

テトラセン単結晶の偏光ラマンスペクトル
(早大先進理工) ○岸田拓士, 古川行夫

【序】有機薄膜トランジスタの移動度は、有機半導体薄膜の結晶性や結晶粒界、形態、分子配向に依存しており、様々な薄膜の作製条件が研究されている。移動度向上のためには、多結晶薄膜の評価法の確立が重要である。有機トランジスタ材料として期待されるテトラセン ($C_{18}H_{12}$, 図1) の多結晶薄膜を評価するための基礎として、テトラセン単結晶

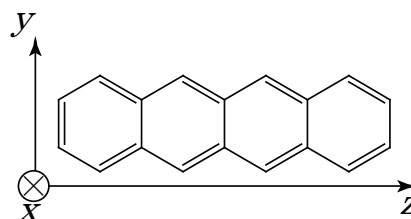


図1 テトラセン

晶 (三斜晶系, $a = 6.06$, $b = 7.84$, $c = 13.01$ Å, $\alpha = 77.13$, $\beta = 72.12$, $\gamma = 85.79^\circ$. 空間群 $P\bar{1}$, $Z = 2$) の偏光ラマンスペクトルを測定し、因子群解析を行い、測定結果を解析した。観測された偏光ラマンスペクトルから、分子の対称種 a_g と b_{3g} に属するバンドのラマンテンソル成分を決めた。

【実験】テトラセン単結晶を気流法(Ar ガス 20 ml / min)で作製し、平板状の結晶を得た。作製した結晶の X 線構造解析を行った。顕微ラマン分光計を使用し、633 nm 光 (直線偏光) を励起光として、長焦点 50 倍対物レンズ(NA, 0.50)を用いて、後方散乱配置で偏光ラマンスペクトルを測定した。励起光の電場と散乱光の電場が平行な場合の強度を I^{\parallel} , 垂直な場合の強度を I^{\perp} とする。NIST 準拠タングステン・ハロゲン標準光源を用いて、分光計の感度較正をおこなった。

【結果・考察】X 線構造解析から、平板の面は単結晶の(001)面すなわち ab 面であるという結果を得た。 ab 面に垂直な方向から 633 nm 光を入射して測定した偏光ラマンスペクトルを図2に示した。分子の点群は D_{2h} で、分子振動の既約表現は $15a_g + 7b_{1g} + 6b_{2g} + 14b_{3g} + 7a_u + 14b_{1u} + 14b_{2u} + 7b_{3u}$ である。空間群の因子群は C_i 点群と同型であり、単位胞に非等価な2個の分子が存在し、二つの分子のサイト群は両方とも C_i である。因子群解析の結果、分子内振動の既約表現は $84A_g + 84A_u$ であり、格子振動の既約

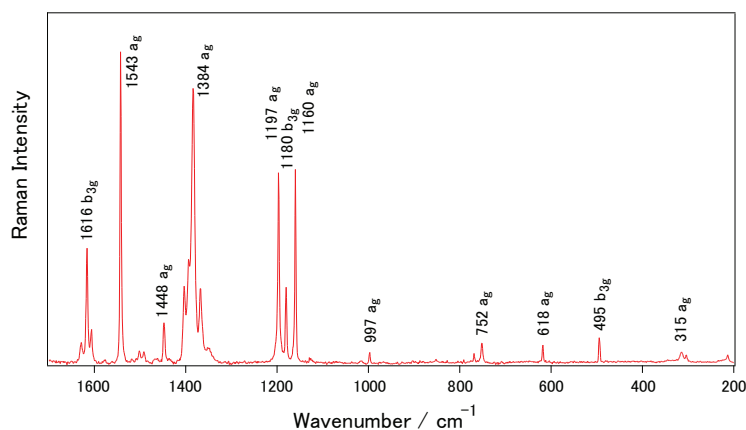


図2 ラマンスペクトル, I^{\parallel}

表現は $6A_g + 3A_u$ である。結晶の A_g 振動は分子の振動 a_g , b_{1g} , b_{2g} , b_{3g} と関係している。観測したスペクトルでは、結晶場の分裂は観測されなかった。孤立分子について基準振動計算(B3LYP/6-311G**)を行い、バンドの帰属を行ったところ、ほとんどのバンドは a_g と b_{3g} に帰属された。

次に、結晶の a 軸の方向を決めるために、 ab 面に垂直な方向から励起光を入射して、結晶を回転させて、スペクトルを測定した。1616 cm^{-1} (b_{3g})バンドについて、回転角と観測強度の関係を図3aに示した。以下、得られた結果をラマンテンソルに基づいて解析する。分子座標系として、図1に示したように、分子面に垂直な方向を x 軸、短軸方向を y 軸、長軸方向を z 軸とする。分子座標系におけるラマンテンソル α_m は、 D_{2h} 対称性から次式のように表される。

次に、結晶の a 軸の方向を決めるために、 ab 面に垂直な方向から励起光を入射して、結晶を回転させて、スペクトルを測定した。1616 cm^{-1} (b_{3g})バンドについて、回転角と観測強度の関係を図3aに示した。以下、得られた結果をラマンテンソルに基づいて解析する。分子座標系として、図1に示したように、分子面に垂直な方向を x 軸、短軸方向を y 軸、長軸方向を z 軸とする。分子座標系におけるラマンテンソル α_m は、 D_{2h} 対称性から次式のように表される。

$$\alpha_m(a_g) = \begin{pmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & b & 0 \\ 0 & 0 & c \end{pmatrix}, \alpha_m(b_{3g}) = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & f \\ 0 & f & 0 \end{pmatrix} \quad (1)$$

結晶の直交座標系として、結晶の a 軸, ab 面内で a 軸に垂直な b' 軸, 右手系としてこれらに垂直な c' 軸を座標軸とする. 非等価な分子 I と II に対して, xyz 分子座標系と $ab'c'$ 結晶座標系との座標変換行列 (T_1 と T_2) を, X 線回折で求められた原子座標[1]から, 計算した. 結晶座標系における分子 I と II のラマンテンソル α_u^k は, 次式のようになる.

$$\alpha_u^k = T_k \alpha_m \tilde{T}_k = \begin{pmatrix} \alpha_{aa}^k & \alpha_{ab'}^k & \alpha_{ac'}^k \\ \alpha_{ab'}^k & \alpha_{b'b'}^k & \alpha_{b'c'}^k \\ \alpha_{ac'}^k & \alpha_{b'c'}^k & \alpha_{c'c'}^k \end{pmatrix} \quad (2)$$

結晶座標系と分子座標系のラマンテンソル成分の関係を表 1 に示した. ただし, 面外成分である a は面内成分 b と c に比べて小さく, $a=0$ と近似した.

結晶のバンドは分子 I と II のバンドの重ね合わせと考えられる. ab 面に垂直な方向から, すなわち, c' 軸に沿って励起光を入射して, 励起光の電場と a

軸とのなす角度を θ とすると, 気体分子配向モデルのもとで, ラマン散乱強度 I^{\parallel} と I^{\perp} は, 次式のように表される.

$$I^{\parallel} = \sum_{k=1}^2 |\tilde{e}_i \alpha_u^k e_s|^2 = \sum_{k=1}^2 \left(\alpha_{aa}^k \cos^2 \theta + 2\alpha_{ab'}^k \cos \theta \sin \theta + \alpha_{b'b'}^k \sin^2 \theta \right)^2 \quad (3)$$

$$I^{\perp} = \sum_{k=1}^2 |\tilde{e}_i \alpha_u^k e_s|^2 = \sum_{k=1}^2 \left\{ -\alpha_{aa}^k \cos \theta \sin \theta + \alpha_{ab'}^k (\cos^2 \theta - \sin^2 \theta) + \alpha_{b'b'}^k \cos \theta \sin \theta \right\}^2$$

ただし, e_i は入射光, e_s は散乱光電場方向の単位ベクトルである. この式に表 1 の値を代入して, 図 3b に b_{3g} 対称種のバンド強度を θ に対してプロットした. $\theta = 0^\circ$ が a 軸の方向であり, 実測値と理論値はよい一致を示した. 励起光の電場が a 軸に平行な場合の実測値 I^{\parallel} と I^{\perp} から, ラマンテンソル成分を決定し, 表 2 に示した. ただし, 1616 cm^{-1} (b_{3g}) バンドの f 値を 100 とした.

表 2 求めたテンソル成分の相対値

	b_{3g}			a_g	
波数 / cm^{-1}	1616	1180	1543	1384	1197
テンソル値	$f=100$	$f=80.7$	$b=100, c=226$	$b=122, c=186$	$b=112, c=144$

1. D. Holmes, S. Kumaraswamy, A. J. Matzger, and K. P. C. Vollhardt, *Chem. Eur. J.* **5** (1999) 3399.

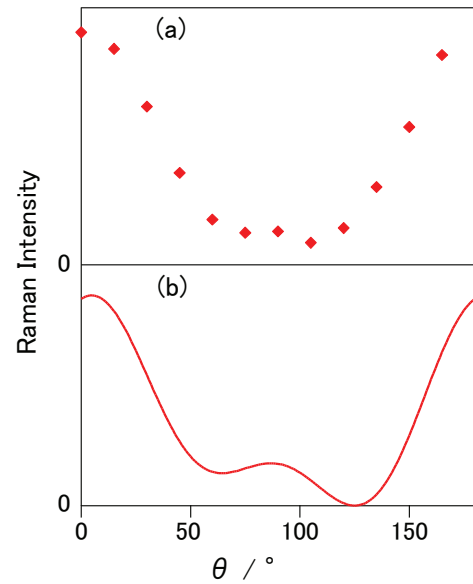


図 3 1616 cm^{-1} バンド強度と回転角 θ

表 1 ラマンテンソル成分

	b_{3g}		a_g	
k	1	2	1	2
α_{aa}	$0.886f$	$-0.942f$	$0.469b + 0.418c$	$0.430b + 0.516c$
$\alpha_{b'b'}$	$-0.0211f$	$0.582f$	$0.210b + 0.000529c$	$0.215b + 0.393c$
$\alpha_{c'c'}$	$-0.864f$	$0.360f$	$0.322b + 0.581c$	$0.355b + 0.0915c$
$\alpha_{ac'}$	$0.155f$	$0.229f$	$-0.388b + 0.493c$	$-0.390b + 0.217c$
$\alpha_{ab'}$	$0.281f$	$0.0774f$	$0.314b - 0.0149c$	$0.304b - 0.450c$
$\alpha_{b'c'}$	$0.362f$	$-0.514f$	$-0.260b - 0.0175c$	$-0.276b - 0.190c$