

Push-pull 型スターバーストπ 共役分子の励起状態緩和過程

(静岡大¹, 静岡大院理²) 三井 正明¹, 杉村 義之²

Excited-state relaxation dynamics of a push-pull-type starburst π-conjugated molecule

(Shizuoka Univ.) Masaaki Mitsui and Yoshiyuki Sugimura

【序】 分子内に電子の供与 (D) 部位と受容 (A) 部位を持ついわゆる push-pull 型分子は、光励起によって分子内電荷移動 (ICT) を起こすことがよく知られている。近年、複数の D (あるいは A) 部位を分子内に対称に配置した push-pull 型分子が優れた非線形光学応答や顕著な発光のソルバトクロミズムを示すことが見出され、その励起状態の性質や緩和過程に関する研究が活発に行われている。図 1 に示すスターバーストπ 共役分子 SB6 は、D 部位 (-Ph-N(Oct)₂) を 6 回対称で配置した新規な push-pull 型分子であり、優れた 1 光子・2 光子吸収特性を持つ[1]。本研究では、この SB6 の溶液中でのアンサンブル分光と量子化学計算を行い、さらに高分子薄膜中における単一分子分光 (SMS) を行うことにより、SB6 の励起状態緩和過程の解明に取り組んだ。

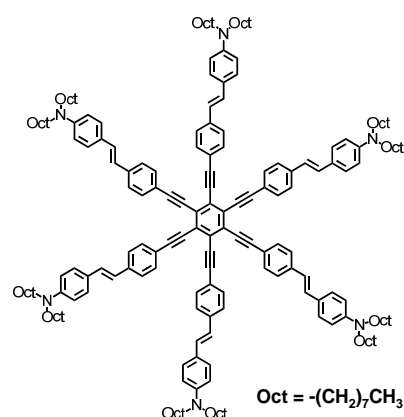


図 1 SB6 の構造

【結果と考察】

1. 溶液中のアンサンブル分光

図 2 に極性の異なる溶媒中で測定した SB6 の吸収・蛍光スペクトルを示す。溶媒の極性が増加するとともに、ストークスシフトの顕著な増大が観測された。これは SB6 の発光が非常に極性の高い励起状態から起こっていることを示している。そこで、SB6 の 12 個の octyl 基をすべて methyl 基に置き換えた分子の基底状態と励起状態に対して量子化学計算を行った。基底状態では C₆ 対称性の非平面構造が得られた。この構造では面外に小さな双極子モーメントを持っており、これが吸収スペクトルの長波長シフトの原因になっていると考えられる。この基底状態 (¹A) の平衡構造から励起一重項状態への垂直遷移エネルギーを TD-DFT 計算から求めたところ、最も低エネルギー領域に 2 つの ¹B と ¹E₁, ¹E₂ が非常に近接して存在していることが分かった。分子面内の強い許容遷移である ¹A → ¹E₁ 遷移は 6 本の D-π 枝で協奏的に ICT が起こる分子全体に広がった遷移であり、その垂直遷移エネルギーは無極性溶媒中のそれと比較的よい一致を示した。しかしながら、もしほぼ無極性な C₆ 構造が励起状態での構造緩和後も保たれているとすると、蛍光スペクトルの顕著な長波長シフトを説明することができない。よって、励起状態における構造緩和によって対称性の低下が起こり、高い極性を持つ 1 個の

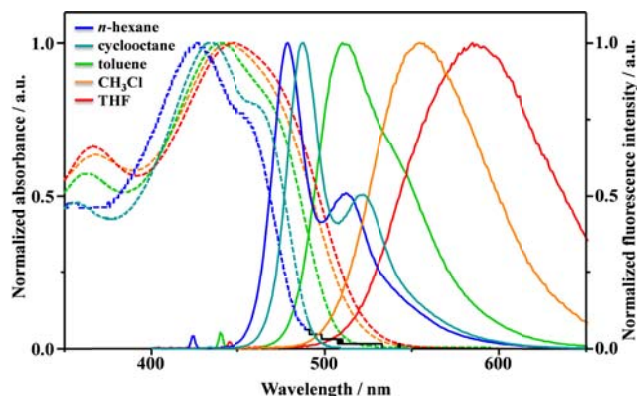


図 2 各溶媒中の SB6 の吸収・蛍光スペクトル

D- π 枝に励起状態の局在化が起こっていると推測される。実際、このような構造緩和による励起状態の局在化が S_1 状態に対する理論計算からも確認された。以上の結果は、SB6 が光吸収の過程では 1 個の光吸収サイトのみを持つ分子として振る舞うのに対し、発光の過程では分子内に 6 個の発光サイトを持つ多重発色団のように振る舞うことを示唆している。

2. 無極性高分子薄膜中の単一分子分光

無極性高分子である Zeonex（ガラス転移温度：123 °C）の薄膜（膜厚 200 nm）に SB6 を希薄に分散させた試料を作製した。励起光には直線偏光の 441 nm ピコ秒パルスレーザー（70 ps, 10 MHz）を用い、油浸対物レンズ（100 \times , NA = 1.40）で回折限界まで集光して任意の 1 分子に照射し続け、蛍光強度 (I_f)、偏光度 (P)、蛍光寿命 (τ_f)、蛍光スペクトルの時間変化を並列測定した。測定はすべて室温、Ar 雰囲気下で行った。

図 3a に単一 SB1 の I_f の時間変化の一例を、図 3b にその 85~115 秒の区間を拡大したものと並び測定した P と τ_f の時間変化を示す。 I_f の時間変化には、 I_f が発光状態 (on 状態) と非発光状態 (off 状態) を可逆的に行き来する on-off ブリンキングと I_f が多段階にジャンプする特徴的な挙動が観測された。これらの挙動は測定を行った 200 個以上の単一分子のほとんどで観測された。on-off ブリンキングに対してヒストグラム法と自己相関関数を用いた解析を行った結果、ほとんどの単一分子の on-off ブリンキングが単一指数関数に従う統計的挙動を示したため、on-off ブリンキングを励起三重項状態への項間交差によるものと帰属した。次に I_f の多段階ジャンプについてであるが、例えば、図 3b の 110 秒付近に見られるように I_f が突然減少し、それと同期して P と τ_f も変化していることが分かる。SB6 は直径 5 nm もある巨大分子であり、ガラス状態の高分子膜中でその配向を変えるような運動を行うことは考えにくい。よって、 I_f のジャンプに伴う P の変化は分子内で発光遷移モーメントの向きが変化したことを示している。すなわち、図 3b の挙動は最初に発光サイトであった最も安定な D- π 枝が何らかの原因で光退色し、発光遷移モーメントの向きが異なる他の D- π 枝が新たな発光サイトになったためと考えられる。また、 I_f ジャンプが起こったときに P 値がほとんど変化しない場合も観測されたが、これは最初の発光サイトであった D- π 枝の同一線上にある D- π 枝が新たな発光サイトになった可能性が考えられる。以上のように SMS により SB6 の多重発色団的な挙動を直接的に捉えることに成功した。

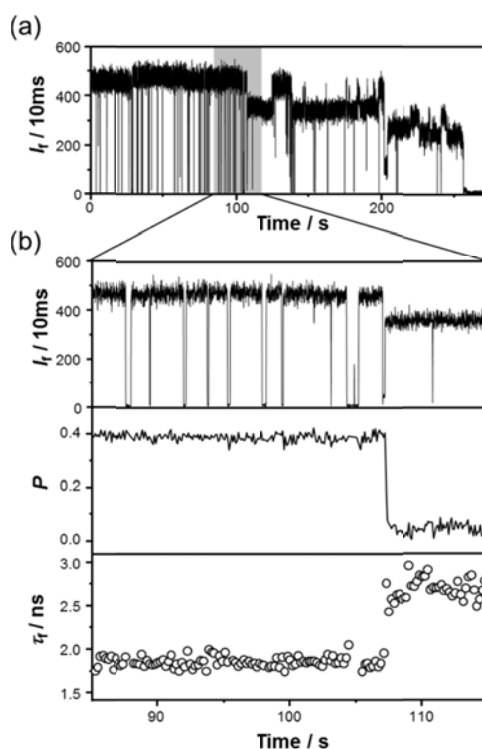


図 3 (a) 蛍光強度 I_f の時間変化と (b) その拡大図 (85~115 s) および並び測定した偏光度 P と蛍光寿命 τ_f の時間変化

謝辞：SB6 試料を提供してくださった小林健二教授（静岡大学）にこの場を借りて感謝致します。

参考文献 [1] K. Kobayashi et al., *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **82**, 1416 (2009).