

1P038

## Poly(N-vinylcarbazole)固体フィルム系の10Kにおける ピコ秒からフェムト秒時間領域の電荷非局在化ダイナミクス

(阪大院・基礎工、極限研究センター、CREST) ○片山 哲郎, 石橋 千英, 宮坂 博

【序】 側鎖に大きな芳香族基を持つビニルポリマーには、芳香族カチオン状態を電荷担体とした光電導性を示すものが数多く存在する。現在では実用的な光電性材料としては、より優れた物性を持つ分子系も多く存在するが、これらの芳香族ビニルポリマー系に対しては巨視的な光電導挙動や分子レベルでの基礎物性に関する知見も多く蓄積されており、新たな機能性材料の設計指針を得るための参照物質と位置づけられている。

我々は、代表的な光電導性ビニルポリマーであるポリ(N-ビニルカルバゾール) (PVCz)系の電子移動初期過程に対する過渡吸収二色性の測定から、溶液や高分子固体フィルム中において、光誘起電子移動によって生成した初期電荷分離状態からの電荷シフト反応  $A^{\cdot-}D^{\cdot+} \rightarrow A^{\cdot}DD^{\cdot+}$  (Aは電子受容性ゲスト分子、Dはカルバゾール基) は、数100psから1ns程度で進行し、Marcusの電子移動反応理論で見積もられる値よりも、極性溶媒においては2-3桁程度、アモルファス固体フィルム中では7-8桁程度大きいこと、また固体系では、このホールシフト反応速度定数は室温から10Kまで温度依存性を示さないことを報告してきた[1,2]。光励起によって生成した電荷分離状態から、隣接した側鎖への電荷シフト反応過程はクーロン引力に逆らった反応である。単純に対間距離や誘電率から見積もると、上の反応は固体中では0.5-0.6 eV程度の吸熱反応となる。このような大きな吸熱性を有する反応が、1nsといった高速で進行することを明らかにするため、近年、我々は光電導性ポリマーの代表例であるPVCzのフェムト秒過渡吸収二色性および近赤外過渡吸収測定を行った[3]。その結果、PVCzのアモルファス固体中では140fs程度でカチオン状態の非局在化を示唆する結果が得られた。一般的に、カチオン状態は芳香族基に非局在化することによって、0.3-0.5eV程度安定化することが知られている。つまり、このような迅速な非局在化によって、アニオン-カチオン間の実効的な対間距離の増大がクーロン引力を軽減し、ホール移動過程に対する“見かけの吸熱性”を相殺していると考えられる。

本研究では、さらに初期電荷分離状態からの電荷シフト反応が温度依存性を示さない挙動を解明するために、10KにおけるPVCzアモルファス固体系のフェムト秒過渡吸収二色性測定、近赤外過渡吸収測定を行った。

【実験】パルス光源にはTi:Sapphireレーザー (Tsunami, Spectra Physics)、再生増幅器 (Spitfire, Spectra Physics, 1kHz, 960mW) を用いている。基本波を半分に分け、一方を非同軸OPA (TOPAS-White, Light-Conversion) に通し励起光に変換している。パルス幅の測定は厚さ100 $\mu$ mのサファイア板を媒体としたFrequency resolved optical gating (FROG)によりauto-correlationを測定した。もう一方の基本波は、過渡吸収二色性測定では観測光として、近赤外過渡吸収測定では1cmサファイア板に集光し、発生させた白色光を観測光に用いた。試料には電子受容性分子であるp-クロロニル (CA) をカルバゾール基に対して3mol%ドープしたPVCzアモルファス固体フィルムを用いた。

**【結果と考察】** 測定結果の一例を図1に示す。カルbazool基とCAの間で生成する弱いCT錯体のCT吸収帯を、励起波長590nm(FWHM=30fs)で選択励起した結果、室温、10K、いずれの温度においても光励起直後から電荷共鳴帯が生成する挙動が観測された。観測波長1550nmにおいて、電荷共鳴帯の生成、減衰挙動を室温と比較したデータを図2に示す。図2(a)に示すように、10Kにおける電荷共鳴帯は、室温に比べ緩やかに減衰する挙動を示した。この挙動は電荷再結合速度定数が温度の低下とともに減衰したためである。一方、図2(b)に示すように、電荷共鳴帯は、10Kにおいても室温とほぼ同じ140fs程度で生成する挙動を示した。つまり、 $A^-D^+DD \rightarrow A^-(DD)^+D$ という電荷の非局在化過程は、室温から10Kまでの範囲では温度に依存せず、進行していることを示している。この温度に依存しない電荷の非局在化がクーロン引力を軽減し、迅速なホール移動反応を可能としていると解釈すると、我々が以前報告した室温から10Kの温度範囲では、初期電荷分離状態からの電荷シフト反応  $A^-D^+D \rightarrow A^-DD^+$ が温度依存性を示さないという実験結果[2]と符合する。

発表では、近赤外過渡吸収スペクトルの形状変化、およびフェムト秒過渡吸収二色性の温度効果と共に、低温におけるPVCzアモルファス固体フィルム系の電荷の非局在化挙動を議論する。

[1] H. Miyasaka, T. Moriyama, S.R. Khan, A. Itaya in *Femtochemistry*, Eds. F. C. De Schryver et al. (Wiley-VCH, Weinheim, 2001) p. 335.

[2] 片山哲郎、石橋千英、宮坂博、2008年光化学討論会

[3] T. Katayama, Y. Ishibashi, Y. Morii, C. Ley, J. Brazard, F. Lacombat, P. Plaza, M. M. Martin, H. Miyasaka, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 12 (2010) 4560-4563.

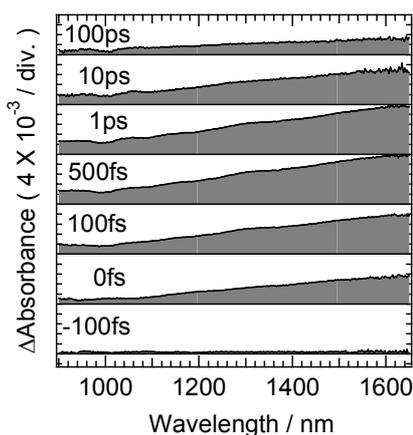


図1 10KにおけるPVCz-CAアモルファス固体フィルムの近赤外フェムト秒過渡吸収スペクトル。(励起波長590nm.)

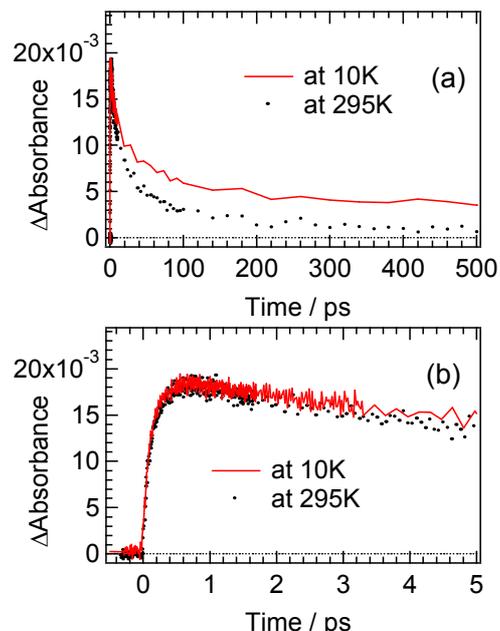


図2 室温、10KにおけるPVCz-CAアモルファス固体フィルムの近赤外フェムト秒過渡吸収測定による過渡吸光度の時間変化。(励起波長590nm.観測波長1550nm)