

# オリゴフェニレン光アンテナを有する同軸型デンドリマーにおけるエネルギー伝達ダイナミクスと保護効果

赤井一郎、樋口正幸<sup>A</sup>、鐘本勝一<sup>A</sup>、唐沢力<sup>A</sup>、橋本秀樹<sup>A</sup>、木村睦<sup>B</sup>

熊大・衝撃セ、〒 860-8555 熊本市黒髪 2-39-1

<sup>A</sup> 阪市大院・理・物性物理学、〒 558-8585 大阪市住吉区杉本 3-3-138

<sup>B</sup> 信州大学・繊維学部、〒 386-8567 長野県上田市常田 3-15-1

## Energy transfer dynamics and shielding effects in wire-type dendrimers having oligophenylene LH-antennas

I. Akai, M. Higuchi<sup>A</sup>, K. Kanemoto<sup>A</sup>, T. Karasawa<sup>A</sup>, H. Hashimoto<sup>A</sup>, M. Kimura<sup>B</sup>

*Shock Wave Cond. Mat. Res. Center, Kumamoto Univ., Kumamoto 860-8555, Japan;*

<sup>A</sup>*Dept. of Phys., Osaka City Univ., Osaka 558-8585, Japan;*

<sup>B</sup>*Dept. of Func. Polymer Science, Shinshu Univ., Ueda 386-8567, Japan;*

### Abstract

Energy transfer and shielding effect are studied in wire-type dendrimers ( $G_n$ PPV:  $n = 1, 2$ ) having oligophenylene light-harvesting (LH-) antennas. Backbone-polymers in  $G_n$ PPV give rise to intense photoluminescence (PL) bands under the excitation of the LH-antennas on account of highly efficient energy transfer from the antennas to the backbones. The intensity of backbone-PL upriser faster than the decay of the antenna-PL. This result indicates that rapid energy-transfer from antenna to backbone takes place utilizing the overlap of wavefunctions in their excited states. In solid films of  $G_2$ PPV having larger LH-antenna, smaller red shifts of the backbone-PL bands than those of  $G_1$ PPV are observed. This result suggests that the larger LH-antenna in  $G_2$ PPV substantially wraps its backbone-polymer and shields the inter-backbone interactions in solid films.

### 1 はじめに

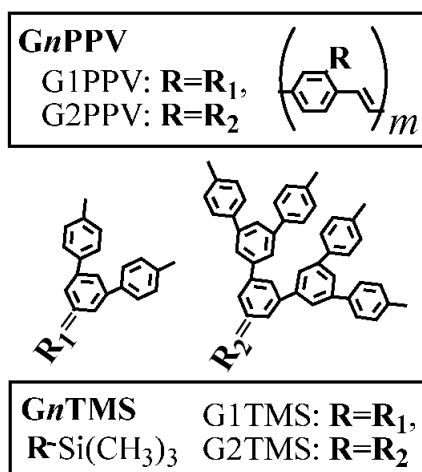
同軸型デンドリマーは、特に高い発光性を持つことからフィルム発光材料として注目されている。これらの同軸型デンドリマー [1] では、中心軸にバックボーン高分子があり、それを大きなテンドロンユニットが覆う構造をとる。テンドロンユニットの無い一般の高分子の固体状態では、凝集によって高分子鎖間の相互作用が顕在化した結果、発光強度低下するのに対し、同軸型デンドリマーでは、大きなテンドロンユニットがバックボーン高分子鎖間相互作用を遮蔽することが期待され、

高輝度な発光を与えることが期待できる。

一方我々は、比較的小型の球状デンドリマー [2] において、高効率でかつ、光励起後光捕集アンテナから迅速にコアへエネルギー伝達が起こることを見出した。一般のデンドリマーでは、光励起されたアンテナ分子内での振動緩和を伴った状態を使ったエネルギー伝達であるのに対し、これらの小型デンドリマーでは、エネルギー伝達の時間応答に、振動緩和に伴う時間的遅れが現れない特徴がある。これらの小型デンドリマーの光アンテナ部は、一般のデンドリマーと異なって、芳香

環がメタ位で直接結合しながら枝分れした構造を持ち、そのため、直接結合している隣り合った芳香環の電子励起状態同士の直接相互作用が、その迅速なエネルギー伝達を担っていると考えた。 [2]

本論文では、これらの小型 dendrimer と同じ光捕集アンテナを持ち、コアが高輝度発光性を持つ poly(*p*-phenylenevinylene) (PPV) となった同軸型 dendrimer  $G_n$ PPV ( $n = 1, 2$ ) に注目し、それらのエネルギー伝達と、アンテナ (dendrimer) によるバックボーン高分子 (PPV) の保護効果について明らかにする。



第1図：同軸型 dendrimer  $G_n$ PPV とアンテナ部品分子  $G_n$ TMS ( $n = 1, 2$ ) の化学構造。

## 2 実験

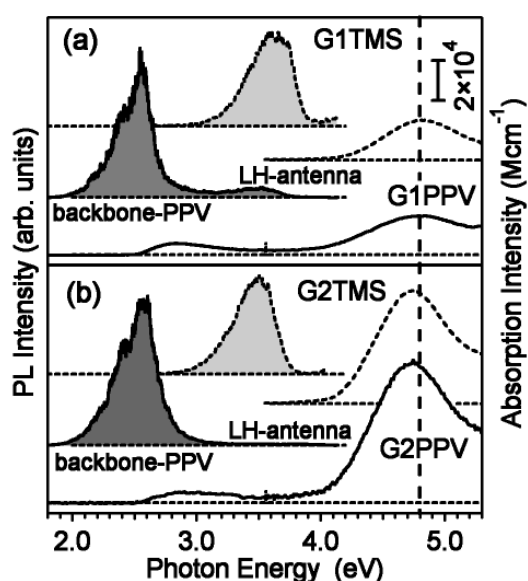
第1図に同軸型 dendrimer  $G_n$ PPV とアンテナ部品分子  $G_n$ TMS の化学構造を示した。バックボーン PPV の重合度  $m$  は、 $G_1$ PPV と  $G_2$ PPV で、それぞれ 100 と 200 程度である。溶液試料では、溶媒に THF を用い  $10^{-5} \sim 10^{-6}$  M の濃度に調製した。固体化試料は、コルツ基板上にキャストして作成した。

定常発光の励起光源には、ナノ秒の光パラメトリック発振レーザー出力光の第2高調波光 ( $\sim 4.8$  eV) を用いた。時間分解発光用の励起光源には、Ti:サファイア再生増幅システム

励起 OPA システムの第2高調波光 ( $\sim 4.8$  eV,  $\sim 100$  fs) を用いた。測定は全て室温で行った。

## 3 結果と議論

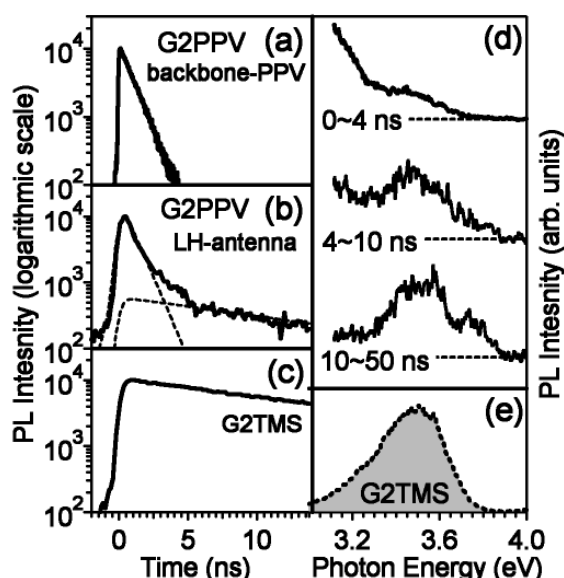
PPV 高分子は、高輝度な発光性と電界発光性 [3] を示すことが知られている。しかし固体化すると、凝集による高分子鎖間相互作用により、その高輝度発光性は低下 [4] する。一方、同軸型 dendrimer  $G_n$ PPV の光捕集アンテナ部は、バックボーン間相互作用からバックボーン高分子を保護することが期待される。



第2図： $G_n$ PPV,  $G_n$ TMS 溶液の吸収と発光スペクトル。灰色で塗りつぶしたスペクトルがそれぞれの発光スペクトル。縦破線は励起光のエネルギー位置。

同軸型 dendrimer  $G_n$ PPV では、光捕集アンテナからバックボーン高分子への高効率なエネルギー伝達が起こる。第2図に  $G_n$ PPV (実線) と  $G_n$ TMS (破線) の光学スペクトルを示した。光捕集アンテナ部とバックボーン PPV 部の吸収帯が、それぞれ紫外光と可視光領域に現れる。第2図の垂直破線で示したエネルギー位置 (4.8 eV) で、光捕集アンテナ吸収帯を光励起すると、光捕集アンテナ部品分子  $G_n$ TMS では、第2図の薄い灰色で示した様に、強いアンテナ発光が観測される。一方、 $G_n$ PPV dendrimer では、アン

テナ発光の代わりに、濃い灰色で示した様にバックボーンPPVの発光が強く観測される。 dendリマーにおける、このアンテナ発光の抑制とバックボーン発光の出現は、 $G_n$ PPV dendリマーにおいて、光捕集アンテナで吸収された光エネルギーが高效率にバックボーンPPVに伝達している明確な証拠である。



第3図： G2PPV のバックボーン発光の減衰特性 (a) とアンテナ発光の減衰特性 (b)。 (c) アンテナ部品分子 G2TMS のアンテナ発光の減衰特性。 (d) G2PPV のアンテナ発光領域の時間分解発光スペクトル。 (e) アンテナ部品分子 G2TMS の時間積分発光スペクトル。

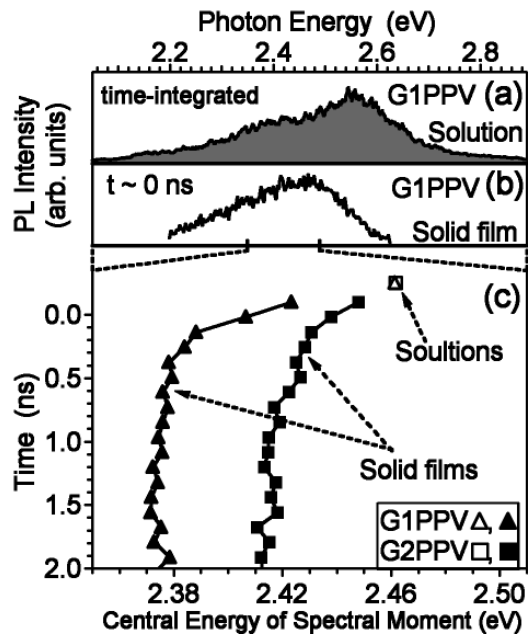
後述するバックボーン発光とアンテナ発光の過渡特性から、 $G_n$ PPV dendリマーで迅速なエネルギー伝達が起こっていることを示すことができる。

$\pi$  共役性を持たないメチル・エーテル結合 (-OCH<sub>2</sub>-) でアンテナの枝分れ構造を作る一般の dendリマー [1] では、光励起されたアンテナにおいて、振動緩和を起こした緩和発光状態から、アンテナ内周部やコアへエネルギー伝達が起こる Förster 機構が、エネルギー伝達機構として考えられている。この場合、アンテナ発光とコア吸収の遷移双極子間相互作用により、アンテナ発光の減衰時定数は短くなるとともに、エネルギー伝達を受けるコアの発光では、アンテナ発光減衰と同じ時定数

の立ち上がりが観測される。

しかし、 $G_n$ PPV のバックボーン発光の立ち上がりは、アンテナ発光の減衰時定数より早い立ち上がりを示す。第3図 (a)、(b) に G2PPV dendリマーのバックボーン発光 (第2図の 2.2~2.7 eV 領域) と、アンテナ発光 (第2図の 3.2~4.0 eV 領域) の減衰特性を示した。アンテナ発光の減衰特性には早い減衰成分と遅い減衰成分が共存する (第3図の破線) ことが分かるが、これらの起源は、第3図 (d) に示したアンテナ発光領域の時間分解発光スペクトルから明らかである。第3図 (e) に、比較のためにアンテナ部品分子 G2TMS の時間積分発光スペクトルを示した。励起直後では低エネルギーに位置するバックボーン発光が支配的で、充分時間がたつと、アンテナ部品分子発光スペクトルとほぼ一致する発光が残留することから、早い減衰を示す成分と、遅い減衰を示す成分は、それぞれ、バックボーン発光の高エネルギー側の裾成分と、 dendリマーのアンテナ部の発光減衰成分であることが分かる。ここで、アンテナ部の発光減衰 (第3図 (b) の遅い減衰成分) に注目すると、第3図 (c) に示したエネルギー伝達の無いアンテナ部品分子とほぼ同じ減衰時定数を持つことが分かる。G2PPV のバックボーン発光は第3図 (a) から明らかな様に、このアンテナ部の比較的長い減衰時定数に比べ、極めて早い立ち上がりを示す。この結果は、G2PPV におけるエネルギー伝達は、アンテナ部の光励起後、アンテナ部が発光を与える緩和状態に緩和する前にバックボーン部へエネルギー伝達が起こる迅速な過程であること明確に示している。この迅速なエネルギー伝達は、アンテナ部とバックボーン部の励起状態間の内部変換過程等によるものと考えられる。

最後に  $G_n$ PPV における光アンテナによる保護効果について示す。アンテナ部を持たない一般の高分子を固形化したフィルムでは、高分子鎖の凝集によって鎖間相互作用が顕在化することが知られている。この鎖間相互作用



第4図：(a) G1PPV 孤立溶液のバックボーン発光スペクトル。(b) G1PPV フィルム試料における  $t \sim 0$  ns の時間分解バックボーン発光スペクトル。(c)  $G_n$ PPV のバックボーン発光のスペクトル重心エネルギー位置の過渡特性。 $G_n$ PPV 孤立溶液におけるバックボーン発光のスペクトル重心エネルギー位置。

用は、発光効率を低下させるとともに、より低エネルギーなサイトへ緩和する鎖間マイグレーション [5] を起こす。第4図 (b) に示した様に G1PPV の固形化フィルムでは、励起直後の  $t \sim 0$  ns においても、バックボーン発光の顕著なレッドシフト (第4図 (a) に示した溶液試料のバックボーン発光スペクトルと比較) が観測される。第4図 (c) に、G2PPV (●), G1PPV (○) の固形化フィルムにおけるバックボーン発光のスペクトル重心エネルギー位置の時間変化を示した。また、比較のためそれぞれの孤立溶液における値も (○, ●) でプロットした。G1PPV, G2PPV ともにレッドシフトは時間とともに増加し、低エネルギーサイトへのマイグレーションが観測されるが、レッドシフトの大きさと緩和速度が G2PPV の方が小さく緩やかであることが分かる。この違いは、G2PPV がより大きなアンテナ部を持ち、そのため G1PPV に比べて大きなアンテナ部によってバックボーン間相互作用が遮蔽

されていることの現れと考えることができる。

#### 4 まとめ

同軸型 dendritic  $G_n$ PPV において、光アンテナからバックボーン PPV への迅速なエネルギー伝達と、アンテナ部によるバックボーン PPV の保護効果について調べた。光アンテナの光励起によって、バックボーン発光は強く現れ、その立ち上がりはアンテナ発光の減衰時定数より早く立ち上がり、光励起後、アンテナ内部の緩和以前に迅速にエネルギー伝達が起こっていることが明らかになった。 $G_n$ PPV 固形化フィルムにおいて、バックボーン間マイグレーションによるバックボーン発光のレッドシフトが観測された。しかし、より大きなアンテナを持つ G2PPV では、そのレッドシフト量は少なく時間的に緩やかに起こることから、G2PPV の光アンテナ部は効果的にバックボーン間相互作用を遮蔽していることが明らかになった。

#### 参考文献

- [1] S. Masuo, H. Yoshikawa, T. Asahi, H. Masuhara, T. Sato, D.-L. Jiang, T. Aida, *J. Phys. Chem. B* **107** (2003) 2471.
- [2] I. Akai, H. Nakao, K. Kanemoto, T. Karasawa, H. Hashimoto, M. Kimura, *J. Lumin.* **112** (2005) 449.
- [3] J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks, K. Mackay, R. H. Friend, P. L. Burns, and A. B. Holmes, *Nature*, **347** (1990) 539.
- [4] R. Jakubiak, L. J. Rothberg, W. Wan, B. R. Hsieh, *Synth. Met.* **101** (1999) 230.
- [5] G. R. Hayes, I. D. W. Samuel, R. T. Phillips, *Phys. Rev. B* **54** (1996) R8301.