

芳香環を持つ π 電子共役ポリマーの励起状態ダイナミクス

—フェムト秒時間分解近赤外分光法による観測

(学習院大・理) ○篠原大徳, 高屋智久, 岩田耕一

Excited-state-dynamics in π -conjugated polymers with aromatic rings
– femtosecond time-resolved near-infrared study
(Gakushuin University)

○Masanori Shinohara, Tomohisa Takaya, Koichi Iwata

【序】

光励起された π 電子共役ポリマーの励起状態ダイナミクスを知ることは、光伝導のメカニズムを理解するためにも重要である。ポリ(9-ビニルカルbazool)(PVCz, 図 1a)とポリ[2-メトキシ-5-(2-エチルヘキシルオキシ)-1,4-フェニレンビニレン](MEH-PPV, 図 1b)はともに代表的な導電性高分子であり、芳香環を持つ。この実験では、それぞれを紫外光によって光励起し、-1 ps から 1 ns の間の近赤外領域での時間分解吸収スペクトルおよび異方性スペクトルを測定した。

【実験】

PVCz、MEH-PPV のそれぞれのトルエン溶液を試料として用いた。PVCz は液膜ジェットとして、MEH-PPV はフローセル中を、それぞれ循環させた。チタン・サファイア再生増幅器の出力光パルス(800 nm、100 fs、1 kHz)をビームスプリッターで二つに分け、一方の光パルスの波長を OPA とそれに続く高調波発生で波長変換し、光学遅延ステージを通した。この光をポンプ光として用いた。もう一方の光パルスをサファイア板に緩く集光して白色光を得た。その近赤外領域(920 ~1450 nm)をプローブ光として用いて、近赤外過渡吸収スペクトルを測定した。プローブ光を分光した後、その強度を 512 素子の InGaAs アレイ検出器で検出した。光学遅延ステージを動かすことで、-1 ps から 1 ns の範囲での時間分解吸収スペクトルを測定した。ポンプ光の波長は、PVCz では 337 nm、MEH-PPV では 480 nm であった。ポンプ光とプローブ光の偏光が垂直な時と、平行な時の過渡吸収スペクトルをそれぞれ測定し、時間分解吸収異方性スペクトルを算出した。

MEH-PPV の誘導ラマン散乱スペクトルを測定するときは、チタン・サファイア再生増幅器の出力光パルスの一部を OPA を用いて 1190 nm に変換し、光学フィルターを用いてその光を狭帯域化した。

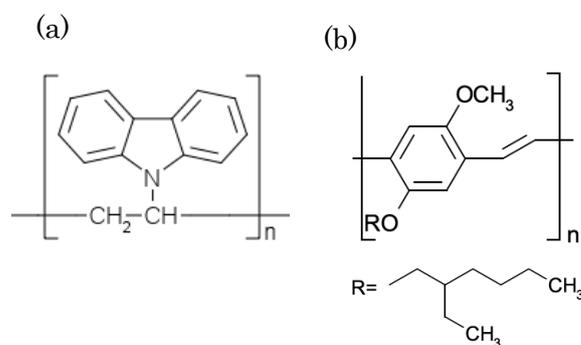


図 1 (a) ポリ(9-ビニルカルbazool)と (b) ポリ[2-メトキシ-5-(2-エチルヘキシルオキシ)-1,4-フェニレンビニレン]の構造式

【結果と考察】

PVCz の時間分解近赤外スペクトルでは、励起直後に 920 から 1450 nm にかけて幅の広い吸収帯が観測された。その吸収帯は 1000 nm 付近と 1300 nm 付近に吸収極大を持つ。時間経過とともに、吸収帯の形状が変化した。

近赤外領域の時間分解吸収異方性スペクトルでは、短波長側から長波長側にかけて負の吸収異方性が観測された (図 2)。波長 1000 nm 付近と 1300 nm 付近では異方性の値が異なる。どちらの異方性の減衰も、0.5 ps までにほぼ終了した。この速い異方性の緩和は、PVCz のカルバゾール基間の強い相互作用によると考えられる。

MEH-PPV の時間分解近赤外吸収スペクトルでは、1180 nm に幅の広い吸収スペクトルが観測された (図 3a)。吸収帯のピークの位置は数十 ps で長波長側にシフトした。

時間分解誘導ラマンスペクトルでは、 920 cm^{-1} 、 1300 cm^{-1} 、および 1550 cm^{-1} にラマンバンドが観測された (図 3b)。時間が経過しても変化が見られなかったことから、励起後大きな構造の変化は起こらないことが推察される。

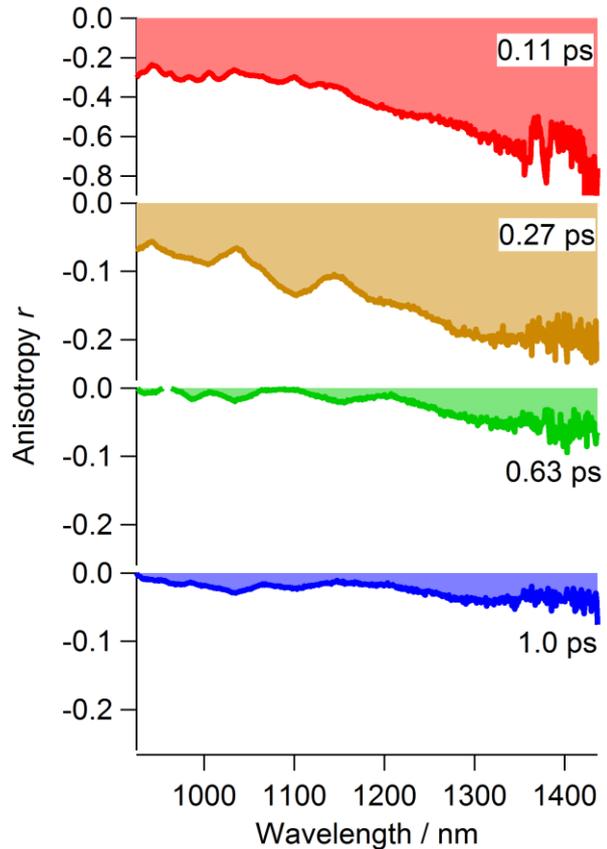


図 2 PVCz の時間分解近赤外吸収異方性スペクトル

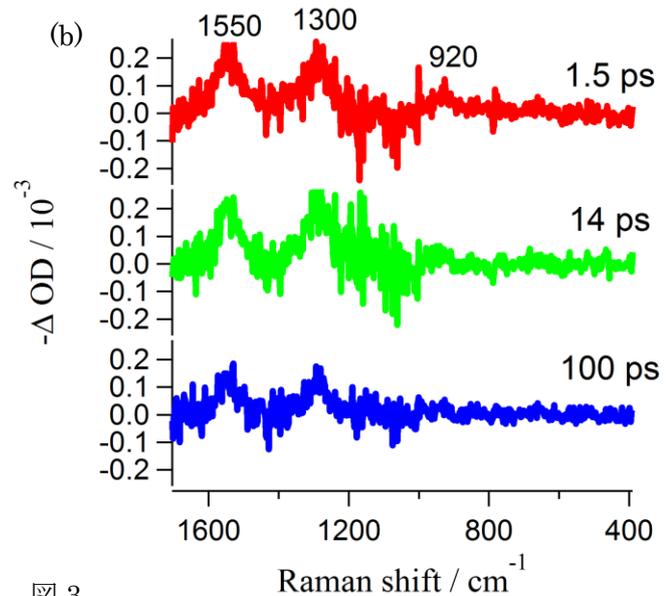
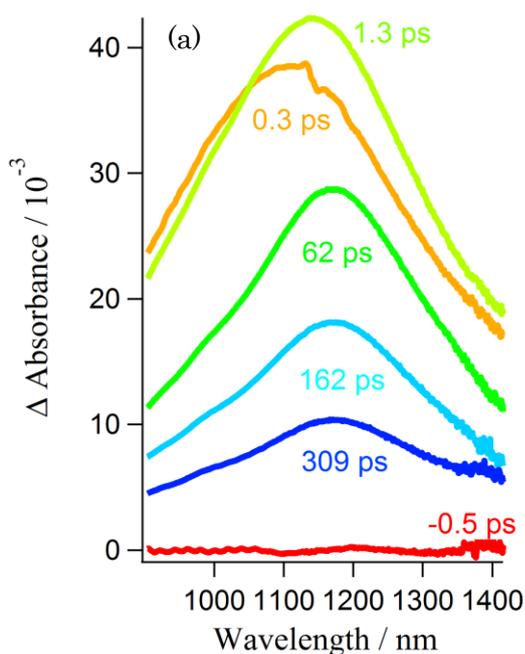


図 3

(a) MEH-PPV の時間分解近赤外吸収スペクトル

(b) MEH-PPV の時間分解誘導ラマンスペクトル