

Super-exchange 機構励起エネルギー移動

におけるブリッジの寄与

(京大工*、量化研**) ○河津 励*、長谷川淳也**、松田建児*

【序】励起エネルギー移動は、始、終状態である励起状態間の共鳴によって起きる。そのため、それらの状態間の Electronic Coupling の大きさが重要である。一般にはドナー(D)とアクセプター(A)分子間の直接的な相互作用以外に架橋分子(ブリッジ、B)等を媒介とした Super-exchange 機構による間接項の寄与が存在する。我々は以前に、局在化分子軌道(LMO)法[1-2]とグリーン関数法、CIS ハミルトニアンを用いて架橋分子の寄与を含めた励起エネルギー移動の Electronic Coupling を計算し、その間接項成分を解析する方法を開発した[3]。状態密度流束の成分である Tunneling configuration flux[3-4]を調べることで、D、A や B のフラグメント間を繋ぐ励起移動経路の寄与をそれぞれ見積もる。本研究では、この方法を用いて D、A、B の種類や B の長さの違いによる励起移動機構の定性的な変化について調べた。

【計算】本研究では複数の D-B-A モデルにおける励起移動の Electronic coupling を計算し比較した。B は複数の B ユニットで形成される。Minimum orbital deformation 法[2]を用いて D、A フラグメントに対応する分子軌道を局在化したあと、それらを含む全系の分子軌道で張った CIS determinant を基底として用いた。そのうち、D フラグメントの LMO 間と A フラグメントの LMO 間の励起状態を励起移動の D、A とそれぞれ定義し、B のグリーン関数を用いて Electronic coupling を計算し、さらに、D、A および各 B ユニット上の励起子や電荷分離状態の間を繋ぐ Tunneling configuration flux を計算した。計算は次のような合計 60 種のモデル系に対して行った。まず、Fig.1 にあるような Type 1 から Type 3 の 3 種類の B ユニットの考慮した。Type 2、3 はそれぞれ Type 1 と比較してユニット間結合のより強い系と弱い系としてデザインした。これらについてユニット数 2 から 6 までの、計 15 種類を用いた。次に D と A は Fig.2

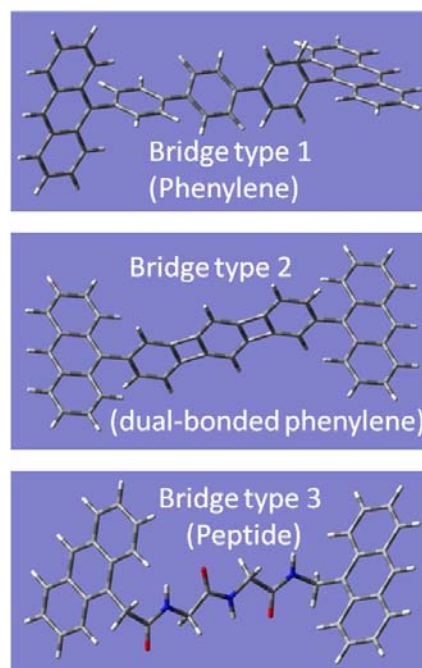


Fig.1. 3 種類のブリッジモデル。
図はすべてユニット数 3 のもの。

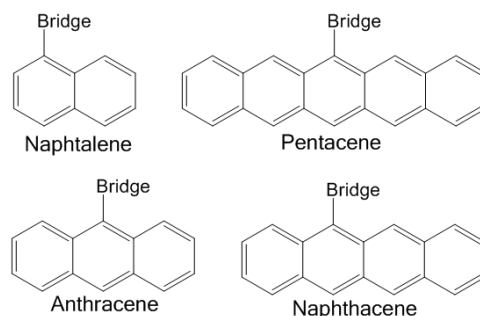


Fig.2. 4 種類のドナー、アクセプターモデル。

のように4種類用意した。ただし、始、終状態間のエネルギーギャップの寄与を無視するためにすべての系でDとAは同じものを用いた。また、すべての計算はSingletとして行っている。

【結果と考察】この計算上でDとAを変える意味は、DとAの励起エネルギーが変わり、トンネリングエネルギーが変化することにある。これによって、Bの励起状態との間のエネルギー障壁が上下する。Bの長さを変えることはD-A間距離を変化させることに対応し、Bユニットの種類を変えることは、Bユニット間の相互作用の強さを変えることに対応する。

始、終状態間の Electronic coupling を D-A 間の直接(Direct)項と B を経由する間接項に分け、さらに間接項を、B を 1 回だけ経由する One-step 項と複数回 B を経由する Multi-step 項の 2 つに分割した(Fig.3)。計算の結果、ほぼ、直接項>One-step 項>Multi-step 項の順番に大きかったが、系に拠って比率は異なり、Type 2 の多くや Type 1, 3 の一部では直接項より間接項が大きく、それ以外では直接項が半分以上の寄与を

占めた。直接項や One-step 項の比率は、両者とも Type 3 > Type 1 > Type 2 の順に大きくなり、モデルの B ユニット間の相互作用の弱さの順番に対応している。Type 3 においては、D や A の種類や B の長さには拠らず、直接項が比較的大きく Multi-step 項がとても小さい。つまり、Type 3 はこの条件では B として機能しにくい。Type 1, 2 においては、低い励起エネルギーを持つ大きな D、A ほど直接項が大きく、また One-step 項の Multi-step 項に対する比率が増える。これらはトンネリングエネルギーが B ユニットの高い励起エネルギーから離れることに対応している。また、Type 2 では B ユニット数の増加に対して、直接項や One-step 項の比率が下がる傾向があり、距離の3乗程度で減衰する直接項や One-step 項より指数関数的に減衰する Multi-step 項のほうが B ユニット数 2-6 の領域では早く減衰している。Type 1 ではユニット数 4 あたりで極小を示しており、主要な減衰項が入れ替わっていると考えられる。

これらの結果から、D、A、B の種類や B の長さで Direct と Super-exchange の機構の優位性や、Super-exchange 内部の機構に違いが出せることが示唆される。

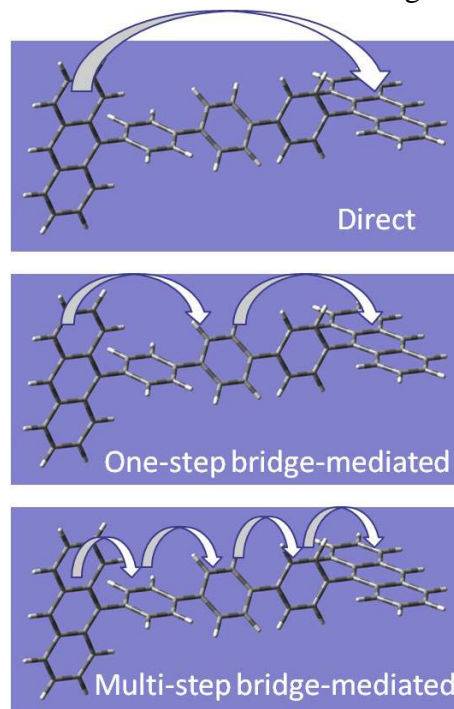


Fig.3. 3 種類の励起エネルギー移動経路。

- [1] J. Hasegawa *et al.*, Chem Phys Lett **508**, 171 (2011).
- [2] K. Toyota, M. Ehara, and H. Nakatsuji, Chem Phys Lett **356**, 1 (2002).
- [3] T. Kawatsu, K. Matsuda, and J. Hasegawa, submitted.
- [4] A. A. Stuchebrukhov, J Chem Phys **104**, 8424 (1996).