{D}$  などを含む漸化式の形式で与えられる。

小さな系の場合、(2),(3)式を直接用いて FC 因子を計算することが可能であるが、大規模系となると計算コストが非常に大きくなるためその方法による評価は困難となる。本発表では、そういった大規模系における FC 因子の評価方法について考察した。

[N 量体系への応用・考察] 2個の分子から構成される系について考える。この2量体系の力の定数行列は

$$\mathbf{F} = \begin{bmatrix} \mathbf{f}_{11} & \mathbf{f}_{21}^T \\ \mathbf{f}_{21} & \mathbf{f}_{22} \end{bmatrix} \quad (5)$$

のように表現することができる。ここで、対角ブロック  $\mathbf{f}_{ii}$  それぞれについて固有値解析を行い、 $\mathbf{v}_i^T \mathbf{f}_{ii} \mathbf{v}_i = \omega'_i$  を満たすような固有値  $\omega'_i$ 、固有ベクトル  $\mathbf{v}_i$  を求めることができれば

$$\mathbf{V} \equiv \begin{bmatrix} \mathbf{v}_1 & \mathbf{O} \\ \mathbf{O} & \mathbf{v}_2 \end{bmatrix} \quad (6)$$

という行列を定義することによって、それぞれの分子の基準座標で展開された力の定数行列を得ることができる。

$$\mathbf{F}' \equiv \mathbf{V}^T \mathbf{F} \mathbf{V} = \begin{bmatrix} \omega'_1 & (\mathbf{v}_2^T \mathbf{f}_{21} \mathbf{v}_1)^T \\ \mathbf{v}_2^T \mathbf{f}_{21} \mathbf{v}_1 & \omega'_2 \end{bmatrix} \quad (7)$$

この行列について固有値解析を行い、固有ベクトル  $\mathbf{U}$  を得ることができれば、全系の Duschinsky 行列  $\mathbf{S}$ 、及び並進的ズレ  $\mathbf{D}$  は、単量体の Duschinsky 行列  $\mathbf{s}_i$ 、及び並進的ズレ  $\mathbf{d}_i$  を用いて

$$\mathbf{S} = (\mathbf{U}^s)^T \begin{bmatrix} \mathbf{s}_1 & \mathbf{O} \\ \mathbf{O} & \mathbf{s}_2 \end{bmatrix} \mathbf{U}^e \quad \mathbf{D} = (\mathbf{U}^s)^T \begin{bmatrix} \mathbf{d}_1 \\ \mathbf{d}_2 \end{bmatrix} \quad (8)$$

のように表すことができる。ここで、 $\mathbf{U}^s$  は電子状態  $s$  に対応する力の定数行列(7)式の固有ベクトルを表す。仮に、2つの分子間に相互作用が無く、(7)式 of 非対角ブロック成分が零行列となる場合は  $\mathbf{U}^s = \mathbf{I}$  であり、このような極端な例での(3)式の  $E$  は

$$E = \prod_{i=1}^2 \exp\left[-\frac{1}{2\hbar} \mathbf{d}_i^T (\omega_i^g - \omega_i^e \mathbf{s}_i \frac{1}{\mathbf{s}_i^T \omega_i^g \mathbf{s}_i + \omega_i^e} \mathbf{s}_i^T \omega_i^g) \mathbf{d}_i\right] \quad (9)$$

となり、単量体の FC 因子の積で評価できる。よって、分子間相互作用が小さい場合は、(9)式によって大雑把に FC 因子を評価することができる。ところが、本研究で取り扱っている分子について(3)式を直接評価すると、単量体の場合は 0.52431、2量体の場合は 0.62541 となり、明らかに  $(0.52431)^2 = 0.62541$  である。この理由は、(4)式で定義される並進的ズレ  $\mathbf{D}$  の振る舞いが、単量体のものと2量体のもので大きく異なるためであり、(8)式で与えられる  $\mathbf{D}$  を構築する際に  $\mathbf{d}_1, \mathbf{d}_2$  として単量体の情報をそのまま用いることができず、Duschinsky 行列  $\mathbf{S}$  の構築についても同様である。よって、 $N$  量体における  $\mathbf{S}, \mathbf{D}$  の情報を得るためには、 $N$  量体に埋め込まれた単量体の情報  $\mathbf{s}_i, \mathbf{d}_i$  の評価方法を確立しなければならない。

低振動数領域の情報は FC 因子に対して比較的大きな影響を与える。本研究で取り扱っている擬 BChla 分子は 42 原子で構成され、振動の自由度は 120 である。2量体では、単量体の並進・回転の自由度  $6 \times 2$  から 6 つの低振動数領域の振動モードが現れるが、これらの振動モードの情報を取り除いて(3)式を評価すると 0.64364 となり、246 全ての振動自由度を考慮した 0.62541 と比較すると 3% 程度のズレが生じてしまう。これは、分子の並進・回転運動と振動運動が完全に分離できないためであり、力の定数行列の固有ベクトルや、Duschinsky 行列の情報からも明らかである。一方、主に水素原子の振動が関与する高振動数領域の情報は FC 因子に対してそれほど大きな影響を与えない。2量体に含まれる水素原子は全部で 28 個存在し、水素原子が関与する振動モードは全部で 28 存在するが、その情報を取り除いて(3)式を評価すると 0.62568 となり、0.04% 程度のズレしか生じない。詳細は発表当日に報告する予定である。

[参考文献]

- [1] R. Islampour, M. Dehestani and S. H. Lin, *J. Mol. Spectrosc.*, **1999**, *194*, 179
- [2] F. Duschinsky, *Acta Physicochim. URSS*, **1937**, *7*, 551