

## 溶液中およびポリマー中におけるアズレンの 電場吸収・電場発光測定

(北大院地球環境<sup>1</sup>・北大電子研<sup>2</sup>) ○岡田孟矩<sup>1</sup>、飯森俊文<sup>1,2</sup>、太田信廣<sup>1,2</sup>

【序】電気双極子モーメント  $\mu$  を持つ極性分子がランダムに分布している際に電場を印加すると、 $\mu$  の空間分布に異方性が生じる (配向分極)。この効果を利用すれば、

極性分子に電場を印加することで、分子集合体における分子配向をコントロールすることができる。ところで、基底状態と電子励起状態では、電気双極子モーメントの大きさや方向が異なるのが一般的である。電気双極子モーメントの方向が基底状態と電子励起状態で逆転する

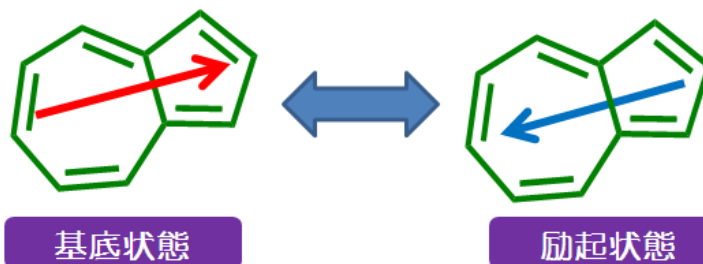


図1 : アズレンの基底状態と励起状態の双極子モーメントの方向

ケースも考えられるが [1]、このような場合は、例えば溶液中で分子が自由に動ける状態にしておいて電場を印加し、分子が配向した状態で、光励起すると、電気双極子モーメントの反転のために、分子配向の反転が起こることが期待される。本研究では、電場吸収スペクトルを測定することにより、外部電場による配向およびダイナミクスの変化を調べた。分子が容易に動ける溶液中と分子が固定されると考えられる高分子固体膜にドーブした系において測定を行い、電場による配向分極の違いを調べた。対象とした分子は、基底状態( $S_0$ )と  $S_1$ ,  $S_2$  電子励起状態では電気双極子モーメントが反転すると考えられているアズレンである [2]。

【実験】電場吸収スペクトル測定は、電極間に交流電場を最大 0.8 MV/cm 印加し、変調電場の2倍の周波数に同期した透過光強度の変化成分をロックインアンプによって検出することにより行った。励起光の偏光方向と電場の方向のなす角 ( $\chi$ ) をいろいろと変えた偏光実験を行っている。電場吸収測定用の液体セルは、石英基板にITO透明電極と絶縁膜を蒸着した基板2枚を組み合わせ、高分子フィルムを挟んで電極間隔を固定した [3]。ペリスタポンプを使用して、溶液をフローさせている。アズレンドープのPMMA薄膜は、アズレンとPMMAのベンゼン溶液をITO基板上にスピコートして作成した。この薄膜の上にアルミニウムを真空蒸着し、ITOとアルミを電極として用いている。

【結果と考察】PMMA中のアズレンの  $S_0 \rightarrow S_2$  遷移領域の電場吸収スペクトルを、吸収スペクトルおよびその微分スペクトルと共に図2に示す(電場強度は0.8 MV/cm)。吸収スペクトルのゼロ次、1次、2次微分形の組み合わせで電場吸収スペクトルを再現することができ、2次微分形の寄与の大きさから、 $S_0$ から $S_2$ への遷移に伴う双極子

モーメントの変化量 $\Delta\mu$ を求めると、0.8 Dとなった。同様の解析によりベンゼン中においては、1.1 Dという結果が得られた。図3に、電場吸収スペクトルの角度 $\chi$ 依存性の結果を示す。ベンゼン中およびPMMA中では電場吸収スペクトルの偏光実験の結果が大きく異なる。 $\chi=90^\circ$ の実験結果に関して比較すると、ベンゼン溶液中におけるゼロ次微分の寄与は、PMMA中のものと比べてかなり大きいことが分かった。もし、遷移モーメントの大きさが電場の影響を受けない場合は、電場吸収におけるゼロ次微分の寄与は無視できるはずである。したがって、PMMA中でゼロ次微分の寄与が小さいという事実は、固体膜中では動きにくいことを示している。ただし、この寄与が無視できないということは固体膜中であっても分子の再配向が多少起こることを示している。一方、溶液中でゼロ次微分の寄与が大きいということは、電場による分子の再配向が容易に起こることを示している。

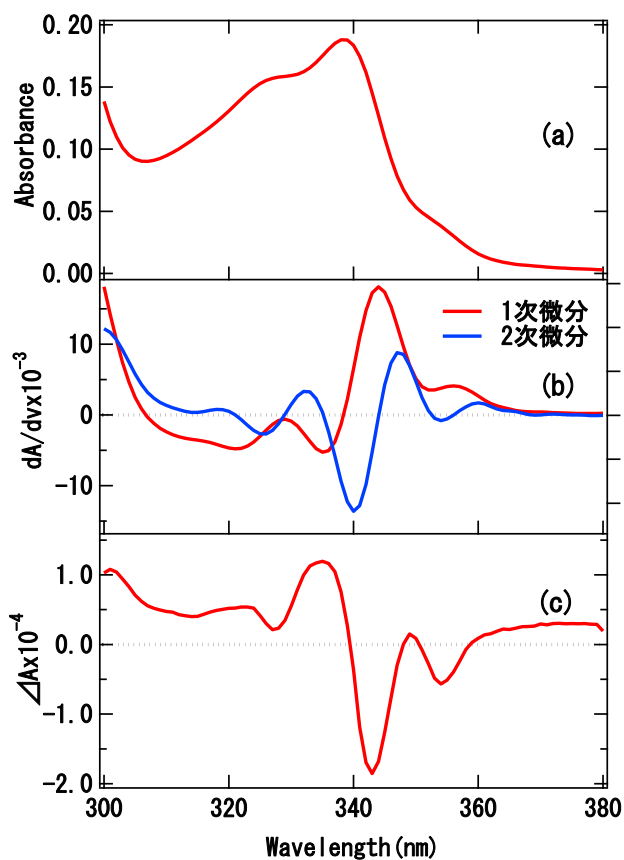


図2 : (a)アズレンの吸収スペクトル,  
(b) 吸収スペクトルの1次微分、2次微分  
(c) 電場吸収スペクトル。

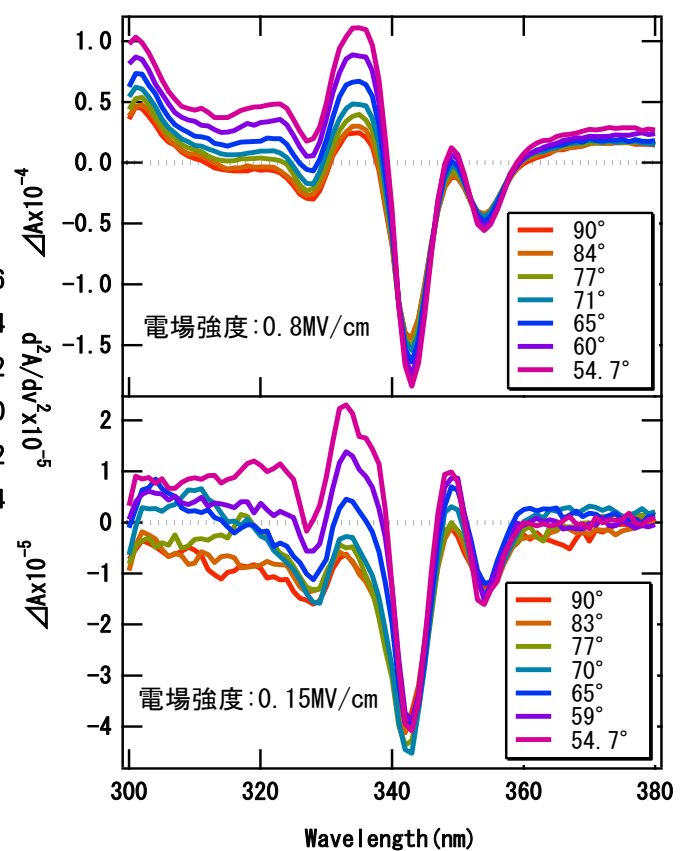


図3 : (上)PMMA中におけるアズレンの電場吸収スペクトルの角度依存性。(下)ベンゼン溶液中におけるアズレンの電場吸収スペクトルの角度依存性。

#### 【参考文献】

- [1] H. Mori, K. Takeshita, E. Miyoshi, N. Ohta, J. Chem. Phys. 130, 184311 (2009).
- [2] Akinori Murakami et al, J. Chem. Phys, 120, 1245 (2004).
- [3] J. Tayama, T. Jimori, N. Ohta, J. Chem. Phys. 131, 244509 (2009)