

### 3P038

## フェムト秒近赤外過渡吸収分光法を用いた溶液中ポリスチレン-TCNB系における芳香族カチオンの非局在化ダイナミクス

(阪大院基礎工, 阪大極限セ, CREST) ○森井勇次・片山哲郎・石橋千英・宮坂 博

【序】側鎖に大きな芳香族基を有するビニルポリマーには、芳香族カチオン状態を電荷担体とした光電導性を示すものも多い。特にポリ(N-ビニルカルバゾール)のように高い光電導性能を有する芳香族ビニルポリマーでは、光電導の重要な素過程である芳香族基のカチオン状態から中性芳香族基へのホール移動反応の速度定数は、通常の電子移動理論で見積もられる値よりも3~9桁大きい[1]。このような迅速なホール移動に対しては、芳香族カチオン(D<sup>+</sup>)と隣接中性芳香族基(D)の間で生成する非局在化カチオン状態が重要な役割を果たしていると考えられている[1]。一方2つの芳香族基に非局在化したダイマーカチオン(D<sub>2</sub><sup>+</sup>)は一般には、モノマーカチオンと比較して低いエネルギーを持つために、カチオンのトラップサイトとして作用しホール移動過程を阻害する場合も多い。したがって、このような非局在化カチオン状態の生成のメカニズムやダイナミクスを解明することは、効率の良い電荷伝達系の解明や新規分子設計指針の獲得のために、重要な役割を果たすと考えられる。芳香族多量体カチオンは近赤外領域に電荷共鳴帯(CR帯)と呼ばれる非局在化相互作用を反映した吸収を持つ。従って、近赤外領域に現れるCR帯の動的挙動を測定することによって、光電導初期過程に深く関わるカチオン-中性分子間の電荷の非局在化過程をより直接的に明らかにできると考えられる。そこで本研究では、芳香族基としては小さなフェニル基を有するポリスチレンを対象とし、その光誘起電荷分離ダイナミクスやカチオンの非局在化過程をフェムト秒近赤外分光により測定し、その挙動を光電導性の高いポリ(N-ビニルカルバゾール)系などと比較しつつ、研究を行った。

【実験】試料として、電子受容体として1,2,4,5-テトラシアノベンゼン(TCNB)を含むポリスチレン-ジクロロエタン溶液を用いた。フェニル基とTCNBは基底状態で弱いCT錯体を形成し、330-400nmの波長域にCT吸収帯を示す。この吸収帯を選択励起し電荷分離反応を誘起して、時間分解測定を行った。励起光には、非同軸型OPAにより発生させた波長720nmの光のSHG光(中心波長360nm)を、観測光にはTi:Sapphireレーザーの基本波(800nm)をSapphire結晶に集光することによって得られる波長900-1600nmに渡る白色光を用いた。白色光と励起光の相互相関関数により見積もった装置の時間分解能は、試料位置で約55fsであった。

【結果と考察】図1にポリスチレン-TCNB系におけるフェムト秒近赤外過渡吸収分光測定の結果を示した。励起直後には長波長部(>1300nm)に極大を持つブロードな吸収が、時間の経過とともに強度を増しながら短波長へとシフトしていく様子が観測された。CR帯の吸収波数は、電荷共鳴相互作用により2つに分裂したDD<sup>+</sup>とD<sup>+</sup>D状態間の遷移に対応する。したがって、ダイマーカチオンが安定化するにつれて、吸収極大波長は短波長化(高エネルギー側)へとシフトすることが知られている。図1で観測されたスペクトル変化は、時間の経過とともに、ポリマー側鎖や主鎖の局所構造変化に伴い、ダイマーカチオン状態が安定化していく過程に対応すると考えられる。

図2には、観測波長950nmにおける過渡吸光度の時間変化を示す。CR帯の立ち上がり

を、三成分の指数関数を用いて解析したところ、その時定数は $<1$  ps と、13 ps、180 ps と求められた。なお数百 ps 以降の減衰は、電荷再結合反応に起因する。フェニル基の側鎖の回転運動は、10ps 程度、主鎖の局所回転は数 100ps 程度で進行することが、エキシマー生成過程などの観測[2]からも知られている。したがって、ここで観測された 13 ps と 180 ps の時定数は、このような溶液中の高分子の側鎖、主鎖の運動に関連したものと考えられる。一方、1ps 以内の速い時定数は、このような既知の高分子系の大きな分子運動には対応しない。既に述べたように、2ps で観測される吸収は長波長部に吸収極大を有するが、低温剛体溶液系で放射線照射によって生成したダイマーカチオン状態と類似の吸収[3]を示しており、 $<1$ ps とした早い時定数とあわせて考えると、フェニル基の大きな運動を伴わずにカチオン-中性フェニル基の間には相互作用が生じ、構造的に安定化していない非局在化ダイマーカチオン状態が生成していると考えられる。

このような $<1$ ps の迅速な CR 帯の立ち上がりはポリ(N-ビニルカルバゾール)(PVCz)-TCNB /ジクロロエタン溶液系でも観測された。ただし、PVCz 系では、数 10ps 領域から数 100ps の時間領域での CR 帯の増大はほとんど観測されなかった。このことは、PVCz 系の場合には、大きな構造安定化が効率良く進行しないことを示唆する。事実、エチルカルバゾールは分子間ではダイマーカチオンをほとんど形成しないことが知られており、ダイマーカチオン生成に伴う反発エネルギーが大きいことが知られている。一方、ベンゼンは分子間でもダイマーカチオンを安定に生成する。すなわち、これらの結果を総合すると、PVCz 系では非局在化カチオン状態は、エネルギー的には大きく安定化されない状態で存在するのに対して、ポリスチレン系ではその後の分子運動に伴い大きく安定化されると考えられる。これらの結果から、迅速なホール移動過程には、深く安定化しない非局在化カチオン状態が重要な役割を果たすことが示された。

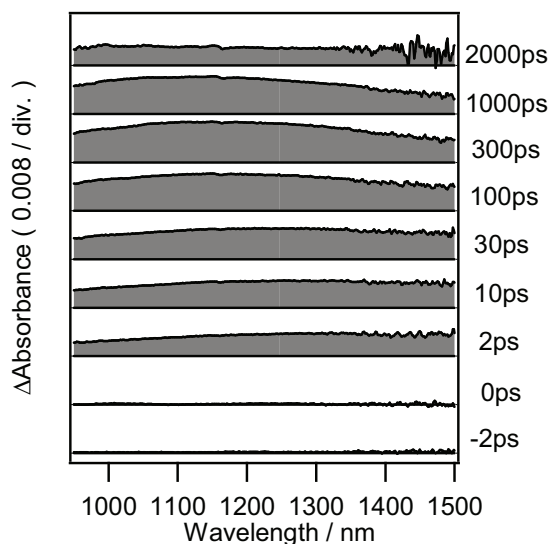


図 1. PS-TCNB/DCE 系の近赤外過渡吸収スペクトル

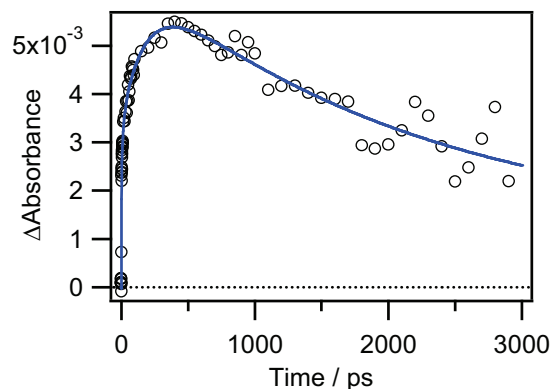


図 2. 過渡吸光度の時間変化 (観測波長 : 950 nm)

#### 【参考文献】

- (1) H. Miyasaka, S. R. Khan, A. Itaya, *J. Photochem. Photobio. C*, **4** (2003) 195- 214.
- (2) H. Miyasaka, F. Ikejiri, N. Mataga, *Chem. Phys. Lett.* **29** (1993) 419
- (3) S. Irie, H. Horii, *Macromolecules*, **13** (1980) 1355