

1P046

高分子薄膜中で形成されるピレン誘導体分子集合体の蛍光とそのサイズ依存性

(九大院工) ○伊藤冬樹・柿内俊文・長村利彦

【序】

電荷輸送やエネルギー移動などの分子の協同的な作用によって達成される機能は、分子間相互作用と密接に関連しており、分子集合体の構造・サイズなどが重要な因子である。特に分子間力によって形成されているナノサイズの有機結晶では、その特有のサイズ効果を示すことが知られており、その発現機構に関する知見を得ることは機能性材料創製の観点からのみならずナノサイエンスにおいても重要である。本研究では対象とする分子集合体として、ポリビニルアルコール (PVA) 薄膜中において色素濃度の増加にともない形成したピレン誘導体蛍光分子集合体に着目した。色素凝集サイズに対する蛍光スペクトル変化を検討した。集合体の光物理化学特性及び励起状態ダイナミクスに関して定常状態及び時間分解蛍光測定の見点より評価した。

【実験】

ピレン誘導体であるトリメチル (2-オキソ-2-ピレン-1-イル-エチル) アンモニウムブロマイド (PyAm, 図1) は既報にしたがって合成した[1]。薄膜媒体としてポリビニルアルコール (PVA, Tokyo Chemical Industry) を用いた。試料薄膜はPVAモノマーユニットに対して0.01, 0.05, 0.1, 0.5, 1.0, 2.0 mol%の色素を導入した溶液からスピコート法を用いてガラス基板上に調製した。その後、大気下での乾燥と真空乾燥をそれぞれ 24 時間行った。広角 X 線散乱 (XRD) 測定は X 線回折装置 (Rigaku, Multi Flex) により行った。試料の表面形態は原子間力顕微鏡 (AFM; SPA300HV, SII NanoTechnology Inc.) で観測した。吸収、蛍光スペクトル測定は Hitachi U-4100 及び Hitachi F-4500 により行った。励起波長は 370 nm とした。時間分解蛍光測定はピコ秒チタンサファイアレーザー (Spectra-Physics Tsunami, fwhm: 1.5 ps) の第二高調波 ($\lambda_{ex} = 430$ nm) を励起光とし、ストリークカメラ (Hamamatsu C4334) を用いた単一光子計数法により行った。すべての測定は室温、大気下で行った。

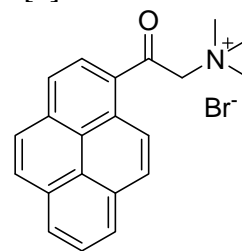


図1 PyAmの分子構造

【結果と考察】

PVA 薄膜中における PyAm の存在形態を XRD 測定で評価した。PyAm/PVA 薄膜では 11.1°付近に PyAm 由来のピークが得られた。この PyAm/PVA 薄膜の回折ピーク角度は固体結晶のピーク角度の一つ位置 10.87°とほぼ一致している。PVA 薄膜中 PyAm 由来の回折ピークは 2.0 mol%の高濃度条件で観測され、この条件下では PVA 薄膜内に PyAm 結晶領域が存在することを示している。この PyAm の結晶化は溶媒蒸発過程における色素局所濃度の増加に起因している。

【結果と考察】

PVA 薄膜中における PyAm の存在形態を XRD 測定で評価した。PyAm/PVA 薄膜では 11.1°付近に PyAm 由来のピークが得られた。この PyAm/PVA 薄膜の回折ピーク角度は固体結晶のピーク角度の一つ位置 10.87°とほぼ一致している。PVA 薄膜中 PyAm 由来の回折ピークは 2.0 mol%の高濃度条件で観測され、この条件下では PVA 薄膜内に PyAm 結晶領域が存在することを示している。この PyAm の結晶化は溶媒蒸発過程における色素局所濃度の増加に起因している。

図 2 (A) に PyAm の蛍光スペクトルを示す。この蛍光スペクトルは大きく分けて 450 nm, 500 nm および 540 nm にピークを示す種からの発光を示す。これらの発光種

をそれぞれ、モノマー、ダイマー1、ダイマー2と定義しスペクトル分解を試みた。図2 (B) にそれぞれの発光種の成分比に対する PyAm の濃度依存性を示す。色素濃度の増加に伴いモノマー成分は連続的な減少し、ダイマー1成分は 0.5 mol% で極大を示しそれ以上の濃度では減少した。一方ダイマー2成分は 1.0 mol% 以上の高濃度条件下で著しい増加を示した。また最大濃度である 2.0 mol% の蛍光スペクトルは PyAm 粉末のものとはほぼ一致する。これらの薄膜表面形態を AFM で観測した。図2 (C) に示すように、色素濃度の増加に依存してドメインサイズは変化した。特に PyAm 粉末の蛍光スペクトルと対応するダイマー2成分が主成分となる 1.0 mol% におけるドメインサイズ (図2 (C, e or f)) はおよそ 100 nm 程度であり、バルクの結晶の特性が顕著になる (発現する) サイズであることを意味している。

一方、ダイマー1の発光種はモノマー種とダイマー種の中間の状態であると考えられ、部分重なり形種からの発光と帰属した。集合体サイズが 100 nm 以下では、バルク結晶のように整然とした分子配列を形成しておらず、部分重なり形エキシマーと類似した構造 (アモルファス状態) であることを示唆している。これは、有機ナノ結晶で観測されている表面での格子ひずみによる電子状態変化と類似している。また、分子結晶における結晶成長は分子間力で結合した二量体→三量体→→臨界核→バルク結晶といった過程を経るといわれている。PVA/PyAm 薄膜の色素濃度に依存した蛍光スペクトル変化はバルク結晶に至るまでの成長過程における階層性を示唆している。

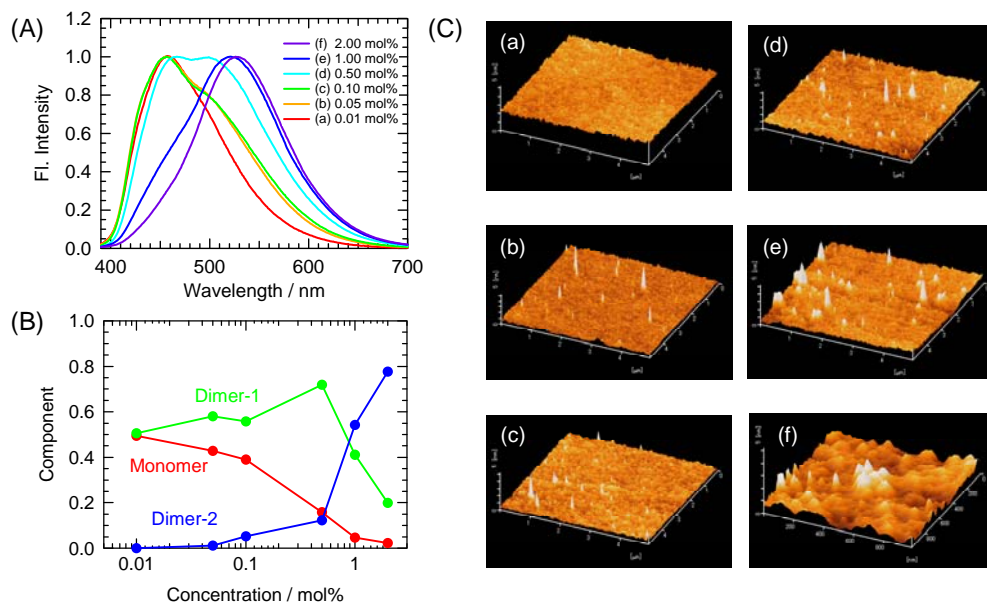


図2 (A) PVA 薄膜における PyAm の蛍光スペクトル (B) 蛍光スペクトル分解より算出した PyAm で観測される 3 種類の発光種の成分比 (C) PyAm-PVA 薄膜の AFM 像 (a) 0, (b) 0.1, (c) 0.5, (d) 1.0, (e), (f) 2.0 mol%.

【参考文献】

- [1] N. Nakashima, Y. Tanaka, Y. Tomonari, H. Murakami, H. Kataura, T. Sakaue, and K. Yoshikawa, *J. Phys. Chem. B*, **109** (2005) 13076.