

2P085

シクロデキストリン・ナノキャビティ包接による分子波動関数の保護 - ホスト-ゲストサイズ依存性

(北大院工) 木場 隆之, 笠嶋 辰也, 秋本 誠志, 中野 環, 覚知 豊治, 佐藤 信一郎

【序】 レーザーによる化学反応のコヒーレント制御や分子系での量子演算を実現させる上で、分子の波動関数に記憶させた量子位相情報が失われてゆく過程(位相緩和過程)の機構の解明、さらにはその抑制が必要不可欠となる。位相緩和の原因となる外界との相互作用を軽減し、少しでも位相緩和が遅くなる系を構築する目的で、シクロデキストリン(CD)・ナノキャビティ内に包接させた分子に着目した。ゲスト分子の運動・配向の制限、溶媒分子からの隔離により、位相緩和過程の抑制が期待される。そこで本研究では、数種の芳香族分子(ペリレン・アントラセン)と異なるサイズのシクロデキストリンとの包接錯体について定常光吸収・蛍光スペクトルを測定し、その形状(線幅・シフト)の比較から、ナノキャビティ包接による位相緩和抑制効果の有無、ホスト・ゲストサイズ依存性について検討した。また光学位相が制御されたフェムト秒ダブルパルスレーザーを用いた蛍光量子波束干渉実験により、ペリレン/ γ -CD 包接錯体の電子位相緩和過程の観測を行い、CD 包接による位相緩和過程の抑制効果について検討を行った。

【実験】 ペリレン、アントラセン、9,10-ジメチルアントラセンと β -CD, γ -CDそれぞれの組み合わせについて、水溶液中で包接錯体を形成させ、定常光吸収・蛍光・蛍光励起スペクトルの測定を行った。また、包接効果により定常光スペクトルの形状が大幅に変化したペリレン/ γ -CD水溶液について、蛍光量子波束干渉実験を行った。パルス幅が 47fs のチタンサファイアレーザーの出力光(844 nm)をマイケルソン干渉計によりダブルパルス化した。干渉計のアーム上に液晶位相シフタ(LCPS)を置き、パルス間の相対光学位相を $\lambda/100$ 以下で制御した。干渉計出力の倍波(422 nm)を用いてサンプルを励起し、サンプルからの蛍光の干渉成分を二重変調ロックイン検出により測定した。実験はすべて室温で行い、 γ -CD 包接錯体水溶液中、および参照系として THF 溶液中の 2 つの条件下での比較を行った。

【結果・考察】 定常光で測定したペリレン/ γ -CD 水溶液と、有機溶媒(THF, *n*-hexane)中での蛍光・蛍光励起スペクトルを比較したところ (Figure 1)、シクロデキストリン・ナノキャビティ内にペリレン分子が包接されることにより、振電バンドの線幅が非常に狭くなることが観測された。CD 中でのスペクトル形状は、無極性溶媒である *n*-hexane 中よりもシャープになった。こ

れは低温で観測したスペクトル形状に近づいており、ペリレン分子の電子位相緩和が抑制されていることが期待される。またストークスシフトの量も THF 溶液中では 120 cm^{-1} だったものが、包接により 30 cm^{-1} と非常に小さくなり、キャビティ内での溶媒分子の配向緩和が抑えられていることが見出された。

包接効果によるスペクトルの尖鋭化およびストークスシフト量の減少は、すべてのホスト-ゲストの組み合わせについて起こるものではなく、ペリレン/ γ -CD、9,10-ジメチルアントラセン/ β -CD といった特定の組み合わせでのみ観測された。これらの包接錯体では、ホストとゲストの分子サイズが丁度合う大きさであり、キャビティ内に取り込まれている水分子の数が少ないこと、またその運動が大きく制限されることにより、顕著なスペクトルの変化を示しているものと考えられる。

Figure 2 に蛍光量子波束干渉実験により得られた、CD ナノキャビティ中および THF 溶液中のペリレンの量子干渉信号(QI 信号)を示す。この QI 信号の振幅が、電子状態波動関数がどの程度コヒーレンスを保持しているかを表している。各時刻での QI 信号の振幅を遅延時間に対してプロットした QI 信号減衰曲線を Figure 3 に示す。2つの環境下で比較すると、CD ナノキャビティ中の方が QI 信号の振幅がより時間後期まで残っている。以上の結果より、CD ナノキャビティ中では、ペリレン分子の電子位相緩和が抑制されている事がわかった。QI 信号の減衰挙動と定常光スペクトルの形状との対応関係から、位相緩和過程の機構について議論する。

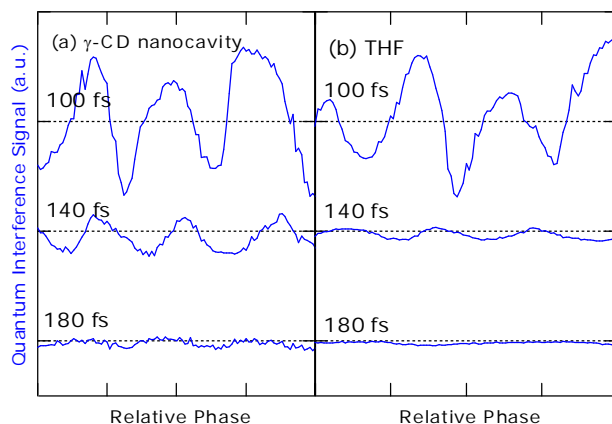


Figure 2. Quantum interference signals of perylene in (a) γ -CD nanocavity and in (b) THF.

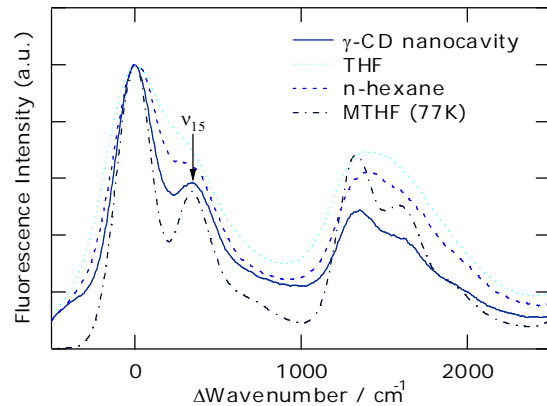


Figure 1. Steady-state fluorescence spectra of perylene in γ -CD nanocavity (solid line), in THF (dotted line), in *n*-hexane (dashed line) and in MTHF at 77 K (dash-and-dotted line). The spectra are displayed as wavenumber shift from 0-0 transition in order to compare the spectral line-shapes.

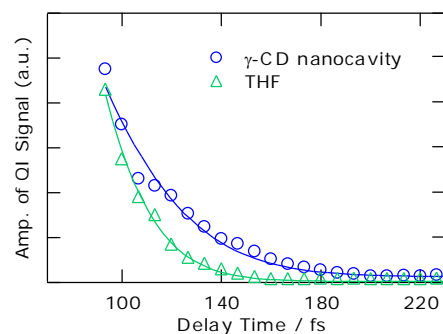


Figure 3. Electronic dephasing curves of perylene in (a) γ -CD (open circles) and in (b) THF (open triangles), where the oscillating amplitude of QI is plotted as a function of the delay time. Solid lines are Gaussian fits of experimental data.