

フェムト秒時間分解赤外分光法による溶液中及びフィルム中での 立体規則性ポリ(3-ヘキシルチオフェン)の光励起ダイナミクス

青学大院・理工

○青山 元気, 岡島 元, 坂本 章

Photoexcitation dynamics of regioregular poly(3-hexylthiophene) in solutions and a film studied by femtosecond time-resolved infrared absorption spectroscopy

○Genki Aoyama, Hajime Okajima, Akira Sakamoto

Graduate School of Science and Engineering, Aoyama Gakuin University, Japan

【Abstract】 Self-localized excitations are generated by photoexcitation in conducting polymers. Polarons, which correspond to charge-separated radical ions, are possible self-localized excitations. The analysis of their structures and dynamics are keys of understanding the mechanism of photoconductivity. Regioregular poly(3-hexylthiophene) (*RR-P3HT*) is a typical conducting polymer. So far, we studied photoexcited *RR-P3HT* in a film by picosecond time-resolved infrared (TR-IR) spectroscopy [1]. Here, we focus on its dynamics in solution. The femtosecond TR-IR spectra of *RR-P3HT* both in benzene solution and in a spin-coated film were successfully measured in the spectral range of 1230-1065 cm^{-1} . The spectra can be divided into two temporal components; an exponential decay and an error function decay, which was derived from the recombination model of polarons [3]. The spectra of the latter component resemble the doping-induced IR spectrum of *RR-P3HT* [5]. It suggests that polarons are formed both in solution and in a film. The polarons in solution decay faster than those in a film.

【序】 導電性高分子は、光励起されることで、高分子鎖中にある程度の広がりを持って局在した励起状態を生成する。その構造やダイナミクスを調べることは光導電性の発現機構を理解する上で重要である。局在励起状態の1つにラジカルイオンとジイオンにそれぞれ対応するポーラロンとバイポーラロンがある。これらの電荷分離状態によって光導電性が発現すると考えられている。立体規則性ポリ(3-ヘキシルチオフェン) (*RR-P3HT*)は代表的な導電性高分子の1つである。これまでに我々は低温フィルムの*RR-P3HT*に対しピコ秒時間分解赤外(TR-IR)分光測定を行い、ポーラロンの分子構造とダイナミクスを検討してきた[1]。本研究では、フェムト秒時間分解赤外分光測定により溶液中とフィルム中の*RR-P3HT*の過渡赤外吸収を比較することで、溶液中での励起状態の分子構造とダイナミクスを検討した。

【実験】 *RR-P3HT*フィルム試料はクロロホルム溶液からスピンコート法により CaF_2 基板上に製膜した。これをクライオスタット(Oxford Instruments; Optistat-DNV)を用いて77 Kに冷却し、測定した。溶液試料には*RR-P3HT* 170 μg をベンゼン1.5 mLに溶解させたものを用いた。この溶液を光路長200 μm の CaF_2 セルに入れて、室温で測定した。測定はフェムト秒時間分解赤外マルチチャンネル分光システム[2]で行なった。ポンプ光には波長388 nmの可視光パルス(試料部で3.0 $\mu\text{J}/\text{pulse}$)を用い、プローブ光には中心波数1160 cm^{-1} の赤外光パルスを用いた。ポンプ光に対してプローブ光の遅延を-400から1500 psの範囲で86点とり、各遅延での積算時間は120 sとした。

【結果・考察】 Fig. 1にベンゼン溶液中とフィルム中のRR-P3HTのTR-IRスペクトルの一部を示す。ただし、全てのスペクトルから-400 psでのスペクトルを差し引いている。フィルム中のTR-IRスペクトル(Fig. 1 (b))とベンゼン溶液中のTR-IRスペクトル(Fig. 1(a))は、類似した波数にピークを持つ。これらのTR-IRスペクトルそれぞれについて、特異値分解を行い、主要な成分の数が2であることを確認した。そこで、赤外吸収の時間変化を指数関数と、ポーラロンの再結合をモデル化した誤差関数[3]とを足し合わせた下記関数[4]で表せると仮定し、TR-IRスペクトル全体をグローバルフィットした。

$$f(\tilde{\nu}; t) = A(\tilde{\nu}) \exp\left(-\frac{t}{\tau_A}\right) + B(\tilde{\nu}) \operatorname{erf}\left(\sqrt{\frac{\tau_B}{t}}\right)$$

ここで、 $\tilde{\nu}$ は波数、 t は遅延時間、 $A(\tilde{\nu})$ は指数関数成分のスペクトル、 $B(\tilde{\nu})$ は誤差関数成分のスペクトル、 τ_A は指数関数成分の時定数、 τ_B は誤差関数成分の時定数をそれぞれ表す。Fig. 2にベンゼン溶液中とフィルム中の1135 cm^{-1} 付近のピークにおける時間減衰プロットを、Fig. 3にベンゼン溶液中とフィルム中の再構成したスペクトル成分をそれぞれ示す。再構成したスペクトルのうち $B(\tilde{\nu})$ の形状は、ベンゼン溶液中とフィルム中で良く一致し、 FeCl_3 ドーピング誘起IRスペクトル(化学酸化したRR-P3HTのIRスペクトル) [5]とも一致していた。従って $B(\tilde{\nu})$ は、溶液中とフィルム中ともに、光励起によって生じたポーラロンに帰属できる。ベンゼン溶液中では溶媒が電子を受け取ったことにより、ポーラロンが生成したと考えられる。また、フィルム中では2つのRR-P3HT鎖間で電子の授受が起こったことにより、正と負の電荷を持つポーラロンが対になって生成したと考えられる。 $B(\tilde{\nu})$ の時定数 τ_B は、ベンゼン溶液中で約110 ps、フィルム中で約630 psとなり、生じたポーラロンの失活は低温フィルム中よりも室温溶液中で速まることが分かった。

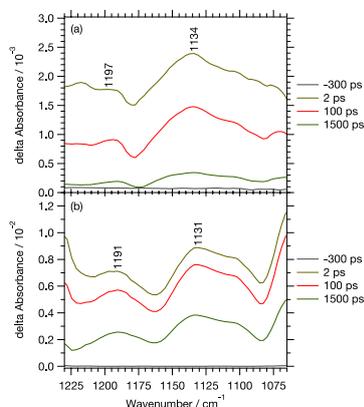


Fig. 1: TR-IR absorption spectra of photoexcited RR-P3HT in (a) benzene solution at room temperature and (b) a spin-coated film at 77 K. The spectra at -400 ps were subtracted from all TR-IR spectra.

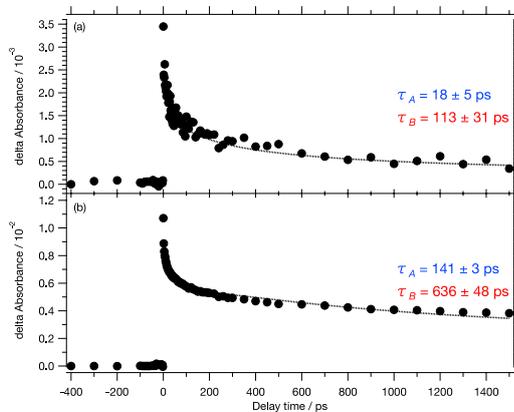


Fig. 2: Plots of the TR-IR absorption intensities probed at $\sim 1135 \text{ cm}^{-1}$, (a) benzene solution at room temperature and (b) a spin-coated film at 77 K. The broken lines are results of global curve fitting by the sum of exponential and error functions.

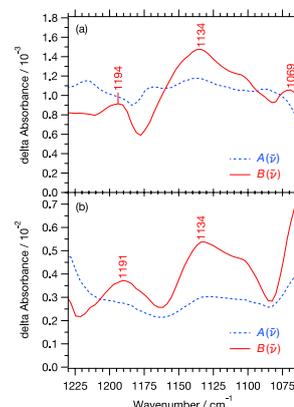


Fig. 3: Reconstructed spectra of exponential (blue broken lines) and error function (red solid lines) components in (a) benzene solution and (b) a spin-coated film.

【参考文献】

- [1] A. Sakamoto, M. Takezawa, *Synth. Met.*, **159**, 809-812 (2009).
- [2] 青山, 岡島, 坂本, 2016年光化学討論会, 3P025 (2016).
- [3] C. V. Shank, R. Yen, R. L. Fork, *Phys. Rev. Lett.*, **49**, 1660-1663 (1982).
- [4] A. Sakamoto, O. Nakamura, M. Tasumi, *J. Phys. Chem. B*, **112**, 16437-16444 (2008).
- [5] Y. Furukawa, H. Takao, J. Yamamoto, S. Furukawa, *Synth. Met.*, **341**, 135-136 (2003).