

4D04

ポリ(3-ヘキシルチオフェン)混合物薄膜中に光生成した電荷担体の
近赤外共鳴誘導ラマンスペクトル

(学習院大・理*, 早大院・先進理工**)

○高屋智久*, 榎田一平**, 岩田耕一*, 古川行夫**

Near-IR stimulated resonance Raman spectra of charge carriers
photogenerated in poly(3-hexylthiophene) blend films

(Gakushuin Univ.*, Waseda Univ.**)

○Tomohisa Takaya*, Ippei Enokida**, Koichi Iwata*, Yukio Furukawa**

【序】ポリ(3-ヘキシルチオフェン) (P3HT) は代表的な導電性有機高分子化合物のひとつである。とくに、P3HT をフェニル C₆₀ 酪酸メチルエステル (PCBM) と混合することで、光照射によって生じる正負電荷担体の分離効率が增大する。そのため、P3HT:PCBM 混合物は有機薄膜太陽電池のモデルとして盛んに研究されている。

P3HT:PCBM 混合物薄膜の光励起によって生成する電荷担体のダイナミクスは、時間分解近赤外吸収分光によって詳細に調べられている[1]。そこで、電荷担体の近赤外吸収に共鳴したラマンスペクトルを測定すれば、電荷担体のダイナミクスが薄膜中の P3HT の分子構造とどのように結びついているかが明らかになると期待される。本研究では、新たに開発したフェムト秒時間分解マルチプレックス近赤外誘導ラマン分光計[2]を用い、光励起された P3HT:PCBM 混合物薄膜の共鳴誘導ラマンスペクトルおよび共鳴逆ラマンスペクトルを測定し、電荷担体の構造について検討した。

【実験】フェムト秒チタンサファイアレーザーの再生増幅出力(波長 800 nm, パルス幅 100 fs)を3つに分け、それぞれポンプ光(波長 480 nm), 狭帯域なラマンポンプ光(波長 1190 nm, 線幅 3 cm⁻¹), 広帯域なプローブ光(波長 900~1550 nm)に変換した後、試料に照射した。試料を透過したプローブ光の強度を InGaAs 検出器(512 素子)で測定した。ポンプ光と、ラマンポンプおよびプローブ光との遅延時間を掃引し、時間分解スペクトルを記録した。

試料の P3HT:PCBM 混合物薄膜(質量比 1:1)をスピコート法により作製した。波長 480 nm における吸光度が 1 となるように膜厚を調節した。また、P3HT のみの薄膜を別に作製し、塩化鉄(III)アセトニトリル溶液(濃度 0.01 mol/dm³)に 40 秒間浸して正ポーラロンを発生させた。正ポーラロン試料の吸光度は波長 1190 nm において 0.3 であった。

【結果と考察】 まず、P3HT:PCBM 基底状態の近赤外誘導ラマンスペクトルおよび逆ラマンスペクトルを測定した。結果を図に示す。両方のスペクトルにおいて、波数 1446, 1378 cm⁻¹ に鋭いバンドが観測された。これらのバンドはそれぞれチオフェン環の C=C 対称伸縮振動および C-C 伸縮振動に帰属される[3]。次に、励起後 50 ps 経過

後の P3HT:PCBM についてスペクトルを測定した (図). P3HT:PCBM の過渡誘導ラマンスペクトルの形状は基底状態のスペクトルとほぼ同じであった. これに対して, 過渡逆ラマンスペクトルの形状は分散形であった. 一般に, 強い電子共鳴条件下では, 逆ラマンバンドの形状は正のローレンツ型でなくなる. したがって, 観測された分散形の逆ラマンバンドは P3HT:PCBM 薄膜中に光生成した励起種に帰属される. 時間分解近赤外吸収分光の結果[1]から, この励起種は P3HT の正ポーラロンであると考えられる.

そこで, 塩化鉄(III)による化学酸化で生成した P3HT 正ポーラロンの近赤外共鳴誘導ラマンスペクトルおよび逆ラマンスペクトルを測定し, P3HT:PCBM の過渡スペクトルと比較した (図). 誘導ラマンスペクトルから, P3HT 正ポーラロンの C=C 対称伸縮振動の振動数は 1414 cm^{-1} と見積もられた. また, 逆ラマンスペクトルには同じ振動によるバンドが分散形で観測された. 化学酸化で生成した正ポーラロンの C=C 対称伸縮振動の振動数は, P3HT:PCBM の光励起によって生成した正ポーラロンの振動数と一致しなかった. すなわち, P3HT:PCBM の光励起後 50 ps において P3HT は正ポーラロン状態であるが, その構造が化学酸化によって生成する正ポーラロンとは異なることが示唆された.

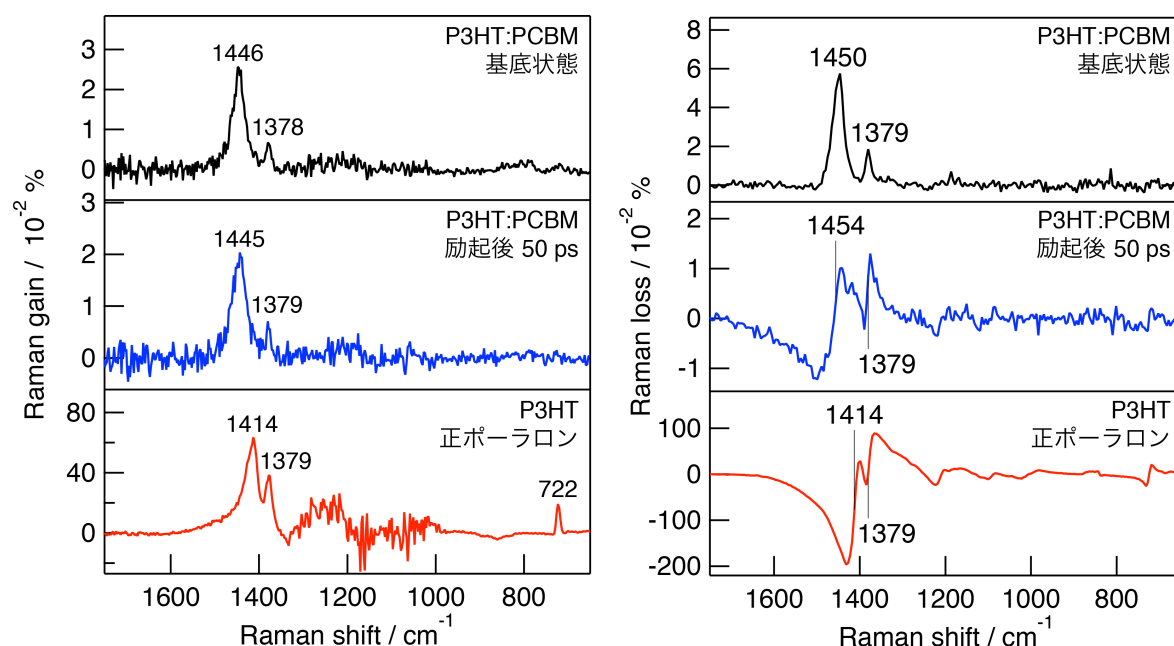


図 P3HT:PCBM 混合物薄膜および P3HT 正ポーラロンの近赤外誘導ラマンスペクトル (左) と近赤外逆ラマンスペクトル (右). 励起後 50 ps のスペクトルには基底状態分子からの信号の寄与が含まれる.

【参考文献】

- [1] J. Guo, H. Ohkita, H. Benten, and S. Ito, *J. Am. Chem. Soc.* **132**, 6154 (2010).
- [2] T. Takaya and K. Iwata, *J. Phys. Chem. A* **118**, 4071 (2014).
- [3] G. Louarn, M. Trznadel, J. P. Buisson, J. Laska, A. Pron, M. Lapkowski, and S. Lefrant, *J. Phys. Chem.* **100**, 12532 (1996).