

電場吸収スペクトルの積分法による解析とその応用

(北大電子研) ○太田信廣、Kamlesh Awasthi

Integral method analysis of electroabsorption spectra and its application

(Hokkaido Univ.) ○Nobuhiro Ohta, Kamlesh Awasthi

【序】 固体膜中に均一に分散した分子の電場吸収 (E-A) スペクトル (電場を印加した状態で測定した吸収スペクトルから電場無しの状態での吸収スペクトルを引いた差スペクトル) は、次式のように吸収スペクトルの零次微分、1次微分、2次微分の線形結合として表すことができる。

$$\Delta A(\nu) = (fF)^2 \left[A \chi A(\nu) + B \chi \nu \frac{d}{d\nu} \left\{ \frac{A(\nu)}{\nu} \right\} + C \chi \nu \frac{d^2}{d\nu^2} \left\{ \frac{A(\nu)}{\nu} \right\} \right] \quad (1)$$

そこでE-Aスペクトルの解析は、吸収スペクトルを各吸収帯に分けて、E-Aスペクトルを再現するように各々の吸収帯の各微分成分の係数を求める方法で行っている。そして得られる係数より、励起に伴う電気双極子モーメントや分子分極率の変化量を求めることができる。ただし、この解析方法を用いることができるのは、E-A スペクトルに対応する吸収帯を予め認識できる場合である。例えば強い E-A 信号が得られるような場合でも、吸収強度が非常に小さくて、強い他の吸収帯に埋もれているような場合は、この解析方法は使用できない。例えば、今回対象とする PbSe 量子ドットの E-A スペクトルはその一例である。¹⁾そこで新たな解析方法 (積分法とよぶ) を適用することで、PbSe の E-A スペクトルの解析を行った。²⁾

【E-A スペクトルの積分法による解析】 図 1 に示したのは粒子径が 6 nm の PbSe ナノ粒子の近赤外領域における吸収スペクトル、その 1 次微分と 2 次微分、および E-A スペクトル (グレーの部分) である。吸収スペクトルはシャープな吸収帯 (g1 と g2) とブロードな吸収帯に分けることができる。ブロードな吸収帯の E-A 信号は非常に小さい。従来の方法 (微分法) に従い g1 と g2 の二つの吸収帯の微分形を組み合わせる E-A スペクトルの再現を試みた結果が図 1 (c) に点線で示してある。g1、g2 共に 2 次微分の寄与が大きく、光吸収に伴って電気双極子モーメントが大きく変化することがわかる。ただし、g2 に関しては 2 次微分以外に零次微分と 1 次微分の寄与を考慮したシミュレーションとなっている。得られた E-A スペクトルのシミュレーション結果は一見、観測された E-A スペクトルを再現しているように見えるが、よく見ると g1 と g2 の中間領域が明らかに異なっている。いろいろパラメーターを変えてもこの領域を再現することはできない。そこで、新たな方法として E-A スペクトルの 1 回積分および 2 回積分を求めることで解析を行った。E-A スペクトルが (1) 式で与えられるとすると、得られる E-A スペクトルの 1 回積分、および 2 回積分は各々次のようになる。

$$\int \Delta A(\nu) d\nu \cong (fF)^2 \left[A_{\chi} \int A(\nu) d\nu + B_{\chi} A(\nu) + C_{\chi} \frac{dA(\nu)}{d\nu} \right] \quad (2)$$

$$\int \left\{ \int \Delta A(\nu) d\nu \right\} d\nu \cong (fF)^2 \left[A_{\chi} \int \left\{ \int A(\nu) d\nu \right\} d\nu + B_{\chi} \int A(\nu) d\nu + C_{\chi} A(\nu) \right] \quad (3)$$

すなわち E-A スペクトルで 2 次微分形を与えるものは、1 回積分スペクトルでは 1 次微分形、2 回積分スペクトルでは零次微分形（吸収帯形状）を与え、

E-A スペクトルで 1 次微分形を与えるものは 1 回積分スペクトルでは零次微分形を、2 回積分スペクトルでは吸収帯の積分形状を与えることになる。確かに 2 回積分のスペクトル上に g1 および g2 に対応するバンドが見られることから（図 2(c) 参照）、E-A スペクトルには g1 および g2 の 2 次微分の寄与が大きいことが確かめられる。見積られる 2 次微分の寄与は、図 2(b) に示した E-A スペクトルの 1 回積分スペクトルにおいては、g1 および g2 吸収帯の 1 次微分形の寄与を与えることになる。そこで 1 回積分スペクトルから、それら g1、g2 の 1 次微分形の寄与を差し引くと、吸収帯形状 (X) をしたものが得られる。1 回積分スペクトルで吸収帯形状を与えるものは、E-A スペクトルでは、ある吸収帯の 1 次微分に対応し、光励起に伴い分極率が大きく変化することがわかる。この吸収帯の存在により、2 回積分スペクトルでは、7000 cm⁻¹ より高波数側の強度が負になっている。かかる解析により、図 3 に示すような非常に弱い X 吸収帯の存在を確認することができる。サイズ依存性も含めた解析結果の詳細は講演で報告する。

電場スペクトルの

解析に関して、従来知られている方法だけではなく、今回紹介する積分法の存在とその有用性を是非知って頂きたい。

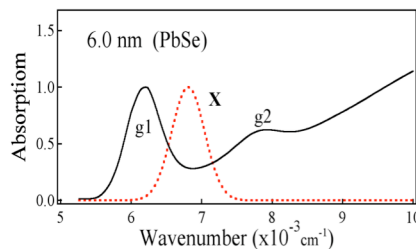


図 3. PbSe の吸収スペクトルと新たに確認された X 吸収帯.

1) X.-M. Liu, N. Ohta, et al. *Appl. Phys. Lett.* 98, 161911, (2011)

2) K. Awasthi, T. Iimori, N. Ohta, *J. Phys. Chem. C* (2014).

DOI: 10.1021/jp504736u.

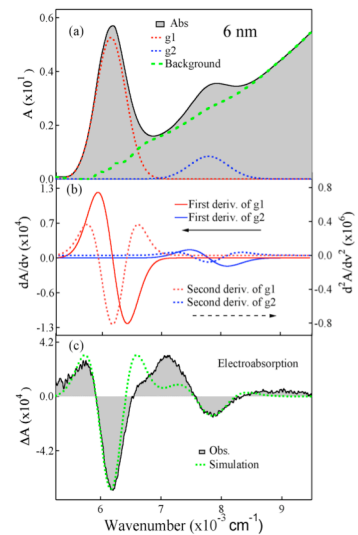


図 1. PbSe の E-A スペクトルの微分法による解析.

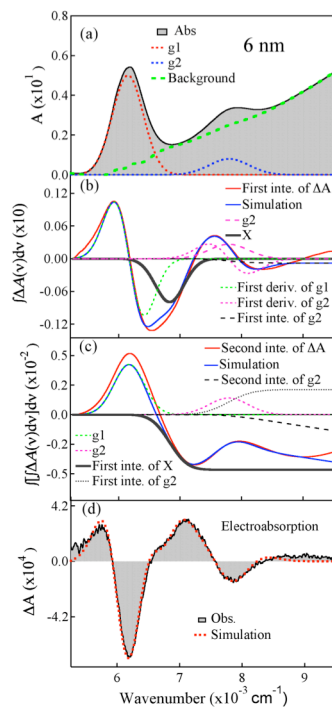


図 2. PbSe の E-A スペクトルの積分法による解析.