

4P083 デンドリマー光エネルギー捕集の初期過程：
1,3,5-Tris(phenylethynyl)benzene の電子励起状態の構造とダイナミクス
 (東大院理¹・理研²) ○野本知理¹, 細井晴子², 藤野竜也², 田原太平², 濱口宏夫¹

【序】近年、励起エネルギー移動によりフェニルアセチレン
 デンドリマーが光捕集アンテナとして働くことが報告され注目を集めている[1]。しかし、その励起エネルギー移動を時間分解分光法により観測しようとする研究はほとんど行われていない。1,3,5-Tris-(phenylethynyl)benzene, TPB (図1)はフェニルアセチレンデンドリマーの最小構成要素となる分子であることから、その電子励起状態ダイナミクスはフェニルアセチレンデンドリマーの電子励起の初期過程を反映していると予想され重要である。本研究では、フェニルアセチレンデンドリマーの励起移動メカニズムについて新たな知見を得ることを目指して、時間分解蛍光分光法によりTPBの電子励起状態ダイナミクスを明らかにした。

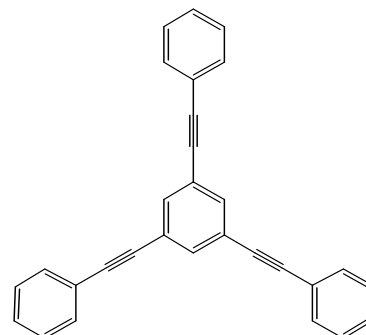


図1: TPB
 1,3,5-Tris(phenylethynyl)benzene

【実験】時間分解蛍光スペクトル、偏光異方性測定は励起波長 270 nm、~0.1 mmol/L の n-ヘキサン溶液にてストリークカメラを用いて測定した。時間分解能は~5 ps である。励起直後の蛍光強度変化および偏光異方性測定は励起波長 280 nm、~1 mmol/L の n-ヘプタン溶液にて蛍光アップコンバージョン法を用いて行い、時間分解能は~280 fs であった。なお、偏光異方性以外の蛍光測定はいずれも 54.7° の偏光配置で測定を行った。

【結果と考察】図2にTPBの時間分解蛍光スペクトルと、TPBと Diphenylacetylene (DPA, C₆H₅C≡CC₆H₅)の定常吸収・蛍光スペクトルを示す。TPBの定常吸収スペクトルはDPAとよく似ているが(図2(b))、定常蛍光スペクトルについてはストークスシフトが非常に大きく、DPAとは全く異なっている。このことから、TPBにおいて励起は各々のDPA要素が独立に励起されるのに対して、発光はそれとは異なる電子状態から起きることが予想される。今回の時間分解蛍光測定では時間挙動の異なる2種類の蛍光成分が観測された(図2(a))。このうち長寿命の蛍光成分は約 10 ns の寿命を持ち、定常蛍光スペクトルとほぼ同じ形を示すのに対して、短寿命の

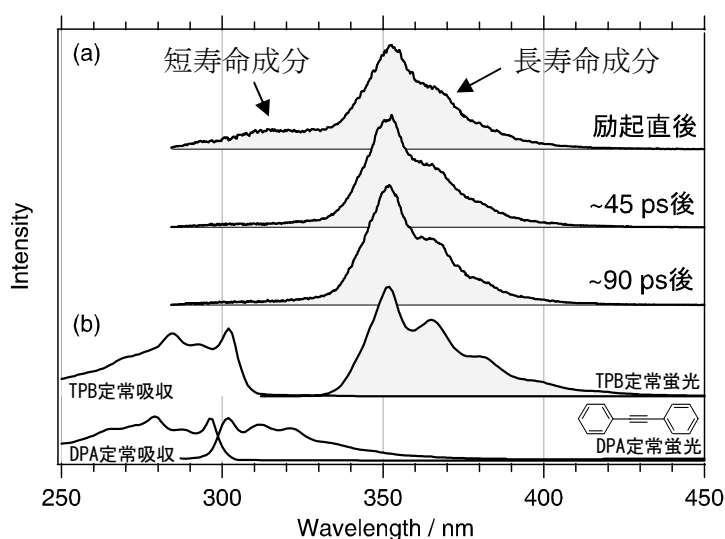


図2: TPBの時間分解蛍光スペクトル(a)とTPB, DPAの定常吸収・蛍光スペクトル(b)

蛍光成分はより短波長側に、励起直後にのみ現れた。蛍光アップコンバージョン測定により、短寿命種の蛍光寿命は約 150 fs となった (図 3 (a))。これらの蛍光は TPB の異なる 2 種類の電子状態からの発光であり、励起直後の DPA によく似た電子状態を反映しているのが短寿命種、励起後何らかの構造変化と電子状態変化が起きた後発光したのが長寿命種であると考えられる。

さらに、蛍光アップコンバージョン法にて偏光異方性の測定を行ったところ、短寿命成分の時定数と同程度の時定数で $r = 0.1$ に収束した (図 3 (b))。ストリークカメラでの測定でも長寿命種の偏光異方性は $r = 0.1$ 程度から始まり、約 40 ps の時定数で回転緩和により $r = 0$ に収束した (図 4)。

長寿命種の TPB 電子励起状態が平面構造等の 3 回対称軸を持つ構造をとるならば 2 重縮重の電子状態が存在する。2 重縮重した電子励起状態から発光するとき、偏光異方性は 0.1 となる。従って TPB の長寿命種で偏光異方性が 0.1 となったのは長寿命種において発光する電子状態が縮重しているからであると考えられる。一方、X線結晶解析により結晶中の TPB 分子は対称性を持たないことが報告されている[2]ことから、溶液中の基底状態においても対称性を持たない可能性は高い。

以上の結果をふまえると、TPB ではその構成要素である DPA が局所的に励起された後、分子の平面化等の構造変化が速やかに起き、電子励起状態が縮重すると共に励起が非局在化して発光したと考えられる。

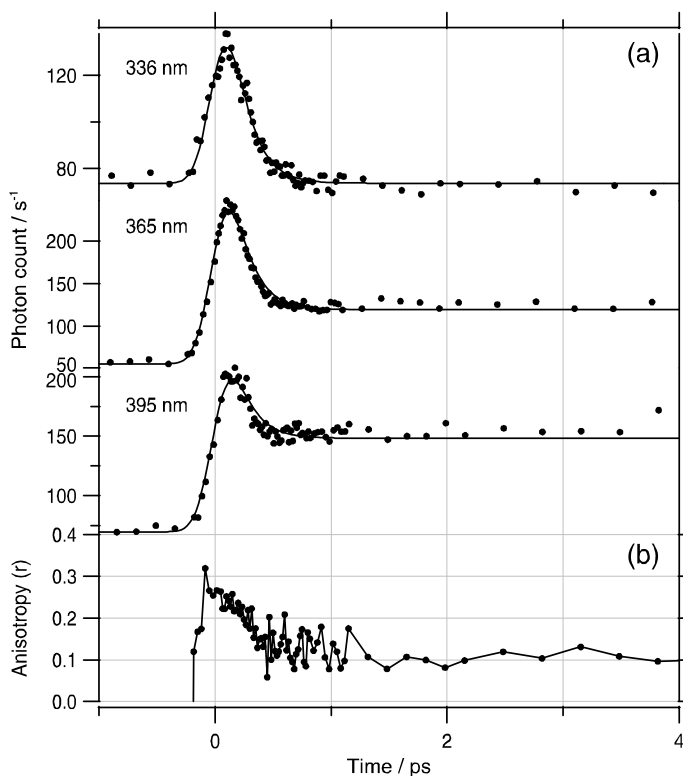


図 3: (a) TPB の蛍光強度の時間変化。各々の点は測定点、実線はフィッティング結果。(b) 蛍光異方性の時間変化 (365nm での測定結果)

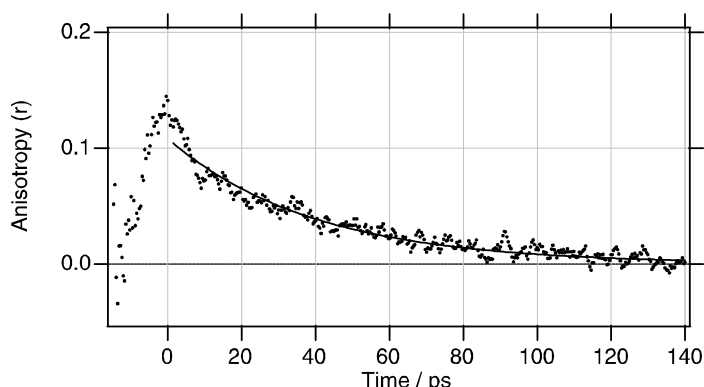


図 4: ストリークカメラによる TPB の蛍光異方性の時間変化 (365nm 付近)。実線はフィッティング結果。

[1] Shortreed *et al.*, *J. Phys. Chem. B*, 101, 6318 (1997)

[2] Bochkarev, *et al.*, *Z. Naturforsch.*, 53b, 833, (1998)