

4P062

電荷移動によって誘起されるペリレンジイミド色素の蛍光ブリンク挙動の解明  
(静岡大院・理) ○阿世知 駿, 三井 正明

Elucidation of charge-transfer-induced fluorescence blinking of perylene-3,4,9,10-tetracarboxylic diimide dyes  
(Shizuoka University) ○Shun Azechi, Masaaki Mitsui

**【序】** 蛍光ブリンクは、単一分子分光 (SMS) 法によって最も研究されてきた現象の一つであり、蛍光光子が観測される持続時間 on-time と観測されない持続時間 off-time の統計分布の解析を通じて、ブリンクの原因となっている励起状態過程に関する考察が行われてきた[1]。とりわけ、有機色素と担持媒体との間の光誘起電荷移動 (CT) による蛍光ブリンクでは、その on-time と off-time がともに“べき乗則分布”となるのが様々な系で見出されており、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]。しかしながら、on-/off-time 分布が光子の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がほとんど検証されていないことや色素の光退色のため (解析に耐え得る) on-/off-time 分布を1個1個の単一分子から得ることが困難であることなどの問題点がある。そこで本研究では、発光性と光安定性に優れ、SMS 研究で最も活用されている蛍光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、高分子マトリクスとの間の CT 反応に由来する蛍光ブリンクの on-/off-time 分布について詳細な検討を行った。

**【実験】** PDI 誘導体色素 (図 1a) と非晶質シクロオレフィンポリマーである Zeonex (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、Zeonex 薄膜 (膜厚: 約 200 nm) 中に PDI 色素を希薄に分散させた ( $\sim 0.2$  分子/ $\mu\text{m}^2$ )。測定は室温・真空条件下 ( $< 0.1$  Pa) で行い、直線偏光の  $\text{Ar}^+$  イオンレーザー光 (波長: 488 nm, レーザーパワー密度:  $2 \text{ kW/cm}^2$ ) 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、その蛍光強度と蛍光スペクトルの時間変化を並列測定した。

**【結果と考察】** マトリクスにポリメチルメタクリレート (PMMA) 膜を用いた場合と同様 [3], Zeonex 膜中においても秒オーダーの長い off-time を与える蛍光ブリンクが、測定を行ったほぼすべての単一分子に対して観測された。このブリンクは PDI と Zeonex 間の CT 反応に由来するものと考えられ、PMMA よりも大きなバンドギャップを持つと予想される Zeonex においても CT 反応が起こることが分かった。そこでまず、PDI 自身の項間交差 (ISC) によって引き起こされるブリンク (triplet blinking) の時間スケールを評価し、triplet blinking の寄与を完全に排除できる最小の光子積算時間を明らかにした。その積算時間を考慮して、CT 反応のみに由来する on-time および off-time の確率密度分布を様々な光子積算時間で求めた。図 2a に 120 個の単一分子から得た on-time 分布の結果を示す。各分布がどのような関数によって最も良く再現されるかを検

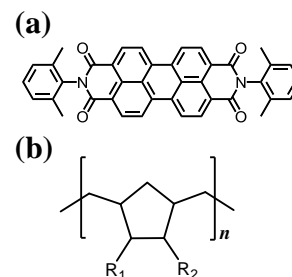


図 1 (a) PDI 色素と (b) Zeonex の構造

討するため、回帰曲線としてべき乗則関数 ( $A \cdot t_{\text{on}}^{m_{\text{on}}}$ ) と拡張型指数関数 ( $B \cdot \exp[-(t_{\text{on}}/\tau_{\text{on}})^n]$ ) を選び、それぞれに対して最尤推定法を適用してべき乗則関数の指数  $m_{\text{on}}$  および拡張型指数関数のパラメーター  $\tau_{\text{on}}$  と  $n$  の最良値を推定した。さらに、得られた最良推定値にパラメーターを固定して最小二乗法を行い、係数  $A$ ,  $B$  を決定した。以上のようにして得られた関数に対して残差分析を実行し、べき乗則関数と拡張型指数関数のどちらの関数がより実測データを再現するかの判定を行った。様々な光子積算時間での on-time 分布を、それぞれの関数で再現した際に得られた自由度調整済み決定係数  $R^2$  のプロットを図 2b に示す。いずれの積算時間においても、拡張型

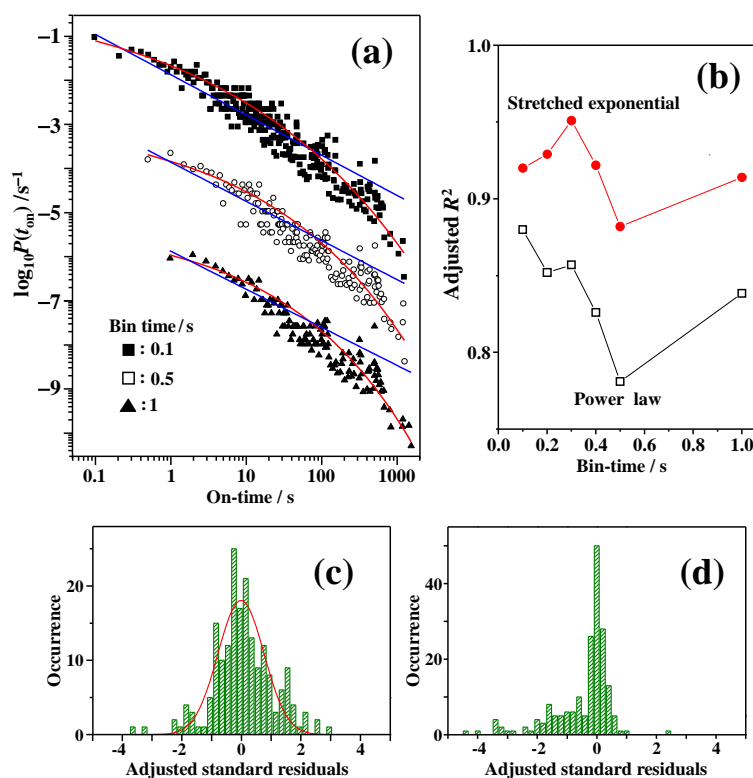


図2 (a) CT過程のみに由来する on-time の確率密度分布 (120 分子) の光子積算時間依存性とべき乗則関数 (直線) および拡張型指数関数 (曲線) によるフィット, (b) 自由度調整済み決定係数  $R^2$  のプロット, 光子積算時間 300 ms の on-time 分布の回帰分析から得られた調整済み標準化残差のヒストグラム: (c) 拡張型指数関数, (d) べき乗則関数

指数関数のほうがべき乗則関数よりも 1 に近い値を与えることが分かった。さらに、それぞれの場合について調整済み標準化残差のヒストグラムを求め、実測データと回帰曲線のずれ具合のばらつきを調べた。図 2c, d にその一例を示す。拡張型指数関数の場合 (図 2c) では、積算時間に関わらず残差は正規分布に近い左右対称な分布となることが確認された。一方、べき乗則関数の場合 (図 2d) では、残差の分布は常に非対称となり、残差のばらつき具合が不均一となることが分かった。これまでの研究において、PDI 色素とポリマー間の CT 反応による on-time 分布はべき乗則分布であると解釈されてきたが[1], 以上の結果は、CT 過程に由来する (アンサンブルの) on-time 分布はべき乗則分布ではなく、拡張型指数分布であることを示唆している。さらに、単一分子のデータから得られた on-time 分布には、単一指数分布を示すものが確認されたことから、この系における CT 過程 (電荷分離過程) の反応速度にはある程度の不均一性が存在しているものの、べき乗則分布を生じるほどの大きな静的・動的不均一性は存在していないと考えられる。

【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] 分子科学討論会 2013 要旨 3B08