

3P025

## Sub-20fs極短パルスによるポリ(N-ビニルカルバゾール)の振動コヒーレンスと電荷非局在化ダイナミクス

(阪大院基礎工, 極限センター, CREST)○片山哲郎, 森井勇次, 石橋千英, 宮坂 博

【序】側鎖に大きな芳香族基を持つビニルポリマーには、芳香族カチオン状態を電荷担体として光電導性を示すものが数多く存在する。現在では実用的な光電性材料としては、より優れた物性を持つ分子系も多く存在するが、これらの芳香族ビニルポリマー系に対しては巨視的な光電導挙動や分子レベルでの基礎物性に関する知見も多く蓄積されており、新たな機能性材料の設計指針を得るための参照物質と位置づけられている。

我々は代表的な光電導性ビニルポリマーであるポリ(N-ビニルカルバゾール)系に対する過渡吸収二色性の測定から、初期電荷分離状態からの電荷シフト反応  $A^-D^+D \rightarrow A^-DD^+$  (Aは電子受容性ゲスト分子、Dはカルバゾール基)は数100ps-1ns程度で進行し、Marcusの電子移動反応理論で見積もられる値よりも、極性溶媒においては2-3桁程度、アモルファス固体フィルム中ならば7-8桁程度大きいことを報告してきた[1]。光励起によって生成した電荷分離状態のイオン対間距離は、3.5 Å程度であり、隣接した側鎖への電荷シフト反応過程はクーロン引力に逆らった反応である。単純に対間距離や誘電率から見積もると、上の反応は0.5-0.6 eV 程度の吸熱反応となる。このような大きな吸熱性を有する反応が、1ns といった高速で進行することを明らかにするため、近年、我々は光電導性ポリマーの代表例であるポリビニルカルバゾール(PVCz)のフェムト秒過渡吸収二色性および近赤外過渡吸収測定を行った。その結果、PVCzのアモルファス固体中では140fs程度でカチオン状態の非局在化を示唆する結果が得られた。一般的に、カチオン状態は芳香族基に非局在化することによって、0.3-0.5eV 程度安定化することが知られている。つまり、このような迅速な非局在化によって、アニオン-カチオン間の実効的な対間距離の増大によるクーロン引力の軽減しホール移動過程に対す“見かけの吸熱性”を相殺していると考えられる。一方、このような140fsといった高速の非局在化を支配する配向変化や分子内振動については、未だ不明である。そこで、本研究では、20fs程度の極短パルスを用いた過渡吸収測定を行い、コヒーレントな分子振動に起因した過渡吸光度の変調を観測した。

【実験】パルス光源にはTi:Sapphireレーザー (Tsunami, Spectra Physics)、再生増幅器 (Spitfire, Spectra Physics, 1kHz, 960mW)を用いている。基本波を半分に分け、一方を非同軸OPA (TOPAS-White, Light-Conversion) に通し励起光に変換している。パルス幅の測定は四塩化炭素を媒体としたFrequency resolved optical gating (FROG)によりauto-correlationを測定した。もう一方の基本波は、非同軸OPAにより980nmに変換した後、2mmのCaF<sub>2</sub>板に集光し、発生させた白色光を観測光に用いた。試料には電子受容性分子であるp-クロロニル (CA)をカルバゾール基に対して3mol%ドープしたPVCzアモルファス固体フィルムを用いた。カルバゾール基とCAの間で生成する弱いCT錯体のCT吸収帯を選択励起し、電荷分離状態の測定を行った。

【結果と考察】測定結果の一例を図1に示す。Cz<sup>+</sup>およびCA<sup>-</sup>のピークに対応する観測波長780nmおよび460nmにおいて、光励起直後のコヒーレントアーティファクトに起因する信号と、

電荷分離状態の生成、および電荷再結合による減衰が観測された。CAに帰属される観測波長460nmにおいては、分子振動に起因する信号が観測された。フーリエ変換、およびmaximum entropy method (MEM) によってこれらの振動解析を行った。MEM振動解析の結果を図2に示す。CAの振動スペクトルのピークは $335\text{cm}^{-1}$ 、および $510\text{cm}^{-1}$ 程度である。これらの振動数は以前の共鳴ラマン分光による報告例と一致する。一方、 $\text{Cz}^+$ では $430\text{cm}^{-1}$ にピークを持つブロードな振動スペクトルが得られ、500fs以内でほぼ消失した。 $\text{Cz}^+$ の振動コヒーレンスがアニオンと比べ迅速に消失する過程の原因として、電荷分離反応直後からカチオンのみが異なる摂動を受けていることを示唆している。可視部の $\text{Cz}^+$ のスペクトル形状は励起直後から200fs以内で迅速に変化しており、 $\text{Cz}^+$ の吸収極大のシフトの時定数は以前の我々のフェムト秒過渡吸収二色性および近赤外過渡吸収測定による観測された電荷の非局在化の時定数とほぼ符合していた。つまり、カチオンのみ振動コヒーレンスが消失する原因の一つとして、電荷の非局在化過程が挙げられる。 $\text{A}^+\text{D}^+\text{DD} \rightarrow \text{A}^+(\text{DD})^+\text{D}$ のような非局在化過程が進行すると共に振動コヒーレンスが崩れていく可能性を示唆している。 $430\text{cm}^{-1}$ という振動は以前の共鳴ラマン分光によれば[2]カルバゾール基のベンゼン環のdeformation modeに対応しており、発表では、この分子振動と非局在化の関係性を溶液系のモノマーであるエチルカルバゾール、および二量体分子である1,2-ジカルバズリルシクロブタンにおける結果と共に議論する。

[1] H. Miyasaka, T. Moriyama, S.R. Khan, A. Itaya in *Femtochemistry*, Eds. F. C. De Schryver et al. (Wiley-VCH, Weinheim, 2001) p. 335.

[2] N.Pei, X. T.Zhang, Y. C. Li, Y. B. Huang, Y. J. Mo, *Vib. Spectrosc.* **21**, 39, (1999).

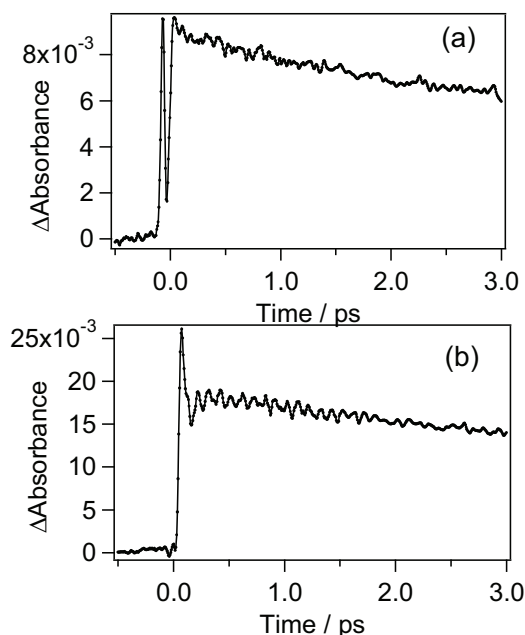


図1 PVCz-CA アモルファス固体フィルムのフェムト秒過渡吸収測定による過渡吸光度の時間変化。(励起波長 590nm, (a) 観測波長 780nm, (b) 観測波長 460nm)

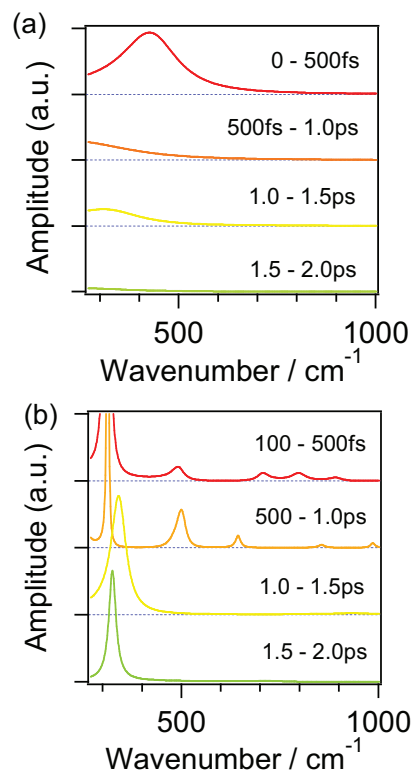


図2 PVCz-CA アモルファス固体フィルムにおける MEM 振動解析の結果。(a) $\text{Cz}^+$ の振動スペクトル、(b)CAの振動スペクトル。