

ジアセチレンナノ結晶固相光重合初期過程の サブピコ秒過渡吸収分光

(広島大院・理¹, 東北大・多元研², 東北大院・理³)

○仮屋 寛悟¹, 梅本 嵩之¹, 小野寺 恒信², 及川 英俊², 五月女 光³,
梶本 真司³, 福村 裕史³, 上田 潔², 和田 真一¹, 平谷 篤也¹

Solid-phase photopolymerization of diacetylene nanocrystals by sub-ps transient absorption spectroscopy

(¹Graduate School of Science, Hiroshima Univ.,

²IMRAM Tohoku Univ., ³Graduate School of Science, Tohoku Univ.)

○K. Kariyazono¹, T. Umemoto¹, T. Onodera², H. Oikawa²,

H. Sotome³, S. Kajimoto³, H. Fukumura³, K. Ueda², S. Wada¹, A. Hiraya¹

【序論】 ジアセチレン(DA)誘導体の有機ナノ結晶は、UV を照射することによって図1のような固相光重合を起こし、ポリジアセチレン(PDA)に変化する。この PDA は π 共役高分子であり、ナノ結晶は3次非線形光学材料としての応用が期待される物質として注目を集めている。一般に固相重合を起こす結晶は、その過程によって分子の並びが大きく変化して結晶が砕けてしまうが、DA の側鎖がメチル基を一つ介したカルバゾール基である 1,6-di(N-carbazolyl)-2-4-hexadiyne (DCHD) 結晶は、UV 照射により結晶の形状を維持したまま重合体 PDCHD 結晶に変化する大変興味深い物質である。図2に DCHD の構造式と、DCHD および PDCHD ナノ結晶の吸収スペクトルをそれぞれ示す。DCHD ナノ結晶は可視光領域に吸収ピークをもたない無色透明な物質だが、重合すると660nmと600nmに励起子吸収とフォノンサイドバンドのピークをもつ紫色の PDCHD ナノ結晶に変化する。この固相重合反応において、UV 照射後どのようにして化学結合の生成や組み換えが起こり、結晶の形状を維持したまま重合が進行するのか、特にその初期過程の知見を得ることは、反応メカニズムを理解する上で非常に重要である。本研究ではサブピコ秒過渡吸収分光法を用いることにより、DCHD ナノ結晶の固相重合初期過程の解明を試みた。

【実験】 DCHD ナノ結晶は、再沈法により分散水として得た。得られた試料は走査型電子顕微鏡(SEM)および、動的光散

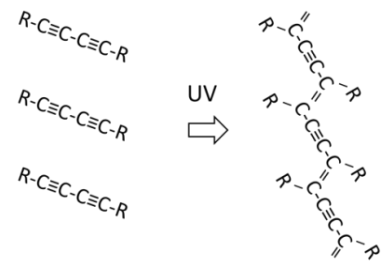


図1. DA の固相光重合反応。

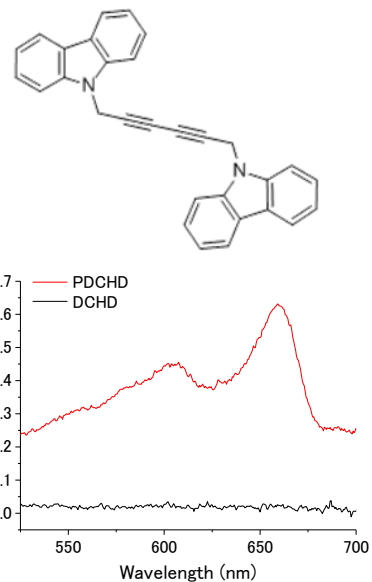


図2. DCHD の構造式と、DCHD と PDCHD ナノ結晶の分散水での吸収スペクトル。

乱法 (DLS) で評価した。使用した平均結晶サイズは約 50nm である。

過渡吸収分光測定には Ti:sapphire フェムト秒レーザー (800nm、110fs、1kHz、1mJ/pulse) を光源として用いた。高調波発生器を用いて生成した波長 266nm のレーザー光をポンプ光として、純水による自己位相変調によって生成した白色光をプローブ光として、それぞれ用いた。試料である分散水を 1mm セル中でフローさせ、ポンプ光を 30μJ/pulse の強度で白色光とともに集光し、その時間遅延を変えることで過渡吸収スペクトルを得た。

【結果と考察】 図 3 に代表的な遅延時間での過渡吸収スペクトルを示す。UV 照射後、広い波長域にわたるブロードな吸収が観測された。これは、DCHD モノマーの $S_n \leftarrow S_1$ 吸収や $T_n \leftarrow T_1$ 吸収だけでは説明できない。これらの過渡吸収スペクトルから得られる、各波長における吸収強度の時間変化を図 4 に示す。

UV 照射から 13ps 時点で観測されたブロードな吸収は 120ps までほとんど変化しなかった。また、PDCHD 由来の吸収ピーク (660nm と 600nm) が観測されなかったため、これらの遅延時間においてポリマーは形成されていないと考えられる。

図 5 に推察される DCHD 結晶における固相光重合反応の進行モデルを示す。UV 照射後、一重項励起状態を経由してジラジカルである三重項励起状態になったモノマー分子は、付随する分子振動によって隣接する分子と反応し、素早くダイマーを形成すると考えられる。その後、更に隣接する分子が熱振動によって重合に適した位置に回転したとき、トライマーが形成される。その後も同じ様にテトラマー、ペンタマー…と形成されていくが、トライマー以降の形成では隣接するモノマー分子が重合しやすい配向になることが律速となるため、ダイマー形成よりも時間を要すると考えられる。一方、ブロードな吸収が波長依存なく同時に発生していることから、生成したダイマーには様々な過渡種、ジラジカルその他にジカルベンやその複合体が形成されていることも示唆される。

以上の考察によって、DCHD ダイマーは UV 照射から 10ps 以内で素早く形成され、その後 120ps を経てもトライマー以降のオリゴマーの形成はなされていないという光重合過程が考えられる。

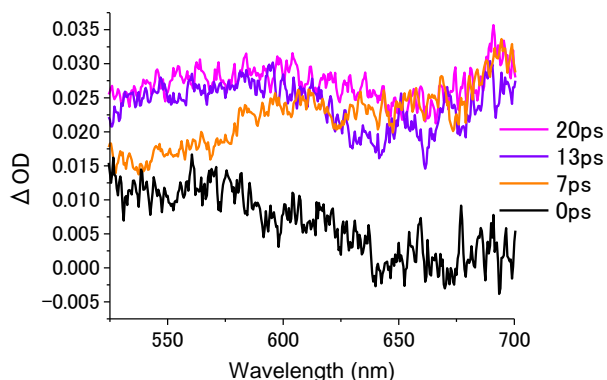


図 3. DCHD の過渡吸収スペクトル。

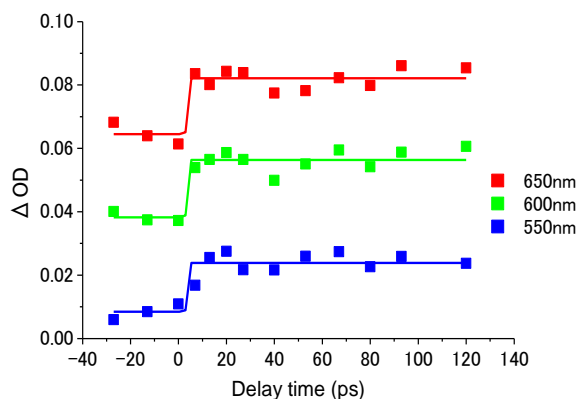


図 4. 各波長における吸収強度の時間変化。

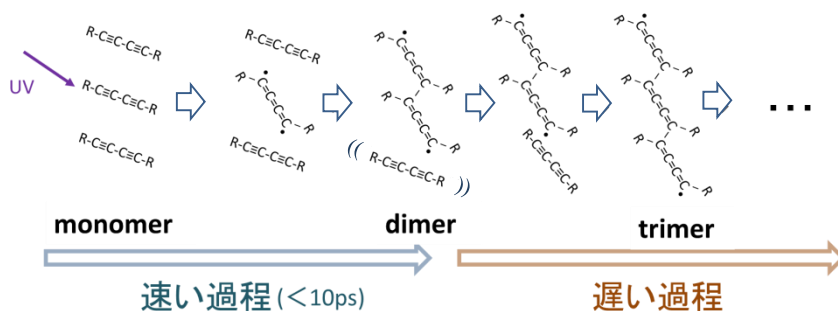


図 5. DCHD の固相重合反応の進行モデル。