

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年6月4日現在

機関番号：13801

研究種目：若手研究（A）

研究期間：2008～2011

課題番号：20685001

研究課題名（和文）低温マトリクス単離顕微分光による単一分子ナノ集合体の光物性の解明

研究課題名（英文）Elucidation of photophysico-chemical properties of single molecular nano-aggregates by using a low-temperature matrix isolation microscopy

研究代表者

三井 正明（MITSUI MASAOKI）

静岡大学・理学部・准教授

研究者番号：90333038

研究成果の概要（和文）：単一分子計測が可能な温度可変レーザー走査顕微分光装置を開発し、それを用いた分子・分子ナノ集合体の光物性と励起状態ダイナミクスに関する研究を推進した。それにより次の成果を得た。1) 発光材料として有望なアントラセン誘導体に対して、高分子薄膜中における励起三重項寿命，項間交差収率，光退色量子収率を定量的に決定した。2) テトラセンと p-ターフェニルを組み合わせた複合有機ナノ粒子中における電子励起エネルギー移動を調べ、この系における非常に高効率なエネルギー移動の原因を理論的に解明した。3) シクロデキストリン薄膜中におけるペリレン誘導体の光誘起反応を単一分子分光によって調べ、この系では包接錯体内で水素原子移動反応が起こっていることを示唆する結果を初めて見出した。

研究成果の概要（英文）：We have developed a variable-temperature single-molecule spectroscopy (SMS) apparatus and revealed photophysical/photochemical properties of several organic dyes and their nano-aggregates as follows. 1) The triplet lifetimes, intersystem crossing yields, and photobleaching yields for single-molecules of 9,10-bis(phenylethynyl)anthracene embedded in polymer films were quantitatively determined. 2) We examined the electronic energy transfer (EET) in tetracene-doped p-terphenyl nanoparticles and theoretically revealed the origin of the extremely efficient EET in this system. 3) SMS of perylene bisimide (PDI) in a γ -cyclodextrin (γ CD) solid film was performed, and we found that the hydrogen atom transfer reaction would take place between PDI and γ CD in the inclusion complex.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	8,800,000	2,640,000	11,440,000
2009年度	5,700,000	1,710,000	7,410,000
2010年度	3,300,000	990,000	4,290,000
2011年度	1,900,000	570,000	2,470,000
年度			
総計	1,9700,000	5,910,000	25,610,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学・物理化学

キーワード：分子ナノ集合体，ナノ粒子，顕微分光

1. 研究開始当初の背景

分子クラスターや超分子をはじめとするナノメートルスケールのソフトな集合体では、構造の不均一性（構造異性体）や構造ゆらぎ（構造異性化）といった静的・動的な不均一性がその物性や反応性に大きな影響を与え得る。しかしながら、このような不均一性を有する系に対して通常集団平均測定を行っても、得られる情報は平均化されてしまい、分子レベルの精密な知見を得ることは難しい。そこで本研究では、集団平均を排除した単一分子/単一粒子計測を行うための温度可変顕微分光装置を新たに開発し、分子や分子ナノ集合体1個1個の蛍光マルチパラメータ（蛍光強度、蛍光寿命、蛍光スペクトル、偏光度など）の時間変化を並列計測することで、凝縮相におかれたソフトなナノ物質系の光物性や光誘起ダイナミクスを不均一性の影響や程度を明確に規定しながら、明らかにしていくことを提案した。

2. 研究の目的

本研究では、単一分子計測が可能な顕微分光装置（単一分子蛍光分光装置）を独自に開発することを第一の目的とした。さらにその装置を用いて、種々の固体マトリクス中における分子・分子ナノ集合体の光物性や励起状態ダイナミクスを“系にどの程度の不均一性が存在するのか？”を単一分子/単一粒子計測によって明確に規定しながら解明することを第二の目的として研究を行った。

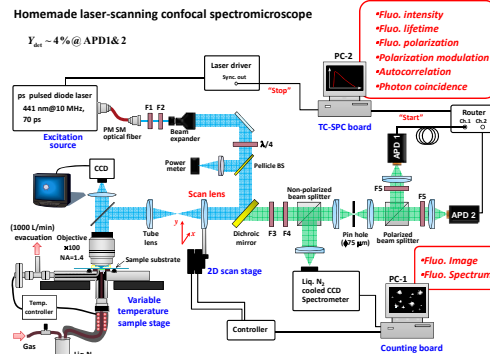
3. 研究の方法

蛍光強度、蛍光スペクトル、蛍光寿命などの蛍光マルチパラメータの時間変化を並列計測することが可能な単一分子蛍光分光装置を開発し、それを用いて高分子や分子固体などのマトリクス中に閉じ込められた π 電子系有機分子およびその集合体の光物理パラメータの定量的評価や励起状態ダイナミクスの解明を推進する。

4. 研究成果

(1) 温度可変単一分子蛍光分光装置の開発

単一分子および単一分子ナノ集合体の蛍光寿命や蛍光スペクトルなどの蛍光マルチパラメータの時間変化を計測することが可能なレーザー走査顕微分光装置を開発した。



時間相関単一光子計数法と Time-tagged and time-resolved (T3R) モードによるデータ集録を組み合わせることで、「測定開始時から光子検出までの時間間隔」と「励起光パルスとそれによって生じた光子が検出されるまでの時間間隔」という二つの異なる時間軸の情報をすべての光子について得られるようにした。それにより蛍光強度・蛍光寿命・偏光度の時間変化や光子自己相関・相互相関を取得できるシステムを構築した。さらに、減圧条件下で試料基板に冷却（あるいは加熱）した不活性ガスを吹き付けるという簡便な方法により、試料基板温度を $-40\sim 80^\circ\text{C}$ の範囲で制御できる基板ホルダーを独自に開発し[1]、本研究の第一の目的であった温度可変単一分子蛍光分光装置を完成させた。

(2) 単一分子分光によるアントラセン誘導体の項間交差と光退色挙動の解明

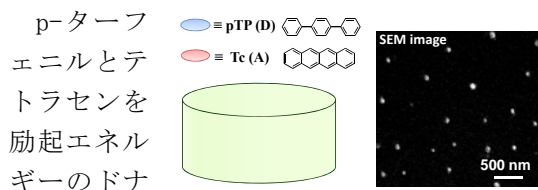
9,10-ビスフェニルエチニルアントラセン (BPEA, 右図) は

C#Cc1ccc2c(c1)c3ccccc3c2C#Cc4ccccc4

オプトエレクトロニクスやフォトニクス材料として有用な高発光性アントラセン誘導体 ($\Phi_f \sim 1$) である。本研究では、アンサンブル測定からは決定することが不可能であった BPEA の励起三重項状態寿命や項間交差量子収率 (Φ_{isc}) を蛍光ブリンキングならびに蛍光強度の自己相関関数の解析から初めて決定し、この分子が極めて小さな Φ_{isc} 値を持つことを初めて定量的に示すことに成功した。またその原因を電子励起状態に対する理論計算から明らかにした。さらに BPEA の光退色量子収率を決定し、BPEA が非常に小さな光退色量子収率を持つ優れた緑色蛍光プローブであることを示した。現在この成果を英

国王立化学会の論文誌に投稿中である。

(3) 複合有機ナノ粒子の励起エネルギー移動の研究

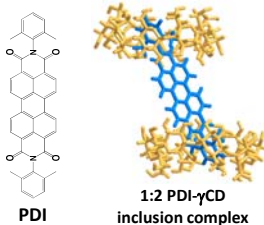


ー(D)とアクセプター(A)とし

て組み合わせた複合有機ナノ粒子を作成し、その励起エネルギー移動過程について実験と理論の両面から検討を行った。その結果、この系ではアクセプターであるテトラセン 1 分子により約 10^4 個のドナー分子が消光されていることが分かった。そこでこの系における励起エネルギー移動効率の A/D 比依存性を求めたところ、超高効率な励起エネルギー移動がこの系で起こっていることが分かった。この実験結果は、高速励起子拡散モデルと共鳴励起エネルギー移動モデルを融合させた理論モデルによってよく再現され、この系の超高効率励起エネルギー移動がホストナノ粒子中の高速励起子拡散に由来するものであることを明らかにした。

(4) 単一分子分光によるシクロデキストリン包接錯体内反応の解明

分子包接現象を示す代表的化合物であるシクロデキストリン (CD) の固体薄膜中において、ペリレンジイミド (PDI, 右図) 誘導体が顕著な蛍光ブリンキングを示すことを見出した。そのブリンキング挙動の解析を行い、蛍光が観測されない持続時間 (off-time, t_{off}) の確率密度分布 $P(t_{\text{off}})$ を多数の単一分子に対して求めた。それらのデータのほとんどは、系の非指数関数的振る舞いを記述するのにしばしば用いられる拡張型指数関数 ($P(t_{\text{off}}) \propto \exp[-(t_{\text{off}}/\tau_{\text{KWW}})^\beta]$) でよく再現された。このことからブリンキングの原因となっている反応が起こっている距離の不均一性は非常に小さく、近距離で反応が起こっていることが強く示唆された。PDI の S_0 - S_1 吸収と T_1 - T_n 吸収は同じエネルギー領域



1:2 PDI- γ CD inclusion complex

にあるため、高い光子密度による光励起の条件では項間交差が起こると高い確率で T_1 - T_n 吸収が起こって高励起三重項状態が形成し得る。PDI の励起状態に対する分子軌道計算から、 T_1 - T_n 吸収のエネルギー領域に n - π^* 状態が存在していることが分かり、この高励起 $^3(n-\pi^*)$ 状態の PDI が γ CD から水素引き抜き (γ CD から PDI 誘導体への水素原子移動) 反応を起こしていると推測される。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 9 件)

- (1) 三井正明, 河野祐也, 高橋良弥, 福井洋樹, 「温度可変単一分子蛍光分光測定のための簡易試料基板ホルダーの開発」, 分光研究, 60(4), 2011, pp.133-135. 査読有
- (2) K. Ikemoto, S. Nagaoka, T. Matsumoto, M. Mitsui, A. Nakajima, “Soft-landing experiments of Cr(benzene)₂ sandwich complexes onto a carboxyl-terminated self-assembled monolayer matrix”, *J. Phys. Chem. C* 113, 2009, pp.4476–4482. 査読有
- (3) S. Nagaoka, K. Ikemoto, K. Fujio, K. Hiehata, A. Sasahara, M. Mitsui, H. Onishi, A. Nakajima, “An atomic force microscope study of vanadium-benzene sandwich clusters soft-landed on self-assembled monolayers”, *Eur. Phys. J. D* 52, 2009, pp.103–106. 査読有
- (4) T. Matsumoto, S. Nagaoka, K. Ikemoto, M. Mitsui, M. Ara, H. Tada, A. Nakajima, “Characterization of alkyl monolayer covalently bonded to Si(111) and soft-landing of vanadium-benzene sandwich clusters onto the alkyl monolayer substrate”, *Eur. Phys. J. D* 52, 2009, pp.99–102. 査読有
- (5) M. Mitsui, S. Doi, K. Ikemoto, S. Nagaoka, A. Nakajima, “Infrared spectroscopy and thermal desorption study of vanadium-mesitylene 1:2 sandwich clusters soft-landed onto a long-chain *n*-alkanethiolate self-assembled monolayer”, *Latest Advances in Atomic Cluster Collisions*, 2008, pp.199–204. 査読有
- (6) S. Nagaoka, K. Ikemoto, T. Matsumoto, M. Mitsui, A. Nakajima, “Soft-landing isolation of gas-phase synthesized transition metal-benzene complexes into a fluorinated self-assembled monolayer matrix”, *J. Phys. Chem. C* 112, 2008, pp.15824–15831. 査読有
- (7) M. Mitsui, N. Ando, A. Nakajima, “Mass

spectrometry and photoelectron spectroscopy of o-, m-, and p-terphenyl cluster anions: The effect of molecular shape on molecular assembly and ion core character”, *J. Phys. Chem. A* 112, 2008, pp.5628–5635. 査読有

- (8) N. Ando, M. Mitsui, A. Nakajima, “Photoelectron spectroscopy of cluster anions of naphthalene and related aromatic hydrocarbons”, *J. Chem. Phys.* 128, 2008, pp.154318-1~154318-8. 査読有
- (9) S. Nagaoka, K. Ikemoto, T. Matsumoto, M. Mitsui, A. Nakajima, “Thermal and hyperthermal collision-energy depositions of transition metal-benzene sandwich complexes onto a self-assembled n-octadecanethiol monolayer”, *J. Phys. Chem. C* 112, 2008, pp.6891–6899. 査読有

[学会発表] (計5件)

- (1) 三井正明, 福井洋樹, 河野祐也, 高橋良弥, 温度可変マルチタスク単一分子蛍光分光装置の開発, 第5回分子科学討論会, 平成23年9月20~23日, 札幌コンベンションセンター (北海道)
- (2) Yuya Kawano, Masaaki Mitsui, “Super-efficient electronic energy transfer in composite organic nanoparticles”, 第27回化学反応討論会, 平成23年6月8, 9日, 東京工業大学 大岡山キャンパス (東京都)
- (3) Ryoya Takahashi, Hiroki, Fukui, Masaaki Mitsui, “Single-molecule dynamics of perylene bisimide dyes in cyclodextrin thin films”, 第27回化学反応討論会, 平成23年6月8, 9日, 東京工業大学 大岡山キャンパス (東京都)
- (4) 福井洋樹, 三井正明, 「シクロデキストリンと色素の包接錯体の単一分子蛍光分光」, 光化学討論会2010, 平成22年9月10日, 千葉大学 西千葉キャンパス (千葉県)
- (5) 河野祐也, 三井正明, 「光増感型複合有機ナノ結晶の光物理化学過程と光物性」, ナノ学会第8回大会, 平成22年5月14日, 岡崎コンファレンスセンター (愛知県)

[図書] (計2件)

- (1) 三井正明 他 (分担執筆), 朝倉書店, 光化学の事典 だれでもわかる光化学の初歩, 2012 (印刷中)
- (2) M. Mitsui, A. Nakajima, CRC press, Handbook of Nanophysics vol.2 “Clusters and Fullerenes”, 2010, pp.8-1~8-15.

[その他]

ホームページ等

<http://www.sci.shizuoka.ac.jp/~chem/chem-j.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

三井 正明 (MITSUI MASAOKI)
静岡大学・理学部・准教授
研究者番号：90333038

(2) 研究分担者

()

研究者番号：

(3) 連携研究者

()

研究者番号：