

(北大電子研) Erko Jalviste, ○太田信廣

【序】 溶液中における分子に電場を印加すれば、その分子の電気双極子モーメント、すなわち配向分極率の大きさに応じて分子が電場方向に配向することは良く知られている。この分子配向を利用して、新奇機能性材料の設計や分子運動の制御による生体機能の制御といった問題へと発展させることが考えられる。ところで、我々はこれまでポリマー薄膜中にドーブした色素分子の光励起ダイナミクスへの電場効果を調べてきた[1]。その際、ポリマー中では分子は固定されていると仮定して解釈するが多かったが、どのような場合もそうなのかは疑問であった。今回、インドール分子を対象に電場吸収スペクトルの偏光実験および温度依存性の実験を行なった結果は、分子によってはポリマー中であっても完全には固定されておらず、電場方向への分子配向を考慮する必要があることを示している[2,3]。

【実験】 電場吸収測定は、定常光励起における電場変調分光法を用いた。但し、偏光実験を行なうために、試料台の回転ステージと BBO 結晶を用いた偏光プリズムを組み合わせた装置を取り付けた。低温実験は先に述べたものと同じものを用いて行なった[4]。基板をクライオスタットに載せることで温度をコントロールし、シリコン温度計を使用して基板温度の計測を行なっている。

【結果と考察】 変調電場の 2 倍の周波数で観測される電場吸収スペクトルは、印加電場強度の二乗に比例し、次式に示されるように各吸収帯のスペクトルの零次、一次、二次微分の線形結合として表されることが知られている[5]。

$$\Delta A = \sum_i \Delta A_i = \sum_i f F^2 \left[a_i A_i + b_i \nu \frac{d(A_i/\nu)}{d\nu} + c_i \nu \frac{d^2(A_i/\nu)}{d\nu^2} \right],$$

$$a_i = (\mu^2/30k^2T^2)(3 \cos^2 \chi - 1)[3 \cos^2(\mu \angle d_i) - 1]$$

$$b_i = (\mu \Delta \mu_i/3hkT) \cos(\Delta \mu_i \angle \mu)$$

$$+ (\mu \Delta \mu_i/15hkT)(3 \cos^2 \chi - 1)[3 \cos(\Delta \mu_i \angle d_i) \cos(\mu_i \angle d_i) - \cos(\Delta \mu_i \angle \mu)]$$

$$+ \Delta \alpha_i/2h$$

$$c_i = \Delta \mu_i^2/6h^2 + (\Delta \mu_i^2/30h^2)(3 \cos^2 \chi - 1)[3 \cos^2(\Delta \mu_i \angle d_i) - 1],$$

ここで μ 、 $\Delta \mu$ 、 $\Delta \alpha$ 、 T は基底状態における電気双極子モーメント、吸収に伴う電気双極子モーメントの変化、吸収に伴う分子分極率の変化、温度であり、 $\mu \angle d$ 、 $\Delta \mu \angle d$ は μ および $\Delta \mu$ と遷移モーメント (d) のなす角であり、 $\Delta \mu \angle \mu$ は $\Delta \mu$ と μ のなす角、 χ

は励起光の偏光方向と電場方向のなす角である。ここで重要なことは、温度依存性を示す項は分子運動に基づくものであり、零次の項は全てその寄与による。ただしここでは、各電子状態への遷移モーメントが電場に依存しないと仮定しており、もしこれが無視できないとすれば、当然その寄与は別に考慮する必要がある。

インドールは $S_0 \rightarrow S_1(^1L_b)$ と $S_0 \rightarrow S_2(^1L_a)$ が重なった吸収を示すが、図1に示すような常温での電場吸収スペクトルが得られ、二つの吸収スペクトルを分離してお互いの微分形を用いた上述の線形結合により再現することができる。電場吸収は $S_0 \rightarrow S_2$ 吸収帯の零次の寄与（吸収強度の電場による減少）が特徴的であり、顕著な偏光特性を示すことがわかる。これらの結果は、基底状態の電気

双極子モーメントと $S_0 \rightarrow S_2$ の遷移モーメントはほぼ平行であり、電場印加方向への分子配向が起こるために $\chi=90^\circ$ の時に大きな吸収強度の減少が観測されることを示している。実際、図2に示すように分子の運動が抑制されていると考えられる低温（53K）での電場吸収スペクトルは、電場による吸収強度の減少はほぼ無視できる。

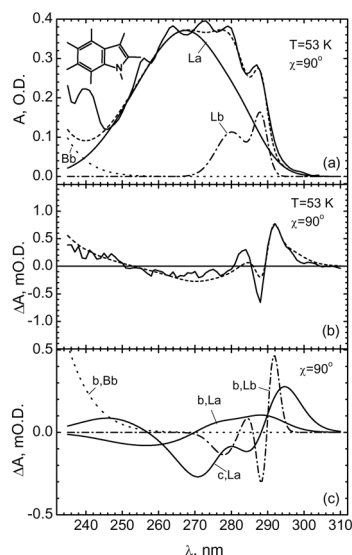


図2、(a) 低温（53 K）での吸収スペクトルとその分離、(b) 電場吸収スペクトルとシミュレーション、(c) 用いた各微分成分の寄与。

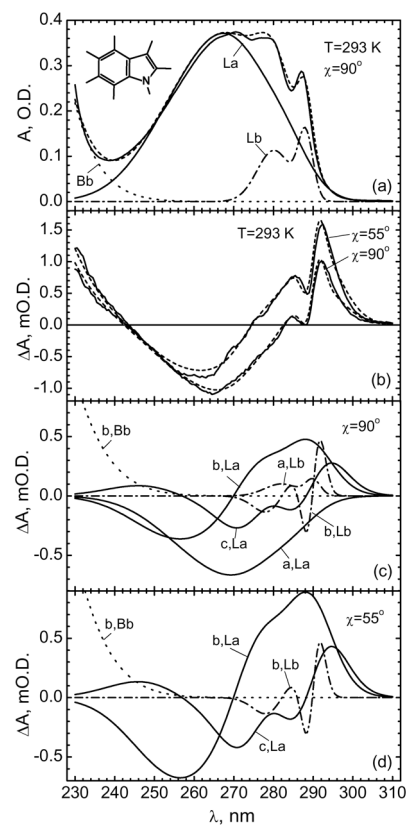


図1、(a)インドールの吸収スペクトルと各吸収帯への分離、(b) $\chi=55^\circ$ 、 90° での電場吸収スペクトルとシミュレーション、(c,d) その際に用いた各微分成分の寄与。

- [1] N. Ohta, Bull. Chem. Soc. Jpn (accounts), 75, 1637 (2002).
- [2] E. Jalviste, N. Ohta, J. Chem. Phys. 121, 4730 (2004).
- [3] E. Jalviste, N. Ohta, SPIE in press.
- [4] T. Iimori, T. Yoshizawa, T. Nakabayashi and N. Ohta, Chem. Phys. Lett., 402, 206 (2005);.
- [5] W. Liptay, in Excited States, ed. E. C. Lim (Academic, New York 1974), Vol. 1.