

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 22 日現在

機関番号：32686

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24550018

研究課題名(和文) 温度可変単一分子蛍光分光による励起状態反応素過程に対する構造揺らぎ効果の解明

研究課題名(英文) Effect of structural fluctuation on excited-state reaction processes revealed by temperature-variable single-molecule fluorescence spectroscopy

研究代表者

三井 正明 (MITSUI, MASAOKI)

立教大学・理学部・教授

研究者番号：90333038

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,200,000円

研究成果の概要(和文)：単一分子蛍光分光を用いて、蛍光色素の光物理化学過程に対する静的・動的不均一性の影響の解明を目的に研究を行った。その結果、1)カプセル包接によるアントラセン誘導体の項間交差過程の不均一性の抑制や光退色確率の抑制の効果(光安定性の増強)、2)ペリレンジイミド誘導体(PDI)とポリマー間の不均一な電荷移動過程の全容、3)PDI-シクロデキストリン系の蛍光ブリンキングを引き起こす光誘起反応に対する温度効果と構造揺らぎの影響を明らかにした。

研究成果の概要(英文)：The effect of static/dynamic heterogeneities upon photophysico-chemical processes of fluorescent dyes in various environments were investigated using single-molecule spectroscopy. Consequently, 1) a 10-fold increase in the photostability of the anthracene-based guest due to supramolecular encapsulation was demonstrated. Furthermore, this complex is >30-fold more photostable than rhodamine 6G, 2) an entire picture of heterogeneous photo-induced charge transfer dynamics of single perylene diimide (PDI) molecules in a polymer matrix was revealed, and 3) the photo-induced reaction dynamics occurring in the system of PDI molecules embedded in β -cyclodextrin (CD) films were examined. The analyses of fluorescence blinking statistics and theoretical calculations suggest that the hydrogen atom transfer reaction probably occurs between PDI and CD via higher-lying triplet n, π^* states of PDI.

研究分野：物理化学、光化学、分子分光学

キーワード：単一分子分光 蛍光ブリンキング 電子移動 項間交差 光安定性

1. 研究開始当初の背景

単一分子蛍光分光 (SMFS) 法は、分子 1 個 1 個の蛍光マルチパラメータを並列計測することができ、それらの時間変化を通じて分子構造や分子周辺環境の静的・動的な不均一性が反応キネティクスに及ぼす影響を明らかにすることができる。とりわけ動的不均一性の原因である構造揺らぎの効果は、一般に系の温度に強く依存すると考えられるが、SMFS 法を用いた研究において温度依存性測定を行った例はほとんどなかった。このような背景を踏まえ本研究では、独自に開発した温度可変 SMFS 装置を駆使し、励起分子の物理/化学過程に対する静的・動的不均一性の影響を明らかにすることを目的とした。

2. 研究の目的

励起状態の緩和過程として重要な物理過程 (例えば項間交差) や化学過程 (例えば電子移動反応、水素原子移動など) に着目し、温度可変 SMFS 法を用いて分子構造や周辺環境の静的・動的不均一性が分子の励起状態緩和過程のキネティクスに及ぼす影響を定量的に明らかにすることを目的とした。

3. 研究の方法

電子移動 (ET) 反応や水素原子移動 (HAT) 反応はいずれも反応速度定数 k が反応距離 (r) に対して指数関数的に変化 ($k = k_0 \exp(-\beta r)$ 、 k_0 : $r = 0$ での反応速度定数、 β : 距離依存減衰定数) するので、構造揺らぎによるサブナノメートル (< 1 nm) レベルの反応距離の変動の影響が反応速度に鋭敏に反映される。この反応速度に現れる不均一性の程度を励起分子 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) の時間変化を計測・解析することで定量的に評価し、さらにその温度依存性を精査することで分子構造・分子環境の静的・動的な不均一性が光誘起 ET 反応・HAT 反応に及ぼす影響を明らかにすることに取り組んだ。

4. 研究成果

(1) 単一分子分光による 9,10-ビスフェニルエチニルアントラセン誘導体の超分子カプセル錯体の光物理過程と光安定性の解明: 蛍光検出による単一分子計測では、通常 1 秒間に $10^3 \sim 10^6$ 回の光吸収-発光サイクルを

引き起こす必要があるため、長時間の単一分子計測を実現するためには色素に極めて高い光安定性が求められる。しかしながら、有機色素は比較的短時間で光退色を起こすため、単一分子計測の可能な時間が非常に限られている。本研究では、小林健二教授 (静岡大学) らが開発した 9,10-ビス (フェニルエチニル) アントラセン誘導体 G とその超分子カプセル錯体 G@Cap の光物理過程と光安定性を定量的に単一分子分光によって評価した。その結果、カプセル包接によってゲスト色素 G の項間交差過程の不均一性が抑制されるとともに、光安定性も 10 倍程度向上することが分かった (図 1a)。さらに、高分子膜中に分散された超分子カプセル錯体 G@Cap が代表的な蛍光色素の一つであるローダミン 6G の 30 倍以上の光安定性を持つことを明らかにした。以上の成果は英国王立化学会の *Photochemical & Photobiological Sciences* 誌の Issue 8 に掲載され、その表紙論文に選ばれた (図 1b)。

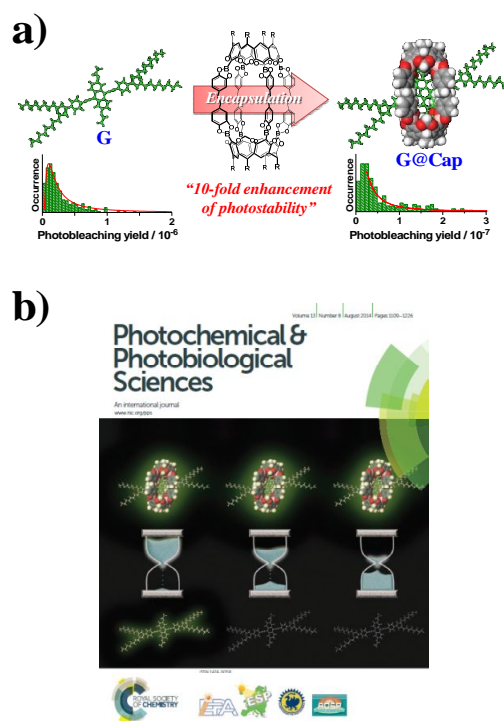


図1 (a) ゲスト色素のカプセル包接による光退色量子収率の大幅な低下, (b) *Photochemical & Photobiological Sciences* Issue 8 (2014) の表紙

(2) 光プリンキングを通じたペリレンジイ

ミド誘導-PMMA ポリマー系における光誘起電荷移動ダイナミクスの解明：蛍光プリンキングには単一分子の反応過程の速度論的情報が含まれているが、従前の研究の多くは、プリンキング挙動の確率密度分布の光子積算時間依存性の検討や得られた分布の回帰分析を行っていないという大きな問題があった。本研究では、蛍光プリンキングの研究が最も行われてきた色素の一つであるペリレンジイミド (PDI) 誘導体を高分子薄膜中にドーブした系を対象とし、そのプリンキング統計の光子積算時間依存性と得られた確率密度分布の回帰分析を行った。その結果、色素と高分子マトリクスとの間の電荷移動 (CT) 反応に由来するプリンキングの on-time 分布がこれまで信じられてきたべき乗則分布ではなく 1 分子のデータは単一指数分布、複数の単一分子のデータを組み合わせたデータでは拡張型指数分布であることを示した。この結果に基づいて PDI-PMMA 系の CT ダイナミクスに関する考察を以下のように行った。

本研究で用いた PDI 誘導体と PMMA との間の電荷移動のドライビングフォース ΔG は S_1 , T_1 状態ともに正であり、これらの状態から電荷移動が起こる可能性は極めて低い。PDI 誘導体の S_0 - S_1 吸収と T_1 - T_n 吸収は同じエネルギー領域にあるため、高い光子密度による光励起の条件では、高い確率で T_1 - T_n 吸収が起こり得る。よって、電荷移動反応は高励起三重項状態 (T_n 状態) から起こっていると考えた。 T_n から T_1 状態への高速な内部転換過程と競合して電荷移動が起こるためには、電荷移動速度は必然的に内部転換速度と同程度かそれ以上の大きさに限定される。その結果、電荷移動速度の不均一性が小さくなり、単一分子では単一の時定数に基づく挙動を示していると解釈した。

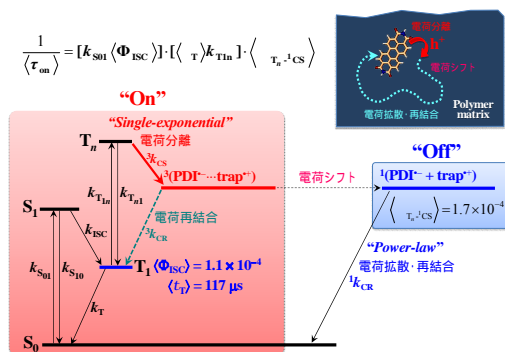


図 2 PDI-高分子系の励起状態過程

以上のような考察から、図 2 に示すような PDI 誘導体-PMMA 系の励起状態過程のスキームを構築し、各素過程に関する時定数や量子収率を初めて決定することに成功した。この成果については、まもなく国際学会誌へ論文を投稿する予定である。

(3) 単一分子分光によるペリレンジイミド誘導-シクロデキストリン系の光誘起反応ダイナミクスの解明：分子包接現象を示すことで有名なシクロデキストリン (CD) の固体薄膜中において、PDI 誘導体が顕著な蛍光プリンキングを示すことを見出した。そのプリンキング挙動に対して統計的な解析を行い、プリンキングの原因となっている反応過程について考察を行った。CD 薄膜中における PDI の蛍光強度の時間変化から、蛍光が観測されない持続時間 (off-time, t_{off}) の確率密度分布 $P(t_{off})$ を多数の単一分子に対して求めた。その結果、ほぼ全ての 1 分子データは拡張型指数関数: $P(t_{off}) \propto \exp[-(t_{off} / \tau_{KWW})^\beta]$ でよく再現され、各 1 分子の τ_{off} の平均値 $\langle \tau_{off} \rangle$ には 2 桁程度の分布があることが分かった。よって、PDI- γ CD 間で起こっている光誘起反応はその反応距離が狭い範囲に制限され、近距離で起こっていることが示唆された。研究成果 (2) の欄で述べたように、本研究で用いた PDI 誘導体では、顕微計測条件下において高励起三重項状態 (T_n 状態) を形成し得る。そこで PDI に対する分子軌道計算を行ったところ、 T_1 - T_n 吸収のエネルギー領域に複数の $n-\pi^*$ 状態が存在していることが分かった。このことから $^3(n-\pi^*)$ 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可能性が示唆された。そこでプリンキングを引き起こす光誘起反応に対する更なる知見を得るため、 γ CD 薄膜を 35 に加熱して測定を行った。その結果、室温 (22) における Off 状態の寿命と比較して約 1/2 倍の変化が見られた。よって、アレニウスの式により逆反応の活性化エネルギーは約 40 kJ/mol と見積もられた。一方、On 状態の寿命は温度依存性がほとんど見られなかったことから、水素原子移動 ($C=O \cdots H-C \rightarrow C-OH \cdots C$) の活性化エネルギーは逆水素原子移動 ($C=O \cdots H-C \leftarrow C-OH \cdots C$) に比べ非常に小さいと考えられる。分子系は異なるが、高分子薄膜中の CT 反応に起因するプリンキングでは On-time、Off-time 分布がともに

温度に依存しないことが報告されている。従って、得られた結果は、プリンキング挙動の原因が CT 反応ではなく、水素原子移動 (HAT) 反応であることを支持している。

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4件)

M. Mitsui, K. Higashi, R. Takahashi, Y. Hirumi, K. Kobayashi, “Enhanced photostability of an anthracene-based dye due to supramolecular encapsulation: A new type of photostable fluorophore for single-molecule study”, *Photochem. & Photobiol. Sci.* 13, 1130–1136 (2014).

Y. Hirumi, K. Tamaki, T. Namikawa, K. Kamada, M. Mitsui, K. Suzuki, K. Kobayashi, “Encapsulation with protrusion of cruciform 9,10-bis(arylethynyl)anthracene derivatives in a self-assembled boronic ester cavitated capsule: Photochemical and photophysical properties”, *Chem. Asian J.* 9, 1282–1290 (2014).

M. Mitsui, Y. Kawano, “Electronic energy transfer in tetracene-doped *p*-terphenyl nanoparticles: Extraordinarily high fluorescence enhancement and quenching efficiency”, *Chem. Phys.* 419, 30–36 (2013).

M. Mitsui, Y. Kawano, R. Takahashi, H. Fukui, “Photophysics and Photostability of 9,10-Bis(phenylethynyl)anthracene Revealed by Single-Molecule Spectroscopy”, *RSC Advances*, 2, 9921–9931 (2012).

[学会発表](計17件)

海野紹、三井正明 “色素-酸化チタン界面電荷移動に基づく蛍光プリンキング統計の解明” 日本化学会第 95 回春季年会 2015 年 3 月 26 日～29 日 日本大学工学部船橋キャンパス(千葉)

廣口瑛一、井上翔太、小林健二、三井正明 “新奇な π 電子系スターバースト有機色素を用いた色素増感太陽電池の作製と特性評価” 日本化学会第 95 回春季年会 2015 年 3 月 26 日～29 日 日本大学工学部船橋キャンパス(千葉)

海野紹、三井正明 “色素-酸化チタン界面電荷移動の単一分子蛍光分光” 第 4 回 CSJ 化学フェスタ 2014 2014 年 10 月 14 日～16 日 タワーホール船堀(東京)

並河知孝、蛭海洋平、玉木健斗、三井正明、小林健二、鎌田堅司 “分子カプセル化による 9、10-ビス(フェニルエチニル)アントラセンの二光子吸収の増大” 2014 年光化学討論会 2014 年 10 月 11 日～13 日 北海道大学札幌キャンパス(北海道)

海野紹、三井正明 “単一分子蛍光分光に

よる色素-酸化チタン界面電荷移動過程の解明” 2014 年光化学討論会 2014 年 10 月 11 日～13 日 北海道大学札幌キャンパス(北海道)

阿世知駿、三井正明 “電荷移動によって誘起されるペリレンジイミド色素の蛍光プリンキング挙動の解明” 第 7 回分子科学討論会、2013 年 9 月 24 日～27 日、京都テルサ(京都)

東弘二、蛭海洋平、小林健二、三井正明 “アントラセン誘導体とその超分子カプセル錯体の単一分子分光：項間交差過程の不均一性の抑制と光安定性の増強” 第 7 回分子科学討論会、2013 年 9 月 24 日～27 日、京都テルサ(京都)

三井正明、阿世知駿 “高分子膜中におけるペリレンジイミド誘導体のべき乗則プリンキング：On-time のべき乗則分布は正しいのか？” 第 7 回分子科学討論会、2013 年 9 月 24 日～27 日、京都テルサ(京都)

三井正明、河野祐也、松尾岳 “光電流顕微計測による色素増感太陽電池の特性とキネティクスの局所分析” 2013 年光化学討論会、2013 年 9 月 11 日～13 日、愛媛大学(愛媛)

松尾岳、河野祐也、三井正明 “光電流-発行顕微計測による色素増感太陽電池の特性とキネティクスの不均一性の解明” 2013 年光化学討論会、2013 年 9 月 11 日～13 日、愛媛大学(愛媛)

Masaaki Mitsui, “Excited-state dynamics and photostability of organic dyes in solids probed by single-molecule spectroscopy” Japan-Korea Joint Symposium on Frontiers in Molecular Science ~ From Quantum to Life ~, July 3-5, 2013, Kobe, Japan. (Invited talk)

Masaaki Mitsui, “Excited state dynamics of branched push-pull chromophores studied by ensemble and single-molecule spectroscopy” 16th East Asian Workshop on Chemical Dynamics, Jan. 29-31, 2013, Kyusyu, Japan. (Invited talk)

阿世知駿、河野祐也、白岩大裕、三井正明 “単一分子分光による PMMA 高分子薄膜中におけるペリレンジイミド誘導体の光誘起反応ダイナミクスの研究” 第 6 回分子科学討論会、2012 年 9 月 18 日～21 日、東京大学本郷キャンパス(東京)

三井正明、杉村義之 “Push-pull 型スターバースト 共役分子の励起状態緩和過程” 第 6 回分子科学討論会、2012 年 9 月 18 日～21 日、東京大学本郷キャンパス(東京)

河野祐也、三井正明 “レーザー走査光誘起電流顕微計測法の開発と色素増感太陽電池への適用” 第 6 回分子科学討論会、2012 年 9 月 18 日～21 日、東京大学本郷キャンパス(東京)

東弘二、高橋良弥、蛭海洋平、小林健二、三井正明 “単一分子計測による超分子カプセル保護アントラセン誘導体の光安定

性評価” 2012 年 9 月 12 日～14 日 東京工業大学大岡山キャンパス（東京）

高橋良弥、福井洋樹、三井正明 “単一分子蛍光分光によるシクロデキストリン薄膜中におけるペリレンジイミド誘導体の光誘起反応ダイナミクスの解明” 2012 年光化学討論会 2012 年 9 月 12 日～14 日 東京工業大学大岡山キャンパス（東京）

〔図書〕(計 1 件)

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” 第 9 章 9.2 p.418 (p.382, 383) 2014

〔その他〕

ホームページ等

<http://www2.rikkyo.ac.jp/web/MITSUI/Lab.HP/index.html>

6 . 研究組織

(1) 研究代表者

三井 正明 (MITSUI MASAAKI)

立教大学・理学部・教授

研究者番号：90333038