

溶液中で光照射されたポリ(9-ビニルカルバゾール)の

フェムト秒時間分解近赤外スペクトル

(学習院大・理) ○篠原大徳, 高屋智久, 岩田耕一

Femtosecond time-resolved near-infrared spectra of
poly(9-vinylcarbazole) photoirradiated in solution

(Department of Chemistry, Gakushuin University)

○Masanori Shinohara, Tomohisa Takaya, Koichi Iwata

【序】

ポリ(9-ビニルカルバゾール)(PVCz、図 1a)は代表的な導電性高分子の一つである。光励起されたPVCzに生じる変化を観察することは、光伝導のメカニズムを理解するのに重要である。この実験では、電氣的に中性な状態のPVCzと、その単量体である*N*-エチルカルバゾール(NECz、図 1b)を光励起し、それぞれの時間分解近赤外過渡吸収スペクトルを測定した。

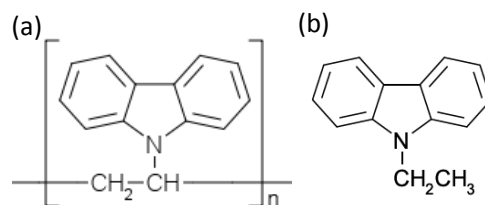


図 1 (a) ポリ(9-ビニルカルバゾール)と(b) *N*-エチルカルバゾールの構造式

【実験】

NECz のアセトニトリル溶液と、PVCz のトルエン溶液を試料として用いた。NECz はフローセル中を、PVCz は液膜ジェットとして、それぞれマグネットギヤポンプを用いて循環させた。チタン・サファイア再生増幅器の出力光パルス(800 nm、100 fs、1 kHz)をビームスプリッターで二つに分け、一方の光パルスの波長をOPAとそれに続く高調波発生で337 nmの紫外光に変換し、光学遅延ステージを通した。この光をポンプ光として用いた。もう一方の光パルスをサファイア板に緩く集光して白色光を得た。その近赤外領域(920~1450 nm)をプローブ光として用いて、近赤外過渡吸収スペクトルを測定した。プローブ光を分光した後、その強度を512素子のInGaAsアレイ検出器で検出した。光学遅延ステージを動かすことで、-1 ps から 1000 ps の範囲での時間分解吸収スペクトルを測定した。

プローブ光の偏光の方向を変え、ポンプ光とプローブ光の偏光が垂直な時と、平行な時の過渡吸収スペクトルをそれぞれ測定し、時間分解吸収異方性スペクトルを算出した。

【結果と考察】

NECz の時間分解近赤外スペクトルでは、励起直後から、1075 nm と 1400 nm 付近に吸収帯が観測された(図 2 a)。その後、これらの吸収帯の大きさは緩やかに減少していった。

PVCz では、励起直後に 920 から 1450 nm にかけて幅の広い、吸収帯が観測された(図 2 b)。100 ps 以降では、920 nm より短波長側に極大を持つ別の吸収帯が観測された。1000 ps 後に、最初に現れた幅の広い吸収帯の強度は減少したが、短波長側の吸収帯の強度は増加した。その吸収帯は光励起から 200 ps 後までに 960 nm 付近から短波長シフトした。

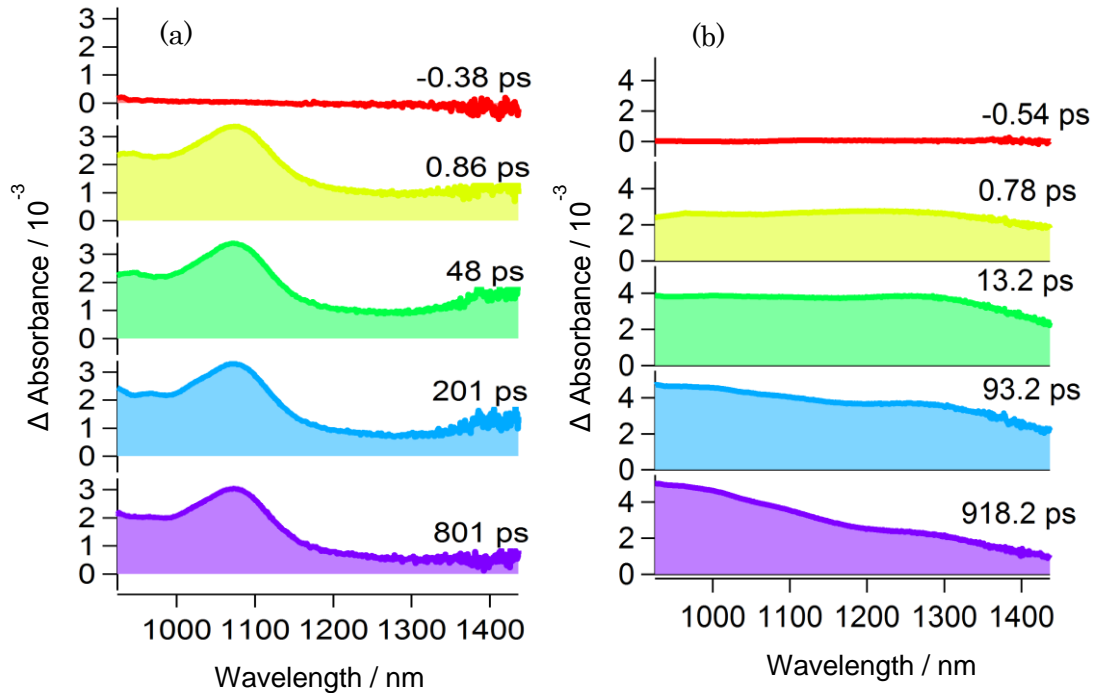


図 2 (a) *N*-エチルカルバゾールと(b) ポリ(9-ビニルカルバゾール)の時間分解近赤外過渡吸収スペクトル

近赤外領域の時間分解吸収異方性スペクトルでは、短波長側から長波長側にかけて負の吸収異方性が観測された(図 3)。波長 1000 nm 付近と 1400 nm 付近では異方性の値が異なる。これは、図 2b での二種類の吸収帯に対応する。どちらの異方性の減衰も、0.5 ps までにはほぼ終了した。この速い異方性の緩和は、PVCz のカルバゾール基間の強い相互作用によると考えられる。これは、過渡吸収スペクトルにおいて、単量体に比べて広いバンド幅が観測されたことと矛盾しない。

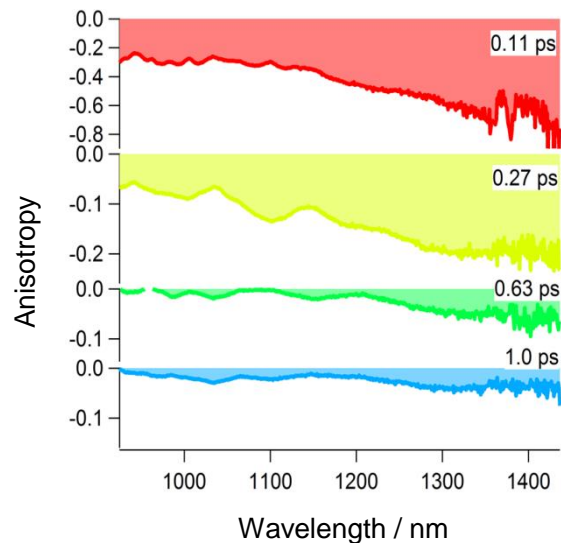


図 3 ポリ(9-ビニルカルバゾール)の時間分解吸収異方性スペクトル