

D- $\pi$ -D 型四重極色素の単一分子分光: 構造と電子状態局在性の相関

(静大院・理) ○中本将司, 藤原 寛, 小林 健二, 三井 正明

Single-molecule spectroscopy of a D- $\pi$ -D quadrupolar dye:

Correlation between conformation and electronic localization

(Shizuoka University) ○Masashi Nakamoto, Hiroshi Fujiwara, Kenji Kobayashi, Masaaki Mitsui

**【序】**  $\pi$  共役部位を介して複数の電荷供与 (D) 部位や電荷受容 (A) 部位が連結した多重極発色団 (multipolar chromophore) は, 非常に優れた非線形光学応答や顕著な発光ソルバトクロミズムを示すため, その電子励起状態に関する研究が数多く報告されている。これらの研究では主に溶液中における多重極発色団の挙動が調べられ, 最安定構造に基づいて光物性や光物理過程の議論がなされてきた。しかし, 優れた特性を示す多重極発色団の多くは, エネルギー障壁の小さな内部回転の自由度を多数持つため, 不均一な媒体中では様々なコンフォーマーが共存し, 光物性や光物理過程に不均一性が生じる可能性がある。本研究では, 図 1 に示す D- $\pi$ -D 型四重極色素 SB2 に着目し, 高分子固体薄膜中における単一分子分光 (SMS) を行った。励起状態寿命などの様々な光物理パラメータの統計分布やそれらの間の相関を明らかにすることにより, SB2 のコンフォメーションの違いや周辺環境による SB2 の構造緩和の起こりやすさが, 発光性の電子励起状態の局在性とどのように関係しているかについて考察を行った。

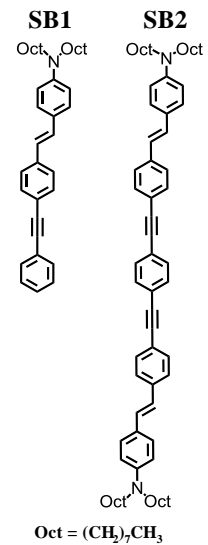
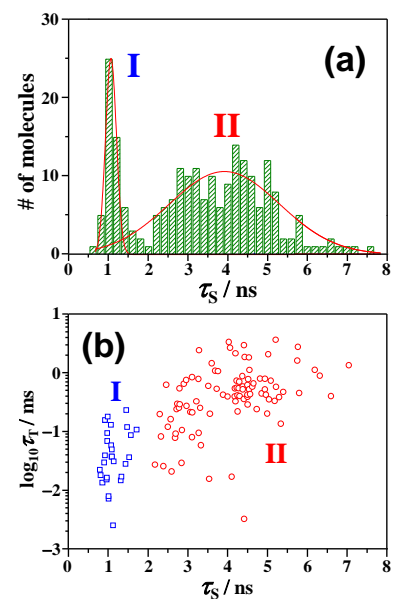


図 1 SB1, 2 の構造

**【実験】** SB2 とポリスチレン (PS,  $M_w = 50000$ ) 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, SB2 を極希薄に分散させた PS 薄膜試料基板を作製した。SMS 測定には自作のレーザー走査蛍光顕微分光装置を用いた[1]。励起光には直線偏光の 441 nm ピコ秒パルスレーザー (70 ps FWHM, 20 MHz) を用い, 油浸対物レンズで回折限界まで集光して任意の 1 分子に照射し続けた。これにより蛍光強度, 蛍光寿命 ( $\tau_s$ ), 蛍光スペクトル, 偏光度の時間変化を並列測定した。測定はすべて室温・真空下で行った。なお, SB1 に対して SMS 測定を行うことはできなかったため, 溶液中での吸収・蛍光分光測定のみを行った。

**【結果と考察】** 図 2a に PS 薄膜中の 220 個の単一分子から得られた  $\tau_s$  のヒストグラムを示す。無極性溶媒中の値 (0.7–0.8 ns) とほぼ同程度の 1 ns 付近を中心とする幅の狭い分布 (グループ I, 存在割合 26%) と 4 ns 付近を中心とする長寿命の幅広い分布 (II, 74%) が存在することが分かった。また, 各単一分子の蛍光自己相関関数 (ACF) を求めたところ, 単一指数的な減衰を示すものが多数存在した。そこで, これを T<sub>1</sub> 状態への項間交差 (ISC) によるものと帰属して解析を行い, ISC の量子収率 ( $\Phi_{ISC}$ ) と

図 2 (a)  $\tau_s$  のヒストグラムと (b)  $\tau_T$  と  $\tau_s$  の相関プロット

T<sub>1</sub> 状態の寿命 ( $\tau_1$ ) を求めた。図 2b に得られた  $\tau_1$  と  $\tau_s$  の相関プロットを示す。 $\tau_s$  の場合と同様、グループ I に比べ II のほうが  $\tau_1$  の不均一性は大きく、しかもグループ II のほうが、T<sub>1</sub> 状態の寿命が全体的に長くなっていることが分かる。さらに、図 3a, b にグループ I と II の蛍光スペクトルの典型例、図 3c, d に蛍光スペクトルの第二ピーク ( $\lambda_{\text{max}}^{\text{2nd}}$ ) の波長およびその半値幅と  $\tau_s$  との間の相関プロットを示す。グループ I の蛍光スペクトルにおける  $\lambda_{\text{max}}^{\text{2nd}}$  の平均値は 494 nm、その半値幅は 1000–2000  $\text{cm}^{-1}$  に分布しており、無極性溶媒中で観測されたスペクトルと形状が比較的類似していた。一方、グループ II の蛍光スペクトルはグループ I よりも短波長 (平均波長: 477 nm) に観測され、半値幅も 500–800  $\text{cm}^{-1}$  と小さく、非常にシャープな形状を示した。

溶液中での結果も考慮すると、上記の結果は次のように解釈される。グループ I の SB2 は、蛍光寿命や蛍光スペクトルが無極性溶媒中と類似していることから、PS 中の自由体積が比較的大きな “flexible” な環境に存在していると考えられる。この場合、SB2 は励起状態において溶液中と同様の構造緩和を起こし、分子全体に非局在化した S<sub>1</sub>( $\pi, \pi^*$ ) 状態のポテンシャルミニマムから発光していると考えられる。対照的にグループ II の分子は、PS 中の自由体積の小さな “rigid” な環境に存在していると考えられ、SB2 の内部回転が可能な部位が様々な角度にねじれたコンフォメーションで固定化されていると推測される。このため、励起状態においてねじれ角が変化するような構造緩和を起こすことができず、その結果、発光する際の構造と基底状態の構造が類似し、蛍光スペクトルが短波長かつシャープになっていると考えられる。グループ II の  $\tau_s$  値は、無極性溶媒中のデータから求めた自然放射寿命 ( $\tau$ ) の値 (ca. 1 ns) よりも数倍大きく、極性溶媒中の SB1 (図 1 参照) の  $\tau$  (= 3.5–4.0 ns) と近い値であることから、グループ II の SB2 はねじれた構造に固定化されることで電子状態の非局在化が弱まり、 $\tau$  そのものが大きく (振動子強度が小さく) なっていると推測される。また、*trans*-スチルベンやその誘導体における T<sub>1</sub> 状態から基底状態への ISC 過程と同様[2]、SB2 でも styryl 部位の炭素-炭素二重結合まわりの回転によって ISC が促進されると仮定すると、グループ II では周辺環境によってこの回転が強く抑制されているため、基底状態への ISC が起こりにくくなり、柔軟な環境下に存在するグループ I よりも T<sub>1</sub> 状態の寿命が長くなっていると考えられる。以上の結果は、SB2 が高分子膜などの不均一媒体中の局所ナノ環境の性質をプローブするのに非常に有用な蛍光色素であることを示唆している。

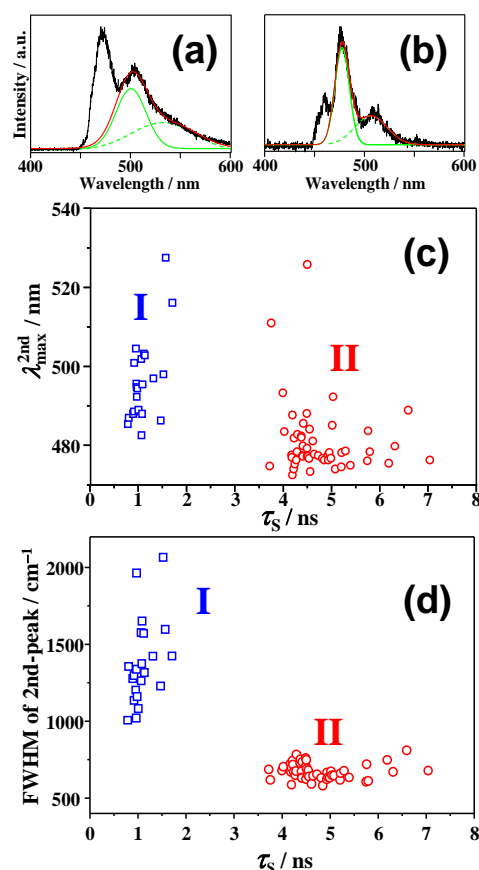


図3 SB2 単一分子の蛍光スペクトルの典型例：(a) グループ I, (b) グループ II (波長 460 nm 以下の領域はフィルターでカットされている)(c)  $\lambda_{\text{max}}^{\text{2nd}}$  と  $\tau_s$ , (d) 第 2 ピークの半値幅と  $\tau_s$  の相関プロット

【参考文献】 [1] M. Mitsui *et al.*, *RSC Adv.* **2**, 9921 (2012). [2] (a) W.-G. Han, T. Lovell, T. Liu, L. Noodleman, *ChemPhysChem* **3**, 167 (2002).; (b) J.-S. Yang *et al.*, *J. Phys. Chem. A* **109**, 6450 (2005).