

# 2P094 ピコ秒時間分解赤外分光法による共役 $\pi$ 電子系高分子の光励起ダイナミクスの研究

(埼玉大院理工) ○竹沢 真人, 坂本 章

## 【序】

共役  $\pi$  電子系高分子の機能の発現には、光励起やドーピングにより高分子中に生成した局在励起状態が重要な役割を果たす。従って、局在励起状態の分子構造と電子状態の変化をダイナミクスまで含めて明らかにすることは、共役  $\pi$  電子系高分子の機能発現のメカニズムを理解するうえで重要である。本研究では、短寿命過渡種の分子構造とダイナミクスに関する情報を同時に得られるピコ秒時間分解赤外分光システムを用いて、延伸配向したポリ(*p*-フェニレンビレン) (PPV) と立体規則性ポリ(3-ヘキシルチオフェン) (HT-P3HT) の光励起状態の赤外吸収を測定し、その光励起ダイナミクスを明らかにすることを目的とした。

## 【実験】

〈試料〉 HT-P3HT をクロロホルム溶液からスピコート法により  $\text{CaF}_2$  基板上に成膜した。この HT-P3HT スピコート膜や延伸配向した PPV フィルムをクライオスタットのコールドヘッドに装着し、77.5 K においてピコ秒時間分解赤外吸収を測定した。

〈ピコ秒時間分解赤外分光システム〉 チタンサファイア再生増幅器の基本波出力 (785 nm) を 2 つに分け、一方の光で第二高調波 (388 nm) を発生させ、試料を励起するポンプ光として用いた。もう一方の光を光パラメトリック発生・増幅器に導き、得られたシグナル光出力とアイドラー光出力の差周波発生によりピコ秒赤外パルスを得て、プローブ光とした。以前のシステム [1] にポリクロメーターを導入するとともに、機器制御ソフトウェアの改良・作成を行った。

## 【結果と考察】

### [1] 延伸配向したポリ(*p*-フェニレンビレン)

図 1 に延伸配向 (約 8 倍) した PPV フィルムの高波数領域 ( $3000 \text{ cm}^{-1}$ : 電子遷移) 及び指紋領域 ( $1450 \text{ cm}^{-1}$ : 分子振動遷移) におけるピコ秒時間分解赤外吸収を示す。光誘起赤外吸収はすべて速い減衰成分 (10 ps 以下の時間領域) と遅い減衰成分 (3 ns 以上まで) からなる時間的挙動を示した。プローブ光の偏光を PPV フィルムの配向方向に対して垂直 (図 1 ▲, ◆) と平行 (図 1 ●, ■) にしてピコ秒時間分解赤外吸収を測定したところ、電子遷移・分子振動遷移ともにプローブ光の偏光が PPV フィルムの配向方向と平行なときに強い光誘起赤外吸収が観測された。このことから、局在励起状態の遷移双極子モーメントの方向は、PPV フィルムの配向方向と平行であると考えられる。また、ポンプ光の偏光を PPV フィルムの配向方向に対して垂直 (図 1 ●, ▲) と平行 (図 1 ■, ◆) にして同様の測定を行なったところ、垂直励起の場合には平

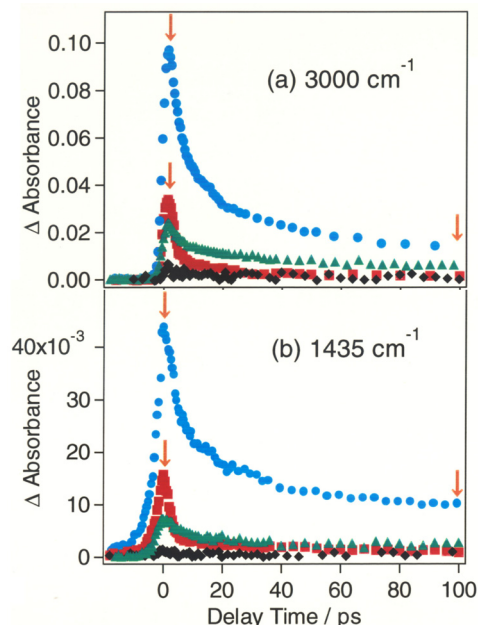


図 1 光励起された延伸配向 PPV フィルムのピコ秒時間分解赤外吸収

● : 配向 // プローブ光, 配向  $\perp$  ポンプ光  
■ : 配向 // プローブ光, 配向 // ポンプ光  
▲ : 配向  $\perp$  プローブ光, 配向  $\perp$  ポンプ光  
◆ : 配向  $\perp$  プローブ光, 配向 // ポンプ光

行励起の場合と比べて長寿命成分がより多く生成した。また、平行励起の場合には垂直励起に比べて短寿命成分の寿命がより短くなった。このように垂直励起と平行励起でダイナミクスが異なることから、垂直励起と平行励起では異なる局在励起状態が生成していると考えられる。

そこで、垂直励起と平行励起でピコ秒時間分解赤外吸収スペクトルを測定したところ、そのスペクトルは異なっていた。垂直励起して遅延時間 100 ps で測定した赤外スペクトルは定常光励起赤外差スペクトルや硫酸でドーブされた PPV フィルムの赤外スペクトルと比較的似ていた。このことから、垂直励起の場合の長寿命成分は「完全に電荷分離したフリーな正・負のポーラロン」に帰属されると考えた。また、垂直励起して遅延時間 2 ps で測定した赤外スペクトルはバンド幅とバンド位置が少し異なるものの、遅延時間 100 ps のときのスペクトルと比較的似ていたため、垂直励起の場合の短寿命成分は「電荷分離後に生成した正のポーラロンと負のポーラロンが鎖間相互作用している状態」に帰属されると考えた。一方、平行励起については鎖内電子励起が優先的に起こると考えられるので、「シングレット・エキシトン(電子励起状態)」が主に生成したと帰属した。

## [2] $\pi$ -スタックした立体規則性ポリ(3-ヘキシルチオフェン)

図2にHT-P3HTのクロロホルム溶液と赤外透過基板(CaF<sub>2</sub>)上に作成したスピコート膜の紫外・可視吸収スペクトルを示す。HT-P3HTスピコート膜の吸収極大(514 nm)は、クロロホルム溶液のもの(450 nm)に比べて大きく長波長側にシフトしていた。このことより、CaF<sub>2</sub>基板上でも $\pi$ -スタックした構造を有することを確認した。

図3にHT-P3HTスピコート膜の2500 cm<sup>-1</sup>でのピコ秒時間分解赤外吸収を示す。共役 $\pi$ 電子系高分子では、光励起による局在励起状態の形成に伴い、バンドギャップ中に新たなエネルギーレベルが出現することが知られている。観測した2500 cm<sup>-1</sup>の赤外吸収は分子振動由来ではなく、光励起によって高分子中に生成した局在励起状態のサブギャップ電子遷移に帰属されると考えられる。測定したピコ秒時間分解赤外吸収には、光励起直後の速い減衰を示す成分と、その後の遅い減衰を示す成分が観測された。短寿命成分は「シングレット・エキシトン」と「電荷分離後に生成した正のポーラロンと負のポーラロンが鎖間相互作用している状態」のどちらか一方またはその両方に帰属され、長寿命成分は「完全に電荷分離したフリーな正・負のポーラロン」に帰属されると考えている。今後、異なる遅延時間においてピコ秒時間分解赤外吸収スペクトル(指紋領域: 1800-1000 cm<sup>-1</sup>)を測定することで、長寿命と短寿命の過渡種を同定し、光励起ダイナミクスを明らかにしていく予定である。

[1] A. Sakamoto, O. Nakamura, G. Yoshimoto, and M. Tasumi, *J. Phys. Chem. A*, **104**, 4198 (2000).

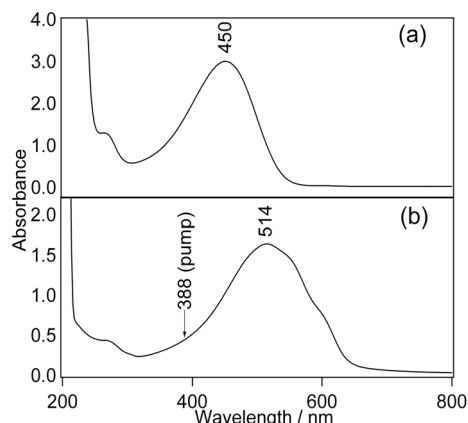


図2 HT-P3HTの(a)クロロホルム溶液と(b)スピコート膜の紫外・可視吸収スペクトル

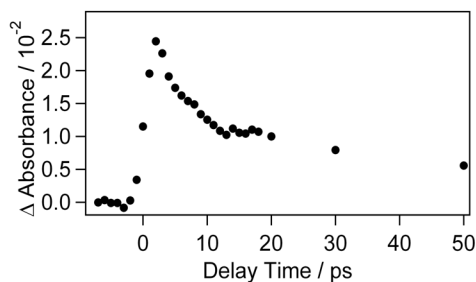


図3 HT-P3HTスピコート膜のピコ秒時間分解赤外吸収(プローブ光波数: 2500 cm<sup>-1</sup>)