

4P069 ポリマー中におけるアズレン電場吸収、電場発光 スペクトルの特異的な温度依存性

(北大院地球環境¹・北大電子研²) 吉沢友和¹、太田信廣^{1,2}

【序】アズレン($C_{10}H_8$)は7員環と5員環が縮環した構造を有する非ベンゼン系芳香族化合物の代表的な分子であり、構造異性の関係にあるナフタレンとの比較対象としても研究されている。またアズレンの蛍光特性は他の芳香族分子とは異なり最低励起一重項状態(S_1)ではなく、2番目の励起一重項状態(S_2)から強く発光することが知られている。また最近では電子共与性と電子受容性の置換基を導入することにより光機能材料として有用になることが指摘されている¹⁾。光機能材料としての可能性を考えた際に、励起状態における電気双極子モーメントや分子分極率は非常に重要な物理量であり、これを求めるための電場吸収スペクトルの測定例が低温および常温において報告されている^{2,3)}。

低温における $S_0 \rightarrow S_2$ 遷移に対応する電場吸収スペクトルは、吸収スペクトルの2次微分に相当するものが得られ、光励起に伴い電気双極子モーメントが大きく変化することが報告されている²⁾。しかし、常温で得られる電場吸収スペクトルは、低温とは異なり、吸収スペクトルの単純な2次微分形とはならず³⁾、その理由に関して関心がもたれる問題である。そこで我々は、アズレンを分散させたポリマー薄膜を作製し、広い温度領域において電場吸収スペクトルおよび電場蛍光スペクトルの測定を行なった。

【実験】 アズレン(Fig. 1a)とPMMA (Fig. 1b)のベンゼン溶液をITO基板上にスピコートしたポリマー薄膜を作成し、その上にアルミニウムを真空蒸着したものをサンプルとした。ITOとアルミニウムを電極として40 Hzの交流電場を最大1 MV/cm印加し、基板をクライオットスタットに載せることで温度をコントロールした。シリコン温度計を使用して基板温度の計測を行なった。外部電場に同期した吸収の強度変化成分をロックインアンプによって検出することで電場存在下と電場無しでの吸収スペクトルの差スペクトル(電場吸収スペクトル)を測定した。試料のアズレンは数回の再結晶後真空昇華によって精製し、PMMAは再沈法によって精製した。

【結果と考察】 Fig. 2にPMMA中におけるアズレンをドーブした場合の S_2 状態の吸収スペクトル(Fig. 2a)、吸収スペクトルの1次微分と2次微分(Fig. 2b)と1 MV/cmの電場を印加

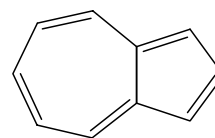


Fig. 1a アズレンの構造

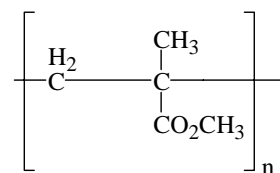


Fig. 1b PMMAの構造

して得られた電場吸収スペクトル(Fig. 2c)を示す。温度が常温(295 K)では336 nmと355 nmにピークを持つ電場吸収スペクトルが現れ、吸収スペクトルの1次微分または2次微分とは全く異なることからこの2つの負のピークは、振電準位が外部電場に対して非常に高感度で応答することが考えられる。試料温度を徐々に下げることによって、常温の電場吸収スペクトルとはまったく異なり、波長338 nmと350 nmに2つの負のピークを持つ電場吸収スペクトルが現れる。53 Kでは、Fig. 2(b)に示した吸収スペクトルの2次微分に非常に似た電場吸収スペクトルが得られる。また、350 nmの電場吸収強度の温度依存性を Fig. 4に示す。温度の低下とともに電場吸収の強度が増加していることがわかる。発表では、アズレンの電場吸収の温度効果の詳細について報告する。

- 1) P.Wang et al, J. Phys. Chem. A, 103, 7076-7028, (1999)
- 2) A.C.Albrecht, J. Chem. Phys, 60, 1420, (1974)
- 3) 吉沢、太田、鈴鹿、日本化学会北海道支部
2003年夏季研究発表会(北見)、D05

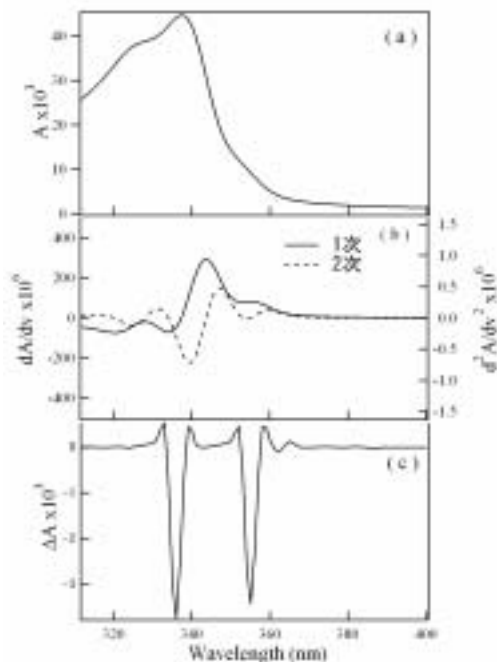


Fig. 2 常温でのアズレンの吸収スペクトル(a)と吸収スペクトルの1次微分と2次微分(b)電場吸収スペクトル(c)

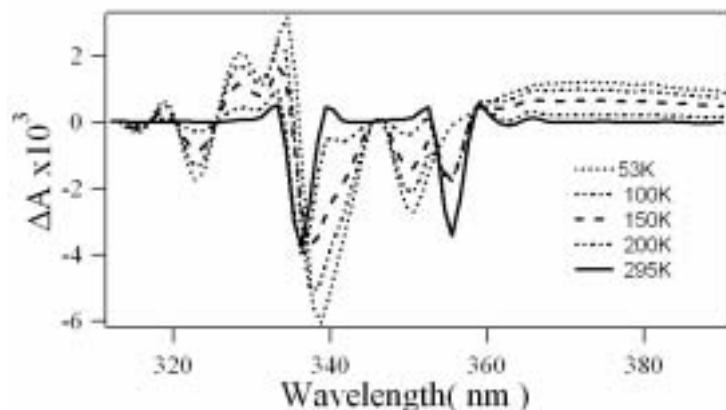


Fig. 3 アズレンの電場吸収スペクトルの温度依存性

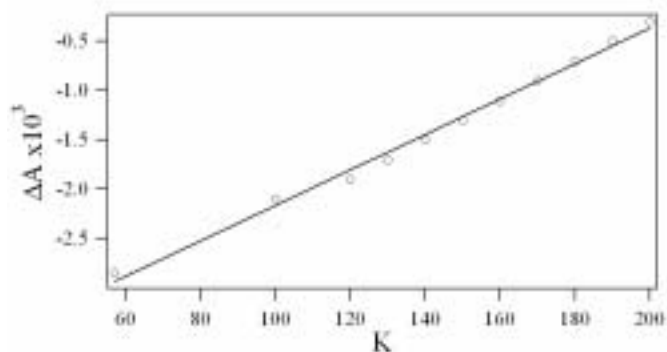


Fig. 4 350nmの電場吸収強度に対する温度依存性