

## 2P049 Ab initio MO-CI 法に基づくマスター方程式法による 2 枚羽デンドリマーのエキシトン移動ダイナミクス

(阪大院基礎工) ○岸亮平、太田克、高橋英明、古川信一、中野雅由

**【序】** 近年、合成分子における光エネルギー収集系として、樹木状高分子デンドリマーが高効率なエネルギー移動を発現する系として注目を集めている。デンドリマーのような実在超分子における分子内光エネルギー移動においては、化学結合や原子種、置換基、荷電/スピン状態などの影響を考慮する必要がある。我々は実在系のデンドリマーを直接扱うシミュレーションとして、*ab initio* MO-CI 法に基づく量子マスター方程式を用いたエキシトンダイナミクス (MOQME 法) [1]を実行することにより、デンドリマーの分子内光エネルギー移動機構の解明を行ってきた。その結果、ナノスターデンドリマーのコア分子の種類や対称性といった分子の構造が、エネルギー移動の速度・効率に大きな影響を及ぼすことが分かった[2]。本研究では、ナノスターデンドリマーのコア分子を中心として対称にデンドリマーの樹木状構造を結合させた、2 枚羽デンドリマーモデルに対して MOQME 法を適用し、分子のサイズや対称性とエネルギー移動とのより詳細な関係を解析する。以上の結果より、高効率な光収集アンテナ系の設計指針について議論する。

**【方法】** MOQME 法では、1 電子励起行列式を 1 エキシトン状態の基底  $|i\rangle \equiv |\Psi_a^r\rangle$  と考え、エキシトンを構成する電子、正孔の空間分布はそれぞれ非占有( $r$ )および占有軌道( $a$ )の空間分布 ( $f_e(i, \mathbf{x})$ ,  $f_h(i, \mathbf{x})$ )により表される。1 電子励起 CI (CI-S) 法により求められた各 1 電子励起状態が 1 エキシトン状態  $\{|\Psi_a\rangle\}$  に対応し、各状態のエキシトン空間分布は次式によって表される。

$$|\Psi_a\rangle = \sum_i |i\rangle \langle i|\Psi_a\rangle = \sum_i C_{ai}|i\rangle \quad (1)$$

このエキシトン系と分子/格子振動の場 (フォノン場) との相互作用を含む系の縮約密度に関する量子マスター方程式を緩和過程理論に基づき導出すると、各状態のエキシトンポピュレーションは以下の式で計算される。

$$\dot{\rho}_{\alpha\alpha} = -\sum_m \Gamma_{\alpha\alpha;mm} \rho_{mm} - F \sum_n (\mu_{cn} \rho_{n\alpha} - \rho_{cn} \mu_{cn}) \quad (2)$$

$$\Gamma_{\alpha\alpha;mm} = 2\delta_{cm} \sum_k \sum_i |C_{ci}|^2 |C_{ki}|^2 \gamma_{(i,i)}(\omega_m - \omega_k) - 2 \sum_i |C_{ci}|^2 |C_{mi}|^2 \gamma_{(i,i)}(\omega_m - \omega_\alpha) \quad (3)$$

$\Gamma_{\alpha\alpha;mm}$  は状態  $\alpha$ 、 $m$  間の緩和因子を表し、CI 係数の 2 乗の積で表される分布依存部分と、 $\gamma_{(i,i)}(\omega) = \frac{2\gamma_{(i,i)}^0}{1 + \exp(-\omega/k_B T)}$  で表されるエネルギー依存項からなる。ただし  $\gamma_{(i,i)}^0$  は高温極限での緩和因子である。

**【結果】** 図 1 に計算分子を示す。コア分子の結合位置の異なるペンタセン置換ナノスターを 1 枚羽デンドリマーとし、コア分子にさらにデンドロン部分を結合させたものを 2 枚羽デンドリマーとした。以上の分子より、対称性およびサイズ (羽の数) とエネルギー移動との関係について検討した。エキシトン状態は活性軌道を制限した

CIS/3-21G により計算し、ダイナミクスの条件は温度 300 K、 $\gamma_{(i,i)}^0 = 200 \text{ cm}^{-1}$  とした。

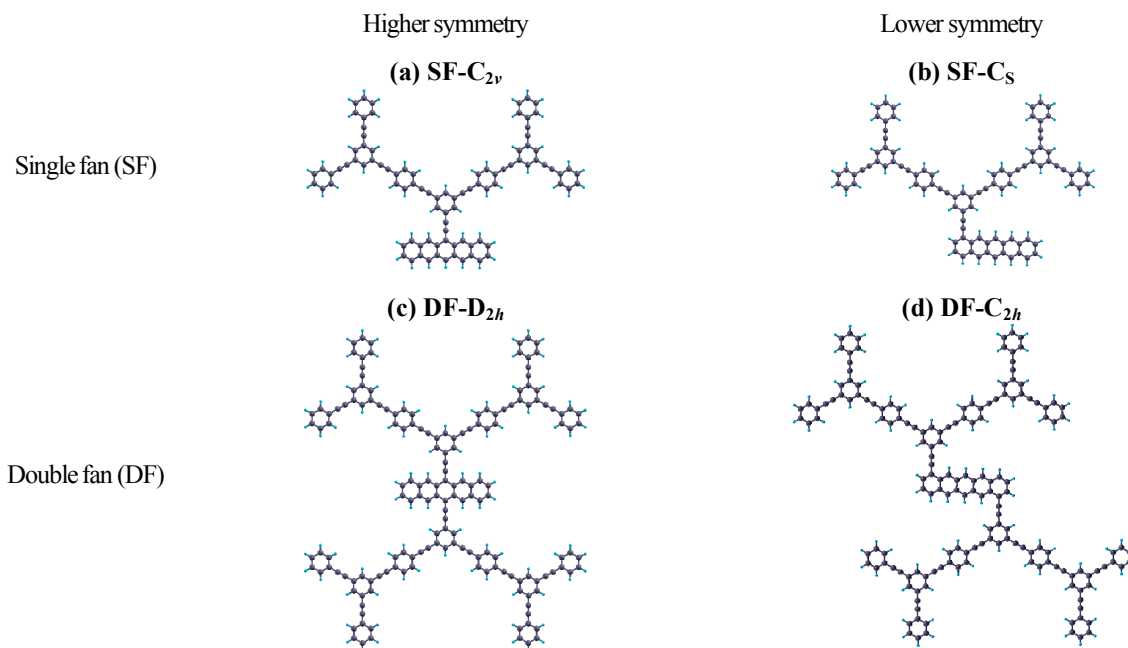


図1 1枚羽 (SF) および2枚羽 (DF) デンドリマー

エネルギー移動速度および効率を比較するため、Relative core population  $R$  をコア部分に主なエキシトン分布を持つ状態 2 のポピュレーション  $\rho_{22}$  と生成した全エキシトンポピュレーション  $\rho_{\text{tot}}$  により以下で定義した。

$$R(t) \equiv \frac{\rho_{22}(t)}{\rho_{\text{tot}}} \quad (4)$$

表1に  $t = 60 \text{ ps}$  における各分子での  $R(t)$  を示す。これより今回検討した系では、対称性が低い分子でエキシトン移動速度が大きくなった。これは、対称性が低い分子では緩和の経路が多くなり、律速段階となる経路においてエキシトン移動速度を増大させたためである。また、羽の数の影響については、対称性の高い分子では羽の数が少ないほど、対称性の低い分子では羽の数が多いほど、移動速度が大きくなった。これらの傾向はコア分子の種類や世代の数に応じて変わると考えられ、羽の数の以外の要因が移動速度に影響を及ぼすことが示唆される。これら詳細な解析については当日発表する。

表1 各分子での Relative core population

	(a) SF-C <sub>2v</sub>	(b) SF-C <sub>s</sub>	(c) DF-D <sub>2h</sub>	(d) DF-C <sub>2h</sub>
$R(t): t = 60 \text{ ps}$	0.49	0.85	0.16	0.95

#### 【参考文献】

- [1] M. Nakano, M. Takahata, S. Yamada, R. Kishi, T. Nitta and K. Yamaguchi: *J. Chem. Phys.*, **120**, 2359 (2004).  
 [2] 岸亮平、太田克、高橋英明、古川信一、中野雅由: 分子構造討論会 2005 **2D18**.