

励起子ダイナミクスのナノイメージング：共役系高分子を用いた研究

(東工大院理工) ○羽瀨聡史, バッハマーティン

共役系高分子 (CPs) は光電子材料、高感度センサーとしての応用が図られるなど、種々の利用法が考案されている。単一の発色団を持つ分子と異なり、CPs はほぼ独立した多数の発色団が連結した構造を取っているため、発色団の間の相互作用がその分光学的特性を決定する主要な因子となっている。単一分子計測法を用いたこれまでの研究によって、CPs の励起状態はフェルスター型の励起子移動を通して低エネルギーサイトへと局在化することが示されている。また、励起子移動の効率には分子鎖の構造及びコンフォメーションに大きく依存していることも指摘されている。このような励起子移動過程のナノスケールでの解明とその制御は CPs の応用を検討する上で必須である。しかしながら、ナノスケールでの励起子移動の空間分布を光学的に直接捉えることは、光学測定の間分解能に制限されるため非常に困難であった。

そこで本研究では、超解像蛍光顕微鏡法を適用することによって、CPs 単一分子鎖内での発光サイトの空間分布を測定し、これを基に分子鎖内励起子移動についての検討を行った。

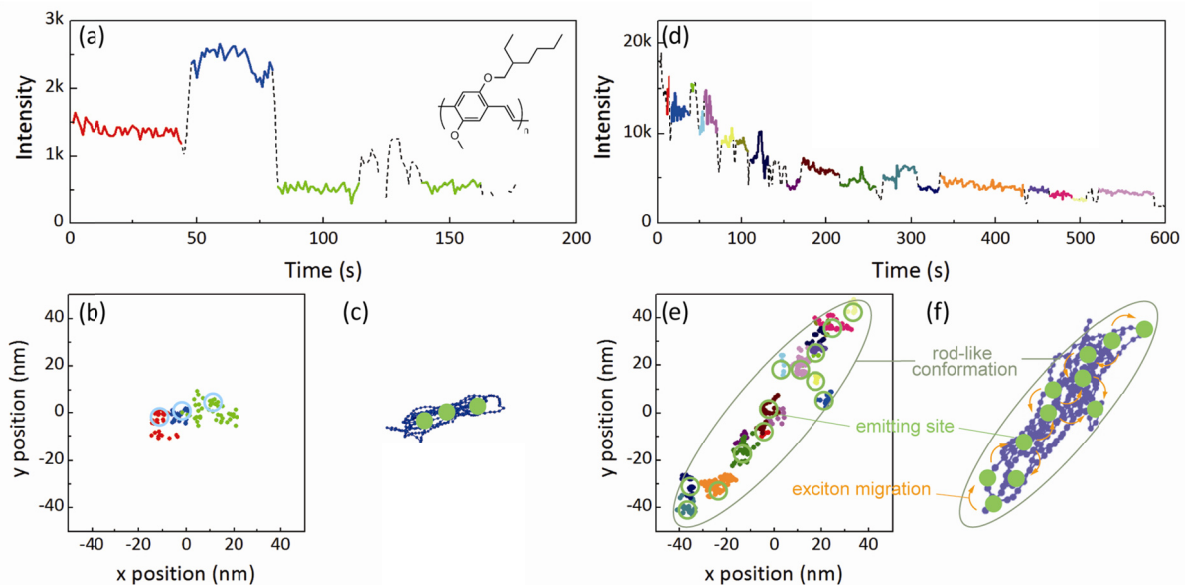


Figure 1. Analysis of the emitting sites within single MEH-PPV molecules. Fluorescence intensity trajectories of single chains at the molecular weights of (a) 215 k and (d) 1440 k. Inset shows the chemical structure of MEH-PPV. (b, e) Centroid positions obtained from the molecules depicted in (a) and (d), respectively. (c, f) Computer simulated conformations of single chains.

分子量の異なる 3 種類 ($M_w = 215 \text{ k}$, 541 k , and 1440 k) の poly[2-methoxy-5-(2'-ethyl-hexyloxy)-1,4-phenylenevinylene] (MEH-PPV, Fig. 1a inset) をシクロオレフィンポリマー (Zeonex) 薄膜中に固定しサンプルとした。488 nm の励起光を用いサンプルからの蛍光は EM-CCD カメラで測定した。

単一 MEH-PPV 分子からの蛍光は段階的な強度変化を示し (Fig. 1a, 1d)、これは分子鎖内での励起子移動の結果非常に少ない発光サイトに励起エネルギーが捕集されていることを示している。これらの分子から得られた蛍光イメージの画像解析から [1]、各々の分子鎖内での発光サイトの空間分布を求めた (Fig. 1b, 1e) [2]。これらの結果は、発光サイトが分子鎖中において約 10 nm 間隔にほぼ均等に分布していることを明確に示している。また、発光サイトの空間分布は分子量にはほとんど依存しないこともこれらの結果は示している。発光サイトの位置は時間変化を示し、その空間的移動距離はほとんどの場合 5–20 nm の範囲となった。この結果は、これまでの研究から想定されていた励起子移動距離と矛盾しない。一方、わずかではあるが 60 nm を超える発光サイトの空間的位置変化も観測された。このような長距離の励起子移動はこれまで想定されておらず、この結果は CPs 分子鎖内での励起子移動のメカニズムを再考する必要があることを示している。単一分子鎖内での励起子移動のメカニズムに関しては、Figure 2 に示す 2 つのモデルを用いて議論する予定である。

発光サイトの全体的空間分布 (Fig. 1b, 1e) は分子鎖のコンフォメーションに対応しており、これらの結果は Zeonex 薄膜中において MEH-PPV 分子鎖がロッド状の構造を取っていることを示している。この構造は、コンピューターシミュレーションによって見積もられた分子鎖構造 (Fig. 1c, 1f) と良い一致を示している。

本研究では、これまで困難であったナノスケールでの光物理過程の直接計測を超解像蛍光顕微鏡法を用いることによって可能とし、この手法がナノスケールの高分子材料の構造と光物理特性の研究において非常に有用であることを証明した。

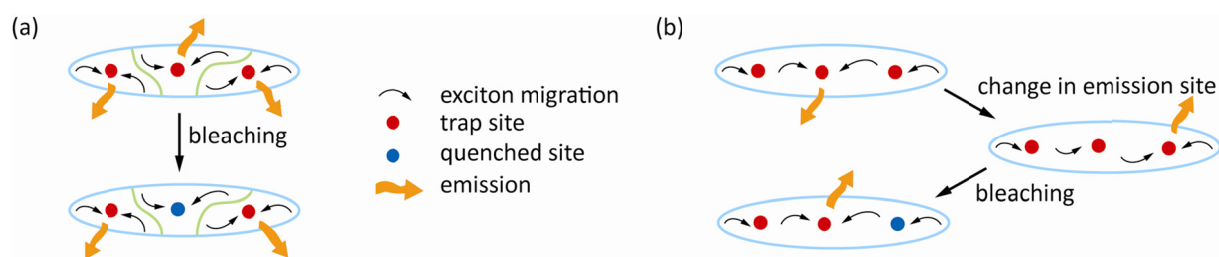


Figure 2. Schematic illustrations of two models of excited state photophysics occurring within single MEH-PPV molecules. (a) domain limited exciton migration model. (b) chain-size limited exciton migration model.

References

- [1] Habuchi, S.; Onda, S.; Vacha, M. *Chem. Commun.* **2009**, 4868-4870.
 [2] Habuchi, S.; Onda, S.; Vacha, M. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 6970-6976.