

# 1, 3, 5-tri-phenylbenzene 結晶のコヒーレントフォノン

吉崎雄亮<sup>A</sup>、河本泰佑<sup>A</sup>、相原慎吾<sup>A</sup>、中村洋平<sup>A</sup>  
岩満一功<sup>A,B</sup>、島本知茂<sup>C</sup>、赤井一郎<sup>C</sup>

<sup>A</sup>熊本大学大学院自然科学研究科 / <sup>B</sup>熊本大学理学部理学科  
<sup>C</sup>熊本大学パルスパワー科学研究所

## Coherent phonons in a 1, 3, 5-tri-phenylbenzene crystal

Y. Yoshizaki<sup>A</sup>, T. Kawamoto<sup>A</sup>, S. Aihara<sup>A</sup>, Y. Nakamura<sup>A</sup>  
K. Iwamitsu<sup>A,B</sup>, T. Shimamoto<sup>C</sup>, and I. Akai<sup>C</sup>

<sup>A</sup>*Graduate School of Science and Technology, Kumamoto University,*  
<sup>B</sup>*Faculty of Science, Kumamoto University,*  
<sup>C</sup>*Institute of Pulsed Power Science, Kumamoto University.*

### Abstract

We have investigated coherent phonons in 1, 3, 5-tri-phenylbenzene (tri-ph) crystal. The tri-ph is one of light-harvesting (LH) antenna component molecules of LH-dendrimers. In the LH-dendrimers, low frequency vibrational modes in the LH-antenna subunits play an important role in the energy transfer processes from the photo-excited antenna to the core. In order to clarify these vibrational modes, we have measured coherent phonon (CP) signals in a tri-ph crystal and analyzed molecular vibrations with semi-empirical molecular orbital calculations. In a Fourier transform spectrum obtained from the transient CP signal, we have recognized three vibrational modes (A:  $35 \pm 13 \text{ cm}^{-1}$ , B:  $60 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$ , C:  $84 \pm 14 \text{ cm}^{-1}$ ). On the other hand, we found three kinds of vibrational modes (torsional vibrations, a butterfly vibration and bending vibrations) having lower frequencies than  $100 \text{ cm}^{-1}$ . We identified the lowest frequency vibrating component (A) as the torsional vibrational mode, which changes dihedral angles and co-planarities between the central and the peripheral aromatic rings in tri-ph. In addition, it also found that the frequencies of the vibrational modes A~C are higher than those obtained from the vibrational analyses. These hardenings are considered to be due to the steric hindrance between neighbor molecules in the tri-ph crystal.

### 1 はじめに

光捕集性 dendrimer では、芳香環を基礎構成ユニットとして枝分かれ構造をもった光アンテナ部に吸収されたエネルギーが dendrimer 分子の中心部にあるコア部へ高効率に伝達する。[1, 2]この伝達量子効率率は 100 K 以上で効率が向上する顕著な温度変化を示す。[3]この温度依存性は、光アンテナ内の芳香環の共平面性を変化させるねじれ振動等の低周波数分子振動が温度上昇とともに熱励起され、芳香環間の共平面性を動的に改善することによって伝達効率が向上すると理解できる。[2, 3]これらの低振動数分子振動の周期は比較的長いと考えられ、100 fs のパルス

幅を持つレーザーを用いたコヒーレントフォノン測定法は、それらの振動モード同定に有効であると考えられる。[4]

本論文では、芳香環がメタ位で結合して枝分かれ構造を持つアンテナ部品分子 1, 3, 5-tri-phenylbenzene (tri-ph) のコヒーレントフォノン信号の検出を行った。また、半経験分子軌道法による分子振動解析より、tri-ph で観測された低振動数分子振動モードの同定を行った。

## 2 実験

### 2-1. 実験方法

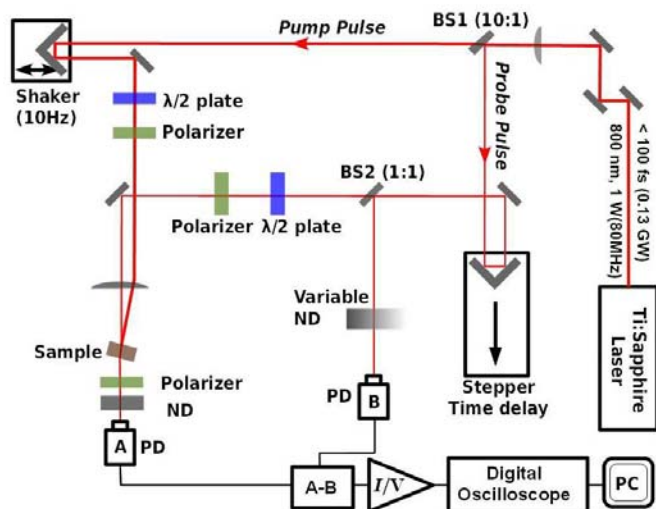


図 1. 実験配置図

図 1 に測定系の概略図を示す。コヒーレントフォノン信号の検出はファーストスキャン法[5]の透過型ポンプ・プローブ法で行った。光源には、Ti: Sapphire Laser (Spectra-Physics 社製、Tsunami:波長 $\sim 800$  nm、繰り返し 80 MHz、パルス幅 $\sim 100$  fs、平均出力 1 W)を用いた。ポンプ光に時間遅延変調を与えるシェイカーは 10 Hz で駆動し、20000 回の積算をした。ポンプ光とプローブ光は、直交偏光とした。

### 2-2. サンプル

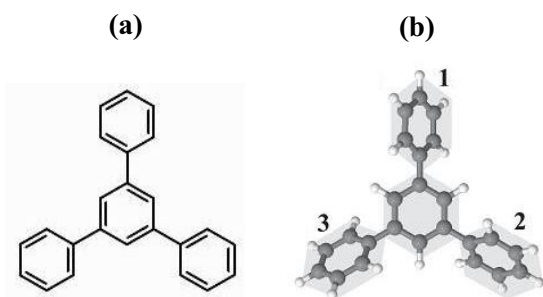


図 2. tri-ph の(a) 化学式, (b) 最適化構造

tri-ph の化学式を図 2(a)に示す。tri-ph は、中心の芳香環にメタ位で 3 つの芳香環が直接結合していることから、その結合を回転軸として隣合う芳香環同士がねじれて共平面性が低い構造をとっていると考えられる。tri-ph 結晶は 0.335 M tri-ph 飽和テトラヒドロフラン溶液の溶媒を蒸発させることで育成した。

## 3 結果と議論

### 3-1. コヒーレントフォノン(CP)信号

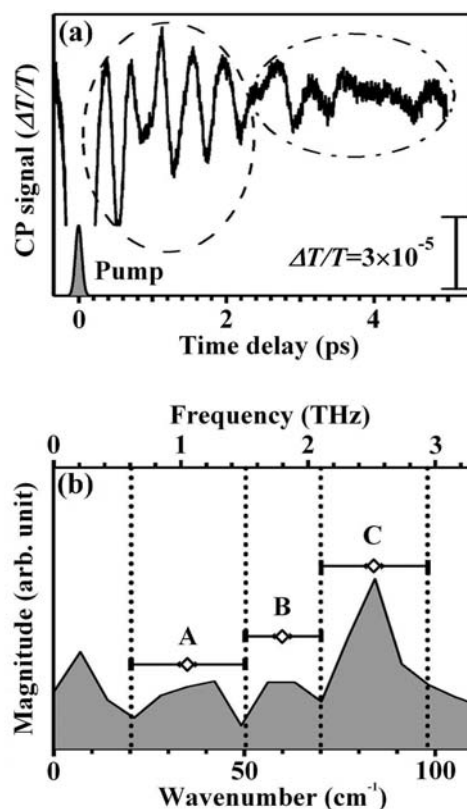


図 3. (a) CP 信号, (b) FFT スペクトル

図 3(a)に、プローブ光の透過率変化の遅延時間依存性(CP 信号)を示す。灰色で示したプロファイルはポンプ光の時間プロファイルである。時間原点付近の CP 信号には、ポンプ光とプローブ光による負のコヒーレンスパイク信号が強く観測されるが、 $t > 0$  ps で CP 信号は複雑な時間応答を示す。まず、破線で示した 0.5 $\sim$ 2.2 ps の遅延時間の間に周期 $\sim 400$  fs の振動構造が観測され、その振動信号は約 2 ps の時間範囲で減衰する。一方、一点鎖線で示した 2.2 ps 以降の時

間領域には、より複雑な振動構造を呈する長周期の信号が確認できた。

図 3(a)の 0.5 ps 以降の CP 信号の高速フーリエ変換 (FFT) スペクトルを図 3(b) に示す。一番高周波領域 ( $84 \pm 14 \text{ cm}^{-1}$ ) に強いピーク構造 C が観測され、それは図 3(a) で遅延時間初期 (0.5~2.2 ps) に観測された周期~400 fs の振動構造によるものである。一方、それより低周波数側には、弱い 2 つのピーク構造 A ( $35 \pm 13 \text{ cm}^{-1}$ ) と B ( $60 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$ ) が分解できる。これらは、図 3(a) の 2.2 ps 以降で観測される複雑な振動構造によるものと考えられる。表 I(a) にそれらの結果をまとめた。なお、振動数が 0 近傍に見られる弱いピーク構造は、図 3(a) のベース信号の揺らぎノイズによるものと考えられる。

### 3-2. 振動解析

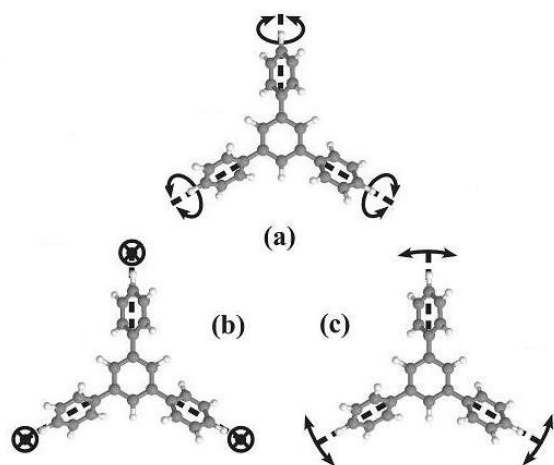


図 4. tri-ph 分子の振動モード

(a) ねじれ振動, (b) バタフライ振動, (c) ベンディング振動

(a)

Mode	Frequency ( $\text{cm}^{-1}$ )
A	$35 \pm 13$
B	$60 \pm 10$
C	$84 \pm 14$

(b)

Mode No.	Frequency ( $\text{cm}^{-1}$ )	Mode
1 ~ 3	$27 \pm 2$	torsion
4	$44.7 \pm 0.4$	butterfly
5 ~ 6	$49.8 \pm 0.5$	bending

表 I. (a) 実験から得られた分子振動モード, (b) 最適化構造における分子振動解析結果

得られた CP 信号の振動成分を同定するため、半経験分子軌道法ソフトウェアの MOPAC2012 で PM7 ハミルトニアン[6]を用いて tri-ph の最適化構造と、最適化構造における分子振動解析を行った。

tri-ph は最適化構造において生成エネルギーは精度良く決定できるにもかかわらず、2-2 節で述べたように芳香環を繋ぐ結合の  $\pi$  共役性が低いことを反映して、中央の芳香環面 (図 2(a)) に対する周りの芳香環面の 2 面角  $\theta_{1-3}$  に比較的大きな揺らぎが見られた。中心芳香環に対する外周芳香環の 2 面角の初期角度を  $0 \sim 90^\circ$  と変化させて得られた最適化構造の 1 例を図 2(b) に示す。前述の 2 面角  $\theta_{1-3}$  は、図 2(b) の灰色の六角形面が中心芳香環となす角度である。得られる最適化構造の  $\theta_{1-3}$  (図 2(b)) は、 $54.98 \sim 55.00^\circ$  でほぼ等しいが、2 面角の初期構造の違いに伴う分布幅は  $0.14^\circ$  とかなり大きい。

外周芳香環が 2 面角を変化させてねじれる振動等の低振動数分子振動を評価するため、得られた各最適化構造において分子振動解析を行った。そのうち、振動数が  $100 \text{ cm}^{-1}$  以下の低振動数分子振動モードを表 I(b) にまとめた。低振動数側から 3 つのモード (No.1~3) はほぼ同じ振動数を持ち、図 4(a) に示した様に外周芳香環が中心芳香環との 2 面角  $\theta_{1-3}$  を変化させるねじれ振動である。No.4 のモードは、外周芳香環が結合部を折り曲げて上下 (図 4(b)) に振動するバタフライ振動である。No.5~6 の振動は、図 4(c) に示した様に分子全体の平面性を保ったまま、結合部を折り曲げて振動するベンディング振動モードである。表には、各最適化構造から得られる各振動数の平均値と得られる振動数の分布幅も示した。No.4, 5~6 の振動数が精度良く決定できるのに対し、No.1~3 の振動数の分布幅は大きい。これは、最適化構造における 2 面角  $\theta_{1-3}$  の大きな揺らぎに由来する。

表 I(a) の実験結果と、表 I(b) の振動解析結果を比較すると、ともに一番低周波数に現れるモード A がねじれ振動モードに対応すると考えられる。また、他の振動モードも同様であるが、表 I(a) にまとめた実験で得られる振動周波数が、表 I(b) に比べ高周波シフトしていることが分かる。この高周波化は、分子振動解析が

1分子を対象に行っているのに対し、測定では分子が近接した分子結晶を対象に行っているためと考えられる。表 I(b)の各振動モードは 図 4 に示した様に、分子全体の変形を伴う振動モードであるため、結晶化による近接化によって立体障害が顕在化しそれらの振動モードがハードニングを起こしたのではないかと考えられる。

#### 4 まとめ

本研究では、溶媒蒸発法で作成した tri-ph 結晶の CP 信号の検出と、半経験分子軌道法を用いて tri-ph の分子振動解析を行った。測定した CP 信号を FFT 解析した結果、 $35\pm 13$ ,  $60\pm 10$ ,  $84\pm 14\text{ cm}^{-1}$  の周波数を確認できた。一方、半経験分子軌道法の振動解析から、低振動数分子振動には、ねじれ振動、バタフライ振動、ベンディング振動の 3 種類が存在することがわかった。実験結果と、振動解析結果の比較から、実験結果で一番低周波数に現れた  $35\pm 13\text{ cm}^{-1}$  がねじれ振動に対応すると考えられる。また、結晶で得られた振動周波数が、振動解析結果に比べ高周波シフトしており、分子結晶において分子同士が近接するため、分子間の立体障害が顕在化したためと考えられる。

#### 参考文献

- [1] D. L. Jiang and T. Aida: *J. Am. Chem. Soc.* **120** (1998) 10895.
- [2] I. Akai, K. Miyanari, T. Shimamoto, A. Fujii, and M. Kimura: *phys. status. solidi (c)* **8** (2011) 155.
- [3] I. Akai, K. Miyanari, T. Shimamoto, A. Fujii, H. Nakao, A. Okada, K. Kanemoto, T. Karasawa, H. Hashimoto, A. Ishida, A. Yamada, I. Katayama, J. Takeda, and M. Kimura: *New J. Phys.* **10** (2008) 125024.
- [4] Y. X. Yan, and K. A. Nelson: *J. Chem. Phys.* **87** (1987) 6240.
- [5] M. J. Rosker, F. W. Wise, and C. L. Tang: *Phys. Rev. Lett.* **57** (1986) 321.
- [6] J. J. P. Stewart: *J. Mol. Model* **19** (2013) 1.