

## 単一分子分光によるD- $\pi$ -A- $\pi$ -D四重極子色素の 発光特性に対する環境効果の解明

<sup>1</sup>立教大院理, <sup>2</sup>静大院理

○水上俊成<sup>1</sup>, 井上翔太<sup>2</sup>, 小林健二<sup>2</sup>, 三井正明<sup>1</sup>

### Environmental Effects on Fluorescence Characteristics of D- $\pi$ -A- $\pi$ -D Quadrupolar Dyes Revealed by Single-Molecule Spectroscopy

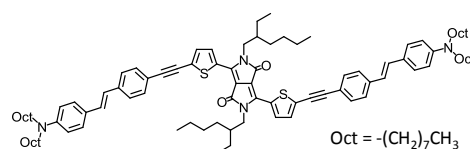
○Toshinari Mizukami<sup>1</sup>, Shouta Inoue<sup>2</sup>, Kenji Kobayashi<sup>2</sup>, Masaaki Mitsui<sup>1</sup>

<sup>1</sup> College of Science, Rikkyo University, Japan

<sup>2</sup> Graduate School of Science, Shizuoka University, Japan

**【Abstract】** Multipolar dyes bearing electron donor (D) and acceptor (A) groups linked by  $\pi$ -conjugated units are attracting tremendous attention owing to their non-linear optical properties and promising application in optoelectronic devices and solar cells. The optical properties of multipolar dyes have been extensively studied, but most of studies focused on the properties in liquid media. The excited state dynamics involving conformational change may be different between in solid environment and solution. Thus, we herein investigated the environmental effects on fluorescence characteristics of a D- $\pi$ -A- $\pi$ -D quadrupolar chromophore, hereafter designated as DPPT, using single-molecule fluorescence spectroscopy. We found that DPPT single molecules in a glassy polymer exhibit longer fluorescence lifetimes than those in a rubbery polymer due to restriction of conformational relaxation. Accordingly, this study reveals that the quadrupolar chromophore embedded in solid (rigid) environments exhibits inimitable fluorescence properties which significantly differ from those in liquid (soft) environments.

**【序】** 複数の電荷ドナー (D) と電荷アクセプター (A) から成る多重極子色素は優れた光学特性を持つため、二光子吸収材料や有機 EL、太陽電池などへの応用が期待されており、その物性に大きな興味を持たれている。しかし、これまで報告されている色素の物性評価の多くは溶液中におけるものであり、実際に材料として用いられる固体媒体中での物性はほとんど調べられていなかった。特に、これらの色素はコンフォメーション変化を伴う励起状態挙動を示すため、構造緩和が抑制される固体環境では、溶液中とは異なる物性を持つ可能性がある。本研究では、D- $\pi$ -A- $\pi$ -D 型四重極子色素である DPPT (Fig. 1) の発光特性に対する固体環境 (rigidity) の影響を、単一分子蛍光分光 (SMFS) を用いて調査した。



**Fig. 1** Molecular structure of DPPT.

実際に材料として用いられる固体媒体中での物性はほとんど調べられていなかった。特に、これらの色素はコンフォメーション変化を伴う励起状態挙動を示すため、構造緩和が抑制される固体環境では、溶液中とは異なる物性を持つ可能性がある。本研究では、D- $\pi$ -A- $\pi$ -D 型四重極子色素である DPPT (Fig. 1) の発光特性に対する固体環境 (rigidity) の影響を、単一分子蛍光分光 (SMFS) を用いて調査した。

**【実験】** ポリメチルアクリレート (PMA,  $T_g = 282$  K) と極微量の DPPT の混合トルエン溶液を、よく洗浄したカバーガラスにスピンコートし、DPPT が PMA 薄膜中に希薄に分散した試料基板を作製した。SMFS 測定は自作のレーザー走査光学顕微鏡を用いた[1]。冷却した Ar ガスを試料基板に吹き付けて試料の温度を制御し、PMA がゴム状 (293 K) とガラス状 (273 K) のそれぞれの条件で SMFS 測定を行った。波長 634 nm のピコ秒パルスレーザー光 (円偏光) を回折限界まで集光し、任意の単一分子に照射し続けることで、蛍光強度・蛍光寿命・蛍光スペクトル・偏光度を測定し、それぞれ

の条件で 100 分子以上の発光挙動を評価した。

【結果・考察】溶液中における DPPT 発光特性を Table 1 に示す。四重極子分子が典型的に示す顕著な発光ソルバトクロミズム[2]は、この分子では観測されなかったが、より高極性の溶媒中において蛍光量子収率および蛍光寿命の著しい低下が観測された。DPPT と類似した $\pi$ -A- $\pi$ 構造の色素に対して同様の測定をした結果、そのような極性依存性が観測されなかったことから、極性溶媒中の DPPT は、通常 of 四重極子分子と同様、励起状態において分子内電荷移動を起こし、その状態から発光せずに無輻射的に高速失活しているものと推測される。一方、固体環境中においては、無極性高分子である Zeonex ( $\epsilon_s = 2.3$ ) と極性高分子である PVDF ( $\epsilon_s = 6-13$ ) 薄膜中で、同等の蛍光強度が観測され、DPPT は溶液中とは異なる特性を示した。

**Table 1** Fluorescence properties of DPPT in solutions.

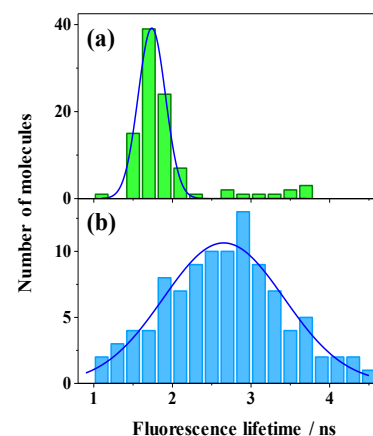
solvent	$\epsilon_s$	$\lambda_{\text{abs}} / \text{nm}$	$\lambda_{\text{em}} / \text{nm}$	$\Phi_f$	$\tau_f / \text{ns}$
<i>n</i> -hexane	1.9	621	645	0.52	1.8
toluene	2.4	632	659	0.61	1.7
chloroform	4.8	631	662	0.14	< 0.49
THF	7.5	629	659	NA	< 0.49

次に、色素の発光特性に対する固体環境の影響を SMFS により調査した。単一分子から得られた DPPT の蛍光寿命のヒストグラムを Fig. 2 に示す。ゴム状態の PMA 中において (Fig. 2a)、蛍光寿命は 1.7 ns 前後に分布し、トルエン中の値とよく一致した。一方、ガラス状態の PMA 中では、非常に幅広い分布が観測され、溶液中では観測されない 2 ns を超える長寿命種が存在していることが分かった。また、ガラス状態において、蛍光波長と蛍光寿命の間には負の相関が観測され (Fig. 3)、この結果は、ねじれ構造を系統的に考慮した理論計算を行うことにより再現された。よって、ガラス状態において DPPT が様々なねじれ構造で固定化されたことにより、遷移エネルギーの増大および振動子強度の低下が起こり、その結果、蛍光寿命の長寿命化と分布のブロード化が起こったものと解釈される。

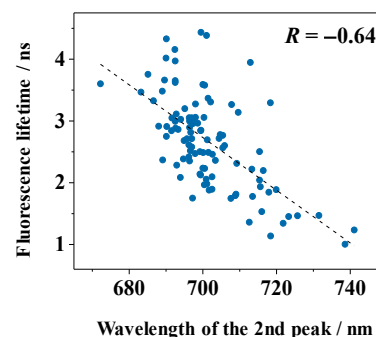
以上より、DPPT は soft な環境下においては、励起状態でねじれ構造から平面構造への構造緩和を起こすが、rigid な環境下においては、様々なねじれ構造が生じ、それらの構造緩和が強く抑制されることが示唆された。このことは、四重極子色素の光物性を固体環境で活用する場合、ねじれを抑制するような分子デザインあるいは環境場を用意する必要があることを示唆している。

#### 【参考文献】

- [1] M. Mitsui et al. *RSC Adv.* **2012**, 2, 9921.  
 [2] B. Derenka, E. Vauthey et al. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, 138, 4643.



**Fig. 2** Histograms of fluorescence lifetime of DPPT embedded in (a) rubbery (293 K) and (b) glassy (273 K) PMA films.



**Fig. 3** Correlation plot between fluorescence lifetime and wavelength of the second peak in fluorescence spectra of DPPT in a glassy state PMA film (273 K).  $R$  denotes a correlation coefficient.