第一原理分子動力学法による光捕集性デンドリマー内のエネルギー伝達

大村訓史^A、赤井一郎^B、下條冬樹^A 熊本大学自然科学研究科理学専攻^A 熊本大学衝撃・極限環境センター^B

Ab initio Molecular Dynamics Study of Energy Transport in Light-Harvesting Denderimer Satoshi Ohmura^A, Ichiro Akai^B and Fuyuki Shimojo^A Department of Physics, Kumamoto University^A

Shock Wave and Condensed Matter Research Center, Kumamoto University^B

The mechanism of energy transport in light-harvesting dendrimer is clarified by *ab initio* molecular dynamics (MD) simulation incorporating nonadiabatic electron transitions. Our simulation reveals that thermal atomic motions promote energy level crossing, thereby enhancing the energy transport. We also investigate the effect of the anhydrous tetrahydrofuran (THF) solvent used in experiment. The acceleration is less pronounced in the presence of solvent which explains recent experimental observation.

1、はじめに

デンドリマーをはじめとする光捕集性分子は、 太陽光発電への応用などエネルギー問題解 決の観点から多くの注目を集めている。光捕集 性デンドリマー内では、光によってアンテナ部 位で励起された電子エネルギーがコア部位に 伝達し、励起された電子とホールの再結合によ って発光が起こる。このアンテナ部位からコア 部位への伝達は非常に高速かつ高効率である ことが確認されているが、その詳細なメカニズ ムについては分かっていない。そこで、我々は 非断熱効果を取り入れた第一原理分子動力 学(MD)法に基づくコンピューターシミュレーショ ンを行い、光捕集性デンドリマー内の高速エネ ルギー伝達メカニズムを原子レベルで解明し た[1]。さらに我々は、実験で使用されている溶 媒が光捕集性デンドリマー内のエネルギー伝 達に及ぼす影響についても調べた。

2、計算の詳細



Fig 1. 計算で使用したモデルシステム。 Zinc-porphyrin コアと"core"と二世代の Benzyl-ether-type アンテナ "peri"

計算には総粒子数 91 個(炭素:44 個、酸素: 6個、亜鉛:1個、窒素:4個、水素:36個)のモ デルを用い、Lx=18 Å、Ly=18 Å、Lz=24 Å のスーパーセルを使用した。基底状態における 電子状態は密度汎関数法に基づくフローズン コア近似を用いた全電子計算によって求め、 交換相関エネルギーには一般化勾配近似 (GGA)を用いた。基底関数として平面波を用い、 カットオフエネルギーを波動関数に対して 30 Ry、電子密度に対して 250 Ry と設定した。タ イムステップ 0.48 fs、温度 300 K で MD を行っ た。MD シミュレーションに非断熱過程を取り入 れるために fewest-switches surface-hopping (FSSH) 法を用いた[2]。この方法ではMD実行 中に励起された電子とホールペア(励起子)が 時間に依存した Schrödinger 方程式から得ら れる遷移確率に従って確率的に遷移を起こし、 非断熱的にシステム状態の時間発展が起こ る。



Fig. 2. FSSH 法のイメージ図。ある時間に StateB に励起されたシステムは、もうひとつの状態 StateA に確率的に遷移を起こす。

このとき励起状態は、多体効果を含んだ線形 応答時間依存型密度汎関数理論[3]から計算 し、力の計算には、Harris-Foulkesの非自己 無撞着計算法[4]を用いた。

3、結果と考察(エネルギー伝達機構)



Fig.3. 基底状態における電子の波動関数の空間分布。

Figure 3 に基底状態における波動関数の空 間分布を示す。HOMO、LUMO、及び、それら の周辺の分子軌道はコアにのみ分布している。 一 方 、LUMO+3 、LUMO+4 、HOMO-3 、 HOMO-4 の分子軌道はアンテナにのみ分布 している。これらは、アンテナ部位における電 子を励起した際、その励起された電子とホール がコア部位に移動してくるという実験的事実と 矛盾しない。



Fig.4. 基底状態における固有値の時間発展と、固 有値に対応した波動関数の空間分布。

次に、基底状態における固有値の時間発展 を Fig. 4 に示す。この図からわかるように基底 状態においても固有値は揺らいでおり、その揺 らぎによって固有値が互いに近づいたり交差し たりしている。この揺らぎは、有限温度による分 子振動から生じたものであり、このように固有値 が互いに近づく、もしくは交差する際にその固 有状態に対応した波動関数が両方の状態に 対応した空間分布になっているのが分かる (Fig.4 (c),(d))。実はこのような状態がデンドリマ ーのエネルギー伝達に重要な役割を果たす。 これを示すために実際に電子を励起させた計 算結果を以下に示す。



Fig.5. 励起エネルギーの時間発展とそれぞれの 状態に対応した擬電子密度の空間分布。

Figure 5は計算から得られた励起エネルギー と擬電子密度の空間分布の時間発展を示して いる。0 fs でアンテナの左側に存在していた電 子(Fig.5 (a))は約6 fs で電子遷移を起こし、右 側のアンテナに移動する(Fig.5 (b))。その際、 アンテナの両側に分布するような軌道を経由 する(Fig.5 (c))。さらにその電子は約 17 fs でコ ア(Fig.5 (d))に移動する。その時もアンテナの 右側とコア両方に分布した軌道(Fig.5 (e))を経 由する。このような伝達メカニズムは Dexter メ カニズムと呼ばれるものであり、この結果からデ ンドリマー内のアンテナ部位で励起されたエネ ルギーは、分子軌道の重なりを経由して、つま り Dexter メカニズムによってコア部位へ伝達し ていく事が分かった。まとめると、我々の計算に よって、デンドリマー内のエネルギー伝達には、

分子軌道の重なりが必要であり、その分子軌道 の重なりの元となる温度効果による分子振動が 非常に重要な役割を果たしていることが明らか になった。



Fig.6. アンテナ部位、コア部位における電子の存 在確率の時間発展。アンテナ部位とコア部位は赤 い点線で区切った。

我々は、アンテナ部位からコア部位への伝達 速度を見積もるために 40 回の計算を行い、そ れらの平均からアンテナ部位とコア部位の電 子の存在確率の時間発展を求めた(Fig.6)。こ の結果から、アンテナ部位からコア部位への伝 達時間はおよそ 40 fs と見積もることが出来た。 伝達メカニズムとして Dexter メカニズムとは別 にもう一つ Förster メカニズムが提案されている。 このメカニズムによる伝達時間をフェルミ黄金 則の摂動計算から見積もると、その伝達時間は 1 ps となり、この結果からもこのデンドリマーシス テムでは Dexter メカニズムによってエネルギ ーが伝達していることが確認できた。

4、結果と考察(周辺環境の影響)

我々は実験で使われている溶媒がエネルギ ー伝達効率に与える影響を調べるために、デ ンドリマー周辺に14個のtetrahydrofuran (THF)を置き、シミュレーションを行った。この計 算から得られたTHFが存在する場合の固有値 とTHF が存在しない場合の固有値の時間発 展を7に示す。これから分かるように、THF がデ ンドリマー周辺に存在すると、固有値の揺らぎ が小さくなり、固有値が互いに近づく、もしくは交 差する頻度が少なる。つまり、THF 溶媒の存在 によってデンドリマー内のエネルギー伝達効率 が悪くなる。この結果は最近の実験結果をよく 再現している[5]。



Fig.7. THF が存在する場合(濃線)と存在しない 場合(薄線)の固有値の時間発展。

5、まとめ

我々は非断熱過程効果を取り入れた第一原 理分子動力学法に基づく計算機シミュレーショ ンを行い、光捕集性デンドリマーのエネルギー 伝達メカニズムを解明した。温度効果による分 子振動によって、分子軌道が重なった状態が 生まれ、その状態を経由してエネルギーは伝 達する。さらに我々は実験で用いられている THF 溶媒の影響を調べ、その存在がデンドリ マー内のエネルギー伝達効率を悪くしているこ とを明らかにした。 [1]S. Ohmura, *et al.*, Appl. Phys. Lett. **98**, 113302 (2011)

[2]J. C. Tully, J. Chem. Phys. **93**, 1061 (1990)

[3]M.E. Casida, in Recent Advances in Density Functional Methods (Part I) ed. D.P. Chong (World Scientific, Singapore, 1995) p. 155.

[4]S. Ohmura, et al., submitted

[5]I. Akai *et al.*, J. Phys.: Condens. Matter21, 64217 (2009)

参考文献