

【序】種々の非水溶性 tetraphenylporphyrin(TPP)誘導体は水溶性のものと同様に J-会合体を形成するが、その薄膜試料の吸収スペクトル幅は作成方法によって異なることが報告されている[1]。このことはメソスコピック領域での不均一性を反映している可能性がある。我々はこれまでに tetrakis(4-methoxyphenyl)porphyrin (TMeOPP) J-会合体薄膜に高い空間分解能 (50 ~ 100 nm) と高い時間分解能 (~ 100 fs) をもつ時間分解走査型近接場光学システム (SNOM) [2]を適用し、透過率スペクトルと励起状態寿命の測定によって構造と光物性について検討し以下の結果を得た[3]:(1)TMeOPP J-会合体薄膜では長さ数 μm 、幅 100nm、高さ 20nm 程度の微結晶的なものであること、(2)スペクトルにはサイト依存性が見られブロードな吸収スペクトルに対応していること、(3)励起状態寿命が 10 ~ 50 ps であること。

今回、緩和過程・分光スペクトル・形態との関連について置換基による効果とともに検討したので報告する。

【実験】水溶性ポルフィリン誘導体である tetrakis(4-sulfonatophenyl)porphyrin (TSPP) J-会合体は水溶液の pH を低下させることによって容易に得られる。これをカバーガラスにキャストし試料薄膜を得た。一方、非水溶性ポルフィリン誘導体 (TMeOPP および 無置換の TPP) の J-会合体薄膜は報告されている方法に従い[1]、有機溶媒に溶かした TMeOPP あるいは TPP と硫酸水溶液とを混合し、得られた薄膜をカバーガラス上に展開し試料薄膜を作成した。

SNOM によってこれら薄膜の表面形態像 (トポ像) と光透過像、および透過率スペクトルを測定した。Pump-probe 透過光相関測定は Ti:Sapphire レーザー(パルス幅 < 100 fs)をマイケルソン型干渉計に導入しダブルチョップしたのち群遅延の分散を補償し、ファイバプローブに導入した。本研究での空間・時間分解能はそれぞれ 100 nm, 100 fs 程度である。

【結果】図 1 に J-会合体薄膜の Far-field での吸収・発光スペクトルを示す。J-会合体に特有なモノマーに対するレッドシフトが観察された。明らかに TSPP と比して

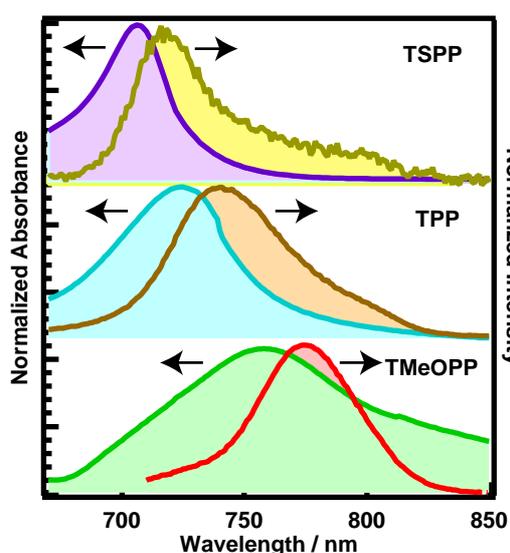


図 1 Far-field での試料の吸収・発光

TMeOPP, TPP の吸収はブロードである。

次にそれぞれのトポ像を図 2 (a)-(c)上に示す。微結晶の大きさはそれぞれ(1000~2000 nm 長)x(~100 nm 幅)x(5~10 nm 高), (2000~3000)x(~100)x(~20), (800~1000)x(600~800)x(~20)と置換基によって大きく異なり、SEM による像と対応する。このような異なったモルフォロジーは異なる会合構造に起因する可能性がある。

図 2(a)中,下に TSPP の偏光分光透過率 (706 nm) をマッピングした (明・暗は吸収・透過に対応)。例えば矢印で示した微結晶では明瞭な偏光依存性が認められ、遷移モーメントが結晶の長軸方向を向いていることを示している。

対して TMeOPP の場合は吸収極大波長でトポ像と対応する明瞭な像が得られなかった。そこ

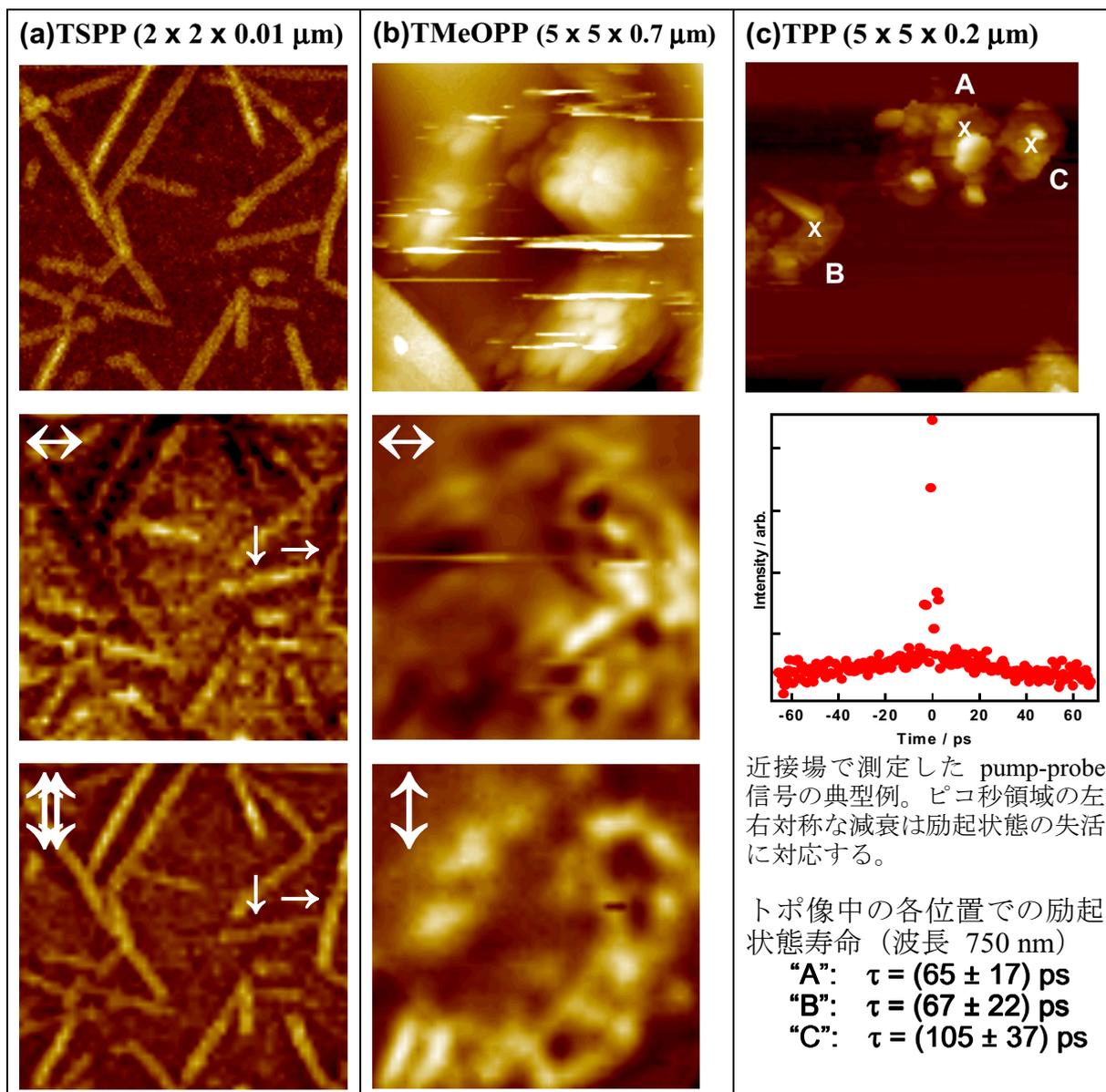


図2 各試料のトポ像・Near-fieldでの透過率像・pump-probe測定結果

で TSPP J-会合体と同様のシャープな吸収スペクトルを与える成分があると仮定し、各点における透過率スペクトルとの相関をマッピングした。その結果、トポ像と部分的に対応し偏光依存性が認められる像[図2(b)中,下]が得られた。この事は TSPP と比してブロードな Far-field 吸収を与える TMeOPP 吸収スペクトルがメゾスコピック領域で空間的に不均一であることを示唆する。

TPP に対しても同様の解析を行ったがトポ像と対応する明瞭な像は得られなかった。理由としてモノマーなどの不純物が全体に分散しているか、あるいはシャープな吸収を与える成分があるとした仮定が適切でないことが考えられる。もし会合構造が大きく異なっていればこの仮定が適切でない可能性は高い。

TPP の励起状態寿命測定では TMeOPP (10~50 ps) と比して若干大きい値 (30~100 ps) を得た[図2(c)下]。得られた寿命の偏差は TMeOPP の場合と同様に大きい、これが位置依存性によるのか実験誤差かについては今後の検討を要する。

【参考文献】 1) S. Okada, H. Segawa, *J. Am. Chem. Soc.* **125** (2003) 2792; 2)井村・永原・岡本, 分子構造総合討論会, 2P007, (2002)神戸; 3)(a)永原・井村・岡本, 日化春季年会, 3J2-02, (2003)東京; (b)永原・井村・岡本, ナノ学会創立大会, PpII-15, (2003)神戸