

高分子薄膜中に分散させた単一ナイルレッド分子の発光挙動

(京工織大院) ○玉城勇氣, 町田真二郎, 池田憲昭

Fluorescence behavior of single Nile Red molecule dispersed in polymer thin films

(Kyoto Inst. of Tech.) ○Yuki Tamashiro, Shinjiro Machida, Noriaki Ikeda

【序】

Nile Red (NR)は、励起状態における分子内電荷移動のために、大きなソルバトクロミズムを示す。高分子薄膜中にNR分子を分散させた場合、各分子は固有の微環境に置かれているため、それぞれその周囲環境を反映した発光挙動を示す。

しかし、従来の集団測定では、平均の発光挙動を観測することはできても、個々の分子の振る舞いまでは測定することが

できない。単一分子分光法は、一分子からの発光を検出することができる手法であり、集団測定では平均化されて観測できない現象（蛍光強度の揺らぎや明滅現象）を測定することができる。すなわち、単一分子をプローブとして分光測定することで、ナノ環境の時間的および空間的不均一性を観測することができるのである。そこで本研究では、周囲環境に敏感な蛍光性色素分子であるNRを様々な高分子薄膜中に分散させ、その発光挙動について単一分子分光法を用いて観測することにより、高分子薄膜中の高分子微環境ダイナミクスを評価した。

【実験】

高分子媒体としてpoly(alkyl methacrylate); PMMA(R= methyl), PEMA(R= ethyl)を用いた。各高分子薄膜中にNRを希薄に分散させ、単一分子として孤立させた。単一分子分光測定には、励起光源としてフェムト秒パルスレーザー(励起波長488 nm, 周波数8 MHz)を組み込んだステージ走査型共焦点蛍光顕微鏡を用い、単一Nile Red分子からの発光を2台のアバランシェフォトダイオード(APD)で検出することにより、蛍光強度および蛍光寿命の経時変化を測定した。また、片側のAPDの直前に600 nmロングパスフィルターを挿入し、2台のAPDのカウント比を算出することにより、600 nm以上の波長をもつスペクトル成分の割合($r_{>600}$)およびその経時変化も測定した。

【結果と考察】

Fig. 2 に、PMMA 中での単一 NR 分子の蛍光強度および 10000 光子毎に解析した蛍光減衰曲線の時定数の経時変化の例を示す。PMMA 中では、強度と寿命が一定であったもの(Fig. 2a)が全測定分子の約半数を占めていたが、その他にも強度と寿命が時間とともに揺らぐものや off-state を示すものなどが観測された。その中でも特徴的な挙動として、Fig. 2b に示すように、強度が高くなるときに寿命が短くなるような揺らぎを示す分子が観測された。強度と寿命がともに揺らぐ場合、それらは同様の増減(正の相関)をするのが一般的であり、このような挙動の報告例は少ない。

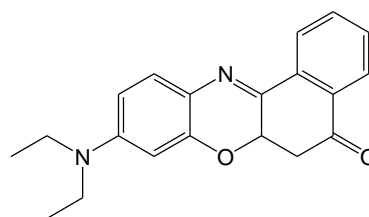


Fig. 1 Chemical structure of Nile Red.

ここで、蛍光量子収率 ϕ_f および蛍光寿命 τ_f は次式で表される。

$$\phi_f = k_f \tau_f \quad (1)$$

$$\tau_f = \frac{1}{k_f + k_{fn} + k_{isc}} \quad (2)$$

$$\left(\begin{array}{l} k_f : \text{輻射過程の速度定数} \\ k_{fn} : \text{無輻射過程の速度定数} \\ k_{isc} : \text{項間交差の速度定数} \end{array} \right)$$

上式より、このような挙動を示す分子では、その周囲微環境の経時変化が、蛍光輻射過程の速度定数 k_f の揺らぎとして反映されていると考えられる。

このように、強度と寿命の間に負の相関を示しながら揺らぎを示す分子は、PMMA 薄膜中で観測した 53 分子中 5 分子、PEMA 薄膜中で観測した 50 分子中 10 分子であった。ガラス転移温度の低い PEMA 中の方が多く観測されたことより、ポリマーマトリックスの分子運動が輻射過程の速度定数の揺らぎに影響を及ぼしていると考えられる。

また、600 nm 以上の発光成分の割合($r_{>600}$)は、ほぼ全ての分子において測定中一定値を示し、その値は分子毎に異なっていた。これは、各分子で蛍光スペクトルは異なるが、スペクトル変動は起きていないことを意味している。Fig. 3 に、PMMA 中での単一 NR 分子の $r_{>600}$ のヒストグラムを示す。膜厚の低下に伴い、 $r_{>600}$ の分布が高い値にシフトしていることが見て取れる。これは、膜厚の低下と共に、ガラス基板と相互作用する分子の割合が増加した（すなわち高極性である基板と相互作用する NR 分子はより長波長の発光を示す）ためと考えられる。

今後は、異なるポリマー中における単一 NR 分子の発光挙動の測定を行い、当日結果を報告する。

【引用文献】

- 1) N. Sarkar, K. Das, D. N. Nath, K. Bhattacharyya, *Langmuir* **1994**, 10, 326-329
- 2) B. Araoz, D. Tauber, C.V. Borczykowski, P. F. Aramendia, *J. Phys. Chem. C* **2012**, 116, 7573-7580
- 3) A. Shundo, Y. Okada, F. Ito, K. Tanaka, *Macromolecules* **2012**, 45, 329-335

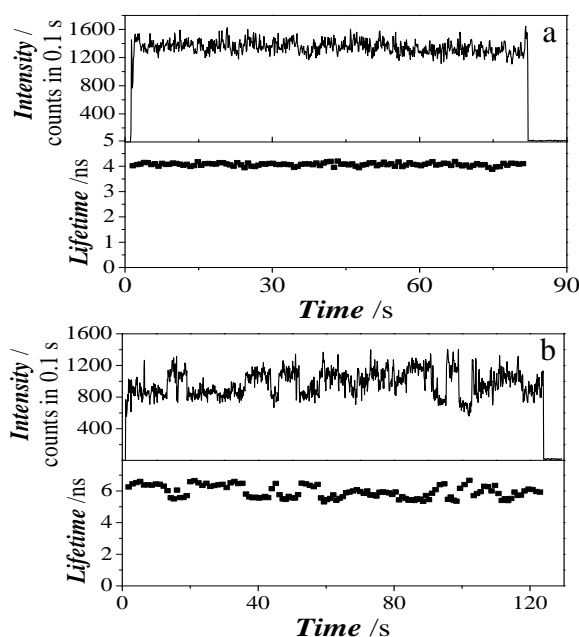


Fig. 2 Typical time traces of fluorescence intensity and lifetime of single NR in PMMA.

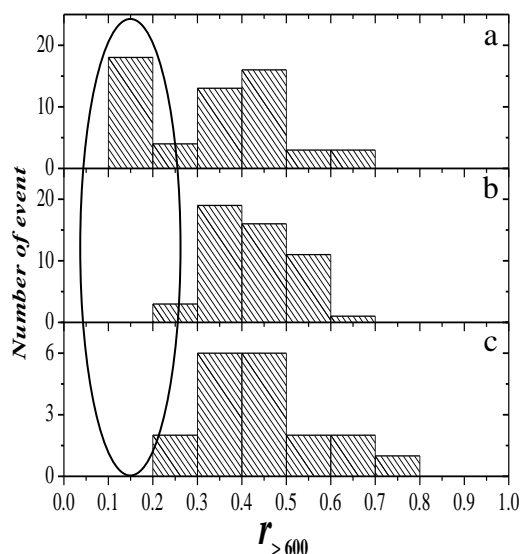


Fig. 3 Frequency histograms of $r_{>600}$ of NR in PMMA. film thickness: (a)100 nm (b)30 nm (c)10 nm