

4C13

フェニレンシリカメソ多孔体における架橋有機基の励起拡散とトラップ過程
(豊田中研¹, JST/CREST², 豊田理研³) ○山中健一^{1,2}, 岡田正³,
後藤康友^{1,2}, 谷孝夫^{1,2}, 稲垣伸二^{1,2}

【序】架橋有機シランと界面活性剤の自己組織化により得られるメソポーラス有機シリカ (PMO) は有機無機ハイブリッド骨格と規則的な細孔構造を持つメソポーラス物質であり, 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($\equiv\text{Si}-\text{R}-\text{SiO}\equiv$)から構成されることを特徴とする (図1) [1]. 近年, 光機能材料への応用研究が盛んに行われており[2], 骨格中に高密度に充填された有機基の光励起緩和過程を把握することは重要である. そこで, 最も基本的な芳香族有機基であるフェニレン (Ph) 基を骨格に導入した PMO の発光スペクトル及びその時間変化を測定し, 架橋 Ph 基の光励起緩和過程を検討した.

【実験】Ph-PMO は粒径サブミクロン, 細孔径約 3.8 nm のハニカム状の一次粒子からなる粉末である (図1). 骨格中で Ph 基とシリケート層はチャンネル (図1左: 奥行き) 方向に 7.6Å の周期で交互積層している (図1右). 一方, Ph 基の円周方向の周期性は X 線回折では観測されないが, 構造モデルから Ph 基間距離は約 4.4Å と推定されている[1]. この Ph-PMO 粉末をメタノール:エタノール=1:1 の混合溶媒に分散させ, 発光及びその時間変化の測定を行った. 蛍光寿命の測定は 266 nm のフェムト秒パルス励起光源とし, 時間相関単一光子計数法により行った.

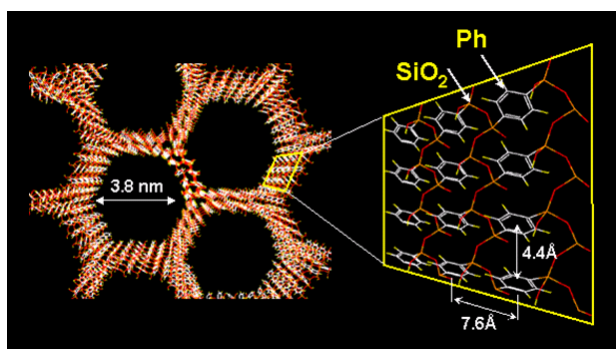


図1. Ph-PMO の模式図

【結果と考察】図2に前駆体分子 (1,4-bis(triethoxysilyl)benzene:BTEB) の希薄溶液と Ph-PMO の吸収スペクトルに対応する励起スペクトルを示す. 縮合反応によりフェニル基間の相互作用が生じ, 長波長側に数 nm シフトすることが判る. 図3に Ph-PMO の分散溶液の蛍光スペクトルの温度変化を示す. 低温における発光スペクトルは BTEB 希薄溶液のそれと比較してシフトしており[3], 吸収のシフトと併せて考えると, 励起状態はいくつかの Ph 基に広がったエキシトン状態からの発光と考えられる (以下では便宜上モノマー状態と呼ぶ). 一方, 温度を上げていくにつれてモノマー蛍光が減少し, 305 nm および 350 nm の発光帯が観測された. 前者 (305 nm) は有機基を含まないメソポーラスシリカである FSM においても観測されることから[4], シリカ中の欠陥 (カラーセンター) に由来する発光と考えられる. 後者 (350 nm) は隣接する Ph 基同士が相互作用して形成したエキシマー由来の発光と帰属した. また, 励起スペクトルの形状は全ての蛍光波長において一致した. 従って, 欠陥からの発光およびエキシマー状態はモノマー状態から生成していると考えられる.

図4にモノマー蛍光 (290 nm, 図3灰) およびエキシマー蛍光 (360 nm, 図3黒) の時間

依存性を示す（室温）．モノマー蛍光は指数関数で表すことができず，時間と共に反応速度を変えながら減衰していると考えられる．エキシマー発光には立ち上がりが観測され，その後は単一の時定数で減衰した．以上の結果は，モノマー蛍光（ M^* ）が時間に依存する速度定数 $k(t)$ で減衰し，それに伴って種類のエキシマー状態

（ E^* ）が生成していることを示している．このような反応は以下の式で表される．

$$dM^*/dt = -\tau_M^{-1}M^* - [Q]k(t)M^* \quad (1)$$

$$dE^*/dt = -\tau_E^{-1}E^* + [Q]k(t)M^* \quad (2)$$

ここで， $[Q]$ はトラップ濃度， τ_M ， τ_E はそれぞれ，モノマーおよびエキシマーの蛍光寿命である．この解は一般に，

$$M^*(t) = \exp\{\tau_E^{-1}t + [Q]\int_0^t k(t')dt'\} \quad (3)$$

$$E^*(t) = \exp(-\tau_E^{-1}t) \times \int_0^t \exp(\tau_E^{-1}t')M^*(t')[Q]k(t')dt' \quad (4)$$

と表される．そこで，これらの結果を2つの極限モデル：(i) 静止したモノマー状態からカラーセンターへのエネルギー移動とエキシマー形成が競合するモデル，(ii) モノマー状態は Ph 基が近接して配列する円周方向へ次元拡散してカラーセンターあるいはエキシマーサイトにトラップされるモデルで解析した．(i)のモデルではエキシマー蛍光の立ち上がりが再現できなかったが，(ii)のモデルでは立ち上がりが実験結果をほぼ再現した（図4）．Dlott によると，励起状態が一次元でマイグレーションしていると仮定した場合の速度定数は $k(t) = At^{-1/2}$ と表される[5]．290 nm の減衰曲線と(3)式からパラメータを求め，(4)式に代入して 360 nm 発光のモデル関数を得た．このことは，Ph-PMO 中で Ph 基モノマーの励起状態が隣接する Ph 基間でマイグレートし，カラーセンターあるいはエキシマー形成がそのトラップとなっていることを示唆している．当日はモデルの詳細を報告し，議論する．

[1] S. Inagaki et al., *Nature*, 2002, 416, 304.

[2] (a)S. Inagaki et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2009, 48, 4042.

(b)M. Ohashi et al., *Chem. Eur. J.*, 2009, 15, 13041.

[3] Y. Goto et al., *Chem. Mater.*, 2008, 20, 4495.

[4] T. Okada et al., *Polish J. Chem.*, 2008, 82, 729.

[5] D.D. Dlott et al., *J. Chem. Phys.*, 1978, 69, 2752.

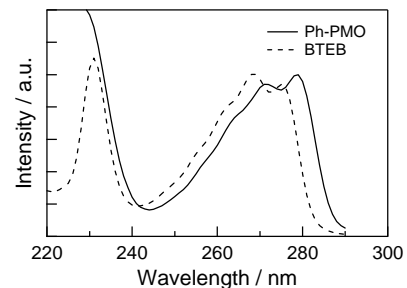


図2．Ph-PMO および BTEB の励起スペクトル（室温）．

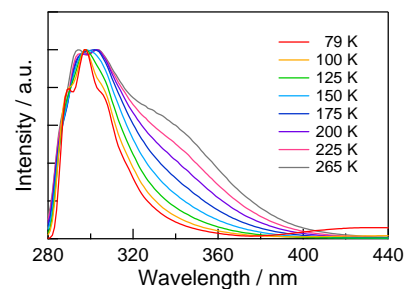


図3．Ph-PMO の蛍光スペクトルの温度依存性

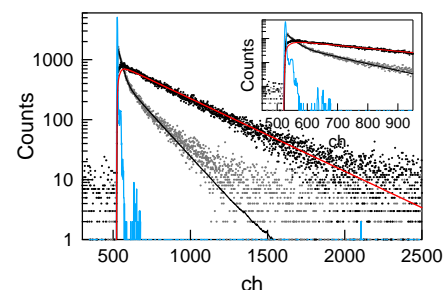


図4．Ph-PMO の発光強度の時間変化．モデル(ii)で解析した結果であり，灰色は 290 nm，黒は 360 nm である．横軸は ch であり，1 ch = 12.2 ps に相当する．