

3A06

ペリレン分子の集合化による励起電子状態変化： 近赤外過渡吸収分光による検討

(産総研) 古部昭広、玉城喜章^{*}、渡邊禎之、村井美紀、○加藤隆二 (^{*}NEDO フェロー)

[序]

分子の集合化による励起電子状態の変化を知ることは、分子集合体の物性を理解する上で最も基本的な研究の1つである。分子、二量体、多量体、結晶など、それぞれの集合状態を作り出し、その励起電子状態を評価する研究は非常に興味深い。しかしながら、実際にはそれぞれの集合状態について詳細な検討が可能な系は限られているため、孤立分子と結晶のみで比較を行い、集合化による励起電子状態変化について議論することが多い。今回、我々はペリレン分子に注目し、集合効果について検討を行った。ペリレン分子は各種の溶液に可溶であり、孤立分子の研究が容易である。また、溶液中で励起二量体(エキシマー)を形成する。結晶構造には 型と 型の二種類があり、 型は二量体構造、 型は単量体構造を有しており、異なる分子集合効果が期待される。それぞれのペリレン集合状態において、過渡吸収測定を行い、励起電子状態の集合化による効果を検討した。特に励起状態での分子間相互作用に敏感な近赤外波長領域における過渡吸収に注目した。さらに、フェムト秒領域での測定も行い、励起状態ダイナミクスについても検討した。

[溶液中のモノマーとエキシマー]

図1に過渡吸収スペクトルを示す。波線が希薄トルエン溶液の測定から得られたモノマーでの励起一重項状態の吸収であり、実線と黒丸で示してあるものがエキシマーによる吸収スペクトルである。このように分子の二量体化によって励起状態の電子構造は大きく変化することがわかる。エキシマーを形成する相互作用には、励起子相互作用(励起状態の非局在化)と電荷移動相互作用の二つが重要であることが知られており、ここで観測されているスペクトル変化は、これらの相互作用の反映として理解できる。

可視光領域の吸収ピーク(モノマー: 710 nm, エキシマー: 605 nm)は1つの分子に励起状態が局在している状態(LE状態)の吸収に帰属され、集合化による短波長シフトは二量体構造の安定化によるものといえる。一方、近赤外領域では、二量化によって大きな吸収強度を持つピークが現れる。これは今までの研究から[1]、エキシマー状態の電荷移動(CT)遷移と帰属でき、遷移の終状態は電荷分離状態である。この吸収帯のエネルギー位置と強度から電荷移動相互作用の大きさについて情報が得られる。

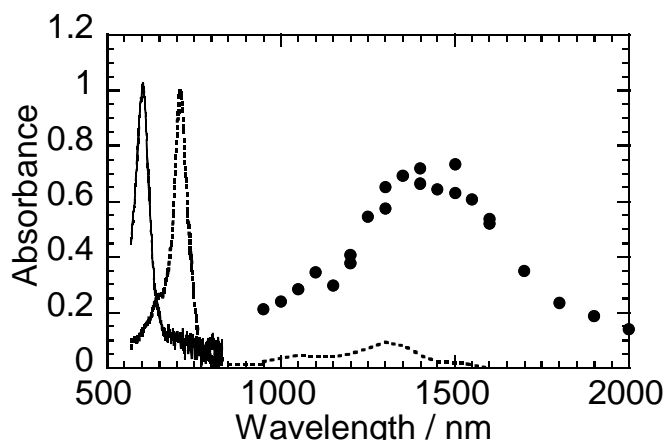


図1 ペリレン溶液中のモノマー励起状態(点線)とエキシマー(実線と黒丸)の吸収スペクトル

[単量体結晶と二量体結晶]

図2に単量体構造を持つ型ペリレン結晶の過渡吸収スペクトルを示す。可視領域の吸収ピークはブロードであり700 nm付近に存在する。これは上述の溶液中のモノマー励起状態のピーク(710 nm)とよく一致しており、結晶中においても1つの分子に局在した電子励起状態が形成されていることを示している。近赤外領域には強い吸収帯が観測されておらず、エキシマーの形成は

起こっていないと考えることができる。

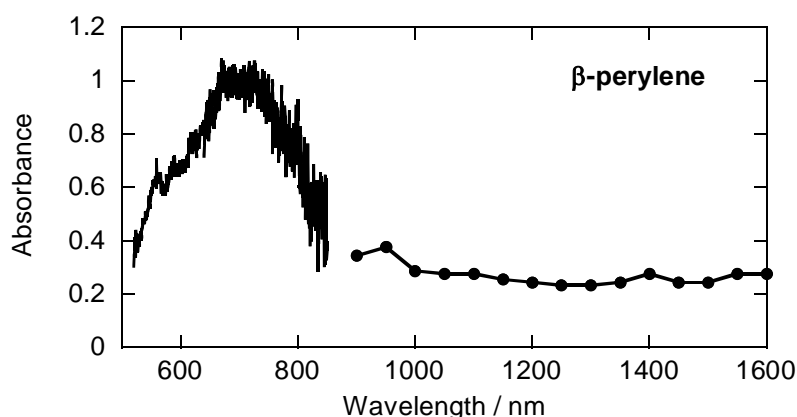


図2 型ペリレン結晶の過渡吸収スペクトル

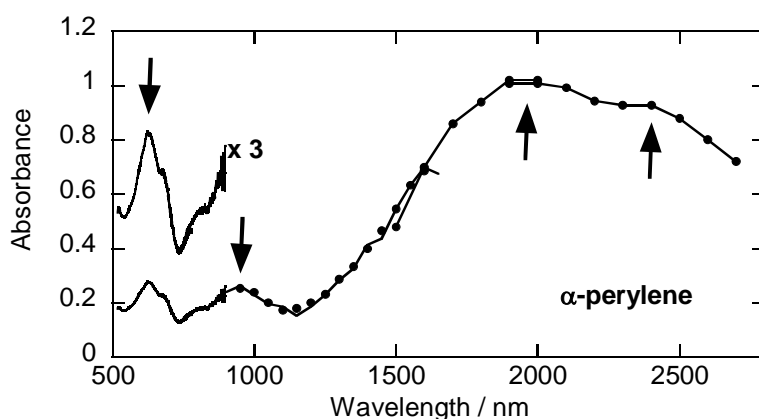


図3 型ペリレン結晶の過渡吸収スペクトル

図3に二量体型構造を持つ型ペリレン結晶の過渡吸収スペクトルを示す。可視光領域では625 nmに吸収ピークが現れ、溶液中のエキシマーの吸収ピーク(605 nm)とよく一致しており、結晶中でエキシマーが形成されていることを示している。これに対応して、近赤外領域に強い吸収が現れており、溶液中と同様にエキシマーの電荷移

動吸収と帰属できる。

詳しく見てみると、950 nmにピークがあり、また2400 nmにも肩があることがわかる。これらの吸収は電荷移動吸収ではなく、励起子相互作用によって生じた電子状態と考えることができる。

また、型ペリレン結晶においてフェムト秒分光を行い、それぞれの吸収帯の形成過程について検討した。特に近赤外領域に注目してエキシマーの形成過程を見てみると、100フェムト秒以下の超高速形成過程と2ピコ秒程度の時定数で形成される遅い過程があることがわかった。

これらの結果に加え、これまで報告された分光実験結果を総合的に考察することで、ペリレンの電子励起状態における分子集合効果について総合的に議論する。さらに、光電導現象などの物性との比較についても議論を展開する。

[参考文献] [1] R. Katoh et al. J. Photochem. Photobiol. A 145 (2001) 23-34.