

アンサンブル分光と単一分子分光による D- π -A- π -D 四重極子色素の発光挙動に対する固体環境効果の解明

(立教大院理^{*}, 静岡大院理^{**}) ○水上 俊成^{*}, 高倉 泰^{*}, 井上 翔太^{**}, 小林 健二^{**}, 三井 正明^{*}

Rigid environmental effects on fluorescence behaviors of D- π -A- π -D quadrupolar dyes revealed by ensemble and single-molecule spectroscopy

(Rikkyo Univ.^{*}, Shizuoka Univ.^{**}) ○Toshinari Mizukami^{*}, Yasushi Takakura^{*}, Shouta Inoue^{**},

Kenji Kobayashi^{**}, Masaaki Mitsui^{*}

【序】分子内に複数の電荷のドナーとアクセプターを持つ多重極子色素は、溶液中で優れた2光子吸収特性や顕著な発光ソルバトクロミズムを示し、そのユニークな励起状態挙動が注目を集めている。これらの特性は励起状態における分子構造の対称性の低下とそれに伴う励起状態の局在化に起因すると考えられているが、色素を材料として用いる際の固体環境では、構造緩和は大きく制限されるため、溶液中とは異なる発光挙動を示す可能性がある。我々は、*p*-(*p*-ジオクチルアミノスチリル)フェニルエチニル基をドナーとした D- π -D 四重極子色素である SB2 (Fig. 1a) が、固体膜中や固-固界面において、溶液中とは異なる特徴的な発光挙動を示すことを明らかにしてきた。本研究では、SB2 の中心部を電子受容性 (A) の高いジケトピロロピロール誘導体に置き換えた、D- π -A- π -D 色素である DPPT (Fig. 1b) を対象とし、溶液中におけるアンサンブル分光と高分子薄膜中およびガラス-高分子界面における単一分子分光から、発光挙動に対する固体環境効果を調査した。

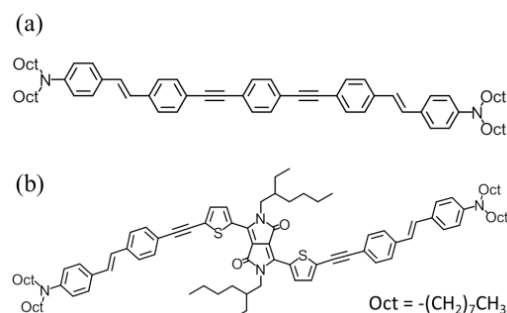


Fig. 1 Molecular structures of (a) SB2 and (b) DPPT

【実験】アンサンブル分光では、極性の異なる4つの溶媒に DPPT を溶解させ、各溶液の蛍光強度、蛍光寿命、蛍光スペクトルを測定した。単一分子分光では三つの試料を作製した。一つ目は DPPT と低極性高分子である Zeonex の混合トルエン溶液をカバーガラス上にスピノコートして、DPPT が Zeonex 膜中に希薄に分散した試料基板を作成した。二つ目は、同様にして DPPT が高極性高分子であるポリフッ化ビニリデン (PVDF) 膜中に分散した試料基板を作製した。三つ目は、DPPT のみをカバーガラス上に吸着させ、その上を Zeonex で被覆した試料基板を作製した。円偏光の波長 478 または 634 nm のピコ秒パルスレーザー光を励起光に用い、任意の単一分子に照射し続けることで、蛍光強度、蛍光スペクトル、蛍光寿命を測定し、それぞれの試料に対して 100 分子以上の発光挙動を評価した。

【結果と考察】アンサンブル測定の結果を Table 1 に示す。より極性の高い溶媒中において蛍光強度は減少し、THF ($\epsilon_s \sim 7.5$) 中では完全に発光しなくなった。また、蛍光寿命は次第に短くなった。さらに、多重極子色素でしばしば観測される顕著な発光ソルバトクロミズムは、この分子では観測されなかった。これらの結果は、分子構造の対称性が低下した高極性状態が無発光性であり、この状態が極性と共にエネルギー的に安定され、生成収率が增大するためと推測される。

Table 1 Fluorescence properties of DPPT in solutions

Solvent	ϵ_s	Relative intensity	Fluorescence lifetime / ns	Wavelength of the 2nd peak / nm
<i>n</i> -hexane	1.9	1	1.81	699.5
toluene	2.4	0.38	1.68	718.5
chloroform	4.8	0.047	0.49	719.3
THF	7.5	0	na	na

単一分子から得られた蛍光寿命のヒストグラムを Fig. 2 に示す。低極性である Zeonex ($\epsilon_s = 2.3$) 薄膜中では、蛍光寿命は 2 ns 前後に分布が集中し、*n*-ヘキサン中と同程度の値を示した。これは、低極性環境では液体・固体に関わらず、対称性が低下した高極性状態が安定化を受けないためだと考えられる。一方、高極性である PVDF ($\epsilon_s = 6 \sim 13$) 薄膜中とガラス表面では、極性溶媒中の挙動とは異なり、蛍光強度は減少せず、3 ns 程度の長寿命化した分子が多数観測された。また同様の現象は SB2 においても観測され、D- π -A- π -D 色素の発光特性には顕著な固体環境効果が観測されることが明らかとなった。Fig. 3 に示すように、蛍光スペクトルの第二ピークの極大波長と蛍光寿命の間には弱い負の相関が観測された。固体環境中では、多くの DPPT 分子が C₂ 構造から対称性の低下した非平面ねじれ構造（実効的な π 共役系の広がりや縮小した構造）の状態に固定されており、その構造のまま光吸収・発光をしていると仮定すると、スペクトルの短波長化や蛍光寿命の増大の説明が可能となる。Fig. 2 の幅広い蛍光寿命分布は、非平面構造のねじれの程度（実効的な π 共役系の広がり）に不均一性があることを示唆していると考えられる。以上のように、D- π -A- π -D 色素の発光特性は溶液中とは大きく異なり、固体環境特有の発光特性を示すことが明らかとなった。

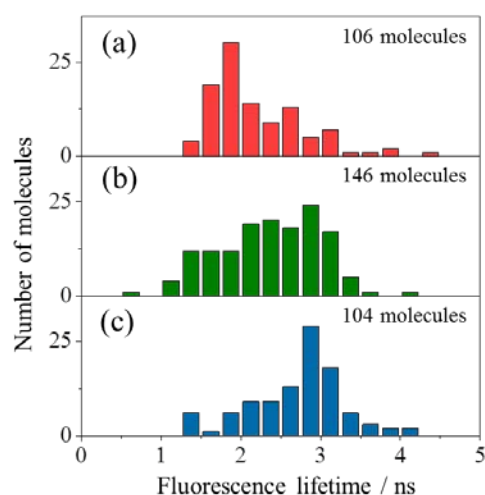


Fig. 2 Histograms of fluorescence lifetime of DPPT, embedded in (a) a Zeonex and (b) PVDF films, and (c) at a glass-Zeonex interface.

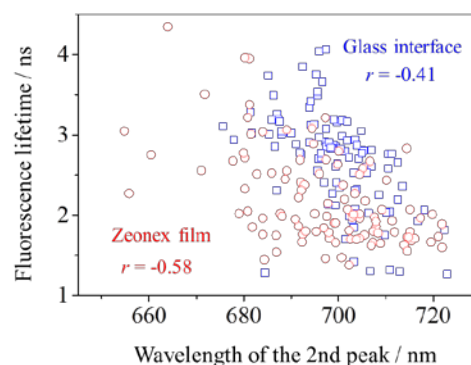


Fig. 3 Correlation between wavelength of the second peak in fluorescence spectra and fluorescence lifetime of DPPT in a Zeonex film (red circle) and at a glass-Zeonex interface (blue square).