

1P078

ナノイオンキャリア担持色素分子集合体の励起状態ダイナミクス

¹熊大理, ²熊大院自然, ³高知工大院工, ⁴熊大パルス研
内村祐貴¹、古川紘行¹、西本徹²、埜本真友華³、伊藤亮孝³、○小澄大輔⁴

Excited state dynamics of molecular aggregate in ionic nanospheres

○Yuki Uchimura¹, Hiroki Furukawa¹, Toru Nishimoto², Mayuka Taomoto³, Akitaka Ito³,
○Daisuke Kosumi⁴

¹ Faculty of Science, Kumamoto University, Japan

² Graduate School of Science and Technology, Kumamoto University, Japan

³ Graduate School of Engineering, Kochi University of Technology, Japan

⁴ Institute of Pulsed Power Science, Kumamoto University, Japan

【Abstract】 By accumulating molecules at a high density in a nano-space, it is expected to develop physical properties different from low density dispersion systems such as solutions. In this study, we loaded biomolecules pheophorbide in ionic nanospheres to accumulate molecules at high density in a nano-space. Their ultrafast excited state dynamics were investigated by picosecond time resolved fluorescence spectroscopy based on a time-correlated single photon counting.

【序】 分子を高密度に集積することで、溶液状態等の低密度分散系とは異なる物性を発現する。例えば高密度に集積された色素分子の場合、色素分子間に遷移双極子相互作用が有効に働くことで、元の吸収帯の低 (高)エネルギー側に新たなバンドを形成する J (H)会合体となる。分子の高密度集積化としては、分子性結晶及び薄膜などが古くから用いられる手法である。一方、分子本来の持つ物性あるいは試料の透過性を確保することが、光学デバイス等への応用にとっては望ましい。そこで、局所的な集積化として、たんぱく質、セルロース、界面活性剤、ナノ粒子等が用いられてきた¹⁻⁴。本研究では、生体有機色素分子である水溶性 Na-フェオフォーバイド a (Phde; Fig.1(A)) をイオン性微小球体 (ナノイオンキャリア) に担持させることで色素分子の集積化を行い、その励起状態ダイナミクスをピコ秒時間分解発光分光で観測した。

【実験】 Phde のメタノール溶液を低密度試料として用いた。また高密度状態を実現させた試料として、10 nmol/mg 及び 100 nmol/mg の濃度の Phde 担持ナノイオンキャリアを用いた。

試料の励起状態ダイナミクスを観測するため、時間相関単一光子計数法 (Time-Correlated Single Photon Counting : TCSPC) を用いた時間分解発光測定を行った。

光源にはチタンサファイア再生増幅器 (Spitfire Pro, Spectra-Physics) の出力光を光パラメトリック増幅器 (TOPAS-C, Spectra-Physics) により波長変換し、繰り返し周波数 1 kHz、中心波長 660 nm、パルス幅 100 fs の光パルスを得た。試料からの発光信号は、分光器を通したのちにシングルフォトンアバランシェダイオード (PD-050-CTD, MPD) で検出し、TCSPC

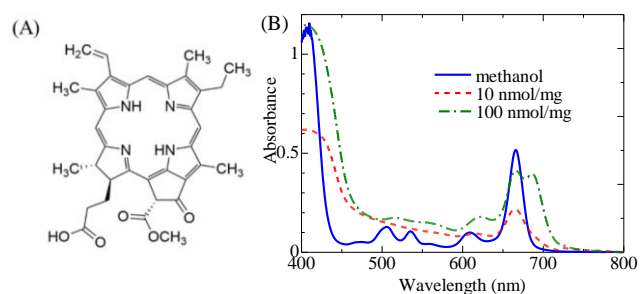


Fig.1: (A) A chemical structure of pheophorbide. (B) Steady-state absorption spectra of Na-pheophorbide in methanol and nanospheres.

モジュール (SPC-130EM, Becker&Hickle)に取り込んだ。

【結果と考察】 Fig.1(B)に本研究で作成した試料の定常吸収スペクトルを示す。メタノール中の Phde では、410 nm と 660 nm に強い吸収帯が観測された。2つの吸収帯はそれぞれ、Soret 帯と Q 帯であり、Phde のテトラピロール環における最もエネルギーが低い $\pi \rightarrow \pi^*$ 遷移による4つの分子軌道の線形結合で表される。10 nmol/mg 濃度のナノイオンキャリア担持 Phde の場合には、Soret 帯及び Q 帯がブロードニングを起こしているものの、吸収波長は、メタノール中の場合と同等であった。一方、100 nmol/mg 濃度の試料では、Q 帯の低エネルギー側に新たな吸収帯が観測された。この吸収帯は、高密度で Phde をナノイオンキャリアに担持させたことにより、Phde が部分的に J 会合体を形成したためであると考えられる。本研究では、光学許容な最低励起一重項状態である Q 帯を 660 nm の光パルスで励起した。

Fig.2 に分子密度が異なる Phde の蛍光減衰曲線を示す。励起波長は 660 nm、検出波長は 680 nm として測定を行った。得られた蛍光の時間依存性に対して、信号の立ち上がり又は減衰を表す指数関数に、ガウス関数を仮定した装置関数をコンボリューションした関数を用いてフィッティングを行った。メタノール中の Phde では、0.21 ns の立ち上がりと 5.6 ns の減衰成分が観測された。ナノイオンキャリアに担持された Phde では、メタノール中の Phde と比較すると明らかに蛍光減衰が速くなっていることがわかる。また、ナノイオンキャリア担持 Phde において、高密度の 100 nmol/mg の方が 10 nmol/mg 担持試料より速い蛍光減衰を示した。つまり、分子密度に比例した蛍光減衰速度の増大が観測された。また、解析結果から、ナノイオンキャリアに担持させた Phde では2つの減衰成分が観測された。一つは2つの試料において共通の 5.6 ns の時定数を持ち、メタノール中での蛍光寿命と一致する。もう一つの成分は、10 nmol/mg の濃度では 2.4 ns、100 nmol/mg の濃度では 1.65 ns であった。これらの得られた時定数を表に示す。2つのナノイオンキャリアに担持させた試料を比較すると、速い減衰成分の割合が増加している。すべての試料で観測された 5.6 ns の成分が、Phde における Q 励起状態の本来の寿命であると考えると、ナノイオンキャリアに担持された Phde で観測された速い減衰成分は、近接する Phde 分子間でのエネルギー移動を表していると考えられる。この結果から、分子密度を高くすることにより、ナノイオンキャリア上での Phde 分子間距離が近接し、分子間のエネルギー移動が起こりやすくなっていることが示された。

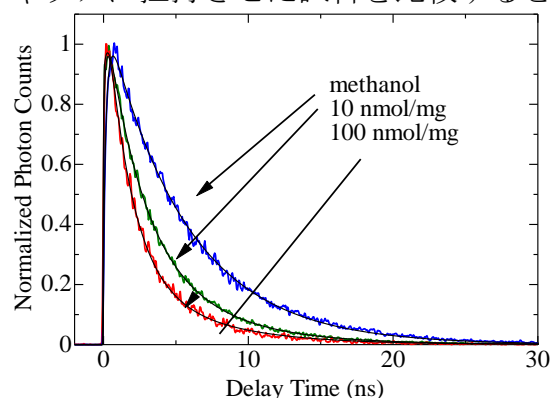


Fig.2: Fluorescence decay kinetics of Na-pheophorbide in methanol and nanospheres probed at 680 nm after excitation at 660 nm.

【参考文献】

- [1] S. T. Smiley, et al., *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **88** 3671,(1991).
- [2] Y. Amao, et al., *IJ3* 16811,(2009).
- [3] M. Gabriela Lagorio, et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **3** 1524,(2001).
- [4] E. Dulkeith, et al., *Phys. Rev. Lett.* **89** 203002,(2002).