

ポルフィリン誘導体の光吸収，発光への電場効果

光電子物性研究分野 岩城 裕司，太田 信廣

ポルフィリンの数が1～48のメソ位で連結されたポルフィリンオリゴマーをPMMA高分子薄膜中にドーブし，光吸収スペクトルと蛍光スペクトルの電場効果を調べた。その結果，励起子分裂するSoret吸収帯のうち長波長側を励起するとポルフィリンの結合軸方向へ光誘起電荷移動が起こること，また電場により蛍光量子収率が変化すること，しかもそれらはポルフィリンアレーの長さに依存することがわかった。

光吸収により生じる分子の電子励起状態からは，電荷分離，エネルギー移動，電子移動，エキシマー形成など種々のプロセスが起こることが知られている。このような光物理化学過程を解明することは，光合成光化学反応に代表されるような光と生体の関係を明らかにするだけでなく，光導電性，非線形光学効果，電界発光など分子スケールの超微細な光機能材料の設計，開発といった応用面においても非常に重要であると考えられる。

ところで光励起エネルギー移動や電荷分離が決定的に重要な役割を果たしている光合成反応において，ポルフィリン誘導体等の色素分子を取り囲む周囲の膜蛋白からの局所電場が反応を特異的なものに行っているという仮説がある。これら光物理化学プロセスへの電場効果を検証するために，我々は光吸収および発光スペクトルの電場効果を調べている。またこれらの実験に基づいて光励起に伴う電気双極子モーメントや分子分極率の変化を定量的に求めることにより，光励起に伴う分子の電気的特性の変化を調べると共に，新たな光機能性分子の探索を試みている。

発色団分子間の距離や配向が分子内，分子間のエネルギー移動や電子移動においてどのような役割を果たしているかを明らかにするために，また新たな分子材料を開発するために，規則的に配向したポルフィリン多量体が最近数多く合成されている。ここで紹介する分子は図1に示すメソ位で連結されたポルフィリンオリゴマーであり，お互いのポルフィリンはその平面が直交している。図2に示すようにオリゴマーの強いSoret吸収帯（～400 nm）は二つに分裂し，長波長側吸収帯はポルフィリンの数が2個から48個に増加するに従って長波長側にシフトす

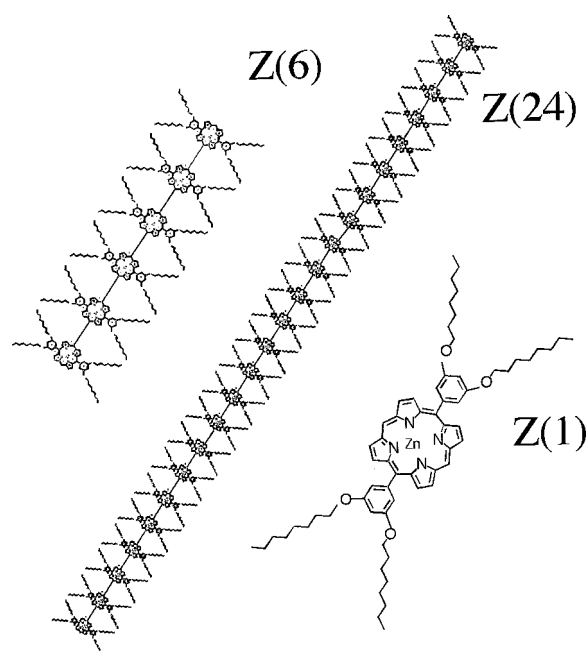


図1 ポルフィリン環が各々1 (Z (1))，8 (Z (8)) および24個 (Z (24)) 連結した分子の構造。

る。これは双極子-双極子相互作用によるもので，長波長側吸収は遷移モーメントの方向が結合軸の方向であることを示している。いずれのオリゴマーでもSoret帯の短波長側吸収帯の電場吸収スペクトルの形状は吸収スペクトルの一次微分形と似ており，基底状態と励起状態間の分子分極率の違いによるシュタルクシフトを示している。一方，Soret帯の長波長側の吸収の電場スペクトルは吸収スペクトルの二次微分形と似ており，基底状態と励起状態間の電気双極子モーメントの違いによるシュタルクシフトを示す。これはSoret帯の長波長側吸収帯を励起すると，永久電気双極子モーメント (μ) を生じるこ

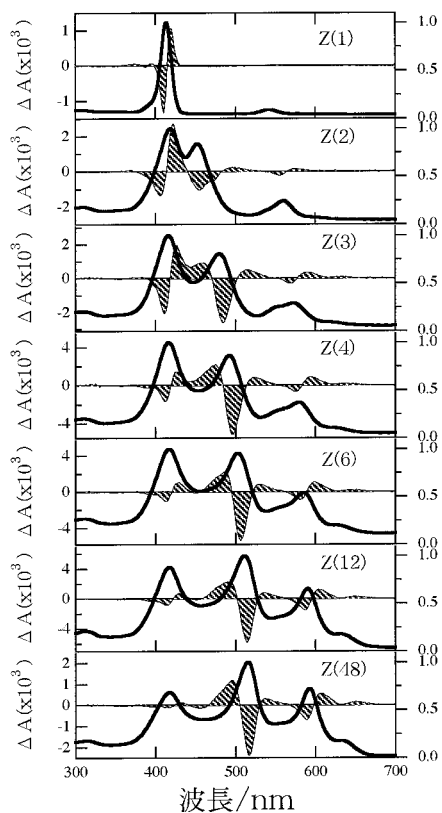


図2 ポルフィリン連結分子, Z (n), の吸収スペクトル(実線)と電場吸収スペクトル(陰線). nは連結するポルフィリン分子の個数. 電場強度は 0.75 MVcm^{-1} .

と, すなわちポルフィリンの結合軸方向への光誘起電荷移動が起こることを示している. また図3からわかるように, 電荷移動の大きさはポルフィリンの数が増加すると共に大きくなり, しかもその数が6~8で最大となる. このことは電荷移動が起こるコヒーレント長は, ポルフィリン連結系ではポルフィリンユニットが6~8個の長さであることを示して

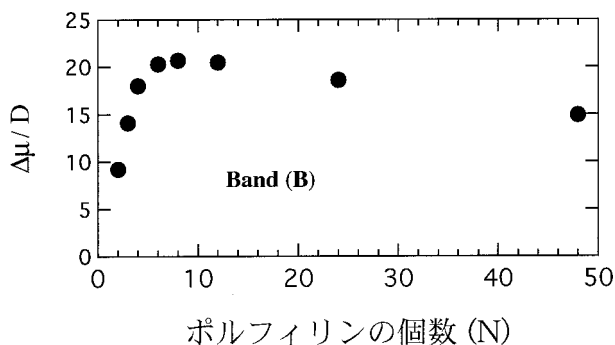


図3 分裂した Soret 帯の長波長側の吸収帯励起における $\Delta\mu$ (光励起に伴う μ の増加量) をポルフィリンの連結個数に対してプロットしたもの.

いる.

観測された電場蛍光スペクトルからは, シュタルクシフトの大きさ以外に電場による蛍光強度の変化量がわかる. 電場による蛍光量子収率の変化量 ($\Delta I_F/I_F$) をポルフィリンの個数に対してプロットしたものが図4に示してある. ここで I_F は全蛍光強度, ΔI_F は電場による強度変化を表す. 蛍光量子収率の電場依存性は輻射遷移速度や無輻射遷移速度が電場により変化することを意味する. ただし, 図4に見られるようにポルフィリンの数が増えると $\Delta I_F/I_F$ が減少する, すなわち蛍光量子収率が減少するのは, 電場により無輻射遷移速度が増加するためであり, これは長いポルフィリンアレーの折れ曲がる運動への電場効果に起因すると考えている.

本研究は大須賀篤弘教授 (京都大学大学院理学研究科) との共同研究であり, この場を借りて深く感謝申し上げます.

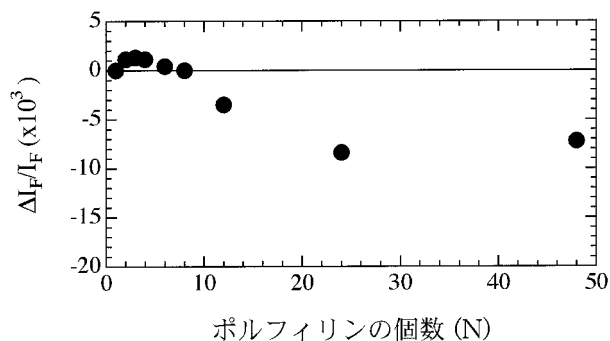


図4 $\Delta I_F/I_F$ をポルフィリンの連結個数に対してプロットしたもの. 電場強度は 0.75 MVcm^{-1} .

[参考文献]

- [1] Y. Iwaki and N. Ohta, Chem. Lett, 894 (2000).
- [2] N. Ohta, Y. Iwaki, T. Itoh, I. Yamazaki, A. Osuka, J. Phys. Chem. B, 103, 11245 (1999).
- [3] N. Ohta and Y. Iwaki, Int. J. Mod. Phys, in press.