

ジフェニルポリエン分子の光励起ダイナミックス に対する外部電場効果

—時間分解電場蛍光分光法による研究—

(北大電子研) ○中林孝和・Mohammed Wahadoszamen・太田信廣
(e-mail: takan@es.hokudai.ac.jp)

【序】 筆者らはポリエンの光学特性(電子励起状態の双極子モーメント、非線形感受率など)の測定および光励起ダイナミックスを外部電場によって変化・制御させることを目的として、ポリエン誘導体に外部電場を印加し、光学スペクトルの変化・光励起ダイナミックスの外部電場効果を検討している。ポリエン誘導体は大きな非線形感受率を持ち、生体系の異性化反応、高分子の光導電機構のモデル、そして置換基に応じて分子内電荷移動を起こすことなどが知られている。本講演では、様々なジフェニルポリエン分子について、光励起に伴う双極子モーメントの変化の置換基依存性、分子内電荷移動、そして異性化反応に対する外部電場効果について報告し、得られた結果を基にポリエンの光学応答機構について検討を行う。

【電子励起状態の双極子モーメント】 外部電場印加に伴う電子吸収スペクトルの変化(電場吸収スペクトル)から、電子励起に伴う双極子モーメントの変化($\Delta\mu$)を求めることができる。Table 1 に電場吸収スペクトルによって得られた PMMA 膜中におけるポリエン誘導体の $\Delta\mu$ の値を示す。電子吸引性および電子供与性の大きさを表す置換基定数(σ または $\sigma\pm$)の差が増加するにつれて、 $\Delta\mu$ の値が大きくなる傾向にあることがわかる。この結果は、許容遷移である $\pi\pi^*$ 励起状態[Delocalized Excited (DE) 状態]の双極子モーメントが、置換基定数の差に従って増加することを示している。

4-dimethylamino-4'-nitrostilbene (DNS) は極性溶媒中において蛍光収率が極端に減少することが知られており¹⁾、光励起によって生じた DE 状態から無輻射性 CT 状態への超高速分子内電荷移動が原因であると考えられている。DNS は 430 nm を中心としたブロードな電子吸収帯を持ち、DE 状態への遷移に対応する。Table 1 より、DNS の基底状態から DE 状態への遷移に伴う $\Delta\mu$ の値が約 18.0 D であることがわかる。基底状態の双極子モーメントが約 8.2 D であることから、DE 状態の双極子モーメントは約 26.2 D となり、DE 状態は大きな双極子モーメントを持つことがわかった。この結果は、DE 状態において既にかかなりの CT 性を持つことを示しており、最近報告された理論計算の結果とも一致している²⁾。

【分子内電荷移動】 Fig. 1 に PMMA 膜中における DNS の蛍光スペクトルと、外部電場が存在するときと存在しないときの差スペクトル(電場蛍光スペクトル)を示す。電場印加によって DNS の吸収強度が変化しない 395 nm を蛍光測定の励起波長に用いている。溶液中の

Table 1: The magnitude of $\Delta\mu$ between the Franck-Condon excited state and the ground electronic state of diphenylpolyenes

	Donor	Acceptor	$\Sigma\sigma$	$\Sigma\sigma\pm$	$\Delta\mu(\text{\AA})$
Stilbene	H	H	0.0	0.0	0.0
Nitrostilbene	H	NO ₂	-0.78	-1.26	7.8
Dimethylaminonitrostilbene	N(Me) ₂	H	-0.83	-1.78	6.6
Nitromethoxystilbene	OMe	NO ₂	-1.05	-1.53	12.6
Dimethylaminocyanostilbene	N(Me) ₂	CN	-1.49	-2.74	15.9
Dimethylaminonitrostilbene	N(Me) ₂	NO ₂	-1.61	-3.04	18.0
Dimethylaminonitrodiphenylbutadiene	N(Me) ₂	NO ₂	-1.61	-3.04	19.2

スペクトルとの比較から、PMMA 膜中の蛍光は、主に光励起によって生じた DE 状態によるものであり、電場印加によって、DE 蛍光が消光されていることがわかる。0.4 MV/cm の外部電場に対し、約 1.1 % の蛍光消光が観測され、このような消光は、他のスチルベン誘導体では観測されなかった。時間分解電場変調蛍光分光システム³⁾を用いた DNS の蛍光の時間分解曲線およびその電場効果を Fig. 2 に示す。フォトンカウンティングを用い、時間分解能は数ピコ秒である。外部電場が存在するときの蛍光減衰から存在していないときの蛍光減衰を引いた強度差 ($\Delta I_F(t)$) は、全時間領域において負の値を示した。電場による速度変化がない場合、蛍光減衰と $\Delta I_F(t)$ は同じ減衰定数を示すことになる。DNS の場合、Fig. 1 に示すように蛍光減衰と $\Delta I_F(t)$ の時定数は明らかに異なり、電場印加によって減衰が速くなることがわかる。この結果は、外部電場によって DE 状態からの無輻射緩和の速度が増加していることを示唆している。無輻射性 CT 状態への分子内電荷移動が、外部電場の印加によって促進されていると考えられる。4-dimethylamino-4'-nitrodiphenylbutadiene についても同様の外部電場効果が観測された。

【異性化反応】 Fig. 3 に PMMA 中における *trans*-stilbene (TS) の蛍光スペクトルと、外部電場の印加に伴う蛍光スペクトルの変化を示す。TS の蛍光が外部電場によって消光されていることがわかる。TS は PMMA 中においても、 S_1 状態からの *trans-cis* 異性化反応が効率よく進行することから、外部電場によって異性化速度が増加し、 S_1 状態からの蛍光が消光されていることが示唆される。異性化が主要な無輻射経路である all-*trans*-diphenylbutadiene と all-*trans*-diphenylhexatriene についても同様の蛍光消光が観測された。外部電場によってジフェニルポリエン分子の *trans-cis* 異性化速度が増加することがわかる。異性化反応において、zwitter-ion 型の電荷分離状態を中間状態として経過することが示唆されており、分子内電荷移動と同様の機構で外部電場効果を示していると考えられる。

【まとめ】 ポリエン誘導体の分子内電荷移動および異性化反応速度が、外部電場に依存することがわかった。生体系での異性化反応などにおいて、このような電場効果を考慮する必要があることがわかる。また、外部電場効果を解析することにより、ポリエン誘導体の光学応答機構の詳細を明らかにすることができると考えられる。

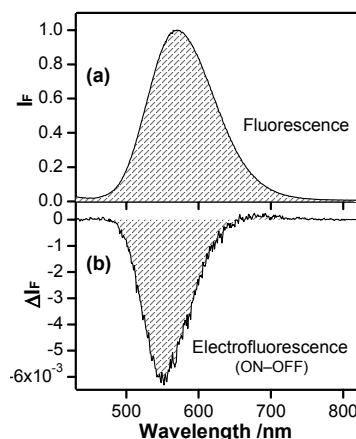


Fig. 1 Fluorescence spectrum (a) and electrofluorescence spectrum (b) of 0.15 mol % of DNS in a PMMA film. Pump, 395 nm; field strength, 0.47 MV/cm.

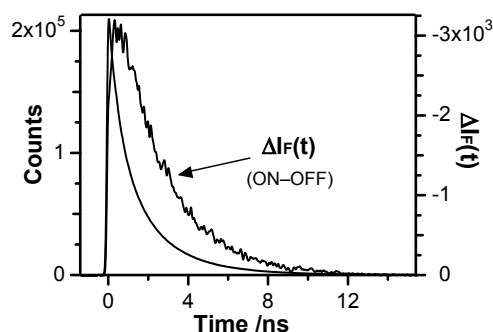


Fig. 2 Fluorescence decay (solid line) and electrofluorescence decay (dotted line) of 0.15 mol % of DNS in a PMMA film. Pump, 395 nm; probe, 560 nm; field strength, 1.02 MV/cm

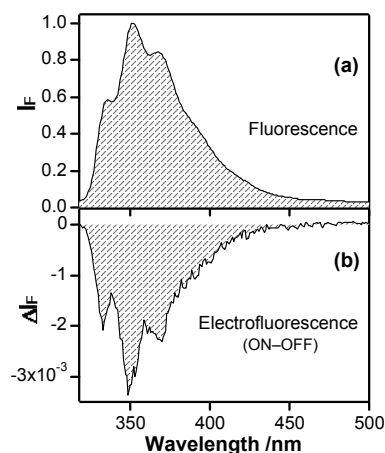


Fig. 3 Fluorescence spectrum (a) and electrofluorescence spectrum (b) of 0.5 mol % of TS in a PMMA film. Pump, 298.5 nm; field strength, 0.7 MV/cm.