

3B12

有機高分子中に光誘起された「束縛の弱い電子」の動力学： フェムト秒時間分解近赤外分光による観測

(学習院大・理) ○高屋智久, 岩田耕一

【序】化学反応では、原子あるいは電子の配置は反応物から生成物へと組み換わる必要がある。その際、反応にあずかる原子や電子は、分子あるいは原子核に「緩く束縛された」状態になると考えられる。この「束縛の弱い電子」を持つ過渡的な状態の振る舞いを追跡し、理解することは、化学反応を理解するうえできわめて重要である。

われわれは、「束縛の弱い電子」を持つ重要なモデルとして、これまでに二酸化チタン(IV)微粒子中に光生成する電子の動力学を、フェムト秒時間分解近赤外分光を用いて研究してきた[1]。多数の発色団を持つ有機高分子化合物もまた、励起状態において「束縛の弱い電子」を持つ系のひとつであると考えられる。本研究では、多数の有機発色団が並んだ高分子を光励起したとき、その緩和ダイナミクスにおいて「束縛の弱い電子」がどのような役割を果たすかを、フェムト秒時間分解近赤外分光により観測し検討した。

【実験】ポンプ・プローブ法を用いたフェムト秒時間分解近赤外吸収測定を行った。再生増幅したチタンサファイアレーザーの出力 (1.5 W) を光パラメトリック増幅器に導入して波長 1348 nm のシグナル光を発生させ、その第四高調波 (337 nm) をとりポンプ光とした。また、チタンサファイアレーザー出力のごく一部を 3 mm 厚のサファイア板に集光して白色光に変換し、プローブ光とした。試料を透過したプローブ光を分光器で分散し、256 素子の InGaAs アレイで検出した。

試料として、ポリ (*N*-ビニルカルバゾール) をクロロホルムに分散した後、石英基板上に展開し、乾燥させてフィルム状にしたものを用いた。

【結果と考察】波長 950~1550 nm におけるポリ (*N*-ビニルカルバゾール) の過渡吸収を、遅延時間-3 ps から 50 ps まで測定した。得られた時間分解吸収スペクトルを図 1 に示す。まず、波長 1000 nm 付近に極大をもつ幅広い過渡吸収が遅延時間 0~200 fs において現れた。200 fs 以降ではピークの形が鈍くなり、50 ps にかけて徐々に吸光度が減衰した。電子捕捉剤をドープし、カルバゾールを酸化したポリ (*N*-ビニルカルバゾール) の近赤外吸収スペクトルは既に報告されているが[2,3]、そのスペクトル形は本研究で得られたスペクトルと一致しない。したがって、観測されたスペクトルは電気的に中性な励起状態からの過渡吸収であると帰属される。

一方、カルバゾール単量体の過渡吸収スペクトル測定を行ったところ、ポリマーと同様に近赤外領域に過渡吸収が観測された。結果を図 2 に示す。カルバゾールは波長

1100 nm に鋭いピークを示し、スペクトル形は遅延時間によらず同一であった。単量体とポリマーで過渡吸収スペクトルの形が大きく異なることから、ポリマーを光励起すると、少なくともわれわれの装置の時間分解能以下の時間内に、励起子状態またはエキシマーが形成されることが考えられる。

吸光度の遅延時間依存性をプロットして検討した。結果を図 3 に示す。指数関数を用いた最小二乗解析の結果、減衰の時定数として (0.34 ± 0.05) ps および (9 ± 1) ps を得た。遅延時間 10 ps 以降に見られる過渡吸収がエキシマーによるものであると仮定すると [2]、エキシマーの形成に要する時間は 0.34 ps または 9 ps となる。このように、本研究により有機分子間におけるエキシマー形成の機構を理解するための手がかりが得られた。

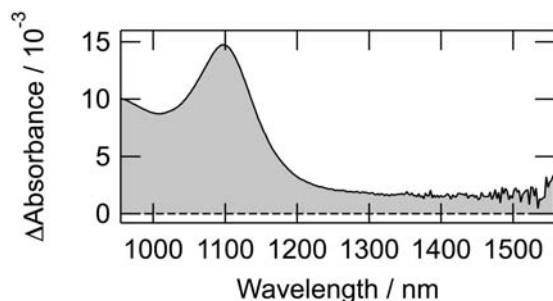


図 2 カルバゾールの近赤外過渡吸収スペクトル (遅延時間: 10 ps)

【参考文献】

- [1] K. Iwata, T. Takaya, H. Hamaguchi, A. Yamakata, T. Ishibashi, H. Onishi, and H. Kuroda, *J. Phys. Chem. B*, **108**, 20233 (2004).
- [2] A. Tsuchida, A. Nagata, M. Yamamoto, H. Fukui, M. Sawamoto, and T. Higashimura, *Macromolecules*, **28**, 1285 (1995).
- [3] T. Katayama, Y. Ishibashi, Y. Morii, C. Ley, J. Brazard, F. Lacomat, P. Plaza, M. M. Martin, and H. Miyasaka, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **12**, 4560 (2010).

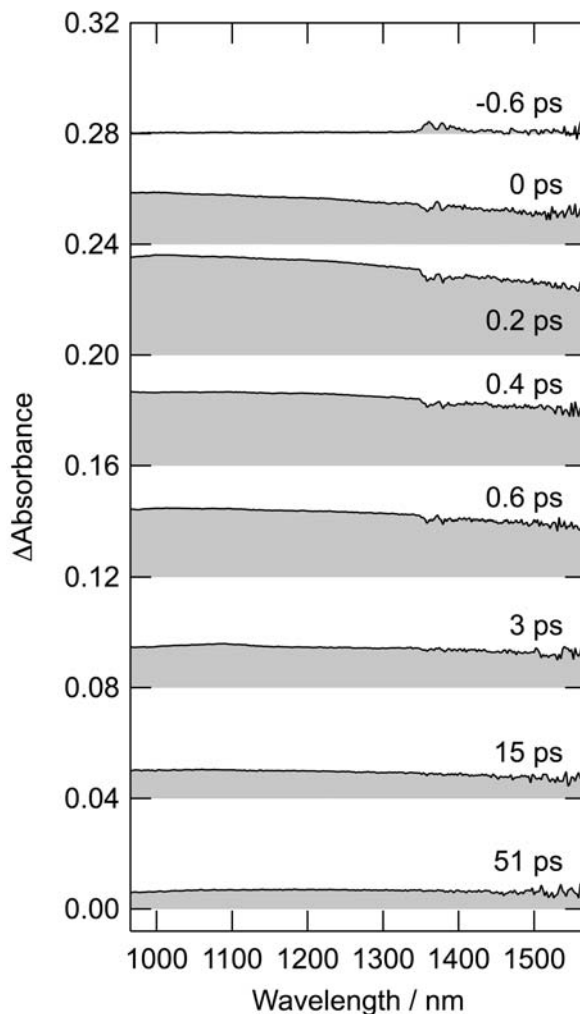


図 1 ポリ (*N*-ビニルカルバゾール) の時間分解近赤外吸収スペクトル

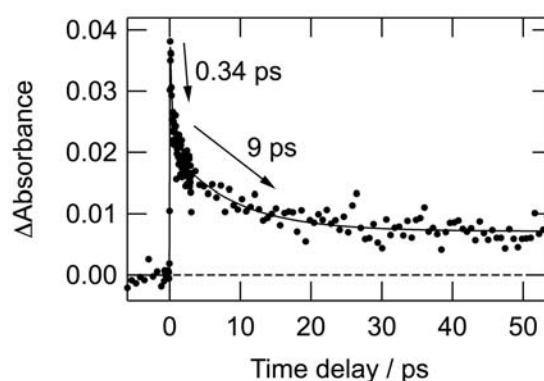


図 3 波長 1250 nm におけるポリ (*N*-ビニルカルバゾール) の吸光度減衰曲線