

## 2B11

### メソ多孔体骨格芳香族架橋基の励起状態ダイナミクス

(豊田中研<sup>1</sup>, JST/CREST<sup>2</sup>, 豊田理研<sup>3</sup>) 山中健一<sup>1,2</sup>, 岡田正<sup>2,3</sup>, 後藤康友<sup>1,2</sup>, 大橋雅卓<sup>1,2</sup>, 溝下倫大<sup>1,2</sup>, 谷孝夫<sup>1,2</sup>, 稲垣伸二<sup>1,2</sup>

【序】有機系固体の励起状態ダイナミクスを知ることは、近年広がりを見せているデバイス化への応用研究の基本的な知見としても重要である。図1に示すように、我々は有機シランと界面活性剤の自己組織化により規則的な細孔構造を持つメソポーラス物質が得られることを報告した[1]。メソ多孔体を形成する壁面骨格そのものが共有結合した有機シリカユニット ( Si - R - SiO ) から構成されることが特徴であり、この技術により有機基を壁面に配列させることができる。とくにフェニレンおよびビフェニレンで骨格形成した有機シリカ多孔体では有機分子配列を制御した固体粉末が得られており、溶液中の分子や結晶と比較検討することは興味深い。ここでは、これら多孔体中の壁面骨格有機基の励起状態ダイナミクスを検討した結果を報告する。

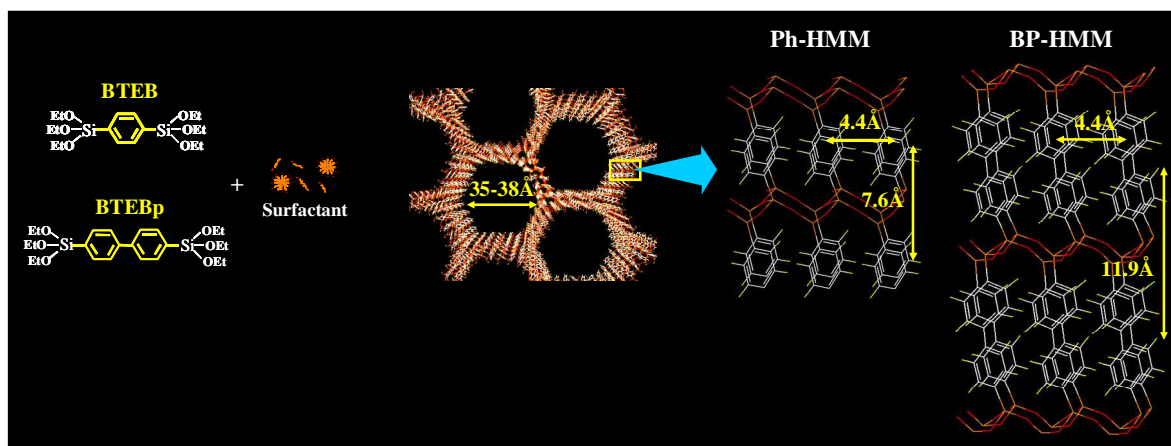


図1．有機シリカメソ多孔体の模式図

【実験】フェニレン骨格およびビフェニレン骨格のメソ多孔体をそれぞれ Ph-HMM, BP-HMM と表記する。細孔径は PH-HMM で 3.8 nm, BP-HMM で 3.5 nm である。蛍光スペクトルおよび蛍光減衰曲線は粉末を軽く押し固めて測定した。吸収スペクトルおよび過渡吸収はセルに詰めて測定した。吸収スペクトルは積分球で反射率を測定し、Kubelka-Munk 関数で解析した。粉末の過渡吸収は拡散反射で測定し、%absorption で解析した。励起波長は 266 nm である。

【結果と考察】図2に Ph-HMM 粉末の吸収スペクトル, 蛍光スペクトル, 蛍光減衰曲線を示す。Ph-HMM

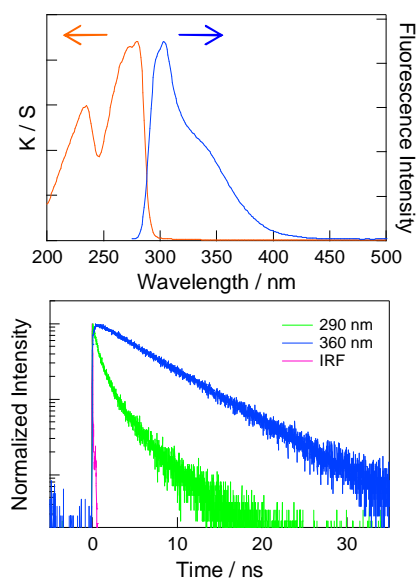


図2 .Ph-HMM の(a) 吸収および蛍光スペクトルと(b) 蛍光減衰曲線

の吸収では、ベンゼンの B 吸収体に相当する吸収が 270 nm 前後にシフトした。これはフェニレンシリカモノマー（BTEB）でも同様であることから、Si 基の導入によるものである。一方、蛍光は 450 nm まで観測された。長波長側の発光に立ち上がり（200 ps）が観測されることから、スペクトルはモノマー蛍光とエキシマー発光の重ね合わせと考えられるが、そのエキシマー発光は単一指数関数で減衰しない。これは励起状態がマイグレートする過程、いくつかのアグリゲートした状態の存在、トラップサイトの存在、濃度消光、自発光再吸収などによると考えられる。なお、エキシマーの存在は粉末の過渡吸収測定でも観測されている。

図 3 に BP-HMM 粉末の時間分解蛍光スペクトルを示す。Ph-HMM と同様にモノマー蛍光の速い減衰とエキシマー発光の立ち上がり（160 ps）が観測された。Ph-HMM よりもスペクトルのブロード化が大きく、BP-HMM 中のビフェニル部位はエキシマー構造をとりやすい配列のようである。

さて、Ph-HMM との最大の相違点は分子内構造緩和過程を含むことである。図 4 にビフェニレンシリカモノマー（BTEBp）溶液の過渡吸収スペクトル、図 5 にビフェニル溶液、BTEBp 溶液、BP-HMM 粉末の過渡吸収時間変化を示す。溶液中のビフェニルは基底状態で 2 つのフェニル基が直交しており、励起状態では回転して平面構造をとることが知られている。励起直後の 470 nm 付近の吸収が回転前、660 nm 付近の吸収が平面構造に帰属されるとの報告がある[2]。これによると、シクロヘキサン中の BTEBp 分子内回転の時定数は 3.6 ps であり、ビフェニル(0.87 ps)よりも遅い。これはシラノール基が回転を抑制するためと考えられる。一方、BP-HMM では拡散反射の時間分解能 1 ps 以下の速い成分が確認された。つまり、BP-HMM 中でもビフェニルは分子内回転が可能であり、高速の構造緩和を伴い隣接する分子と相互作用すると云える。当日は分子配列の異なる試料での結果を交えて報告する。

[1] S. Inagaki et al., *Nature*, 416, (2002), 304. M. P. Kapoor et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 124, (2002), 15177.

[2] D. Mank et al., *Chem. Phys. Lett.*, 376, (2003), 201. K. Iwata et al., *Chem. Phys. Lett.*, 347, (2001), 331.

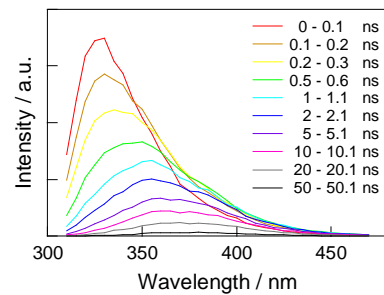


図 3 . BP-HMM の時間分解蛍光スペクトル

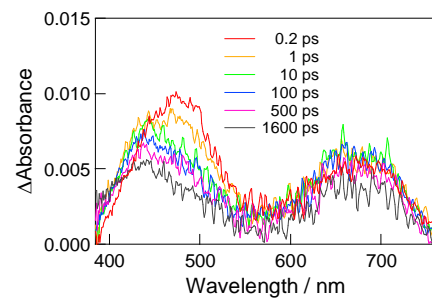


図 4 . BTEBp シクロヘキサン溶液の過渡吸収スペクトル

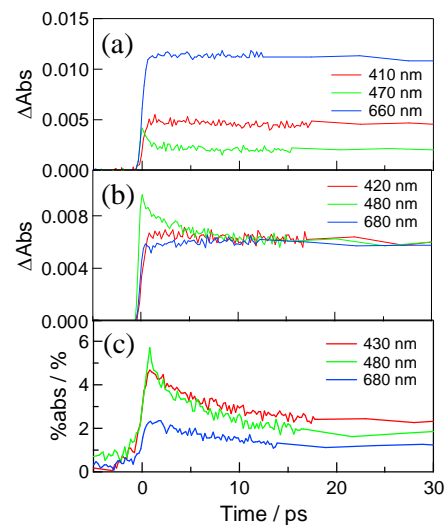


図 5 . 過渡吸収の時間変化

(a) biphenyl in cyclohexane, (b) BTEBp in cyclohexane, (c) BP-HMM 粉末