

光捕集性同軸型デンドリマーにおけるエネルギー伝達

樋口正幸, 赤井 一郎, 鐘本 勝一, 唐沢 力, 橋本 秀樹, 木村 睦 ^A

大阪市立大学大学院 理学研究科, 〒558-8585 大阪市住吉区杉本3 - 3 - 138

^A 信州大学 繊維学部, 〒386-8567 長野県上田市常田3 - 15 - 1

Energy transfer in light-harvesting coaxial dendrimers

M. Higuchi, I. Akai, K. Kanemoto, T. Karasawa, H. Hashimoto, M. Kimura ^A

Department of Physics, Graduate School of Science, Osaka City University

^A *Department of Functional Polymer Science, Shinshu University*

Abstract

Energy transfer dynamics in light-harvesting coaxial dendrimers has been investigated. In coaxial dendrimers GmPPV ($m=1, 2$), the π -conjugated core polymers (poly-*para*-phenylenevinylene) are encapsulated by rigid dendron subunits, which consist of meta-branches aromatic rings. In these coaxial dendrimers, it is found out that the highly efficient energy-transfer takes place from the dendron subunits to the core polymers. The rise time of the core PL intensity is much shorter than the decay time of the dendron PL intensity. This result suggests that a rapid energy-transfer process from the dendron to the core finish during vibrational relaxation process.

はじめに

光捕集性デンドリマーは、コアから芳香環を基本単位とした側鎖が樹木状に枝分かれ構造をとりながら、外側へ広がった構造を持つマクロ分子である。側鎖は可視光から紫外光領域に強い吸収強度を有し、高い光捕集性を示す。また、側鎖を光励起すると、吸収された光エネルギーが高効率にコアへ伝達する特性を示し、光エネルギー変換素子として注目されている[1]。

現在我々は、 π 共役高分子のユニットをコアとした光捕集性デンドリマーに注目している。 π 共役高分子は電子格子相互作用が重要な役割を果たす一次元多電子系と考えられるが、一般の π 共役高分子では、高分子鎖が互いに接近した結果、鎖間相互作用が顕在化し、一次元多電子系特有の物性発現を妨げる。一方で、光捕集性同軸型デンドリマーの側鎖は高い光捕集性を与えると同時に、骨格コア高分子を取り囲んで保護し、鎖間相互作用を

低減させることが期待される。この同軸型デンドリマーの保護効果は、コア高分子が極めて高い発光量子効率を示す結果として報告されている[2]。

本論文では、高い発光効率を示す poly-*para*-phenylenevinylene (PPV) を骨格コア高分子とした光捕集性同軸型デンドリマーに注目し、それらの光エネルギー伝達を調べた。

実験

我々が用いた光捕集性同軸型デンドリマー (GmPPV: $m=1, 2$) の化学構造を図1に示す。コアは高輝度発光性の PPV 骨格で、側鎖は芳香環が直接 *meta*-位で結合した剛直フェニレンデンドロンである。側鎖の枝分かれ世代が一世代であるのが G1PPV で、二世代が G2PPV である。重合度 n は G1PPV で 100 程度、G2PPV では 200 程度である。Gm-TMS ($m=1, 2$) は側鎖の結合端が不活性の

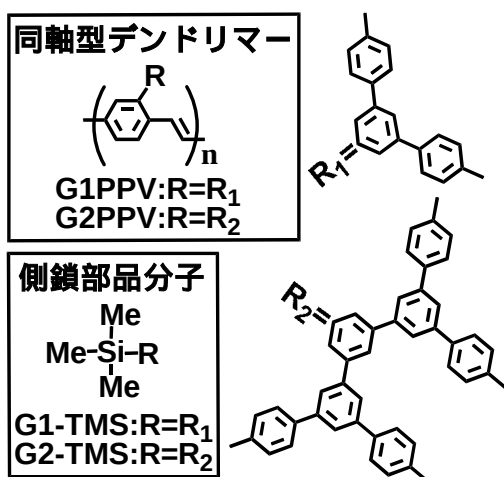


図1. 光捕集性同軸型デンドリマーの化学構造

trimethylsilyl (TMS)で終端した側鎖部品分子である。

分光計測は、Tetrahydrofran (THF)を溶媒として室温で行った。試料濃度はモノマーを単位として $10^{-5} \sim 10^{-6}\text{M}$ である。発光の励起光にはNd:YAGパルスレーザー励起のOPOレーザーのSHG光を励起光源として用い、発光励起スペクトルの励起光源にはXe lamp光を分光器を通して得られる単色光を用いた。発光の過渡特性の測定には、励起光源としてTi:Sapphire 再生増幅システム (繰り返し1 kHz、パルス幅約 100 fs)のレーザー光の第二高調波(260nm)を用い、ストリークカメラで検出した。

結果と議論

図2にG m PPV、G m -TMS ($m=1, 2$)の吸収と発光スペクトルを示す。破線で示したG m -TMSの吸収スペクトルに現れる4.8eV近傍をピークとした吸収帯は、側鎖芳香環の $\pi - \pi^*$ 遷移に由来している。第一世代と第二世代を比較すると、芳香環数の増加にともなった顕著な吸収強度の増加が起こる。しかし、 π 共役性から分子数の増加で期待されるような吸収ピークの顕著なエネルギーシフトは見られない。このことは、側鎖が $meta$ -位で結合することによる芳香環間の共平面性の低下により芳香環間の π 共役性が低下し、それぞれ孤立した芳

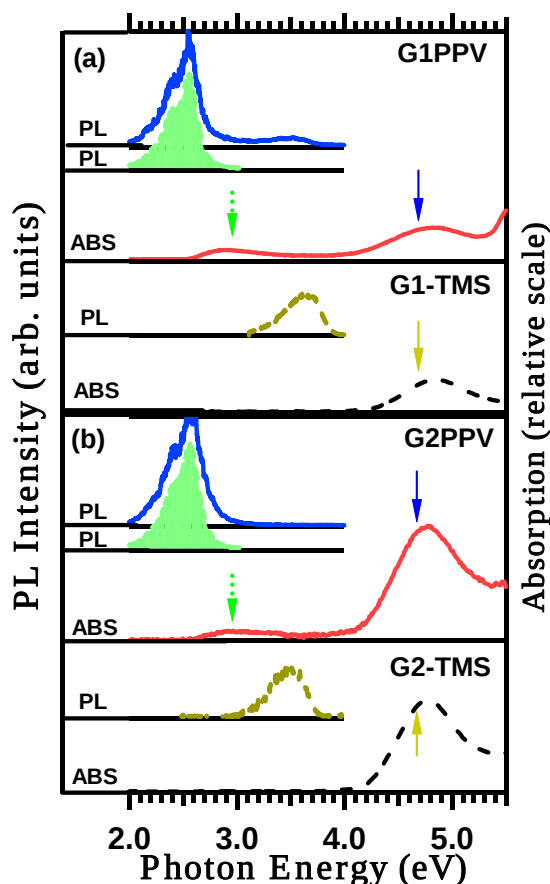


図2. (a)第一世代,(b)第二世代のG m PPV、及びG m -TMSの吸収スペクトルと発光スペクトル

香環のごとく振舞うことによると解釈される。また、この吸収帯[図中実線矢印(4.7 eV)]を励起すると図2の点線で示した様に側鎖発光を得る事ができる。

光捕集性デンドリマーの吸収スペクトルを実線で示す。側鎖部品分子と同様に4.8 eV近傍をピークとした側鎖吸収帯があり、これらは側鎖部品分子と吸収ピークが一致する。また2.5 ~ 4.0 eVに現れるブロードな吸収帯はコアに由来した $\pi - \pi^*$ による遷移である。G m PPV ($m=1, 2$)コア吸収帯の世代間による違いに注目すると、わずかにG2PPVの吸収ピークが高エネルギー側にシフト($\sim 0.1\text{eV}$)していることが分かる。この高エネルギーシフトは、デンドリマー分子内の隣接するコアの芳香環間の共平面性が低下する立体障害に起因していると考えられる。すなわちG2PPVの側鎖はG1PPVに比べて大きい為、側鎖分子間の衝突を避け

る為にコア自身が振れて立体障害を起こし、 π 共役性を低下させて吸収遷移が高エネルギー側にシフトしたと解釈される。

図2の塗りつぶしたスペクトルが、コアを直接励起 [図中破線矢印(3.0 eV)] した際の GmPPVそれぞれの発光で、極めて強く観測される。また、実線で示した発光は側鎖を励起 [図中実線矢印(4.7eV)] した際の GmPPVそれぞれの発光である。側鎖からの発光とコアからの発光のどちらの発光スペクトルも観測されるが、コア発光強度が圧倒的であり、側鎖からの発光は殆ど見えない。このことは、側鎖からコアへのエネルギー伝達が生じた結果であると考えられる。

このエネルギー伝達を確認するために発光励起スペクトルの測定を行った。図3に発光励起スペクトルを示す。2.6 eVのコア発光(図中矢印) をモニターした。発光励起スペクトルはコア吸収位置での応答に続いて側鎖の吸収に沿った応答が現れた。このことから、側鎖からコアへのエネルギー伝達が存在していることを確認した。特に、側鎖付近におけるスペクトルのよい一致はエネルギー伝達が高効率であることを示していると考えられる。

このエネルギー伝達機構を解明するために、発光の時間減衰特性を測定した。結果を図4に示す。図4(a)はG2PPVの側鎖発光(3.2 ~ 4.0 eVの範囲をスペクトル積分)減衰特性であり2つの減衰時定数($\tau_f = 1.0$ ns, $\tau_s = 15$ ns)を持つ成分の和でフィッティングできる。図4(b)はG2PPVのコア発光(2.2 ~ 2.7 eVの範囲をスペクトル積分)減衰特性、図4(c)は側鎖部品分子の発光(3.2 ~ 4.0 eVの範囲をスペクトル積分)減衰特性であり、いずれも単一指数関数 [G2PPV-core: $\tau = 0.82$ ns, G2-TMS: $\tau = 15$ ns] でフィッティングできる。

側鎖での2つの減衰成分の由来を調べる為に、側鎖発光領域の時間分解発光スペクトルを図4(d) ~ (f)に示す。速い減衰成分が顕著に現れる時間[(d): 0 ~ 4 ns]では発光スペクトルはコア発光へと続く低エネルギー側に増加が見られるが、遅い減衰成分が顕著に現れる時間[(f): 10 ~ 30 ns]では、側鎖部品分子の発光スペクトル(図4(g))を再現する。つまり、図4(a)

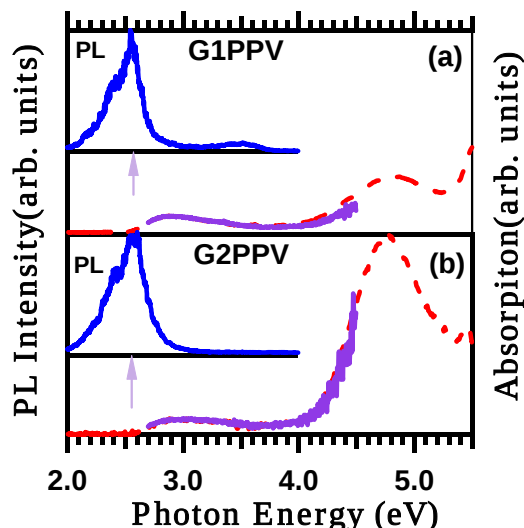


図3、室温における(a)第一世代、(b)第二世代の GmPPV における励起スペクトル(実線)と吸収スペクトル(破線)

で現す側鎖発光に2成分が現れるのは長い寿命の側鎖発光とコアのすそ発光スペクトルの重なりによるものである。すなわち、この場合の実際の側鎖分子の寿命は遅い成分[$\tau_s = 15$ ns]であり、側鎖部品分子[$\tau = 15$ ns]と同じである事が分かった。また、G1PPVについても同様の結果が得られた。

この結果より、側鎖発光にはFörster機構で期待される双極子—双極子相互作用による短寿命化[3]は、起きていないことが分かった。また、図4(b)で明らかのように、コア発光は時間分解能程度の速い立ち上がりを示し、側鎖の時間減衰に対応する有意な立ち上がり成分は見られない。よって、側鎖のフランク-コンドン状態から側鎖内で振動緩和によって発光を与える状態に緩和する以前にコアへのエネルギー伝達が起こっていることがわかる。この結果は、類似の側鎖を持つ球形 dendrimer と同様[4]である。

光捕集性同軸型 dendrimer の保護作用に注目すると、コアを側鎖が取り囲むことによりコアが理想的な一次元系の物質として振舞うことができると考えられる。このような系は擬一次元有機物質において多励起子 string 状態の報告例があり[5]、新たな物性を発現する物質として期待される。

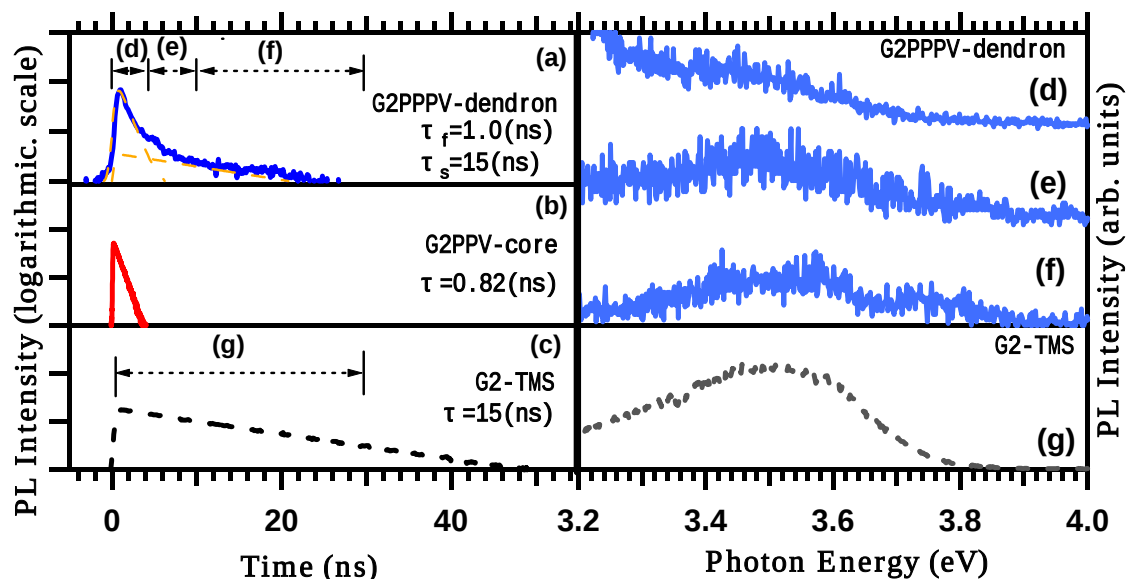


図4、 発光時間減衰特性と時間分解発光スペクトル

(a)側鎖(3.2 ~ 4.0 eV)、(b)コア(2.2 ~ 2.7 eV)、(c)側鎖部品分子(3.2 ~ 4.0 eV)における発光時間減衰特性、G2PPPVにおける(d) 0 ~ 4ns、(e) 4 ~ 10ns、(f) 10 ~ 30nsでの発光スペクトルとG2-TMSにおける(g) 0 ~ 30nsでの発光スペクトル

図5にG1PPVの室温溶液中での側鎖励起(4.7 eV)の発光の励起強度依存性を示す。励起強度が高くなると、2.8 eVよりも高エネルギー側に裾が伸びてくる。現在のところ、この現象はコア励起状態が飽和した為、側鎖からのエネルギー伝達の低下し、側鎖からの発光比が増加した為であると考えている。また、コア帯の高エネルギー成分に高密度化の情報が含まれている可能性があるが、詳細な検討が必要であり、今後の課題である。

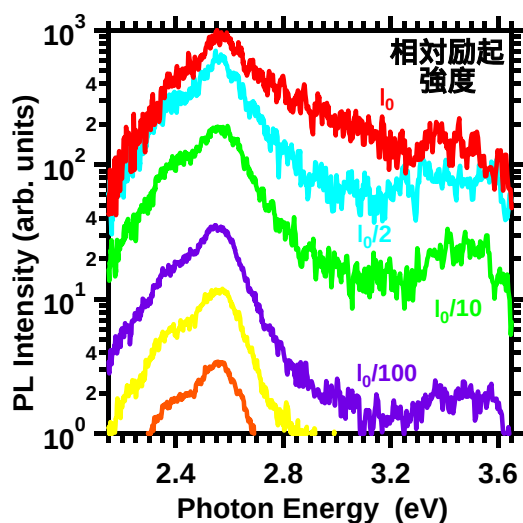


図5、 G1PPVの励起強度依存性

まとめ

我々が用いた光捕集性同軸型デンドリマーにおいて、コア-側鎖間、芳香環間の π 共役性が低いにもかかわらず、側鎖からコアへの迅速なエネルギー伝達が存在する事が確認された。また、光強励起下においてG m PPVは一次元系の有機分子として新たな物性の発現が期待される。

参考文献

- [1] Jean M. J. Fréchet and Donald A. Tomalia; DENDRIMERS AND OTHER DENDRITIC POLYMERS, WILEY, 2001
- [2] T.Sato, Dong-Lin Jiang, T.Aida, J.Am.Chem.Soc. **121**, 10658 (1999).
- [3] P.R.Hania, D.J.Heijs, *et al*, J.Phys.Chem.B. **108**, 71 (2004).
- [4] I .Akai, *et al*, J.Lumin. **112**, 449 (2005).
- [5] M.Kuwata-Gonokami, *et al*, Nature. **367**, 47 (1994).