

論文の内容の要旨

論文題目 Dynamics of Frenkel excitons in porphyrin J-aggregates studied by ultrafast spectroscopy
(超高速分光法によるポルフィリンJ会合体中フレンケル励起子の動力学)

氏名 加納英明

1. はじめに

分子J会合体は、励起子超放射に起因する超高速光学応答、振動子強度の集中による高い非線形感受率、単量体の吸収帯よりも低エネルギー側に現れる、Jバンドと呼ばれる鋭い吸収帯などの、非常に特徴的な光学的特性を有するため、将来の有機光デバイス、人工光合成システムの候補として現在非常に盛んに研究が行われている物質である。また、会合体を構成する分子数が10個程度であり、分子的描像・バンド的描像の中間の描像が妥当な、メゾスコピックな系であるとも言える。この中でも、ポルフィリン誘導体により構成された分子会合体は、アンテナクロロフィルなどのモデルとしても注目されている系である。分子会合体中では、分子間の双極子・双極子相互作用により励起が非局在化し、フレンケル励起子を構成する。特に、ポルフィリンJ会合体では、分子の S_2 、 S_1 -吸収帯がいずれも励起子を構成するという特徴を有する。これまでのポルフィリンJ会合体の光学応答については、10ピコ秒程度の時間分解能の研究がほとんどで、より速い領域での励起子の動力学については依然未解明であった。そこで本研究では、ポルフィリンJ会合体を三準位フレンケル励起子系(S_2 、 S_1 -励起子)のモデルとして考え、時間分解発光・吸収・位相分光法を駆使して、フェムト秒からピコ秒にわたる時間領域での励起子の超高速非線形光学応答を研究した。

2. ポルフィリンJ会合体の構造及び基礎吸収スペクトル

本研究で用いたポルフィリン分子(tetraphenylporphine tetrasulfonated acid; TPPS)と提案されている会合体の構造について、図1に示す。

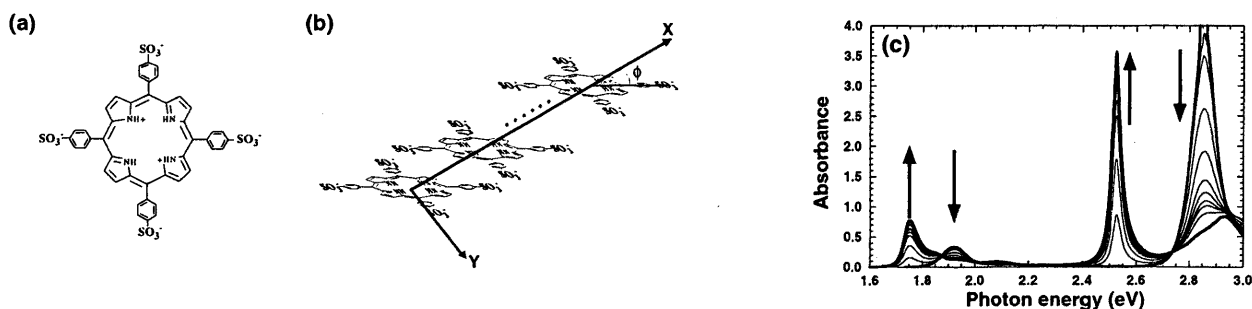


図1 (a): TPPS 単量体, (b): 会合体の構造, (c): 定常吸収スペクトルとイオン濃度依存性

高濃度の TPPS 分子は一次元状に自己会合する。図 1(c)に、ポルフィリン単量体と会合体の定常吸収スペクトルとそのイオン濃度依存性を示す。イオン濃度の増加に伴い、1.92, 2.86eV における単量体の吸収ピークが減少し、1.75, 2.53eV に吸収ピークが現れる。これら二つの吸収帯は、単量体の吸収帯よりも先鋭で、かつ低エネルギー側にシフトしており、J 会合体の形成により生じた新たな吸収帯である。以降、1.75, 2.53eV における吸収帯を、各々 S_1 -励起子吸収帯 (Q-バンド)、 S_2 -励起子吸収帯 (B-バンド) と呼ぶ。

3. 時間分解発光・吸収分光による S_1 - S_2 -励起子の動力学的解明

ポルフィリン J 会合体の S_2 -励起子共鳴励起により、 S_2 -励起子から S_1 -励起子への内部転換及び、その後の S_1 -励起子の非線形光学応答、緩和過程について明らかにした。実験では、光カーゲート法による時間分解発光分光と、ポンプ・プローブ法による時間分解吸収分光とを行った。はじめに、時間分解発光分光の結果について述べる。本研究では、会合体からの S_2 -発光を、定常及び時間分解発光スペクトルとして測定することに成功した。図 2 に、時間分解発光スペクトルとその時間変化を示す。水のラマン散乱による 2.60eV のピークの外に、2.53eV に先鋭な発光が見られた。この発光は単量体の時間分解発光スペクトルでは見られず、また、発光のスペクトル幅が J 会合体の定常吸収及び発光スペクトルの幅とほぼ一致したことから、J 会合体からの S_2 -発光であると同定した。 S_2 -発光の時間依存性をデルタ関数と指数関数の和でフィットすることにより、 360 ± 70 fs の寿命を持つことがわかった。

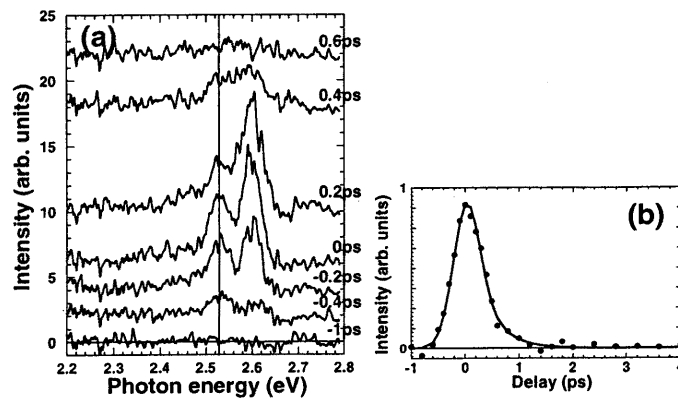


図 2 (a) 時間分解発光スペクトル, (b) S_2 -発光のゲート時間依存性

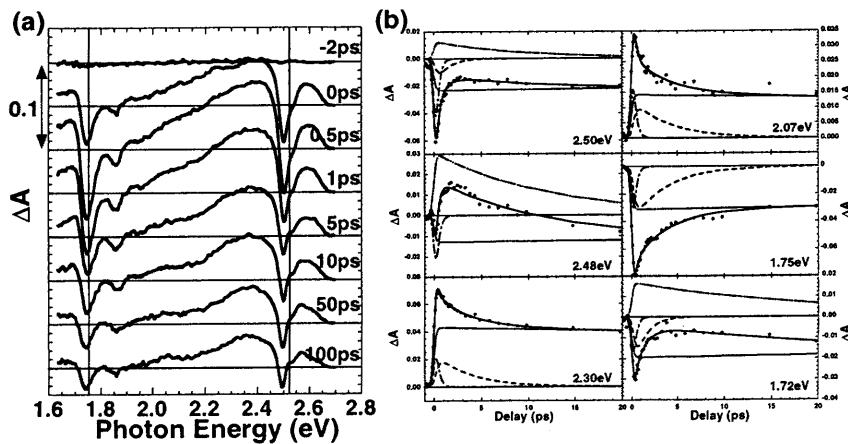


図 3(a) 時間分解吸収差スペクトル, (b) 遅延時間依存性

次に、時間分解吸収分光を行った。図 3 に時間分解吸収差スペクトルと、その遅延時間依存性を示す。励起直後に顕著に見られた 2.53eV における B バンドの褪色が、短時間で消滅している。特異値分解による解析結果から、褪色の回復に要する時間は 300fs 程度となり、時間分解発光分光で得られた結果と整合する結果が得られた。従って、 S_2 -励起子の寿命は 300fs であると決定した。次に、内部転換後の S_1 -励起子の緩和過程について考察した。吸収変化は 300fs の減衰成分を含む 4 つの指数関数でよくフィットされ、特徴的な時定数として 4, 10, 300ps が得られた。4ps 減衰成分については、 $S_n \leftarrow S_1$ による誘導吸収がブルーシフトすることから、 S_1 -励起子の振動緩和過程であると同定した。また、10ps 減衰成分

については、 S_1 -励起子のバンド内緩和過程であると同定し、溶媒などとの相互作用により冷却されると考えた。最後に、300ps 減衰成分は S_1 -励起子の寿命であると同定した。以上のような実験結果と考察により、 S_2 、 S_1 -励起子の動力学が、図 4 に示す直列型の緩和モデルで矛盾なく説明できた。

4. サブ 5 フェムト秒分光による励起子・振動相互作用の解明

サブ 5 フェムト秒レーザーパルスにより、ポルフィリン J 会合体の Q バンド共鳴励起を行い、励起子と分子振動との相互作用について研究した。時間分解吸収差スペクトルと、その遅延時間依存性を図 5 に示す。

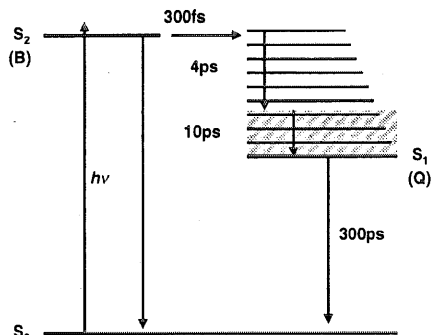


図 4 S_2 -励起子吸収帯共鳴励起後の S_2 、 S_1 -励起子の緩和過程。斜線の領域は S_1 -励起子吸収帯

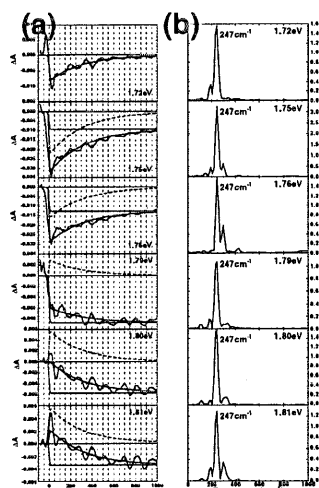
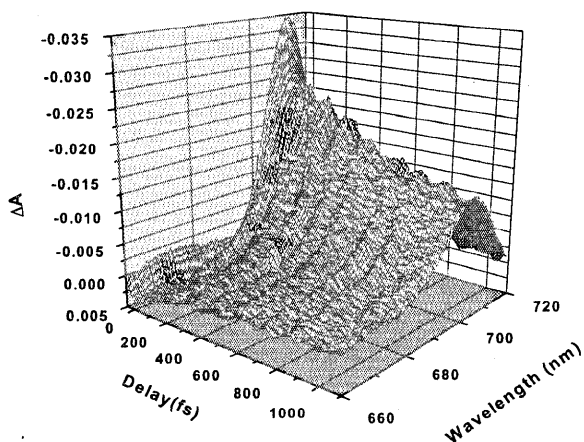


図 5 時間分解吸収差スペクトル (左) と遅延時間依存性及び振動成分のパワースペクトル (右)

1.78eV(697nm)以下では褪色(一励起子状態と基底状態間の遷移)が、1.78eV 以上では誘導吸収 (n -励起子状態から $(n+1)$ -励起子状態 (n : 正整数)への遷移)が観測された。さらに、フレンケル励起子と結合したコヒーレントな分子振動を、実時間上で測定することに成功した。周波数 247cm^{-1} のこの振動モードはラマンスペクトルでも見られており、ポルフィリン分子が波打つラフリング・モードであると同定した。このコヒーレントな振動は、褪色・誘導吸収のいずれにおいても見られていた。振動の位相を詳細に解析した結果、褪色・誘導吸収の信号強度は同位相で増減していることがわかった。また、Qバンド付近で信号を波長積分したところ、積分した結果も顕著な振動を示した。このことは、従来の波束理論では説明することが困難であった。そこで我々は、吸収変化信号の振動の起源が、ラフリング・モードを介した、BバンドからQバンドへのインテンシティ・ボローイングによる、Q励起子の遷移の双極子モーメントの変調によるものと解釈することで、実験結果を説明できると考えた。これを、動的インテンシティ・ボローイング(Dynamic Intensity Borrowing; DIB)と名付けた。図 6 に DIB の機構を示す。Qバンドの 0-0 遷移及び振動構造は、元来配置間相互作用及び振電相互作用により B バンドから振動子強度を借りているので、分子振動に誘起されて、さらに振動子強度の貸し借りが生じると考えた。時間分解吸収差スペクトルから抽出した振動の振幅スペクトルを解析した結果、Q励起子の双極子モーメントは約 3% 変化しているの見積もり、これから、B バンドの双極子モーメントは DIB によりさらに 1%だけQバンドの双極子モーメントと混じると結論した。本結果は、従来のモデルがフランク・コンドン型の波束生成であるのに対して、ヘルツベルグ・テラー型の波束生成であると分類した。

5. 会合体中励起子のコヒーレント長の推定

一次元会合体の場合、“同じ分子に励起は二つ以上存在しない”とするパウリの排他律のために、一励起子状態から二励起子状態への遷移による誘導吸収スペクトルは、 $\Delta E \approx 3\pi^2|J|/N^2$ だけ高エネルギー側にシフトする。ここで、 J は双極子・双極子相互作用の大きさ、 N は励起子のコヒーレンス長である。Qバンドの褪色が高エネルギー側で削れているのは、ブルーシフトした誘導吸収が重量しているためである。このブルーシフト量から、 S_1 -励起子は $8 \sim 15$ 分子以上にわたって非局在化していると推定した。

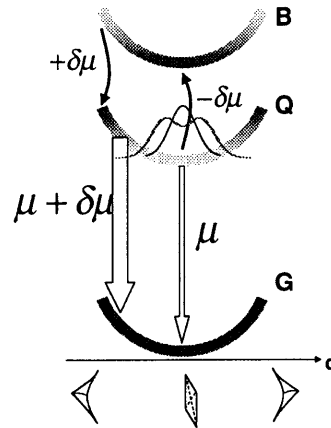


図6 動的インテンシティ・ボローイングの機構。基準座標の下にラフリング・モードの模式図を示した。

6. 時間分解位相差・吸収差スペクトル同時測定

線形分光においては、Kramers-Kronig(K.K.)変換により感受率の実/虚部を得ることができるが、時間分解分光においては、ある条件においてのみ K.K.変換が成立する。このため、時間分解位相差スペクトル(TRDPS)は時間分解吸収差スペクトル(TRDAS)の K.K.変換からは求められない。従って、非線形感受率の実/虚部同時測定が必須となる。本研究では、フェムト秒サニャック干渉計を用いて、非線形感受率の実/虚部にあたる TRDPS, TRDAS 同時測定を行った (図7)。

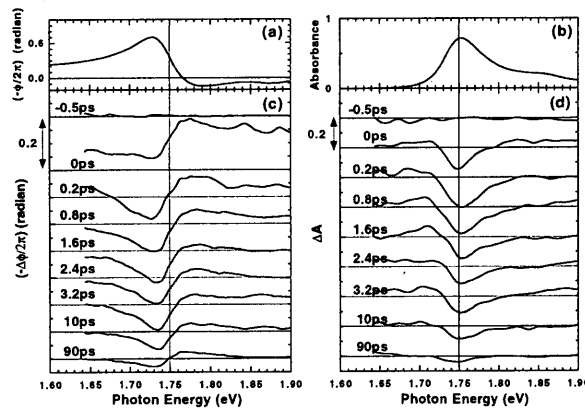


図7 (a) 定常位相, (b) 定常吸収, (c) 時間分解位相差, (d) 時間分解吸収差スペクトル

J会合体は先鋭な吸収スペクトルを有するため、Qバンドの褪色のほぼ全域を連続スペクトルとして測定することに成功した。時間分解位相差・吸収差スペクトルを各々K.K.変換した結果、遅延時間ゼロ付近で若干異なるものの、すべての遅延時間で変換後のスペクトルは元のスペクトルとよく一致した。これは、ポンプ光により生じた非線形光学効果が、プローブ光に対して線形応答とみなせるということを意味する。従って、観測された信号は主に S_1 -励起子の実励起過程によるものであると結論した。

7. 結論

三準位フレンケル励起子系であるポルフィリンJ会合体について、フェムト秒時間分解発光・吸収・位相分光を行い、 S_2 、 S_1 -励起子の超高速非線形光学応答を多角的に研究した。この結果、 S_1 -励起子は $8 \sim 15$ 分子以上にわたって非局在化していること、また、 S_2 -励起子の寿命が300fsであることを明らかにした。さらに、サブ5フェムト秒レーザーパルスを用いて、フレンケル励起子に結合したコヒーレントな分子振動を観測し、DIB (動的インテンシティ・ボローイング) という新しいモデルを提唱した。