

Transition-Density-Fragment Interaction Combined with Transfer Integral Approach for
Excitation-Energy Transfer via Charge-Transfer States

(Kobe Univ.¹) Kazuhiro J. Fujimoto¹

【序】 励起エネルギー移動(EET)は分子ペアや分子集合体において観測される現象であり、その特性は植物の光合成に代表されるように生体内での反応において広く用いられている。生体内での EET の本質的理解は、高効率の太陽電池の開発に対しても役立つと考えられている。

EET 機構を解明するために、これまでに数多くの理論的研究が行われてきた。代表的なものとしては、Förster 機構と Dexter 機構が挙げられる。Förster 機構とは分子間の擬クーロン相互作用が起源となる EET であり、Dexter 機構とは分子間における電子スピンの交換によって生じる EET である。これら二つの機構は EET 研究の中核を担ってきたが、1994 年に Harcourt らは電荷移動状態を経由した EET という新たな機構を提案した[1]。Fig. 1 に示すように、Harcourt らの提案した EET は、ドナー分子が励起状態となる始状態とアクセプター分子が励起状態となる終状態以外に、各分子が電荷分離した中間状態を考慮したものである。Förster 機構を取り扱うための高精度な計算手法が近年開発されるようになってきたのに対し[2, 3]、取扱いが複雑な Harcourt らの機構に関する研究は十分に行われていないのが現状である。

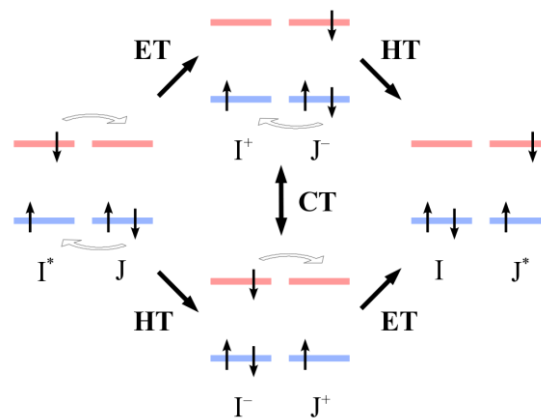


Fig. 1. Schematic illustration of the EET via CT states. Blue and red lines show the HOMO and LUMO of the monomer (I or J), respectively.

【結果】 本研究では、Transition-Density-Fragment Interaction (TDFI)法と Transfer Integral (TI)法を組み合わせた方法を提案し、この方法が電荷移動状態を経由した EET に対して有効であることを示す[4]。TDFI 法は擬クーロン相互作用を記述するために開発された手法であり、これまでの研究においてキサントロドプシンにおける EET[2]やエキシトン結合型の CD スペクトル[3]に対して適用されてきた。そして、従来の研究で多用されてきた双極子・双極子近似や遷移電荷を使用した方法(TrESP 法)と比較して、TDFI 法は劇的に精度を向上させることを示してきた。また、TDFI 法では分子間の self consistency を満たすために DFI 法[5]を採用しているが、この結果、電子的カップリングエネルギーの計算精度が高くなることも示してきた[3]。今回の研究では TDFI 法に二つの改良を加えた。まず、電子のスピンの交換相互作用を含めた形に拡張を行った。これにより、

Förster 型の EET 以外に Dexter 型の EET への適用を可能とした。二番目の拡張は、フラグメント分割した遷移密度行列間の重なりに対する補正を加えた。さらに、これら二つの拡張を加えた TDFI 法に TI 法を組み合わせることを試みた(TDFI-TI 法)。本研究では相互作用に対する 3 次の摂動までを考慮した以下の形で電子的カップリングエネルギーの評価を行った。

$$T_{\text{IF}} = T_{\text{Direct}} + T_{\text{Indirect}} = (V_{\text{Coul}}^{\text{TDFI}} + V_{\text{Exch}}^{\text{TDFI}} + V_{\text{Ovlp}}^{\text{TDFI}}) + (V^{\text{TI}(2)} + V^{\text{TI}(3)})$$

ここで、 $V_{\text{Coul}}^{\text{TDFI}}$ 、 $V_{\text{Exch}}^{\text{TDFI}}$ 、 $V_{\text{Ovlp}}^{\text{TDFI}}$ は擬クーロン相互作用、スピン交換相互作用、重なり補正項をそれぞれ示し、各項は TDFI 法によって求めた。また、 $V^{\text{TI}(2)}$ と $V^{\text{TI}(3)}$ は中間状態を経由した相互作用(2 次と 3 次の摂動項)を示し、これらは TI 法によって求めた。

TDFI-TI 法の精度を確認するために、エチレン 2 量体を用いたテスト計算を行った。その結果、TDFI-TI 法は以前の擬クーロン相互作用のみしか考慮していなかった TDFI 法と比べて格段に精度が向上することが確認できた(**Table I**)。この結果に基づいて、電子的カップリングエネルギーの分割解析を行った(**Fig. 2**)。その結果、エチレン 2 量体の距離が 3.5 Å 以上の場合では擬クーロン相互作用の寄与が大きく、また距離が狭い場合には電荷移動状態の関与する間接的な相互作用の寄与が大きいことが分かった。さらに、交換相互作用による寄与は非常に小さいことが分かった。

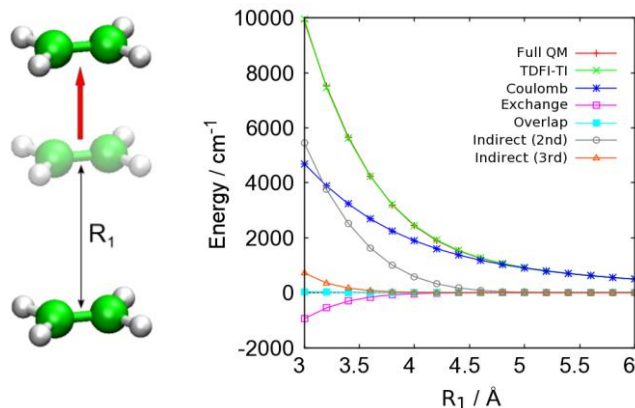


Fig. 2. Electronic coupling energies between two ethylene molecules as a function of intermolecular distance.

本発表では、その他のテスト計算の結果、電荷移動状態と分子軌道の関係、さらに Dexter 機構についても述べる予定である。

Table I. Electronic coupling energies of ethylene dimer (cm^{-1}).

	CIS	TD-rCAM-B3LYP
Full QM	1976	1454
TDFI-TI	1997	1417
TDFI ^a	1649	1097

^a Previous TDFI method [3].

References:

- [1] R. D. Harcourt, G. D. Scholes, and K. P. Ghiggino, *J. Chem. Phys.* **101**, 10521 (1994).
- [2] K. J. Fujimoto and S. Hayashi, *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 14152 (2009).
- [3] K. J. Fujimoto, *J. Chem. Phys.* **133**, 124101 (2010).
- [4] K. J. Fujimoto, *J. Chem. Phys.* **137**, 034101 (2012).
- [5] K. Fujimoto and W.-T. Yang, *J. Chem. Phys.* **129**, 054102 (2008).