

4C11

ビフェニル架橋メソポーラス有機シリカから細孔中クマリン色素へのエネルギー移動機構
(豊田中研¹, JST-CREST², 豊田理研³) ○山中健一^{1,2}, 岡田正^{2,3},
後藤康友^{1,2}, 猪飼正道^{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, PMO の光機能材料への応用研究が盛んに行われており, 特にビフェニル架橋メソポーラス有機シリカ (Bp-PMO) では, 細孔中に導入したクマリン色素への高効率エネルギー移動が報告され, その光捕集アンテナ機能が注目されている[2].

我々は最近, Bp-PMO 粉末における Bp 基の励起状態ダイナミクスを検討し, Bp 基は励起して 730 ± 95 fs で分子内構造緩和して励起一重項状態(S_1)となり, その後 7.0 ± 0.2 ps ($64 \pm 11\%$)および 170 ± 47 ps ($36 \pm 11\%$)の 2 成分でエネルギーと寿命の異なる 3 種類のエキシマー (E1, E2, E3) を形成することを報告した[3]. Bp-PMO の励起状態の特徴は高効率のエキシマー形成であり, 細孔中クマリンへのエネルギー移動はエキシマーから起こることが推測されるが, その詳細は未解明である.

そこで今回, クマリン色素を導入した Bp-PMO 粉末の時間分解蛍光測定を行い, その励起状態ダイナミクスを検討した.

【実験】Bp-PMO 粒子(図1)は内径 3.5 nm の一次元細孔がヘキサゴナルパッキングしたハニカム構造を有しており, その壁厚は 1.9 nm である(Bp 基 4 層に相当). 骨格中で Bp 基とシリケート層はチャンネル方向に 1.19 nm の周期で交互積層している. He ガス置換法により得られた Bp 基密度は 2.1 分子/ nm^3 である. この Bp-PMO 粉末にクマリン 1 を界面活性剤と共に導入した. 導入されたクマリン濃度はろ液の濃度を測定することにより, Bp 基に対して 0.04, 0.10, 0.17, 0.36 mol%と見積もった. この粉末に対し, 時間相関単一光子計数法により蛍光の時間依存性を測定した(室温, 大気中). 励起波長は 266 nm (100 fs, 2 MHz, < 1 nJ/pulse) であり, 励起光のほぼ全ては Bp-PMO の Bp 基に吸収される.

【結果と考察】図 2a クマリン色素導入前の Bp-PMO の時間分解蛍光スペクトルを示す. 0-0.1 ns では 330 nm にピークが現れた. 0.1-0.2 ns では 370 nm より長波長で蛍光強度の増加が観測された. その後, ピークは時間と共に長波長シフトした. このスペクトル変化は 3 種類のエキシマー形成および失活過程を表している[3]. グローバルフィット法により, 各エキシマー寿命は $\tau_{E1} = 1.4 \pm 0.2$ ns, $\tau_{E2} = 8.4 \pm 0.5$ ns, $\tau_{E3} = 26 \pm 1$ ns と算出された. クマリンを 0.10 mol%導入した場合(図 2b), 励起して 0.2 ns まではクマリンの存在しない場合と同様のスペクトル変化が観測された. 1.0 ns までの間は, 370 nm の減衰に伴い, 440 nm の蛍光強度が増加した. その後蛍光はナノ秒かけて減衰した. このことは,

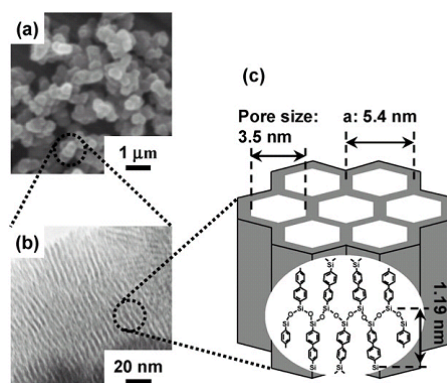


図 1 . Bp-PMO の (a)SEM 像, (b)TEM 像, および(c)模式図. 詳細は文献 2 を参照されたい.

Bp 基が励起された後、まずエキシマー形成が起こり、エキシマーから細孔中のクマリンへエネルギー移動することを示している。0.36 mol%導入した場合(図 2c)においても同様にエキシマー形成に由来する蛍光挙動が観測された。このことは、 S_1 からクマリンへのエネルギー移動よりもエキシマー形成の速度定数が圧倒的に大きいことを示している。

次に、エネルギードナーであるエキシマー蛍光の時間依存性を、Bp-PMO の特徴的な Bp 基配列を考慮したモデルで解析した。構造モデルに基づき Bp 基位置を座標で表し、クマリン色素と Bp 基の距離 r の分布を求めた。距離分布を 15000 個に限ると半径約 12 nm の球に相当する。0.04 mol%の場合、この中にクマリン色素は 6 分子存在することになる。そこで、15000 個の距離分布から乱数を用いてランダムに 6 個を抜き出し、ドナー分子数の時間依存性 $D^*(t)$ を次式で求めた。

$$D^*(t)/D^*(0) = \exp\{-\tau_F^{-1}t - \tau_F^{-1}t \Sigma(R_0/r)^6\} \quad (1)$$

ここで、 R_0 はフェルスター半径である。この操作を 10 万回繰り返し、平均をシミュレーション結果とした。0.10, 0.17, 0.36 mol%の場合には 15, 26, 54 個を抜き出した。

ドナー蛍光の波長は 370 nm を選択した。370 nm は Bp-PMO の S_1 からエキシマー形成に由来する早い減衰および立ち上がり成分の寄与がほぼゼロであるため、エキシマーの減衰に絞って解析することが可能である。各エキシマー (E1, E2, E3) の寄与はそれぞれ 0.43, 0.38, 0.19 であったので、式(1)のシミュレーション結果に重みをつけて足し、装置関数でコンボリューションした。

得られた結果を図 3 に示す。クマリンは細孔壁側に存在するとし、E1, E2, E3 の R_0 をそれぞれ 18, 29, 27 Å としたときに実験結果をよく再現した。このことは、まずエキシマーが形成され、各エキシマーからそれぞれ異なる速度でクマリンへエネルギー移動するモデルで説明できることを示している。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] S. Inagaki et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2009, 48, 4042.

[3] K. Yamanaka et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2010, 12, 11688.

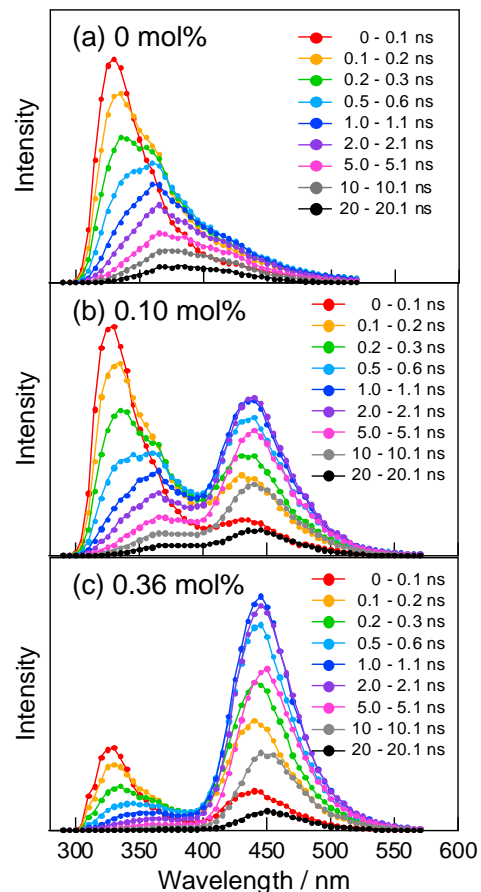


図 2. クマリン色素を(a) 0, (b) 0.10, (c) 0.36 mol%導入した Bp-PMO の時間分解蛍光スペクトル

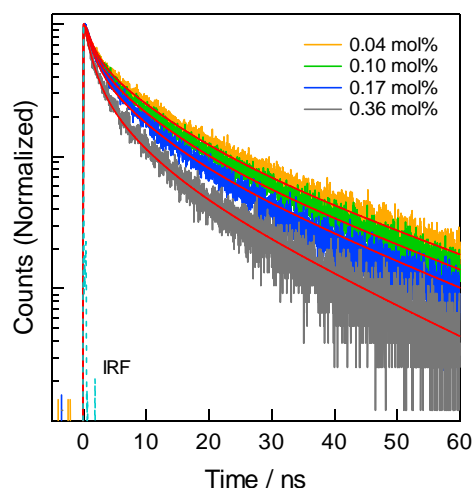


図 3. 蛍光減衰曲線 (370 nm). 赤線はシミュレーション結果.