

1P186

金基板上に成膜したローダミンを中心核とする dendron の蛍光挙動

(情報通信研究機構・関西先端研究センター)

内藤幸人、大友 明、三木秀樹、青木 勲、益子信郎

【序論】ナノ構造の構築に光反応を利用した場合、その反応を分子レベルで制御することが必要となる。その方法の一つとして、ナノプローブと基板上に成膜した分子間でのエネルギー移動反応を利用することを考えている(図1)。位置制御可能なナノプローブ上の分子を光励起しそこからのエネルギー移動により基板上分子に反応を起こすことができれば、ナノプローブを走査することで基板上に反応物による分子細線をデザインできる。これを実現するためには様々な条件を考慮しなければならないが、今回の実験ではエネルギー移動をナノプローブから基板方向に限定し、ナノプローブ上に成膜した分子間ではそれを起こさせないための条件を探った。一般に分子間エネルギー移動を抑制するにはその分子間距離を十分に引き離せば良いが、これを検討するモデルとしてローダミン色素を中心核として持つコーン型の dendron を取り上げ、基板上でこれらを自己組織化(SAM)膜として形成し、ローダミン間のエネルギー移動の有無を調べた。Dendronを使用した場合そのサイズ(世代G)に応じて中心核ローダミン間の距離を制御することが期待できる。このように準備されたローダミン部位に対して光励起を行った際、ローダミン間距離の関数として膜内にある他のローダミンへのエネルギー移動あるいはアニヒレーションを抑制できるようになれば、SAM膜内で「孤立して」光励起分子を準備できることになり、目的とするナノプローブと基板間だけにエネルギー移動過程を限定できる目処が立てられる。

【実験】試料として用いたローダミンBを中心核に持つ dendron は3,5-ジメルカプトベン

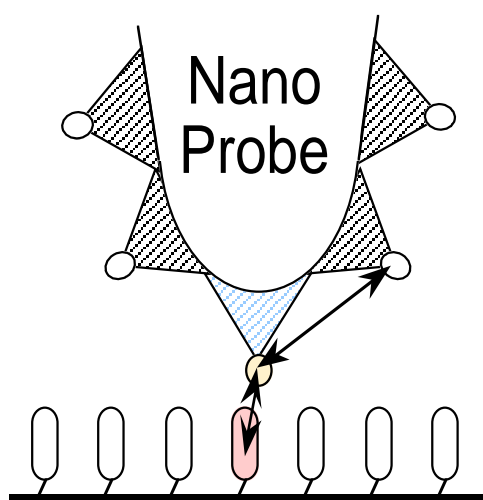


図1. ナノプローブから基板へのエネルギー移動模式図

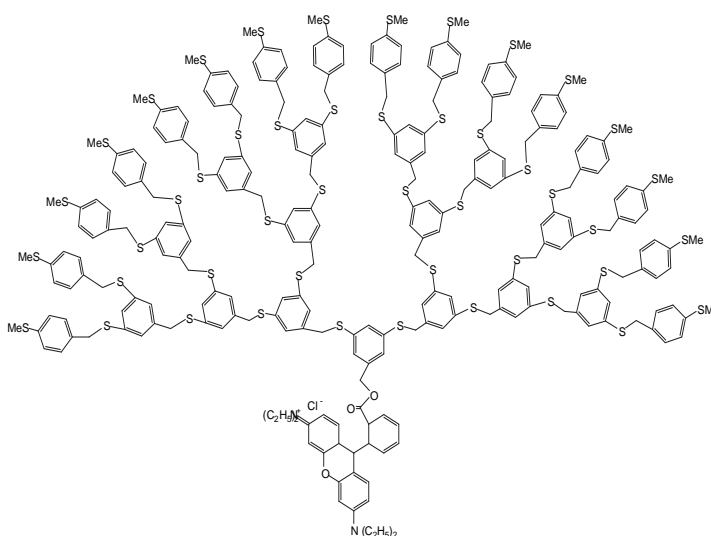
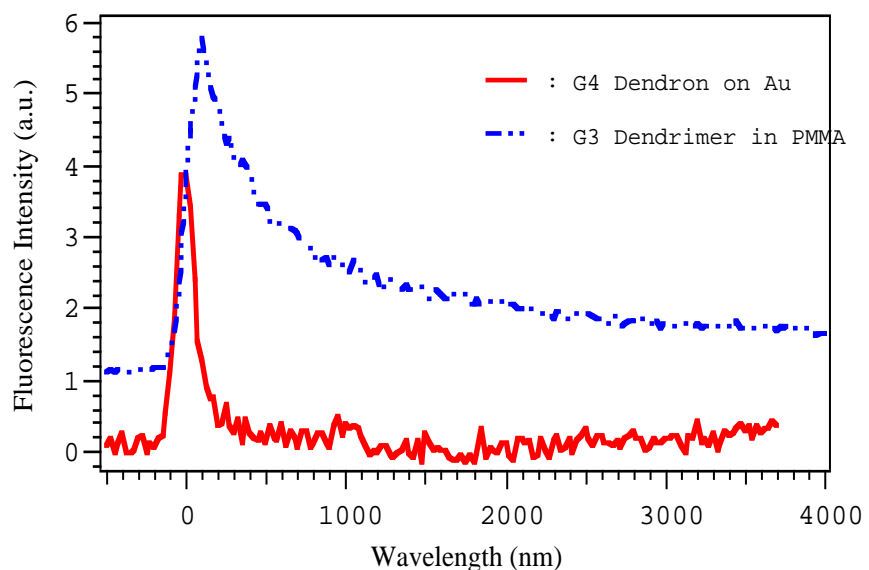


図2. ローダミンBを中心核にもつG4 dendron

ジル誘導体を出発物質に文献1に従って合成し、終末端は-SCH₃基で修飾した。図2に示すのはサイズが第4世代(G4)のものである。Au基板上でのSAM膜形成は、この dendron のトルエン溶液あるいはジクロロメタン溶液にスパッタ法により作成したAu基板を数時間浸潤させることにより行った。こうして得られたAu基板上のSAM膜に対して、膜内ローダミン間のエネルギー移動の有無は定常蛍光強度や光学顕微鏡を利用して蛍光寿命を測定して調べた。蛍光寿命測定には、励起光として再生増幅フェムト秒Ti:Sapphireレーザー (Spectra-Physics; Hurricane) の出力を光パラメトリック増幅して得られた530nmのサブピコ秒パルスを用いた。蛍光観測には分光器とゲート付きICCD (LaVision; PicoStar) を使用し、時間分解蛍光スペクトルを得た。

【結果と考察】G1からG4 dendron における定常蛍光測定の結果から、G1およびG2において蛍光失活していたものが、G3より大きなサイズでは蛍光観測できることからG4 dendron ではローダミン間距離が充分離れていることが期待できた。次に図3に示すのはG4 dendron からの蛍光減衰である。対照実験として行った高分子PMMA膜中のローダミンを中心核に持つG3 dendrimer の蛍光寿命と比べてかなり短くなっていることがわかる。この結果は期待に反してG4 dendron においてもローダミン間でエネルギー移動が起きていることを示唆している。G3 dendrimer との比較から、dendrimer の場合はローダミンが dendron 部位に被われているためローダミン同士の近接がさけられるが、G4 dendron では dendron 部位のサイズが一つ大きくてもローダミン部位の開放部分が大きいので、今回の試料調整では均一的な成膜ができずにローダミン間の距離が期待しているように充分とれていない可能性があげられる。またこのことは顕微鏡光学像からもAu基板の位置により蛍光の強弱が大きく異なることが観測されており、dendron 同士の凝集が起きていることが示唆されている。そこで現在浸潤用溶液の濃度を下げて凝集を起こしにくい状態でSAM膜形成の再検討を行っており、均一的な蛍光光学像が得られつつある。

図3. Au基板上に成膜したG4 dendron および高分子膜中のG3 dendrimer からの蛍光減衰曲線



文献

1. H.Miki, A.Otomo, S.Yokoyama, S.Mashiko Thin Solid) Film p(2005