オリゴフェニレンビニレンアンテナを有する光捕集性 デンドリマーの振動解析と超高速なエネルギー伝達

島本知茂, 宮成邦明, 藤井淳浩, 赤井一郎, 木村睦^A

熊本大学・衝セ/院自然、^信州大学・繊維学部

Vibration analyses and rapid energy transfer in π -conjugated dendrimers having oligo phenylenevinylene antennas.

T. Shimamoto, K. Miyanari, A. Fujii, I. Akai, M. Kimura^A

Shock Wave Cond. Matt. Res. Center / Grad. School Sci. Tech., Kumamoto Univ., ^ADept. Func. Polym. Sci., Shinshu Univ.

From analyses of molecular vibrations, we have studied rapid energy transfer (ET) process in a series of star-shaped stilbenoid phthalocyanine (SSS*n*Pc;*n*=1,2) dendrimers having π -conjugated light harvesting (LH) antennas. In SSS*n*Pc, the aromatic rings of the antenna are connected to core by π -conjugated vinylene subgroups, and highly efficient ET occurs through a π -conjugation network between the core and the LH antenna. However, different temperature dependencies of the ET efficiencies β_{ET} were found between SSS1Pc and SSS2Pc. To form the π -conjugated network for rapid ET in SSS*n*Pc, a high co-planarity between the planes of the LH antennas and the core is necessary. However, both of a steric hindrance and torsional vibrations in the antenna subunits are expected to affect seriously this co-planarity. On our investigation, the steric hindrance and the torsional vibration modes were analyzed in both of SSS1Pc and SSS2Pc by semi-empirical molecular orbital calculations. In addition, we have evaluated amplitude of the torsional vibrations depending on temperature.

1 はじめに

デンドリマーは、その合成方法から構 造の制御について自由度が高く、任意の 物性や機能を持たせることが可能なこと から、今後幅広い応用が可能と考えられ ている。そのなかでも、光捕集性アンテ ナ部で捕集した光エネルギーを高効率に コア分子に伝達する機能を持った光捕集 性デンドリマーは、高効率光エネルギー 変換システムなどへの応用が期待されて いる。

デンドリマー Star-Shaped Stilbenoi d Phthalocyanine(SSS*n*Pc) [1] (図 1) はπ 共役性の高いオリゴフェニレンビニ レン(OPV)アンテナを有しており、その アンテナで吸収した光エネルギーをコア へ高効率かつ超高速に伝達する機能を持 つ光捕集性有機マクロ分子である。

我々は、SSSnPc の有するアンテナの 世代数により、エネルギー伝達量子効率 の温度依存性に違いがあることを発見し た[2,3]。図 2 に示したように、SSS1Pc では、約 100K 以下の温度域でエネルギ ー伝達効率が低下している。しかしなが ら、SSS2Pc では 4K~300K の温度域に おいて顕著な温度依存性が見られない。 この結果が示唆する物理的要因を解析す ることが、エネルギー伝達の超高速ダイ ナミクスのより深い理解につながると考 え注目している。 最近の我々の研究より、SSS1Pc の温 度変化は、低周波数分子振動モードの室 温域における熱励起と、低温におけるこ れらの凍結が深く関与していると分かっ た。[4]

本研究では、SSS2Pc についても解析 を行い、これらの実験結果を説明するモ デルを提唱する。



図 1 SSS*n*Pc デンドリマーと、その 部品分子 (ZnPc,OPV*n*)の化学構造

2 実験・解析方法

SSS*n*Pc デンドリマーは図 1 に示した 化学構造を持つ。光エネルギー伝達のア クセプターとなるコアは ZnPc であり、 そのまわりにドナーのアンテナ部 (OPV*n*)が結合している。添え字の *n* はアンテナ部芳香環の連結世代数を表し ている。

SSS1Pc と SSS2Pc それぞれの最適化 構造と振動モードの解析は、 MOPAC2009 を用い、PM6ハミルトニ アン[5]による半経験的分子軌道計算を 行った。

計算するモデル分子(SSS*n*Pc-2)は、 効率的な計算を行うため、コアの部品分



子 (ZnPc) に 2 本のアンテナ部品ユニット (図 1 の[A1],[A2]) を最隣接に接続したものを与えた。

3 結果・考察

3. 1 SSS1Pc

得られた SSS1Pc-2の最適化構造を図 3 に示す。コアとの接続部に比較的近い 部分で3つの終端基(図1の-OR1)が広 がる構造のため、立体障害が生じている。 その結果アンテナ部の芳香環同士が対峙 する配置を取るため、コアとアンテナの 芳香環面は互いに大きくねじれる。この ことから、低温下における SSS1Pc は、 コアとアンテナの結合部のビニル結合に おいて、共平面性が低下することでπ共 役性も下がり、エネルギー伝達効率が低 下すると理解できる。



図 3 SSS1Pc-2 の最適化構造

振動モードについては、振動数が低い ものから3つのモードに注目した。最も 低い振動数の振動モード(7.6cm⁻¹)は、 コアとアンテナの結合部でベンディング を起こしており、今回注目しているコ ア・アンテナ間の共平面性には大きく影 響していない。モード 2 (9.1cm⁻¹) とモ ード3 (9.9cm⁻¹)の振動モードは、コア・ アンテナ間におけるねじれ振動である。 また、これらの振動数は、極めて低く、 室温域で十分熱励起される分子振動であ る。これらのねじれ振動は、上述した最 適化構造において低下していたコア・ア ンテナ間の共平面性を向上させる振動で あり、エネルギー伝達効率の向上に大き く関与するものと考えられる。

よって、SSS1Pc のエネルギー伝達効 率の温度依存性は、(1)低温では、コア とアンテナ間のビニル結合において、隣 り合うアンテナ間の立体障害によって生 じたねじれ構造が、π共役ネットワーク を抑制し、エネルギー伝達効率が低下す る。(2)室温程度の温度で十分に熱励起 されるその部位におけるねじれ振動がコ アとアンテナ芳香環の共平面性を向上さ せ、温度上昇とともにエネルギー伝達効 率が向上する、と理解できる。

このねじれ振動の熱励起とエネルギー 伝達効率の温度依存性の関係を解析する ために、図4(a)にねじれ振動の断熱ポテ ンシャルを、振動変位している個々の分 子構造におけるセルフコンシステント場 (SCF)のエネルギーの変化として、プ ロットした。横軸はその振動モードの規 準座標である。また〇は、ねじれ振動に 伴うアンテナ芳香環面のコアに対するね じれ角*θ*の変化である。

エネルギー伝達速度を決定づける要因 がπ共役結合における軌道関数の重なり の度合いであると考えると、コア平面と



図 4 SSS1Pc における (a)実線:断熱ポテン シャル O:ねじれ角θ (b)●:実験結果 O:最 大振れ角Θにおける配向因子の温度変化

アンテナ芳香環面に垂直に立つそれぞれ の π 軌道間の配向因子 $\cos^2\theta$ が重要である。 この $\cos^2\theta$ は、図 4 に示したねじれ振動 に伴って変化し、その振動の熱励起が、 エネルギー伝達効率の温度依存性を定性 的に説明すると考え、図 4(b)に実験で得 られたエネルギー伝達量子効率の温度依 存性(\bigcirc) と各温度におけるねじれ振動 の最大振れ角 Θ の $\cos^2\Theta$ (O) をプロット した。

cos²⊙の温度依存性は、約 100K 以下に おいてエネルギー伝達効率が低下する実 験結果をよく表している。



図 5 SSS2Pc-2 の最適化構造





図 6 SSS2Pc における (a)実線:断熱ポテン シャル O:コア~第 1 芳香環のねじれ角 θ、 ●:第 1、第 2 芳香環間のねじれ角 θ' (b)●:実 験結果 O:最大振れ角の,0'における配向因子 の温度変化

3. **2** SSS2Pc

SSS2Pc-2 で得られた最適化構造を図 5 に示した。

コアに近い側のアンテナ部の芳香環 (第1芳香環)同士に大きな立体障害は 見られず、コアとの共平面性は比較的高 い。一方、外側の芳香環(第2芳香環) は第1芳香環とほぼ直交し、互いに対峙 した配置を取り、

SSS1Pc-2 の構造に類似している。この ことから、アンテナの外側では SSS1Pc の例と同じく、第 1、第 2 芳香環間でエ ネルギー伝達の抑制が生じるが、コアと 第 1 芳香環間のπ共役性はある程度保持 されるため、低温においてもエネルギー 伝達効率が著しく低下しないと考えられ る。

振動モードについて振動数の低いもの から3つの振動モードに注目した。最も 振動数が低い振動モード(7.6cm⁻¹)は、 ベンディングを示しており、SSS1Pc と 同様に今回は考察対象にしなかった。モ $- \texttt{k} 2 (4.3 \text{cm}^{-1}), \ \texttt{E} - \texttt{k} 3 (5.6 \text{cm}^{-1})$ の振動モードはアンテナ部のねじれ振動 である。その振動数は SSS1Pc-2 におけ るねじれ振動モードと比べ、より低い振 動数であり、室温域で十分に熱励起する。 しかし、分子振動の様子を詳細にみると、 第1芳香環と第2芳香環の間では SSS1Pc-2 と同様の角度振幅を持ったね じれ振動が起きているが、コアの芳香環 面と第1芳香環面の間におけるねじれ振 動は非常に小さく、その共平面性に大き な変化がない。これは、最適化構造にお いてコア・第1芳香環間のねじれ角が小 さく、ビニル結合におけるπ共役性が高 まっているため、共平面性を保つ傾向が 強く表れている[6]と考えられる。

図 6(a)にねじれ振動の断熱ポテンシャ ルとそれに伴うねじれ角 θ の変化を示し た。Oは、コアと第1芳香環の間のねじれ 角 θ 、●は、第1、第2芳香環間のねじ れ角 θ' である。また図6(b)では、 SSS2Pc で得られる伝達量子効率の温度 依存性(●)とアンテナ部の先端で吸収 された光エネルギーの伝達経路を考え、 第1芳香環・第2芳香環間のねじれ角 θ' と コア・第1芳香環間のねじれ角θにおけ る、それぞれの最大振れ角についての配 向因子の積、cos²Θ・cos²Θ'の温度変化 (O)をプロットした。この温度依存性 は、SSS1Pc-2の場合と大きく異なり、 コア・第1芳香環間のねじれ振動角の温 度変化が小さいため、4K~300Kの温度 域では温度依存性がほとんど表れない。 これは実験結果を定性的に説明している と考えられる。

よって、SSS2Pc については、(1)低 温では、コアの芳香環面と第1芳香環面 のねじれ角が比較的小さい事でπ共役性 (共平面性)が高まり、エネルギー伝達 効率は顕著な低下がない。(2)室温域で も、この結合部におけるねじれ振動は熱 励起されないことから、エネルギー伝達 効率に大きな向上は表れなかった、と解 析できる。

4 まとめ

SSS1Pc、SSS2Pc について半経験的分 子軌道計算を用い最適化構造と分子振動 モードの解析を行った。低振動数で起き るねじれ振動がエネルギー伝達過程に及 ぼす影響を議論し、ねじれ振動の最大振 れ角における配向因子の温度変化から実 験結果の考察を行った。SSS2Pc では SSS1Pc と異なり、エネルギー伝達量子 効率に顕著な温度変化が見られないのは、 コアとアンテナ部の結合部における共平 面性が低温から室温域まで保持され、そ の部分におけるπ共役性に大きな温度変 化がないためと説明できることを示した。

参考文献

- [1] M.Kimura *et al.*, Chem. Mater. 14, 2711 (2002).
- [2] I.Akai *et al., J. Lumin.* 119-120, 283 (2006).
- [3] I.Akai *et al.*, *phys. stat. sol.* (c) 3, 3414 (2006).
- [4] I.Akai *et al.*, New J. Phys. **10**, 125024 (2008).
- [5] J. J. P. Stewart, J. Mol. Model. 13, 1173 (2007).
- [6] J. Gierschner *et al.*, J. Chem. Phys. 116, 8596 (2002).