

高分子膜中におけるペリレンジイミド誘導体のべき乗則ブリンクング:

On-time のべき乗則分布は正しいのか?

(静岡大院・理) ○三井 正明, 阿世知 駿

Power-law blinking of perylenediimide dyes in a polymer:

Is power-law blinking of on-time true?

(Shizuoka University) ○Masaaki Mitsui, Shun Azechi

【序】 蛍光の明滅 (ブリンクング) は, 単一分子を観測することによって見出された最も特徴的な現象の一つである。蛍光光子が観測される状態 (on 状態) の持続時間を on-time (t_{on}), 観測されない状態 (off 状態) の持続時間を off-time (t_{off}) と一般的に呼び, それらの統計分布を解析することでブリンクングの原因となっている励起状態過程に関する情報を得ることができる。これまでに高分子膜をはじめとする様々なマトリクス環境に置かれた有機色素の蛍光ブリンクングに関する研究が行われ, on-time と off-time がともにべき乗則分布となる過程が見出されてきた[1]。この過程は色素とマトリクス間の光誘起電荷移動 (CT) によるものと考えられており, べき乗則分布が生じるメカニズムについて現在も議論が続いている[2]。しかし, on-/off-time 分布が光子積算時間によってどのような影響を受けるかという基本的な問題について検証を行った研究は極めて少なく[3,4], 積算時間によっては複数の異なる励起状態過程の寄与が分布に混在する可能性が懸念される。そこで本研究では, 蛍光ブリンクングの研究が最も行われてきた色素系の一つであるペリレンジイミド (PDI) 誘導体を対象として, 高分子膜中におけるブリンクングの on-/off-time 分布の光子積算時間依存性について検討を行った。

【実験】 PDI 誘導体 (図 1a) とポリメチルメタクリレート (PMMA, 図 1b) 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 50–100 nm) 中に PDI を極希薄に分散させた (~ 0.2 分子/ μm^2)。測定は室温・真空条件下 (< 0.1 Pa) で行い, 直線偏光の Ar^+ 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。

【結果と考察】 図 1c に 1 分子の off-time 分布の一例を示す。2 ms 付近を境として, 明らかに異なるに二つの分布, 単一指数分布 $\exp(-t_{off}/\tau_{off})$ とべき乗則分布 $t_{off}^{m_{off}}$ が観測された。多数の 1 分子データから得た off-time 分布では, これら二つの分布の共存がより明確に確認された。類似の PDI 誘導体に対するこれまでの研究との比較から[1], 早い時間領域 ($t_{off} < 2$ ms) の単一指数分布を PDI 分子内の項間交差 (ISC) 過程, 長い時間領域 ($t_{off} > 2$ ms) の

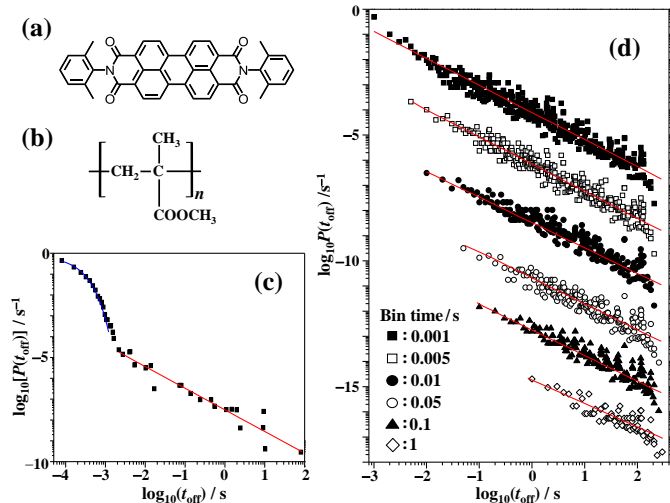


図 1 (a) PDI 誘導体および (b) PMMA の構造, (c) off-time の確率密度分布 (1 分子) (d) アンサンブル off-time 分布 (68 分子) の積算時間依存性

べき乗則分布を PDI と PMMA との間の CT 過程に帰属した。図 1d に 68 分子から得た off-time 分布の光子積算時間依存性を示す。積算時間が長くなるにつれて積算時間よりも短い off-time イベントが次第に消失していくが、分布そのものは積算時間に依存せず、べき乗則分布の指数 m_{off} はほぼ一定のままであった。これは量子ドット系で報告されている off-time べき乗則分布の積算時間依存性の結果と一致する[3]。off-time 分布とは対照的に、on-time 分布は積算時間によって大きな変化を示した (図 2a)。80 μs の積算時間で得られた on-time 分布は単一指数関数で再現され、この分布は ISC 過程に由来していることが分かる。1 ms の積算時間では分布は劇的に変化し、一見、べき乗則に従っているような分布が得られた。実際に既報 1b では、これと同程度の積算時間で得た (アンサンブルの) on-time 分布をべき乗則分布と判断して解析を行っている。しかしながら、この分布は $t_{\text{on}} \leq 100 \text{ ms}$ の領域に ISC に基づくブリッキングの寄与を明らかに含んでおり、ISC と CT に由来するブリッキングの寄与が混在した分布となっている。そこで、ISC によるブリッキングの寄与が無視できる積算時間 100 ms で得られた on-time 分布に対して解析を行ったところ、分布のデータ点数は少ないが単一指数関数で分布が再現された。色素の光退色による測定時間の制約のため、解析を行うことが可能な積算時間 100 ms の on-time 分布をほとんどの単一分子に対して得ることはできなかった。そこで、図 2b に示すように 68 個の単一分子のデータから積算時間 100 ms の on-time 分布を得た。この分布に対し、べき乗則関数および拡張型指数関数 $\exp[-(t_{\text{off}}/\tau_{\text{off}})^n]$ を用いて回帰分析を行ったところ、後者の関数のほうがより分布を良く再現することが分かった。以上の結果は、ほとんどの単一分子の on-time は単一指数分布であるが、その時定数にある程度の不均一性が存在するため、アンサンブルの on-time 分布が拡張型指数分布になっていることを示唆している。この系の CT 過程に対するエネルギー的な考察や on-time 分布のレーザーパワー依存性ならびに既報 1b から、CT 反応は S_1 , T_1 状態からではなく、 T_1 状態からの T-T 吸収によって生じる高励起三重項 (T_n) 状態から起っていると考えられる。よって、CT 過程のみの寄与から成る on-time 分布 (図 2b) を解析することにより、 T_n 状態から長寿命電荷分離状態が生成する平均収率は 5×10^{-5} と見積もられた。

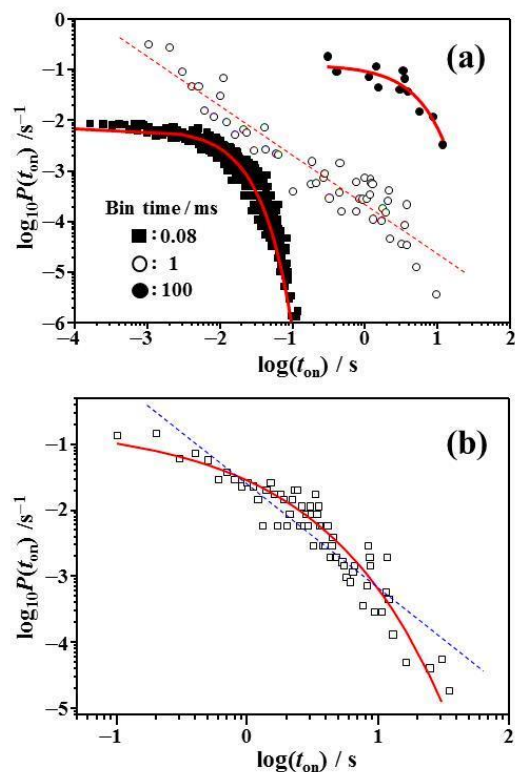


図 2 on-time の確率密度分布 (a) 1 分子 (実線: 単一指数関数, 点線: べき乗則関数によるフィット), (b) 68 分子 (実線: 拡張型指数関数, 点線: べき乗則関数によるフィット)

【参考文献】 [1] (a) J. P. Hoogenboom *et al.*, *ChemPhysChem.* **8**, 823 (2007); (b) M. Hasse *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13**, 1776 (2011). [2] W. Chen, R. A. Marcus, *J. Phys. Chem. C* **116**, 15782 (2012). [3] M. Kuno *et al.*, *J. Chem. Phys.* **115**, 1028 (2001). [4] M. Mitsui *et al.*, *RSC Adv.* **2**, 9921 (2012).