

## 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

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

【序】分子の持つ機能を次世代の情報通信技術の中核として最大限利用しようとする「分子素子」の開発努力は基礎から応用まで多くの様々な場面で進行中である。中でもポルフィリン類の利用はその代表例であり、分子ワイヤーやかご型形状超分子の合成、さらには人工光合成系の開発およびそれらの物性研究が盛んに行われている[1]。本研究ではポルフィリンワイヤー内における光エネルギー移動を多光子パルスで制御して光スイッチング機能を確認することを目標に立て、その第一歩として金属ポルフィリンの一種であるZnポルフィリンからフリーベースポルフィリン(Fb)へのエネルギー移動を取り上げる。図1に示す実験に利用したダイマーは2つのポルフィリンをジフェニルエチンで架橋した構造を持つ。この分子の蛍光寿命はこれまでにピコ秒単一光子計数法により $24 \pm 7$ psと報告されており、フェルスター機構による予測値よりも2桁速いことからスルーボンド的な相互作用が示唆されてきた[2]。最近我々の研究グループは量子化学計算によりZnポルフィリンとフェニル基の結合軸まわりの回転が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[3]。このことを確認しエネルギー移動効率をまず溶液中で制御できるかどうか、溶媒粘度を変数とした実験を企画した。

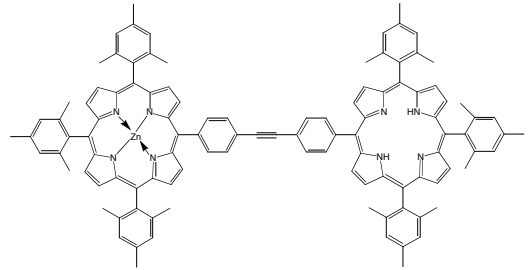
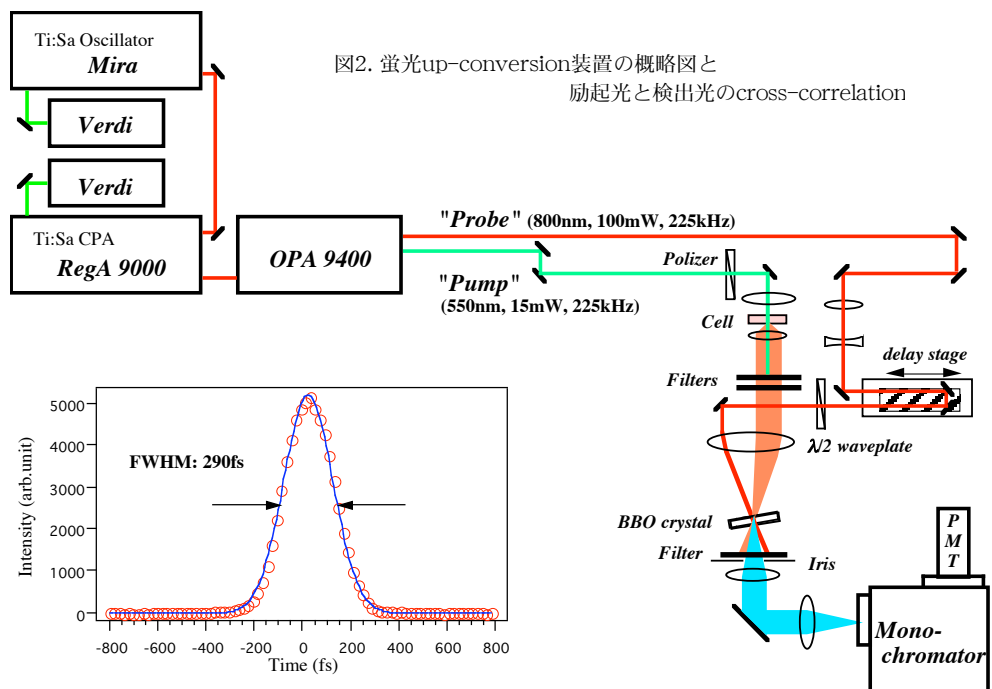


図1. ジフェニルエチンで架橋したポルフィリンダイマー

【実験】蛍光寿命測定のため新たに蛍光up-conversion装置を製作した。装置の概要を図2に示す。励起光源に波長可変性を持たせるためフェムト秒再生増幅Ti:Sapphireレーザー (Coherent RegA9000; 225kHz 700mW) のOPA (Coherent OPA9400) 出力を利用した。今回はダイマー内ZnポルフィリンのQバンドを直接励起するために550nm (15mW) を選択した。Ti:Sapphireレーザーの基本波や倍波を励起光にする場合と異なり、OPA出力には発生に利用した白色光の残滓やOPA出力の裾に位置する長波長成分が蛍光の近傍に重なって比較的

強く存在し、また和周波発生に利用するBBO結晶 (Type I;  $t=0.5$ mm) の許容角が大きいためこれらが蛍光と共にup-convertされて本来の蛍光観測の妨害となるので光路上に偏光子やシャープカットフィルターを挿入し完全に除去した。検出光にはOPA発生前に切り分けた基本波



を用い、遅延ステージを通過後入/2波長板を透過させて回転緩和の影響を除く魔法角での測定を可能にした。得られた蛍光と基本波は共に、励起光に対してやはり魔法角に軸配置したBBO結晶に集光し和周波発生を行い、和周波成分のみを分光器 (Acton Spectra-Pro 300i) に導入し光電子増倍管 (浜松ホトニクス R6249PHA) により検出した。信号はプリアンプ後、レーザーと同期したゲート付きフォトンカウンター (SR400) で計数し、コンピューター上で積算処理後蛍光減衰曲線を得た。この装置の時間分解能は550nmと800nmのcross correlationで代用し290fsであった。Zn-Fbポルフィリンダイマーは既報[4]に従って合成し、高純度トルエンに溶かして試料とした。

【結果と考察】試料を550nm励起した場合600nmを中心にZnポルフィリン部位の蛍光が現れるが、図3にそれをup-convertした結果を示す。ヘテロダイマーではFb部位へのエネルギー移動によってピコ秒オーダーでの減衰が起きる。本実験でも赤線で示したように蛍光減衰が観測され、その時定数は $25.2 \pm 0.5$ psとなり文献値[2]と良い一致を示した。また比較のため同波長でZnポルフィリンにジフェニルエチンのみを結合させたものの蛍光減衰を青色の曲線で同掲し、これらの時間領域では殆ど減衰が起きないことを示す。さらに新たな知見としてダイマーの場合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。一方モノマーの場合逆に小さいがサブピコ秒で立ち上がる成分があることがわかる。これらの起源について考察すると、第一に実験は魔法角で行っているために回転緩和の影響ではないと判断できる。次に一般的に溶液中の有機分子を光励起

した場合、まわりの溶媒の影響によるダイナミックストークスシフトの可能性が考えられる。しかし少なくともポルフィリン単体ではその対称性からダイナミックストークスシフトの影響は考えられず、報告例はきかない。またこの600nmのバンドは半値全幅10nm程度であり、この実験の分光器分解能でその半分程度を観測範囲に含んでいるので、ここで観測しているのはシフトよりもバンド全体の発光能を表していると考えの方が妥当である。従って、この速い減衰はZnポルフィリン部位の励起直後の電子状態の変化を直接表していると現時点で判断する。このことを確かめるためにジフェニルエチン部を含まない単体のZnポルフィリンの測定及びポルフィリン-フェニル軸回転に対する溶媒効果を確認するため温度変化や溶媒をTHF等変化させた時の蛍光減衰に対する粘度効果を測定して、励起直後の電子状態変化について発表する予定である。

#### 【文献】

- [1] 例えば D. Holten, D. F. Bocian, and J. S. Lindsey *Acc. Chem. Res.* **2002**, *35*, 57.  
 [2] J.-S. Hsiao, B. P. Krueger, R. W. Wagner, T. E. Johnson, J. K. Delaney, D. C. Mauzerall, G. R. Fleming, J. S. Lindsey, D. F. Bocian, and R. J. Donohoe *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 11181.  
 [3] Y. Okuno, S. Mashiko *Int. J. Quantum Chem.* **2005**, *102*, 8.  
 [4] R. W. Wagner, T. E. Johnson, and J. S. Lindsey *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 11166.

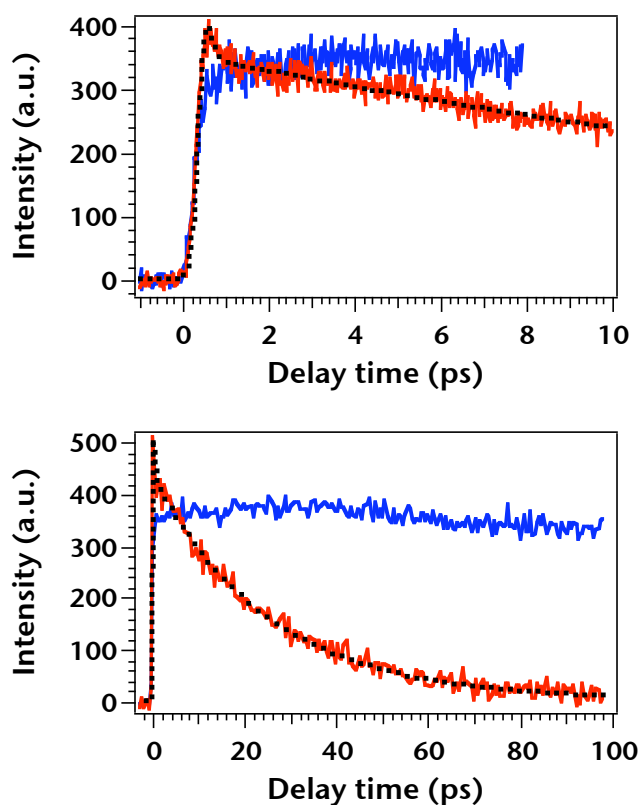


図3. トルエン溶液中のZn-Fbポルフィリン (→) 及びZnポルフィリン (←) の蛍光up-conversion信号。(上) 10ps (下) 100ps領域