

固体膜中におけるペリレンジイミド誘導体 1 分子の励起状態

ダイナミクス：MLE-KS 検定を用いた蛍光ブリンキングの統計解析

(立教大院理*, 静大院理**) ○高倉 泰*, 高橋良弥**, 三井 正明*

Excited-state dynamics of perylene diimide single-molecules in solid films: A robust statistical analysis of fluorescence blinking using the MLE-KS test

(Rikkyo Univ.*, Shizuoka Univ.***) ○Yasushi Takakura*, Ryouya Takahashi**, Masaaki Mitsui*

【序】近年、ワシントン大学の Reid らは、最尤推定法 (MLE) による最良パラメータの推定と累積分布関数 (CDF) を用いた Kolmogorov-Smirnov (KS) 検定を組み合わせることにより、蛍光ブリンキング統計を再現するモデル関数を客観的に決定する robust な統計解析法 (MLE-KS 法) を提案した[1]。実際にいくつかの系に対してこの解析法が適用され、その有用性が示されている[2,3]。最近我々のグループでは、ペリレンジイミド誘導体 (PDI, 図 1a) -ポリメチルメタクリレート (PMMA) ポリマーマトリクス系で観測される蛍光ブリンキングの研究を行い、on-time および off-time 分布の bin-time 依存性を考慮しながら MLE-KS 法を適用することで、ブリンキングを引き起こす素過程が複数存在する場合でも、ブリンキングの統計解析を通じてそれらに関する定量的情報を得ることができることを示した[4]。本研究では、当研究室で過去に研究を行った γ -シクロデキストリン (γ -CD, 図 1b) 薄膜中の PDI の蛍光ブリンキングに着目し、この系に対して MLE-KS 法を適用することで、PDI/ γ -CD 系の蛍光ブリンキング統計の再評価とその結果に基づく励起状態ダイナミクスの考察を行った。

【実験】 γ -CD 薄膜中に PDI を希薄に分散させた試料基板は、次のように作製した。PDI 濃度が 10^{-5} M のテトラヒドロフラン (THF) 溶液を調製し、これを 10^{-2} M の γ -CD 水溶液に加えて希釈することで、PDI 濃度が約 10^{-10} M の PDI/ γ -CD 水溶液を作製した。この試料溶液を洗浄したカバーガラス上に少量滴下し、スピコートすることで PDI を γ -CD 薄膜 (厚さ: 200 nm) 中に希薄に分散させた試料基板 (<0.3 分子/ μm^2) を作製した。さらにこの基板を減圧条件下で 80°C の加熱処理を行い、可能な限り膜中の水分子を除去するとともに PDI と γ -CD が包接構造を形成するようにした。以上のように作製した試料に対し、単一分子蛍光分光による蛍光マルチパラメータ (蛍光強度、蛍光スペクトル、蛍光寿命、偏光度の時間変化) の計測を室温・高真空下で行った。励起光源には、CW レーザー (波長: 488 nm) あるいはピコ秒パルスレーザー (波長: 478 nm) を用いた。蛍光ブリンキングの解析には、ヒストグラム法で決定した on-time および off-time データに対して MLE-KS 法を適用し、KS 検定における有意水準である p 値の大きさとその精度をもとに、分布を最もよく再現するモデル関数を決定した。

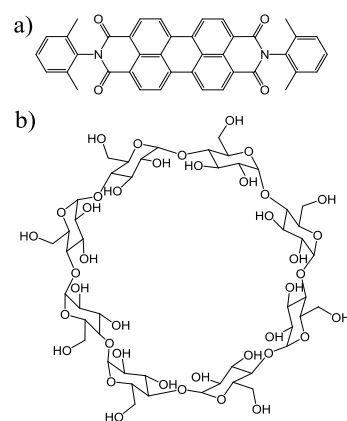


図 1 a) PDI と b) γ -CD の構造

【結果と考察】 図 2 に γ -CD 薄膜中に分散した PDI の蛍光強度と蛍光寿命の時間変化の一例を示す。 γ -CD 薄膜中のほとんどの PDI は、PMMA 中の場合と比べ、かなり高頻度なブリンキングを示した。これは γ -CD 薄膜中において、ブリンキングを引き起こしている過程の効率が PMMA 中に比べ、大幅に増大していることを示唆している。PMMA 中では、PDI は高励起三重項 (T_n) 状態から PMMA との電荷移動を起こすため、必然的に T_1 状態への項間交差を経由した反応となる[4]。このため、電荷移動が起こることによる蛍光寿命への影響は観測されない。 γ -CD 薄膜中の PDI の蛍光寿命は主に 4~5 ns 範囲で変動しており (図 2b)、これは γ -CD 水溶液中の値 (4.61 ns) とほぼ同程度であることから、この系でも PDI/PMMA 系と同様、 T_n 状態から反応が起こっていると考えられる。

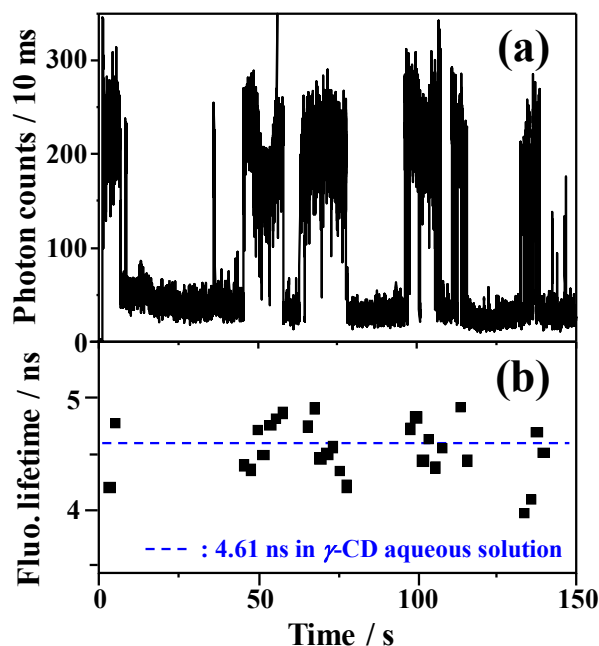


図 2 PDI の蛍光強度と蛍光寿命の時間変化

図 3 に 162 分子から得た on-time および off-time の CDF と MLE-KS 解析を行った結果を示す。 p 値として統計学的に十分な大きさの値は得られなかったが、対数正規関数が on-time 分布を、Weibull 関数が off-time 分布を最も良く再現した。これらの結果は PDI/PMMA 系の結果とは大きく異なっており、 T_n 状態から電荷移動とは異なる反応が起きている可能性が示唆された。当日の発表では、この反応機構について詳しく議論する。

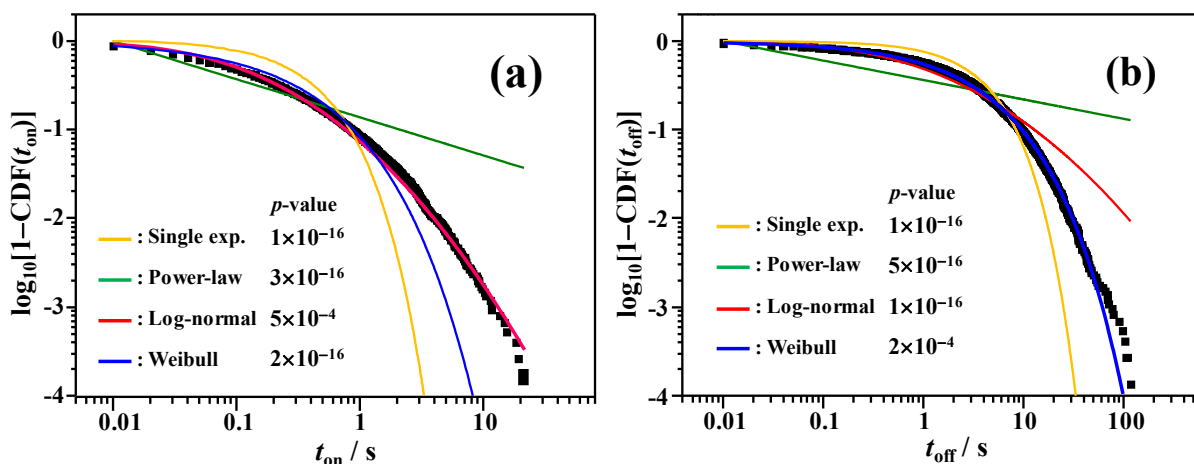


図 3 162 個の PDI 単一分子から得た a) on-time および b) off-time の累積度数分布。MLE-KS 解析により得られた各モデル関数のベストフィット曲線と p 値

[1] Riley, E.A.; Hess, C.M.; Whitham, P.J.; Reid, P.J. *J. Chem. Phys.* **2012**, *136*, 184508.

[2] Hess, C.M.; Riley, E.A.; Reid, P.J. *J. Phys. Chem. B* **2014**, *118*, 8905–8913.

[3] Wong, N.Z.; Ogata, A.F.; Wustholz, K.L. *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 21075–21085.

[4] Mitsui, M.; Unno, A.; Azechi, S. *J. Phys. Chem. C in press.*