

機関番号：12608

研究種目：基盤研究 (B)

研究期間：2008 ~ 2010

課題番号：20340109

研究課題名 (和文) 単一鎖共役系高分子の配座とその光学特性の相関に関する研究

研究課題名 (英文) Study of relationship between conformation and optical properties of single chains of conjugated polymers

研究代表者

VACHA Martin (バッハ マーティン)

東京工業大学・大学院理工学研究科・准教授

研究者番号：50361746

研究成果の概要 (和文)：

共役系高分子およびその関連の系におけるコンフォメーションと光学特性、光物理的特性の関係を 1 分子のレベルで研究した。共役系高分子では、コンフォメーションと励起子の局在及び励起子の分離の相関を明確にし、高分子鎖上の発光ドメインの存在とその大きさを確認し、そしてコンフォメーションの動的特性とその関連の光物理的特性を明らかにした。一方、非共役系高分子では、高分子鎖のトポロジーが拡散特性の要因になっていることが分かった。また、光合成細菌光捕集複合体の場合、励起子の特性と内部の構造的乱雑さの関係が明らかになった。

研究成果の概要 (英文)：

Optical and photophysical properties of conjugated polymers and related systems were studied on single-molecule level in relation to their conformation and structural properties. For conjugated polymers the study revealed the relationship between conformation and exciton localization and dissociation, confirmed the existence and size of light-emitting domains in polymer chains, and found the connection between conformational dynamics and related photophysics. For non-conjugated polymers it was found that topology of individual chains is a determining factor for their diffusion properties. For single light-harvesting systems of photosynthetic bacteria the study revealed their excitonic properties and the role of structural disorder.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	13,800,000	4,140,000	17,940,000
2009年度	800,000	240,000	1,040,000
2010年度	800,000	240,000	1,040,000
年度			
年度			
総計	15,400,000	4,620,000	20,020,000

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：物理学・生物物理 化学物理

キーワード：高分子、液晶

1. 研究開始当初の背景

共役性高分子は、次世代の発光デバイス、太陽光発電システム、高感度化学センサー等様々な応用が考案されている。共役性高分子に特徴的な励起状態での光物理挙動を制御することが、これらの応用を実用化するための鍵となる。そこで、単一分子毎に共役性高分子の構造を制御し、その光物性を理解することを第一の目的とする。本研究で得られるであろう研究結果は、産業界において新たな共役性高分子をデザインする際の指針となりうる。

2. 研究の目的

本研究では、共役系高分子1本鎖の構造及びコンフォメーションと光物理的特性との関係を調べることを目的にする。近年、我々はポリマー鎖のコンフォメーションを解明するために、そのコンフォメーションを吸収楕円体として直接測定できる新しい蛍光顕微鏡法を考案した。この顕微鏡法を用い、様々な共役系高分子で励起子の局在化、励起子の分離、共役系セグメントのコンセプト、コンフォメーションの動的特性、などの課題に注目する。

3. 研究の方法

研究方法として、以前開発した吸収楕円体を特定できる2光路蛍光偏光顕微鏡、超分解能蛍光顕微鏡法、顕微拡散測定法を用い、固体マトリックスに分散させた共役系高分子の1本鎖の蛍光、または溶液に低濃度で溶かした共役系高分子の1本鎖の蛍光及び蛍光スペクトル、蛍光寿命などを測定する。

4. 研究成果

① 共役系ポリマーの構造と光物性の相関の研究

単一分子分光法を用いて、共役性ポリマーのコンフォメーションと光物理的、光電子的特性の関係について研究した。代表的な共役性ポリマーMEH-PPVの場合、マトリックスポリマーの溶媒特性によってポリマー鎖のコンフォメーションが制御される。そこで、単一ポリマー鎖の三次元吸収楕円体測定から分

子鎖のコンフォメーションを決定するとともに、粗視化分子動力学法を用いてコンフォメーションの再構築を行った。その結果、分子鎖のコンフォメーションの違いと発光の揺らぎ、プリンキング、スペクトル形状などの発光特性との間に相関を見出した。ポリチオフェン (PT) の共役性ポリマーの場合、ポリマー鎖のコンフォメーションはバルキーな側鎖によって化学的に制御されており、分子動力学計算によって構造の再構築を行った。その結果、側鎖を持たない PT では、分子鎖はコンパクトなコンフォメーションを取っており、ほぼ全ての共役セグメント間の距離は Förster 半径以下となった。一方、バルキーな側鎖を持つ PT では、主鎖は伸びた構造となり、セグメント間相互作用が著しく減少するという結果が得られた。単一分子発光異方性測定、発光揺らぎ (プリンキング) 挙動の解析の結果、コンフォメーションに応じて励起子の局在の程度に大きな差が生じることを明らかにした。電場誘起の発光消光を集合系と単一分子系両方について検討し、電荷移動が PT の鎖上、鎖間両方で起こることを支持する結果を得た。鎖間の電荷移動はマトリックス中におけるポリマー鎖の密度に依存し、比較的高密度の状態では、鎖間の電荷移動が鎖上の電荷移動よりも高効率で起こることを見出した。

高分子の完全な平衡状態での光物理的特性を調べるために、マトリックスポリマーのポリスチレン溶液中で単一鎖の共役系ポリマーMEH-PPVを測定した。固体中とは違ってのプリンキングが全く起こらず、消光も少ないということがわかった。良溶媒中の平衡状態の共役性高分子は伸びたコンフォメーションを持ち、コンフォメーションの高い自由度のせいで励起子の局在過程が起こらない。一方、同じ溶液中で、基板に吸着した MEH-PPV 分子は特集なプリンキングを示し、その原因として鎖上での長距離 (~200nm) のエネルギー移動を考えた。

② 超解像蛍光イメージング法による励起子挙動の直接測定

共役系高分子、MEH-PPV の単一分子鎖内での励起子移動、捕捉、そして発光過程を、超解像蛍光局在化顕微鏡法を用いて検討した。この手法を用いることによって、ナノメートルの精度で単一分子鎖上の発光サイトの空間的分布を決定することができた。分子量の異なる MEH-PPV について検討したところ、発光

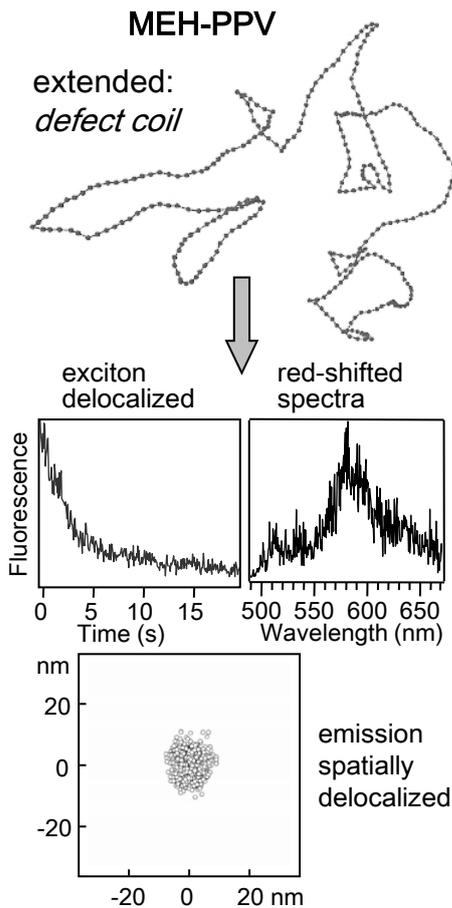


図 1

サイトは分子量によらずほぼ均一に 10 ナノメートル程度の間隔で分子鎖上に分布していることが明らかとなった。一方、わずかではあるが、発光サイト間の距離が 60 ナノメートルを超えるような分子も観測された。これは、これまで考えられてきた共役系高分子での励起子移動距離である 5-10 ナノメートルと比較し非常に大きな値であり、共役系高分子内で生じる励起子移動のメカニズムを再考する必要があることを強く示唆している。さらに、この測定からはナノメートルサイズの分子鎖の形状を光学的に直接決定することができ、解析の結果、多くの分子鎖は棒状の構造を取っていることを実証することができた。研究成果①、②を図 1 と図 2 で纏める。

③ 単一分子イメージングを用いた環状高分子の不均一拡散の解析

高濃度ポリマー溶液中における環状ポリマー

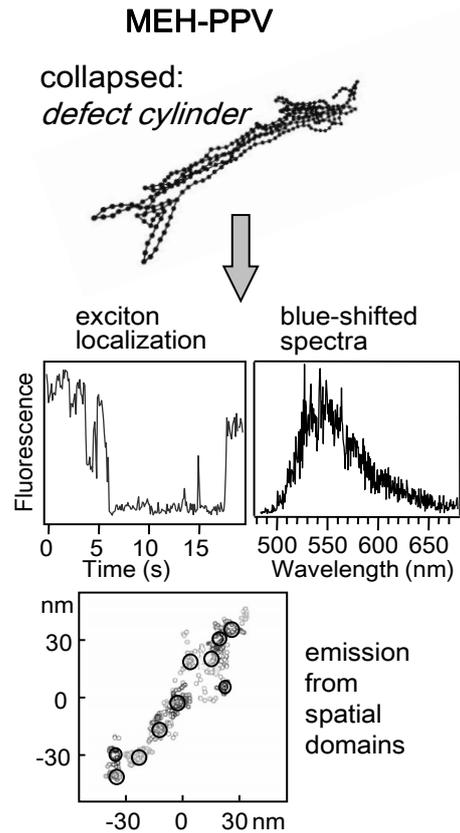


図 2

の拡散挙動について検討した。高濃度 (semi-dilute regime) ポリテトラヒドロフラン (PTHF) のトルエン溶液中に、蛍光ラベル化した直鎖状、および環状のPTHF分子を分散させ、それらの拡散挙動を単一分子ごとに計測した。個々の分子から得られた拡散係数の平均値は、直鎖状と環状でほぼ同様の値を取った。一方、各々の分子が示す拡散係数の分布は、直鎖状の場合、均一な拡散から予想される分布とほぼ一致したのに対し、環状ポリマーの拡散係数分布は均一拡散から大きく逸脱する結果が得られた。さらに詳細に検討した結果、環状ポリマーの拡散は直鎖状と比べて速い拡散と遅い拡散の2つのモードが存在することが明らかになった。これらの結果は、直鎖状ポリマーと絡まりあっている場合遅い拡散モードになり、絡まりあがない場合速い拡散モードとなることを示唆している。

④ 単一光合成細菌光捕集複合体の内部構造にかんする研究

緑色光合成細菌の光捕集複合体であるクロロソームのミクロスコピックな内部構造を、単一分子計測法を用いて検討した。クロロソ

ームはバクテリオクロフィル分子の大きな集合体によって形成され、非常に弱い太陽光を効率よく捕集することができる。

2つの新たに開発した顕微鏡法、単一分子蛍光検出3次元線偏光二色性(LD)および単一分子吸収LDを用いて、緑色光合成細菌の単一光捕集複合体クロゾームの吸収異方性を測定した。その結果、個々のクロゾームの内部構造はクロゾームの長軸方向の構造的乱雑さによって大きく影響され、観測されたLDに対して励起子の乱雑さは寄与していないことが明らかになった。簡単な構造的モデルを用いて、バクテリオクロフィル凝集体が形成する励起子遷移双極子の単一クロゾーム内における配向角を概算することができた。

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 S. Habuchi, H. Fujita, T. Michinobu, M. Vacha: Twist angle plays an important role in photophysical properties of a donor-acceptor type conjugated polymer: A single-molecule study. *J. Phys. Chem B.*, 12 pages, 2011年、DOI: 10.1021/jp209405k, 印刷中、査読有

② H. Kobayashi, S. Onda, S. Furumaki, S. Habuchi and M. Vacha: A single-molecule approach to conformation and photophysics of conjugated polymers (Invited Frontiers Article). *Chem. Phys. Lett.*, 2011年、DOI: 10.1016/j.cplett.2011.11.064, 印刷中、査読有

③ S. Onda, H. Kobayashi, T. Hatano, S. Furumaki, S. Habuchi and M. Vacha: Complete Suppression of Blinking and Reduced Photobleaching in Single MEH-PPV Chains in Solution. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2, 2827-2831, 2011年、査読有

④ T. Hatano, S. Nozue, S. Habuchi and M. Vacha: Nanoscale dynamic inhomogeneities in electroluminescence of conjugated polymers. *J. Appl. Phys.*, 110, 053111 (7 pages), 2011年、査読有

⑤ S. Furumaki, F. Vacha, S. Habuchi, Y. Tsukatani, D.A. Bryant and M. Vacha: Absorption linear dichroism measured

directly on a single light-harvesting system: the role of disorder in chlorosomes of green photosynthetic bacteria. *J. Am. Chem. Soc.*, 133, 6703-6710, 2011年、査読有

⑥ S. Habuchi, T. Oba and M. Vacha: Multi-beam single-molecule defocused imaging reveals anisotropic chain orientation in a polymer thin film. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 13, 6970-6976, 2011年、査読有

⑦ S. Habuchi, S. Onda and M. Vacha: Molecular weight dependence of emission intensity and emitting sites distribution within single conjugated polymer molecules. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 13, 1743-1753, 2011年、査読有

⑧ M. Vacha, S. Habuchi: Conformation and physics of polymer chains: a single-molecule perspective. *NPG Asia Mater.*, 2, 134-142, 2010年、査読有

⑨ S. Furumaki, S. Habuchi and M. Vacha: Fluorescence-detected three-dimensional linear dichroism: A method to determine absorption anisotropy in single sub-wavelength size nanoparticles. *Chem. Phys. Lett.*, 487, 312-314, 2010年、査読有

⑩ S. Habuchi, N. Sato, T. Yamamoto, Y. Tezuka and M. Vacha: Multimode Diffusion of Ring Polymer Molecules Revealed by a Single-Molecule Study. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 49, 1418-1421, 2010年、査読有

⑪ Y. Ebihara, S. Habuchi and M. Vacha: Conformation-dependent room-temperature emission spectra of single MEH-PPV chains in different polymer matrices. *Chem. Lett.*, 38, 1094-1095, 2009年、査読有

⑫ T. Sugimoto, S. Habuchi, K. Ogino and M. Vacha: Conformation related exciton localization and charge-pair formation in polythiophenes: Ensemble and single molecule study. *J. Phys. Chem. B.*, 113, 12220-12226, 2009年、査読有

⑬ S. Habuchi, S. Onda and M. Vacha: Mapping the emitting sites within a single conjugated polymer molecule. *Chem. Commun.*, 4868-4870, 2009年、査読有

〔学会発表〕（計 48 件）

① M. Vacha: Conformation and photophysics related in single chains of conjugated polymers (Invited). 3rd International Symposium on Integrated Molecular Materials Engineering, 2008 年 11 月 6 - 8 日、西安、中国

② M. Vacha, Y. Ebihara, T. Sugimoto, S. Onda, S. Habuchi: Relationship between conformation and optical/electrical properties of single conjugated polymer chains: MEH-PPV and polythiophene (Oral). 10th International Conference on Hole Burning and Single Molecule Spectroscopies, 2009 年 6 月 22-27 日、Palm Cove, Australia.

③ M. Vacha, S. Habuchi: Nanoscale heterogeneity and light-emission dynamics in solution processed organic light emitting devices: Single-molecule study (Invited). 4th International Symposium on Integrated Molecular Materials Engineering, 2009 年 10 月 28-29 日、成都、中国.

④ M. Vacha, S. Furumaki, F. Vacha, J. Psencik, S. Habuchi: Absorption linear dichroism directly measured on a single light harvesting complex of photosynthetic bacteria (Oral). 17th International Conference on Dynamical Processes in Excited states of Solids, 2010 年 6 月 20-25 日、Argonne, USA.

⑤ M. Vacha, S. Furumaki, F. Vacha, J. Psencik, S. Habuchi: Absorption linear dichroism measured directly on a single chlorosome of green photosynthetic bacteria: the role of inner structural disorder (Oral). 15th International Congress on Photosynthesis, 2010 年 8 月 22 - 27 日、北京、中国.

⑥ M. Vacha: Single-molecule approach to nanoscale structure and dynamics of molecular complexes: from conjugated polymers to photosynthetic light harvesting (Invited). 5th International Symposium on Integrated Molecular Materials Engineering, 2010 年、9 月 20 - 22 日、常州、中国.

⑦ M. Vacha: Absorption linear dichroism of single photosynthetic light-harvesting systems: the role of disorder in

chlorosomes of green bacteria (Invited). 6th International Symposium on Integrated Molecular Materials Engineering, 2011 年、6 月 7 - 9 日、北京、中国.

⑧ M. Vacha, S. Habuchi: Study and active control of photophysical properties of single conjugated polymer chains (Oral). 16th International Conference on Luminescence, 2011 年 6 月 27 日-7 月 1 日、Ann Arbor, Michigan, USA.

⑨ M. Vacha: Single-molecule approach to structure and photophysics of molecular complexes: from conjugated polymers to photosynthetic light harvesting (Invited). 15th International Conference on Photochemistry, 2011 年 8 月 7-12 日、北京、中国.

〔その他〕

ホームページ

<http://www.op.titech.ac.jp/lab/vacha/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

VACHA Martin (バツハ マーティン)

東京工業大学・大学院理工学研究科・准教授

研究者番号：50361746