

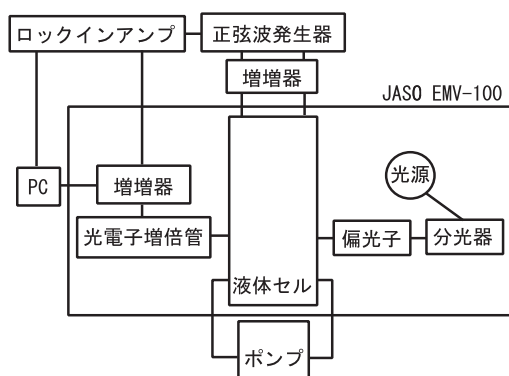
## 溶液中における紫外・可視領域電場変調吸収スペクトルの測定

(北大院環境科学<sup>1</sup>, 北大電子研<sup>2</sup>) 田山純平<sup>1</sup>, 飯森俊文<sup>1,2</sup>, 中林孝和<sup>1,2</sup>, 太田信廣<sup>1,2</sup>

【序】電場変調分光法とは、試料に外部電場を印加し、外部電場に対する基底状態/光励起状態の分子の応答を観測する実験手法である<sup>1-4</sup>。外部電場に対する分子の応答は、光吸収/発光スペクトルのスペクトル形状・ピークの位置や強度の微小変化として観測され、この微小変化を解析することにより基底状態と励起状態の間の分子分極率や電気双極子モーメントなどの電気的性質の変化、配向分布の変化についての知見を得ることができる。

本研究では溶液内の光化学反応への電場効果や電場による配向分布の制御の研究を行うことを目的に、新たに電場変調分光測定用の液体セルを開発し、今までポリマー薄膜の系に限られていた研究対象を液体の系にまで拡張することを試みた。研究の第一段階として、まずはポリマー薄膜の系で電場変調吸収スペクトルが既知であり、溶液の系でもポリマー薄膜の系とほぼ同じ電場変調吸収スペクトルを示すと予想される Pyrene について測定を行い、ポリマー薄膜の系で得られている結果と比較した。

【実験】実験装置を図 1 に示す。サンプルは液体セル内に導入しフローさせ、AC 電圧を印加した。液体セルを透過した励起光を光電子増倍管により検出し、サンプルに印加した交流電場の 2 倍の周波数をもつ成分をロックイン検出することにより電場変調吸収スペクトルを得た。



ロックインアンプ：Stanford Research Systems SR830  
 正弦波発生器：KENWOOD FG-273A  
 アンプ：Matsusada HE0PS-0.6B50  
 ポンプ：NIKKO ENGINEERING MRP-IX  
 電場吸収測定装置：JASCO EMV-100

図 1 電場変調吸収スペクトル測定装置

【結果と考察】Liptay らの定式化によれば、ランダム配向系における電場変調吸収スペクトルは印加電場強度の二乗に比例し、次式に示すように吸収スペクトルの波数に関する 0

次微分  $A(\bar{\nu})$  , 1 次微分  $\bar{\nu}\left\{\frac{d}{d\bar{\nu}}\left\{\frac{A(\bar{\nu})}{\bar{\nu}}\right\}\right\}$  , 2 次微分  $\bar{\nu}\left\{\frac{d^2}{d\bar{\nu}^2}\left\{\frac{A(\bar{\nu})}{\bar{\nu}}\right\}\right\}$  の線形結合で表される<sup>1</sup> .

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

ここで,  $\Delta A(\bar{\nu})$  は電場変調吸収スペクトル,  $A(\bar{\nu})$  は吸収スペクトル,  $\bar{\nu}$  は波数,  $F$  は印加した外部電場,  $f$  は内部電場補正係数である. 0 次微分の項の係数  $A$  は遷移モーメントの絶対値, 1 次微分の項の係数  $B$  は励起状態と基底状態の分子分極率の差, 2 次微分の項の係数  $C$  は励起状態と基底状態の双極子モーメントの差に主に依存する. また, 配向分布変化に由来する吸光度の変化は吸収スペクトルの 0 次微分の項と 1 次微分の項に寄与する.

図 2 に Pyrene/Benzene 溶液 ( $6.64 \times 10^{-3}$  mol/l) の吸収スペクトル (a), 吸収スペクトルの 1 次微分 (b), 電場変調吸収スペクトル (c) を示す.  $F = 0.15$  MV/cm, 周波数は 500 Hz であった. Pyrene は  $D_{2h}$  点群に属し永久双極子モーメントを持たないことから, 配向分極の効果は小さくポリマー薄膜の系と溶液の系で似た電場変調吸収スペクトルが得られるこ

とが期待される. 図 2(b) と (c) を比較してみると, 得られた電場変調吸収スペクトルは (1) 式における 1 次微分の項の寄与が大きいことがわかる. これはポリマー薄膜における電場変調吸収スペクトルと同様の結果であった<sup>5</sup>. 得られたスペクトルの詳しい解析と電場変調吸収強度の周波数依存性,  $F$  依存性についても発表する予定である.

#### 【参考文献】

- 1) W. Liptay, in: E. C. Lim (Ed.), Excited States, Academic Press, New York, 1974, p. 129.
- 2) G. U. Bublitz and S. G. Boxer, Annu. Rev. Phys. Chem. 48 (1997) 213.
- 3) N. Ohta, Bull. Chem. Soc. Jpn. 75 (2002) 1637
- 4) H. Hiramatsu and H. Hamaguchi, Appl. Spectrosc. 58 (2004) 355.
- 5) S. Umeuchi, Y. Nishimura, I. Yamazaki, H. Murakami, M. Yamashita, N. Ohta, Thin Solid Films 311 (1997) 239.

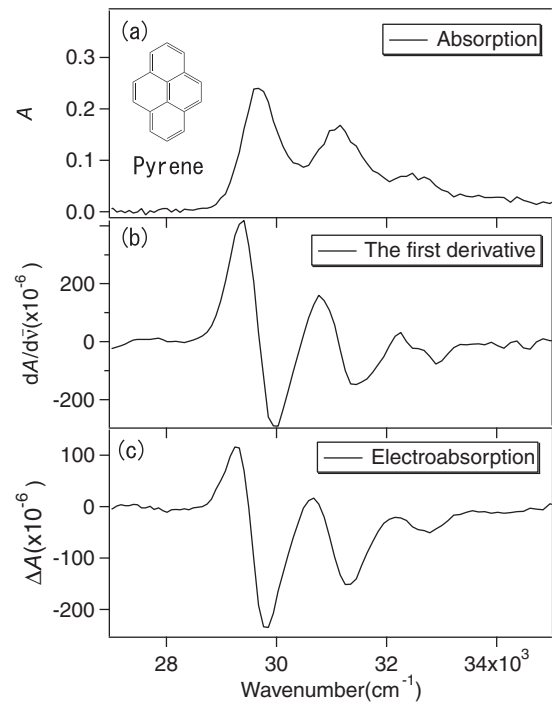


図 2 Pyrene/Benzene 溶液 ( $6.64 \times 10^{-3}$  mol/l) の (a) 吸収スペクトル, (b) 吸収スペクトルの 1 次微分, (c) 電場変調吸収スペクトル