

## ナノエマルション中の単一溶質分子の発光挙動

(阪大院基礎工<sup>1</sup>・極量セ<sup>2</sup>) ○飯田篤史<sup>1,2</sup>、伊都将司<sup>1,2</sup>、宮坂博<sup>1</sup>

単一蛍光分子や単一量子ドットに代表される単一量子システムは、一回の励起イベントあたりたかだか1個の光子を放出するのみであり、光量子情報処理の分野でも重要な単一光子源として期待されている。これらの系の多くは、固体中に固定化した状態において用いることが期待されているが、凝縮相固体中の色素分子はミリ秒から秒の時間オーダーで発光状態（ON 状態）と非発光状態（OFF 状態）を交互に行き来するブリンキング挙動を示す。高い信頼性で応答し発光する量子システムの実現には、このブリンキングの抑制は不可欠な課題である。一般に、ブリンキングの原因として、光イオン化による電荷分離状態が周囲の固体媒体により比較的長時間安定化されるためであると考えられており、溶液の様なマイクロ環境の緩和時間が励起状態寿命に比べ短い系では、ブリンキングは起こらないと予想される。実際、最近の我々の研究により、光イオン化後の再結合が非常に高速に進行する無極性液体微小液滴に閉じ込めた蛍光分子は、ほとんどブリンキングを示さないことが明らかとなった[1]。

本研究では、微小液滴に内包させた単一分子系のブリンキング現象と液滴径、液滴の表面電荷との相関に関する情報の取得を目指し、種々の界面活性剤を用いて作製した液滴中の単一分子発光挙動を測定し、その結果を考察した。

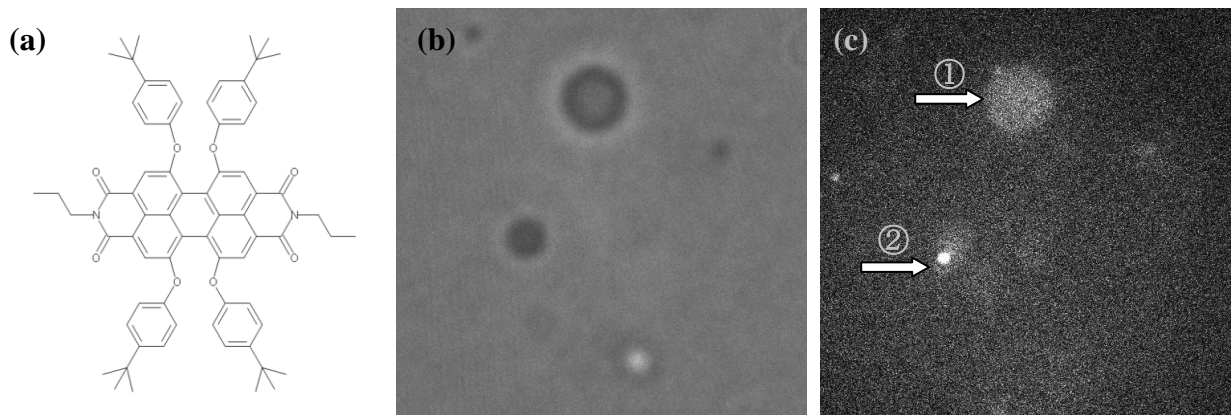


Fig.1 (a) BP-PBI の構造式。(b)非イオン性の界面活性剤を用いて作成した BP-PBI を内包した油滴の透過像と(c) 蛍光像。

Fig.1(a)に実験で用いた蛍光色素 *N,N'*-Dipropyl-1,6,7,12-tetrakis(4-*tert*-butylphenoxy)-3,4,9,10-Perylenetetracarboxybisimide (BP-PBI) の分子構造を示す。試料には、BP-PBI を1~数個内包した微小オクタン油滴をアガロースゲルにより固定化した系を用いた。また、微小油滴作成時に界面活性剤を少量加えることで油敵同士の会合を防ぎ、さらに界面活性剤の種類を変えることで界面電荷を変化させた。蛍光強度の時間変化測定には、対物レンズ上で円偏光にした波長 532nm、繰り返し周波数 8MHz のパルスレーザーを使用した。また、色素からの蛍光は偏光ビームスプリッターにより直行する2つの偏光成分に分けた後、2台の APD により検出

を行った。

Fig.1(b)、(c)は BP-PBI 分子を内包したオクタン油滴の透過像と蛍光像である。透過像からは液滴の直径は、数百 nm 程度と見積られる。また蛍光像では、図中矢印①のように液滴全体がぼんやり光る様子と、時折②のように輝点となる様子が確認できた。この結果は、それぞれ BP-PBI が油滴中を拡散している状態と水-油界面に分子が吸着している状態を示す。

Fig.2 に非イオン性の界面活性剤を用いた系の発光挙動の一例を示す。Fig.2(a)、(b)はそれぞれ粒径が数百 nm と 200 nm 以下の油滴の結果である。どちらの結果も 1 段階的な蛍光強度の時間変化やアンチバンチングといった単一分子発光に特有な結果が得られた。

一方、200 nm 以下の油滴サイズ (Fig.2(c)(d)) でも、①BP-PBI が発光中の蛍光偏光度の値は 0 であり、② 発光寿命がバルク中の BP-PBI と同程度の値を示すことから、主には液相からの発光と考えられるが、蛍光強度の大きな揺らぎと、ブリンキング挙動が観測された。多数の液滴径の測定から、粒径が数百 nm 程度の比較的大きな油滴中の BP-PBI 分子のほとんどがブリンキングを示さなかったのに対し、200 nm 以下の小さな油滴中の BP-PBI 分子の約半分がブリンキングを示すことが明らかとなった。このことは、界面の寄与が大きくなるに伴いブリンキングが起りやすくなるということを示す。講演では、油滴中の BP-PBI 分子の発光挙動に与える界面電荷の影響についても併せて議論する。

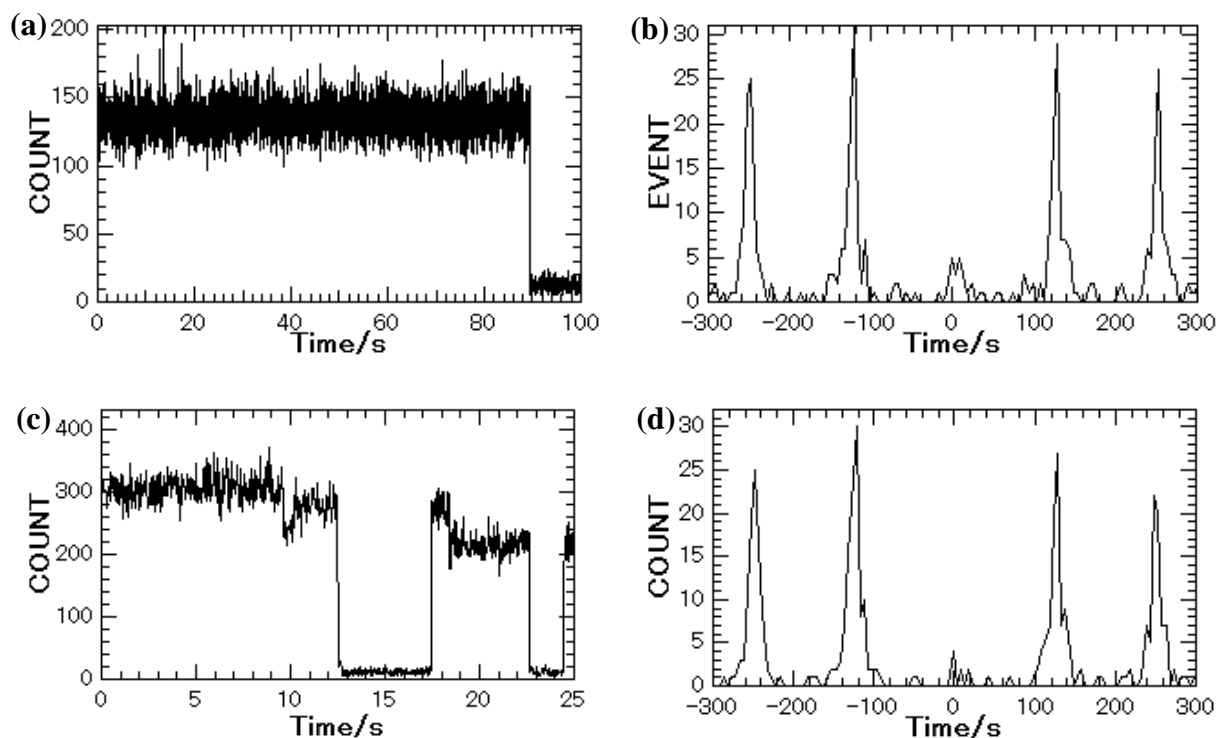


Fig.2 非イオン性の界面活性剤を用いて作成した油滴中 BP-PBI 分子の蛍光強度の時間変化とコインシデンス測定。(a)、(b)粒径が数百 nm、(c)、(d)100nm 以下の油滴の結果。

#### 参考文献

[1] Masakazu Yasuda, Atsushi Iida, Syoji Ito and Hiroshi Miyasaka, submitted (2011).