

自己評価報告書

平成 23 年 4 月 25 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：分子クラスター, ナノ粒子, 顕微分光

1. 研究計画の概要

分子クラスターやナノ粒子をはじめとするナノメートルスケールの分子集合体では、構造の不均一性 (構造異性体) と構造揺らぎ (構造異性化) が顕在化し、これらが集合体の物性に大きな影響を与える。このようなソフトなナノ物質系における静的・動的な不均一性の効果を考慮すると、それらの物性やダイナミクスを真に理解するためには、集団平均を排除して 1 粒子レベルの計測を行うことが有効なアプローチであると考えられる。本研究では、真空・低温条件でマトリクスに閉じ込めた分子ナノ集合体 1 粒子を分光分析することが可能な低温マトリクス単離顕微分光装置を独自に開発し、 π 電子系有機分子などから成る分子ナノ集合体の光物性や励起状態ダイナミクスを 1 粒子レベルで解明すること目的としている。

2. 研究の進捗状況

(1) 低温マトリクス単離顕微分光装置の開発

現在までに蛍光性分子 1 個を観測することが可能なレーザー走査型顕微蛍光分光装置の開発に成功した。この装置では、蛍光強度、蛍光スペクトル、蛍光寿命の時間変化の並列測定、偏光変調測定、光子相関測定、光子コインシデンス測定を行うことができ、1 分子から断続的に放出される光子からの多様な情報を取得できるシステムとなっている。これにより 1 分子・1 粒子レベルでの光物性・光物理化学挙動の多角的な定量評価が可能とした。さらに小型試料台チェンバーを自作し、高真空条件や各種ガス雰囲気条件下での測定、 $-20\sim 50$ °C の範囲で温度可変測定を行えるシステムの構築に成功した。

(2) π 電子系有機分子およびそのナノ集合体の光物性や光物理化学過程の解明

① 複合有機ナノ粒子の励起エネルギー移動の研究:異なる π 電子系分子を励起エネルギーのドナーとアクセプター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 1 個のアクセプターにより約 10^4 個のドナー分子が消光されるといった極めて高効率な励起エネルギー移動が起こっていることが分かった。この超高効率な励起エネルギー移動がナノ粒子中の高速励起子拡散によるものであることを定量的に明らかにした。

② 単一 BPEA 分子の励起状態ダイナミクスの解明:発光材料として有望な 9,10-ビス(フェニルエチニル)アントラセン (BPEA) を Zeonex 高分子薄膜中に分散させ、蛍光明滅の挙動をヒストグラム法および自己相関関数を用いた解析を行い、励起状態緩和過程の時定数を 1 分子レベルで決定した。さらに、光子コインシデンス測定により光子アンチバンチングの観測に成功し、1 個の分子を測定している実験的な確証を得た。

③ BPEA ナノ粒子の光物性の研究:水溶液分散状態で蛍光スペクトル、蛍光寿命、蛍光偏光解消の各測定を行い、励起子相互作用の理論に基づく実験データの解析から、ナノ粒子中の分子間の距離や配向角を決定した。これは集合構造の評価が難しい分子ナノ集合体の研究において重要な意義を持つ成果である。

3. 現在までの達成度

② おおむね順調に進展している。

(理由) 当初の計画とは異なる方策をとった点も多々あるが、試行錯誤の末、本研究の大きな目的としていた低温マトリクス単離顕微分光装置の開発を達成するまでに既に至った。さらに、この装置を用いた単一分子ナノ集合体に関する研究成果も着実に得られ

始めている。よって、研究は概ね順調に進展していると自己評価した。

4. 今後の研究の推進方策

今後の残り1年間は、これまでに開発した低温マトリクス単離顕微分光装置を用いて、最終目的である低温マトリクス単離した π 電子系有機分子クラスターの光物性と励起状態ダイナミクスの解明を行う。具体的には、水溶液中においてクラスターレベルの大きさの π 電子系分子集合体が分散した試料を作成し、その微量の水溶液を基板上で瞬時に氷薄膜とすることで分子クラスター1個ずつの計測を達成し、単一分子クラスターの励起状態ダイナミクスや光アンチバンチング挙動を解明する。

5. 代表的な研究成果

(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8件)

- ① 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**, 4476–4482 (2009). [査読有]
- ② 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**, 103–106 (2009). [査読有]
- ③ 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**, 99–102 (2009). [査読有]
- ④ 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* 199–204 (2008). [査読有]
- ⑤ 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**, 15824–15831 (2008). [査読有]
- ⑥ M. Mitsui, N. Ando, A. Nakajima, “Mass spectrometry and photoelectron spectroscopy of o-, m-, and p-terphenyl cluster an

ions: The effect of molecular shape on molecular assembly and ion core character”, *J. Phys. Chem. A* **112**, 5628–5635 (2008). [査読有]

- ⑦ N. Ando, M. Mitsui, A. Nakajima, “Photoelectron spectroscopy of cluster anions of naphthalene and related aromatic hydrocarbons”, *J. Chem. Phys.* **128**, 154318-1~154318-8 (2008). [査読有]
- ⑧ 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**, 6891–6899 (2008). [査読有]

[学会発表] (計2件)

- ① 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)
- ② 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)

[図書] (計1件)

- ① M. Mitsui, A. Nakajima, CRC press, Handbook of Nanophysics vol.2 “Clusters and Fullerenes”, 2010, pp.8-1~8-15.