

1P098

## リング型分子集合体からなる直線型および分岐型 ナノ構造体におけるエキシトン移動

(阪大院理<sup>1</sup>・阪大院基礎工<sup>2</sup>)

○高畑昌弘<sup>1</sup>・中野雅由<sup>2</sup>・山田悟<sup>1</sup>・岸亮平<sup>2</sup>・新田友茂<sup>2</sup>・山口兆<sup>1</sup>

【序】近年、励起エネルギー移動に関して、高分子や分子集合体の特異な構造と関連して興味深い現象が見られている。例えば、ケー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。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、最終的には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、ケー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[1, 2]。そして前回の研究では、リング型分子集合体における移動は他の集合体のものより比較的遅いことがわかった。これは現時点では、リングが幾つか並んだ構造ではエネルギー的に等しい状態を形成しやすく、段階的な状態を形成しにくいことに起因すると考えている。このことを検討するため、本研究では、リング型分子集合体によって構成された直線型及び分岐型分子集合体について調べる。

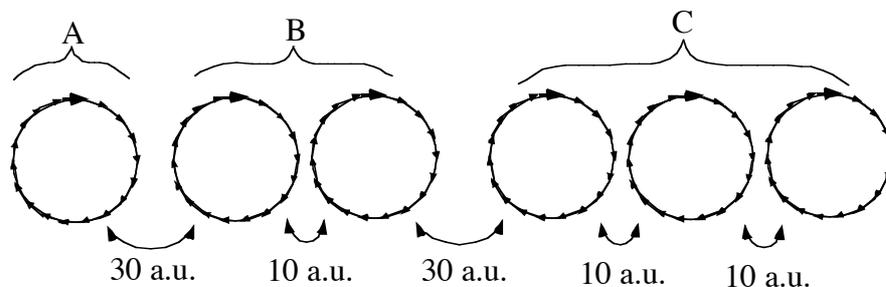


図1 リング型分子集合体を直線上に配置した構造。A、B及びCは各リングの属するグループを表す。

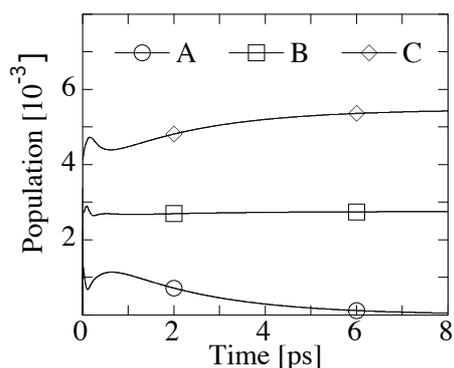


図2 エキシトンダイナミクスの結果。各グループに属するモノマーの寄与を足し合わせたエキシトンのポピュレーションの変化。

【方法】 図1に示したリング型分子集合体による直線型の集合体を考える。各リング上にはそれぞれ18個のモノマーを円周上に配列している。リング間の距離は10 a.u. で、グループ間の距離は30 a.u. とする。ここで、矢印はモノ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。この分子集合体モデルに対して、電場印加後のエキシトンのダイナミクスを、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。ここでは各グループ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、次の二点が考えられる。一点目は、Aの寄与とCの寄与が上下対照であることから、主にCからAへの移動が起こっていることである。そして二点目はその間の移動に関してBがほとんど寄与していないように見えることである。これらことから、2個以上のリングが隣接したとしても、3個以上のリングにまたがった非局在化の効果はあまり多きくなく、2個のリングにまたがった非局在化が大きく寄与することが考えられる。このモデルに対する相対緩和因子による詳細な解析については当日発表する。

#### 【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. 2 (2003) 459.