

外部電場によるピレンおよびピレン連結化合物の  
光励起ダイナミクスの変化  
—時間分解電場蛍光分光による研究—

(北大電子研<sup>1</sup>・北大院地球環境<sup>2</sup>) ○中林孝和<sup>1,2</sup>, 森川武弘<sup>1</sup>, 太田信廣<sup>1,2</sup>

【序】 薄膜中に高濃度にドーピングされたピレンにおいて、外部電場による蛍光強度の変化が蛍光を出す状態によってそれぞれ異なることが知られている<sup>1)</sup>。またピレン単独の場合とメチレン鎖を用いてピレンを連結させた連結化合物の蛍光の電場効果も異なり、その違いが連結化合物のEL発光と関係があると考えられている<sup>2)</sup>。しかし蛍光強度の電場による変化が、蛍光寿命の変化が原因なのか、それとも蛍光を出す状態の数(分布数)の変化が原因なのかについては、静的なスペクトルのみでは判断することが困難である。本研究では、ピレンおよびピレン連結化合物の蛍光減衰曲線の外部電場効果を測定し、蛍光強度の電場による変化が寿命と分布のどちらに起因するのかを明らかにすることを目的とした<sup>3)</sup>。

【実験】 ITO 石英基板上に試料がドーピングされた PMMA 薄膜を作成した。半透明アルミニウム(AI)を PMMA 膜上に蒸着し、ITO と AI 間に外部電場を印加した。時間分解電場蛍光測定は、励起光源としてフェムト秒チタンサファイアレーザーの3倍波を用い、外部電場があるときのフォトンカウンティングによる時間分解曲線と電場がないときの曲線を30ミリ秒で交互に測定し、それぞれを積算した<sup>4)</sup>。電場吸収および電場蛍光スペクトルの測定は、試料に40 Hzの交流電場を印加した。光を照射し、ロックインアンプを用いて吸収または蛍光強度の外部電場の2倍の周波数に同期する成分を検出し、波長の関数とすることによって得た<sup>1,2)</sup>。

【結果と考察】 Fig. 1 に PMMA 膜中に 10 mol %ドーピングされたピレンの蛍光スペクトルと、外部電場が存在するときと存在しないときの差スペクトル(電場蛍光スペクトル)を示す。380 nm 付近にピークを持つピレンのモノマーの蛍光と 470 nm 付近にピークを持つブロードなサンドイッチ型

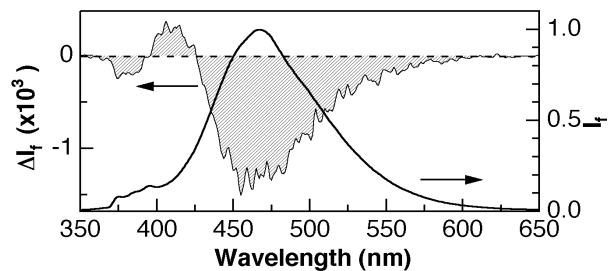


Fig. 1 Electrofluorescence spectrum (shaded line) and fluorescence spectrum (solid line) of pyrene in a PMMA film at 10 mol %.

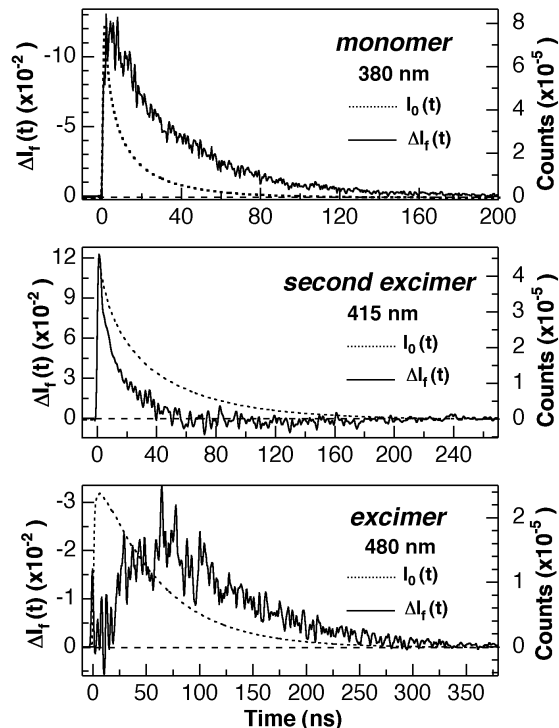


Fig. 2 Fluorescence decay (dotted line) and electrofluorescence decay (solid line) of pyrene in a PMMA film at 10 mol %. The excitation wavelength was 299 nm and the probe wavelengths are shown in the figure. Applied voltage was  $0.9 \text{ MV cm}^{-1}$ .

のエキシマーの蛍光が、外部電場の印加によって減少していることがわかる。一方、415 nm 付近に存在する部分的にピレンが重なった別のタイプのエキシマー(セカンドエキシマー)の蛍光は、電場によって増加している。それぞれのピーク波長領域におけるピレンの蛍光減衰曲線とその電場効果を Fig. 2 に示す。電場が存在するときの蛍光減衰から存在しないときの蛍光減衰を引いた強度差( $\Delta I_f(t)$ )は、蛍光減衰と異なる時定数を示しており、電場によって蛍光寿命が変化することがわかる。Table 1 に時定数変化の解析結果を示す。不均一環境のためにポリマー中の蛍光減衰は単一指数関数で近似できない場合があり、ここでは3成分の指数関数( $\tau_2 \sim \tau_4$ )を用いて蛍光減衰、強度差および強度比を再現している。モノマー、セカンドエキシマー、サンドイッチ型エキシマーは、すべて外部電場によって蛍光寿命は短くなっている。0.9 MV cm<sup>-1</sup>における平均蛍光寿命の変化は、モノマーは10.90 ns から10.84 ns、セカンドエキシマーは33.31 ns から33.23 ns、サンドイッチ型エキシマーは50.64 ns から50.55 nsであった。

モノマーとサンドイッチ型エキシマーの分布数は、外部電場によって変化を示さなかった。この結果は、モノマーとサンドイッチ型エキシマーの電場による蛍光強度の減少は、電場によって蛍光寿命が短くなることが原因であることを示している。一方、セカンドエキシマーの分布数は、外部電場によって増加することがわかった。これは、Fig. 3 に示すように、電場 ON( $I_f(t)$ )と OFF( $I_0(t)$ )の蛍光減衰の強度比( $I_f(t)/I_0(t)$ )が、励起直後において1以上の値を示すことからわかる。蛍光寿命は短くなるが分布数は増加するため、セカンドエキシマーの蛍光強度は外部電場によって増加すると結論される。また、サンドイッチ型エキシマーの生成速度( $\tau_1$ )が電場によって増加した。電場によるモノマーの蛍光寿命の減少の原因の一つとして、モノマーからのエキシマー生成速度の増加があると考えられる。現在、連結化合物についても同様の測定を行い、ピレン単体の結果との比較を行っている。

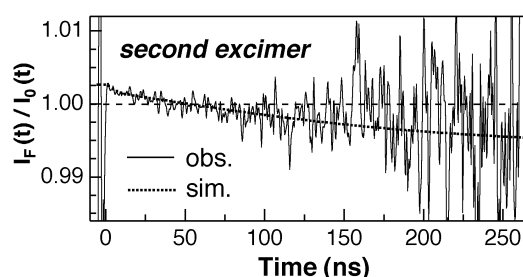


Fig. 3 The ratio of the fluorescence decay of the second excimer of pyrene in a PMMA film at 10 mol %. The excitation wavelength was 299 nm. Applied voltage was 0.9 MV cm<sup>-1</sup>.

**Table 1. Fluorescence lifetime and preexponential factor of pyrene doped in a PMMA film at 10 mol% observed at zero field and at 0.9 MVcm<sup>-1</sup> a)**

Wavelength	$F$ (MV cm <sup>-1</sup> )	$\tau_1$ (ns) <sup>b)</sup>	$\tau_2$ (ns)	$\tau_3$ (ns)	$\tau_4$ (ns)
380	0		1.86 (0.243)	5.81 (0.426)	24.27 (0.331)
380	0.9		1.85 (0.243)	5.77 (0.426)	24.17 (0.331)
415	0		6.80 (0.280)	39.04 (0.604)	76.71 (0.116)
415	0.9		6.79 (0.282)	38.97 (0.605)	76.63 (0.117)
480	0	9.55 (-0.362)	16.80 (0.221)	59.45 (0.732)	73.04 (0.047)
480	0.9	9.53 (-0.362)	16.78 (0.221)	59.33 (0.732)	72.98 (0.047)

<sup>a)</sup> Preexponential factor of each component is given in parenthesis. The sum of the factors at zero field is normalized to unity. <sup>b)</sup> Time constant of the rise.

- 1) N. Ohta, S. Umeuchi, T. Kanada, Y. Nishimura, I. Yamazaki, Chem. Phys. Lett. 279 (1997) 215. 2) N. Ohta, H. Kawabata, S. Umeuchi, I. Yamazaki, Chem. Phys. Lett. 310 (1999) 397. 3) T. Nakabayashi, T. Morikawa, N. Ohta, Chem. Phys. Lett. in press. 4) M. Tsushima, T. Ushizaka, N. Ohta, Rev. Sci. Instrum. 75 (2004) 479.