

光捕集デンドリマーの第一原理シミュレーション

古賀史朗、大村訓史、下條冬樹、赤井一郎^A

熊大院自然、^A熊大衝撃セ

Ab initio study of light-harvesting dendrimer

S. Koga, S. Ohmura, F. Shimojo, I. Akai^A

Department of Physics, Kumamoto University

^AShock Wave and Condensed Matter Research Center,
Kumamoto University

Light-harvesting dendrimers transfer the energy with high efficiency from the antennas to the core at room temperature. Since adamant aromatic rings are softly connected to each other in the antennas, it is considered that the terminated aromatic rings shake with large amplitude of vibration. It is, therefore, important to take into account such shaking motion (torsional vibration) of the antennas in the investigation of the energy transfer (ET) mechanism from the antennas to the core in the dendrimers. In this study, we investigate the structural and electronic properties of a poly(benzyl ether) dendrimer from first principles. We use a model consisting of 91 atoms ($C_{44}O_6H_{36}N_4Zn$). The purpose of our calculations is to clarify the role of the motion of the antennas in the ET mechanism. First, we carry out MD simulations of the light-harvesting dendrimers, and found a conjugation in time of the energy eigenvalue. Next, we carry out MD simulations with photoexcited electrons to investigate the relationship between the energy transfer and the molecular vibration. Our simulations successfully reproduce the transfer of a hole and an excited electron from the antenna to the core. We discuss the energy transfer processes in the light-harvesting dendrimers.

1、はじめに

光捕集 dendrimer とは芳香環が樹木状に枝分かれしながら外側に広がっている光アンテナ部位とその中心にあるコア部位を持つマクロ分子である。常温において、アンテナ部位で吸収されたエネルギーはコア部位へ高効率的に伝達することが知られている。光アンテナ部位は剛直な芳香環同士がやわらかい結合で繋がっており、常温では末端の芳香環が大きな振幅で激しく振動していると考えられている。エネルギー伝達過程を考える際には、このような分子振動と関連付けて考える必要性が指摘されている[1]。そのエネルギー伝達過程にはフェルスター機構とデクスター機構の二つの伝達機構が提案されている[2]。フェルスター機構とは励起されたドナー（アンテナ部位）の遷移双極子とアクセプター（コア部位）で励起される双極子との間の双極子・双極子相互作用でエネルギーが伝達する機構である。デクスター機構とは波動関数の重なりによる電子遷移でエネルギーが伝達する過程である。

本研究の目的は、第一原理に基づく動的シミュレーションを適用して電子状態の時間発展を把握し、光捕集 dendrimer 中でのエネルギー伝達機構を明らかにすることである。コア部位（ジンクポリフェリン、Fig. 1）を考慮したモデルを用いて、分子の形状と電子状態の関係を明らかにするために電子の波動関数とエネルギー固有値の時間発展を詳細に解析した。ま

た、電子遷移を取り入れた動的シミュレーションを行い、光励起によりアンテナ部位で生じた電子やホールがコア部位に伝達される過程を調べた。

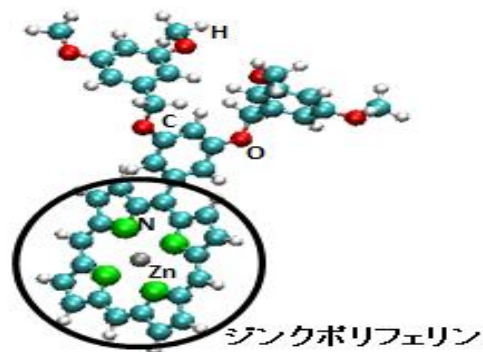


Fig.1 計算に使用したモデル。コア部位はジンクポリフェリンであり、上部の部分はアンテナ部位である。

2、計算手法

本研究では、光励起された状態の時間発展を調べるために、第一原理分子動力学シミュレーションを行った。分子動力学法の各ステップで状態間の遷移確率を計算し、確率的に電子遷移を起こしながら原子の構造と電子状態の時間変化を調べた[3]。

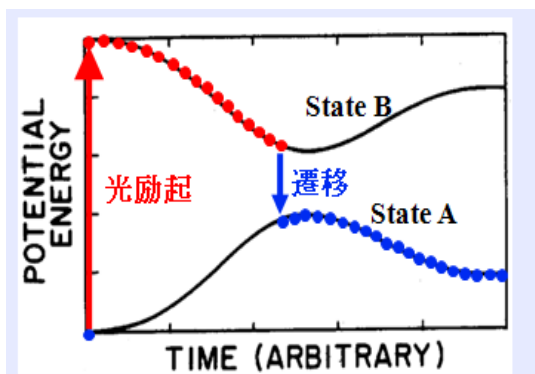


Fig.2 Time-Dependent Density-Functional Theory with Fewest-Switches Surface-Hopping method (TDDFT-FSSH) [3].

粒子数が 91 個 (C 原子が 44 個、O 原子が 6 個、H 原子が 36 個、Zn 原子が 1 個、N 原子が 4 個) のモデル(Fig. 1)を用いて、BFGS 公式に基づく Quasi-Newton 法による最適化構造を初期配置として分子動力学シミュレーションを行った。タイムステップは 0.48 fs で、温度を 300 K に設定し、カノニカルアンサンブル(体積一定、温度一定)の下で計算を行った。まず基底状態で 4000 ステップ計算を行い、それから電子を励起させ、励起状態の時間発展を調べた。

3、結果と考察

まず基底状態の結果を Fig. 3 に示す。Fig. 3(a) には、計算から得られた電子の波動関数の空間分布、Fig. 3(b) には、デンドリマーの一電子エネルギー固有値の時間変化を示している。Fig. 3(a) から、HOMO や LUMO 付近の電子やホールはコア部位に存在していることが分かる。つまり非占有状態に関して言えば、コア部位の方がアンテナ部位よりエネルギーが低いことになり、その結果、励起された電子はアンテナ部位からコア部位へ遷移しやすいのではないかと考えられる。さらに Fig. 3(b) から、基底状態においても各々のエネルギー固有値は揺らぎを持っており、その揺らぎによってそれぞれのエネルギー固有値が接近、または交差していることが分かる。つまり、励起された電子やホールは、エネルギー固有値が交わるときや近づくときに生じる波動

関数の重なりを介して、アンテナ部位からコア部位へ移動していく事が予想される。このようなエネルギー伝達過程はデクスター機構であり、このシステムでは、デクスター機構によるエネルギー伝達が可能であることが分かる。

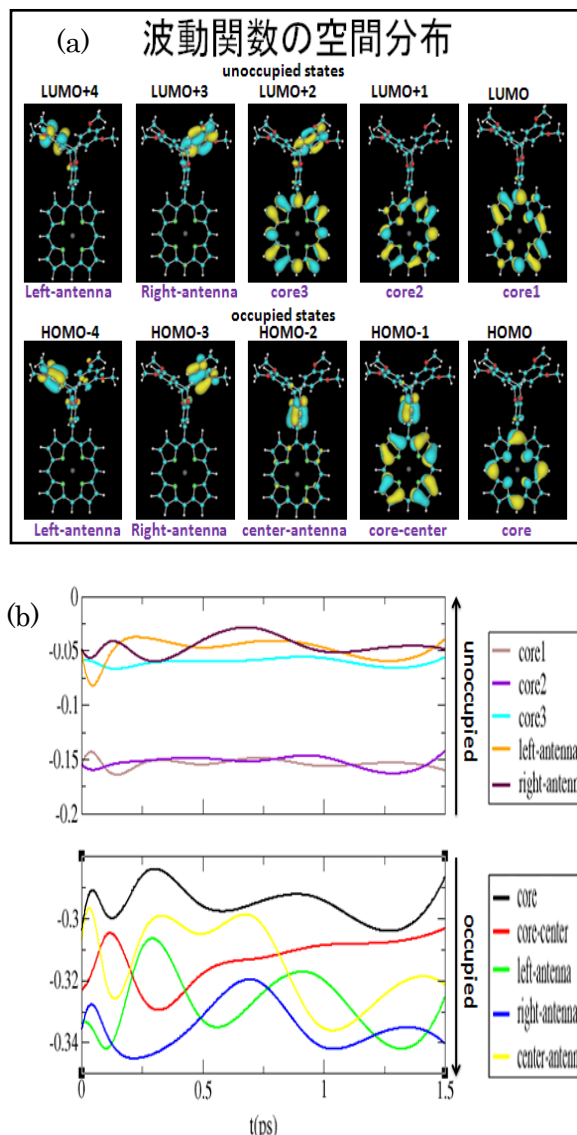


Fig.3 (a) HOMO と LUMO 付近の電子の波動関数。(b)エネルギー固有値の時間変化。(a)の波動関数は $t = 0.2$ ps ものである。

励起状態の計算結果から得られた

アンテナ部位とコア部位における存在確率の時間依存性の一例を Fig. 4 に示す。Fig. 4(a) はホール、Fig. 4(b) は励起された電子に関する図である。これらの図から、ホールや励起された電子がアンテナ部位からコア部位へ明らかに移動していることが分かる。この計算の場合、ホールは約 0.03 ps のとき、電子は約 0.04 ps のとき移動しており、非常に速いエネルギー伝達が見られた。

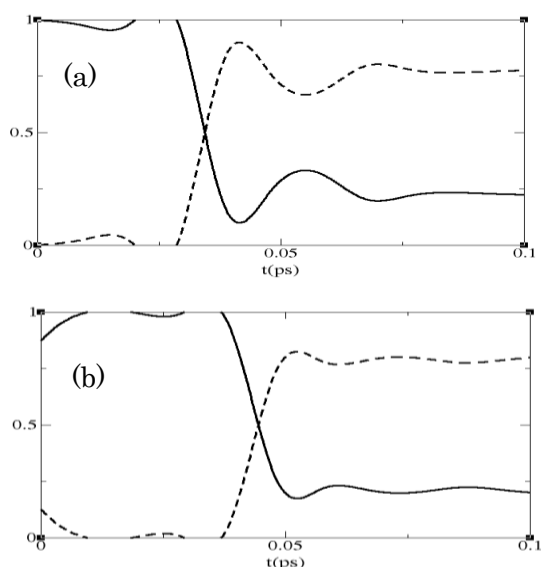


Fig.4 アンテナ部位とコア部位でのホール(a)と電子(b)の存在確率の時間変化。実線がアンテナ部位にあるときの確率で、点線がコア部位にあるときの確率である。

同様の計算を繰り返し行った結果、ホールや電子がアンテナ部位からコア部位へ移動するのに要する時間は 0.01~0.1 ps である。

4、まとめ

光捕集デンドリマーの基底状態、励起状態における第一原理分子動力学

シミュレーションを行った。光励起によって生じた電子やホールは、波動関数が重なることでアンテナ部位からコア部位へ移動することが分かった。つまり、このシステムにおいてはデクスター機構によるエネルギー伝達が可能であることを示した。今後はエネルギー伝達機構の詳細を解明するために、電子やホールの移動過程の初期配置依存性や温度依存性を調べる予定である。

参考文献

- [1] I. Akai, K. Miyanari, T. Shimamoto, A. Fujii, H. Nakao, A. Okada, K. Kanemoto, T. Karasawa, H. Hashimoto, A. Ishida, A. Yamada, I. Katayama, J. Takeda, M. Kimura, *New J. Phys.* **10**, 125024 (2008)
- [2] A. Adronov and J. M. J. Frechet, *Chem. Commun*, 1701-1710 (2000)
- [3] J. C. Tully, *J. Chem. Phys.* **93**, 1061 (1990); C. F. Craig *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **95**, 163001 (2005)