

ピレン連結化合物の光励起ダイナミクスに対する
外部電場効果と電界発光の観測

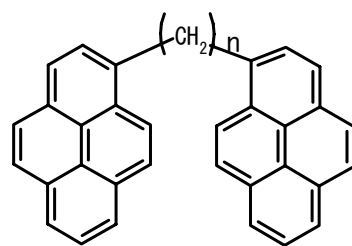
(北大院地球環境¹、北大電子研²)

○森川武弘¹、中林孝和^{1,2}、太田信廣^{1,2}

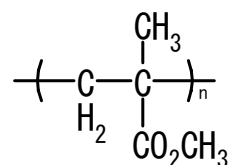
【序論】我々のグループでは、PMMA 薄膜中にピレンをドープした系において、ピレンエキシマーの生成と消滅の速度定数が外部電場の影響を受けることを見出している¹⁾。またピレンとピレンを3つのメチレン鎖で連結した化合物についても、PMMA 薄膜中においては主に分子間エキシマーを生成し、エキシマー生成・消滅ダイナミクスは外部電場の影響を受けることが分かった。しかし蛍光スペクトルの電場効果はピレンのみの場合とは異なり、強度だけではなく、スペクトルの形も印加電場依存性を示している。さらに、連結化合物ではピレンのみとは異なり、EL (Electroluminescence) 発光を生じ、ピレンと連結化合物のエキシマー蛍光への電場効果の違いが EL 発光の発生と関係があると考えられる。そこで本研究では、様々な長さのメチレン鎖をもつピレン連結化合物の蛍光に対する外部電場効果を調べた。エキシマー生成・消滅反応に対するメチレン鎖による連結の効果、メチレン鎖の鎖長依存性の影響を検討した。

【実験】試料はピレンをメチレン鎖で連結した化合物 (PY-PY、PY-3-PY、PY-10-PY)を用いた。それぞれの濃度になるように調整した試料と PMMA のベンゼン溶液を ITO 基板上にスピコートし、その上にアルミニウム (Al) を蒸着したものを測定試料とした。ポリマー薄膜の厚さは約 5000 Åである。ITO とアルミニウムを電極とし、一定周波数の交流電場を最大 1.3 MV/cm 印加し、ロックインアンプを用いて電場による変化量を検出した。電場による変化成分を波長に対してプロットすることにより電場吸収スペクトルおよび電場蛍光スペクトルを得た。

PY-PY はピレンに過ヨウ素酸を加えてカップリング反応により得たものを真空昇華によって精製した。PY-3-PY と PY-10-PY は Molecular Probe 社より購入したものをそのまま用いた。PMMA は再沈法によって精製した。



PY-n-PY
n=0, 3, 10



Poly(methyl methacrylate)
(PMMA)

【結果】図1に PY-10-PY をドープした PMMA 薄膜の電場による蛍光の変化成分(電場蛍光スペクトル)と蛍光スペクトルを示す。低濃度の試料における蛍光スペクトルでは約 380 nm にピークをもつピレンのモノマー蛍光が観測される。濃度が増加するにつれて約 470 nm にピークを持つブロードな蛍光が観測される。このブロードな蛍光成分は、溶液中で観測され

るサンドイッチタイプのエキシマーからの蛍光である。0.1 mol%の電場蛍光スペクトルは蛍光スペクトルの一次微分形をしており、これは励起状態と基底状態の間の分子分極率の変化によって引き起こされるシュタルクシフトによるものである。一方、1、5、10 mol%ではモノマー蛍光は電場により消光された。高濃度の試料ではピレンのモノマー蛍光とサンドイッチ型のエキシマー蛍光が電場により減少し、約 430 nm にピークを持つピレンが部分的に重なった別のタイプのエキシマー蛍光が増加している。この結果は、ピレンの高濃度での結果とよく一致している。

図2は PY-10-PY 10mol%のそれぞれのピークにおける電場強度依存性を示している。430 nm では、低電場領域において $\Delta I_F/I_F$ は印加電場に従い増加する。しかし、さらに印加電場が強くなると電場消光が生じ、 $\Delta I_F/I_F$ は減少する。488 nm では、 $\Delta I_F/I_F$ は4次に比例して減少する。ピレンのみの場合では高電場を印加しても2次の依存性のみしか生じないのに対し、PY-3-PY では4次の効果を観測している²⁾。本研究で観測された PY-10-PY の4次に比例した消光は、外部電場に対する影響が、ピレンのみの場合よりも PY-3-PY の方と一致していることを示している。また、PY-10-PY において弱い EL 発光が生じることを観測した。PY-3-PY と PY-10-PY との EL 発光の強度比は現在検討中である。印加した電場の2倍の周波数を観測しているにもかかわらず、 $\Delta I_F/I_F$ の4次の依存性が生じるということが EL 発光の発生と関係していると考えている。

【文献】

- 1) N.Ohta, S Umeuchi et al.,
Chem.Phys.Lett., 279 (1997) 215-222
- 2) N.Ohta, H.Kawabata et al.,
Chem.Phys.Lett., 310 (1999) 397-404

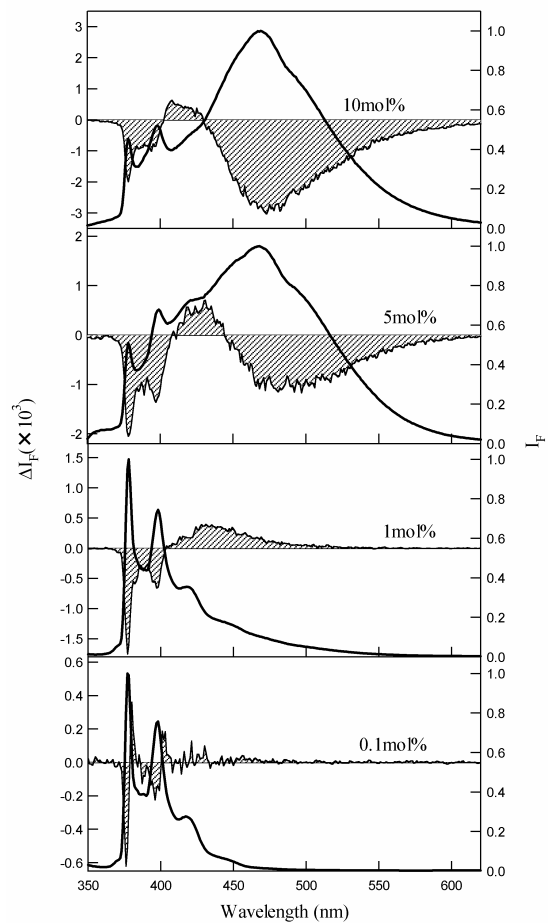


図1 PY-10-PY を異なる濃度でドーブした PMMA 薄膜の電場蛍光スペクトル。印加電場は 1 MV/cm。実線は蛍光スペクトル。

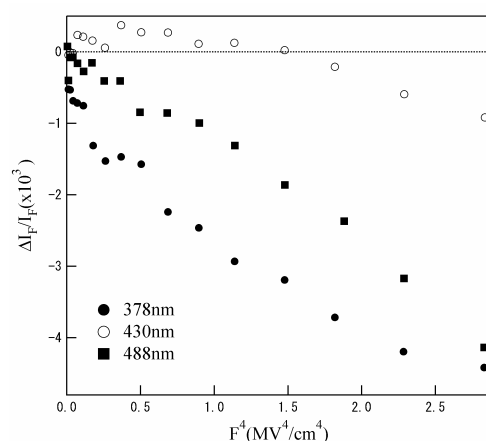


図2 PY-10-PY を 10 mol%ドーブした PMMA 薄膜での $\Delta I_F/I_F$ を印加電場の4乗の関数としてプロットした図。