

3Ap09 ポルフィリン dendrimer における量子ビートをともなう 分子内励起エネルギー移動

(北大院工・東大院工) ○山崎 巖・秋本誠志・山崎トモ子・張 祐銅・
長田真希子・相田卓三

【序】我々はこれまで分子配列系における励起エネルギー移動の量子コヒーレンスについて調べてきた。比較的強い分子間相互作用の下では反応が速く、位相緩和速度と同程度になるとともにコヒーレント反応の様相が量子ビートとして現れるようになる。実際に各種の分子二量体における励起子伝搬では、局在励起が二つの分子の間で回帰振動を起こし、それが蛍光異方性減衰のうえに量子ビートとして観測された。^{1,2}今回はポリアリルエーテル dendrimer の外殻に Zn ポルフィリン (ZnP)、内殻にフリーバースポルフィリン (H_2P) を配した系 (図 1) における励起子回帰振動について検討したので報告する。

【実験】用いた分子系は、star-shape 構造である 9 mer および 17 mer およびその参照分子系として、conical-shape 構造の 3 および 5 mer の 4 種類である (図 1)。いずれも THF 溶液、室温で行った。

蛍光減衰・蛍光異方性減衰 時間相関光子計数法によるピコ秒時間分解蛍光測定、および蛍光アップコンバージョン法によるフェムト秒時間分解蛍光法により行った。パルスレーザーによる励起波長は、B バンド領域である (パルス時間幅 70 fs、スペクトル幅 211 cm^{-1})。

【結果】(1) 定常吸収・蛍光スペクトルにおいて、ドナーZnP の蛍光帯とアクセプター H_2P の吸収帯は、Q 帯および B 帯ともに効果的に重なり、とくに B 帯は吸収強度が大きく、励起子分裂がみられ、ZnP(B 準位)→ H_2P (B 準位)励起移動が効果的に起こることが予想され、実験からも確かめられた。ここでは B 帯準位の間の励起移動について示す。(2) B 蛍光減衰曲線と寿命の解析から求められた励起移動経路と各反応の時間スケールについて明らかにした。(3) 励起子分裂の計算 予想される dendrimer の構造から、ZnP の間および ZnP- H_2P の間の励起子相互作用を計算した。いずれも $10\text{--}100\text{ cm}^{-1}$ 程度の相互作用があり吸収帯の広がりに対応する。

B 帯準位からの蛍光減衰は 2 成分から成り、0.2 ps の速い減衰と 1.3–1.5 ps の遅い減衰が含まれる。ZnP

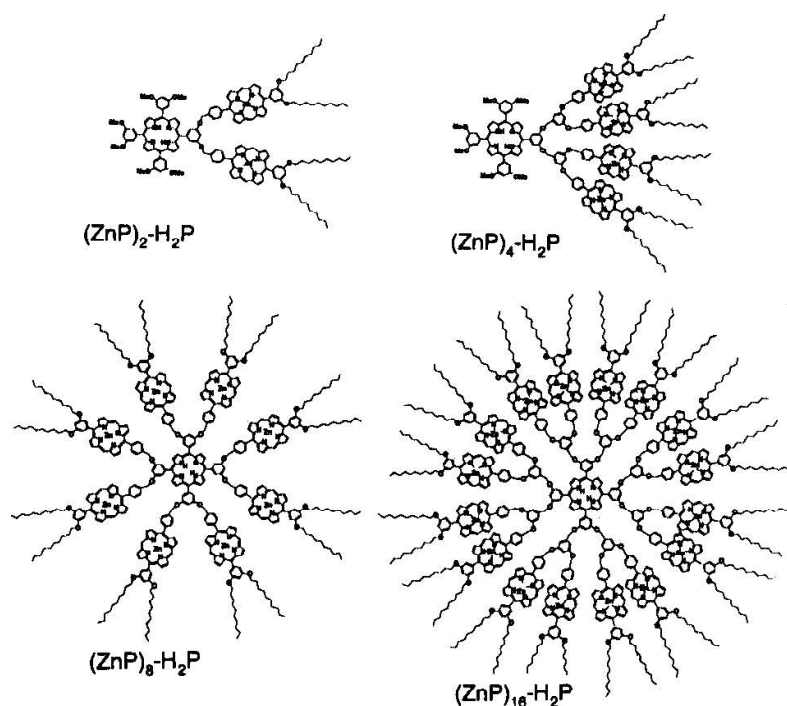


図 1.
アリルエーテル dendrimer の第 1 世代 (下左) および第 2 世代 (下右)、およびそれらの構成部分 (上左および上右)。

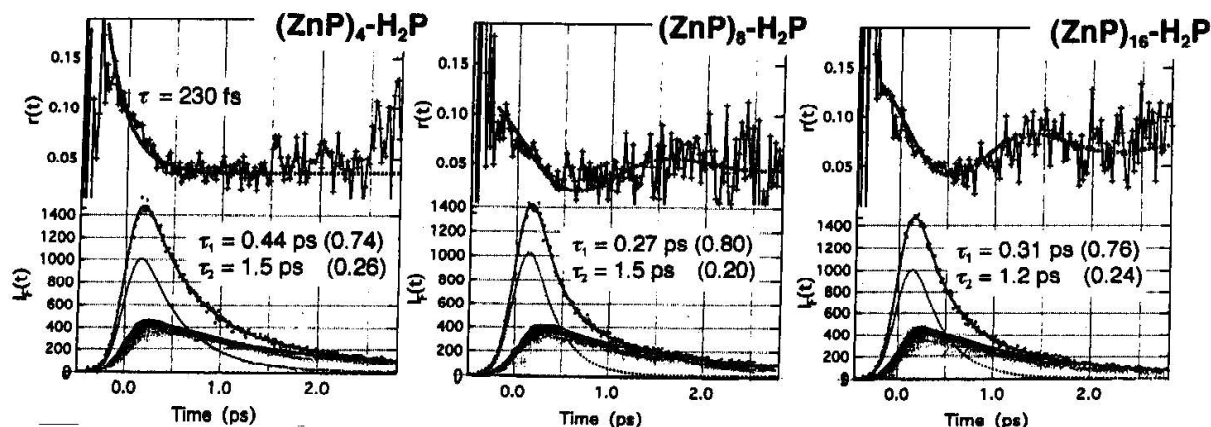


図 2. 蛍光異方性減衰（上）および蛍光減衰曲線（下）.

のみの単量体では B 帯準位からの蛍光寿命が 1.9 ps であることを考慮すると、これらの 2 成分蛍光減衰は、内殻への速い励起移動経路と外殻 ZnP 間の励起ホッピング過程があることが予想される。

(4) B 帯準位からの蛍光減衰曲線と蛍光異方性減衰曲線を図 3 に示す。蛍光異方性では 0.2ps の速い減衰がみられ、これは蛍光減衰の速い成分に対応している。球状デンドリマー 9mer および 17mer では蛍光異方性が振動する。われわれはこの振動を、分子二量体にみられた励起回歸振動によるものと帰属した。その根拠は、今回のデンドリマー構造における励起子相互作用からは、外殻 ZnP の配列構造が二量体をユニットとして構成されていること、および、ビートが球状デンドリマーのみに現れ、扇状デンドリマーには現れないことである。これは次のような考察と対応する。球状デンドリマーでは分子のコンホメーションが一定の構造をとるのに対して、扇状では各サイト毎にコンホメーションに違いが生まれ、均一な構造をとり得ないことが考えられる。そもそも励起子波束のコヒーレント運動は、均一なコンホメーションをもつ系に特有な現象であるから、上の仮定と対応する。結局、振動部分は蛍光減衰の遅い成分の過程にともなった現象であり、速い励起移動過程とは別ではあるが、時定数 1.5 ps をもって Q 帯準位への内部転換（ポピュレーション緩和）を起こしている。蛍光異方性のビートをこのようにみて、振動パターンを次の理論式に適合させた。

$$r(t) = \frac{0.1}{1 + e^{\frac{t}{T_1}} \cos^2 \theta} \left[(1 + 3 \cos^2 \theta) + 3 f(t) (1 - \cos^2 \theta) + (3 + \cos^2 \theta) e^{\frac{t}{T_1}} \right]$$

$$f(t) = e^{\frac{t}{T_1}} \cos(\theta_{osc} t + \phi), \quad \theta_{osc}^2 = 4 \theta^2 \frac{1}{T_1^2}, \quad \theta = \frac{1}{T_1} + \frac{1}{T_2}$$

ここで θ_{osc} は振動の角振動数、 θ は相互作用エネルギー、 T_1 は位相緩和時間、 T_1 は励起状態の寿命、 θ は 2 つの分子の遷移双極子モーメントのなす角度、 ϕ は初期時間における位相、 $\tan \theta = \theta_{osc} T_1$ として表される。その結果を下の表にまとめる。とくに注目されることは位相緩和時間が分子二量体の

	振動周期 T_{osc}	位相緩和 時間 T_1	相互作用 エネルギー θ	場合（～1 ps）と比較して長く、デ ンドリマー構造においては、内部の 分子コンホメーションが固い構造を とっていること、および均一性が高い ことが示されている。
(ZnP) ₉ -H ₂ P	1.8 ps	3.0 ps	10.8 cm ⁻¹	
(ZnP) ₉ -H ₂ P	1.7 ps	2.7 ps	11.8 cm ⁻¹	

参考文献

- (1) I. Yamazaki, S. Akimoto, Y. Sakata et al. *J. Phys. Chem. A*, **106**, 2122 (2002).
- (2) I. Yamazaki, N. Aratani, S. Akimoto, A. Osuka et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 7192 (2003).