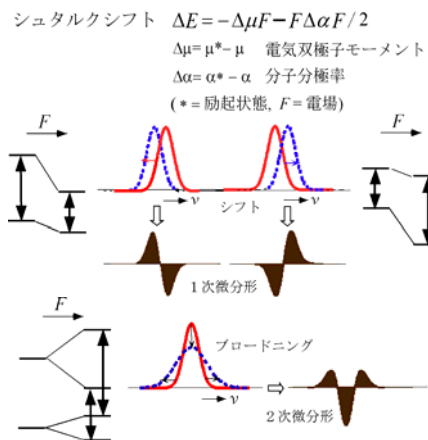


ディビジョン番号	2
ディビジョン名	光化学

大項目	1. 基礎光化学
中項目	1-2. 励起状態の電子構造
小項目	1-2-1. 有機分子

概要（200字以内）

電子励起状態における永久電気双極子モーメントや分子分極率、遷移モーメントの分極率や超分極率は、光励起に伴うダイナミクスや光機能物性と密接に関係する。吸収・発光スペクトルへの電場効果、いわゆるシュタルク効果の測定により電子構造に関連する物理量を求めることができる。またお互いの関係を利用することにより、光誘起反応の制御や、非線形光学材料、EL発光素子、光導電性物質等の新奇光機能材料探索が可能となる。



現状と最前線

吸収・発光スペクトルへの電場効果よりシュタルクシフトを見積り、電子励起状態における電気双極モーメント (・) や分子分極率 (・) を求める研究がなされている。同様の実験により、屈折率の電場による変化や非線形光学効果 (非線形感受率) を調べる研究がなされている。発光測定における電場効果の測定からは、光反応に伴って生じるエキシマーやエキサイプレックスといった短寿命分子間錯体の電気的特性に関する研究が行われている。

電場吸収測定の一例として、図1に示す種々の長さのポルフィリンアレイ (ZN) をポリマー中にランダムに分散し、0.75 MV/cmの電場を印加して得られた電場吸収スペクトルを図2に示す。ポルフィリン環同士の遷移モーメントの双極子-双極子相互作用により、Soret帯が分裂し長波長側にシフトする吸収帯に関しては、電場吸収スペクトルは吸収スペクトルの二次微分形となり、励起状態で大きな・を有することを示している。・は、ポルフィリンの数が増えると共に、増加するが、約10個程で飽和する。

シュタルクシフトの存在は、外部電場により各電子状態の準位を変動させることができること、またそのことを利用して光励起状態からの反応を制御できること、を示している。例えば、光誘起電子移動反応においては、反応前後のエネルギー差が電場で変われば、反応速度が変化する。ポルフィリン (POR) と C<sub>60</sub> の連結分子の電場蛍光スペクトルは、PORからの蛍光が亜鉛ポルフィリンでは電場により増加し (図3左)、フリーベース化合物では (図3右)、

逆に電場により減少する。生成ラジカルイオン対の電気双極子モーメントの大きさに応じてエネルギー準位が電場によりシフトし、POR の励起状態から  $C_{60}$  への電子移動が、電場により速くなったり、遅くなったりと、制御されることを示している。

吸収・発光スペクトルへの電場効果は、今後は固体凝集系だけではなく、配向分極率も重要となる極性溶媒を含む溶液中で容易に行うことができるようになるであろう。また高空間分解能、高速時間分解能で調べることにより、分子が閉じ込められた周囲の

環境の局所場の大きさが、時々刻々と高速に変化する様を捉えることになる。そしてこの方法を、生物系に適用することにより、例えば、生細胞内の局所電場強度のイメージング測定等が可能となろう。また、光学スペクトルにおいて量子サイズ効果を示す少数多体系における発光特性および光機能物性の特異性は、電子励起状態における電子構造との関係で理解されることになる。また、光励起に伴う電気双極子モーメントの増加が、単調に長さに比例するような分子ワイヤーを得ることができるならば、超伝導性を有する光電導性が得られるのではないかと期待しており、かかる新奇機能物性を示す物質の探索も重要となる。

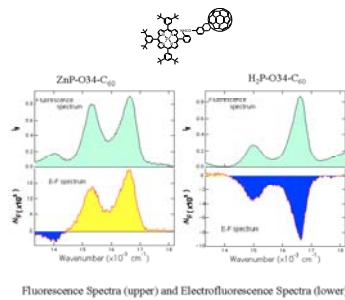


図3、連結分子の蛍光（上）、電場蛍光スペクトル（下）。

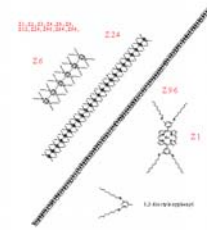


図1、ポルフィリンアレー（ZN）の構造

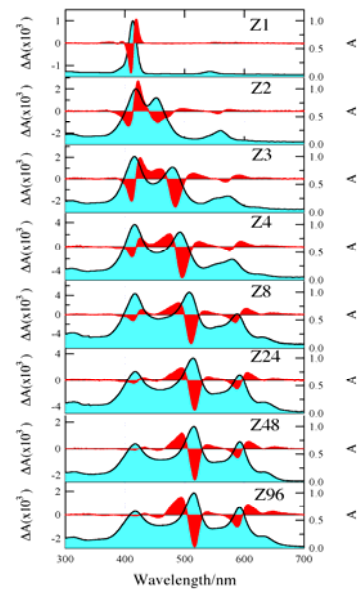


図2、種々のZNの吸収と電場吸収スペクトル

将来予測と方向性

- ・ 5年後までに解決・実現が望まれる課題

溶液中における吸収、発光スペクトルの電場効果およびその高速時間分解測定  
光励起電気双極子モーメント変化量の空間イメージング測定と時空間分解電場分布測定

- ・ 10年後までに解決・実現が望まれる課題

光励起状態で超大電気双極子モーメントを有する新奇光機能材料の創成  
電子励起状態における電子構造の解明と光励起ダイナミクス、光機能物性との相関の解明

キーワード

吸収・発光スペクトルへの電場効果、電気双極子モーメント、分子分極率、電子構造と反応と光機能物性の相関、時空間分解電場効果

(執筆： 太田信廣)