

凝縮系の電荷分離状態における分子間相互作用に関する理論的研究

(¹北大院総化、²分子研、³アイオワ州立大、⁴北大触媒研)

○屋内一馬¹、石村和也²、Mike Schmidt³、Mark Gordon³、長谷川淳也⁴

Theoretical Study on molecular interactions induced by
charge-separation in condensed phase

(¹Hokkaido Univ., ²Institute for Molecular Science, ³Iowa state Univ.)

○Kazuma Yanai¹, Kazuya Ishimura², Mike Schmidt³, Mark Gordon³, Jun-ya Hasegawa¹

【緒言】

光誘起電子移動 (PET) は、人工光合成や太陽電池などの光電変換系において、変換効率を上げるための重要な過程である^[1]。分極相互作用は、CT 状態のエネルギー準位に無視できない寄与を与える^[2]。それゆえ、励起エネルギーに対する周辺環境との相互作用を理解する必要がある。例えば、光合成反応中心のエネルギーエティックスにおいて、周辺蛋白の分極効果を取り込むために、誘電体モデルを用いた報告例がある^[3]。また、Zerner らは、Onsager モデルにより、光合成反応中心の PET において、ドナー (D) と アクセプター (A) の距離が長いほど、分極相互作用が、CT 状態を安定化させることを示唆している^[4]。しかしながら、D-A 間の距離の変化に対して、周辺環境との分極相互作用が、どのように CT 状態の安定化に寄与するか、分子レベルのメカニズムは不明である。

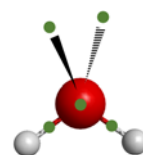


図 1. 有効フラグメントポテンシャル (EFP) 分子。緑色の点は、分極点を表わす。

他方で、Gordon らが開発した有効フラグメントポテンシャル (EFP) 法^[5]は、計算速度が速く、かつ精度良く溶質-溶媒及び溶媒-溶媒の分子間相互作用が取り込める(図 1)。EFP 法は、溶質-EFP と EFP-EFP の分子間相互作用を、(i) クーロン項 + (ii) 分極項 + (iii) 交換反発/CT の項の一電子ハミルトニアンで記述し、 $(\hat{H} + V_{el})|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle$ を自己無撞着となるまで解く。

$$V_{el} = \sum_{k=1}^K V_k^{\text{Elec}}(\mu, s) + \sum_{l=1}^L V_l^{\text{POL}}(\mu, s) + \sum_{m=1}^K V_m^{\text{Rep}}(\mu, s) \quad (1)$$

ここで、 μ は EFP 分子の番号、 s は QM 分子の座標、 (k, l, m) は展開点のインデックスである。また、 \hat{H} と $|\Psi\rangle$ は、QM 領域のハミルトニアンと系の波動関数である。EFP 法の応用例は幅広く^[6]、CT 状態の励起エネルギー計算例もある^[6]。本研究では、EFP 法を用いて、PET モデル系である水中のグアニン-チミンの CT 状態における溶質-溶媒の分極相互作用を解析した。

【計算方法】

(1) 古典 MD による初期構造の計算

真空中でグアニンとチミンの構造を最適化し、周りに水分子を配置させた。NPT アンサン

ブルで、圧力を 1 bar に保ちながら、能勢-フーバー熱浴を用いて、0.5 fs の ステップ幅で、total で 5ns 計算し、平衡化を確認した。

(2) 分極相互作用の解析

チミンとグアニンの中心から、それぞれ 10Å までを、QM/EFP 領域とした。PBEC/6-31G(d) で、グアニンからチミンへの CT 状態を計算した。以前の研究から、グアニンからチミンへ電荷移動することが知られている^[7]。さらに、分極点ごとに分極エネルギーと QM 領域による電場を解析した。計算した系は、グアニンとチミンを 7Å と 13Å 離れた構造 (7Å model と 13Å model) である。

【結果と考察】

7Å model と 13Å model において励起シフトに対する分極の寄与は、それぞれ、-0.55 eV と -0.78 eV であった。図 2 (a) では、CT 状態

の 7Å model と 13Å model における -0.01eV 以上寄与する分極点を黄色で可視化させた。7Å model と 13Å model の両方で、D-A の間の水分子が、分極相互作用に重要な役割を果たすことが分かる。7Å model では、安定化に寄与する分極点の数は、27 点であった。分極点は、D-A が近接しているため、特に、D-A の間に多く分布している。13Å model では、安定化に寄与する分極点の数は、40 点であった。分極点は、D-A を中心に広がって分布している。図 2 (b) では、7Å model と 13Å model における水分子 (EFP 分子) 中の O 原子上に働く QM 領域による電場を可視化させた。矢印の長さが長いほど、O 原子上に大きな電場がかかることを意味する。7Å model では、D-A の間に強い電場が働く。7Å model では、QM 領域の + と - の電場が D と A の外側の電場を弱め合い、D-A の間では、QM 領域の + と - の電場の相加により、強くなっている。13Å model では、D-A を中心に、D あるいは A から近づくほど強く、離れるほど弱い電場が働く。13Å model では、D-A の距離が比較的離れているため、QM 領域の + と - の周囲は単極子 (monopole) による電場の性質を反映しており、正電荷負電荷による電場ベクトルの合成 (重なり) が小さいと考えられる。

【参考文献】

[1] B. Carsten, J. M. Szarko, H. J. Son, W. Wang, L. Lu, F. He, B. S. Rolczynski, S. J. Lou, L. X. Chen and L. Yu, J Am Chem Soc 2011, 133, 20468-20475. [2] I. Avilov, V. Geskin and J. Cornil, Advanced Functional Materials 2009, 19, 624-633. [3] M. R. Blomberg, P. E. Siegbahn and G. T. Babcock, Journal of the American Chemical Society 1998, 120, 8812-8824. [4] M. A. Thompson and M. C. Zerner, Journal of the American Chemical Society 1991, 113, 8210-8215. [5] M. S. Gordon, M. A. Freitag, P. Bandyopadhyay, J. H. Jensen, V. Kairys and W. J. Stevens, The Journal of Physical Chemistry A 2001, 105, 293-307. [6](a) D. Kosenkov and L. V. Slipchenko, The Journal of Physical Chemistry A 2010, 115, 392-401. (b) D. Ghosh, O. Isayev, L. V. Slipchenko and A. I. Krylov, The Journal of Physical Chemistry A 2011, 115, 6028-6038. (c) S. Sok, S. Y. Willow, F. Zahariev and M. S. Gordon, J Phys Chem A 2011, 115, 9801-9809. [7] W. Lee and S. Matsika, Physical Chemistry Chemical Physics 2015, 17, 9927-9935.

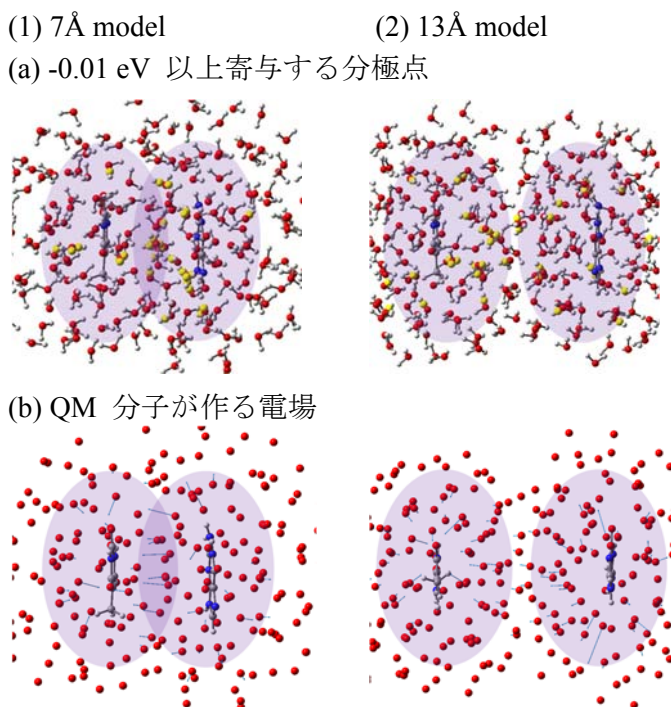


図 2. CT 状態の 7Å model と 13Å model における (a) -0.01 eV 寄与する分極点と (b) QM 分子が作る電場を可視化させた。