

### 3E04

#### 電荷移動状態を経由した励起エネルギー移動理論の開発と応用

(神戸大院・システム情報\*) ○藤本和宏\*

#### Theory of Excitation-Energy Transfer and its Application

(Kobe Univ.\*) ○Kazuhiro J. Fujimoto\*

【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 機構の本質的理解は、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 機構の説明は、主に Förster 理論と Dexter 理論を用いて行われてきた。Förster 理論では分子間の擬クーロン相互作用によって、Dexter 理論では分子間における電子のスピン交換相互作用によって EET 機構が説明される。これらに対し、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 機構では、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含めて EET が説明される。Harcourt らの報告以降、この機構に関する研究は行われてこなかったが、私は Transition-Density-Fragment Interaction (TDFI) 法と Transfer Integral (TI) 法を組み合わせ手法 (TDFI-TI 法) によって Harcourt 機構が定量的に記述できることを示してきた[2]。

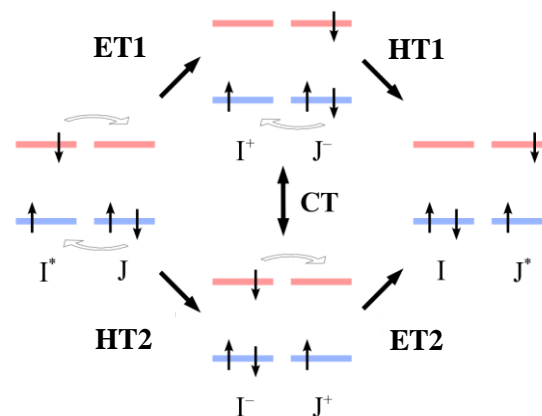


Fig. 1. Schematic illustration of EET via CT states. Blue and red lines show HOMOs and LUMOs of monomer (I or J), respectively.

【結果】 本発表では、TDFI-TI 法の説明およびテトラセン誘導体分子結晶に対する応用計算を示す[3]。TDFI 法は電子的カップリングの一つである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る。これまでに、キサントロドプシンにおける EET[4]やエキシトン結合型の CD スペクトル[5]に対して TDFI 法は適用されてきた。これらの研究の中で、TDFI 法は双極子・双極子近似や TrESP 法よりも精度よく擬クーロン相互作用を記述できることを示してきた。また、分子間の self consistency を満たすために採用している DFI 法[6]が、計算精度の向上に寄与していることも示してきた[5]。従来の TDFI 法にスピン交換相互作用を加え、さらに TI 法と組み合わせたものが TDFI-TI 法である[2]。スピン交換相互作用の追加により Dexter 機構への適用を、TI 法との組み合わせにより Harcourt 機構への適用を可能としている。昨年度の発表では電子的カップリングの摂動計算に対して TDFI-TI 法を使用した。本研究では以下に示すハミルトニアン行列の構築に対して TDFI-TI 法を使用した。

$$\mathbf{H} = \begin{pmatrix} E_1 & V_{\text{EET}} & V_{\text{ET}} & V_{\text{HT}} \\ V_{\text{EET}} & E_2 & V_{\text{HT}} & V_{\text{ET}} \\ V_{\text{ET}} & V_{\text{HT}} & E_3 & V_{\text{CT}} \\ V_{\text{HT}} & V_{\text{ET}} & V_{\text{CT}} & E_4 \end{pmatrix} \quad (1)$$

ここで、対角成分である  $E_1$  と  $E_2$  は分子内励起のエネルギーを、 $E_3$  と  $E_4$  は電荷分離状態のエネルギーを表す。非対角成分である  $V_{\text{EET}}$ 、 $V_{\text{ET}}$ 、 $V_{\text{HT}}$ 、 $V_{\text{CT}}$  は（擬クーロン+スピン交換）項、電子移動項、ホール移動項、電荷移動項をそれぞれ示し、各項は TDFI-TI 法によって求めた。

本手法を 2 種類のテトラセン誘導体分子結晶へ適用した[3]。Fig. 2 に示す 2 種類のテトラセン誘導体（BUR と BUY）は結晶中で異なる分子間配置をとり、それぞれ異なる吸収波長を有することが知られている。こうした現象はクリスタロクロミーと呼ばれている。式(1)を対角化して励起エネルギーを計算した結果、実験値を精度よく再現することに成功した。テトラセン誘導体の単量体から六量体に対して TDFI-TI 法を適用した結果を Table I に示す。BUR と BUY では多量体効果による赤方シフトの具合が異なることが分かった。また、式(1)の非対角項のうち  $V_{\text{EET}}$  だけを考慮して励起エネルギーを計算したところ（2-state model）、単量体における値と同様のものが得られた。この結果から、本系では一般的に電子的カップリングの主因と考えられる  $V_{\text{EET}}$  よりも  $V_{\text{ET}}$ 、 $V_{\text{HT}}$ 、 $V_{\text{CT}}$  の寄与の方が大きいことが分かった。

本発表では、EET 機構以外にクリスタロクロミー機構の詳細についても述べる予定である。

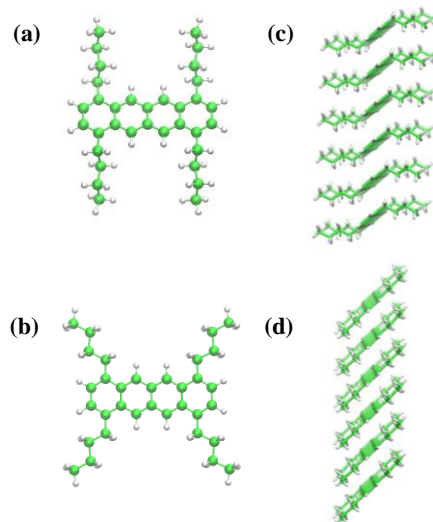


Fig. 2. (a) BUR monomer, (b) BUY monomer, (c) BUR hexamer, and (d) BUY hexamer.

Table I. TDFI-TI absorption energies of the BUR and BUY  $N$ -mers (eV).<sup>a</sup>

	Monomer	Dimer	Trimer	Tetramer	Pentamer	Hexamer	Exp.
BUR	2.56	2.37 (2.55 <sup>b</sup> )	2.29	2.25	2.23	2.23 (2.23 <sup>c</sup> )	2.18
BUY	2.68	2.65 (2.67 <sup>b</sup> )	2.62	2.61	2.61	2.61 (2.62 <sup>c</sup> )	2.56

<sup>a</sup> SAC-CI data are employed. <sup>b</sup> 2-state model result. <sup>c</sup> Absorption energy calculated in crystal.

#### References:

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