

単一分子分光による PMMA 高分子薄膜中におけるペリレンジイミド誘導体の光誘起反応 ダイナミクスの研究

(静大院理¹, 静大理²) 阿世知 駿¹, 河野 祐也¹, 白岩 大裕², 三井 正明²

Single-molecule spectroscopic study of photoinduced reaction dynamics of perylene diimide dyes in a PMMA polymer film

(Shizuoka Univ.) Shun Azechi, Yuya Kawano, Masahiro Shiraiwa, Masaaki Mitsui

【序】 蛍光ブリンキングは単一分子が光子を発する状態 (on 状態) と発しない状態 (off 状態) とを可逆的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過程の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様々な色素分子のブリンキングに関する研究が数多く行われ、on-time と off-time がべき乗則分布となる光物理過程の存在が明らかにされてきた。この過程は色素と高分子マトリクス間の電荷移動 (CT) 反応によるものと一般に解釈されているが、なぜ on-time がべき乗則分布となるのか?、また本当に CT 反応がブリンキングの原因なのか? など、その根幹に関わる問題に対する十分な検証と理解が未だに進んでいない。そこで本研究では、蛍光ブリンキングの研究がこれまでに最も行われてきた蛍光色素の一つであるペリレンジイミド (PDI) 誘導体を対象として、その高分子薄膜中におけるブリンキング挙動に関する詳細な単一分子分光 (SMS) 研究を行った。

【実験】 PDI 誘導体 (図 1a) とポリメチルメタクリレート (PMMA) を溶解させたトルエン溶液を洗浄したカバーガラスにスピコートし、PMMA 薄膜 (膜厚 50 nm) 中に PDI を希薄に分散させた試料基板 (~ 0.2 分子/ μm^2) を作成した。測定は真空条件下 (< 0.1 Pa) で行い、直線偏光とした連続レーザー光 (波長 488 nm) を油浸対物レンズ (100 \times , NA=1.4) で回折限界まで集光し、単一分子に照射し続け、その蛍光強度、偏光度、蛍光スペクトルの時間変化を並列測定した。このとき測定開始から光子が検出されるまでの時間を 10 ns の時間分解能で計測することで、1つの単一分子データを様々な積算時間で解析できるようにした。

【結果と考察】 図 1b に示すように、光子の積算時間を 10 ms に設定したときの PDI 1 分子の蛍光強度の時間変化には、秒オーダーの長い on-/off-time が観測された。しかし、図 1c に示すように積算時間を 80 μs に変えて同じデータを見ると、秒オーダーの長い on-time 中に μs オーダーの短いブリンキングが存在していることが分かった。そこで、光子積算時間を 80 μs に設定し、ヒストグラム法による解析を行う事で 23 分

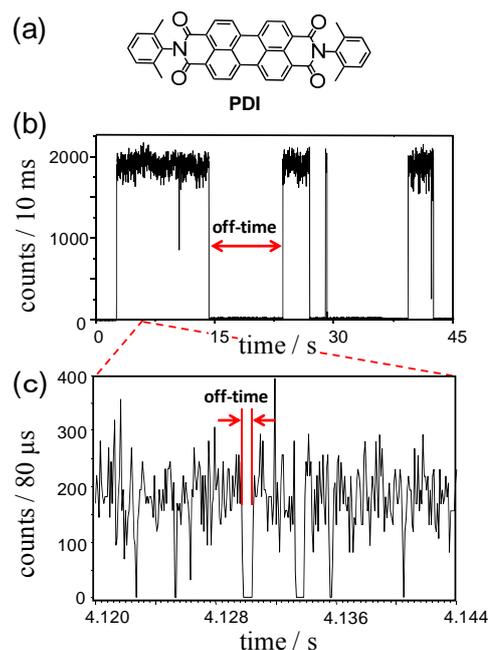


図 1 (a) PDI 誘導体の構造, 蛍光強度の時間変化 積算時間 (b) 10 ms, (c) 80 μs

子の off-time の確率密度分布 $P(t_{\text{off}})$ を得た (図 2)。その結果, 約 2 ms を境として明らかに異なる二つの分布 (指数関数的分布とべき乗則分布) が確認され, この系ではタイムスケールの大きく異なる非発光状態への遷移過程が存在することが分かった。類似の PDI 誘導体に関するこれまでの SMS 研究を参考にすると [1], off-time が 2 ms よりも短い領域の分布は励起三重項状態への項間交差 (ISC), 2 ms よりも長い領域の分布は PDI 誘導体と PMMA マトリクスとの間の CT 反応に帰属することができる。なお, 個々の単一分子の $P(t_{\text{off}})$ ($t_{\text{off}} < 2$ ms) は単一指数関数分布を示し, T_1 状態の寿命 (τ_1) に 80 ~ 200 μs 程度の分布があることを確認した。そこで, これら二つの過程が連動しているか否かを調べるため, $t_{\text{off}} < 2$ ms の off-time イベント (ISC) が何回起きると $t_{\text{off}} \geq 2$ ms の off-time イベント (CT 反応) が起こっているかを求め, その回数 n_{ISC} の確率密度分布 $P(n_{\text{ISC}})$ を求めた。励起光強度を 2 kW/cm^2 として測定したときの結果を図 3 に示す。

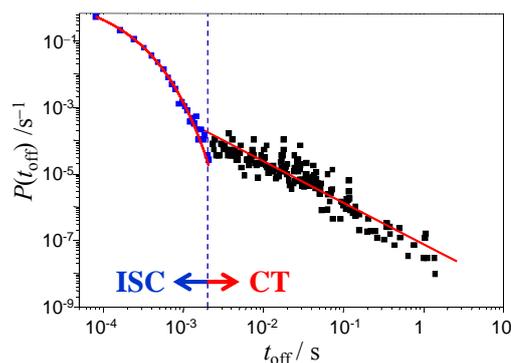


図 2 off-time の確率密度分布 (23 分子)

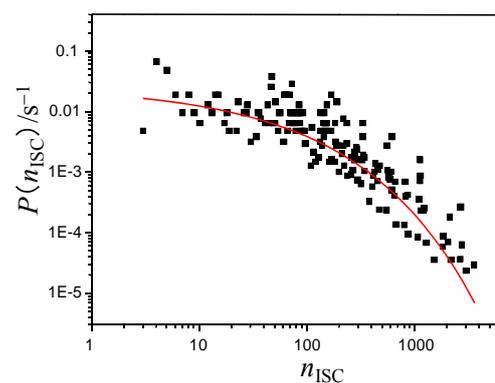


図 3 n_{ISC} の確率密度分布 (37 分子)

を図 3 に示す。 $P(n_{\text{ISC}})$ は拡張型指数関数 $\exp\{-(n_{\text{ISC}} / N_{\text{ISC}})^\beta\}$ ($\beta = 0.41, N_{\text{ISC}} = 20.5$) でよく再現され, この β と N_{ISC} から平均値 $\langle n_{\text{ISC}} \rangle = 64.9$ が得られた。複数の単一分子から得た N_{ISC} には個々の分子の ISC 収率の違いなどが反映されるため, $P(n_{\text{ISC}})$ は N_{ISC} に不均一性があることを意味する拡張型指数関数分布となってしまうが, このような平均値の存在は CT 反応が ISC 過程を経て起こっていることを強く示唆している。そこで, $\langle n_{\text{ISC}} \rangle$ の励起光強度依存性について調べたところ, $\langle n_{\text{ISC}} \rangle$ は励起光強度 (励起速度) が増大するにつれてほぼ線形に減少することが明らかとなった。この結果は, 最近 Basché らによって提案された T_1 - T_n 吸収によって生成した高励起三重項状態 (T_n) から CT 反応が起こっているという反応スキームを支持している [2]。そこでこの反応スキームをもとに, 励起速度, PDI の T_1 - T_n 吸収断面積と τ_1 , 得られた $\langle n_{\text{ISC}} \rangle$ を用いて CT 反応が起こるまでに T_1 - T_n 吸収が平均何回起こっているかを求め, T_n 状態からの CT (電荷分離) 反応の量子収率を 1.4×10^{-4} と決定した。 T_n から T_1 状態への振動緩和は通常 ps オーダーで起こることから, 仮に 10 ps と仮定すると電荷分離の反応速度定数は 10^7 s^{-1} と見積もられる。以上の結果から, PDI-PMMA 系において CT 反応は T_n 状態から起こっており, それがほぼ単一の時定数で起こっているということが初めて定量的に示された。

【参考文献】

- [1] J. P. Hoogenboom *et al.*, *ChemPhysChem*. **8**, 823 (2007).
 [2] M. Hasse *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13**, 1776 (2011).