

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 4月24日現在

機関番号：14303

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2009～2011

課題番号：21550012

研究課題名（和文） 単一分子蛍光分光法による孤立電荷移動錯体及び電荷移動錯体ナノ結晶の研究

研究課題名（英文） Fluorescence Dynamics of Individual Charge-Transfer Complexes and Charge-Transfer Nanocrystals Revealed by Single Molecule Fluorescence Spectroscopy

研究代表者

板谷 明 (ITAYA AKIRA)

京都工芸繊維大学・工芸科学研究科・教授

研究者番号：80035071

研究成果の概要（和文）：単一分子分光法により、高分子薄膜中の孤立単一電荷移動 (Charge-transfer=CT) 錯体の蛍光強度・寿命の経時変化を同時測定した。電子供与性分子の化学構造と高分子の種類を変え、それらのCT蛍光挙動に与える影響について検討した。その経時変化には3種のパターンが観測されたが、電子供与性分子や高分子によりそのパターンの出現する割合が変化した。その結果について議論した。また、励起状態でのみ錯体を形成するエキシプレックス系、更にCTナノ結晶についても単一分子蛍光分光法を適用し、幾つかの知見を得た。

研究成果の概要（英文）：Single molecule fluorescence spectroscopy (SMFS) was applied for elucidating fluorescence dynamics of singly isolated charge-transfer (CT) complexes formed between various monocarbazolyl and dicarbazolyl compounds as donors and 1,2,4,5-tetracyanobenzene as an acceptor in various polymer films. The results of simultaneous measurements (time traces of CT fluorescence intensity and lifetime) showed three patterns of time traces. The ratio of the appearance of these patterns depended on donors and polymers. These results were discussed on the basis of the chemical structure of donors and the free volume of the host polymers. SMFS was also applied to an exciplex system and CT nanocrystals. These results were also discussed.

交付決定額

(金額単位：円)

| | 直接経費 | 間接経費 | 合計 |
|--------|-----------|-----------|-----------|
| 2009年度 | 2,100,000 | 630,000 | 2,730,000 |
| 2010年度 | 800,000 | 240,000 | 1,040,000 |
| 2011年度 | 800,000 | 240,000 | 1,040,000 |
| 年度 | | | |
| 年度 | | | |
| 総計 | 3,700,000 | 1,110,000 | 4,810,000 |

研究分野：有機材料の光物理化学

科研費の分科・細目：基礎化学・物理化学

キーワード：1分子計測 (SMD)、共焦点顕微鏡、ナノ材料、蛍光挙動、電荷移動錯体

1. 研究開始当初の背景

(1) 単一分子蛍光分光法による研究は、近年多く行われるようになってきた。しかし、

その直接的な対象は、発光性のクロモフォアの単一の分子、あるいは多数のクロモフォアを有していても互いに共有結合で結ばれた

一つの dendrimer 分子や共役高分子鎖一本、あるいは、ナノ結晶であった。本研究では、2分子より一つの発光種となっている蛍光性の電荷移動 (Charge-transfer=CT) 錯体を対象に、単一分子蛍光分光法による研究を行う。通常の蛍光測定では、CT錯体の集合体の蛍光を測定し、それらの平均を観測するアンサンブル測定を行っている。この場合、一つ一つのCT錯体の挙動を知ることは出来ない。たとえ高分子中のCT錯体においても、その生成・解離のダイナミクスがあったとしても、それを観測することはアンサンブル測定では不可能であるが、孤立した単一CT錯体を観測すれば、それが可能となる。しかし、その困難さは、単一分子蛍光測定で通常用いられているクロモフォアの蛍光量子収量に比べ、CT蛍光の蛍光収量が非常に小さいこと、それに加え、CT錯体の形成が平衡反応であることである。通常の単一分子蛍光測定では、試料フィルム中のクロモフォア濃度を 10^{-10} M 程度とするが、平衡のため、ある程度のCT錯体濃度の試料の作成には、電子供与体の高い濃度が必要となる。そのため、超高純度のクロモフォアが必要となる。この困難さのため、CT錯体の単一分子蛍光分光法による検討は行われてこなかったとも考えられる。

(2) CT 蛍光は、電場印加によりその消光が起こることが知られている。研究代表者も Cz 系高分子と 1,2,4,5-Tetracyanobenzene (TCNB) 系の CT 蛍光が電場消光を受けることを以前に報告した (Polymer, 35, 3149 (1994))。また、太田らにより、他の系でも電場消光が報告されている。

(3) 単一分子蛍光分光法を基底状態で 2 分子として存在する系への適用例は報告されていない。基底状態で 2 分子として存在し、励起状態でのみ 1 つの発光種となる励起錯体 (エキシプレックス、Excited Complex = Exciplex) 系に単一分子蛍光分光法を適用する。

2. 研究の目的

(1) 具体的な項目は次の通りである。

① 高分子中では CT 錯体は安定に錯体を生成しているか。固体マトリックス中でも生成・解離のダイナミクスがあるか。その条件は。

② ある種の孤立 CT 錯体蛍光で観測される異常に長い off-time の起源は何か。

③ 電場により、孤立 CT 錯体蛍光および単

一 CT 錯体ナノ結晶蛍光の強度変化をコントロールすることが可能か。

④ エキシプレックス蛍光観測に単一分子蛍光分光法の適用は可能か。得られる知見は何か。

(2) 次の知見を速報として報告をしていた (Chem. Lett., 37, 916 (2008))。孤立 CT 錯体の蛍光の特徴は、一定の蛍光強度・一定の蛍光寿命を示す CT 錯体と、それらが時々刻々変化する CT 錯体がある割合で存在すること、2つ目は、非常に長いサブナノ秒タイム (長時間退色しない) を有すること、3つ目は非常に長い off-time を示す CT 錯体が存在すること、である。この off-time は従来報告されているものに比べ非常に長く、この起源は従来報告されているものとは、明らかに異なると考えられる。目的①と②は、上記の点を解明することにより明らかとなる。

(3) 単一の孤立 CT 錯体においても、電場印加により蛍光の消光が起これば、蛍光の ON-OFF が可能となる。電場消光についての機構に関連し、新たな知見を得る。

3. 研究の方法

(1) 高純度ドナー化合物の合成

CT 錯体を光励起し、単一分子蛍光分光測定を行うためには、その励起波長にドナーあるいはアクセプター分子自身の吸収があってはならない。励起波長に吸収を持つ蛍光性の不純物が微量でも存在すると、その発光が観測されてしまうことになる。従って、高純度のドナー分子を合成する必要がある。N-Ethylcarbazole (ECz), 1,3-Di(N-carbazolyl)propane (DCzP), 1,2-trans-Di(N-carbazolyl)cyclobutane (DCzCB) 系については、既に報告している通りである。新たな Cz 系化合物として、Cz 環にバルキーなアルキル基を置換した次の Cz 系化合物を合成する。テトロヒドロカルバゾールから Cz 環を合成し、その段階で高純度にし、次の段階に進むようにする。最終生成物は、高真空下での昇華、あるいはゾーンメルティング法による精製を行う。

(2) 本測定に使用可能な無蛍光性ホストポリマーの合成

速報では、ポリメタクリル酸メチル (PMMA) をホストポリマーとして用いている。本測定条件下では、他の市販ポリマーをホストポリマーとして用いると全面的に発光が観測され、使用することが出来ないことがわ

かっている。速報の結果は、ホストポリマーの物性にも依存する現象であると考えられるので、ホストポリマー依存性の検討が不可欠である。モノマーの段階で、徹底的に精製を行い、励起波長で吸収を持たず、発光を示さない純度であることを確認し、重合を行い、使用可能なポリマーを得る。重合が容易で、PMMA の類似高分子として側鎖アルキル基の長さの異なるメタクリル系高分子を用いる。

(3) 孤立単一CT錯体蛍光の単一分子分光法による測定

合成したCz系ドナー分子類とTCNBのCT錯体系とホストポリマーの種々の組み合わせで、孤立単一CT錯体蛍光の単一分子分光測定を行う。異常に長いoff-timeの出現の起源について、ドナー分子の構造やホストポリマーの物性との相関等を合わせ検討・考察を進める。また、サバイバルタイムが非常に長いことについても考察を進める。

(4) 電場印加条件下における孤立単一CT錯体蛍光の観測とその解析

孤立単一CT錯体の蛍光の強度およびその寿命の経時変化を測定途中に、直流電場を印加し、それにより誘起される蛍光強度と寿命の変化の挙動の観測を試みる。

(5) エキシプレックス系への展開

基底状態では錯体を生成しないが、励起状態で錯体を生成するエキシプレックス系に展開する。

(6) CTナノ結晶の単一分子蛍光分光

CTナノ結晶を作成し、単一分子蛍光分光法を適用し、その蛍光挙動の特性を評価する。バルク状態のそれと比較・検討する。

4. 研究成果

(1) 目的としたCz環にバルキーな置換基を有する単量体Cz化合物N-isopentyl-carbazole(i-PeCz)と二量体化合物Di(N-carbazolyl)ethane(DCzE)及び1,4-di(N-carbazolyl)butane(DCzB)を合成した。テトラヒロロカルバゾールからCz環の合成を行い、本研究目的に合致する高純度の化合物を得た。

(2) メタクリレート系高分子について、そのマトリックス効果を系統的に調べることにした。ポリメタクリル酸エチル(PEMA)は市販品の使用が可能であった。ポリメタクリル酸プロピル(PnPrMA)は、モノマーを通常の方法により精製後、更に真空蒸留し、ガラスサンプルに真空蒸留により移し、脱気

封管後バルク熱重合を行った。得られた高分子は、電荷移動(CT)錯体の励起波長の光の照射で全く発光を示さず、使用可能な無蛍光性であった。

(3) 置換基の異なるCz化合物とTCNB系の孤立した単一CT錯体の蛍光を、蛍光の時間分解測定が可能な共焦点蛍光顕微鏡で、その蛍光強度・蛍光寿命(10000光子毎)の経時変化を同時測定し解析した。ステージ走査により得られた蛍光イメージ中輝点数のCz化合物についての濃度依存性と、輝点の蛍光が一段階で消滅することから、それが単一のCT錯体蛍光を観測できていることを確認した。どのCz化合物とTCNBとのCT錯体においても、蛍光強度・蛍光寿命の経時変化には次の3つのパターンが観測された(図1)。

① 蛍光強度と蛍光寿命にめったにふらつきが観測されない(図1(1))。② 蛍光強度が蛍光寿命と共にしばしばふらつく(図1(2))。③ ②の現象に加えて、1秒以上のoff-timeが観測される(図1(3))。これらの3パターンの出現頻度は、Cz環の置換基のバルキーさに依存していた。また、単量体ECz系ではホスト高分子に依存していた。

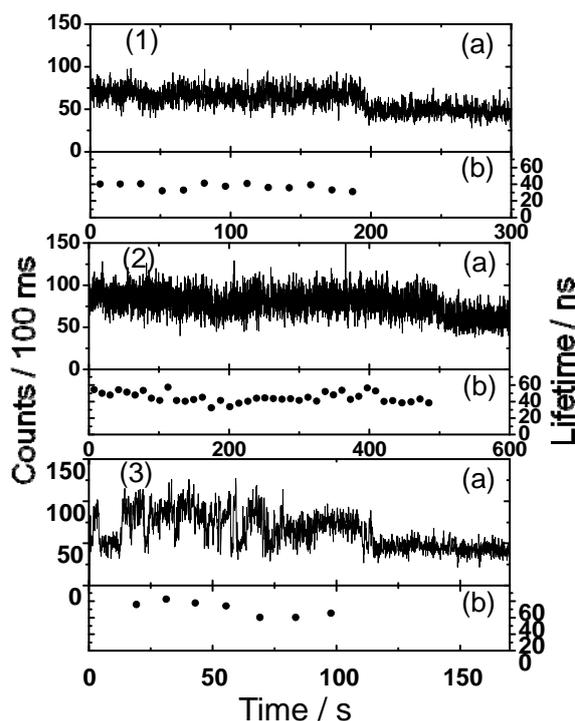


図1 PEMA中ECz:TCNB CT錯体の蛍光強度(a)と蛍光寿命(b)の経時変化。約30 counts/100 msはバックグラウンドである。

蛍光寿命のヒストグラムを図2に示す。寿命の分布の広がり、ホスト高分子に依存していることが分かる。このような蛍光寿命の

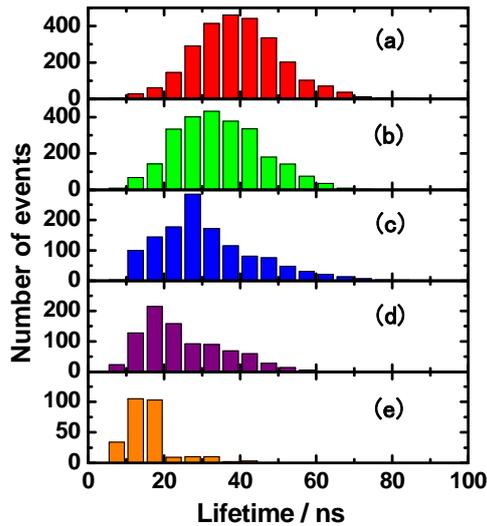


図2 単一 ECz:TCNB CT 錯体の蛍光寿命のヒストグラム。(a) PMMA, (b) PEMA, (c) PnPrMA, (d) polycarbonate, (e) dextrin derivative。

分布の広がりやの違いは、PMMA 中では、バルキーな置換基を有する Cz 環ほどその分布が広く観測された。

平均蛍光寿命自身が、宿主高分子や Cz 環の置換基のバルキーさに依存しているので、10000 光子毎に得られた寿命が次のそれとどの程度異なるか ($\Delta\tau$) を指標にする。図3にそれらを示す。メタクリレート系高分子では、その側鎖基の大きい程、その差が小さい。このような依存性は、Cz 環の置換基のバルキーさにも依存していた。これらの $\Delta\tau$ 値は、平均寿命 (τ_{av}) に関するもので、 $\Delta\tau/\tau_{av}$ を蛍光寿命のふらつきの程度の指標とする。 $\Delta\tau/\tau_{av}$ は、ECz:TCNB 系の PMMA, PEMA, PnPrMA で各々 0.16, 0.19, 0.20 であった。また、PMMA 中、DCzB, DCzP, DCzE, t-DCzCB, i-PeCz で、各々 0.12, 0.20, 0.14, 0.24, 0.13 であった。

図4に、1秒以上の off-time を示す CT 錯体の割合を示す。即ち、③のパターンを示す割合である。メタクリレート系高分子では、その側鎖基の大きい程その割合が大きい。このような依存性は、寿命の分布の広がりと同様に、Cz 環の置換基のバルキーさに依存しており、バルキーな置換基を有する Cz 環ほど、その割合が大きかった。

このように、単一 CT 錯体の蛍光寿命の分布の広がり、蛍光寿命のふらつきの程度 ($\Delta\tau/\tau_{av}$)、1秒以上の off-time を示す CT 錯体の割合は、Cz 環の置換基のバルキーの程度と宿主高分子の側鎖基の大きさに依存していることが分かる。メタクリレート系高分子で、ECz:TCNB 系の $\Delta\tau/\tau_{av}$ の増加の順及

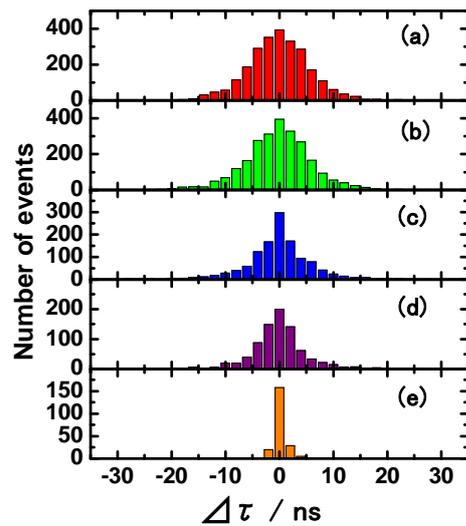


図3 10000 光子で得られた蛍光寿命と次の10000 光子での寿命との差。蛍光寿命の変化の大きさの指標。(a) PMMA, (b) PEMA, (c) PnPrMA, (d) polycarbonate, (e) dextrin derivative。

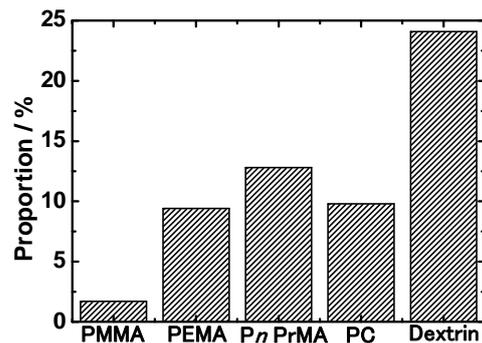


図4 1秒以上の off-time を示す CT 錯体の割合。

び off-time を示す CT 錯体の割合の順は、高分子の自由体積の増加の順と一致している。また、Cz 二量体系では、DCzE は例外であるが、 $\Delta\tau/\tau_{av}$ 値の順は、off-state の出現する割合と Cz 環の自由度の大きさの順と一致している。これらの結果から、蛍光強度や寿命のふらつきは、CT 錯体中における Cz 電子供与体と TCNB 電子受容体の相対配置が変化したり、あるいは個々の CT 錯体の存在する空間のマイクロ環境 (例えばマイクロ極性) が変化することによって考えられる。Off-state は、CT 錯体が一時的に解離したり、あるいは無蛍光性の CT 錯体の相対配置を生成したことによって考えられる。そのような CT 錯体のドナーとアクセプター間の相対配置の変化の起こりやすさが、宿主高分

子の自由体積の大きいものほど大きいことが分かる。

なお、CT錯体蛍光の観測されなくなるまでの時間（CT錯体蛍光のサバイバルタイム）も、自由体積の大きい高分子ほど短いことが分かった。これは自由体積の大きいものほど酸素の透過率が大きく、酸素による光酸化によるCz環の分解が誘起され易く、それが消光を導くとすれば、説明できる。

(4) CT蛍光の電場印加による実験は、図1に示すようにCT蛍光強度が非常に弱くしか観測されず、困難であった。

(5) エキシプレックス系に展開した。現在の装置で励起・観測できる系として、Cz化合物とエキシプレックスを形成する種々のアクセプター分子を試みたが、系を見出せなかった。電子供与体及び受容体を変え、幾つかの系を試みた結果、電子供与体としてデュレン、受容体としてジシアノアントラセン(DCA)を用い、DCAを励起することによりエキシプレックス蛍光を観測できることが分かった。但し、DCA蛍光とエキシプレックス蛍光の短波長部分での重なりがあった。しかし、アンサンブル測定の結果、蛍光寿命がDCAでは約12 nsであり、エキシプレックス蛍光の寿命は約44 nsであり、寿命により両者を区別できることが分かった。

PMMAを宿主高分子マトリックスとして、デュレン濃度を大きく(0.5 M)、DCA濃度を 10^{-9} M程度にし、単一分子分光測定を行った。その結果、次のような3パターンが、蛍光強度・寿命の同時測定の結果に観測された。なお、蛍光寿命は5000光子毎に解析した。①エキシプレックス蛍光のみが観測される。②DCA蛍光とエキシプレックス蛍光が入れ替わり観測される。③DCA蛍光のみが観測される。②は、固体高分子マトリックス中で、エキシプレックス生成サイトはいつもエキシプレックス蛍光を発光しているわけではないことを示している。Off-timeが観測され、これは非蛍光性のエキシプレックスの生成を意味すると考えられる。これらの現象は、単一分子分光法をエキシプレックス系に適用して、初めて明らかにすることができた。

CT蛍光と同様に、エキシプレックス蛍光寿命は時間と共にふらついた。寿命のヒストグラムを図5に示す。ピークを二つもつ分布が得られ、エキシプレックスとDCA蛍光の存在を示している。長寿命成分の平均は42.1 nsであり、アンサンブル測定による寿命(約44 ns)に近い。この寿命の分布は、測定中に、エキシプレックスを形成しているデュレンとDCAの相対的配置が変化するか、あるいは個々のエキシプレックスの周囲のミクロ

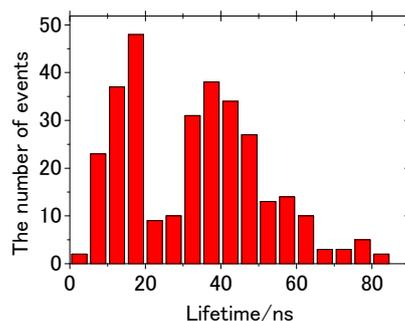


図5 5000光子毎に得られたデュレン：DCA系の蛍光寿命のヒストグラム。

環境が変化したものと考えられる。

ポリスチレン中では、5000光子の積算の間にエキシプレックス蛍光とDCA蛍光が入れ替わり発光する現象を見出した。これは、PMMA中では観測されなかった。PSの自由体積がPMMAに比べ大きいとして説明できた。

(6) 単一CTナノ結晶に単一分子蛍光分光法を適用した。DCzP:TCNB CTナノ結晶を用いた。ナノ結晶の生成は、原子間力顕微鏡により確認できた。単一ナノ結晶の蛍光強度・寿命の経時変化を観測したところ、励起に伴い蛍光強度が減少し、寿命も短くなった。他のCT系のバルク結晶で最近報告された光ダメージが起こっていると考えられる。この現象が、ナノ結晶では顕著に現れると考えられる。定性的結果ではあるが、光ダメージはサイズに依存しているようであり、またダメージを受けた後、暗所に放置するとダメージが回復する現象が観測された。

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1件)

- ① S. Masuo, Y. Yamane, S. Machida, and A. Itaya, Fluorescence behavior of individual charge-transfer complexes revealed by single-molecule fluorescence spectroscopy: influence of the host polymer matrix, *J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry*, 査読有, Vol. 227, 2012, pp. 65~70.

[学会発表] (計7件)

- ① 杉山 大・山根靖正・増尾貞弘・町田真二郎・板谷 明、単一分子分光法によるエキシプレックス蛍光の特性 I I、2011年光化学討論会、2011年9月8日 宮崎市河畔コンベンションエリア (宮崎市)

- ② 杉山 大・山根靖正・増尾貞弘・町田真二郎・板谷 明、単一分子分光法によるエキシプレックス蛍光の特性解析、日本化学会第91春季年会、2011年3月28日 神奈川大学
- ③ 杉山 大・山根靖正・増尾貞弘・町田真二郎・板谷 明、単一分子分光法による電荷移動蛍光の発光特性、2010年光化学討論会、2010年9月9日 千葉大学
- ④ 中 健人・山根靖正・増尾貞弘・町田真二郎・板谷 明、単一分子分光法による電荷移動錯体ナノ結晶の蛍光特性解析、日本化学会第90春季年会、2010年3月26日 大阪・近畿大学
- ⑤ 山根靖正・杉山 大・増尾貞弘・町田真二郎・竹井 敏・板谷 明、単一電荷移動錯体の発光挙動に対するポリマーマトリックスの効果II、日本化学会第90春季年会、2010年3月26日 大阪・近畿大学
- ⑥ 中 健人・山根靖正・増尾貞弘・町田真二郎・板谷 明、単一分子蛍光分光法による電荷移動錯体ナノ結晶の光物理特性解析、2009年光化学討論会、2009年9月17日 桐生市市民文化会館
- ⑦ 山根靖正・増尾貞弘・町田真二郎・竹井敏・板谷 明、単一電荷移動錯体の発光挙動に対するポリマーマトリックスの効果、2009年光化学討論会、2009年9月17日 桐生市市民文化会館

6. 研究組織

(1) 研究代表者

板谷 明 (ITAYA AKIRA)

京都工芸繊維大学・工芸科学研究科・教授
研究者番号：80035071

(2) 研究分担者

増尾 貞弘 (MASUO SADAHIRO)

関西学院大学・理工学部・准教授
研究者番号：80379073

(3) 連携研究者

()

研究者番号：