

2P058

デンドリマー及びリング型分子集合体における 励起エネルギー振動回帰のダイナミクス

(阪大院理[†]・阪大院基礎工[‡])○新田浩也[†]・岸亮平[‡]・太田克[‡]・中野雅由[‡]・山口兆[†]

[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た興味深い現象が見られている。例えばケイリーツリーと呼ばれる構造を持ったフェニルアセチレンデンドリマーは、その分子の外縁部で吸収した光エネルギーを中心部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。当研究グループではこれまで、このような方向性のあるエネルギー移動について研究されてきた[1]。一方エネルギー移動には回帰的に振動するようなものもある。分子集合体の最小単位としてダイマーが考えられるが、これについては山崎等が種々のアントラセンダイマーの異方性蛍光減衰を測定した実験を報告している[2]。光励起によりコヒーレントな重ね合わせ状態が出来ると、異方的蛍光シグナルにビートが現れ、その振動周期は状態間のエネルギー差に対応する。またこのビートは空間的な変化で見ると、集合体を構成するモノマー上のエキシトンポピュレーションの振動に対応する。本研究ではそのような回帰的なエネルギー移動とその緩和過程を、より大きな分子集合体モデルで調べることを目的とする。

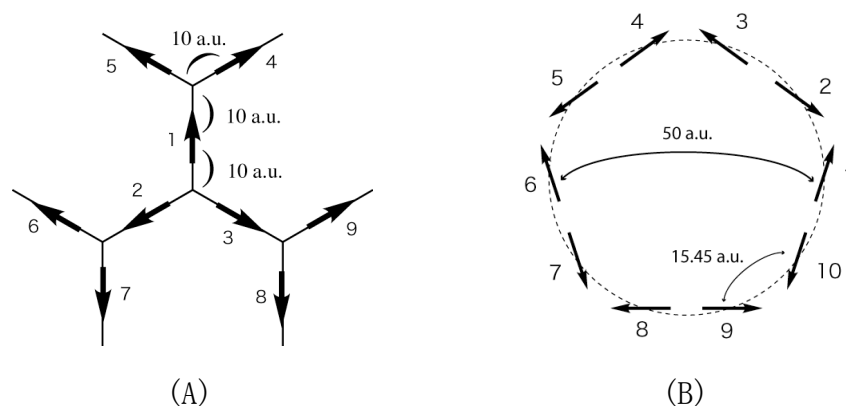


図1 計算に用いたモデル：(A)デンドリマー型分子集合体、(B)リング型分子集合体。

[方法]図1に示した2つのモデル系を考える。どちらのモデルでも系を構成するモノマーは遷移双極子モーメントを持つとして、図中に矢印で示している。モデル(A)は構成モノマーがデンドリマー型に配列していて、モデル(B)はリング型に配列している。各モノマーは2状態から成るとし、モノマー間には双極子-双極子相互作用を考慮している。これらの分子集合体モデルに対して、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的に解くことによって、電場を印加した後のエキシトンダイナミクスを行った。今回の計算では円偏光を用いた。

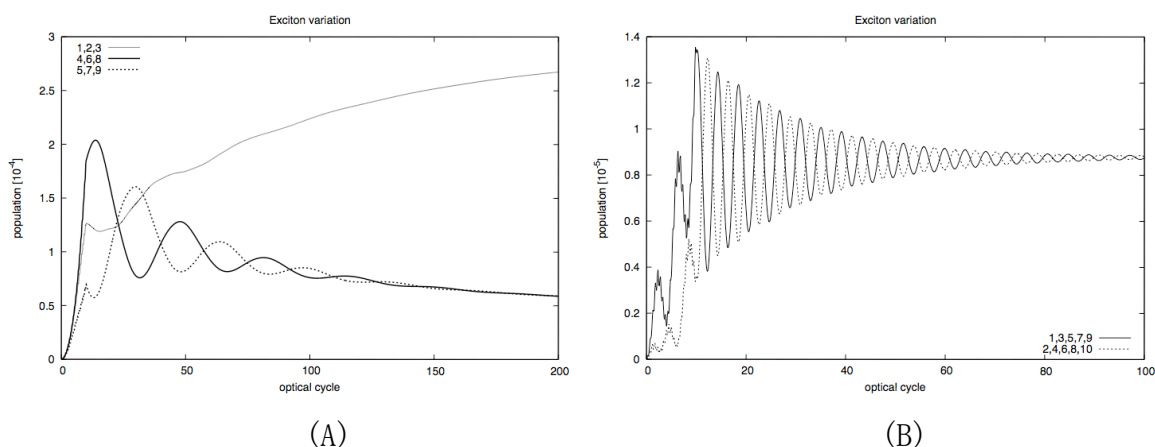


図2 モデル(A)と(B)についての各モノマー上のエキシトンポピュレーションの変化。

[結果と考察]図2にエキシトンダイナミクスの結果を示す。ここでは各モノマー上のエキシトンポピュレーションの変化を示した。2つのモデルでの結果を比べると、次のことに気づく。まずデンドリマー型モデルではエキシトン回帰振動が特定のモノマーで顕著に見られるのに対し、リング型においては全てのモノマーにわたって振動が起こっている。これは各モデルのエキシトン状態が、デンドリマー型では世代ごとによく分離されているのに対し、リング型においては、どの状態も系全体に広がった分布を持つことによる。次に振動の周期に注目すると、デンドリマー型の方がリング型よりもゆっくりとした振動が見られる。これは重ね合わせ状態を作っている状態間のエネルギー差が、デンドリマー型では小さいのに対しリング型では大きいことから来ている。より詳細な解析については当日発表する。

[参考文献]

- [1]M. Takahata *et al*, *J. Theor. Comp. Chem.*, **2**, 459 (2003)
- [2]I. Yamazaki *et al*, *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 7192 (2003)