

時間分解分光計測による
ビフェニル骨格を有する有機シリカ固体フィルムの
光励起緩和過程の解明

(愛媛大・院理工¹, 阪大・院基礎工², 豊田理研³, 豊田中研⁴, JST/CREST⁵)
○石橋千英^{1,5}, 朝日 剛¹, 片山哲郎², 宮坂 博^{2,5}, 山中健一^{4,5}, 後藤康友^{4,5},
谷 孝夫^{4,5}, 岡田 正^{3,5}, 稲垣伸二^{4,5}

【序】均一かつ周期的に数 nm サイズのメソ細孔を有するシリカ系メソポーラス材料は、作製条件と鑄型となる界面活性剤の種類を変化させることで球状・直線状・層状などの構造、壁厚、細孔径などの制御が可能であり、触媒、吸着システム、更に光エネルギー変換材料としての応用が期待されている。特に近年ではシリカ骨格に有機基を組み込んだ有機-無機ハイブリッド材料も開発され、新規光機能発現の観点からも注目されている[1]。例えば、稲垣らは Fig. 1 に示すような有機基としてビフェニル基を組み込んだメソポーラス有機シリカ材料 (Bp-PMO) の細孔内に蛍光色素クマリンを導入した系において、壁側のビフェニル基が吸収した光エネルギーをメソ細孔内のクマリン一分子に高効率に受け渡すことを見出し、メソポーラス有機シリカ材料が光捕集アンテナとして作用することを報告した[2]。さらに、Bp-PMO 粉末を対象とした拡散反射型過渡吸収測定と単一光子計数法による励起状態の緩和過程も報告した[3]。その結果、数ピコ秒から数十ピコ秒の時間スケールでエキシマーを形成し、そのエキシマーには3種類存在し、それぞれ寿命が異なることが明らかになっている。しかし、装置の特性から励起光強度に依存した励起直後の緩和過程については詳細に議論されていない。そこで、本研究はより高い時間分解能、かつより高い励起光強度を出力できる非同軸型 OPA を光源とした透過型過渡吸収測定システムを用い、Bp-PMO の光緩和過程の励起光強度依存性を測定した。試料においては、透過光計測を可能にするために Bp-PMO 粉末ではなく、ディップコート法により透明な固体フィルム (Bp-PMO-film) を作成し、用いた。

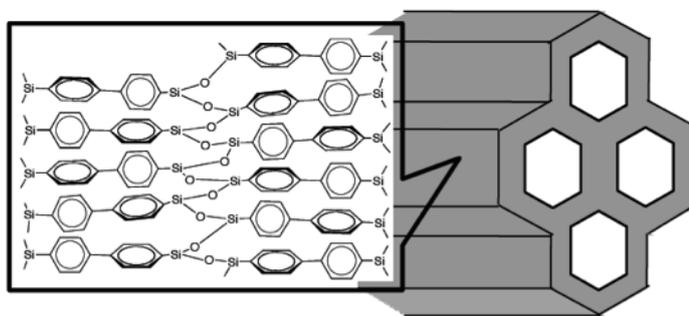


Fig. 1 Bp-PMO のメソ構造の概念図

【結果】 Fig. 2 にフェムト秒パルスレーザー (励起波長: 270 nm、パルス幅: <50 fs) 励起による Bp-PMO-film の過渡吸収スペクトルの励起光強度依存性 ((a) 0.1 $\mu\text{J/pulse}$, (b) 1.2 $\mu\text{J/pulse}$) を示す。励起光強度の弱い場合、励起直後に 480 nm 付近に吸収帯が観測され、その後、時間の経過とともに 440 nm 付近に極大を持つスペクトル形状に変化した。最終的には、390 nm

付近に極大を持つ吸収スペクトル形状に変化し、測定の範囲内ではほとんど減衰しなかった。一方、励起光強度が強い場合、同様に 480 nm 付近に正の吸収信号が観測され、その後、長波長側 (>600 nm) と 440 nm 付近にブロードな吸収信号が観測された。励起後 0.5 ps 以降では 390 nm 付近に吸収帯を持つスペクトルに劇的に変化した。その後、生成した 390 nm 付近の吸収帯は、励起光強度が弱い場合とは異なり、励起後 200 ps までに徐々に減衰した。

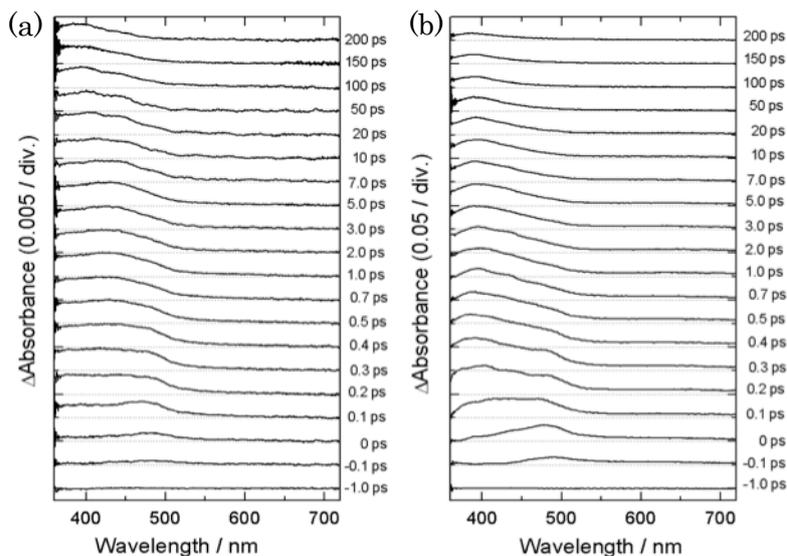


Fig. 2 フェムト秒パルス励起による Bp-PMO-film の過渡吸収スペクトルの励起光強度依存性

(a) 0.1 $\mu\text{J}/\text{pulse}$, (b) 1.0 $\mu\text{J}/\text{pulse}$

溶液中のビフェニル分子は、励起直後は2つのフェニル基がねじれた構造をとり 465 nm 付近に、一方、励起平衡状態では平面型の構造になり 420 nm と 670 nm 付近に、吸収帯を示すことが知られている[4]。したがって、励起直後に両者に観測された 480 nm 付近の吸収帯は、2つのフェニル基がねじれた構造に帰属できる。次に励起光強度が弱い場合、440 nm 付近の吸収帯のみ観測されたことは、2つのフェニル基がねじれ構造から完全には平面化しなかったことに対応すると考えられる。これは、Bp-Si-film 中ではビフェニル分子が密につまっております、隣接するビフェニル基との立体障害により完全に平面構造になれないためと考えられる。一方、励起光強度が強い場合には、440 nm 付近の吸収帯に加えて長波長側にも吸収信号が観測されたことから、分子内の2つのフェニル基が不完全な平面構造だけでなく、完全な平面構造もほぼ同時生成していることが示唆される。最後に、最終的にどちらの励起光強度で観測される 390 nm 付近の吸収帯は、大部分がエキシマーと考えられる励起後 40 ns の過渡吸収信号とほぼ同じ形状と一致した。したがって、励起光強度が弱い場合ではエキシマー形成は励起後 200 ps 以内に起こっていることが明らかになった。一方、励起光強度が強い場合には、励起後 1 ps 以内にエキシマーに由来する 390 nm 付近の吸収帯が観測されている。励起光強度が強い場合には完全な平面構造が観測されることと併せて考えると、迅速なエキシマー形成には2つのフェニル基の平面構造が起因していることが明らかになった。

【参考文献】

- [1] S. Inagaki *et al.*, *Nature*, **416** (2002) 304.
- [2] S. Inagaki *et al.*, *Angew. Chem. Int. Eds.*, **48** (2009) 4042.
- [3] S. Inagaki *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys. Lett.*, **376** (2010) 201.
- [4] D. Mank *et al.*, *Chem. Phys. Lett.*, **376** (2003) 201.