

時間分解蛍光分光法による凝集誘起発光の機構に関する研究

(神戸大院・理¹,神戸大・分子フォト²) ○松苗康德¹, 秋本誠志^{1,2}, 富永圭介^{1,2}Mechanism of aggregation-induced emission studied
by time-resolved fluorescence spectroscopy(Graduate School of Science, Kobe Univ.¹, Molecular Photoscience Research Center, Kobe Univ.²)○Yasunori Matsunae¹, Seiji Akimoto^{1,2}, Keisuke Tominaga^{1,2}

【序】ベンゼン環を多く持つ芳香族系分子は一般に水に不溶である。その分子を水に可溶性有機溶媒に溶かし、その溶液を水に溶かすと、芳香族系分子は疎水性相互作用により分子同士で凝集する傾向にある。分子が凝集体を形成することにより単量体として存在している場合と比べて様々な性質が変化する可能性がある。多くの場合、蛍光性の分子が凝集体を形成したときには消光が観測される。しかし、近年、一連の芳香族系分子において蛍光の発光強度が単量体状態よりも凝集体状態で大きくなる現象が見いだされた[1]。このような現象は凝集体を形成することによって発光が誘起されるため、凝集誘起発光と呼ばれている。凝集誘起発光の原因として、フェニル基のねじれや回転運動の抑制による無輻射遷移速度の減少が考えられているが、本研究では凝集誘起発光の機構をより詳細に検討し、さらに凝集体の性質、特に回転緩和などの動的な性質を調べる。回転緩和とは分子の向きがランダムになる過程のことを示し、分子周辺の環境に依存する。分子周辺の微視的な粘度が大きい程、回転緩和時間が長くなるため、時間分解蛍光分光法による回転緩和時間の測定から、凝集体中の分子の運動がどれほど抑制されているかを調べることを目的とする。

【実験】実験で用いる溶質分子は右図で示している 1,2,3,4,5-ペンタフェニル-1,3-シクロペンタジエン(PPC, 図 1)である。今回の実験ではこの分子を THF に溶かし、その溶液に水を加えることにより凝集体が形成された溶液を調整した。測定を行う溶液は PPC が有機溶媒中に溶けている単量体状態のもの、その溶液に水を加えてできた凝集体状態の溶液であり、PPC の濃度が 10^{-5} M 程度になるように調整したものである。これらの系について定常状態の吸収スペクトル、蛍光スペクトル、及びピコ秒時間相関単一光子計数法による蛍光寿命測定と蛍光異方性減衰測定を行った。時間分解蛍光分光法の励起波長は 400 nm である。

【結果と考察】吸収スペクトルでは水 90% の溶液で 400 nm から 700 nm で波長と共に減少する部分が見られる(図 2)。これは、波長程度のサイズの凝集体による光散乱の影響であり[2]、水 90% の溶液では PPC が凝集体を形成しナノ粒子として存在することが示唆される。実際に動的な光散乱測定からも数百 nm 程度の凝集体が存在していることが確認された。一方、蛍光スペクトルにおいても水 90% 溶液

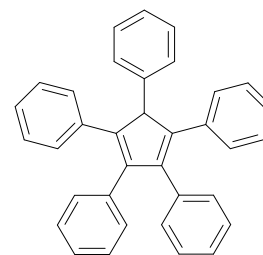


図 1. 1,2,3,4,5-ペンタフェニル-1,3-シクロペンタジエン(PPC)

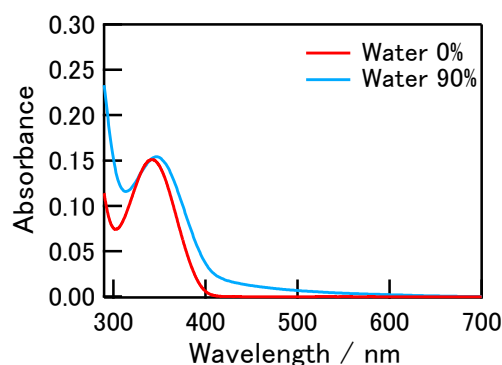


図 2. PPC の吸収スペクトル

では水 0%と比較して発光強度が大幅に増加することが確認された(図 3)。このことにより PPC が凝集誘起発光の性質を示す分子であることが分かる。また吸収スペクトル、蛍光スペクトルでは水 0%の溶液と比較して水 90%の溶液ではレッドシフトしている。吸収スペクトルでは光散乱の影響を考慮する必要があるが、蛍光励起スペクトルにおいてもレッドシフトが確認されたことから、凝集体中では PPC の分子構造や電子状態が変化している可能性が考えられる。

時間分解蛍光測定では、PPC と溶媒の微視的な相互作用を調べるため、まず長さの異なる直鎖アルコール中で蛍光減衰測定と蛍光異方性減衰測定を行い、蛍光寿命と回転緩和時間の粘度依存性を調べた。次に同様の測定を凝集体中で行い、アルコール中との比較を行った。蛍光減衰測定では、アルコール中では、比較的粘度が低い溶媒中での蛍光寿命は数十 ps であるが、粘度の増加とともに蛍光寿命が長くなる(図 5)。このことから、フェニル基のねじれや回転運動の抑制が蛍光寿命の増加の原因となることが分かる。一般にフェニル基の回転のような無輻射遷移のチャンネルとなる内部自由度を多く持つ分子は高粘度溶媒中では無輻射遷移が抑制され蛍光寿命が長くなることが知られている[3]。一方、水 90%溶液の凝集体中の蛍光減衰は非指数関数的な減衰を示し、数百 ps の成分と数 ns の成分が存在している(図 4)。このことより凝集体中では高粘度溶媒中と同様にフェニル基の回転が抑制されていることが示唆される。また、蛍光異方性減衰の測定からは、蛍光寿命と同様に、アルコールの粘度が高くなるにつれ、回転緩和時間が長くなることが確認された。一方、水 90%溶液の凝集体中の蛍光異方性減衰(図 6)からは 100 ps、500 ps 程度の 2 つの時定数が得られた。500 ps 程度の時定数は比較的粘度の高い溶媒であるデカノール中の回転緩和時間と同じ程度の時定数であるため、凝集体状態では分子の回転緩和は抑制されていると考えられる。また 100 ps 程度の時定数に関しては、回転緩和時間の不均一性、あるいは励起エネルギー移動の寄与である可能性が考えられ、この寄与を明らかにするために高濃度の溶液での測定等を行っており、詳細は発表で議論する。

[1] Y. Hong, J. W. Y. Lam, B. Z. Tang, *Chem. Commun.*, 4332, (2009).

[2] J. Liu, J. W. Y. Lam, B. Z. Tang, *J. Inorg. Organomet. Polym.*, 19, 249 (2009).

[3] D. BenAmotz, R. Jeanloz, C. B. Harris, *J. Chem. Phys.*, 86, 6119 (1987).

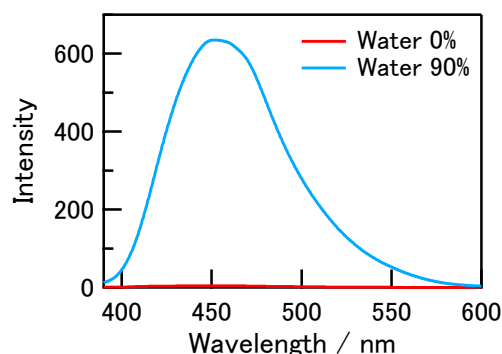


図 3. PPC の蛍光スペクトル

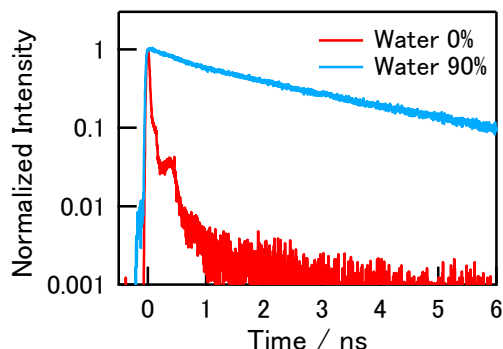


図 4. PPC の蛍光減衰

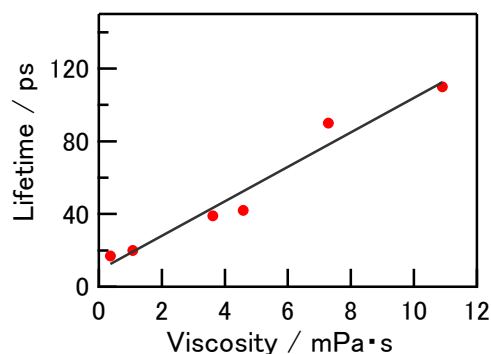


図 5. 粘度に対する蛍光寿命のプロット

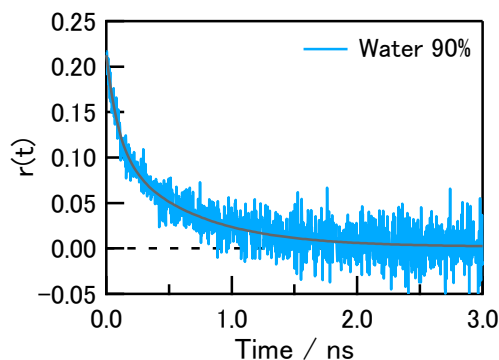


図 6. PPC の蛍光異方性減衰