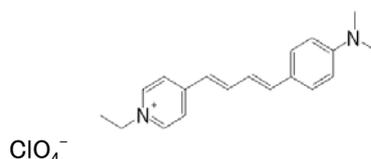


1-Ethyl-4-[4-(*p*-dimethylaminophenyl)-1,3-butadienyl] pyridinium perchlorate  
(Pyridine 2) の吸収・蛍光スペクトルの可逆的变化: 溶液光化学および単一分子観察

(学習院大理<sup>1</sup>、信州大名誉<sup>2</sup>) ○福原和人<sup>1</sup>、鈴木哲<sup>2</sup>、小谷正博<sup>1</sup>

【序論】

色素分子Pyridine 2の単一分子蛍光スペクトルを測定し、光化学反応によると思われるスペクトル変化を見出した<sup>1</sup>。個々の分子の蛍光スペクトルはそれぞれ異なり、また互いに変化することがある。しかし、観測中の分子がどのような状態変化を起こしているかは詳しくわかっていない。最近では、シアニン色素の*cis-trans*異性化も報告されている<sup>2</sup>。本研究では、Pyridine 2



のガラス基板上の単一分子蛍光スペクトルと溶液における吸収スペクトルの可逆的变化を比較考察した。また、計算化学からその異性化の可能性について検討した。

【実験方法】

再結晶により精製したPyridine 2粉末から試料を作製した。溶液の吸収スペクトル変化の測定には $10^{-5}$ M程度のEthanol溶液を用いた。溶液を光路長1mmのセルに入れてキセノンランプで可視光を照射し、一定時間おきに吸収スペクトルを測定。その後YAGレーザー(355nm)を照射し、これも一定の時間おきに吸収スペクトル測定した。

また、単一分子の蛍光スペクトル測定の試料はPyridine2のEthanol溶液( $10^{-10}$ M)をカバーガラスにスピコートしたものを試料とした。励起光にはYAGレーザー(532nm)とAr<sup>+</sup>レーザー(488nm)を用いた。落射蛍光法により観測された蛍光を透過型回折格子で分光することにより蛍光スペクトル観測した。試料は室温・窒素雰囲気にある。

【結果と考察】

溶液の吸収スペクトルの可逆的变化をFig.1に示す。可視光ランプを照射すると(a→b→e)、500nm付近のスペクトルピークが減衰していく。その後YAGレーザー(355nm)を照射すると、そのピークは徐々に回復す

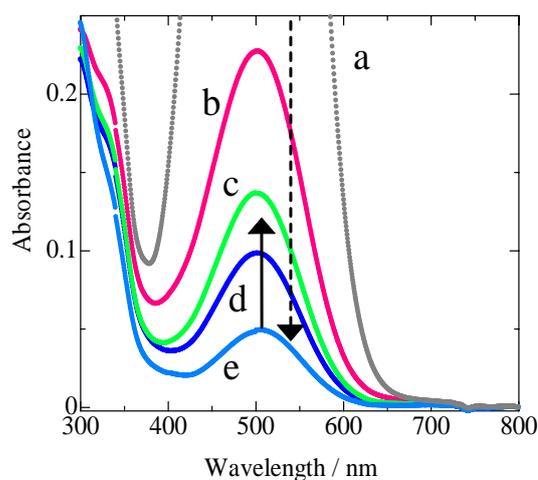


Fig. 1 Pyridine 2 溶液の吸収スペクトルの可逆的变化

る傾向を見せた(e→d→c)。

一方、単一分子の蛍光スペクトル測定の結果、Pyridine 2 にはピーク波長と波形で分類可能な3種類のスペクトルが得られた(Fig. 2 A~C)。ガラス基板上に吸着した多数の分子についてスペクトルを測定したところ、その統計は、YAGレーザー(532nm)で励起したときより、Ar<sup>+</sup>レーザーで(488nm)励起したときの方が長波長側のスペクトルが多く見られた。これはA、Bに対応する吸収スペクトルの違いを反映していると解釈できる。

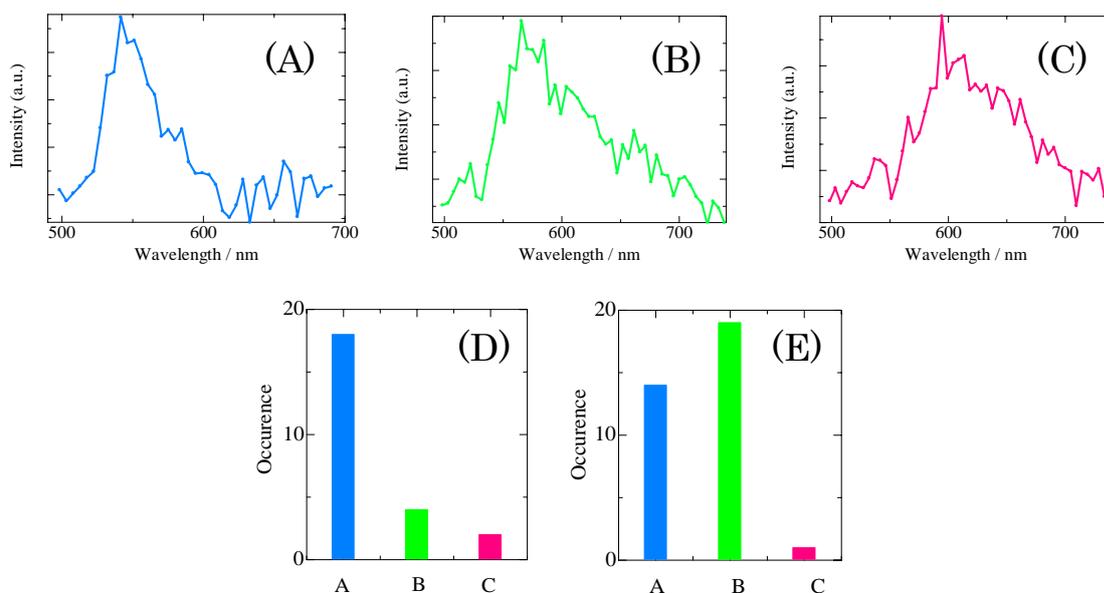


Fig.2 ピーク波長と波形の異なる3つのPyridine 2 単一分子蛍光スペクトル(A)(B)(C)、と(D)YAGレーザー(532nm)で励起したときと(E)Ar<sup>+</sup>レーザー(488nm)で励起したときのスペクトル出現頻度

多くの分子はいずれかのスペクトルを示したまま退色するが、観測中に蛍光スペクトルを変化させる分子を発見した。また、その変化は可逆的であり、シフトの幅も大きいことから、この変化は光化学反応による異性化であろうと思われる。

予備的な計算の結果、Pyridine 2 には基底状態のエネルギーが比較的近い異性体がいくつか存在することがわかった。

#### 【参考文献】

- 1) 福原和人、腰原佐和子、瀧口龍二、小谷正博  
日本化学会 第87回春季年会(2007) 3PC-O88
- 2) M. Heilemann *et al.* *J. Am. Chem. Soc.* **127** (2005) 3801

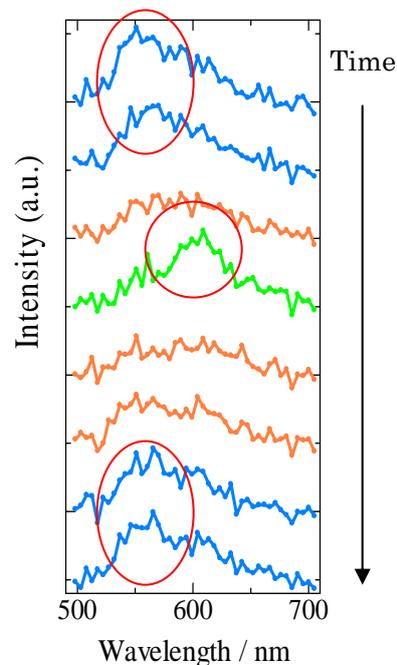


Fig. 3 Pyridine 2 単一分子蛍光スペクトルの可逆的変化