

4P058

固体薄膜中におけるペリレンジイミド誘導体-シクロデキストリン錯体の電荷移動ダイナミクス

(静大院理¹, 静大理²) ○高橋 良弥¹, 福井 洋樹¹, 三井 正明²

【序】 蛍光ブリンキングは 1 分子が蛍光を発する状態 (On 状態) とまったく発しない状態 (Off 状態) とをランダムに行き来する現象であり, ブリンキングにおける On 状態の持続時間 (On-time, t_{on}) および Off 状態の持続時間 (Off-time, t_{off}) の統計分布を解析することで, ブリンキングの原因となっている反応過程に関する速度論的情報を得ることができる。これまでに高分子薄膜中におけるペリレンジイミド (PDI) 誘導体の蛍光ブリンキングに関する研究が数多く行われ, ブリンキングの原因が PDI 誘導体と高分子マトリクスのトラップサイト間の電荷移動であることが報告されている[1,2]。最近我々は分子包接現象を示す代表的な化合物であるシクロデキストリン (CD) の固体薄膜中においても, PDI 誘導体が顕著な蛍光ブリンキングを示すことを見出した[3]。本研究ではそのブリンキング挙動の詳細な解析を行い, ブリンキングの原因となっている反応過程について考察を行った。

【実験】 水溶液中において γ CD と 1:2 包接錯体を形成する PDI 誘導体 (DMP-PDI 図 1 参照) を蛍光色素として用い, DMP-PDI を極希薄 (~ 0.2 分子/ μm^2) に分散させた γ CD 薄膜 (膜厚 約 200 nm) 基板をスピンコート法により作製し, さらにその基板を 100°C の減圧条件下で 90 分間加熱処理することで試料基板とした。SMFS 測定には自作したレーザー走査顕微蛍光分光装置を用い, 励起光に 488 nm アルゴンイオンレーザーを用いた。SMFS 装置に試料基板を設置し, 試料基板の蛍光イメージを取得後, 任意の DMP-PDI 1 分子に励起光を照射し続け, 蛍光スペクトルと蛍光強度の時間変化を並列測定した。

【結果と考察】 γ CD 固体薄膜中における DMP-PDI の蛍光強度の時間変化の一例を図 1 に示す。観測したほとんどすべての 1 分子においてブリンキングが観測され, 10 ミリ秒から数 10 秒にわたる幅広い Off-time が観測された。そこで 43 個の DMP-PDI 1 分子について蛍光ブリンキング挙動の解析を行い, Off-time (t_{off}) の確率密度 $P(t_{off})$ の分布を求めた (図 2)。

その結果, 不均一系における非指数関数的振る舞いを記述するのによく用いられる伸縮型指数関数 ($P(t_{off}) \propto \exp[-(t_{off}/\tau_{off})^n]$, $\tau_{off} = 23$ ms, $n = 0.37$) でよく再現される分布が得られた。また, 図 2 の確率密度分布を構成する個々の分子の $P(t_{off})$ は, 伸縮型指数関数あるいは単一指数関数に従う分布を示し, τ_{off} には 20~1,000 ms, n には 0.3~1.0 の幅広い分布が確認された。この結果は Off 状態から基底状態に戻る反応過程において静的・動的な構造不均一性による影響があり, 反応速度が時間とともに揺らいでいることを示唆している。

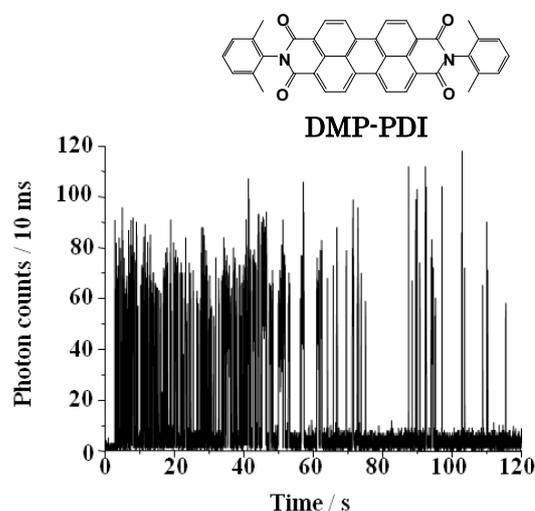


図 1. DMP-PDI 1 分子の蛍光強度の時間変化

過去の報告から高分子薄膜中における DMP-PDI 類似分子の励起三重項状態の寿命は数百 μs オーダーであり[4], 今回, γCD 薄膜中で頻りに観測された秒オーダーの長い Off-time を説明することはできない。よって, この系の Off 状態は励起三重項状態ではあり得ない。また, PDI 誘導体と高分子マトリクスとの間の電荷移動の場合には $P(t_{\text{off}})$ はべき乗則分布 ($P(t_{\text{off}}) \propto t_{\text{off}}^{-m}$) となることが示されており [1,2], 電荷再結合によって基底状態に戻る反応速度に極めて大きな不均一性があることが明らかにされている[1]。高分子薄膜中の結果とは異なり, γCD 薄膜中の $P(t_{\text{off}})$ が伸縮型指数関数分布を示したということは, Off 状態から DMP-PDI の基底状態に戻る反応において DMP-PDI と反応相手との距離が比較的狭い範囲に制限されていることを意味しており, この反応が近距離で起こっていることを示唆している。DMP-PDI の類似分子の S_0-S_1 吸収と T_1-T_n 吸収はまったく同じエネルギー領域にあるため[2], 高い光子密度による光励起の条件では項間交差が起こると高い確率で T_1-T_n 吸収が起こって高励起三重項状態が形成する。高分子薄膜中ではこの高励起三重項状態を経由して電荷移動反応が起こっていると考えられている[2]。 γCD 薄膜中においてもブリンキングの頻度および On-time に強い励起光強度依存性が確認されたため, T_1-T_n 吸収を経由して反応が起こっていると推測される。よって, 現時点ではこの系のブリンキングの原因となっている反応過程として次の2つの可能性が考えられる。

- 1) 高分子薄膜中と同様, DMP-PDI が γCD マトリクス中に存在する何らかのトラップサイトあるいは γCD 自身と電荷移動反応が起こしている。
- 2) 固体状態にあるベンゾフェノンやキサントンの γCD 包接錯体では, $^3(n-\pi^*)$ 状態において γCD からの水素引き抜き反応が起こることが知られている[5]。DMP-PDI も分子内にカルボニル基を有し, 高励起三重項状態に $n-\pi^*$ 状態が存在していると考えられる。この高励起 $^3(n-\pi^*)$ 状態を経由して近接する γCD から水素引き抜き反応を起こしている。

今後, Off 状態で生成している過渡種を ESR 測定によって同定し, γCD 薄膜中における蛍光ブリンキングの原因を明確にし, 包接錯体の反応ダイナミクスにおける錯体の構造揺らぎの影響について詳細に検討していく予定である。

【参考文献】

- [1] J. P. Hoogenboom, J. Hernando, E.M.H.P. van Dijk, N.F. van Hulst, *ChemPhysChem* 6, 823 (2007).
- [2] M. Haase, C.G. Hübner, F. Nolde, K. Müllen, T. Basché, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 13, 1776 (2011).
- [3] R. Takahashi, H. Fukui, M. Mitsui: 27th Symposium on Chemical Kinetics and Dynamics Book of Abstracts, 1P1 (2011).
- [4] M. Haase C.G. Hübner, E. Reuther, A. Herrmann, K. Mullen, T. Basché, *J. Phys. Chem. B* 108, 10445 (2004).
- [5] M. Barra and J. C. Scaiano, *Photochemistry and Photobiology* 62, 60 (1995).

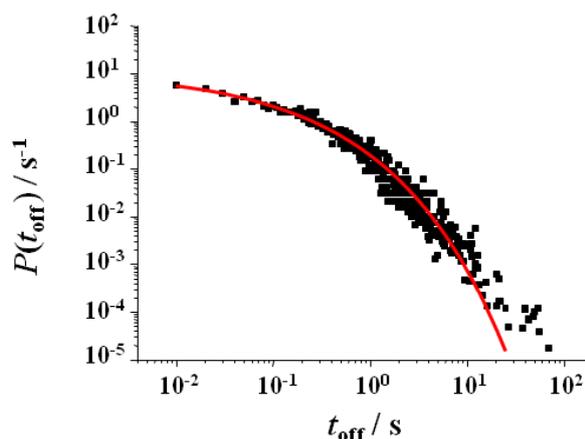


図2. Off-time 確率密度分布 (43分子のデータの合算)