

### 3P101

## ポルフィリンヘテロダイマー内の光励起エネルギー移動 (2) 温度効果

(情報通信研究機構・未来ICT研究センター) ○内藤幸人、上門敏也、大友 明

【序】ポルフィリン多量体における光エネルギー移動を利用しあるいは制御することによって「分子素子」を構築する試みは数多く行われている。機能面における検証では、例えばpHを変化させることにより光出力をON/OFFさせることが可能な系が実証されている [1]。我々は光エネルギー移動するポルフィリン多量体で最も代表的なZn-フリーベース (Fb) ポルフィリンヘテロダイマー (図1) を取り上げ、遅延時間をおいた2つの波長選択した励起パルスによりZnポルフィリン部位とFbポルフィリン部位をそれぞれ独立に励起させるならばANDやORなどの論理回路として動作が可能であることを提案してきた [2]。この分子はZnポルフィリン部位を励起した場合、Zn部位→Fb部位への時定数24psの効率的なエネルギー移動が起きることが知られており [3]、励起最初期には各々の部位から発光が観測されるのがエネルギー移動終了後には専らFbポルフィリン部位からのみ発光が続く。ナノ秒レーザーを用いてZn、Fbポルフィリン両部位の励起を同時に行ったところFbポルフィリン部位からの発光が飽和現象を起こしてもZnポルフィリン部位からのそれは励起光強度に比例して増大し続けることを確認した。これはFb部位に光吸収が起こった後にZn部位が光吸収した時、エネルギー移動が阻害されZn部位からの蛍光が観測され始めていることを表している。隣接する2つのポルフィリン環が共に光吸収した場合にその間でどのような励起ダイナミクスが展開されるかは非常に興味深く、先に提案した論理回路の動作を実現するためには解明されねばならない問題である。そのためにまず通常のエネルギー移動のメカニズムについてより深い知見が必要とされる。この系はリンカーの長さや置換基を変えてもフェルスター機構による予測よりも数十倍速いエネルギー移動速度を示している。従って単なる2つの双極子間相互作用の大きさだけではなく、この2量体の電子状態特有な機構が働いていることが従来から示唆されてきた。最近我々の研究グループは量子化学計算によりZnポルフィリン環とリンカーのフェニル基の結合軸まわりのねじれ運動がZn<sup>\*</sup>-FbとZn-Fb<sup>\*</sup> 2つのポテンシャルエネルギー曲面の非断熱相互作用を増大させてその結果高効率なエネルギー移動を引き起こしていることを見出した [4]。そのことを実験的に検証するため、溶媒粘度を変えることで結合軸まわりの運動を制御してエネルギー移動速度にどのように影響するかを調べることを企図し、Zn部位からの蛍光減衰の溶媒温度依存性を測定してダイナミクスを議論することが本発表の目的である。昨年の発表 (2P081)ではまず常温で蛍光アップコンバージョン法による蛍光減衰の測定を行い、励起直後にダイマーのみに観測される超高速成分が存在することを見出している。

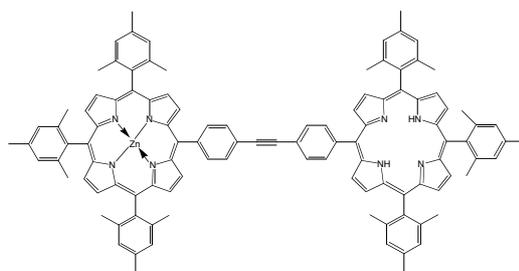


図1. Zn-Fbポルフィリンヘテロダイマーの構造式

【実験】使用した蛍光アップコンバージョン装置はポルフィリンのQバンドを直接励起出来るようにフェムト秒再生増幅Ti:Sapphireレーザー (Coherent RegA9000; 225kHz) のOPA (Coherent OPA9400) 出力550nm (15mW) を励起光として利用した。蛍光は検出光である基本波800nm光と共にBBO結晶 (TypeI t=0.5mm) に集光して和周波発生させ、分光器を透過してその成分のみを検

出した。測定は回転緩和の影響を除くため励起光と検出光間の偏光およびBBO結晶の軸は魔法角に設定している。溶媒温度を変化させるため試料セルは液体窒素ベースのクライオスタット (Oxford Optistat DN) 内に設置した。試料ポルフィリンダイマーは高純度トルエンに溶かして用い、トルエンの凝固点 (-94.99度) よりも高い180 k以上で測定を行った。

【結果と考察】昨年発表したようにダイマーの常温 (295K)での600nmにおける蛍光減衰の長寿命成分は $25.2 \pm 0.5$ psとなり文献値[3]と良く一致した。一方、図2に示すように信号の立ち上がり直後に時定数100fs以下の非常に速い減衰成分があることがわかった。これらは2種のモノマー (リンカーを残したものと置換基を全て等価にしたもの) においては観測されておらずダイマー特有の現象であると考えられる。そのためこの減衰はZnポルフィリン部位の単なる振動緩和やバンド

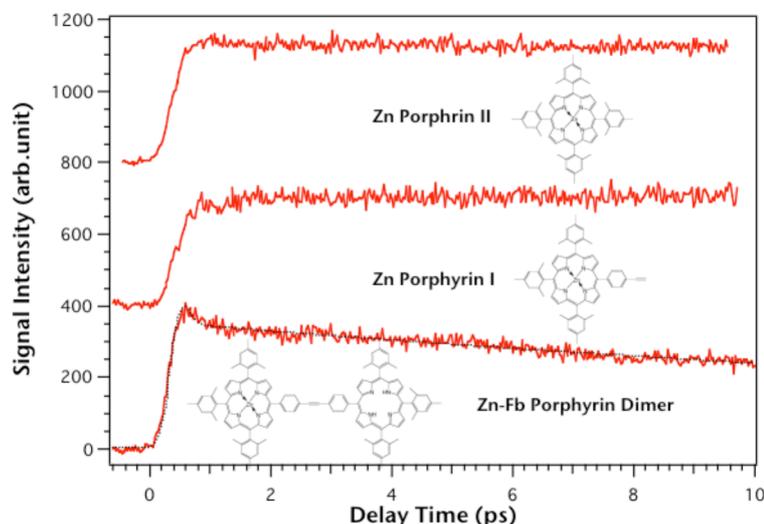


図2. トルエン溶液中のZn-Fbポルフィリンダイマー及び2種のZnポルフィリンモノマーの蛍光up-conversion信号。10ps 以内の領域。モノマーの蛍光寿命はns領域のためこの時間範囲では減衰はあらわには観測されない。

シフトではなくバンド全体の発光能の変化を表していると考えるのが妥当であり、おそらくモノマーにはない励起直後のダイマーの電子状態あるいは分子構造の緩和によるものと判断できる。

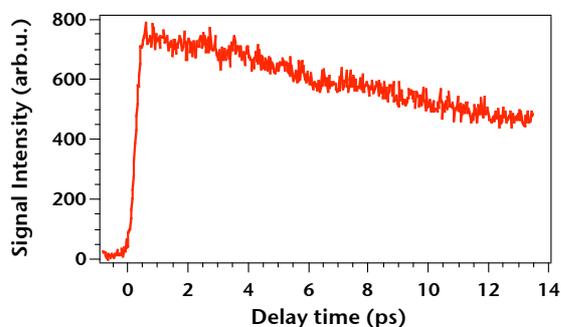


図3. 180kにおけるZn-Fbポルフィリンダイマーの600nm 蛍光のup-conversion信号。

次にクライオスタットを用いて溶媒温度を変えて測定した蛍光減衰の結果を図3に示す。常温の時の結果に比べ速い減衰成分は観測されなくなっているのがわかる。常温において観測されたものが最低温において観測されなくなった理由は本来のダイナミクスを反映しているのか、あるいはもともとこの成分の量のごくわずかで時定数が長くなったため長寿命成分の中に埋没してしまったのかははっきりしないが、今後観測のS/Nをあげる必要があると同時に細かい温度変化を追跡しなくてはならない。また長寿命成分に関しては180 kにおいても $23.1 \pm 0.6$ psであり常温と殆ど変わらなかった。これは220 k、260 kといった他の温度においても同様な時定数となり、長寿命成分に関してはほぼ温度効果のないことがわかった。もし長寿命成分が先に挙げた非断熱遷移に関する速度に対応しているならば温度効果が見られないことは不思議ではない。一方速い減衰成分には観測結果に不明確な点はまだ多いが温度効果があることは確かであり、これが理論計算から予測している捻れ運動と関連するかどうか慎重に検討したい。

【文献】 [1] D. Holten, D. F. Bocian, and J. S. Lindsey *Acc. Chem. Res.* **2002**, *35*, 57. [2] A. Otomo, Y. Naitoh, et al. 7thICNME **2006** PSII-2; M&BE4 **2007** 1P-64. [3] G. R. Fleming, J. S. Lindsey, D. F. Bocian, R. J. Donohoe et al. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 11181. [4] Y. Okuno, S. Mashiko *Int. J. Quantum Chem.* **2005**, *102*, 8. [5] D. Kim, A. Osuka et al. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *105*, 4002.