

## 集光 dendリマーをモデルするハミルトニアン の直鎖分割

(東大院総合文化) 甲田 信一, 高塚 和夫

## Straight-chain decomposition of model Hamiltonian for light-harvesting dendrimers

(The Univ. of Tokyo) Shin-ichi Koda, Kazuo Takatsuka

【序】光合成系において, 光は多数の色素分子で構成される光捕集アンテナ系で吸収される. そして吸収された光のエネルギーは励起エネルギー移動によって色素分子間を渡り歩き, 最終的に反応中心まで運ばれることになる. このエネルギー移動は, 100%に近い量子収率で進むといわれている. 近年では, X線構造解析等の技術の進歩により, さまざまな光捕集アンテナ系の構造が解明されたが, その中で, 色素分子が特異な配置を取っていることが明らかになった. そして現在では, 色素分子の配置(大域的構造)とエネルギー移動の収率の高さの関連性を明らかにすべく, さまざまな研究が行われている.

一方で, 光合成系を人工的に構築する研究も数多く行われているが, その中で, 光捕集アンテナ系を模した分子として, 集光 dendリマーと呼ばれる分子種が提案されている. dendリマーとは多くの枝分かれを持つ樹状の分子であり, 集光 dendリマーでは, 光を吸収する色素が dendリマー中に組み込まれている. 末端部で吸収された光のエネルギーは中心部に結合した分子に集められるが, このエネルギー移動の収率が dendリマーの大域的な構造に大きく依存することが報告されている [1]. この例も, 分子中の個々の色素間の相互作用だけではなく, 分子全体の構造の重要性を示唆している.

励起エネルギー移動の収率を高める要因は主にふたつある. ひとつは移動速度の速さである. これは, 蛍光放射など, 他の過程により励起状態が失活する前に, 目的の分子へエネルギーを送り届けるために必要となる. ふたつ目の要因は, 移動の一方向性である. 多数の色素間でランダムウォークの様にエネルギーが移動するとなると, 寄り道をしてしまう分, 目的の分子へエネルギーが到達するまで時間がかかることになる. したがって, 光を吸収した色素から目的の分子まで一方向的にエネルギーを移動させることも, エネルギー移動の収率を高めるための要因となる. よって, これらの収率を高める要因とアンテナ系の分子の大域的構造の関連性を明らかにすることは重要な課題である.

本研究では, 分子の大域的構造がエネルギー移動の一方向性を作り出し得ることを示す. 具体的には, 一例として集光 dendリマーを模したモデルハミルトニアンの性質を詳細に調べ, 大域的構造によりエネルギーが末端から中心に集められることを確かめる. また, その原因も明らかにする.

【設定と計算】以下では, 次のフレンケル励起子モデルハミルトニアンを用いる.

$$\hat{H} = \sum_i E_i |i\rangle\langle i| + \sum_{i \neq j} J_{ij} |i\rangle\langle j| \quad (1)$$

ここで  $|i\rangle$  は図1の  $i$  の色素が電子励起した状態とする. また,  $E_i$  は全て等しいものとし, 簡単のためここでは  $E_i = 0$  とする.  $J_{ij}$  は図1で線分で結ばれている色素間で  $J_{ij} = J$ , それ以外で  $J_{ij} = 0$  とする. 本研究では, 以下に定義される, 熱平衡状態  $\hat{\rho}(T) = e^{-\hat{H}/kT} / \text{Tr}(e^{-\hat{H}/kT})$  の各世代(図1の中で同一の横並びの色素. 例えば色素2,3は第2世代とする)の存在確率  $P_n(T) = \sum_{i \in G_n} \langle i | \hat{\rho}(T) | i \rangle$  を計算する.  $G_n$  は第  $n$  世代に属する色素のラベルの集合とする. また,  $P_n(T)$  と, エネルギー移

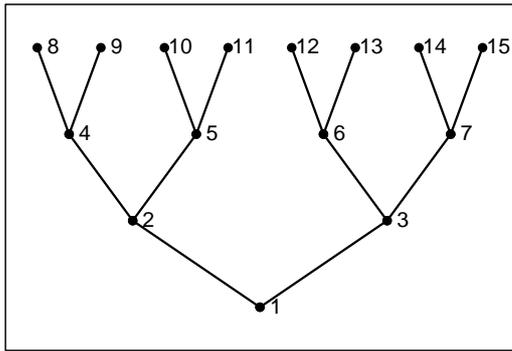


図 1: 色素間の相互作用

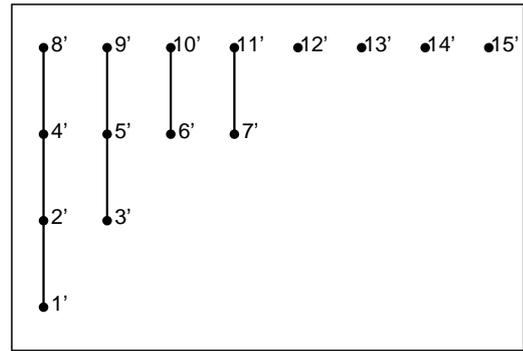


図 2: 新たな状態間の相互作用

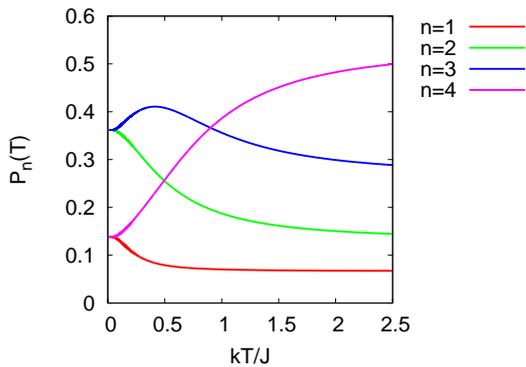


図 3: 世代ごとの存在確率

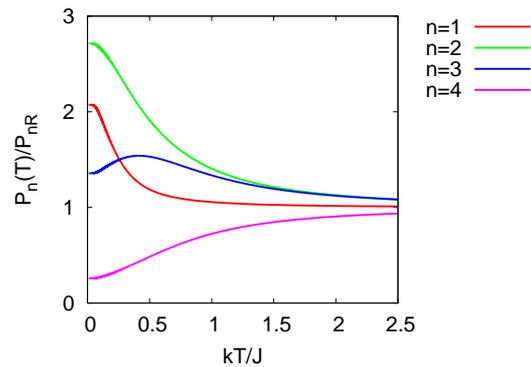


図 4: 存在確率のランダムな場合との比

動がランダムウォークで進むと見なした場合の存在確率  $P_{nR}$  (この場合、各色素における存在確率は全て等しい) の比も計算し、実際の熱平衡状態とランダムなケースの差異を示す。

【直鎖分割】本研究では、上記の設定のハミルトニアンが、適当な基底の変換によって単純化されることを見出した。この基底の変換は、同一世代に属する励起状態のみの重ね合わせで実現できる (変換の詳細は当日説明する)。新たに構成された状態間の相互作用は、直鎖状に連結したいくつかのグラフで表される (図 2)。これは、一見複雑に見えるモデルハミルトニアンが、いくつかの単純な運動モードに分割できることを意味している。この新たな基底による表現を、ここでは直鎖分割と呼ぶことにする。

【結果と分析】ここでは 4 世代で構成されるモデルハミルトニアンを用いて計算した存在確率を示す (図 3, 4)。際立った特徴は、低温または相互作用が大きくなるにつれて、第 4 世代の存在確率が急激に減少することである (図 3)。この傾向は  $kT/J < 1$  の領域で顕著である。一方、その他の世代の存在確率は増加することになるが、これとランダムにエネルギーが移動する場合との比を見ると、第 1 世代と第 2 世代において、顕著な増加が見られる (図 4)。これは、エネルギーが中心側の世代に集まりやすくなっていることを意味している。

この存在確率の偏りは、上記の直鎖分割を用いると簡明に解釈できる。まず、直鎖状の各運動モードに関し、鎖の長さが長いモードほど、状態の非局在化によりエネルギー準位の安定化が生じる。また、デンドリマー特有の樹状構造により外側ほど色素が多く存在するので、鎖が短くエネルギー準位が高いモードが外側に多く形成される。その結果、中心側ほどエネルギー的に安定なモードが存在することになり、熱平衡状態における存在確率は中心側に偏ることになる。

以上の結果は、たとえ同種の色素同士の複合体であっても、その大域的な構造によって、エネルギー移動の一方向性が生じ得ることを示すものである。

【参考文献】 [1] W. Li and T. Aida, Chem. Rev. **109**, 6047 (2009).