

Electronic coupling calculations with transition charges, dipoles, and quadrupoles derived from
electrostatic potential fitting

(Hokuriku Univ.*) ○Kazuhiro J. Fujimoto*

【序】 電子カップリングとは、異なる電子状態間における相互作用のことである。この相互作用の大きさは励起エネルギー移動 (EET) (Fig. 1) における速度定数に影響を与えることから、電子カップリングの正確な記述は EET 研究において重要な役割を担っている。EET 速度定数は Förster によって導出された。ここでは、電子カップリングは遷移双極子を用いた双極子-双極子 (dd) 相互作用によって近似された。Dd 法は計算が容易であることや電子カップリングに対する直感的理解が得られやすいことから、現在においても EET 研究で多用されている。しかしながら dd 法の適用範囲は“分子間距離が分子サイズよりも大きい場合”に限られている。したがって、dd 法を EET 研究で使用する際は注意が必要である。

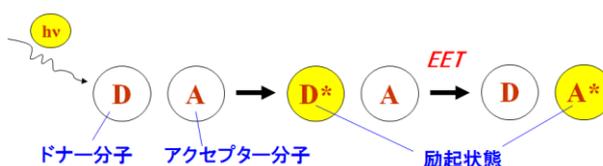


Fig. 1. Excitation energy transfer (EET).

Dd 法とは異なる電子カップリングの計算手法として、Madjet らは TrESP (transition charge from electrostatic potential) 法を考案した[1]。この手法ではまず静電ポテンシャル(ESP)フィッティングによって遷移電荷を求め、その後に遷移電荷間の古典的なクーロン相互作用により電子カップリングを計算する。Dd 法では分子の中心 (重心など) に置かれた遷移双極子によって電子カップリングを計算するのに対し、TrESP 法では分子中の各原子に対して遷移電荷を割り振って相互作用を記述している。このような多中心相互作用の取り扱いにより、TrESP 法は dd 法よりも精度良く電子カップリングを計算することが可能となった。しかしながら、量子的な手法である TDFI (transition-density-fragment interaction) 法[2-5]と比べると、TrESP 法の精度は十分とは言えない。古典的な手法である TrESP 法の利点は、少ない計算コストで電子カップリングを計算できることである。そこで本研究では、TDFI 法よりも低コストでありながら TDFI 法と同程度の精度が得られるような TrESP 法の開発を試みた[6]。

【結果】 TrESP 法の精度が不十分な理由として次の 2 つが考えられる。①TrESP 法では遷移電荷よりも高次の多極子の相互作用を無視していること、②孤立系の分子に対して遷移電荷を求めているため、相互作用する分子間におけるセルフコンシステンシーを満たしていない点である。そこで本研究では[6]、①に対して遷移電荷以外に遷移双極子や遷移四極子の相互作用も考慮するようにし、②に対しては DFI 法[7]を用いることで分子間のセルフコンシステンシーを満たすよう

にした。本手法を TrESP-CDQ (transition charge, dipole, and quadrupole from ESP)法と名付けた。TrESP-CDQ 法による電子カップリングの記述は以下ようになる (分子 A-B 間)。

$$V_{\text{Coul}}^{\text{TrESP-CDQ}} = \sum_{i \in A} \sum_{j \in B} \left[T_{ij} q_i q_j + \sum_{\alpha} T_{ij,\alpha} (q_i \mu_{j,\alpha} - \mu_{i,\alpha} q_j) + \frac{1}{3} \sum_{\alpha,\beta} T_{ij,\alpha\beta} (q_i \theta_{j,\alpha\beta} + \theta_{i,\alpha\beta} q_j - 3\mu_{i,\alpha} \mu_{j,\beta}) + \frac{1}{3} \sum_{\alpha,\beta,\gamma} T_{ij,\alpha\beta\gamma} (\theta_{i,\alpha\beta} \mu_{j,\gamma} - \mu_{i,\alpha} \theta_{j,\beta\gamma}) + \frac{1}{9} \sum_{\alpha,\beta,\gamma,\delta} T_{ij,\alpha\beta\gamma\delta} \theta_{i,\alpha\beta} \theta_{j,\gamma\delta} \right] \quad (1)$$

ここで q_k , $\mu_{k,\alpha}$, $\theta_{k,\alpha\beta}$ は原子 k 上の遷移電荷、遷移双極子、遷移四極子を表し、テンソル $T_{ij,\alpha\beta\gamma\delta}$ などは原子間距離の関数を表している。遷移電荷、双極子、四極子は ESP フィッティングで求めたものだが、DFI 法の使用により分極効果を考慮していることに注意してほしい。

本手法をヘリウム 2 量体、メタン 2 量体、エチレン 2 量体に対して適用したところ、どの系に対しても TDFI 法によって算出された値を高精度で再現することに成功した。次にエチレン 2 量体の分子間距離を変化させながら電子カップリングを計算した (Fig. 2)。その結果、遷移電荷のみの相互作用 (TrESP-C) では TDFI 法の値を全く再現できなかったが、遷移双極子 (TrESP-CD) や遷移四極子 (TrESP-CDQ) の相互作用を考慮することによって TDFI 法の値に近づいて行くことが確認できた。

本発表では、多極子と遷移密度分布と対称性に関する解析結果や多極子の分極効果の大きさについても述べる予定である。

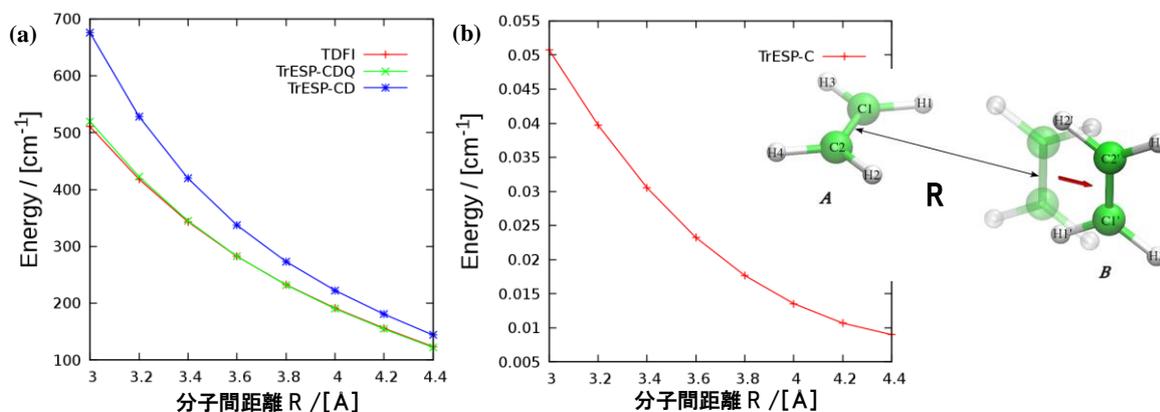


Fig. 2. Electronic coupling energies obtained with (a) TDFI, TrESP-CDQ, TrESP-CD and (b) TrESP-C.

References:

- [1] M. E. Madjet, A. Abdurahman, and T. Renger, *J. Phys. Chem. B* **110**, 17268 (2006).
- [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. J. Fujimoto and C. Kitamura, *J. Chem. Phys.* **139**, 084511 (2013).
- [6] K. J. Fujimoto, *J. Chem. Phys.* **141**, 214105 (2014).
- [7] K. Fujimoto and W.-T. Yang, *J. Chem. Phys.* **129**, 054102 (2008).