

アジマス・ラジアル偏光を用いた枝分かれ多重極子発色団の

発光サイトスイッチング挙動の解明

(立教大院理*, 静岡大院理**) ○高倉 泰*, 藤原 寛**, 小林 健二**, 三井 正明*

Elucidation of emission site switching in branched multipolar chromophores by using azimuthal and radial polarizations

(Rikkyo Univ. *, Shizuoka Univ. **) ○Yasushi Takakura, Yutaka Fujiwara, Kenji Kobayashi, Masaaki Mitsui

【序】複数の電荷ドナー (D) とアクセプター (A) を π 共役部位を介して連結させた枝分かれ多重極子発色団 (BMC) は、非常に優れた 1 光子・2 光子吸収特性や発光のソルバトクロミズムを示すことで知られ、非線形光学材料や色素増感太陽電池などの用途に有望な分子系として注目を集めている。また、そのような優れた光物性を生み出す BMC の励起状態の性質や緩和過程にも実験・理論の両面から数多くの研究が行われ、とりわけ、励起状態における分子構造の対称性の破れとそれに伴う励起状態の局在化現象に高い関心がもたれている[1]。

図 1 に示す SB6 は、*p*-(*p*-ジオクチルアミノスチリル)フェニルエチニル基 (以下、D- π 枝とよぶ) をベンゼン環の周囲に 6 回対称で配置した BMC であり、優れた 2 光子吸収特性や顕著な発光のソルバトクロミズムを示す[2]。我々は SB6 に対して、溶液中のアンサンブル分光とポリマー中の単一分子分光 (SMS)、さらに量子化学計算を行うことで、この分子が分子全体に非局在化した π, π^* 遷移を起こした後、分子構造の対称性の低下によって励起状態が 1 本の D- π 枝に局在化し、複数の発光サイトを持つ多重発色団のように振る舞うことを明らかにしてきた[3]。そこで本研究では、高次レーザーモードであるアジマス偏光とラジアル偏光を用いて SB6 の蛍光イメージングに取り組み、分子内で発光サイトとなる D- π 枝が変化する挙動を可視化することに取り組んだ。

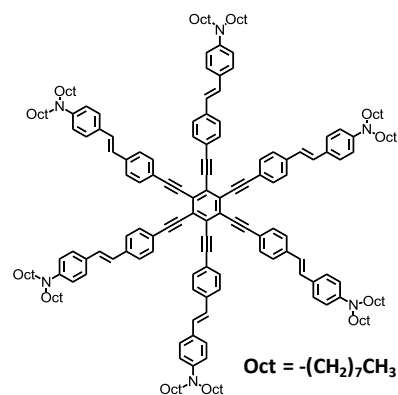


図 1 SB6 の構造

【実験】無極性高分子である Zeonex (ガラス転移温度: 123 °C) と SB6 を極低濃度でトルエンに溶解させ、この溶液をガラス基板上にスピコートすることで SB6 が Zeonex 膜中に希薄に分散した試料基板 (~ 0.2 分子/ μm^2) を作成した。アジマス偏光・ラジアル偏光を用いた蛍光イメージング測定では、励起光源として波長 440 nm のピコ秒パルスレーザー (直線偏光、繰り返し: 20 MHz、パルス幅: 50 ps FWHM) を用いた。このレーザー光の偏光度をグラントムソン偏光子 (消光比が $1:10^6$) によってさらに向上させた後、偏光コンバーター (ARCoptix) に入射し、直線偏光をアジマス偏光あるいはラジアル偏光へと変換した。最終的にこの偏光ビームを対物レンズ (N.A. = 1.4, 100 \times) によって回折限界まで集光し、集光点をラスタースキャンすることで試料基板の蛍光イメージ (1 pixel = 50 nm \times 50 nm) を取得した。測定はすべて室温・真空 ($< 10^{-2}$ Pa) 条件下で行った。

基底状態のSB6はC₆構造であり、低エネルギー領域の強い1光子許容遷移は分子面内に直交した遷移双極子モーメントに由来する[3]。よって、試料基板と平行な面にのみ偏光成分をもつアジマス偏光を用いた場合、Zeonex膜中にランダムに配向した分子のうち、基板面と分子面が平行に近いもののほうがより観測されやすくなる。一方、ラジアル偏光では、試料基板に垂直な偏光成分を主にもつため、逆に基板に平行な配向の分子は観測されにくくなる。そこで、試料の同一箇所イメージをアジマス偏光とラジアル偏光で交互に測定を行うことにより、イメージ中のどの分子が基板に対してより平行な配向かを特定し、それらの分子に対して発光サイトが分子内のどの枝からどの枝に移ったかについて考察した。

【結果と考察】分子の遷移モーメントがアジマス偏光の偏光面と同一平面内にあるときの蛍光イメージを、文献4に与えられている式を用いてシミュレーションしたものを図2aに示す。このとき分子は図のようなダブルローブ型のイメージで観測され、遷移モーメントの向きはその節に沿った方向にある。図2b, cに実際にアジマス偏光を用いて同一箇所を連続して測定したイメージの一例を示す。点線で囲んだダブルローブ型で観測されたSB6は、その分子面が基板に対してほぼ平行と考えられ、その遷移モーメントの向きは両矢印の方向にあることが分かる。図2bと2cを比較すると、同一の分子において、その遷移モーメントの向きが約62°変化する挙動が観測された。SB6は直径が5nm程度あるディスク状の巨大分子であり、固体ポリマー中でそのような大きな配向変化を起こす運動を行うことは考えにくい。よって、この結果は、60°の角を成す隣接するD- π 枝の間で発光サイトがスイッチングしたことを示唆している。固体ポリマー中の微視的環境の不均一性により、分子内の6本のD- π 枝の間にはエネルギー的にわずかな差が存在し、そのうち最も安定なD- π 枝が発光サイトになると推測される。よって、発光サイトのスイッチング現象は、エネルギー的に最安定な枝が光退色や環境揺らぎの影響で変化したこと由来すると考えられる。以上のように本研究では、BMCの励起状態の局在化に由来する発光サイトのスイッチング挙動を可視化することに成功した。

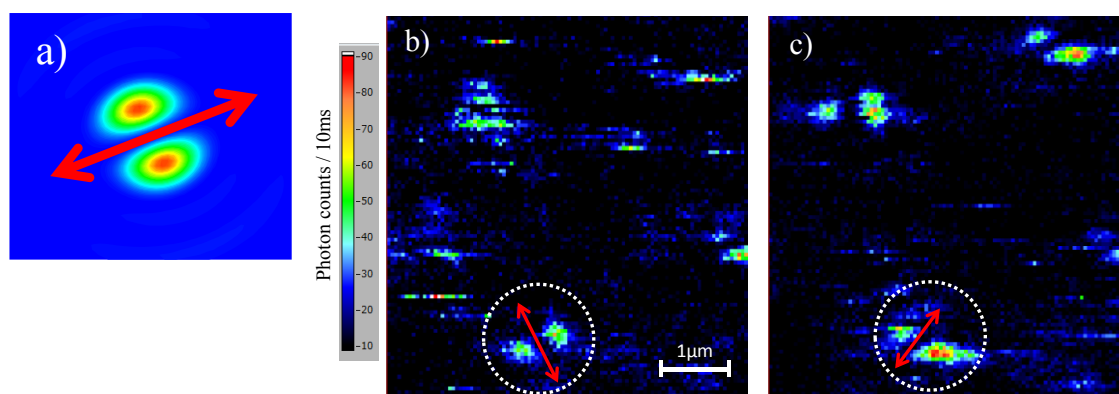


図2 a) アジマス偏光における蛍光イメージのシミュレーションと発光遷移モーメント(矢印)、アジマス偏光を用いた同一箇所のSB6の蛍光イメージ : b) 1回目、c) 2回目の測定

[1] 例えば、Terenziani, F.; Painelli, A.; Katan, C.; Charlot, M.; Blanchard-Desce, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 15742.

[2] Kobayashi, K.; Kita, Y.; Shigeiwa, M.; Imamura, S.; Maeda, S. *Bull Chem Soc Jpn.* **2009**, *82*, 1416.

[3] 三井 正明、杉村義之 第6回分子科学討論会(2012)要旨集 3D10.

[4] Ishitobi, H.; Nakamura, I.; Hayazawa, N.; Sekkat, Z.; Kawata, S. *J. Phys. Chem. B* **2010**, *114*, 2565.