

1P129 2モード円偏光照射による2重環状分子集合体のエキシト ン回帰運動の理論的研究

(阪大院基礎工) ○南拓也、福井仁之、米田京平、岸亮平、高橋英明、中野雅由

【序】

エキシトン回帰運動とは励起状態間の重ね合わせに由来するコヒーレントなエキシトン移動過程であり、励起状態間のエネルギー差に相当する振動数で分子、あるいは分子サブユニット間を周期的に行き来する現象である。このようなエキシトンダイナミクスは2つのアントラセンの相対的配向を固定したアントラセン2量体分子において蛍光異方性実験により観測されており、この発現機構は個々のアントラセンを点双極子とする2量体モデル[1]や Ab initio MO-CI 法に基づく量子マスター方程式法[2]により説明されている。エキシトン回帰運動は分子間の相互作用強度に依存して振動振幅や振動パターンが変化するため、分子間の距離や配向、すなわち分子集合体の構造がエキシトン回帰の特徴を決定づける。そのため我々は分子集合体構造とエキシトン回帰運動との相関関係の解明に向けて、多数の点双極子から構成される分子集合体モデルのエキシトン回帰運動を研究している。以前我々は環状分子集合体を複数配置したモデルに対して円偏光を照射することで、エキシトンが環状分子集合体上を周期的に回転移動する特殊なエキシトン回帰運動が生じることを発見し、これが回転対称構造をもつ分子集合体に特有の縮退エキシトン状態に由来することを明らかにした [3]。本発表では、回転対称な2重環構造をもつ分子集合体モデルにおけるエキシトンダイナミクスを量子マスター方程式アプローチ [4] により解析し、この構造に固有のエキシトン回帰運動と2モード光の偏光による応答の変化について議論する。

【計算手法とモデル】

Fig. 1 に2重環状分子集合体モデルを示す。モデル上に配置された矢印は励起エネルギー 38000 cm^{-1} 、遷移双極子モーメント 10 D をもつ2準位モノマーを表す。内環に8個、外環に16個のモノマーを 15 au 間隔で配置したモデルを考慮し、モノマー間相互作用として双極子-双極子相互作用を仮定する。モノマーの固有ハミルトニアン H_0 と双極子-双極子相互作用ハミルトニアン J から構成される分子集合体のハミルトニアン $H_S = H_0 + J$ を対角化することで、固有状態としてエキシトン状態 $|\psi_\alpha\rangle = \sum_i C_{i\alpha} |i\rangle$ を得る。 $|i\rangle$ は i 番目のモノマーが局在励起した状態を表す。エキシトン状態の密度行列の緩和ダイナミクスを以下の Born-Markov 近似における量子マスター方程式により解析する。

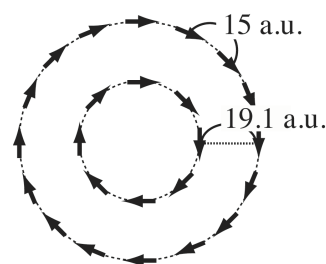


Fig. 1. 2重環状分子集合体モデル

$$\frac{d\rho_{\alpha\alpha}}{dt} = -\sum_m^{N+1} \Gamma_{\alpha\alpha:mm} \rho_{mm} + iF \sum_n^{N+1} (\mu_{cn} \rho_{n\alpha} - \rho_{cn} \mu_{n\alpha}), \quad (1)$$

$$\frac{d\rho_{\alpha\beta}}{dt} = -i(\omega_\alpha - \omega_\beta)\rho_{\alpha\beta} - \sum_m^{N+1} \Gamma_{\alpha\beta:mm} \rho_{mm} + iF \sum_n^{N+1} (\mu_{cn} \rho_{n\beta} - \rho_{cn} \mu_{n\beta}), \quad (2)$$

ここで、 $\rho \equiv \sum_\alpha |\psi_\alpha\rangle\langle\psi_\alpha|$ と μ はそれぞれエキシトン基底の密度行列と基底-励起状態間の遷移モーメントであり、 Γ は緩和因子、 F は入射光を表す。入射光の振動数は各モードで異なるエキシトン状態と共鳴するように設定している。各モードが同じ方向の円偏光をもつ場合 (I) と、逆方向の円偏光をもつ場合 (II) に誘起されるエキシトンダイナミクスを比較し、その違いについて考察する。

【結果】

Fig. 2 に光を遮断した直後の 1 周期のエキシトン回帰運動の様子を示す。青円の大きさはサイト上のエキシトンポピュレーションに対応している。Fig2I、2II は同方向、逆方向の偏光をもつ 2 モード円偏光により誘起されたエキシトンダイナミクスをそれぞれ示している。Fig2I では内環に集中していたエキシトンが外環へと広がり再び内環に戻る様子が見られる。それに対して、Fig2II では環間のエキシトン移動はほとんどなく、同一環上を時計回りに回転移動様子が見られる。このように、このモデルでは入射光の偏光の組み合わせによってエキシトン回帰の様子が大きく変化することが判明した。このようなダイナミクスの違いは偏光による励起状態の相対位相の変化と 2 重環構造に固有なエキシトン状態の特徴に起因しており、偏光によるエキシトンの振動-回転移動の制御は 2 重環状分子集合体に対して一般的に可能であると予測することができる。この議論の詳細は当日報告する。

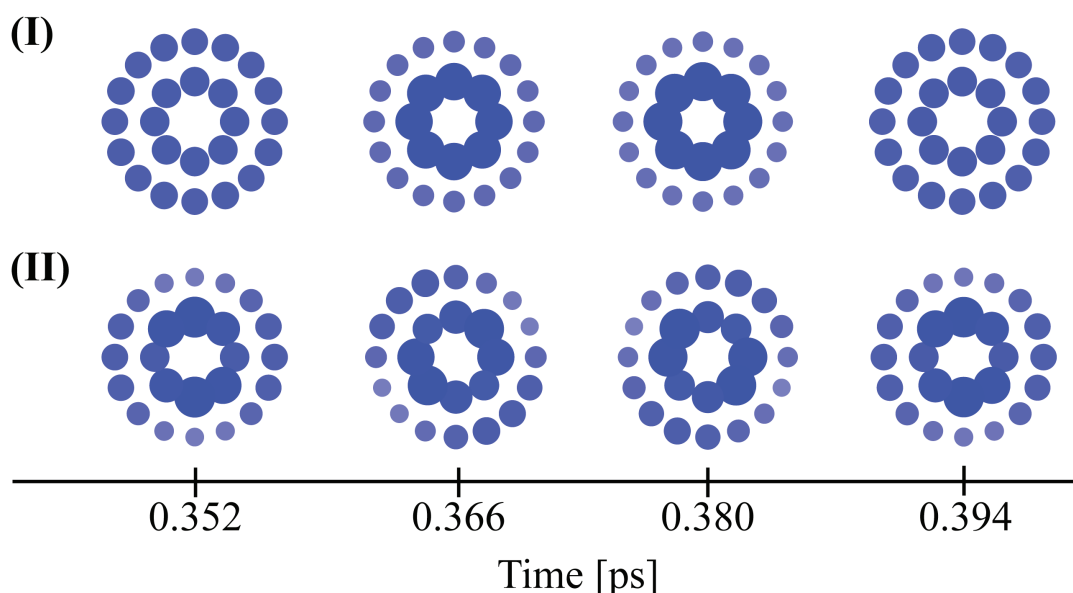


Fig.2. 内外環のエキシトン振動 (I) と環上のエキシトン回転 (II)

【参考文献】

[1] I. Yamazaki, *et al.*, *J. Phys. Chem. A* **106**, 2122 (2002). [2] R. Kishi, *et al.*, *J. Phys. Chem. A* **113**, 5455 (2009). [3] T. Minami, *et al.*, *J. Phys. Chem. C* **113**, 3332 (2009). [4] M. Takahata, *et al.*, *Chem. Phys. Lett.* **363**, 422 (2002).