

2D18 Ab initio MO-CI 法+量子マスター方程式アプローチに基づく 超分子系のエキシトンダイナミクス

(阪大院基礎工) ○岸亮平、太田克、中川望、高橋英明、古川信一、中野雅由

【序】 光エネルギー移動過程は、生体内の光合成などの自然界における反応において重要な役割を果たしており人工光合成の実現を目指した研究が盛んに行われている。特に合成分子での光エネルギー移動については、樹木状高分子 dendrimer が高効率なエネルギー移動を発現する系として注目を集めている。Dendrimer の光エネルギー移動に関して、我々はこれまでに dendritic molecule aggregate model を用いたエキシトンダイナミクスにより、Dendrimer 構造とエネルギー移動との関係を明らかにしてきた[1]。しかし、化学結合や荷電・スピン状態が及ぼす影響など超分子系における化学修飾と機構との関係を解明するためには、集合体モデルでなく実在系の dendrimer を直接扱うシミュレーション[2]を行う必要がある。しかし、Dendrimer のような巨大分子について量子化学計算により励起状態を算出し、エキシトンダイナミクスを実行した例はこれまでほとんどない。本研究では、*ab initio* MO-CI 法に基づく量子マスター方程式を用いたエキシトンダイナミクスを実行することにより、Dendrimer の光エネルギー移動機構の解明を行った。

【方法】 本方法では、Hartree-Fock 基底状態からの電子励起をエキシトン生成に対応するものとみなす。この場合、生成した 1 エキシトンは 1 電子励起行列式 $|\Psi_a^r\rangle$ によって表され、エキシトンを構成する電子、正孔の空間分布はそれぞれ非占有 (r) および占有軌道 (a) の空間分布 ($f_e(i, \mathbf{x})$, $f_h(i, \mathbf{x})$) により表される。すなわち、この 1 電子励起行列式を 1 エキシトン状態の基底 $|i\rangle \equiv |\Psi_a^r\rangle$ と考える。よって 1 電子励起 CI (CI-S) 法により求められた各 1 電子励起状態が 1 エキシトン状態 $\{|\Psi_a^r\rangle\}$ に対応する。このエキシトン系と分子/格子振動の場 (フォノン場) との相互作用を含む系の縮約密度 ρ_S に関する量子マスター方程式は次式のように書くことができる。

$$\dot{\rho}_S = \frac{1}{i\hbar} [H_S + H_R + H_{SR} + H_{E\text{-field}}, \rho_S] - i\Gamma\rho_S \quad (1)$$

ここで H_S , H_R , H_{SR} , $H_{E\text{-field}}$ はそれぞれエキシトン系、フォノン系、エキシトン-フォノン相互作用、電場との相互作用のハミルトニアンであり、 $i\Gamma\rho_S$ は緩和項を表す。この量子マスター方程式を数値的に解くことにより、電子状態基底による電子密度行列 $\langle \Psi_\alpha | \rho_S(t) | \Psi_\beta \rangle$ を求め、次式により配置関数基底 (1 エキシトン状態の基底) $\{|i\rangle\}$ に変換する。

$$\langle i | \rho_S(t) | i \rangle = \sum_{\alpha, \beta} \langle i | \Psi_\alpha \rangle \langle \Psi_\alpha | \rho_S(t) | \Psi_\beta \rangle \langle \Psi_\beta | i \rangle = \sum_{\alpha, \beta} C_{i\alpha} \langle \Psi_\alpha | \rho_S(t) | \Psi_\beta \rangle C_{i\beta} \quad (2)$$

ここで $C_{i\alpha}$ は状態 α の配置 i に関する CI 係数である。次に $|i\rangle (= |\Psi_a^r\rangle)$ に対応する電子とホール空間軌道の分布 ($f_e(i, \mathbf{x})$, $f_h(i, \mathbf{x})$) を用いて、各時刻でのエキシトンの空間分布を計算する。時刻 t における電子とホールの空間分布 $\rho_e(\mathbf{x}, t)$ と $\rho_h(\mathbf{x}, t)$ は次式により計算できる。

$$\rho_e(\mathbf{x}, t) = \sum_i \langle i | \rho_S(t) | i \rangle f_e(i, \mathbf{x}) \quad (3)$$

$$\rho_h(\mathbf{x}, t) = \sum_i^N \langle i | \rho_s(t) | i \rangle f_h(i, \mathbf{x}) \quad (4)$$

この方法では分子集合体モデルで課せられていた電子とホールが運動する際に同じ位置を占めるというフレンケル型エキシトンの制限を除くことが可能となり、また分子間相互作用ではなく π 共役の効果を取り扱うことができる。

【結果】 図1に示すような3世代のH-末端ペリレン置換ナノスター ($C_{156}H_{80}$) について、エネルギー移動機構を検討した。この系は電子数1016、最小基底系で860軌道であり、全軌道を活性軌道とした場合には考慮すべきCI配置数が15万を超えるため、後のダイナミクスの実行を考慮すると現実的ではない。そこで活性軌道空間を制限したCI-S法により励起状態を算出する。図2、図3はRHF/STO-3Gにより計算された占有、非占有軌道ともに9軌道ずつを活性軌道に含め、CI-S計算により算出した1エキシトン状態図と、状態2、4、7のエキシトン空間分布である。各状態が空間的によく分離した分布を持ち、高励起状態が外縁部に低励起状態は中心部に分布を持つ段階的な励起状態を持つ一方で、世代を分割する結節ベンゼン環（メタ置換ベンゼン環）上にそれぞれ分布を持っている。これらはデンドリティック分子集合体モデルにおいて得られた特徴と一致しており、デンドリマーの吸収スペクトルの結果を定性的に再現できていることが分かる。

活性軌道空間のサイズを変化させたときのエネルギー移動の変化を調べ、外縁部から中心部へのエネルギー移動を半定量的に記述できる活性軌道を求め、それに基づいてエキシトンダイナミクスを行い、特に π 共役の空間的広がりエネルギー移動を引き起こす緩和過程との関係について検討した。詳細は当日発表する。

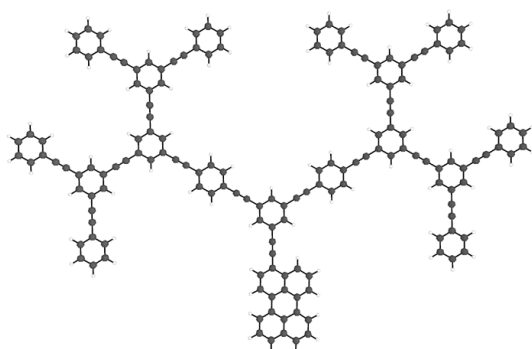


図1 H-末端ペリレン置換ナノスター

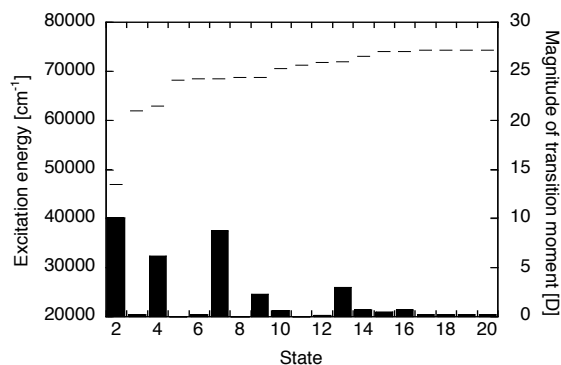


図2 1エキシトン状態図

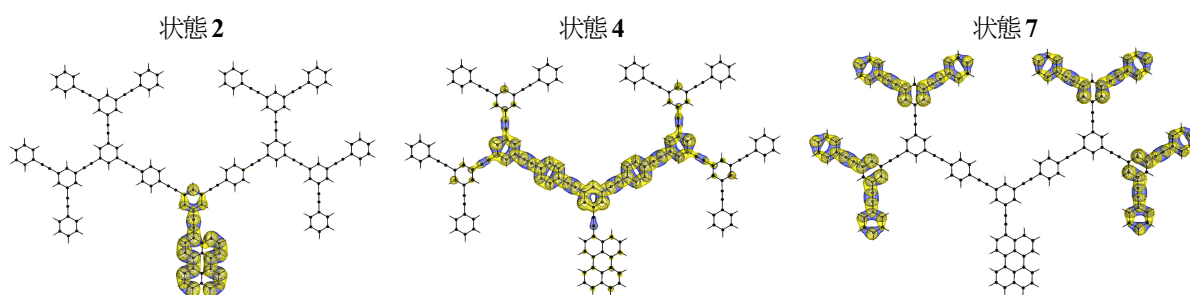


図3 各1エキシトン状態のエキシトン空間分布（黄：電子分布、青：ホール分布）

【参考文献】

- [1] M. Nakano, R. Kishi, M. Takahata, T. Nitta and K. Yamaguchi: *J. Lumin.*, **111**, 359 (2005).
- [2] M. Nakano, M. Takahata, S. Yamada, R. Kishi, T. Nitta and K. Yamaguchi: *J. Chem. Phys.*, **120**, 2359 (2004).