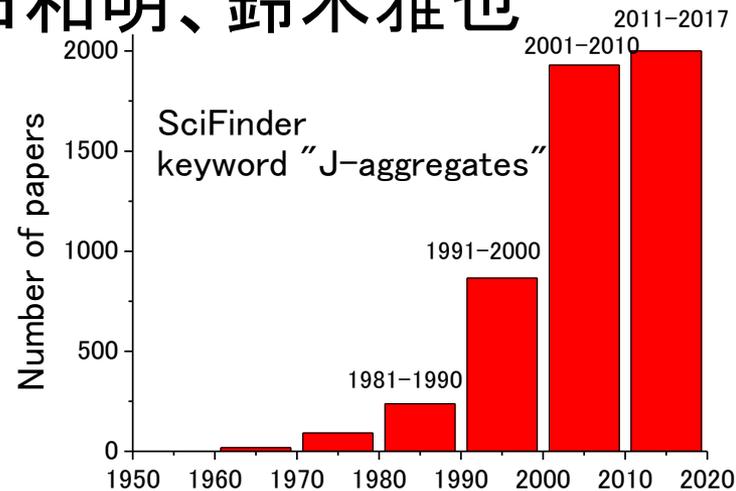
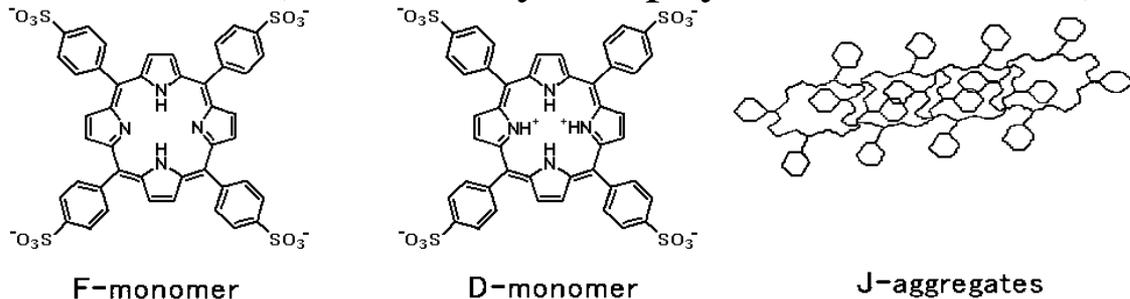


[5]ポルフィリンJ会合体の 巨大な電気光学応答

中田和明、鈴木雅也

TPPS分子(Tetra Phenyl Porphyrin Sulfonic acid)



J会合体に関する論文数は指数関数的に増加。現在毎年300報近くの論文が出版され、その重要性は増すばかりである。

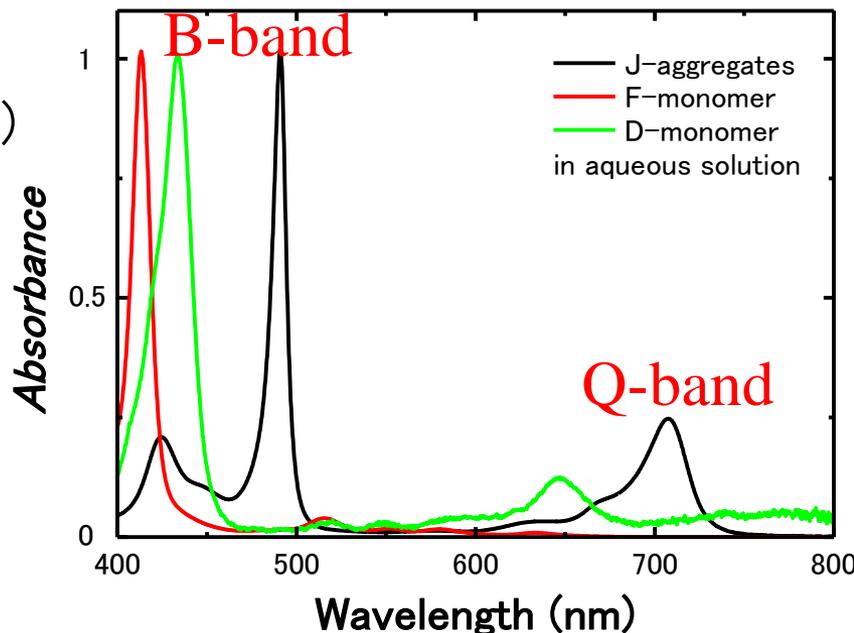
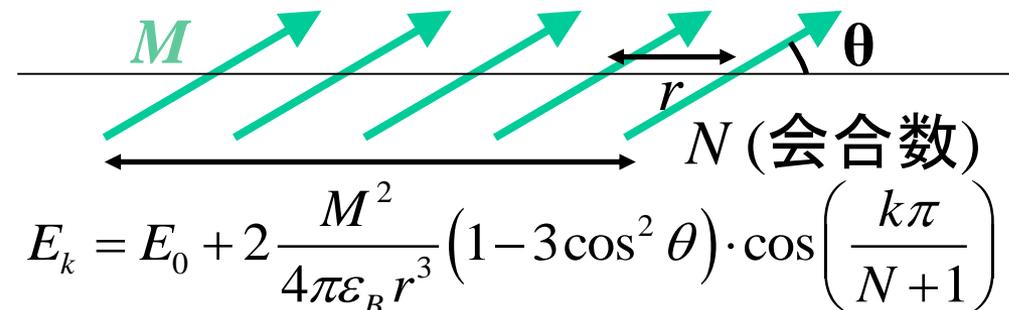
TPPS J会合体: 単量体分子が自発的に静電引力によって会合 フレンケル励起子を形成し吸収帯が低エネルギーシフト、鋭く強い吸収

水溶液中で二つの状態

F単量体 TPPS(4-) D単量体 TPPSH₂(2-)

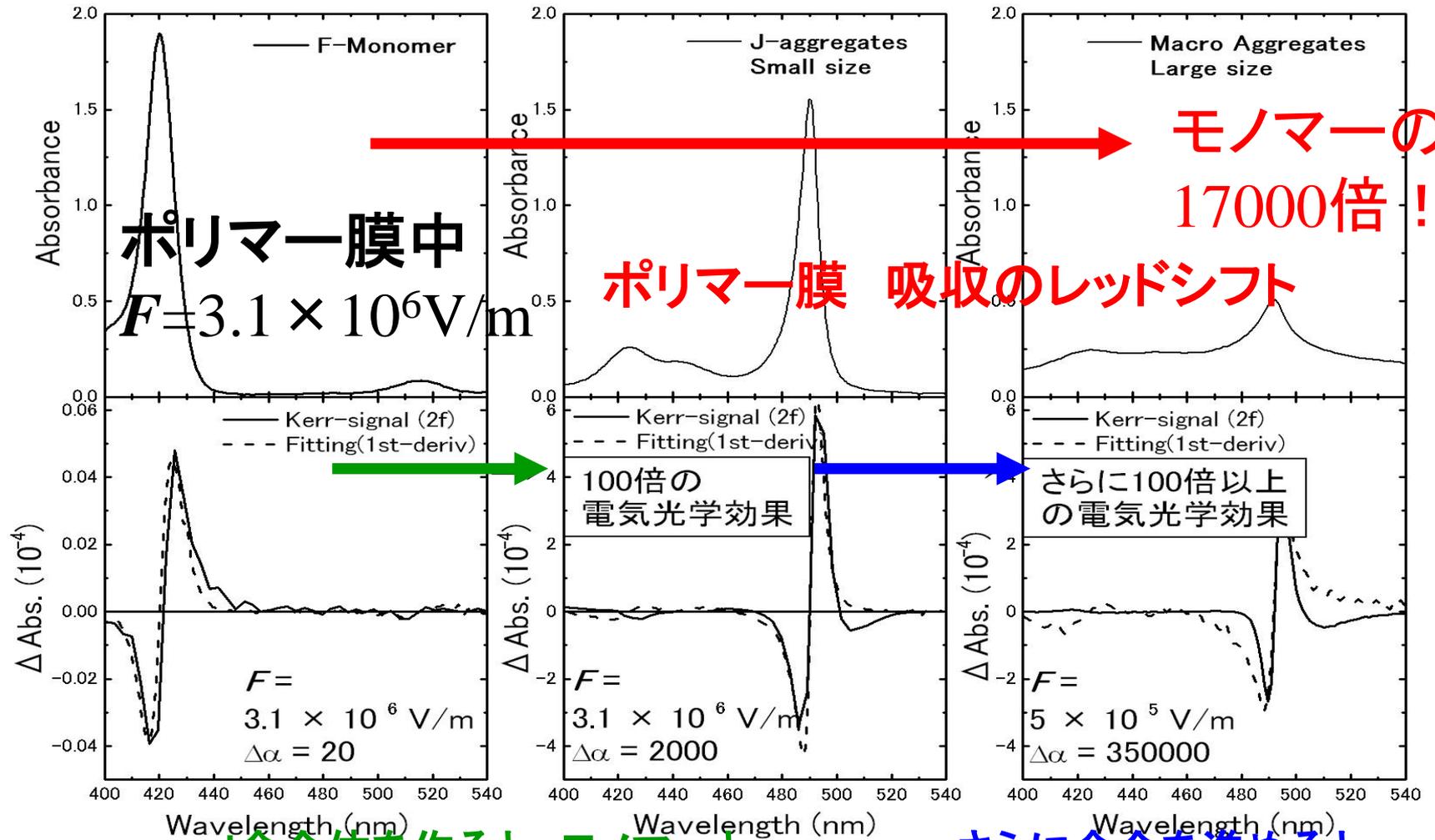
対称性のよい平面的な分子

ポルフィリン環による二つの吸収帯(Q, B)



J会合体励起子吸収の巨大な電気光学効果

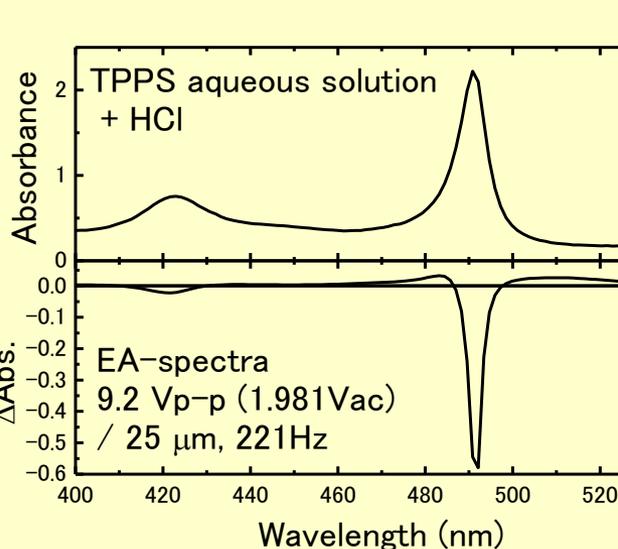
(カー効果: 電場の2乗に比例する吸収変化) $\Delta A \propto \Delta\alpha F^2$



J会合体を作ると、モノマーと同程度の吸収なのに電場による吸収変化は100倍

さらに会合を進めると印加電場Fは~1/10なのに同程度の吸収変化

J会合体水溶液の巨大な励起子電気光学効果



水溶液中

$F = 8 \times 10^4 \text{ V/m}$

$\Delta A \propto \Delta \alpha F^2$

$\Delta \alpha$: 励起状態と基底状態

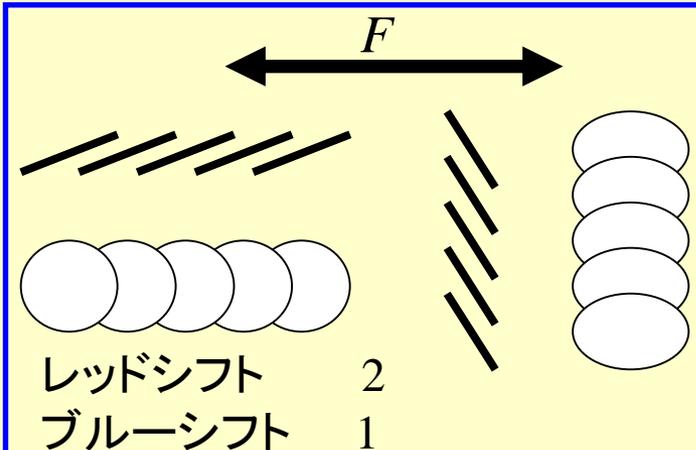
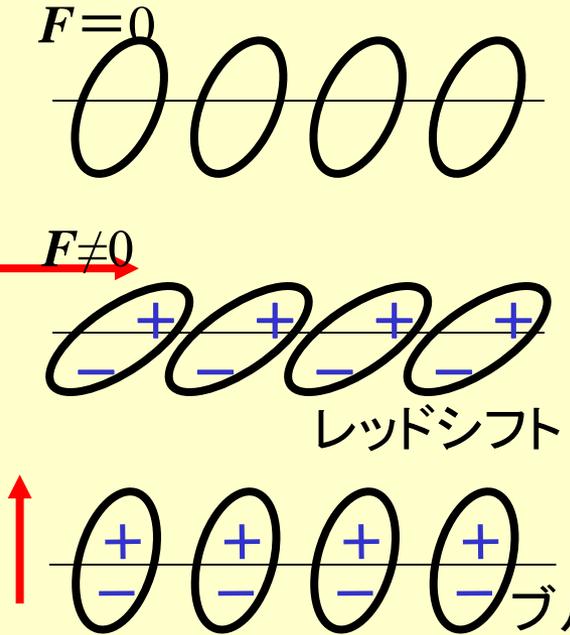
の差分極率

J会合体水溶液では、ポリマー膜中のJ会合体に比べて1/100の電場で1000倍の吸収変化
 巨大(10000000倍!)な電気光学効果
 水溶液 吸収のブロードニング

$|\Delta A / A| \approx 0.6 / 2.2 \approx 0.27$

分子再配置モデルの提案と検証

会合体構造の変化によって電気光学効果を説明



電場と会合体の向きの関係によってシフトの向きが決定。J会合体が2次元配向しているPVAフィルム中ではレッドシフトが優勢

水溶液中ではレッド・ブルーシフトが同程度 → ブロードニング 巨大な信号 電気二重層効果?