

## 界面とバルク環境下で顕著に異なる励起状態挙動を示すD- $\pi$ -D色素

<sup>1</sup>立教大理, <sup>2</sup>静大院理

○三井正明<sup>1</sup>, 高倉泰<sup>1</sup>, 新堀佳紀<sup>1</sup>, 中本将司<sup>2</sup>, 藤原寛<sup>2</sup>, 小林健二<sup>2</sup>

### A D- $\pi$ -D dye that exhibits remarkably different excited-state behaviors under interface and bulk environments

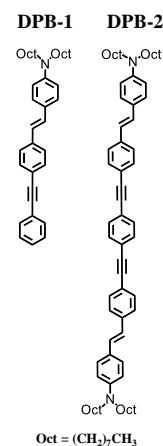
○Masaaki Mitsui<sup>1</sup>, Yasushi Takakura<sup>1</sup>, Yoshiki Niihori<sup>1</sup>, Masashi Nakamoto<sup>2</sup>,  
Yutaka Fujiwara<sup>2</sup>, Kenji Kobayashi<sup>2</sup>

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

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

**【Abstract】** We undertake an ensemble and single-molecule spectroscopic investigation into the photophysical characteristics of a highly fluorescent D- $\pi$ -D chromophore (**DPB-2**) embedded in a polystyrene (PS) film or adsorbed at a PS-glass interface. In the PS film, the **DPB-2** single-molecules exhibited similar fluorescence properties to those in nonpolar solutions. Remarkably, the single-molecule fluorescence lifetimes of **DPB-2** at the PS-glass interface was much longer than those in the PS film. Experimental and theoretical considerations suggest that fluorescence emission of **DPB-2** in the PS film occurs from the symmetric quadrupolar state formed through planarization, whereas such conformational relaxation is prohibited at the interface due to the strong physical constraint and surface-induced symmetry-breaking occurs in the adsorbed D- $\pi$ -D dye molecules.

**【序】** 分子内に複数の電荷ドナー (D) やアクセプター (A) 部位を持つ多重極子発色団は、優れた吸収・発光特性を有し、発光材料や非線形光学材料として注目を集めている。Fig.1 に示す **DPB-2** は、D 部位である両端のジオクチルアミノフェニルスチリル基とそれらをつなぐ  $\pi$  共役部位から成る新規に合成した D- $\pi$ -D 型蛍光色素であり、溶液中における高い発光性と溶媒の極性に応じた発光溶バトクロミズムを示す。本研究では、高分子膜中およびガラス-高分子界面における **DPB-2** の励起状態挙動を、単一分子蛍光分光 (SMFS) 法を用いて調査した。その結果、この色素が高分子膜中とガラス-高分子界面において、顕著に異なる励起状態挙動を示すことを見出したので報告する。

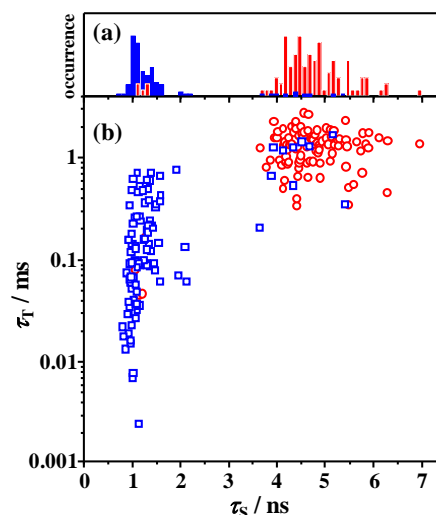


**Fig.1** Structures of **DPB-1** and **DPB-2**.

**【実験】** 本研究では、次の①と②の手順で作製した2つの試料基板に対して SMFS 測定を行った。① **DPB-2** とポリスチレン (PS,  $M_w = 50000$ ) を溶解させたトルエン溶液をガラス基板上に滴下・スピコートすることにより、PS 薄膜中 (膜厚: 約 200 nm) に **DPB-2** を極希薄 ( $\sim 0.2$  molecules/ $\mu\text{m}^2$ ) に分散させた試料を作製した。② **DPB-2** をカバーガラス表面上に極希薄に吸着させた後、その上を PS 膜で被覆し、ガラス-PS

界面に **DPB-2** が束縛された試料を作製した。SMFS 測定では、波長 440 nm のピコ秒パルスレーザー (70 ps FWHM, 20 MHz) 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、偏光度の時間変化を並列測定した。また、**DPB-1** および **DPB-2** の溶液中での分光測定、基底状態と励起状態に対する量子化学計算を行った。

【結果と考察】 図 2a に PS 膜中およびガラス-PS 界面に存在する **DPB-2** (計 404 分子) から得られた  $S_1$  寿命 ( $\tau_s$ ) 分布を示す。PS 膜中では、無極性溶媒中の値 (ca. 0.8 ns) とほぼ同程度の 1 ns 付近を中心とする分布、ガラス-PS 界面では、4.5 ns 付近を中心とする長寿命の幅広い分布が得られた。また、各単一分子の蛍光自己相関関数を求めたところ、 $T_1$  状態への項間交差 (ISC) に基づく単一指数減衰が観測された。その減衰曲線の解析から、各分子の ISC 量子収率 ( $\Phi_{ISC}$ ) と  $T_1$  寿命 ( $\tau_T$ ) を決定した。このようにして得た  $\tau_T$  と  $\tau_s$  の相関プロットを



**Fig.2** (a) Histograms of single-molecule fluorescence lifetimes of **DPB-2** embedded in a PS film (blue) and at a PS-glass interface (red). (b) Correlations between  $\tau_s$  and  $\tau_T$  of **DPB-2** single-molecules.

図 2b に示す。PS 膜中の **DPB-2** の  $\tau_T$  は、1  $\mu\text{s}$  から 1 ms までの非常に幅広い値を持つのにに対し、ガラス-PS 界面の **DPB-2** では、 $\tau_T$  は 1 ms 前後の長寿命な値に分布が集中した。さらに、PS 膜中の **DPB-2** の蛍光スペクトルのピークの半値幅は 1000–1700  $\text{cm}^{-1}$  に分布しており、無極性溶媒中で観測されたスペクトルと形状の類似性が確認された。一方、ガラス-PS 界面の **DPB-2** の蛍光スペクトルは、PS 膜中の **DPB-2** よりも短波長に観測され、半値幅も 500–800  $\text{cm}^{-1}$  と小さく、シャープな形状を示した。

溶液中や理論計算の結果も考慮すると、上記の SMFS の結果は次のように解釈される。PS 膜中の **DPB-2** の蛍光寿命や蛍光スペクトルは無極性溶媒中のものと類似していることから、PS 膜中では溶液中と同様、 $S_1$  状態での構造緩和 ( $S_1$  状態の平衡構造への構造緩和) が起こっていると考えられる。また、PS 膜中における **DPB-2** の  $\tau_T$  の大きな不均一性は、PS 膜の深さ方向における **DPB-2** の存在位置の違いを反映しており、ガラス-PS 界面により近い (より深い) 位置に存在している分子のほうが酸素による消光を受けにくいいため、 $T_1$  寿命がより長寿命になっていると解釈される。実際、ガラス-PS 界面における **DPB-2** の  $\tau_T$  は 1 ms 前後のより長寿命な値に分布が集中している (Fig.2)。また、ガラス-PS 界面では、PS 膜中よりもスペクトル形状が劇的にシャープになり、 $S_1$  寿命が極性溶媒中の **DPB-1** の自然放射寿命  $\tau = 3.5\text{--}4.0$  ns と近い値を示していることから、界面では、ガラス表面との相互作用によって構造緩和が強く抑制され、かつ構造の対称性の破れ (symmetry-breaking) が誘起されることにより、電子状態の局在化が起こっているものと考えられる。

以上の結果は、**DPB-2** が高分子膜環境 (バルク環境) と界面環境の違いを鋭敏に反映する能力を有する 1 分子蛍光プローブ材料であることを示している。