

円偏光顕微分光によるペリレン誘導体膜の光学キラリティマッピング

(奈良先端大・物質) ○妻鳥紘之, 中嶋琢也, 河合壯

[序]

分子組織体はモノマーとは異なる特徴的な光学特性を示す。特に π 共役系キラル分子の凝集体は、らせん構造や階層構造といったキラル高次構造を形成し、キラルな光学特性を示すことが知られている。そのためこれら凝集体はセンサーや光源などへの応用が期待されており、材料の研究開発において光学特性の評価が重要となる。キラル分子やその凝集体の光学特性は、吸収や発光における左右円偏光の差である円二色性 ($CD = \epsilon_{\text{Left}} - \epsilon_{\text{Right}}$) や円偏光蛍光 ($CPL = I_{\text{Left}} - I_{\text{Right}}$) などの光学キラリティを測定することにより評価されており、その測定はどちらも光透過法により行われてきた。しかし、光透過による測定では、試料に透明性と均質性が求められるため、高濃度溶液や膜、結晶といった不透明な試料や光学異方性が存在する試料の評価は困難であった。CDにおいては、拡散反射法による不透明試料の評価が提案されているが、試料調製や蛍光物質の評価が困難など測定条件に課題が存在する。そこで我々は、落射照明顕微法による CPL 測定に着目した。落射照明法は不透明な試料の一般的な観察方法として利用されている。また、CPL は蛍光内の左右円偏光の強度差を測定することで、試料の励起状態におけるキラリティと CPL 異方性を決定できる。さらに、CPL による評価は生物発光や電界発光など蛍光性物質全てを評価できるためキラル光学特性評価法として汎用性が高いと考えられる。本研究では、落射照明 CPL 顕微光学系を構築し、測定試料としてキラルペリレン誘導体の不透明膜を使い、膜内で形成される凝集体の光学キラリティとその分散性を評価した。

[実験]

図1に示したキラルペリレン誘導体(S)-1, (R)-1の1mMクロロホルム溶液を用い、キャストして作製した膜と、Zeonex ポリマーと10wt%で混合しドロップキャストしたポリマー分散膜、さらに比較のために、アキラルなジアルキルペリレン(図1)のポリマー分散膜の三種類を作製した。またアニーリングの影響を調べるために、室温で乾燥させたものと100°C1時間の減圧加熱乾燥を行った膜をそれぞれ作製した。

図2に CPL 顕微光学系の概略図を示す。励起光には Ar⁺ LASER (488nm, 10mW) を使った。対物レンズ (20x, NA = 0.50) で励起光を 5 μ m に絞り、三軸ステージに載せた試

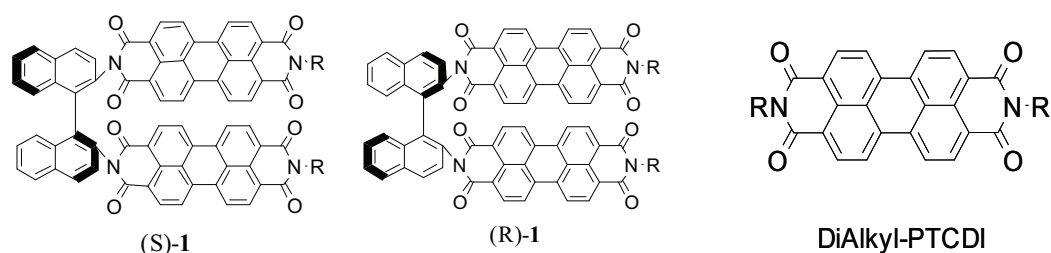


図1. キラルペリレン誘導体(S)-, (R)-1とペリレン誘導体 Dialkyl-PTCDI の構造 (R=CH(C₆H₁₃)₂)

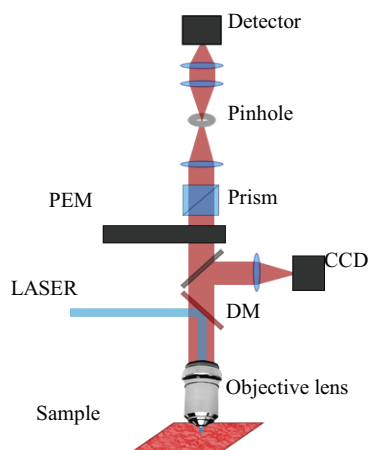


図 2. CPL 顕微光学系の概略図

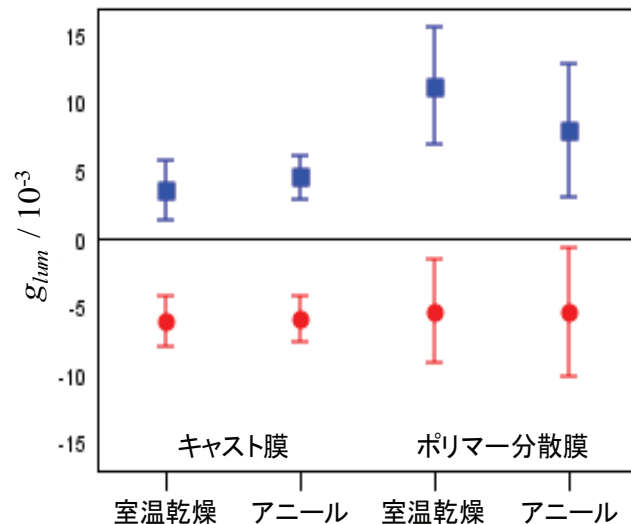


図 3. キャスト膜とポリマー分散膜の CPL 測定結果

料を動かすことにより $50\mu\text{m} \times 50\mu\text{m}$ の領域のスキャン測定を行った。また、測定はキラルペリレン誘導体が分子間相互作用により現れる発光 ($\lambda_{em} = 630\text{nm}$) を検出することにより行った。

[結果と考察]

図 3 にキラルペリレン誘導体膜のマッピング測定により得られた CPL 非対称性因子 g_{lum} の平均値と標準偏差をそれぞれ示す。 g_{lum} について、キラルペリレン誘導体の g_{lum} は波長 630nm において 1×10^{-3} であることを考慮すると、キャスト膜とポリマー分散膜では 5 倍以上に増強した g_{lum} が観測された。このことは、膜内に形成された凝集体が、モノマー分子よりも大きな光学キラリティを有する構造体に成長していることを示唆している。また、アニリングの影響についてキャスト膜とポリマー分散膜を比較すると、 g_{lum} の平均値と標準偏差はどちらもほぼ同じ傾向を示しアニール処理による影響がないことがわかった。さらに、 g_{lum} を比較すると、キャスト膜よりもポリマー分散膜の方がわずかに増強しており、ばらつきも大きくなった。これは、ポリマー分散膜では、凝集体同士の平均距離が離れるためにより低い励起エネルギーを有する凝集体へのエネルギー移動が抑制され、キャスト膜に比べ g_{lum} にばらつきが生じるのではないかと考えられる。一方、キャスト膜ではエネルギー移動が大きく寄与し、エネルギーの低いサイトからの放射が優先するため光学非対称性の分散は小さくなると考えられる。

以上より、キラルペリレン誘導体は、ポリマー分散膜内において高い CPL 非対称性を有する高次構造を形成し、アニール処理の影響を受けないことが分かった。また、ポリマーがキラルペリレン誘導体の凝集構造体を分散させるために、エネルギー移動を抑制する事が示唆された。