

ローダミンBを中心核に持つデンドロン自己組織化膜の 蛍光挙動

○内藤幸人、大友明、三木秀樹、青木勲、横山士吉

情報通信研究機構・未来ICT研究センター

Fluorescence behavior from self-assembled monolayer of Dendron with Rhodamine B as a center

Yukito Naitoh, Akira Otomo, Hideki Miki, Isao Aoki, and Shiyosi Yokoyama
*Kobe Advanced ICT Research Center, National Institute of Information and
Communications Technology*

abstract

As a method fabricating nano structure, use of photochemical reaction restricted to one molecule should be attractive. When energy transfer from a photo-excited molecule to an acceptor can be controlled, we can obtain an ordered cluster of product via the successive process in a prepared reactant field. This can be realized by combination of a position-sensitive nano-probe and self-assembled monolayer (SAM) on substrate. Among various considerable experimental conditions, as a first step, we have studied energy transfer between Rhodamine B molecules centered in each corn-type dendrons which form SAM on Au substrate. This is a clue exploring whether energy transfer can be controlled between dye molecules positioned in a given distance by varying dendron generation. The fluorescence lifetime and spectrum of Rhodamine B have shown clear difference dependent on the size of dendron. In addition, it was found that the conditions of dendron SAM, "dry" or "wet", give large influence to fluorescence behavior.

1. はじめに

光化学反応を分子レベルで制御することにより、ナノ構造を構築することが可能ではないかと考える。一つの方法として、ナノプローブと基板上に成膜した分子間でのエネルギー移動を取り上げる。位置制御可能なナノプローブ上の分子を光励起し、そこからのエネルギー移動により基板上分子に光化学反応を起こせば、ナノプローブを走査することで基板上に反応生成物による分子細線をデザインできる。(図1)

これを実現させるためには様々な実験条件を詰め

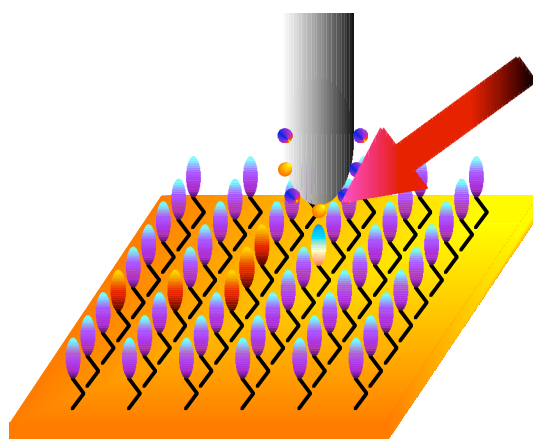


図1. ナノプローブ上分子から基板上分子へのエネルギー移動模式図。プローブを走査して光化学反応箇所を移動させて行けば生成物の分子細線が形成できる。

分子間距離 l の制御

$$k_{ET} \propto l^{-6} \text{ (フェルスター機構)}$$

分子間距離: $l < l'$

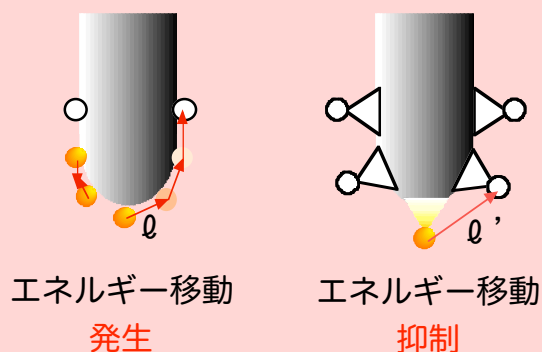


図2. ナノプローブ上で光励起エネルギーが拡散しない条件を探る。色素分子間距離 l が重要なパラメーター。

て中心核ローダミン間の距離を制御することが期待できる。

以上より、デンドロンSAM内のローダミン部位に対して光励起を行い、ローダミン間距離の関数として膜内にある他のローダミンへのエネルギー移動あるいは励起ローダミン同士によるアニヒレーションを抑制できるならば、SAM内で光励起分子を「孤立して」準備できることになり、ナノプローブから基板方向へのみエネルギー移動を限定的に起こさせる目処が立つことになる。

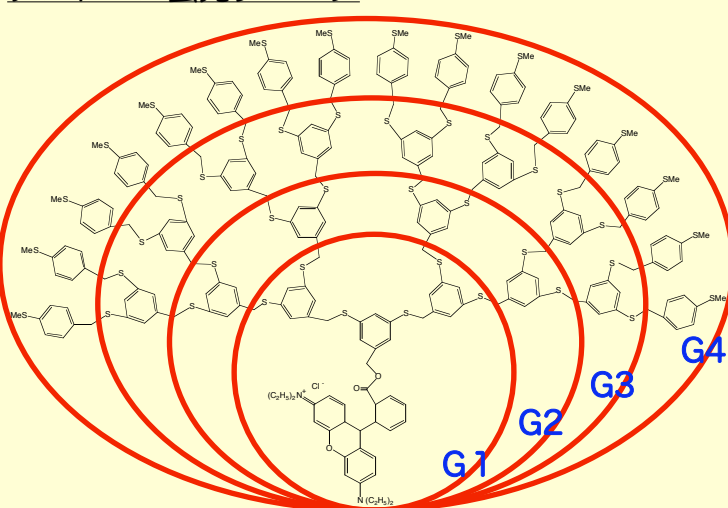
2. 実験

試料として用いたローダミンBを中心核として持つデンドロンは3,5-ジメルカプトベンジル誘導体を出発物質に文献1) に従って合成し、終末端は-SCH₃基で修飾した。図3に示すのはサイズが第4世代 (G4) のものであり、同時にサイズの比較のためG3以下に相当する範囲を赤丸で囲む。Au基板上でのSAM形成は、デンドロンのトルエンあるいはジクロロメタン溶液にスパッタ法により作成したAu基板を数十時間浸漬させることにより行った。得られたAu基板上のデンドロンSAMに対して、最初に定常

で行かなくてはならない。本研究では、まず初めにエネルギー移動をナノプローブから基板方向に限定し、ナノプローブ上に成膜した分子間ではそれを起こさせないための条件を探った。(図2)

一般に一重項の分子間エネルギー移動はフェルスター機構に従うのでその効率分子間距離の6乗に反比例する。隣接分子へのエネルギー移動を抑制するためには光吸収する分子同士を十分に距離を引き離して配置することができれば良い。そのためのモデルとして色素分子ローダミンBを中心核に持つコーン型のデンドロンを取り上げ、Au基板上にこれらを自己組織化膜 (SAM) として形成し、ローダミン間のエネルギー移動の有無を調べた。デンドロンを使用すればそのサイズ (世代G) に応じ

デンドロン蛍光プローブ



アルカン蛍光プローブ (対照実験用)

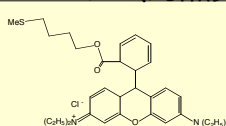


図3. 実験に用いたローダミンBを中心核として持つG4デンドロンと対照実験用のブチルローダミンB

吸収および蛍光の測定を行い光学特性を決定した。次に顕微蛍光装置で時間分解蛍光スペクトルの測定を行い、蛍光寿命を得た。この蛍光寿命測定には、励起光として再生増幅フェムト秒Ti:Sapphireレーザー (Spectra-Physics; Hurricane) の出力を光パラメトリック増幅して得られたシグナル光の2倍波である530nmのフェムト秒パルス (1kHz、0.5 μ J/pulse、150fs) を用いた。蛍光観測には分光器 (Acton) とゲート付きICCD (LaVision; PicoStar) を使用した。

3. 結果と考察

分光光度計を用いた吸収スペクトルの吸光度から、均一に膜が生成していると仮定すればG1-G4デンドロンSAMにおけるローダミン間距離 l を見積もることができる。結果を図4に示す。図から明らかなようにサイズが大きくなるにつれて l が増加して行くのがわかる。次に定常蛍光測定からG1、G2のSAMから蛍光が観測されず、G3、G4のより大きいサイズのものは観測された。これは大きいサイズのデンドロンを使えば十分にローダミン間距離が取れ、蛍光失活しないという

当初の期待が実現することになる。しかしながら、これらの蛍光寿命を測定すると溶液中に試料を溶かした場合よりも明らかに短く装置分解能 (80ps) で減衰してしまった。これは蛍光が観測されてもそれは「孤立した」ローダミンからのものではなく、隣接分子間で失活が起こっていることを示している。そのため試料に対して新たにベンジルアルコールを滴下し溶媒分子が存在する"wet"な状態で改めて測定した。この時のG4デンドロンの結果を下図5に示す。"wet"な状態でのデンドロンSAMからの蛍光は溶液中にG4デンドロンを溶かしたものとほぼ等しい蛍光寿命を与えているのがわかる。積分蛍光スペクトルにおいても両者はほぼ等しい。一方最初に測定した"dry"な状態では蛍光寿命だけではなく蛍光スペクトルにおいても長波長側に成分を持ち溶液中のものとは異なった。次に"wet"な状態のG3デンドロンとG4デンドロンからの蛍光を図6に示す。蛍光寿命は明らかにG3

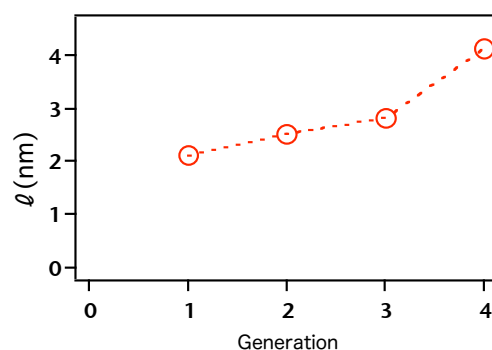


図4. デンドロンSAMの吸収スペクトルから見積もったローダミン間距離。デンドロンサイズ依存性が確認された。

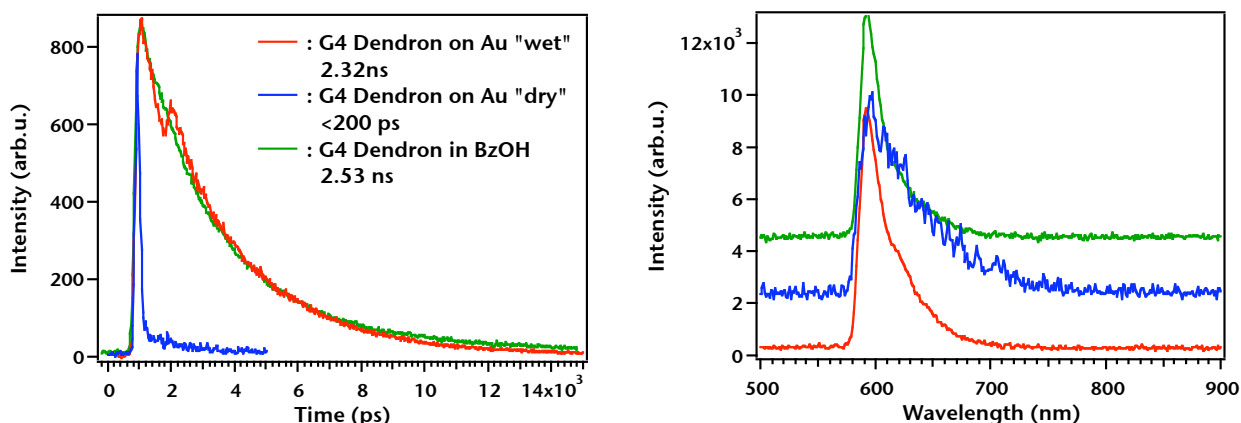


図5. G4デンドロンからの蛍光。(左図) 蛍光減衰スペクトル、(右図) 積分蛍光スペクトル。"wet"な蛍光減衰にみられるスパイクは顕微鏡内の多重反射によるもの。

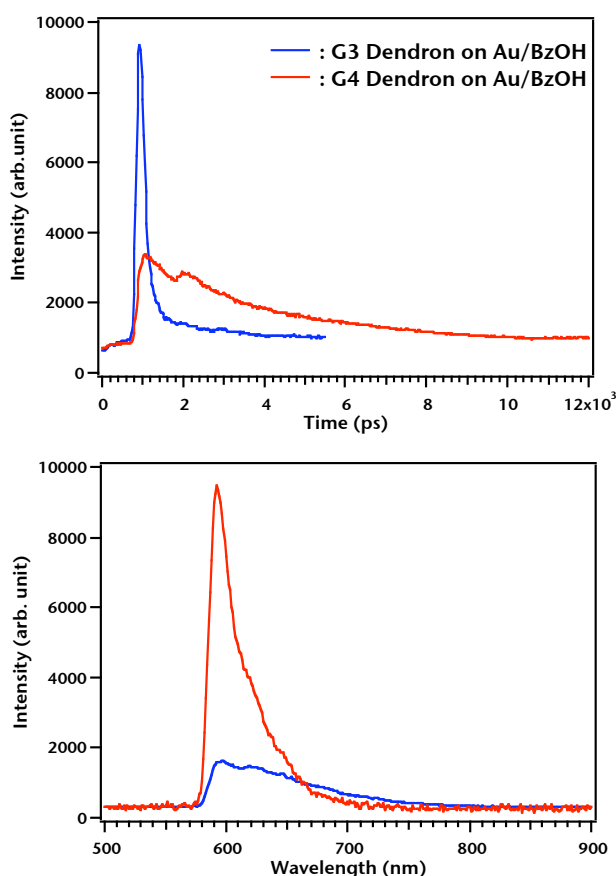


図6. "wet"な状態でのG3デンドロンSAMとG4デンドロンSAMの比較。(上図) 蛍光減衰、(下図) 積分蛍光スペクトル。

き上がらせ、結果としてローダミン間距離を引き離す効果が現れていると推測される。(図7) 一方、G3デンドロンSAMで"wet"な状態でも蛍光失活するのはデンドロンが起き上がったとしてもその時のローダミン間距離が相互作用を遮断する程には離れていなかった結果ではないかと考えられる。最後に一つの興味深い結果としてブチルローダミンのSAMの場合、失活した蛍光と「孤立状態」の蛍光が1枚の基板の中で混在して観測されたことを挙げておく。

4. 文献

1) H. Miki, A. Otomo, S. Yokoyama, S. Mashiko Thin Solid Film 499 (2005) 333-337.

の方が短く、"wet"でも"dry"の時とそれ程変わらなかった。蛍光スペクトルにおいても同様である。以上の結果から、G4デンドロンSAMではベンジルアルコールの存在により、ローダミン間距離が充分保たれたいわば「孤立した」ローダミンからの蛍光が観測されているのに対し、G3デンドロンSAMではベンジルアルコールを滴下しても滴下前の蛍光挙動と大きな差はなく、溶媒分子の存在の有無が殆ど影響を与えなかった。そこで「溶媒分子」ベンジルアルコールの役割について考察する。現時点では一つの仮説でしかないが、溶媒分子が存在しない"dry"な状態ではデンドロン自身がその構造の柔らかさから基板に倒れ込んだり、あるいは隣のデンドロンと重なり合ったりすることにより、ローダミンと基板あるいはローダミン同士の距離が相互作用を起こすのに十分な距離まで近づいている可能性がある。そこにベンジルアルコールが滴下されるとこれらがデンドロン同士の隙間を埋める形で入り込み、個々のデンドロンを起

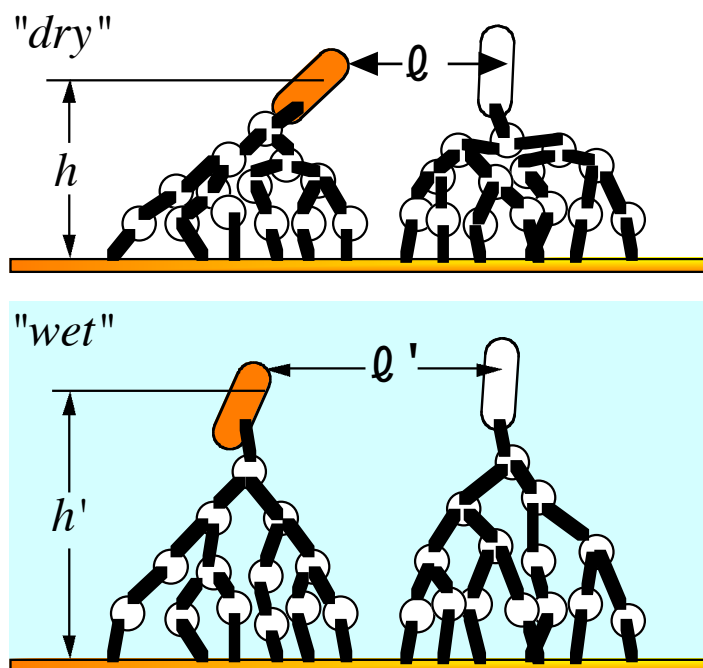


図7. ベンジルアルコールの存在の有無によりローダミン間距離が変化することを表す模式図。(上図) "dry" (下図) "wet"