

## クムレン骨格を有する分子の微結晶におけるフェムト秒顕微分光計測

<sup>1</sup>愛媛大院理工, <sup>2</sup>阪大院理

○石橋千英<sup>1</sup>, 平尾泰一<sup>2</sup>, 伊原敬治<sup>2</sup>, 久保孝史<sup>2</sup>, 朝日 剛<sup>1</sup>

### Femtosecond Microspectroscopic Study on Cumulene-based Molecule in crystalline phase

○Yukihide Ishibashi<sup>1</sup>, Yasukazu Hirao<sup>2</sup>, Keiji Ihara<sup>2</sup>, Takashi Kubo<sup>2</sup>, Tsuyoshi Asahi<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Department of Applied Chemistry, Ehime University, Japan

<sup>2</sup>Department of Chemistry, Osaka University, Japan

**【Abstract】**We have developed the femtosecond transient absorption spectroscopic system in order to investigate the excited-state dynamics of single organic crystal with a size of nano- to micro-meter. In this study, by using this system, we measured the excited-state relaxation process of the cumulene-based molecule in crystalline phase synthesized by Kubo group, which is expected that singlet fission process ( $S_1 + S_0 \rightarrow T_1 + T_1$ ) takes place. As a result, the transient signal due to excited-state absorption decayed with time constants of 2.5 ps and 20 ps, but no triplet state was observed.

**【序】**分子集合体において隣接分子同士で相互作用が働くために溶液系とは異なる反応性や反応ダイナミクスを示す。これまでに $\mu\text{m}$ サイズの有機微結晶や $\text{nm}$ サイズの有機ナノ結晶における励起状態の緩和過程を測定するためにフェムト秒顕微過渡吸収分光装置の開発し、平均粒径 $170\text{ nm}$ のペリレン単一ナノ結晶のエキシマー形成に対するサイズ依存性[1]やルブレン微結晶のSinglet fission過程( $S_1 + S_0 \rightarrow T_1 + T_1$ )に対する励起光強度依存性を調べてきた[2]。ここでは、阪大の久保グループにより合成されたクムレン骨格を有する分子系の微結晶に注目した

(Figure 1、<sup>t</sup>BuBFLE)。この系は、理論計算の結果、励起三重項( $T_1$ )状態のエネルギーレベルが、励起一重項( $S_1$ )状態の約半分の位置にあるので、ルブレン微結晶と同様にSinglet fission過程が起こることが期待できる。そこで、本研究は、開発したフェムト秒過渡吸収分光装置を用いて、<sup>t</sup>BuBFLE微結晶の励起状態緩和過程を調べ、溶液系と比較した。

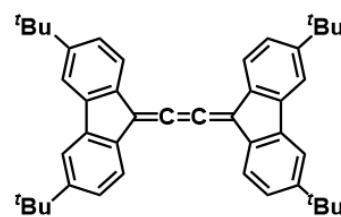


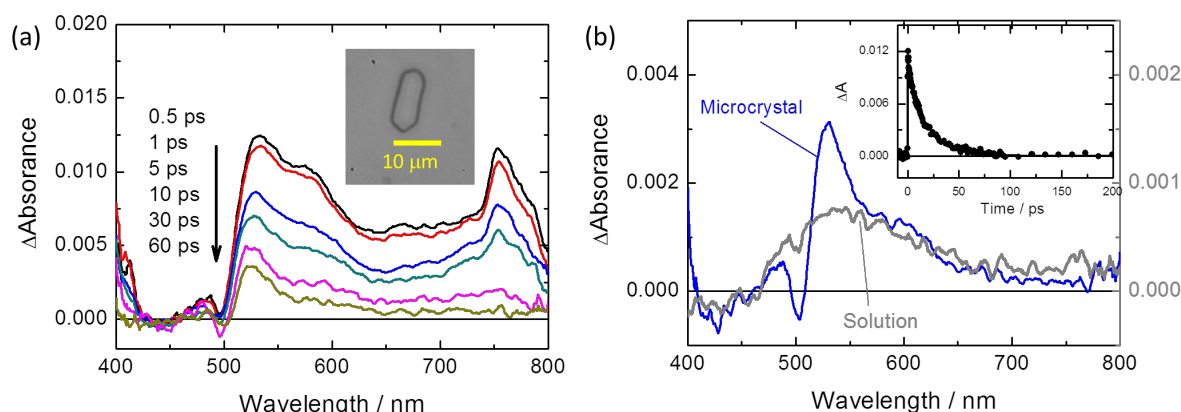
Figure 1. Molecular structure of <sup>t</sup>BuBFLE.

**【実験方法】**<sup>t</sup>BuBFLEのトルエン過飽和溶液をガラス基板上に滴下し、溶媒を蒸発させることにより得た<sup>t</sup>BuBFLE微結晶( $5\ \mu\text{m} \times 15\ \mu\text{m}$ )を試料とした(Inset of Figure 2a)。フェムト秒過渡吸収顕微分光測定には、増幅したフェムト秒Ti:Sapphireレーザーを8:2の強度比で分け、80%の基本波をBBO結晶( $10 \times 10 \times 1\ \text{mm}$ )に通し、得られた第2高調波(中心波長:  $400\ \text{nm}$ )を励起光として用いた。一方、20%の基本波は光学遅延発生装置を通った後、 $\text{CaF}_2$ ガラスプレートに集光され、発生したフェムト秒白色光( $380 \sim 860\ \text{nm}$ )を観測光として用いた。観測光と励起光は同軸で対物レンズ( $\times 60$ 、

N.A. 0.70) により試料に集光した (集光ビーム直径: 1  $\mu\text{m}$ )。透過光を 20 倍対物レンズでコリメートした後、分光器付き水冷 CCD カメラによって検出し、遅延時間を変えながら、過渡吸収スペクトルを測定した。

**【結果・考察】** Figure 2 に  $^1\text{BuBFLE}$  微結晶の過渡吸収スペクトルを示す。励起直後に 535 nm と 750 nm にピークを持つブロードな励起状態の吸収信号が観測された。励起後 100 ps までに、750 nm の吸収信号が時定数 5.2 ps (27%) と 21 ps (71%) で減衰し、520 nm 付近にピークを持つ吸収信号が現れた。 $^1\text{BuBFLE}$  微結晶は、発光を観測でき、時定数 30 ps (84%)、165 ps (14%)、780 ps (2%) の蛍光減衰を示した。これらの結果から、時定数 2.5 ps と 20 ps の成分は、 $S_1$  状態からの緩和と考えられる。しかし、観測した波長域においては、これらの減衰成分に対応したライズ成分は観測されておらず、現段階では、 $^1\text{BuBFLE}$  微結晶においては、singlet fission 過程が起こっていないと考えられる。

この singlet fission 過程が起こらなかった原因として、迅速な無輻射遷移とダークステート (DS) への緩和が考えられる。 $^1\text{BuBFLE}$ /トルエン溶液の過渡吸収測定から、励起状態吸収に由来する過渡吸収信号は、結晶系と類似したスペクトル形状を示し、時定数 8 ps (81%) と 36 ps (18%) の 2 成分緩和を示した。溶液系の励起状態寿命は、ルブレン溶液 (10 ns) と比較すると約 1000 倍短く、無輻射遷移が迅速に起こっていることがわかる。結晶系においても、溶液系と同程度の時定数を示しており、励起状態の大部分は無輻射遷移により基底状態へ緩和していると考えられる。また理論計算の結果から  $S_1$  状態のエネルギーレベルよりも 0.14 eV 程度低い位置に DS の存在が確認されており、基底状態から DS へは禁制遷移と考えられている[3]。溶液系でも結晶系でも励起後 100 ps 以降に、540 nm 付近に長寿命成分の過渡信号が観測され、その形状も結晶中で観測された 500~550 nm 付近の新たな吸収帯を除けばお互い類似している (Figure 2b)。この長寿命成分は DS に由来すると考えられる。つまり、 $^1\text{BuBFLE}$  微結晶は、基底状態への無輻射遷移と DS への緩和が支配的に起こるために、singlet fission 過程が起こらなかったと考えられる。発表では、置換基を導入することにより DS のエネルギーレベルを変えた分子系の緩和ダイナミクスについても発表し、クムレン骨格を有する分子系の singlet fission 過程について議論する。



**Figure 2.** (a) Transient absorption spectra of crystalline  $^1\text{BuBFLE}$ , excited with a fs 400-nm laser pulse (350 fs fwhm). Optical image of the sample microcrystal is in inset. (b) Transient absorption spectra of crystalline  $^1\text{BuBFLE}$  and the solution, monitored at 100 ps. Inset shows the kinetic trace of transient absorbance of crystalline  $^1\text{BuBFLE}$  at 755 nm

### 【参考文献】

- [1] Y. Ishibashi and T. Asahi, *J. Phys. Chem. Lett.*, **7**, 2951 (2016).
- [2] Y. Ishibashi, Y. Inoue, and T. Asahi, *Photochem. Photobiol. Sci.*, **14**, 1304 (2016).
- [3] 伊原, 平尾, 西内, 石橋, 朝日, 鎌田, 久保, 第10回分子科学討論会, 3P045 (2016).