ペリレンジイミド誘導体の単一ナノ粒子発光挙動

○射手矢 つきみ¹, 蔭山 浩崇¹, Ali Eftekhari³, Aude Bouchet³, Michel Sliwa³, 濱谷 将太², 北川 大地², 小畠 誠也², 五月女 光¹, 伊都 将司¹², 宮坂 博¹ (1.大阪大学, 2.大阪公立大学, 3.CNRS-リール大学)

Emission behavior of single nanoparticles (NPs) of perylene-diimide derivatives

OTsukimi Iteya¹, Hirotaka Kageyama¹, Ali Eftekhari³, Aude Bouchet³, Michel Sliwa³, Syota Hamatani², Daichi Kitagawa², Seiya Kobatake², Hikaru Sotome¹, Syoji Ito^{1,2}, Hiroshi Miyasaka¹ (1. Osaka University, 2. Osaka Metropolitan University, 3. CNRS-Univ. Lille)

Excitation energy transfer (EET) plays an important role in photo-energy conversion processes. Many studies using time-resolved spectroscopy have so far elucidated the EET dynamics of various molecular systems with well-defined intermolecular distances and mutual orientations. On the other hand, it is still difficult to rationally predict the EET rate and diffusion length of the excited state in molecular aggregates with intrinsic inhomogeneity in size, shape, and internal structure, although actual photo-conversion systems include these molecular assemblies. Elucidating the EET dynamics in these systems can therefore provide a guiding principle for the rational design of efficient photo-functional meso-systems. The present study aims to obtain the correlation between the EET length and the character of conjugated nanoparticles (NPs). To attain this purpose, we have measured the emission behaviors of single NPs (size: 200 nm) of perylenediimide derivatives (Fig.1). Photon correlation measurements revealed that most of DIPDI NPs and small number of DMPDI (2,6) NPs showed photon-antibunching behavior, while photonbunching behavior was observed for major part of DMPDI (2,6) and most of DMPDI (3,5) NPs. These results strongly implied a longer EET length of DIPDI NPs than those of the other NPs. At the conference, we discuss EET length in terms of the size and crystallinity of NPs, by introducing the emission lifetime and spectra of NPs with different sizes.

Keywords: Single-particle spectroscopy; excitation energy transfer; perylene-diimide; photon-correlation measurement; nanoparticles

分子集合体における励起エネルギー移動(EET)は、多くの光エネルギー変換系において 光子利用効率を決める重要な過程であり、これまで分子間距離や配向が制御されている光合成のアンテナ系などに対しては多くの研究がなされてきた。一方、ナノ粒子などの分子集合系ナノ材料はサイズ、形状、内部構造に分布があり、分子間距離や配向が場所ごとに異なる。このような系における励起移動ダイナミクスと、構造的因子との相関の解明は、高効率メゾスコピックシステムの合理的設計指針の構築に重要な知見を与える。そこで本研究では図1に示す置換基の異なるペリレンジイミド(PDI)誘導体ナノ粒子を作製し、その発光挙動測定から集合体サイズや分子間距離と励起移動ダイナミクスの相関の取得に取り組んだ。粒径約200nmの単一ナノ粒子の光アンチバンチング挙動の測定の結果、ほとんどのDIPDIと少数のDMPDI(2,6)ナノ粒子はアンチバンチングを示したのに対し、ほとんどのDMPDI(3,5)ナノ粒子はバンチング挙動を示した。このことは、DIPDIナノ粒子中では、他のナノ粒子に比べてより長距離の励起移動が可能であることを示唆する。発表では、粒径100 nmのナノ粒子に対して同様の実験を行った結果に加えて蛍光寿命、光子相関や励起・発光スペクトル測定結果からナノ粒子の励起移動過程に関して議論する。

図1. 各ペリレンジイミド誘導体の構造.