HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	有機薄膜中における9,9'-ビアントリル吸収・蛍光に対する電場効果
Author(s)	西村, 賢宣; Nishimura, Yoshinobu; 岡崎, 茂俊 他
Citation	北海道大學工學部研究報告, 176, 33-41
Issue Date	1996-02-28
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/42470
Type	departmental bulletin paper
File Information	176_33-42.pdf

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

北海道大学工学部研究報告
第176号（平成8年）

Bulletin of the Faculty of Engineering
Hokkaido University, No. 176 (1996)

有機薄膜中における9,9′－ビアントリル吸収・蛍光に対する電場効果

西村賢宣　岡崎茂俊
太田信廣　山崎巖

（平成7年11月15日受理）

Electric field effect on emission of 9,9′-bianthryl in polymer films

Yoshinobu NISHIMURA, Shigetoshi OKAZAKI, Nobuhiro OHTA and Iwao YAMAZAKI

(Received November 15, 1995)

Abstract

Electric field effects on the absorption and fluorescence spectra of 9,9'-bianthryl doped in polymer films of polymethylmethacrylate (PMMA) have been examined using electric field modulation spectroscopy. The electroabsorption spectra are very similar to the first derivative of the absorption spectra, indicating that the field-induced change in absorption spectra results from a change in molecular polarizability following photoexcitation, as in the case of anthracene. On the other hand, the electrofluorescence spectra are reproduced by a combination of the fluorescence spectra, its first and second derivative spectra, exhibiting certain changes in both the electric dipole moment and the molecular polarizability following emission. The presence of the electric dipole moment suggests that the fluorescing state of BA films is represented by a mixture of a locally excited state and a charge transfer state in PMMA.

1. まえがき

9,9'-ビアントリル（BA)は環境によって異なる二つの発光帯を示す二重蛍光という特徴的な性質を持っているために，多くの研究が幅広い興味を呼び，研究テーマとして取り上げられてきている。[1,2,3,4,5] 9,9'-ビアントリル(BA)の吸収スペクトルはアントラセンと非常に類似しており，基底状態においては，アントラセン環どうしの相互作用は非常に小さいことを示している。しかし，この分子の蛍光特性はアントラセンとは全く異なり，溶媒の極性や粘性に大きく依存することが知られている。たとえば粘性の高い無極性溶媒中では振動構造を持ったアントラセン類似の蛍光を示すのに対し，低粘性溶媒中ではほとんど構造のない蛍光が観測されるようになる。また，極性溶媒中ではその他に長波長に極大をもつブロードな蛍光スペクトルが現われ，いわゆる二重蛍光が観測されるようになる。このように種々の観測条件下において特徴的な蛍光スペクトルが得られており，溶媒の極性・粘度，媒体[6]，圧力[7]，温度[8]に大きく依存することが報告されている。

分子化学専攻　機能設計化学講座

これらの現象には，２つの緩和プロセスが関与していると考えられる。１つはアントラセン環どうしのねじれ運動に基づくコンフォメーションの変化であり，もう１つは溶媒に助けられた電荷移動プロセスの出現である。

これらのプロセスの関係を明らかにすることは電子供与性基と電子受容性基の間でねじれ運動を伴って起こる分子内電子移動，いわゆる"Twisted Intramolecular Charge Transfer (TICT)"の解明につながるということで興味が持たれてきた。さらに対称性をもつ分子にもかかわらず一方から他方へ電子移動が起こるということは光合成系におけるバクテリオクロロフィルのスペシャルダイマーからフェオフィチンへの電子移動経路がやはり右回り，左回り同等であると考えられるにもかかわらず，一方向のみで起こるということと非常に類似しており，BA の左右対称性がなぜくずれるのか，なぜ電気双極子モーメントをもつのかがわかれば光合成系での電子移動反応に対する機構解明につながるということで多くの関心が持たれてきた。

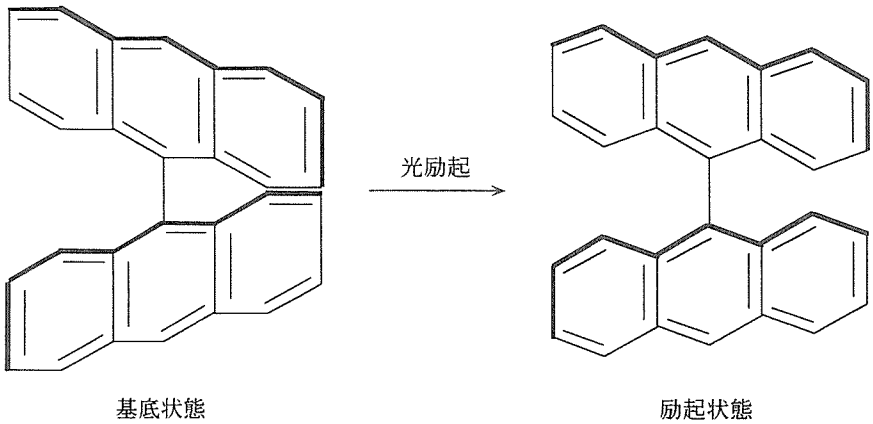

図１　光励起に伴う BA の構造変化

超音速分子ビームを用いて得られた基底状態(S_0)と励起状態(S_1)のポテンシャル曲線の結果から，S_0ではお互いが直交している構造が最も安定なのに対し，S_1状態ではお互いが67度と多少平面に近づいている方が安定であることがわかっている（図１）[9]。すなわち，基底状態において二つのアントラセン環が直交した構造をとり，励起直後のフランク-コンドン状態でもこの構造は維持されている。励起直後の高い振動状態からの緩和後，アントラセン環は直交した構造から平面構造に近づいたねじれ構造をとるため，二つのアントラセン環の間に電荷移動相互作用が生じるようになり，発光スペクトルは振動構造がなくなった幅の広いものが観測されるようになる。さらに媒体の雰囲気が電荷移動相互作用をより安定化させるような場合，電子移動が生じ，一電子還元されたアントラセン環と一電子酸化されたアントラセン環の組み合わせになると考えられる。事実，極性溶媒中で電子移動反応が起こっていることはアントラセンのカチオンおよびアニオンの過渡吸収スペクトルの測定によって確かめられている[2,10]。結局アントラセン類似の蛍光はアントラセン環に励起が局在化したいわゆる LE 状態からの蛍光であると考えられており，長波長部に極大をもつブロードな蛍光は電荷移動状態からの蛍光であるとされている。中島ら[10]は極性溶媒中では，励起後500ps 以内では LE と電荷移動をした状態(CT)の間に平衡が存在することを示した（図２）。ただし，極性溶媒中では CT 状態，無極性溶媒中では LE 状態からの蛍光が圧倒的に多いと考えられている。また，蛍光スペクトルの温度依存性の研究[4]から，励起状態において温度に依存したねじれの分布が存在し，それぞれのねじれ状態から発光することが確認されている。

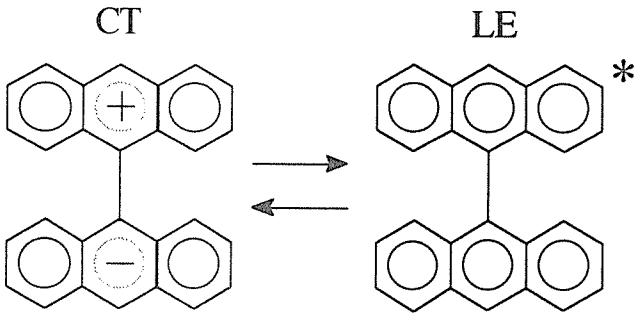

図2　励起状態におけるLEとCT状態の間における平衡の模式図

ところで発光状態がCT状態なのかLE状態なのかといった問題に関しては発光種の電気双極子モーメントや分子分極率を求め，アントラセンの場合と比較することにより確実な情報を得ることができると考えられる。かかる観点からBaumannら[11]は種々の溶媒中におけるBA蛍光偏光特性の電場効果を調べている。得られた結果は，基底状態と励起状態間の分子分極率の違いのみによって説明することはできず，いづれの溶媒においても永久双極子モーメントの存在を仮定する必要があると結論した。彼らは一つの発光状態を仮定し，その発光状態における電気双極子モーメントのみならず，発光に伴う電気双極子モーメントの変化を求め，それらの値が溶媒極性の増加とともに大きくなることを示している。また，波数分解された蛍光スペクトルの電場効果と全積分強度に対する電場効果から求めた電気双極子モーメントについて，異なる値が得られるということから，電気双極子モーメントの異なる二種類の発光状態があると結論した。ところが，発光状態の電気双極子モーメントよりもフランク-コンドン基底状態での双極子モーメントが大きく，しかもその向きが反対になるといった不思議な結果が得られるなど，彼らの結果には不可解な点が数多い。複雑になる要因として，お互いのアントラセン環が自由に回転できるという効果と電子移動プロセスが複雑にからみ合っていること，さらに溶液中では分子の配向が容易に変化し，結果の解析がなかなか困難という点があげられる。

そこで，今回，PMMAのポリマー中にBAをドープし，その吸収・発光スペクトルに対する電場効果を調べた。溶液中とは異なり，分子配向の変化，分子のコンフォメーションの変化が比較的抑制されると考えられるポリマー系においてBAの発光状態の電気的特性はどうなのか，又それはアントラセンとはどう異なるのかをそれらの結果に基づいて検討した。

2．実　　験

BAは文献[12]にしたがって合成し，カラムクロマトグラフィーにより精製した。媒体として用いたポリメチルメタクリレート(PMMA，平均分子量＝120,000)はAldrichから購入し，メタノールとベンゼンを用いて3回の再沈殿により精製したのち乾燥させた。スペクトルグレードのベンゼン(Cica-Merck)はそのまま溶媒として使用した。石英基板には不純物からの蛍光をなくすために無蛍光性石英基板を使い，水酸化ナトリウムのメタノール溶液(体積比，水：メタノール＝1：1)で処理してMilli Q水で洗浄し，さらにプラズマクリーナーで表面処理して実験に使用した。

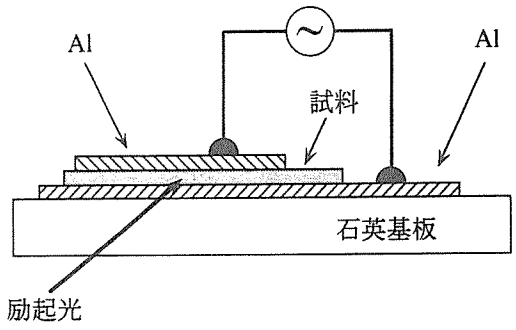

図3 測定試料の模式図

石英基板上に電極としてアルミニウムを蒸着するために，真空蒸着装置（日本電子製JEE-5B)を用いた。その際，蛍光測定に支障をきたさない程度に半透明状に，かつ導通するようにアルミニウムを蒸着(約0.2μm)した。そして，BA を含む PMMA のベンゼン溶液(5.6×10^{-4}M)を先に蒸着したアルミ電極上に滴下し、数日かけてゆっくりと乾燥させ，さらに真空ポンプを使って十分に乾燥させた。キャストした基板の上にもう一方の電極を蒸着し，銀ペーストを使って電極にリード線を取り付けた(図3)。電極間の厚さはミツトヨ製の非接触表面粗さ測定器(SV-9700)を用いて測定した。通常，厚さは～10μm であった。

電場吸収測定法については既に報告した論文[13]に詳しい。図4には蛍光電場変調による蛍光スペクトル測定装置の概要を示した。測定に用いた日本分光製の蛍光分光測定装置(FP777) は，外部制御用のコマンドを内蔵しており，パソコンと接続することによりそれらの機能を利用することができる。また印加している電場強度を同時に測定するために，デジタルマルチメーター(ADVANTEST, TR6846)も接続した。さらに，これらの装置をリモートコントロールするためのソフトを作製し，自動で電場スペクトル測定ができるようにした。真空セルに固定された試料は真空ポンプで十分

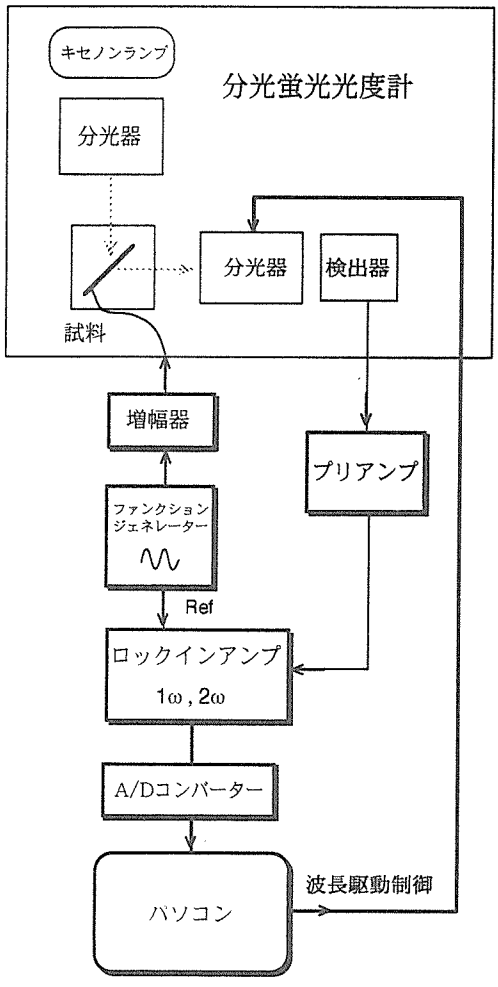

図4 電場変調蛍光測定装置の構成図

に脱気し，蛍光分光器の試料室に配置した。励起光の散乱光が蛍光観測側に届きにくいように位置を調整し，励起波長350nm で測定した。試料に印加する交流電圧はファンクションジェネレーター(岩通 SG-4311)により発生させたものを増幅して用いた。作用させた最大電場は蛍光測定では2.2×10^5V/cm($\omega=40$Hz)，吸収測定では2.0×10^5V/cm ($\omega=500$Hz)とした。FP777からの信号はプリアンプで増幅した後，ロックインアンプ(NF 回路，LI-574)によって処理され，印加交流電場の変調周波数と同じ周波数(1 ω)および2倍の周波数(2 ω)に同期した蛍光強度の変化量を見積もった。この動作を各波長で行うことによって，電場変調蛍光スペクトルを測定した。これらの信号と同時に全蛍光強度および印加電圧もパソコンに取り込んで，演算処理を施し，最終的なデータとした。

3．結果と考察

永久電気双極子モーメント(μ)および分子分極率(α)を有する分子に，外部電場を作用させた場合，分子のエネルギー準位は各状態の μ や α の大きさに応じて変動し，吸収スペクトルや発光スペクトルにいわゆる Stark シフトが観測される。そこで Stark 効果に関する簡単な説明を以下に行う。ここでは基板に垂直な方向（Z 方向）の電場（その大きさを F_z とする）を考えることにする。μ_z および α_{zz} はそれぞれ基底状態での z 方向での平均的な双極子モーメントおよび分極率，μ_z^* および α_{zz}^* は励起状態での値とすると，励起エネルギーの変化(ΔE)は以下のように与えられる。[14,15,16]

$$\begin{aligned}\Delta E &= -\Delta\mu_z F_z - \Delta\alpha_{zz} F^2{}_z/2\\ \Delta\mu_z &= \mu_z^* - \mu_z\\ \Delta\alpha_{zz} &= \alpha_{zz}{}^* - \alpha_{zz}\end{aligned} \tag{1}$$

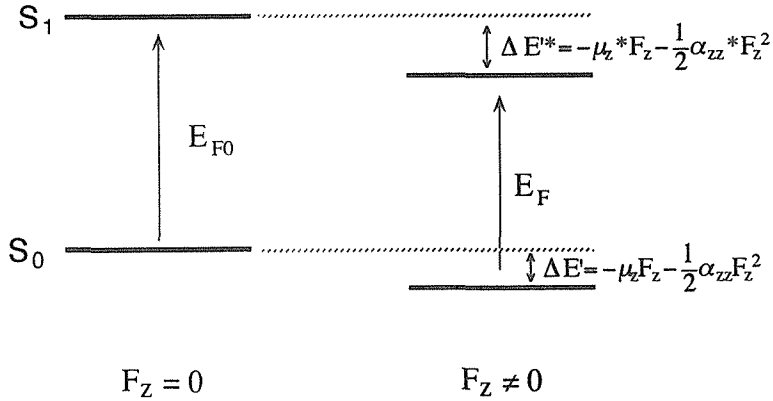

図5　電場によるエネルギーレベルの変化の概念図

これを模式的に表わしたのが図5である。電場の印加により基底状態および励起状態のエネルギーレベルはそれぞれ，$\Delta E'$および$\Delta E'^*$だけ変化し，$\Delta E'$と$\Delta E'^*$の大小関係で吸収や蛍光スペクトルがブルーシフトするのか，もしくはレッドシフトするかが決まることになる。また，外部電場を摂動とみなすことができるとすると，電場 F_z 下での励起エネルギー E での吸光度 $A(E, F_z)$ は以下のようになる。

$$A(E,F_z) = A(E,0) - (dA/dE)\Delta\mu_z F_z + (1/2)\,[d^2A/dE^2)(\Delta\mu_z F_z)^2 - (dA/dE)\,\Delta\alpha_{zz}F_z{}^2] \quad (2)$$

ここで A(E,0) は外部電場がない場合の吸光度である。実験的には透過光強度 I(E) および電場によるその変化量 ΔI(E) を求めることにより吸光度の変化量 $\Delta A(E,F_F)$ ($\equiv A(E,F_z) - A(E,0)$) を見積もることができる。吸光度の変化が非常に小さい場合，すなわち，$\Delta I(E)/I(E) \ll 1$ のときには，

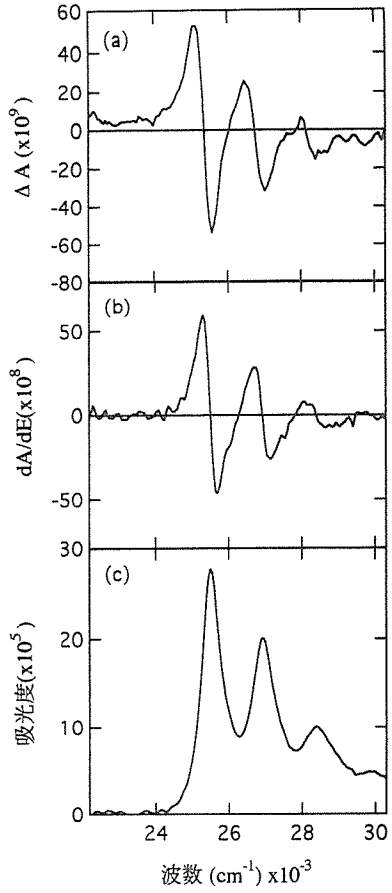

図 6 (a) 2 ω(ω=500Hz)モードで観測時の電場変調吸収スペクトル(2.0×10⁵V/cm)、(b)吸収スペクトルの一次微分形、(c)吸収スペクトル。

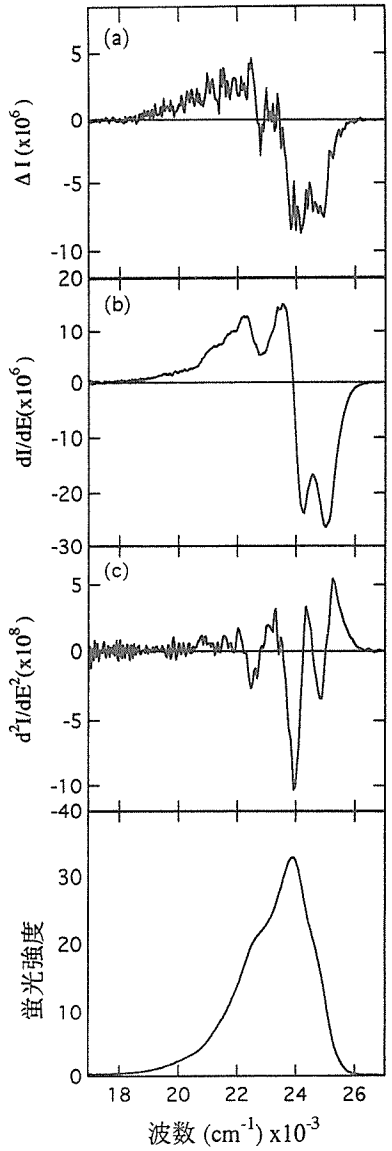

図 7 (a) 2 ω(ω=40Hz)モードで観測時の電場変調蛍光スペクトル(2.2×10⁵V/cm)、(b)蛍光スペクトルの一次微分形、(c)蛍光スペクトルの二次微分形、(d)蛍光スペクトル

$\Delta A(E, F_z)$は$-[\Delta I(E)/I(E)]/2.303$で与えられることになるためである。ただし，$\Delta I(E)/I(E)$の観測量は電極間の内部反射による試料の多重吸収を考慮にいれる必要がある[17]。そこで，電極間の多重反射を考慮した補正パラメーターpを導入すると，$\Delta A(E, F_z) = -[\Delta I(E)/I(E)p]/2.303$となる。補正パラメーターpは今回多重反射による吸光度の増加から見積もることができた。これらの点に留意して得られた電場変調吸収スペクトルが図6に示してある。

このBAの電場変調吸収スペクトルは1 ωでは全く観測されず，PMMA中にBAが均一分散していると仮定した場合に期待される結果，$\Delta\mu_z F_z = 0$，と一致した。このポリマー中におけるBAの吸収スペクトルはアントラセンのスペクトルと酷似しており，かつ既報の論文6)に示されているものと非常によい一致を示している。一方，2 ωで観測された電場変調吸収スペクトルは図6のように得られ，吸収スペクトルの一次微分とよい対応を示していることがわかる。このことは吸収スペクトルの電場効果がStarkシフトによるものであることを示すとともに，(1)と(2)式から，この原因は光励起に伴う分子分極率の違いによるものであり，電場により赤方シフトする結果であることがわかる。結局，これら電場変調スペクトルからPMMA中のBAのαは最低励起一重項状態(S_1)では基底状態と比較して90 Å^{3}だけ大きくなるという結果が得られた。

蛍光スペクトルに対しても，吸収スペクトルに対するのと同様のStarkシフトが期待され，各エネルギーでの蛍光強度の電場による変化は(2)式と類似の式で表わすことができる。すなわち，電場の2乗に比例する蛍光強度の変化量の中で，励起状態と基底状態間の電気双極子モーメントの差に基づくものは蛍光スペクトルの2次微分に，また分子分極率の違いによるものは蛍光スペクトルの1次微分にスペクトルが一致してくることになる。2.2×10^5V/cmの電場を作用し，2 ωで観測されたPMMA中におけるBAの電場変調蛍光スペクトルが，蛍光スペクトルおよびその一次微分，二次微分スペクトルとともに図7に示してある。

実測の電場変調蛍光スペクトルは，蛍光スペクトルの一次微分と比較的似ており，発光に伴う分子分極率の変化が電場スペクトルに大きく関与していることがわかる。しかし，両者が完全に一致しているわけではない。例えば，一次微分スペクトルでは25,000cm^{-1}のシャープな負のピークが最大値を示す（$|\Delta I_F|$が最大）のに対し，実測ではこのピークよりも低エネルギー側に位置するピーク(～24,000cm^{-1})の方が$|\Delta I_F|$は大きい。また一次微分スペクトルでは23,000cm^{-1}近傍に正の最大のピークが観測されるのに対し，実測ではこの近傍では$\Delta I_F = 0$となっている。そこで蛍光スペクトル，その一次および二次微分スペクトルの線形結合により実測のスペクトルを再現することを試みた。シミュレーションで得られたスペクトルが図8に示してあるが，実測のスペクトルに非常に近いことがわかる。このスペクトルは，

$$\Delta I_F (\equiv I_F(E, F_z) - I_F(E, 0)) = A \times I_F(E, 0) + B \times \frac{dI_F}{dE} + C \times \frac{d^2 I_F}{dE^2} \qquad (3)$$

により得られたものである。ただし，$A = -7.47\times10^{-5}$，$B = 0.282$，$C = 29.8$である。右辺の第2，第3項は電場吸収スペクトルの場合と同様，各々遷移に伴う分子分極率および電気双極子モーメントの変化に対応するもので，これらの値からBAの発光種の$\Delta\alpha$および$\Delta\mu$は各々210 Å^3，2.1 Dと得られた(いずれも励起状態のほうが大きい)。吸収と蛍光プロセスに対して基底状態は共通と考えることができる。したがって，発光種は励起直後のものと比較して分子分極率が120 Å^{3}だけ大きく，かつ2.1Dの永久電気双極子モーメントをもつと考えられる。

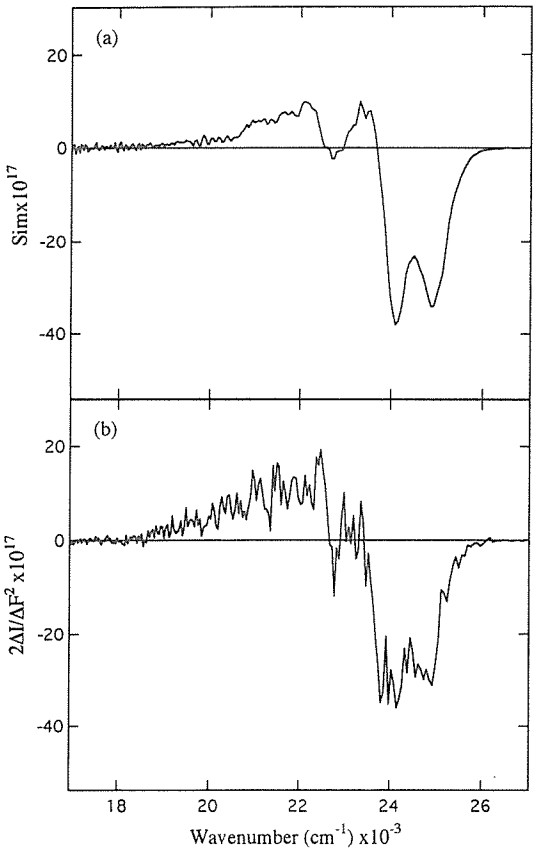

図8 (a)(4)式に基づいたシミュレーションスペクトル、(b)実測の電場変調蛍光スペクトル(2 ω(ω=40Hz)モード)

電場変調吸収スペクトルは光励起に伴う分子分極率の変化でほぼ説明ができることから，基底状態のコンフォメーションおよびその励起フランク-コンドン状態では永久電気双極子モーメントはないと考えられる。また得られた $\Delta\mu$ の値90 Å^{3}はアントラセンの値に近いものである。しかし，発光状態の分極率は励起フランク-コンドン状態の値に比較して非常に大きく，かつ $\mu(\neq 0)$が存在することになる。このことはPMMA中のBAの発光状態は完全なLE状態ではなく，二つのアントラセン環の間での電子移動に基づく電荷移動状態とLE状態が混在したものであると結論づけることができる。PMMA中にドープされたBAは励起状態の寿命の間にポリマーマトリックスの極性と自由体積によってアントラセン環のねじれ角がほんのわずか変化し，電子がBA全体に分極するとともに周囲のポリマーの非対称的な環境の下に一部電子がどちらかのアントラセンに移動したと考えられる。これは例えばポリハイドロキシエチルメタクリレート中のBA蛍光スペクトルの赤方端励起効果に基づいて述べられているポリマー中においても電子移動が起こるという指摘[6]とも一致する。

このようにしてPMMA中のBAの蛍光状態は，吸収直後の励起フランク-コンドン状態とは大きく異なり分子分極率が非常に大きく，かつ永久電気双極子モーメントを有することがわかった。このことは，大きなコンフォメーションの変化が一見阻害されているかのように思われるポリマー中であっても，しかも極性のそれ程大きくないPMMA中であっても，光励起後，アントラセ

ン環のねじれがほんのわずか生じ，電子移動が起こることを示している。最後に，電場変調蛍光スペクトルの解析の中で(3)式の第一項の寄与について簡単に触れておきたい。この項は蛍光強度の増減を反映したものであり，本結果では蛍光強度が電場2.2×10^5V/cmで，約0.01%減少することを示している。このことは励起フランク-コンドン状態から発光状態に移る効率がわずかに減少することを示している。発光状態は電子移動の起こったCT状態の寄与を含んでいることを考慮するならば，この電場効果は電子移動に対する電場効果ということを示唆しているようにも思われる。この電子移動に対する電場効果は反応の外部制御という観点から非常に重要な問題であり，今後の重要な課題となるであろう。BAを例にとるならばPMMA中よりももっとCT性の強い蛍光を発する系でこれらの蛍光収率の電場効果を調べてみる必要があると考えている。

参考文献

1) T. J. Kang, M. A. Kahlow, D. Giser, S. Swallen, V. Nagarajan, W. Jarzeba and P. F. Barbara: J. Phys. Chem., 92, 6800 (1988).
2) N. Mataga, H. Yao. T. Okada and W. Rettig: J. Phys. Chem., 93, 3383 (1989).
3) T. J. Kang, W. Jarzeba, P. F. Barbara and T. Fonseca: Chem. Phys., 149, 81 (1990).
4) R. Wortmann, K. Elich, S. Lebus, and W. Liptay: J. Chem. Phys., 95, 6371 (1991).
5) P. F. Barbara and W. Jarzeba, in: Advances in photochemistry, Vol. 15, eds. D. H. Volman, C. K. Hammond and K. Gollnick (Wiley, New York, 1990).
6) K. A. Al-Hassan and T. Azumi: Chem. Phys. Lett., 150, 344 (1988).
7) K. Hara, T. Arase and J. Osugi: J. Am. Chem. Soc., 106, 1968 (1984).
8) R.-J. Visser, P. C. M. Weisenborn, P. J. M. van Kan, B. H. Huizer, C. A. G. O. Varma, J. M. Warman and M. P. De Haas: J. Chem. Soc. Faraday Trans., 81, 689 (1985).
9) K. Yamasaki, K. Arita and O. Kajimoto: Chem. Phys. Lett., 123, 277, (1986).
10) N. Nakashima, M. Murakami and N. Mataga: Bull. Chem. Soc. Jpn., 49, 854 (1976).
11) W. Baumann, E. Spohr, H. Bischof and W. Liptay: J. Luminescence, 37, 227 (1987).
12) F. Bell and D. H. Waring: J. Chem. Soc., 149, 267 (1949).
13) N. Ohta, S. Okazaki and I. Yamazaki: Chem. Phys. Lett., 229, 394 (1994).
14) W. Liptay, in Excited States, edited by E. C. Lim (Academic Press, New York, (1974), pp. 129-229.
15) R. M. Hochstrasser: Acc. Chem. Res., 6, 263 (1973).
16) W. Liptay: Angew. Chem., 81, 195 (1969).
17) H. Kuhn, D. Moebius and H. Buecher, in: Physical methods of chemistry, Vol. 1, Part IIIB, eds. A. Weissberger and B. W. Rossiter (Wiley, New York, 1972) pp. 577-702.