

## PMMA 膜中における 4'-N,N-dimethylamino-3-hydroxyflavone の 励起状態分子内プロトン移動に対する電場効果

(九大院理<sup>1</sup>, 愛知教育大<sup>2</sup>, 千葉工大工<sup>3</sup>, 台湾国立交通大<sup>4</sup> 東北大院薬<sup>5</sup>)

○古川一輝<sup>1</sup>, 日野和之<sup>2</sup>, 山本典史<sup>3</sup>, Kamlesh Awassthi<sup>4</sup>, 中林孝和<sup>5</sup>, 太田信廣<sup>4</sup>, 関谷博<sup>1</sup>

### External Electric Filed Effects on Excited-State Intramolecular Proton Transfer of 4'-N,N-dimethylamino-3-hydroxyflavone in PMMA films

(Kyushu Univ.<sup>1</sup>, Aichi Univ. of Edu.<sup>2</sup>, Chiba Inst. of Tech.<sup>3</sup>, National Chiao Tung Univ.<sup>5</sup>, Tohoku Univ.<sup>4</sup>)

○Kazuki Furukawa<sup>1</sup>, Kazuyuki Hino<sup>2</sup>, Norifumi Yamamoto<sup>3</sup>, Kamlesh Awassthi<sup>4</sup>,  
Takakazu Nakabayashi<sup>5</sup>, Nobuhiro Ohta<sup>4</sup>, Hiroshi Sekiya<sup>1</sup>

【序論】分子の励起状態ダイナミクスを理解する上で、分子間相互作用が分子構造と励起状態ポテンシャルにどのような影響を及ぼすかについて基礎的な情報を得ることが重要である。構造緩和が制限される高分子膜中に分子をドープリ、外部電場を印加して分光測定を行うことにより、分子間相互作用が分子構造と励起状態ポテンシャルに及ぼす効果を調査することができる。4'-N,N-dimethylamino-3-hydroxyflavone (DMHF, 図 1)は、dimethylamino 基や phenyl 部位をもつ flexible な構造であり、これらの部位のねじれが励起状態分子内プロトン移動(ESIPT)や緩和ダイナミクスに影響を及ぼすと考えられる。そこで、本研究では、ポリメタクリル酸メチル(PMMA)中に DMHF をドープリ、外部電場が印加された場合のスペクトルの変化量(電場吸収および電場蛍光スペクトル)と蛍光減衰曲線の測定を行い、分子構造の変化や外部電場効果が DMHF の ESIPT にどのような影響を及ぼすかについて調査を行った。

【実験】PMMA のベンゼン溶液に DMHF を溶解させ、ITO 基板の上にスピコートして DMHF を含む高分子膜を得た。高分子膜に外部電場を印加して、電場吸収及び電場蛍光スペクトルを測定した。蛍光減衰曲線の外部電場効果の測定は、励起光源としてフェムト秒チタンサファイアレーザーの 2 倍波を用い、外部電場印加時と外部電場がない場合の時間相関光子計数法による蛍光減衰曲線を 30 ミリ秒間隔で交互に測定し、それぞれの信号を積算してスペクトルを得た。

【結果と考察】電場吸収スペクトルは吸収スペクトルの 0 次微分, 1 次微分, 及び 2 次微分の線形結合で表される。また, 1 次微分と 2 次微分の係数から電子遷移に伴う電気双極子モーメントと分子分極率の変化量を見積もることができる。図 2 に PMMA 膜中にドープリした DMHF の電場吸収スペクトルを示す。吸収スペクトル

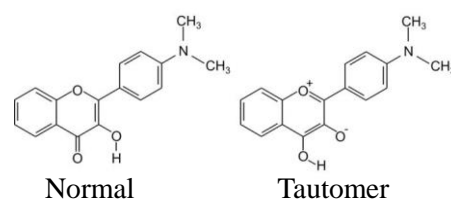


図 1. DMHF の Normal 体と Tautomer 体の分子構造.

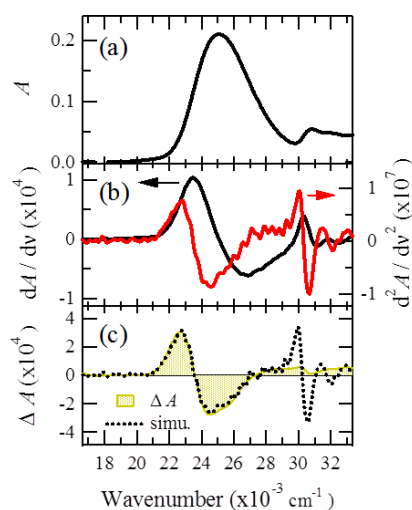


図 2. PMMA 中の DMHF の(a)吸収スペクトルと(b)1 次微分, 2 次微分。(c)0.6 MV/cm 印加時の電場吸収スペクトル.

には, Normal (N)体由来の吸収が観測されている. 電場吸収スペクトルは吸収スペクトルの2次微分の形状を示している. したがって, 光励起に伴う電気双極子モーメントの変化(~13 Debye)が支配的であり, N体の $S_1$ 状態のCT性が大きいことを示唆している. 1次微分の寄与は小さいが, 分子分極率の変化量は~ $81 \text{ \AA}^3$ と見積もられた.

図3に424 nmで励起した蛍光スペクトル及び電場蛍光スペクトルを示す. 蛍光スペクトルには, N体とTautomer (T)体由来の二重蛍光が観測された. T体の吸収が観測されなかったことから, 光励起されたN体からのESIPTによって, T体が生成される. 蛍光スペクトルをN蛍光とT蛍光に分割して, 電場蛍光スペクトルを解析したところ, N蛍光とT蛍光の0次微分, 1次微分, 2次微分の線形結合でそれぞれの成分が表され, N蛍光が~2%増加し, T蛍光が~1%減少していることが明らかとなった.

電場印加に伴う発光量の増減の原因として, 蛍光を発する分子数の変化と蛍光寿命の変化が考えられる. そこで, 電場印加に伴うN体とT体の蛍光強度比の変化の原因を明らかにするため, 電場が印加された場合(ON)と印加されていない場合(OFF)の蛍光寿命測定を行った. 図4と図5に424 nmで励起し, N蛍光(500 nm)とT蛍光(570 nm)の蛍光寿命を測定した結果を示す. N蛍光とT蛍光の蛍光減衰曲線は3成分の指数関数で再現され, ESIPTによる立ち上がりは観測されなかった. 電場がONとOFF時の強度比( $I_F(t)/I_0(t)$ )は,  $t=0$ において, N蛍光が1.0より大きく, T蛍光は1.0よりも小さい. このことは, 電場印加によってN体の光励起状態(FC状態)からN体の発光状態の生成効率が増加しているのに対して, T体の発光状態の生成効率が減少していることを示している. また, N蛍光とT蛍光の $I_F(t)/I_0(t)$ がほぼ一定であることから, 電場印加に伴う蛍光寿命の変化は見られない. 従って, 外部電場によるESIPTの抑制がN蛍光とT蛍光の強度比の変化の原因であると結論した.

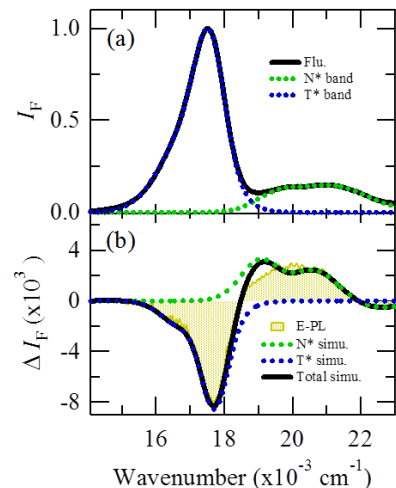


図3. 424 nmで励起したPMMA中のDMHFの(a)蛍光スペクトルと(b)1.0 MV/cm印加時の電場蛍光スペクトルとシミュレーション

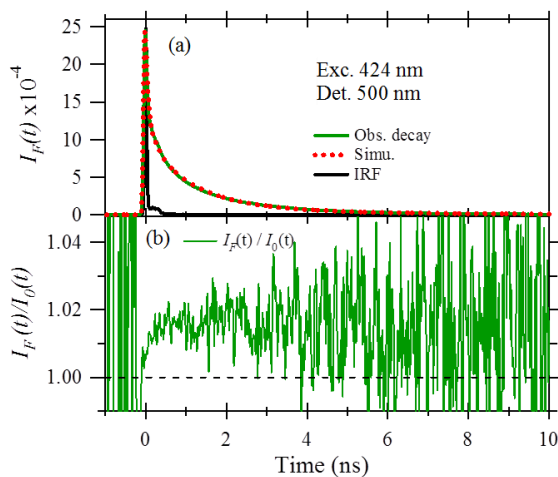


図4. 424 nmで励起し500 nmを検出した(a)電場OFF(0 MV/cm)時のDMHFの蛍光減衰曲線とIRF, シミュレーション. (b)電場OFFとON(1.0 MV/cm)の蛍光減衰曲線の比.

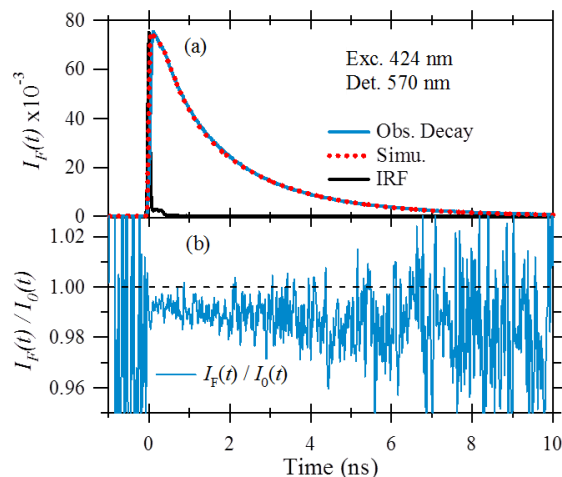


図5. 424 nmで励起し570 nmを検出した(a)電場OFF(0 MV/cm)時のDMHFの蛍光減衰曲線とIRF, シミュレーション. (b)電場OFFとON(1.0 MV/cm)の蛍光減衰曲線の比.