Phenylen-based デンドリマーにおける π*共役を介する高速エネルギー伝達と分子振動解析

宮成邦明[A]、島本知茂[B]、藤井淳浩[B]、赤井一郎[B]、木村睦[C]

[A]熊本大学大学院自然科学研究科／[B]熊本大学衝撃･極限環境センター

[C]信州大学繊維学部

Vibration analyses and rapid energy transfer process through π*-conjugation network in phenylene dendrimers

K. Miyanari[A], T. Shimamoto[B], A. Fujii[B], I. Akai[B], M. Kimura[C]

[A]*Graduate school of science and technology, Kumamoto University*

[B]*Shock wave and condensed matter research center, Kumamoto University*

[C]*Department of Functional Polymer Science, Shinshu University*

At room temperature, a rapid energy transfer (ET) occurs efficiently under the selective excitation of light-harvesting (LH) antennas in phenylene-based dendrimers (PhDG*n*; *n*=1, 2). However, the ET quantum efficiency degrades obviously at temperatures lower than ~100 K. And as well as that, rising of the ET is very fast. The rapid rising of the ET can not be explained by a Förster mechanism. The PhDG*n* dendrimers have the LH antennas with *meta*-linked branching architecture. In the ground state, π-conjugations inside antennas and between antennas and core are not sufficient because of the low co-planarity between them. To realize such rapid ET process, a conjugation network of excited states is essential for highly efficient ET. In the excited states, this π^*-conjugation network is expected to be characterized by a steric hindrance and torsional vibrations of aromatic rings in LH antennas. For understanding the rapid ET and its temperature dependence in PhDG*n* dendrimers, we analyzed torsional vibration in model molecules for LH antenna subunits by a semiempirical molecular orbital calculation, and found that the rapid ET processes through π^*-conjugation network take place with thermal excitation of torsional vibrations.

1. はじめに

光捕集性デンドリマーは、光アンテナ部で吸収した光エネルギーを、室温において高効率にコア部へ伝達する機能を持つ [1] 。また、化学構造を任意に変えることができるため、光エネルギー変換システムとしての応用が期待されている。

これまで、光捕集性デンドリマーにおける、アンテナ部からコアへのエネルギー伝達は、アンテナ･コア部の遷移双極子間相互作用によるフェルスター機構として理解されてきた。

しかし我々は、phenylene-based dendrimer (PhDG*n*)[2]において異なるエネルギー伝達機構を見出した。この PhDG*n* デンドリマーでは、アンテナ部を光励起後、アンテナの発光状態へ緩和するより先にコアへエネルギー伝達が起こる[3]。これは、発光状態を経由して起こるフェルスター機構と異なり、励起状態の π*ネットワークを介して起こる超高速なエネルギー伝達である。

本研究では、PhDG*n* デンドリマーのモデル分子において分子軌道法により分子構造と分子振動の解析を行い、実験で得られる伝達効率の温度依存性について考察する。

2. 解析方法

図 1 に PhDG*n* デンドリマーの化学構造を示した。添え字の *n* はアンテナ部のメタ位で結合されたベンゼン環の世代数を表している。

PhDG1、PhDG2 の構造最適化と分子振動解析には MOPAC2009 を用い、PM6 ハミルトニアン [4] で半経験分子軌道計算を行った。また、計算するモデル分子 PhDG*n*-1 に、コア分子にアンテナユニット(図 1 の[A]、[B])を 1 つだけ結合したものを用いた。

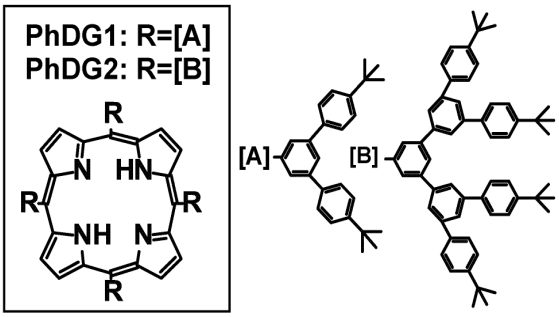

図 1: PhDG*n* デンドリマーの化学構造。

3. 結果と考察

3.1 エネルギー伝達の温度依存性

PhDG*n* デンドリマーにおけるエネルギー伝達効率の温度依存性（▼、▲）[5] を図 2 に示す。縦軸は、コア直接励起に対するアンテナ選択励起におけるコア発光強度比を室温で規格化してプロットした。この結果から、低温領域ではエネルギー伝達効率が大きく低下することがわかる。我々は、この温度依存性を、アンテナ分子の分子振動の凍結によるものだと理解した。これは、室温における高効率かつ超高速なエネルギー伝達が、室温温度領域で十分に熱励起される低周波数の分子振動によってサポートされていることを意味する。

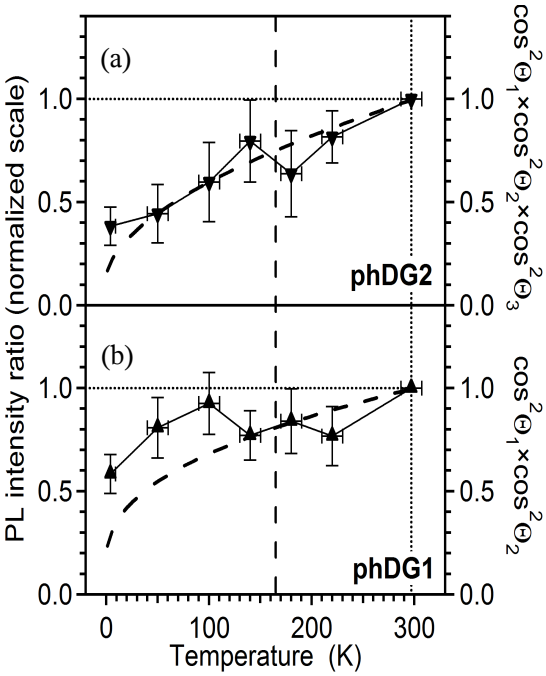

図 2: (a) PhDG2 における ▼: 実験結果、 点線: $\cos^2\Theta_1 \times \cos^2\Theta_2 \times \cos^2\Theta_3$ 。 (b) PhDG1 における ▲: 実験結果、 点線: $\cos^2\Theta_1 \times \cos^2\Theta_2$ 。

3.2 PhDG*n* の最適化構造とねじれ振動

モデル分子 PhDG1-1、PhDG2-1 で得られた最適化構造を図 3 (a)、(b) に示す。コア平面とコアと結合しているベンゼン平面間のねじれ角は約 80°、アンテナ内部の異世代ベンゼン平面間のねじれ角も約 60°と大きく、それらの間の共平面性が低いことが分かる。このことより、この最適化構造をとる低温の極限では、異世代の芳香環間およびコアとの π*共役性は低く、π*ネットワークを介した超高速なエネルギー伝達の効率が低いと考えられる。

しかし、芳香環の結合部を軸とする芳香環のねじれ振動は、これらの共平面性を動的に変化させる。そこでモデル分子の分子振動解析を行い、得られたねじれ振動を表 1 に示す。これらのねじれ振動の振動数は約 60cm^{-1} 以下と低く、室温領域において十分熱励起される分子振動であることが理解できる。つまり高温では、これらのねじれ振動の熱励起によって、最適化構造における低い共平面性が平均的に改善され、それに伴う π*共役ネットワークを介して、超高速なエネルギー伝達が起こると考えられる。

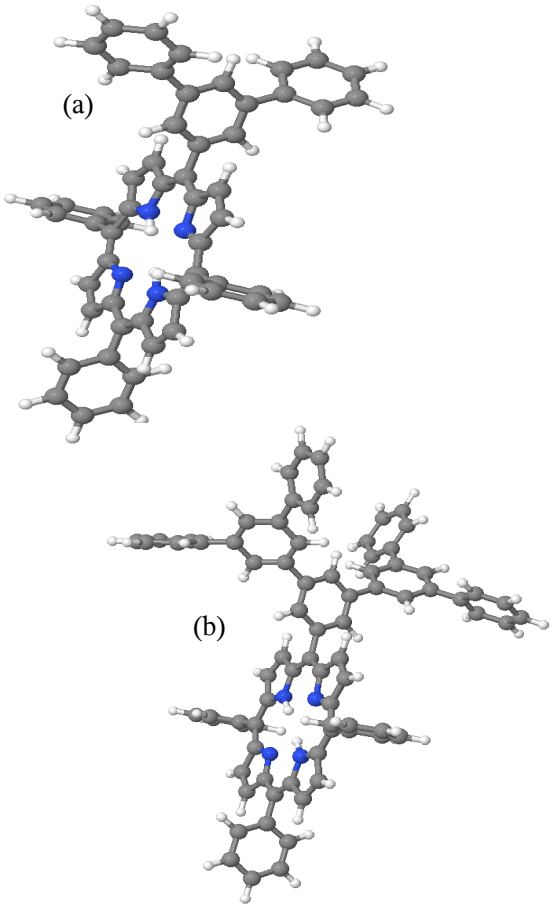

図 3: (a) PhDG1 の最適化構造。(b) PhDG2 の最適化構造。

(a)

Co-planarity	equilibrium point	Torsional vib. (cm^{-1})
Core vs. 1st ring	θ_1 ~ 80°	14.6
1st vs. 2nd rings	θ_2 ~ 60°	61.2

(b)

Co-planarity	equilibrium point	Torsional vib. (cm^{-1})
Core vs. 1st ring	θ_1 ~ 80°	8.9
1st vs. 2nd rings	θ_2 ~ 60°	17.9
2nd vs. 3rd rings	θ_3 ~ 60°	46.7

表 1: (a) PhDG1 における芳香環間のねじれ振動。(b) PhDG2 における芳香環間のねじれ振動 。

3.3 ねじれ振動の温度依存性

エネルギー伝達効率の温度依存性を理解するために、ねじれ振動の温度依存性に注目した。図 4(a)に Ph-DG1 内アンテナの第 1 世代芳香環に対し、第 2 世代芳香環がねじれ振動(2 つの芳香環面のなす角が θ_2)する 61.2cm^{-1} (表 1(a))の振動モードについて示した。実線がねじれ振動の断熱ポテンシャルで、ねじれ振動に伴って変位するそれぞれの分子構造におけるセルフコンシステント場 (SCF) のエネルギーを規準座標を横軸にプロットした。水平の点線は室温の熱エネルギーで、○はねじれ振動に伴うねじれ角 θ_2 の変化の様子である。極低温においては θ_2 は約 60°を保ち共平面性は低い状態であるが、高温においては θ_2 の振動振幅が大きくなり、振動の途中に高い共平面性の状態 (小さな θ_2) が実現できる。

PhDG*n*デンドリマーにおける超高速なエネルギー伝達は波動関数の重なりを介して起こるものであると考えられる。この場合、各部位のπ^*軌道は、芳香環面やコア平面に垂直にたった軌道を持つことから、これらの間の波動関数の重なりは、芳香環面間の方向因子$\cos^2\theta_2$に依存することが分かる。ねじれ振動では、この方向因子が振動と共に周期的に変化するが、方向因子が大きく、共平面性が高い状況では、超高速にエネルギー伝達が起こることから、方向因子の振動途中における最大値$\cos^2\Theta_2$が重要であると考えた。その温度依存性が図4(b)で、温度上昇とともに$\cos^2\Theta_2$が改善することが分かる。この温度に対する変化の傾向は、表1に示した他のねじれ振動においても共通している。

最後に、これらの方向因子の温度依存性から、エネルギー伝達効率の温度依存性について考察する。光アンテナからコアへエネルギー伝達する際、アンテナの最外周にある芳香環の数が一番多く、そこで光吸収の大部分が起こると考えると、外から中心に向かって低世代の芳香環を経由してコアへエネルギーが伝達することになる。このようなカスケード過程では、各ねじれ振動モードの方向因子の積が伝達速度を特徴づけると考えられる。図 2 に示した破線が、カスケード伝達過程を仮定して得られる方向因子の最大値の積の温度依存性である。図では実験結果と比較するために、室温での値を規格化してプロットした。

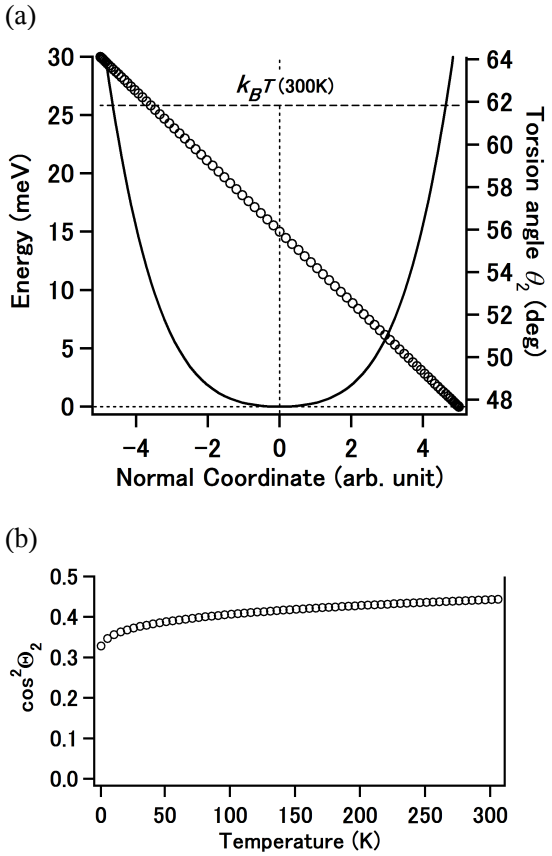

図 4: (a) PhDG1 の 1 世代目のベンゼン平面と 2 世代目のベンゼン平面の成す角 θ_2 の点におけるねじれ振動の断熱ポテンシャル(実線)と、それに伴うねじれ角の変化(○)。 (b) 各温度における $\cos^2\Theta_2$。

PhDG1、PhDG2 ともに、これらの解析結果が、低温で低下するエネルギー伝達量子効率の結果を良く説明していることがわかる。この一致より、PhDG*n* デンドリマーにおいて、室温での高効率なエネルギー伝達が大きな振幅を伴うねじれ振動によって支えられているということがわかる。

4. まとめ

PhDG*n* デンドリマーにおける超高速かつ室温において高効率を示すエネルギー伝達を理解するため、PhDG1、PhDG2 について、半経験分子軌道計算による最適化構造の導出と、ねじれ振動モードの解析を行った。ねじれ振動の熱励起がエネルギー伝達プロセスへ与える影響について考察し、その結果、各温度におけるねじれ振動の方向因子の最大値が実験結果の温度依存性をよく説明し、ねじれ振動の熱励起による高い π^* 共役状態が、室温での高効率エネルギー伝達において重要な役割を果たしていることが理解できた。

参考文献

[1] S. M. Grayson *et al.*, *Chem. Rev.* **101**, 3819 (2001).

[2] M. Kimura *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **123**, 5636 (2001).

[3] I. Akai *et al.*, *J. Lumin.* **112**, 449 (2005).

[4] J. J. P. Stewart, *J. Mol. Model.* **13**, 1173 (2007).

[5] I. Akai *et al.*, *phys. stat. sol.* (c) **3**, 3414 (2006).