

ペンタセン単結晶の偏光ラマンスペクトル

(早大先進理工) ○橋本望, 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形態、結晶粒界、結晶軸の配向、分子配向に依存しており、様々な薄膜の作成条件が研究されている。移動度向上のためには、多結晶薄膜を何らかの方法で評価する必要がある。有機トランジスタ材料として期待されるペンタセン

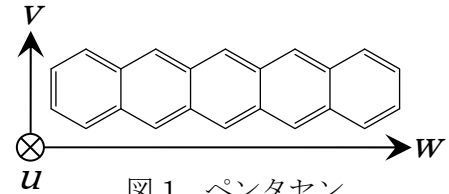
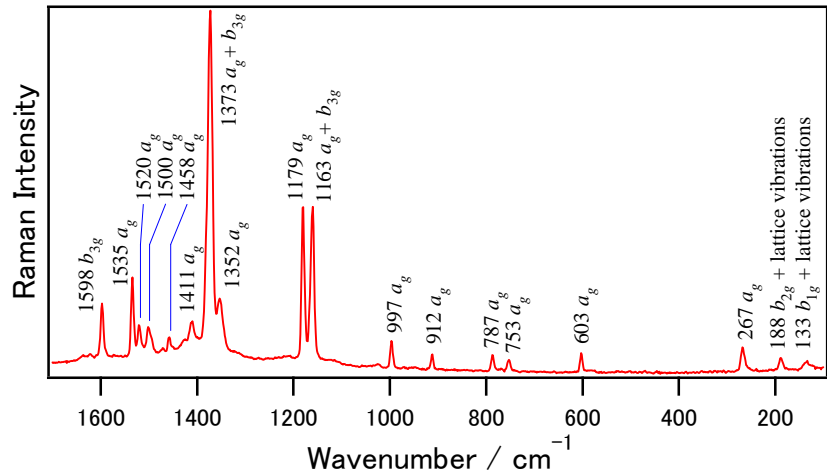


図1 ペンタセン

($C_{22}H_{14}$, 図1) の多結晶薄膜を評価するための基礎として、ペンタセン単結晶 (三斜晶系, $a = 6.28$, $b = 7.71$, $c = 14.4$ Å, $\alpha = 76.75$, $\beta = 88.01$, $\gamma = 84.52$ °. 空間群 $P\bar{1}$, $Z = 2$) の偏光ラマンスペクトルを測定し、分子の対称種 a_g に属するバンドのラマンテンソル成分を決定した。

【実験】ペンタ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、532 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

図2 ラマンスペクトル, I_{\parallel}

散乱光の電場は平行で、その強度を I_{\parallel} としている。NIST 準拠タンゲステン・ハロゲン標準光源を用いて、分光計の感度較正を行った。

【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波長 532 nm の励起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 $18a_g + 9b_{1g} + 7b_{2g} + 17b_{3g} + 8a_u + 17b_{1u} + 17b_{2u} + 9b_{3u}$ 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、2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 $102A_g + 102A_u$ であった。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。測定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 15° ずつ回転させるごとにスペクトルを測定した。532 nm 光励起における 1598 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、面外方向を u 軸、短軸方向を v 軸、

長軸方向を w 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.

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

実験室座標系として, 結晶の a 軸, 結晶の ab 面内で a 軸に垂直な軸, 右手系でこれらに垂直な軸を, それぞれ X 軸, Y 軸, Z 軸とおく. 非等価な分子 I と II に対して, uvw 分子座標系と XYZ 実験室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. 実験室座標系における分子 I と II のラマンテンソル α_i^k は次式のようになる.

$$\alpha_i^k = T_k \alpha_m \tilde{T}_k = \begin{pmatrix} \alpha_{XX}^k & \alpha_{XY}^k & \alpha_{XZ}^k \\ \alpha_{XY}^k & \alpha_{YY}^k & \alpha_{YZ}^k \\ \alpha_{XZ}^k & \alpha_{YZ}^k & \alpha_{ZZ}^k \end{pmatrix} \quad (2)$$

実験室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 に比べて小さいため, $a=0$ 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 Z 軸に沿って励起光を入射して, 励起光の電場と a 軸との成す角度を θ とすると, 気体分子配向モデルの下で, ラマン散乱強度 I^{\parallel} は次式のように表される.

$$I^{\parallel} = \sum_{k=1}^2 \left| \tilde{e}_i \alpha_i^k e_s \right|^2 = \sum_{k=1}^2 \left(\alpha_{XX}^k \cos^2 \theta + 2\alpha_{XY}^k \cos \theta \sin \theta + \alpha_{YY}^k \sin^2 \theta \right)^2 \quad (3)$$

ここで, \tilde{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, 実測値と計算値はよい一致を示した. 実測値との最小 2 乗法を用いたフィッティングによりラマンテンソル成分を決定し, 表 2 に示した. ただし, 1598 cm^{-1} (b_{3g}) バンドの f 値を基準の 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}	1598	1535	1458	1373	1179
テンソル値 $f=100$	$b=84.9, c=-100$	$b=41.5, c=-53.7$	$b=179, c=-210$	$b=75.9, c=-99.4$	

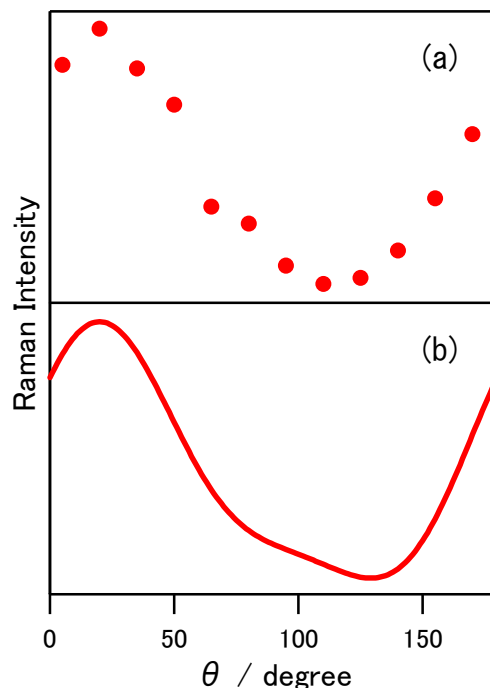


図 3 1598 cm^{-1} バンド強度と回転角 θ

表 1 実験室座標系ラマンテンソル成分

k	b_{3g}		a_g	
	1	2	1	2
α_{XX}	$0.562f$	$0.551f$	$0.717b+0.173c$	$0.723b+0.172c$
α_{YY}	$0.186f$	$-0.265f$	$0.112b+0.811c$	$0.253b+0.678c$
α_{ZZ}	$-0.747f$	$-0.286f$	$0.172b+0.0154c$	$0.0248b+0.149c$
α_{XZ}	$-0.626f$	$-0.722f$	$0.351b-0.0517c$	$0.134b+0.160c$
α_{XY}	$0.346f$	$0.0610f$	$0.283b-0.375c$	$-0.427b+0.342c$
α_{YZ}	$-0.186f$	$0.498f$	$0.139b+0.112c$	$-0.0791b+0.318c$