

4P053

1 分子計測によるスターバースト型 π 共役分子の構造揺らぎと 励起状態ダイナミクスの相関の解明

(静大院理¹, 静大理²) ○杉村義之¹, 三井正明²

【序】 スターバースト型 π 共役分子 HPEB (図 1) は、無極性溶媒中で非常に大きなモル吸光係数 ($2 \times 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) と高い蛍光量子収率 ($\Phi_f > 0.9$) を持ち、さらに溶媒の極性に応じて発光特性が劇的に変化するという性質を持つので、新規な 1 分子蛍光プローブとして利用が期待される[1]。また HPEB は分子内にねじれや回転が可能な部位を多数持っているため、分子構造の不均一性や構造揺らぎが励起状態緩和過程のキネティクスに反映される可能性があり、その点からも大変興味深い。本研究では、集団平均を排除することが可能な単一分子蛍光分光 (SMFS) 法を用いて、高分子薄膜中に分散された HPEB の 1 分子計測を行い、励起状態緩和過程に対する分子構造の不均一性と構造揺らぎの影響について調べた。

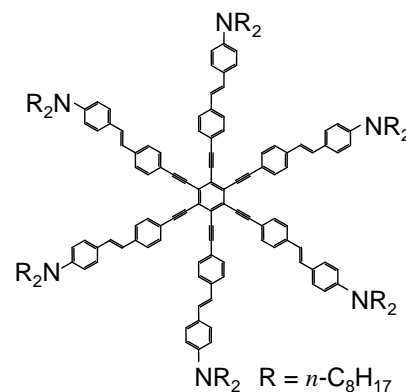


図 1. HPEB の構造式

【実験】 HPEB とシクロオレフィン系高分子である Zeonex を溶解させたトルエン溶液を洗浄したカバーガラス上にスピコートし、HPEB を極希薄に分散させた Zeonex 固体薄膜試料 (~ 0.3 分子/ μm^2) を作成した。SMFS 測定には当研究室で自作したレーザー走査型顕微蛍光分光装置を用いた[2]。励起光には円偏光化した 441 nm ピコ秒パルスレーザーを用い、油浸対物レンズ (100 \times , NA 1.40) で回折限界まで集光して任意の 1 分子に照射し続け、

蛍光強度、蛍光寿命、蛍光スペクトルの時間変化を並列測定した。なお、HPEB の光退色を抑制するため、測定は全てアルゴン雰囲気下で行った。

【結果と考察】 図 2 に HPEB 1 分子の蛍光強度、蛍光寿命、蛍光極大波長の時間変化を並列測定した結果の一例を示す。蛍光強度の時間変化 (図 2a) には一段階の蛍光の明滅 (ブリンキング) が頻繁に観測され、この現象は測定したほぼすべての HPEB 1 分子において観測された。また、図 2a 中で 70–80 s や 100–120 s において秒オーダーの可逆的な蛍光強度の変動が見られ、この変動と同期して蛍光寿命にも変化が生じていることが確認された。このような挙動は他の HPEB 1 分子においても観測された。この原因として、熱ゆらぎによって時折 HPEB の構造異性化が誘

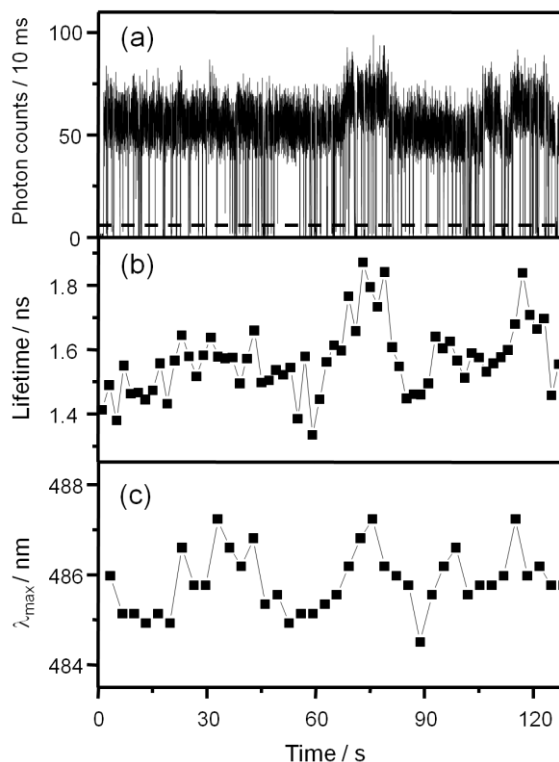


図 2. (a) HPEB 1 分子の蛍光強度, (b) 蛍光寿命, (c) 蛍光極大波長の時間変化

起され、HPEB の蛍光量子収率に変化が生じている可能性が考えられる。

この秒オーダーのゆっくりとした構造揺らぎについてさらに知見を得るため、ヒストグラム法による蛍光ブリンキングの解析を行い、ms オーダーの遅い励起状態緩和過程に関する情報の取得を試みた。図 2a 中の破線で示したように蛍光強度にしきい値を設け、それ以下の強度が持続する時間を off-time (t_{off}) と定義し、1 分子毎の off-time の確率密度 $P(t_{\text{off}})$ の分布を求めた。その結果の一例を図 3a に示す。1 分子のデータから作成された $P(t_{\text{off}})$ はいずれも単一指数関数的な分布を示した。過去の研究からブリンキングの原因が項間交差である場合、 $P(t_{\text{off}})$ は単一指数関数分布となることが知られており、分布から励起三重項状態の寿命 (τ_T) を決定することができる[3]。そこで各 1 分子の

$P(t_{\text{off}})$ 分布を単一指数関数で再現できる、すなわちこの系のブリンキングの原因が励起三重項状態への項間交差であると仮定し、最尤推定法によって τ_T を 33 分子について求めた。その結果、図 4 に示したように τ_T は 28–260 ms と幅広くかつガウス分布に従わない分布が得られた。また蛍光の自己相関関数の解析から求めた τ_T からも同様の分布を得られた。Zeonex 薄膜中に分散させた比較的小型のアントラセン誘導体分子に対して τ_T の分布を求めた場合にはガウス分布が得られることから、Zeonex 薄膜中の HPEB には構造の不均一性があり、そのため τ_T に特異な分布が現われていると考えられる。一方、102 分子のデータから得られた $P(t_{\text{off}})$ 分布の場合 (図 3b)、分布は単一指数関数ではまったく再現できず、伸縮型指数関数 ($P(t_{\text{off}}) \propto \exp[-(t_{\text{off}}/\tau_{\text{off}})^n]$, $\tau_{\text{off}} = 28 \text{ ms}$, $n = 0.61$) でよく再現された。これは多数の 1 分子のデータを用いることで τ_T に対する HPEB の構造不均一性および構造揺らぎの影響が明確に反映された結果と考えられる。

上述したように 1 分子のデータから得られた $P(t_{\text{off}})$ は単一指数関数的な分布を示していたが、光退色の問題から十分に長時間 1 分子を測定できていない。このため、時折起こる秒オーダーのゆっくりとした構造揺らぎの影響が分布に十分反映されておらず、明確な伸縮型指数関数分布になっていないのではないかと現在推測している。

【参考文献】

- [1] K. Kobayashi *et al.*, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 82, 11(2009).
- [2] 本討論会 4P059 三井正明 他
- [3] J.A. Veerman *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* 83, 2155 (1999).

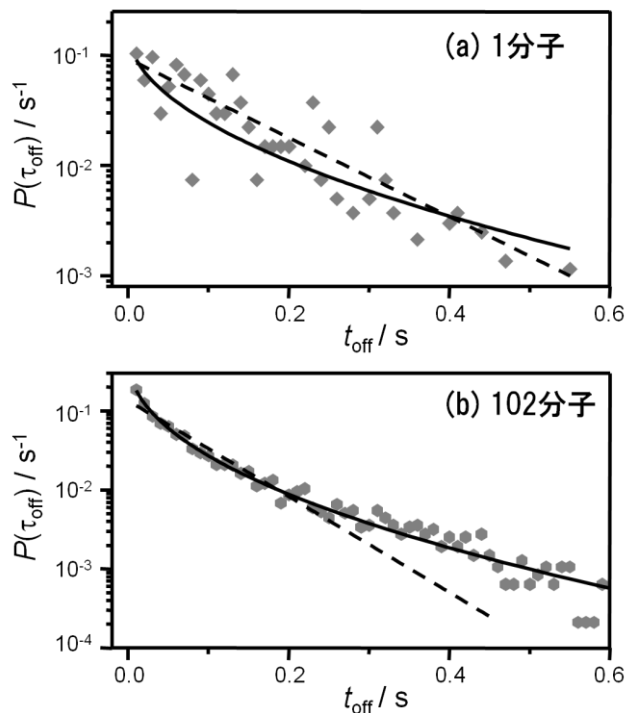


図 3. (a) 1 分子と (b) 102 分子の off-time の確率密度分布と単一指数関数 (破線) および伸縮型指数関数 (実線) によるフィッティング

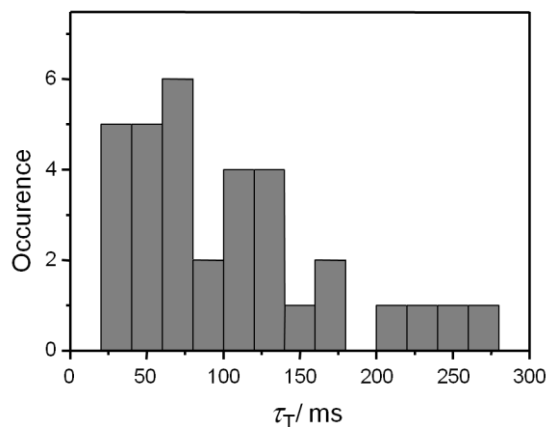


図 4. 33 分子から得られた τ_T の分布