

3P043

ポルフィリンアレイおよびその自己組織化単分子膜における

光エネルギー移動ダイナミクス

(情報通信研究機構・神戸研究所) ○内藤幸人、上門敏也、大友 明

【序】我々は分子間光エネルギー移動を制御することにより分子だけからなる論理ゲートを構築できることを提案してきた[1]。これまでも一分子あるいは少数分子からなる分子アレイを用いた論理ゲート動作は多数実証されている[2]。例えば溶液のpHに依存した分子間の酸化還元電位の変化を利用して発光部位を変えるポルフィリンアレイの光駆動論理ゲートはその代表例である[3]。しかしこれらの多くは溶液内の反応を利用しており、プロトンやイオン種の注入を入力信号の一部とみなすため動作原理として成立していても本来論理ゲートとして要求される高速な情報処理システムに組み込むのには適さない。ここで提案する光エネルギー移動を利用する方法は励起光を入力信号、蛍光を出力信号とする全光処理が可能であり、また化学反応ではなくエネルギー移動を扱うため試料の劣化がおきずシステムとしてより現実的な基板上に分子系を展開ができる利点がある。

【論理ゲート動作とエネルギー移動ダイナミクス】本研究では対象化合物としてZnポルフィリンとフリーベース (Fb) ポルフィリンをジフェニルエチンで架橋したヘテロダイマーを取り上げ、Znポルフィリン部位の励起後に進行するFbポルフィリン部位へのエネルギー移動の利用を考える。このエネルギー移動の時定数は約25psであるが、エネルギー移動が終了する前のタイミングで2光子目の照射によりFbポルフィリン部位を直接励起できれば、エネルギー移動過程そのものを阻害でき両部位それぞれから波長選別して数ナノ秒の蛍光減衰が観測されることになる。この時2つの入力光のON、OFF に応じてZnポルフィリン部位はAND回路に、Fbポルフィリン部位はOR回路として動作する。

このヘテロダイマーのエネルギー移動ダイナミクスについてこれまで2つの知見を得てきた[4]。一つはサブピコ秒蛍光アップコンバージョン法によりZnポルフィリン部位の蛍光減衰には前述した時定数25psの成分の他に励起直後に約100fsの高速減衰成分があり、これはZnポルフィリンモノマーの蛍光減衰には観測されずダイマー特有のダイナミクスを表していると考えられる。次にエネルギー移動の粘度依存性を知るため、低温クライオスタットセルで溶媒トルエンの凝固点より少し高い180Kにおける測定において、長寿命成分の時定数はほぼ変わらなかったのに対し、高速成分は消失した。励起状態におけるポルフィリン環と架橋部の捻れ運動が Zn^*-Fb と $Zn-Fb^*$ 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エネルギー移動を高効率化しているという量子化学計算の予測がある[5]。高速成分が温度変化あるいは粘度依存性を示した理由としてダイマー構造のゆらぎとどう関係するのかを温度および観測波長をパラメーターとしてより多くの観測点で精査する必要がある。もう一点はZn及びFbポルフィリン部位が同時に励起された状態がアニヒレーションにより失活せず維持できるかどうかを確かめた。実験はナノ秒レーザーを励起光にして両部位の吸収が重なる波長で光励起した時、励起光強度を増大させるとZnポルフィリン部位からの蛍光強度は単調に増加する一方でFbポルフィリン部位のそれは励起エネルギーが低い段階から飽和した。2つの部位の吸光係数は同程度であると考えられるので、Zn部位の光吸収能では同様に飽和がおきているがFb部位へのエネルギー移動が阻止された結果、Zn部位からの蛍光が単調に増加したと考えられる。今後は2色のフェムト秒パルスで同時励起を行い蛍光寿命測定

などから定量的なダイナミクス解析を行う。

【金基板上自己組織化単分子膜】これまでの蛍光ダイナミクスは溶液中で観測してきたが、分子論理ゲートを確立するために分子環境を基板に移しそこでのエネルギー移動ダイナミクスを検討する必要がある。そのため金基板上にポルフィリンヘテロダイマーの自己組織化単分子膜 (SAM) を形成した。試料はダイマーにSAM形成のため新たに三脚型のスペーサー分子を結合させた構造を持つ。三脚型スペーサーはSi原子に4つのジフェニルエチンを結合させそのうち3個のフェニル端はそれぞれチオール修飾し金基板上でポルフィリン部位を支える脚とし、4番目のフェニル端でZnポルフィリンと結合させてある (図1)。

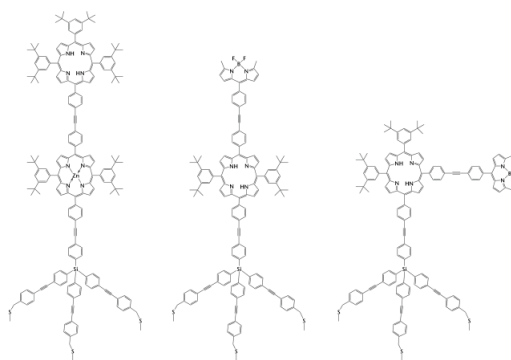


図1. Siを利用した三脚型スペーサーを結合させたポルフィリンヘテロダイマーおよびBDPYポルフィリンアレイの分子構造

スペーサーを導入する理由は励起分子と基板金属との相互作用によりエネルギー失活する可能性があるが、距離をパラメーターとして防ぐためである。また別の試料としてボロンジピリン (BDPY) をZnポルフィリンの代わりに使用する分子アレイも準備している。

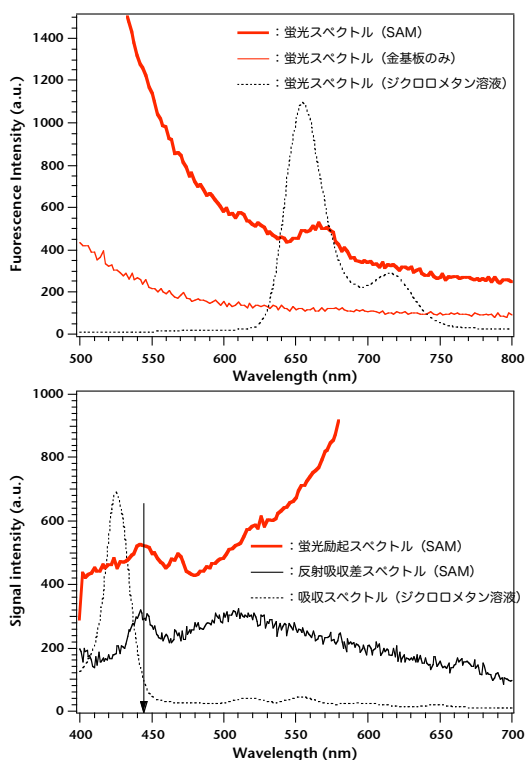


図2. ポルフィリンヘテロダイマー-SAMの吸収・蛍光・蛍光励起スペクトル

これらを利用してエネルギー移動の方向をポルフィリンダイマーとは反対にしたり、あるいは表面と平行にしてエネルギー失活の度合いを測る。まずポルフィリンヘテロダイマーSAMの定常分光の結果を図2に示す。溶液中での結果と比較してSoret帯の吸収位置は約20nmレッドシフトしている。その強度はこの波長付近で持つ金基板自体の吸収強度と比較して1%以下であった。またQ帯の吸収は強度の弱さから確認できなかった。Soret帯励起の蛍光スペクトル及び、その蛍光波長をモニターした蛍光励起スペクトルの測定も行った。得られた励起スペクトルはSoret帯の吸収位置にピークを持つと共に長波長になるに従って強度が増加していくことがわかる。これはクレッチマン配置で観測された表面プラズモン共鳴条件下での蛍光励起スペクトルに非常に似ており[6]、45度入射の通常の蛍光光度計でも類似条件が実現している可能性がある。今後この系の時間分解蛍光測定を行う予定である。

【文献】 [1] A. Otomo, Y. Naitoh, et al. 7thICNME 2006 PSII-2; M&BE4 2007 1P-64. [2] V. Balzani, A. Credi, M. Venturi *Molecular Devices and Machines* Chap.9 Wiley-VCH 2004. [3] D. Holten, D. F. Bocian, and J. S. Lindsey *Acc. Chem. Res.* 2002, 35, 57. [4] 内藤、上門、大友 第1回分子科学討論会2007 3P101. [5] Y. Okuno, S. Mashiko *Int. J. Quantum Chem.* 2005, 102, 8. [6] A. Ishida and T. Majima *Nanotechnology* 1999, 10, 308.