ポリマー中における無蛍光性色素フェノールブルーの超高速無輻射失活ダイナミクス

(立命館大学生命科学部)○田中丈朝・日名子一起・辻井遥・山本哲也・長澤裕 Ultrafast Radiation-Free Deactivation Dynamics of Nonfluorescent Dye Phenol Blue in Polymers (*Department of Life Sciences, Ritsumeikan University*)○Taketomo Tanaka, Kazuki Hinago, Haruka Tujii, Tetuya Yamamoto, Yutaka Nagasawa

The pigment phenol blue (PhB) exhibits solvatochromism because the electric dipole moment increases with photoexcitation. Because its molecular structure is flexible and the absorbed light energy can be released rapidly as heat, PhB is non-fluorescent in solution due to the ultrafast nonradiative decay. In general, when a non-fluorescent molecule is doped in a polymer film or the molecular structure is fixed by chemical bonds, nonradiative decay is inhibited and the molecule becomes fluorescent. However, when PhB was doped into polymethyl methacrylate (PMMA), no fluorescence was observed. Therefore, femtosecond transient absorption (TA) measurement was performed in this study to examine the excited state dynamics of PhB in PMMA. Negative ground-state bleach signal was observed from 500 nm to 680 nm in the TA spectrum of PhB / PMMA and it decayed biexponentially with time constants of 540 fs (76%) and 7.6 ps (24%). It was found that the polymer doping do not inhibit nonradiative decay and the excited state lifetime of PhB is as short as several hundred femtoseconds in PMMA. Subsequently, thermal equilibrium of the vibrationally hot ground state molecules produced by the nonradiative decay occurs in several picoseconds.

Keywords: Femtosecond transient absorption; Ultrafast spectroscopy; Excited state dynamics; Nonradiative decay; Solvatochromism

色素フェノールブルー(PhB)は、光励起により電気双極子モーメントが増大するため、ソルバトクロミズムを示す。また、分子構造がフレキシブルであり、吸収した光エネルギーを熱として放出するため、溶液中では無輻射失活が超高速で起こり、無蛍

光性でもある。一般的に、無蛍光性分子はポリマーフィルム中にドープすることや化学結合により分子構造を固定すると、無輻射失活が阻害され、蛍光性になる傾向がある。ところが、PhBをポリメタクリル酸メチル(PMMA)中にドープしても、蛍光は観測されなかった。そこで本研究では、フェムト秒過渡吸収(TA)測定を行い、PMMA中のPhBについて励起状態ダイナミクスを検討した。

右図に PhB/PMMA の TA スペクトルの時間変化を示す。500 nm から 680 nm にかけて観測される基底状態のブリーチ信号は、時定数 540 fs (76%)と 7.6 ps (24%)で減衰し、ポリマーによって無輻射失活がほとんど阻害されていないことが判明した。PhB の励起状態寿命は PMMA 中でも数百フェムト秒程度であり、無輻射失活後、振動的にホットな分子の熱平衡化が数ピコ秒で起こることが判明した。

