

4Pp011 直線型及び分岐型分子集合体におけるエキシトン移動

(阪大院理¹・阪大院基礎工²)

○高畑昌弘¹・中野雅由²・山田悟¹・岸亮平²・新田友茂²・山口兆¹

【序】近年、励起エネルギー移動において、高分子や分子集合体の特異な構造との関連において興味深い現象が見られている。例えば、ケ-リーツリーと呼ばれる構造を持ったフェニルアセンチレン dendrimer は、その分子の外縁部で吸収した光エネルギーを中心へと集める光エネルギー収穫機能を持つことで知られている。これらの分子は、外縁部から中心へ向けて π 共役の鎖長が段階的に長くなり、各直鎖部が接合する部位で共役が切断されている特徴を持つことから、励起エネルギーが高い状態では外縁部にエキシトン分布を多く持ち、低い状態では中心部に分布を多く持つというエキシトン状態を持つ。また、励起状態間における遷移は、エキシトン分布の重なりのある大きな状態間で起こりやすいことから、外縁部に分布の多い状態から、重なりのある大きな中間部分に分布の多い状態への遷移が起こり、最後中心に分布の多い状態への遷移が起こることが分かった。このような段階的な遷移の結果として、空間的には外縁部から中間部分を経て中心へと励起エネルギーが移動することが分かった。これまでの研究から、(a) 部分的には非局在的な状態を形成しながらも、それらがお互いによく分離されていることと (b) それらの非局在化した部位が、段階的なエネルギー移動を起こしうるように、すなわち、各分布が順次に重なりを持つように、配置されていることの二つの条件を満たすならば、ケ-リーツリー構造に限らず、方向性のあるエネルギー移動を起こしうる可能性があることを予測した。本研究では、その一つの例として、直線型分子集合体を取り上げる。

【方法】図1に示した二つの型の直線型分子集合体を考える。ここで、矢印はモノ

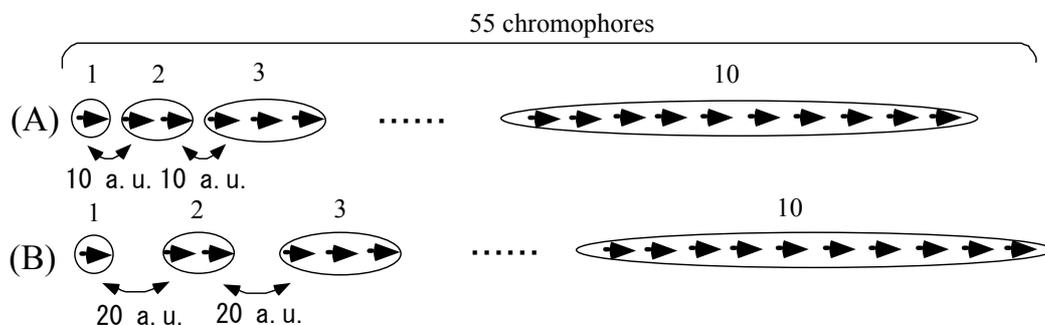


図1 二つの直線型分子集合体の構造。(A) モノマー間の距離が一定 (10 a.u.) の直線型分子集合体。(B) 各セグメント間の距離 (20 a.u.) をモノマー間の距離 (10 a.u.) の2倍にした直線型分子集合体。

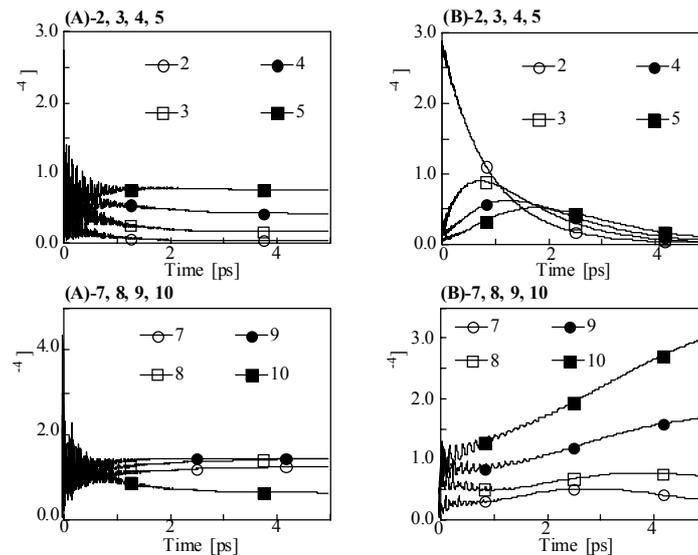


図2 直線型分子集合体モデル (A) と (B) のエキシトンダイナミクスの結果。各セグメントに属するモノマーの寄与を足し合わせたエキシトンのポピュレーションの変化。

マーの遷移双極子モーメントを表す。各モノマーは2状態からなると仮定し、分子間には双極子-双極子相互作用を考慮する。モデル(A)はモノマー間の距離が一定(10 a.u.)であり、各セグメントに分けて示したのは、モデル(B)との対照のためである。モデル(B)は各セグメント内のモノマー間距離は10 a.u.であり、各セグメント間の距離は20 a.u.である。これら二つの分子集合体モデルに対して、電場印加後のエキシトンダイナミクスを、Born-Markov近似の下で、電子-格子相互作用を考慮したマスター方程式を数値的に解くことによって実行する。

【結果】図2にエキシトンダイナミクスの結果を示す。ここではモデル(B)との対照のために、各セグメントに属するモノマーの寄与を足し合わせたエキシトンのポピュレーション変化を示す。この結果から、モデル(A)において十分時間が経過した後は、エキシトンの移動が見られないことが分かる。これに対して、モデル(B)においては、各セグメント間のエキシトンの移動が見られ、十分時間が経過した後は、モノマーが9個又は10個属するセグメントのポピュレーションが大きくなっていることが分かる。これは、非局在化とその分離の効果から、非局在化のために励起エネルギーが低いセグメントへの段階的なエキシトン移動が起こっていると考えられる。このモデルに対する相対緩和因子による詳細な解析及びこの発展的なモデルとして分岐型分子集合体モデルについて当日発表する。

【参考文献】

- [1] M. Takahata, M. Nakano, H. Fujita, K. Yamaguchi, Chem. Phys. Lett. 363 (2002) 422.
- [2] M. Takahata, M. Nakano, K. Yamaguchi, J. Theor. Comp. Chem. Submitted.