

## 2P072

### 蛍光顕微鏡を用いた高分子媒体中でのペリレン分子集合化過程の観測

(信州大教育)

○伊藤冬樹・小賀坂佳子・山本一樹

#### 【序】

高分子薄膜中に分散させた蛍光色素の発光は、色素分散濃度によって大きく変化することが知られている。我々は、ピレンアンモニウム誘導体のポリビニルアルコール薄膜中での分散濃度に依存した蛍光変化から、結晶核生成初期過程から成長過程について蛍光スペクトル変化を用いてプローブできることを提案している。[1, 2] これは、薄膜形成時の相分離を利用して分子集合化過程を捕捉していることに基づいている。本研究では、分子集合化過程の実時間変化を追跡するために、蛍光顕微鏡による高分子媒体中でのペリレン分子の集合化過程の観測を行った。

#### 【実験】

ペリレンはトルエンから再結晶あるいは帯域溶融法によって精製したものを用いた。ポリメタクリル酸メチル (PMMA) は市販品をそのまま用いた。ペリレンを分散させた PMMA 薄膜はキャスト法によって作製した。薄膜の蛍光スペクトルは Shimadzu RF-5300PC を用いて測定した。また、蛍光顕微鏡 (Olympus IX71) に CCD カメラおよび Ocean Photonics USB4000 を取り付けて、顕微鏡像と蛍光スペクトルを測定した。溶媒蒸発過程における蛍光スペクトル変化は、ペリレンを含む PMMA のトルエン溶液をカバーガラス上へ滴下して観測した。測定はすべて室温で行った。

#### 【結果と考察】

まず、PMMA 薄膜中におけるペリレンの蛍光スペクトルの分散濃度依存性を検討した。0.005 mol% (低濃度) の場合、444, 471 および 505 nm に振動構造を示すバンドを観測した。これは、希薄溶液において観測される蛍光スペクトルと対応していることから、ペリレンのモノマー蛍光に由来する。濃度の増加とともに 444 および 471 nm の蛍光強度は減少し、520 nm 付近に新たな発光を示した。さらに濃度を増加させると、このバンドの 570 nm より長波長側の裾の蛍光強度が増加した。これらの蛍光は、ペリレン  $\beta$  型および  $\alpha$  型結晶からの発光と帰属される。以上の結果は、色素分散濃度を変化させることによって、モノマー、 $\beta$  型および  $\alpha$  型結晶をそれぞれ捕捉できることを示している。

次に、蛍光顕微鏡下での溶媒蒸発にともなう蛍光スペクトル変化について

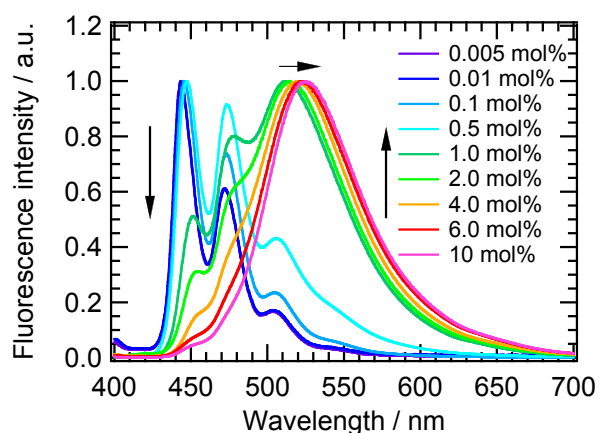


図 1 ペリレンを分散した PMMA 薄膜の蛍光スペクトルの分散濃度依存性。

検討した。図2にペリレンを6 mol%分散させたPMMAトルエン溶液を、カバーガラス上へ滴下した液滴の溶媒蒸発過程における蛍光スペクトルの時間変化を示す。これらのスペクトルは、それぞれのピーク値で規格化した。発光強度は、5分40秒後に滴下直後の1/8程度になり、6分後に1/30程度になった。滴下直後から5分40秒後までに観測された蛍光スペクトルの形状はほぼ一致しており、希薄条件のPMMA薄膜で観測されたものと同様であることからモノマー蛍光に帰属される。6分後にピーク波長が510 nmにシフトした。このピークはエキシマー蛍光に帰属される。6分以降は時間経過にともなって510 nmより長波長での発光強度が増加し、スペクトルの裾が膨らんだ形に変化していった。図2には滴下直後から薄膜形成完了までの蛍光顕微鏡像も示した。滴下直後から5分後までは、一様に青色の蛍光を示した。5分20秒後に左上の部分に微かに影が現れた。6分後に全体は黄緑色に変化した。9分後のピント補正後の画像から、現れた影は $\alpha$ 結晶に由来することがわかった。当日は溶媒蒸発過程におけるスペクトル変化と分子集合化過程について議論する。

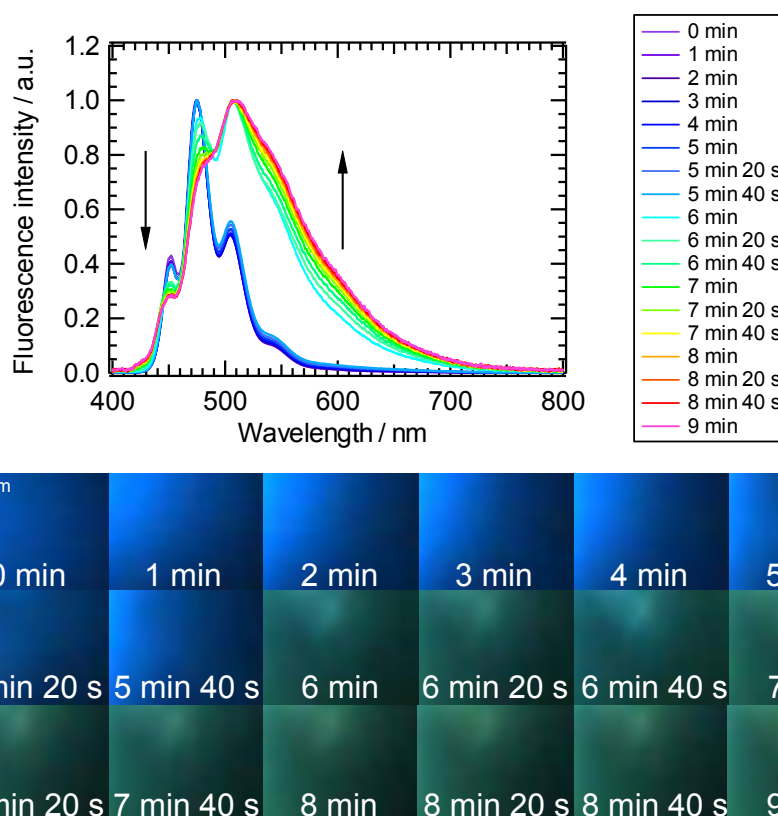


図2 6.0 mol%ペリレン含有PMMAトルエン溶液の液滴蒸発過程における蛍光スペクトルおよび蛍光顕微鏡画像の時間変化。

【謝辞】 帯域溶融による精製ペリレンをご提供いただきました。日本大学工学部加藤隆二教授に感謝申し上げます。

【参考文献】

- [1] F. Ito, T. Kakiuchi, T. Sakano, T. Nagamura, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **12**, 10923 (2010).
- [2] F. Ito, Y. Ugachi, T. Sasaki, *Chem. Lett.*, **41**, 282 (2012).