

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 1 月 14 日現在

機関番号：12608

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2010 ～ 2011

課題番号：22750122

研究課題名（和文）単一分子計測を用いたナノスケール光物理過程の直接可視化

研究課題名（英文）Nano-scale photophysical processes occurring within single conjugated polymer molecules revealed by super-resolution fluorescence microscopy

研究代表者

羽瀨 聡史（HABUCHI SATOSHI）

東京工業大学・大学院理工学研究科・准教授

研究者番号：80503789

研究成果の概要（和文）：光電子機能性材料内部での光物理過程は、これらを用いた光電子デバイスをデザインする際の最重要因子であるが、一般的にナノメートルサイズで起こる光物理過程を直接観る方法はこれまで存在しなかった。そこで本研究では、ナノメートルサイズの空間分解能を持つ光学顕微鏡法を開発し、光電子材料として共役系高分子を対象として、最重要光物理過程である励起子の分子内での移動と局在化のナノイメージングを行った。その結果、高分子鎖内で励起子はこれまでの予想を大きく超える移動距離（70 nm 程度）をとりうるということが明らかとなった。

研究成果の概要（英文）：Photophysical processes occurring within optoelectronic materials play a crucial role in designing optoelectronic devices. It has been impossible to visualize the photophysical processes directly since these processes generally occur in a spatial size of nanometers to tens of nanometer which cannot be resolved by conventional optical microscopy technique. In this study, we developed a new fluorescence microscopy technique which has a nanometer spatial resolution. Using the technique, we visualized nano-scale exciton migration and localization in conjugated polymer molecules. We demonstrated that the exciton can migrate along the polymer chains up to 70 nm, which is much longer than previously expected distances.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010 年度	2,300,000	690,000	2,990,000
2011 年度	900,000	270,000	1,170,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,200,000	960,000	4,160,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学、機能物質化学

キーワード：光物性

1. 研究開始当初の背景

(1) 近年、共役系高分子に代表される有機光電子材料を用いた環境対応型の高効率光電子デバイスに関する研究が盛んに行われているが、分子構造の多様性のため光物理特性

の評価が非常に困難である。

(2) 光電子機能性材料内部での光物理過程はナノメートルサイズで起こるため、直接これらのプロセスを観る方法はこれまで存在し

なかった。このため、これら材料の光物理特性の評価はこれまで間接的な手法に頼らざるを得なかった。

2. 研究の目的

(1) 単一共役系高分子の光物理特性を研究するためのツールとなる単一分子蛍光計測法の開発を行う。特にナノスケールでおこる光物理過程を直接イメージングするための超解像蛍光イメージング法の開発・評価・最適化を行う。

(2) 共役系高分子分子鎖内で起こる励起子移動と局在化のナノイメージングを行い、ナノスケールにおける励起子挙動と分子鎖形状との相関を解明し、共役系高分子の光物理挙動のモデル化を試みる。

3. 研究の方法

(1) 光学顕微鏡の空間分解能は回折限界によって規定されるため、一般的には 200 – 300 nm となる。一方、回折限界で規定された単一分子蛍光イメージング(図 1a)においても、得られた画像を適切な 2 次元関数でフィット(図 1b)することによって回折限界を大きく超えるナノメートルの精度で位置決定が可能となる(図 1c)。本研究では、この原理に基づき超解像蛍光イメージングシステムの構築を行った。

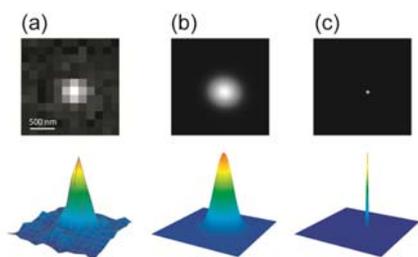


図 1. 超解像蛍光イメージングの原理。

(2) 本研究では、単一分子の 3 次元配向を簡便に決定する手法の開発を行った。図 2a に示すように励起光を 3 方向から入射し、蛍光イメージを焦点位置から若干ずれた位置で測定した。これらの条件下で測定を行うと、図 2b に示すように分子の 3 次元配向に応じて異なる蛍光パターンが得られる。測定から得られたパターンを計算から求められたそれらと比較することによって分子の 3 次元配向の決定を行った。

4. 研究成果

(1) 超解像イメージングの空間分解能

ガラス基板上に固定した蛍光ナノ粒子を 5 nm ずつ移動させてその位置決定を行ったところ、図 3 に示すように蛍光スポットの中心位置は y 軸に沿って 5 nm ずつ移動しており、

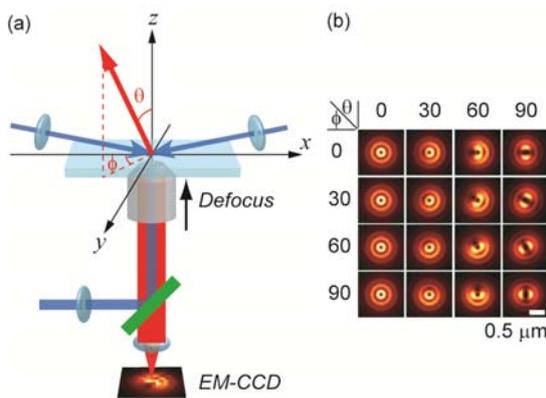


図 2. (a) デフォーカス蛍光イメージングシステムの模式図と(b) 計算により求めた各配向毎に得られる蛍光パターン。

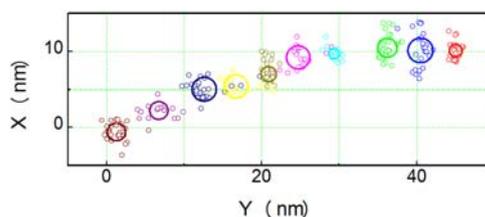


図 3. 超解像イメージング法による蛍光ナノ粒子の位置決定。画像解析により得られた蛍光スポットの中心位置(小さな open circle)と各位置における中心位置分布の標準偏差(大きな open circle)

各位置における中心位置の分布から、約 2 nm 精度で位置決定できることを確かめた。

(2) 発光サイトのナノスケールマッピング

共役系高分子 poly[2-methoxy-5-(2'-ethyl-hexyloxy)-1,4-phenylenevinylene] (MEH-PPV)の単一分子鎖内発光サイトのナノスケールマッピングを超解像イメージング法を用いて行った。その結果、図 4 に示すように発光サイトの空間分布をナノメートルスケールで直接可視化することに成功した。また、低分子量の MEH-PPV では分子内発光サイトの数は最大数個であるのに対し(図 4 左)、高分子量の MEH-PPV では分子内発光サイトの数は 10 を越えることも明らかとなった(図 4 右)。このような光物理過程のナノスケールイメージングはこ

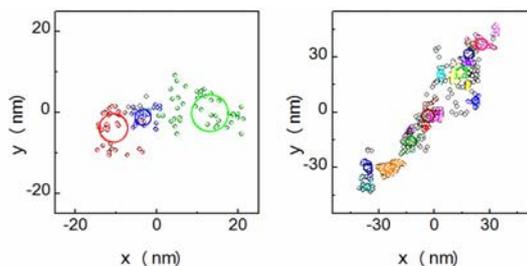


図 4. 単一 MEH-PPV 分子鎖内発光サイトの空間分布。(左) 低分子量、(右) 高分子量。

れまで世界的にも報告例がなく、極めてオリジナリティの高い研究である。本研究に追隨する形で超解像イメージングを用いた光物理過程の研究が報告され始めており、研究分野の発展を牽引する研究として国内外で認識されている。

(3) MEH-PPV 励起状態光物理過程モデル化

共役系高分子の励起状態光物理過程は、共役セグメント間のフェルスター型励起子移動とトラップサイトへの励起子の捕捉によって特徴付けられる。励起子移動は、その移動距離によって一般的に 2 種類に分類できる。ドメインリミテッドモデル(図 5a)では、分子鎖は複数のドメインに分かれており、それぞれのドメイン内で高効率の励起子移動とトラップサイトへの捕捉が起こる。一方、チェーンサイズリミテッドモデル(図 5b)では、励起子は分子鎖全体を移動し最低エネルギーサイトに捕捉される。これまではナノメートルスケールでの励起子移動を直接可視化することはできなかったため、何れのモデルも幾つかの仮定の上に成り立っており、定量的な議論は困難であった。本研究では、直接励起子移動を観ることにより励起子移動の定量的解析に成功した。ドメインリミテッドモデルが適用できる場合、ドメインサイズは約 10 nm であることが示唆され、一方チェーンサイズリミテッドモデルが適用できる場合、励起子は最大 70 nm 程度分子鎖上を移動することが示唆された。これまでナノメートルスケールでの励起子移動距離の直接測定は世界的にも例がなく、本研究によって始めて、超解像イメージング法を用いることによってこのような測定が可能になることが証明された。今後、同様の手法を用いて様々な光電子材料中における励起子移動の直接測

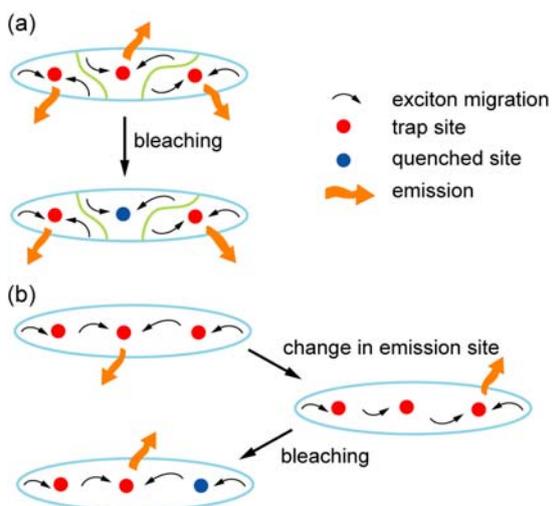


図 5. 共役系高分子鎖内励起子移動のモデル。(a) ドメインリミテッドモデル、(b) チェーンサイズリミテッドモデル。

定が行われていくことが予想される。

(4) ナノスケール分子鎖構造

共役系高分子の光物理特性は分子鎖構造と密接に関連していることが知られているが、同一単一分子鎖に対してコンフォメーションと光物理特性を測定することは非常に困難であった。そのため、両者の相関は不明な点が多く残されている。本研究で得られた結果を注意深く検討することによって、発光サイトの空間分布は分子鎖コンフォメーションを反映していることが示唆された。ほぼすべての分子鎖の発光サイトは幅 10 – 20 nm、長さ 20 – 85 nm の範囲にあるため、この結果は、分子鎖がロッド状のコンフォメーションを取っていることを示している。超解像イメージングの測定から得られた分子鎖のコンフォメーション(図 6 左)はシミュレーションから得られた分子鎖構造(図 6 右)とよい一致を示しており、このことも分子鎖形状の直接測定が可能であることを示している。

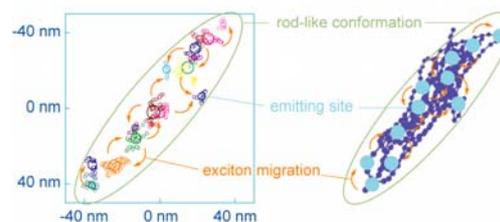


図 6. MEH-PPV 分子鎖内発光サイトの空間分布(左)とシミュレーションにより求められた分子鎖コンフォメーション(右)。

(5) 発光サイトの 3 次元配向

単一共役系高分子の分子鎖内励起子移動を検討する場合、発光サイトの 3 次元配向はこれを司る重要因子の 1 つである。本研究では上述のデフォーカスイメージング(図 2)を用いて単一発光サイトの配向計測を行った。その結果、時間とともに配向の変化が見られる(図 7)。これは各発光サイトの配向計測が本手法で可能であることを示している。

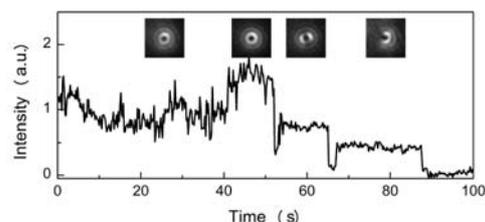


図 7. 単一共役系高分子のデフォーカスイメージング。

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 13 件)

1. Habuchi S, Fujita H, Michinobu T, Vacha M. "Twist angle plays an important role in photophysical properties of a donor-acceptor-type conjugated polymer: A combined ensemble and single-molecule study" JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY B, 2011, 115, 14404-14415. 査読有
2. Onda S, Kobayashi H, Hatano T, Furumaki S, Habuchi S, Vacha M. "Complete suppression of blinking and reduced photobleaching in single MEH-PPV chains in solution" JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY LETTERS, 2011, 2, 2827-2831. 査読有
3. Hatano T, Nozue S, Habuchi S, Vacha M. "Nanoscale dynamic inhomogeneities in electroluminescence of conjugated polymers" JOURNAL OF APPLIED PHYSICS, 2011, 110, Article Number: 053111. 査読有
4. Habuchi S, "π 共役系高分子のコンフォメーションと光物性" KOGYO ZAIRYO, 2011, 1284-1288. 査読無
5. Taguchi J, Yano T, Habuchi S, Vacha M, Shibata S. "Control of orientation of rhodamine 6G in organic-inorganic hybrid film by capillary electrophoresis doping technique" THIN SOLID FILMS, 2011, 519, 6106-6109. 査読有
6. Furumaki S, Vacha F, Habuchi S, Tsukatani Y, Bryant DA, Vacha M. "Absorption linear dichroism measured directly on a single light-harvesting system: The role of disorder in chlorosomes of green photosynthetic bacteria" JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, 2011, 133, 6703-6710. 査読有
7. Habuchi S, Vacha M. "Structural conformation and photophysical properties of conjugated polymer molecules" KOBUNSHI, 2011, 60, 58-61. 査読有
8. Habuchi S, Onda S, Vacha M. "Molecular weight dependence of emission intensity and

emitting sites distribution within single conjugated polymer molecules" PHYSICAL CHEMISTRY CHEMICAL PHYSICS, 2011, 13, 1743-1753. 査読有

9. Habuchi S, Oba T, Vacha M. "Multi-beam single-molecule defocused fluorescence imaging reveals local anisotropic nature of polymer thin films" PHYSICAL CHEMISTRY CHEMICAL PHYSICS, 2011, 13, 6970-6976. 査読有
10. Yardimci H, Loveland AB, Habuchi S, van Oijen AM, Walter JC. "Uncoupling of sister replisomes during eukaryotic DNA replication" MOLECULAR CELL, 2010, 40, 834-840. 査読有
11. Vacha M, Habuchi S. "Conformation and physics of polymer chains: a single-molecule perspective" NPG ASIA MATERIALS, 2010, 2, 134-142. 査読有
12. Mudalige K, Habuchi S, Goodwin PM, Pai RK, De Schryver F, Cotlet. "Photophysics of the red chromophore of HcRed: Evidence for cis-trans isomerization and protonation-state changes" JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY B, 2010, 114, 4678-4685. 査読有
13. Suzuki K, Habuchi S, Vacha M. "Blinking of single dye molecules in a polymer matrix is correlated with free volume in polymers" CHEMICAL PHYSICS LETTERS, 2011, 505, 157-160. 査読有

[学会発表](計 29 件)

1. 羽淵聡史・バツハマーティン "励起子ダイナミクスのナノイメージング：共役系高分子を用いた研究" 第5回分子科学討論会 2011 (2011), 2011/9/20 - 23, 札幌
2. 本望圭紘・大澤祐太・羽淵聡史・羽多野慎悟・彌田智一・バツハマーティン "共役系高分子 - ブロックコポリマーハイブリッド材料の作製及び光物性の評価" 2011年光化学討論会, 2011/9/6 - 8, 宮崎
3. 古牧周・バツハフランティセク・羽淵聡史・塚谷祐介・ブライアントドナルド・バツハマーティン "光吸収異方性測定による緑色硫黄細菌とその変異体が有する単一光捕集複合体の研究" 2011年光化

- 学討論会, 2011/9/6 – 8, 宮崎
4. 屋比久裕・羽瀧聡史・バツハマーティン “超解像イメージングに向けた Atto 色素の光物理ダイナミクスの研究” 2011 年光化学討論会, 2011/9/6 – 8, 宮崎
 5. 小林裕之・羽瀧聡史・荻野賢司・バツハマーティン “オリゴフェニレンビニレン誘導体単鎖の構造と蛍光スペクトルの相関” 2011 年光化学討論会, 2011/9/6 – 8, 宮崎
 6. 大場達也・羽瀧聡史・バツハマーティン “単一分子の配向・位置計測を用いた高分子薄膜物性解析” 2011 年光化学討論会, 2011/9/6 – 8, 宮崎
 7. 羽田野龍彦・羽瀧聡史・バツハマーティン “蛍光顕微分光および単一分子計測による有機 EL 素子のナノスケール評価” 2011 年光化学討論会, 2011/9/6 – 8, 宮崎
 8. Vacha M, Kobayashi H, Habuchi S, Onda S. “Conformation and photophysics of single chains of conjugated polymers: Why are they blinking?” 2011 年光化学討論会, 2011/9/6 – 8, 宮崎
 9. Habuchi S, Vacha M. “Nanoscale visualization of exciton dynamics in single conjugated polymer molecules” 2011 年光化学討論会, 2011/9/6 – 8, 宮崎
 10. Habuchi S, Satoh N, Yamamoto T, Tezuka Y, Vacha M. “Multimode diffusion of ring polymer molecules revealed by a single-molecule study” XXV International Conference on Photochemistry, 2011/8/7 – 12, Beijing, China
 11. Oba T, Habuchi S, Vacha M. “Multi-beam single-molecule defocused fluorescence imaging reveals nanoscale anisotropic nature of polymer thin film” XXV International Conference on Photochemistry, 2011/8/7 – 12, Beijing, China
 12. Hatano T, Habuchi S, Vacha M. “Nanoscale characterization of conjugated polymer light emitting diodes by fluorescence micro-spectroscopy” XXV International Conference on Photochemistry, 2011/8/7 – 12, Beijing, China
 13. Habuchi S, Onda S, Vacha M. “Emitting sites distribution within single conjugated polymer molecules revealed by super-resolution fluorescence imaging” XXV International Conference on Photochemistry, 2011/8/7 – 12, Beijing, China
 14. Habuchi S. “Single-molecule studies on polymer science” TokyoTech-EPFL workshop on Materials, 2011/3/13 – 16, Château-d’Oex, Switzerland
 15. Habuchi S, Yamamoto T, Tezuka Y, Vacha M. “Multimode diffusion of ring polymer molecules revealed by a single-molecule study” The 16th Takeda Science Foundation Symposium on Bioscience, 2010/12/1 – 2, Tokyo
 16. Habuchi S. “Single-molecule studies on optical and physical properties of polymers” 2010 Forum of Polymer/Hybrid Materials Research Center for Young Scientists, 2010/12/6, Sendai
 17. Vacha M, Habuchi S. “Single-molecule approach to nanoscale structure and dynamics of molecular complexes: from conjugated polymers to photosynthetic light harvesting” 5th International Symposium on Integrated Molecular/Materials Engineering, 2010/9/20 – 22, Changzhou, China
 18. Habuchi S, Yamamoto T, Tezuka Y, Vacha M. “Multimode diffusion of ring polymer molecules revealed by a single-molecule study” 5th International Symposium on Integrated Molecular/Materials Engineering, 2010/9/20 – 22, Changzhou, China

19. 古牧周・羽瀨聡史・バツハマーティン
“単一緑色硫黄細菌光捕集複合体の光物性解析のための吸収異方性を用いた測定手法の開発” 2010年光化学討論会, 2010/9/8 – 10, 千葉
20. 野末秀穂・羽瀨聡史・バツハマーティン
“ナノスケール有機材料物性解析に向けた AFM/共焦点蛍光顕微鏡同時測定法の開発” 2010年光化学討論会, 2010/9/8 – 10, 千葉
21. 羽瀨聡史・道信剛志・バツハマーティン
“ドナー - アクセプター型共役系高分子の単一分子分光研究” 2010年光化学討論会, 2010/9/8 – 10, 千葉
22. 恩田賢・羽瀨聡史・バツハマーティン
“単一共役系ポリマー鎖内発光サイトの空間的移動の分子量依存性” 2010年光化学討論会, 2010/9/8 – 10, 千葉
23. 大澤祐太・バツハマーティン・羽瀨聡史・彌田智一・込山英秋
“ナノシリンドラーをテンプレートとした高発光効率デバイスの開発に向けて” 2010年光化学討論会, 2010/9/8 – 10, 千葉
24. 羽田野龍彦・羽瀨聡史・バツハマーティン
“蛍光顕微分光による共役系高分子 EL 素子のナノスケール評価” 2010年光化学討論会, 2010/9/8 – 10, 千葉
25. 大場達也・羽瀨聡史・バツハマーティン
“単一分子の3次元配向決定のための新規顕微鏡法開発” 2010年光化学討論会, 2010/9/8 – 10, 千葉
26. Habuchi S, Yamamoto T, Tezuka Y, Vacha M.
“Multimode diffusion of ring polymer molecules revealed by a single-molecule study” 2010年光化学討論会, 2010/9/8 – 10, 千葉
27. Vacha M, Furumaki S, Habuchi S. “Structure of chlorosomal antennae of photosynthetic bacteria studied by single-molecule absorption spectroscopy” 2010年光化学討論会, 2010/9/8 – 10, 千葉
28. Habuchi S, Onda S, Sugimoto T, Vacha M.
“Relationship between conformation and optical properties of single conjugated polymer molecules” 17th International Conference on Dynamical Processes in Excited States of Solids, 2010/6/20 – 25, Argonne, USA
29. Vacha M, Furumaki S, Vacha F, Psencik J, Habuchi S. “Absorption linear dichroism directly measured on a single light-harvesting complex of photosynthetic bacteria” 17th International Conference on Dynamical Processes in Excited States of Solids, 2010/6/20 – 25, Argonne, USA

6. 研究組織

(1) 研究代表者

羽瀨 聡史 (HABUCHI SATOSHI)
東京工業大学・大学院理工学研究科・准教授
研究者番号：80503789