

3次元 dendritic 分子集合体におけるエキシトンダイナミクス

(阪大院基礎工) ○ 太田克, 岸亮平, 中川望, 高橋英明, 古川信一, 中野雅由

[序]

dendriマーは規則正しい構造を持つ樹木状高分子の総称であり、高度な構造制御が可能であるといった特徴を有する。この特徴を利用し、高活性な触媒作用、分子センサーなど様々な量子機能の発現が近年報告されている。さらにいくつかの dendritic 系は高効率な光捕集機能を有することが報告されており、緩和過程理論に基づくエキシトンダイナミクスの解析からエネルギー移動の機構と dendriマー特有の構造との関係が明らかになってきた。^{1,2} これまでの研究から以下の2つの条件が満たされていれば指向性を有する段階的なエネルギー移動を実現しうることが予測されている。

- (a) 部分的に非局在化されたエキシトン状態が互いによく分離されながら形成されていること
- (b) (a) の条件を満たしながらも、多段階のエネルギー移動が実現できるように隣接したエキシトン状態間でエキシトン分布が空間的にわずかに重なりあっていること

以上のような構造-特性相関は主に2次元系において見いだされたものであり、3次元的な分子構造がエキシトンダイナミクスに及ぼす影響とその機構についてはほとんど明らかにされていない。そこで、本研究では図1に示す3次元 dendritic 分子集合体をモデルとして、エキシトン-フォノンカップリングを含む量子マスター方程式法によりエキシトンダイナミクスを計算し、エキシトンダイナミクスに対する3次元構造、ユニット間相互作用の効果を調べた。

[方法]

遷移エネルギー $\{E_i\}$ 、遷移モーメント $\{\mu_i\}$ を持つ2状態モノマーからなる N 量体分子集合体モデルを考える。この集合体に対するハミルトニアン H_S は

$$H_S = \sum_i^N E_i |i\rangle\langle i| + \frac{1}{2} \sum_{i,j}^N J_{ij} |i\rangle\langle j| \quad (1)$$

のように表される。ここで $|i\rangle$ はモノマー i が励起した状態を表す分子集合体基底である。分子間相互作用として双極子-双極子相互作用を仮定すると

$$J_{ij} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0 R_{ij}^3} \left\{ \mu_i \cdot \mu_j - 3(\mu_i \cdot \hat{R}_{ij})(\mu_j \cdot \hat{R}_{ij}) \right\} \quad (2)$$

と表される。 H_S に対するハミルトニアン行列を対角化し、エネルギー $\{\omega_\alpha\}$ を持つ1エキシトン状態 $\{|\psi_\alpha\rangle\}$ を得る。

$$|\psi_\alpha\rangle = \sum_i^N |i\rangle\langle i|\psi_\alpha\rangle \equiv \sum_i^N C_{i\alpha}|i\rangle \quad (\alpha = 2, \dots, M) \quad (3)$$

モノマー i 上のエキシトンはエネルギー $\{\Omega_{q_i}\}$ をもつ調和振動子からなる分子の格子振動の場 (フォノン場) $\{|q_i\rangle\}$ と相互作用しているとする。フォノン場のハミルトニアン H_R 、エキシトン状態とフォノン場との相互作用ハミルトニアン H_{SR} は次のように表される。

$$H_R = \sum_i^N \sum_{q_i} \Omega_{q_i} c_{i,q_i}^\dagger c_{i,q_i} \quad (4)$$

$$H_{SR} = \sum_i^N \sum_{q_i} |i\rangle\langle i| \left(\kappa_{i,q_i}^* c_{i,q_i}^\dagger + \kappa_{i,q_i} c_{i,q_i} \right) \quad (5)$$

c_{i,q_i}^* 、 c_{i,q_i} はフォノン q_i についての生成、消滅演算子であり、 κ_{i,q_i} はエキシトン-フォノン間の結合定数である。これらのハミルトニアンから緩和過程理論に基づき、外からの電場 E と相互作用する場合のエキシトン密度に

関するマスター方程式を導くことができる。

$$\dot{\rho}_{\alpha\alpha} = - \sum_m^M \Gamma_{\alpha\alpha,mm} \rho_{mm} + iE \sum_n^M (\mu_{\alpha n} \rho_{n\alpha} - \rho_{\alpha n} \mu_{n\alpha}) \quad (6)$$

$$\dot{\rho}_{\alpha\beta} = -i(\omega_\alpha - \omega_\beta) \rho_{\alpha\beta} - \sum_{m,n}^M \Gamma_{\alpha\beta,mm} \rho_{mn} + iE \sum_n^M (\mu_{\alpha n} \rho_{n\beta} - \rho_{\alpha n} \mu_{n\beta}) \quad (\alpha \neq \beta) \quad (7)$$

式中に現れる緩和項 Γ はそれぞれ以下のように表される。

$$\Gamma_{\alpha\alpha,mm} = 2\delta_{\alpha m} \sum_k^M \sum_i^N |C_{\alpha i}|^2 |C_{ki}|^2 \gamma_i(\omega_m - \omega_k) - 2 \sum_i^N |C_{\alpha i}|^2 |C_{mi}|^2 \gamma_i(\omega_m - \omega_\alpha) \quad (8)$$

$$\Gamma_{\alpha\beta,mm} = \sum_k^M \sum_i^N \left[\delta_{\beta n} C_{\alpha i}^* |C_{ki}|^2 C_{mi} \gamma_i(\omega_m - \omega_k) + \delta_{\alpha m} C_{ni}^* |C_{ki}|^2 C_{\beta i} \gamma_i(\omega_n - \omega_k) \right] - \sum_i^N \left[C_{\alpha i}^* C_{mi} C_{ni}^* C_{\beta i} \left\{ \gamma_i(\omega_m - \omega_\alpha) + \gamma_i(\omega_n - \omega_\beta) \right\} \right] \quad (9)$$

ここで $\gamma_i(\omega)$ は高温極限の値 γ_i^0 を用いて次のように与えられる。

$$\gamma_i(\omega) = \frac{2\gamma_i^0}{1 + \exp(\omega/k_B T)} \quad (10)$$

式 (6)、(7) を 4 次の Runge-Kutta 法を用いて数値的に解くことによりエキシトンダイナミクスを求めた。また、以下に定義する相対緩和因子を用いて、緩和の経路についての解析を行った。

$$R_{\alpha \rightarrow \beta} \equiv 2 \sum_i^N |C_{\alpha i}|^2 |C_{\beta i}|^2 \Delta\gamma(\alpha \rightarrow \beta) \quad (11)$$

$$\Delta\gamma(\alpha \rightarrow \beta) \equiv \gamma_i(\omega_\alpha - \omega_\beta) - \gamma_i(\omega_\beta - \omega_\alpha) \quad (12)$$

【結果】

2 状態モノマーからなる 3 次元デンドリティック集合体を図 1 に示す。計算に用いた 3 次元デンドリティック集合体は平面構造を有するデンドリティック集合体 D25 を 2 枚重ね合わせた構造を持っている。D25 内のモノマー間の距離は 10 a.u とする。D25 間の距離 R を変化させたときの 3 次元的なエキシトン移動ダイナミクスの変化について解析した。詳細は当日発表する。

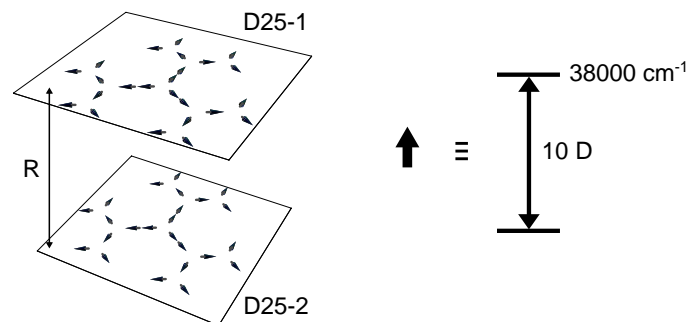


図 1 3 次元デンドリティック分子集合体

【参考文献】

- (1) Takahata, M.; Nakano, M.; Fujita, H.; Yamaguchi, K. *Chem. Phys. Lett.* **2002**, *363*, 422.
- (2) Nakano, M.; Takahata, M.; Yamada, S.; Yamaguchi, K.; Kishi, R.; Nitta, T. *J. Chem. Phys.* **2004**, *120*, 2359.