

時間分解過渡吸収スペクトルは、mode-locked Ti:sapphire レーザーの出力を再生増幅器で増幅して得られたレーザー光 (0.1mJ, 200Hz, 800nm) の2倍波 (400nm) を用いて励起して測定した。分子力学法による立体配座探索には HyperChem7 を用いた。量子化学計算には Gaussian98A11 あるいは NWChem5.1 を用いた。

【結果と考察】

光誘起電子移動の観測：

$\alpha\alpha\alpha\alpha$ 体、 $\alpha\beta\alpha\beta$ 体のいずれについてもポルフィリンの蛍光が消光された。THF 中での蛍光時間減衰曲線は多指数関数的であり、いくつかの立体配座が存在していることを示している。図1に THF 中で観測した過渡吸収スペクトルを示す。励起後 0.3ps の過渡吸収スペクトルはポルフィリンの S_2 状態のものと思われる。 $\alpha\alpha\alpha\alpha$ 体では S_2 状態から S_1 状態への緩和が 2ps 以内に起こった後、10ps で 700nm 付近の吸収がわずかに増加している(図1a)。一方、 $\alpha\beta\alpha\beta$ 体では励起直後から 700nm 付近にブロードな強い吸収が現れており、また 950nm にも吸収が現れている(図1b)。前者の吸収はアニリン二量体のカチオンラジカルの吸収であり、後者はポルフィリンアニオンラジカルに特徴的な吸収である。これらのことから、 $\alpha\beta\alpha\beta$ 体では S_1 状態(一部 S_2 状態)から高速の電子移動が起こり電荷移動状態 $[(Por^+) - (An^-)]$ が生成することが明らかになった。 S_1 状態の寿命は 5ps であった。 $\alpha\alpha\alpha\alpha$ 体で電荷移動状態が明瞭に観測されなかったのは、電子移動速度が $\alpha\beta\alpha\beta$ 体よりも遅く、逆電子移動速度に近いためである。

立体配座の量子化学計算：

2つの異性体の安定な立体配座を量子化学計算によって決定するために、まずアニリン鎖の単結合周りの二面角を乱数発生し、OPLS 力場パラメータを用いて分子力学計算による構造最適化を行った。得られた 6000 配座の中でエネルギーが低い方から100配座を選び、密度汎関数理論での構造最適化を行った。この際、アニリン共役鎖間に働く π - π 相互作用を考慮するために修正 PW91 電子交換相関汎関数を、基底関数には 6-31G(d)を用いた。

$\alpha\beta\alpha\beta$ 体では4本のアニリン鎖が水素結合による head-to-tail の二量体を形成してポルフィリン面に近接している構造が安定であることが明らかになった。2つの芳香環の間隔は 3.6Å、二量体の安定化エネルギーは真空中で -0.7~-0.85eV と非常に大きい。更に、単量体のアニリンに比べてイオン化ポテンシャルが 0.2eV 程度低くなっている。従って、この立体配座ではアニリン鎖二量体からポルフィリンへの光電子移動の駆動力が大きく電子移動距離が 5 Å と短いことが、高速の電子移動が起きる原因であると考えられる。

一方 $\alpha\alpha\alpha\alpha$ 体では、アニリン鎖二量体がポルフィリン面に近接している構造を有するものも一つの安定立体配座として得られたが、1つのアニリン鎖のみが近づいている構造など異なった構造をもつ立体配座が多数存在することが明らかになった。従って、 $\alpha\alpha\alpha\alpha$ 体ではアニリン鎖の混み合いのために、様々な立体配座が熱平衡状態にあり、 $\alpha\beta\alpha\beta$ 体のようにアニリン鎖が高速の電子移動に適した配置をとる割合が低いことが、 $\alpha\beta\alpha\beta$ 体との大きな電子移動速度の差を生じた原因であると考えられる。