

ピコ秒、フェムト秒パルスレーザーによる

亜鉛ポルフィリン-アズレン連結系における励起状態ダイナミクス

(阪大院・基礎工¹, レーザー総研², 京大院・理³) ○安田雅一¹, 石橋千英¹, 宮坂 博¹, 谷口誠治², コスロビアンハイク², 又賀 昇², 黒飛 敬³, 大須賀篤弘³

【序】電子励起状態分子と基底状態分子間で進行する励起エネルギー移動や光誘起電子移動反応は、光合成初期過程などの光生理現象、光伝導過程、光エネルギー変換など多くの分野に密接に関連する光化学素過程である。これらの基礎過程の解明を目的として、人工分子系の合成化学的構築、及びレーザー時間分解分光などの物理化学的測定による機能評価、機構解明がこれまで数多くなされてきた。

Fig.1 に人工分子系の 1 つとしてポルフィリンにアズレンを直結させた分子系の構造を示す。ポルフィリン(Por)とアズレン(Az)の最低励起状態の差は 0.3eV 程度、溶媒にも依存するが電荷分離状態は S_1 準位と比べて 0.2eV 程度の範囲にあり、この二分子間では励起状態において、励起エネルギー移動や電子移動などの反応が期待できる。我々はこれまでに、本系のピコ秒、フェムト秒時間分解過渡吸収測定、フェムト秒時間分解蛍光測定を行ってきた。その結果、ポルフィリン S_1 状態から基底状態の緩和は少なくとも 3 つの過程 (300~400fs の減衰、1~2ps のライズ、6~10ps の減衰) を経て進行することが明らかになったが、その詳細は明らかではない。そこで今回、フェムト秒時間分解過渡吸収スペクトル測定の結果に基づき、ポルフィリン S_1 励起後の緩和過程の詳細について考察した。

【実験】フェムト秒 OPA レーザー分光システム (300nm-3 μ m、パルス幅 150fs、数 μ J/Pulse) を励起光源に、基本波 800nm を水セルに集光しフェムト秒白色光を発生させモニター光とし、時間分解過渡吸収スペクトルを得た。

【結果と考察】一例として ZP-Az6/THF 系をあげる。Fig.2 にフェムト秒パルスレーザー励起 (560nm、ZP の吸収帯を励起) による 460nm における過渡吸光度の時間変化を示す。実線はパルス幅を

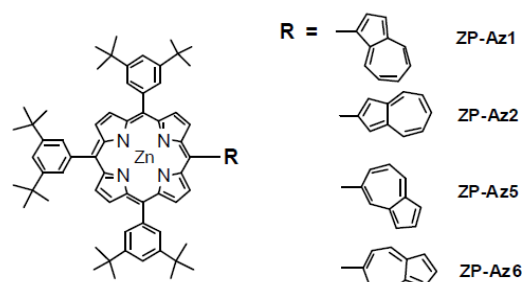


Fig.1 ZnP-Azulene 系の分子構造

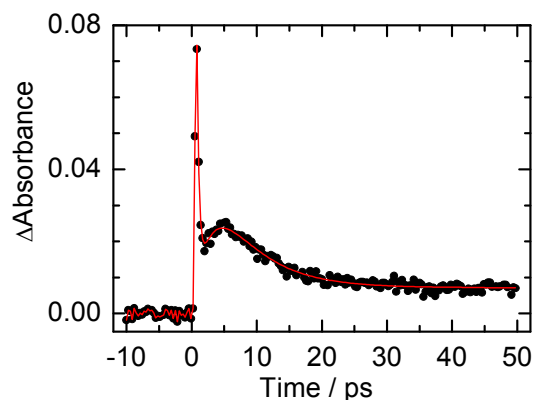


Fig.2 460nm における ZP-Az6/THF の過渡吸光度の時間変化。実線はパルス幅を考慮にいれたコンボリューションカーブ

考慮したコンボリューションカーブである。光励起後ポルフィリンの S_1 状態の失活による 480fs の減衰、1.7ps の吸収の増大、及び基底状態への失活による 6.3ps の減衰成分が観測された。この速い時間領域でのスペクトルの形状変化を知るためにフェムト秒過渡吸収スペクトル測定を行った。その結果を Fig.3 に示す。励起直後から 460nm 付近、また 700nm 付近に正の吸収が現れた。また、3ps 以降においては 450nm 付近にポルフィリンアニオンに近い吸収が現れている。以上の結果は、ポルフィリン S_1 状態からの失活が直接、電荷分離状態の生成にはつながらず、何らかの中間状態を経て 1.7ps で電荷分離状態の生成、6.3ps で再結合による基底状態への失活がおきていることを示唆している。

この中間状態は、ポルフィリン S_1 状態の失活速度が溶媒極性に大きく依存しないことから、主にアズレンへエネルギー移動したものと考えられる。しかし、アズレン単体の S_1 状態寿命は 1ps 程度と短く、高速に基底状態へ失活することが知られている[2]。したがって、ここで観測されたように、ポルフィリン S_1 状態の減衰の後、新たな過渡種が生成し、その後 7ps 程度で減衰する結果は、単純な励起移動過程を考えるだけでは説明ができない。事実、ポルフィリンの基底状態のブリーチ信号は 10-20ps 領域でも観測されており、ポルフィリンの基底状態への回復は 7ps の時定数で起こる。一般に二分子間の相互作用が大きく、またそれぞれの状態間のエネルギーが近い場合には、(1)式で表せるような励起子共鳴や電荷共鳴等の交換相互作用により電荷分離状態や局在励起状態の混じり合ったエキサイプレックスのような新たな電子状態が生成する。本系の場合もクロモファ間の相互作用が強く電荷分離状態や S_1 状態のレベルが近いため、これらの状態が強く混合した電子状態の生成及び緩和が観測されたと考えられる。発表では他の系の結果を合わせて議論を行う。

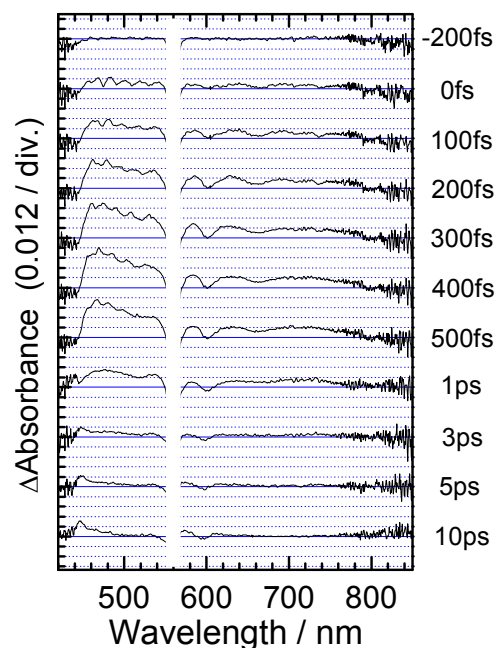


Fig.3 ZP-Az6/THF の過渡吸収スペクトル (左)、及び過渡吸光度の時間変化 (右)。黒線はパルス幅を考慮したコンボリューションカーブ

$$\Phi = a\psi_1(A^* - D) + b\psi_2(A - D^*) + c\psi_3(A^- - D^+) + d\psi_4(A^+ - D^-) + \dots \quad (1)$$

【Reference】

1. K. Kurotobi, A. Osuka, *Org. Lett.*, **2005**, 7,1055
2. H. Matsuda, Y. Nagasawa, H. Miyasaka, T. Okada, *J. Photochem. Photobio. A:Chem.*, **2003**, 156,69