

π 共役光アンテナ系を有する光捕集性デンドリマーの 超高速エネルギー伝達とその温度依存性

赤井一郎, 宮成邦明, 島本知茂, 藤井淳浩, 中尾浩士^A, 岡田 明^A, 鐘本勝一^A, 唐沢 力^A,
石田明大^B, 山田 愛^B, 片山郁文^B, 武田 淳^B, 木村 睦^C

熊大・衝撃セ/院・自然、〒 860-8555 熊本市黒髪 2-39-1

^A 阪市大院・理、〒 558-8585 大阪市住吉区杉本 3-3-138

^B 横国大・院・工、〒 240-8501 横浜市保土ヶ谷区常盤台 79-5

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

Rapid energy transfer and its temperature dependence in a LH dendrimer having π -conjugated antennas

I. Akai, K. Miyanari, T. Shimamoto, A. Fujii, H. Nakao^A, A. Okada^A, K. Kanemoto^A,
T. Karasawa^A, A. Ishida^B, A. Yamada^B, I. Katayama^B, J. Takeda^B, M. Kimura^C

Shock Wave Cond. Mat. Res. Center & Grad. School Sci. Tech., Kumamoto University,

^A *CREST-JST & Department of Physics, Osaka City University,*

^B *Department of Physics, Yokohama National University,*

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

Abstract

Rapid energy transfer (ET) process and its temperature dependence have been investigated in a star-shaped stilbenoid phthalocyanine (SSS1Pc) dendrimer having π conjugated light-harvesting (LH) antennas. In SSS1Pc, intense core-photoluminescence is observed under selective excitation on the LH antenna as a result of the highly efficient ET from the LH antenna. Pump-probe experiments show that ET occurs rapidly with a rising time constant (~ 250 fs). To understand such rapid ET, we employ a simplified ET model through a π conjugated network between the LH antenna and the core that takes into account the steric hindrance between the LH antenna subunits. Our model reveals that the highly efficient ET at room temperature in SSS1Pc takes place through the π conjugated network mediated by a thermally activated torsional vibration of the aromatic ring subgroup in the LH antenna.

1 はじめに

光捕集性デンドリマーは、光アンテナで吸収したエネルギーを、室温において高効率にコアへ伝達 [1, 2] する機能を持つ。高世代枝分れアンテナで構成されるデンドリマーでは、アンテナ内芳香環同士は、 π 非共役な Spacer ユニットで結合しているのが一般的で、芳香環間の π 共役性は低く、アンテナ吸収帯は紫外線領域 [3] に現れる。この光アンテナ吸収帯を可視光領域に広げるためには、より広がった π 共役性を有する光アンテナ系が必要となる。

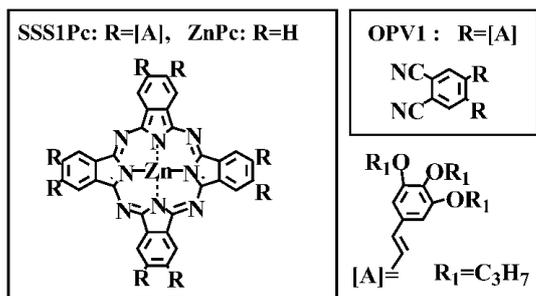
一方我々は、発光強度の温度依存性から、約 100 K 以下の低温におけるアンテナ内分子振動の凍結により、コアへのエネルギー伝達

効率が悪化 [4, 5] することを見出した。この結果は、室温における高効率な伝達が、熱励起された何らかの分子振動によってサポートされていることを意味する。

本論文では、 π 共役性の高いオリゴフェニレンビニレン (OPV) アンテナを持つデンドリマーに注目し、そのエネルギー伝達の超高速ダイナミクスと温度依存性を調べ、それらの実験結果を説明するモデルを提唱する。

2 実験

図 1 に SSS1Pc (star-shaped stilbenoid phthalocyanine [6]) デンドリマーとその部品分子の化学構造を示した。ZnPc と OPV1 は、コアとアンテナの部品分子である。部品分子を

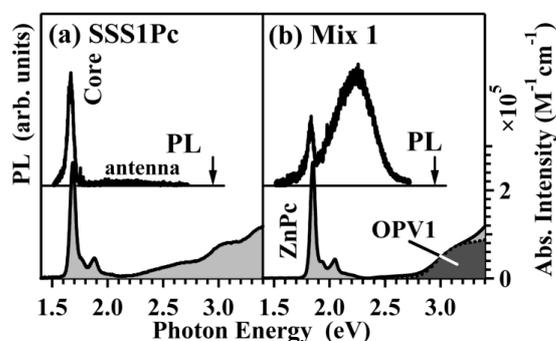


第1図： SSS1Pc デンドリマーと、その部品分子 (ZnPc, OPV1) の化学構造

混ぜた混合溶液試料 Mix1 も用意し、SSS1Pc と比較した。超高速エネルギー伝達ダイナミクスの測定は、時間・周波数実時間イメージング分光法 [7] で行った。分子軌道計算は MOPAC97 ベースの WinMOPAC を用い、PM3 ハミルトニアン [8] で行った。

3 結果

図 1 が示すように、アンテナ部 (図 1 の [A]) の芳香環は、 π 共役ビニル結合でコアへ結合しており、コア・アンテナ π 分子軌道間の共役性が高いことが期待され、SSS1Pc では、これら π 分子軌道間の直接相互作用の結果、アンテナからコアへの高効率なエネルギー伝達が起こる。



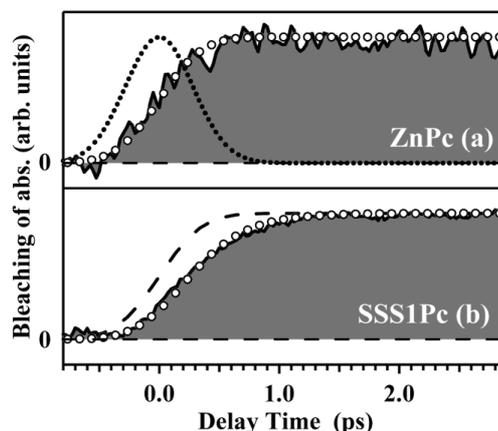
第2図： SSS1Pc (a) と Mix1 (b) の光学スペクトル。下向き矢印は、発光スペクトル観測時の励起エネルギー位置を下向き矢印で示した。

SSS1Pc と Mix1 の吸収スペクトルを図 2 の下に示した。フタロシアニンコアの Q バンド吸収が低エネルギー側に現れる。一方、アンテナによる幅の広い吸収帯は 2.5 eV より高エネルギー側に現れ、可視光領域で強い光捕集性を示す。Mix1 の吸収スペクトルに重ねて示したアンテナ部品分子 OPV1 のスペクトルは 2.8–3.2 eV で強い吸収を与え、このエネルギー領域の全吸収強度の大部分を占める。

このことから、SSS1Pc においても、このエネルギー領域の光励起でアンテナ部を選択励起できることが分かる。

その様なアンテナ選択励起で、Mix1 と SSS1Pc は大きく異なった発光スペクトル (図 2(a), (b) の実線) を与える。SSS1Pc では、Mix1 で観測されるアンテナ発光の代わりに、強いコア発光が観測される。この結果は、SSS1Pc において、コアからアンテナへの高効率なエネルギー伝達が起こっている明確な証拠で、その伝達量子効率、これら発光の発光量子効率の測定から、室温において 51% という高い値が得られている。

最近大野等 [9] は、SSS1Pc モデル分子中のエネルギー伝達過程を時間依存密度関数理論でシミュレートし、アンテナ・コア間の π 共役ネットワークによって励起状態の量子波束がアンテナからコアへ伝播することを示した。彼らは、1つのアンテナユニット (図 1 の [A]) だけを持ち、完全に平面的なモデル分子 SSS1Pc-1 において、アンテナ内で励起された電子・正孔の波束は約 10 fs の時間でコアへ伝播することを見出した。



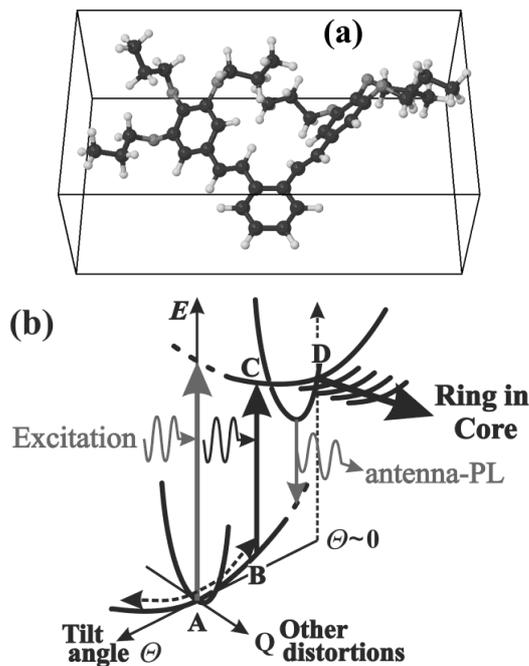
第3図： ZnPc (a) と SSS1Pc (b) の Q バンド吸収ブリーチングの時間応答。フィッティング結果を \circ で示した。図 (b) の破線は、ZnPc の時間応答 ((a) の \circ) である。

それに対し我々のフェムト秒ポンプ・プローブ実験では、エネルギー伝達に若干の立ち上がりの遅れが見つかった。図 3(a), (b) に示した過渡特性は、それぞれ、ZnPc と SSS1Pc の Q バンド吸収のブリーチングの時間応答である。図 (a) の点線はポンプ光の時間応答を示し、ZnPc の Q バンドブリーチングは、それにすぐに追従して立ち上がる。一方 SSS1Pc では、図 (b) に示した様に有限の立ち上がり成分が見られる。比較のために、図 (b)

にも ZnPc の時間応答を破線で示した。この SSS1Pc の時間応答は、約 250 fs の立ち上がり時定数 τ_{SSS1Pc}^{rise} で良く説明できる。そのフィッティング結果を \circ で示した。

4 議論

図 3(b) に示した様に、SSS1Pc のエネルギー伝達に若干の立ち上がりの遅れが観測されるが、この立ち上がり時定数は、SSS1Pc のアンテナ発光の減衰時定数 $\tau_{ant.PL}^{decay}$ (~ 400 ps) に比べて非常に早い。一方、図 2 の発光スペクトルから分かるように、SSS1Pc と Mix1 のアンテナ発光 (2.0~2.6 eV) は大きなストークスシフトを伴って現れ、発光に至るまでに深い振動緩和をえていることが分かる。よって、SSS1Pc に見られる早いエネルギー伝達の立ち上がりは、この深い緩和過程以前にコアへの伝達が起きている [10] ことを明確に示している。



第4図： (a) SSS1Pc の光アンテナ部の最適化構造。(b) ねじれ振動モード (ねじれ角 θ) と、他の基準モード (Q) を考慮した、基底状態と励起状態の断熱ポテンシャルの模式図。

一方、大野等のシミュレーション結果に比べて、図 3(b) に見られるエネルギー伝達の若干の遅れは、SSS1Pc の分子構造を考慮すると説明できる。アンテナ内の芳香環は剛直な構造を持つのに対し、芳香環をコアに結合させているビニル結合には、その結合部分を軸として、芳香環面を傾ける自由度がある。

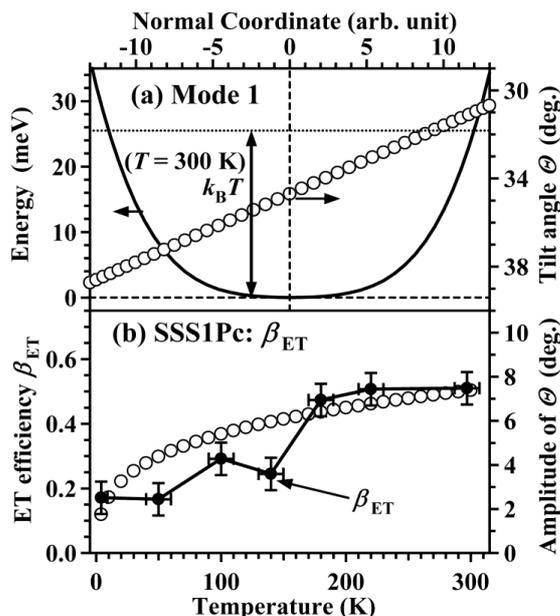
この芳香環のねじれの様子を明らかにするために、アンテナ部 (OPV1) の最適化構造を分子軌道計算から求め、図 4(a) に示した。図から明らかなように、芳香環についての終端基 (図 1 の $-OR_1$) 間の立体障害のため、アンテナ部の芳香環は、フタロシアニンコアの芳香環面 (図 4(a) の真中の芳香環) に対してねじれている。このような、コア平面とアンテナ芳香環面間の共平面性の低下は、大野等のいう π 共役ネットワークによるエネルギー伝達を抑制し、エネルギー伝達に若干の立ち上がりの遅れを与えたと考えられる。

さらに、このねじれの振動を考慮することで、SSS1Pc におけるエネルギー伝達の温度依存性を定性的に理解することが出来る [11]。図 4(a) の最適化構造における規準振動解析の結果、芳香環面がビニル結合部で傾くねじれ振動が一番振動数の低い (~ 8 cm^{-1}) 振動モードとして得られた。室温などの高温では、コア面とアンテナ芳香環面の共平面性は、このねじれ振動の熱励起により、振動に伴って動的に変化する。

図 4(b) にアンテナ部の基底状態と励起状態の断熱ポテンシャルの概略を示した。この図では、ねじれ振動モードを表すねじれ角 θ (コア平面とアンテナ芳香環面のなす角) と、それ以外の高い振動数の振動モードを代表する配位座標 Q を座標軸にとった。ねじれ振動の振動数が低いことから、ねじれ角 θ に沿った断熱ポテンシャルの曲率は緩やかである。

基底状態では、ポテンシャル底 (図 4(b) の A 点) は、先にのべた立体障害のため大きなねじれ角 θ の所に位置する。しかし励起状態 (π^* 分子軌道) では、ポテンシャル底の位置は異なる。芳香環にビニル結合が接続された系の励起状態では、芳香環内の π^* 分子軌道がビニル結合部まで広がり、ビニル結合部の結合交代が一部解放される傾向 [12] がある。そのため、励起状態では $\theta \sim 0$ (図 4 の D 点) の所に極小点が位置することが期待できる。よって、光励起状態では、 θ 方向の浅い緩和を経て、より共平面性の高い構造が実現しやすくなり、その結果、その平面的構造において、図の太い矢印で示した様な π 共役ネットワークによるエネルギー伝達 [9] が起こると考えられる。

この基底状態断熱ポテンシャル上における熱的ふるまいを考えると、エネルギー伝達量子効率 β_{ET} の温度依存性の傾向が理解できる。図 5(a) の実線はねじれ振動 (8 cm^{-1}) の断熱ポテンシャルで、規準振動解析で得られ



第5図：(a) 実線：ねじれ振動モード1断熱ポテンシャル、 \circ ：ねじれ角 θ 。(b) \circ ：ねじれ振動振幅の温度依存性、 \bullet ：エネルギー伝達量子効率 β_{ET} の温度依存性。

るねじれ振動の個々の分子構造におけるセルフコンシステント場 (SCF) のエネルギーを規準座標を横軸にプロットした。水平の点線は室温の熱エネルギーで、 \circ はねじれ振動に伴うねじれ角 θ の変化の様子である。極低温では、 θ は平衡点近傍で振幅が小さく振動するだけで、立体障害により、フタロシアニンコア平面とアンテナ芳香環面の共平面性は低い。その結果、図 4(b) の A 点近傍からしか光励起が出来ず、A 点直上のフランク・コンドン状態は、 $\theta \sim 0$ (図 4(b) の D 点) の点からかなり離れている。

一方高温では、図 5(b) の \circ にプロットした様に θ の振動振幅は大きくなり、振動の最中に高い共平面性の状態 (小さな θ) を実現できるようになる。つまり、温度上昇とともに、小さな θ の状態 (図 4(b) の B 点) から、アンテナを光励起可能となる。この B 点からの光励起されたフランク・コンドン状態 (図 4(b) の C 点) は $\theta \sim 0$ の点近く、中間状態 (図 4(b) の D 点) への θ 方向への緩和を経て、高効率にコアへ伝達可能となる。もちろん、 θ 方向への緩和と競合して、その他の分子変形を伴う緩和 (Q 軸方向) が起こるが、高温では $\theta \sim 0$ 近傍のフランク・コンドン状態を光励起できるため、Q 軸方向の緩和以前にコアへの伝達が可能になるものと考えられる。エネルギー伝達量子効率 β_{ET} の温度依存

性を図 5(b) に \bullet で示した。この温度依存性は、ねじれ角 θ の振動振幅 (\circ) と同じ傾向の温度依存性を示す。この一致は、室温における高効率なエネルギー伝達が、大きな振動振幅を示すねじれ振動によって保障されていることを示している。

5 まとめ

π 共役性の高い光捕集アンテナを有する SSS1Pc デンドリマーのエネルギー伝達過程を調べた。高効率なアンテナからコアへのエネルギー伝達を反映して、SSS1Pc は室温において、アンテナ部の選択光励起下で強いコア発光を与える。フェムト秒ポンプ・プローブ分光では、コア Q バンド吸収の高速なブリーチングの立ち上がりが観測され、その立ち上がり時定数としてとして、 ~ 250 fs を得た。この様な超高速のエネルギー伝達とその温度依存性を理解するため、アンテナ芳香環間の立体障害とそれらのねじれ振動を考慮したエネルギー伝達モデルを考えた。そのモデルでは、基底状態におけるねじれ振動の熱励起を考えることで、アンテナ・コア間で高い共平面性を実現でき、その結果、室温などの高温で、 π 共役ネットワークによるコアへのエネルギー伝達が可能となると理解することが出来た。

参考文献

- [1] C. Devadoss *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **118**, 9635 (1996).
- [2] M. Cotlet *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 13609 (2003).
- [3] D.-L. Jiang, and T. Aida, *J. Am. Chem. Soc.* **120**, 10895 (1998).
- [4] I. Akai *et al.*, *J. Lumin.* **119-120**, 283 (2006).
- [5] I. Akai *et al.*, *phys. stat. sol. (c)* **3**, 3414 (2006).
- [6] M. Kimura *et al.*, *Chem. Mater.* **14**, 2711 (2002).
- [7] N. Furukawa *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **85**, 4645 (2004).
- [8] J. J. P. Stewart, *J. Comp. Chem.* **10**, 209 (1989).
- [9] Y. Kodama *et al.*, *J. Phys.: Condens. Matter*, **19**, 365242 (2007).
- [10] I. Akai *et al.*, *J. Lumin.* **112**, 449 (2005).
- [11] I. Akai *et al.*, *New J. Phys., Special Issue "Molecular Electronics"*, in press (2008).
- [12] S. Karabunarliev *et al.*, *J. Phys. Chem. A*, **104**, 8236 (2000).