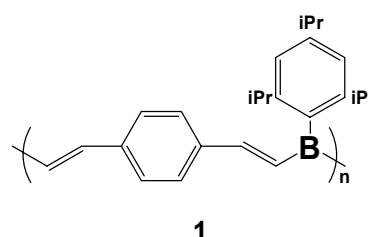


(NTT物性研¹・京大IIC²・京大院工³) ○藤野正家¹, 古川一暎¹, 鳥光慶一¹,
山雄健史², 藤田静雄², 松元 深³, 中條善樹³

【序】有機ホウ素ポリマーは π 共役ポリマーの主鎖の一部がホウ素で置換された構造をしており、ホウ素の空p軌道が共役に関与した新しいタイプの共役ポリマーである。我々はこれまでに種々の構造の有機ホウ素ポリマーを合成し、その構造と物性について調べてきた。ホウ素上の置換基を嵩高くすることにより酸素・水に対する安定性を向上でき、共重合する芳香族モノマーの種類を変えることにより発光特性・ドーピング特性等¹⁾を制御できることを明らかにしてきた。本研究では、溶液と固体のフォトルミネッセンス(PL)について検討した。

【実験】今回、測定に用いたポリマーの構造式を右に示す。1はジエチルベンゼンとトリピルボランとのヒドロボレーション重合により合成し、クロロホルム-メタノール系で2回再沈殿精製した。溶液PLはTHFを溶媒として室温大気下で、固体PLは粉末サンプルを用いてクライオスタット中、 10^{-2} Torrで測定した。



【結果・考察】

【溶液PL】Fig. 1に1の溶液発光スペクトルを示す。溶液を窒素置換した場合にも同様のスペクトルが得られ、酸素による影響は見られなかった。435nm、465nm、500nm (shoulder)に発光極大が観測される。励起スペクトルは、430nm、470nmのどちらでモニターした場合にも400nmと425nmを発光極大とする同じスペクトルが得られ、Stokesシフトは0.067eVと小さい。各スペクトルにおける発光極大間のエネルギー差は0.18eV (ca. 1500cm^{-1})であることから、これらの振動構造

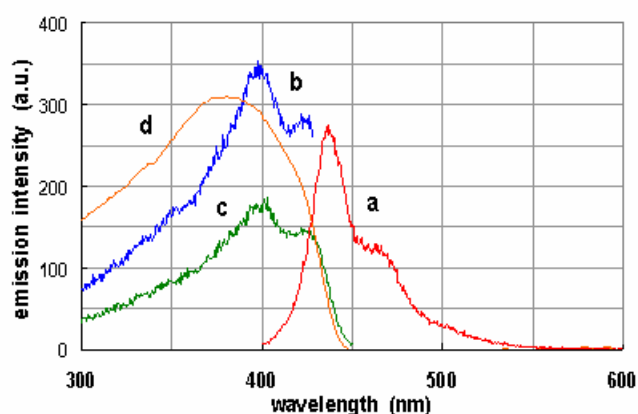


Fig. 1 Emission and excitation spectra for 1 in THF (7.0×10^{-7} mol/l). a: excited at 370nm, b: monitored at 430nm, c: monitored at 470nm. d: absorption spectrum.

はフェニレン基の骨格振動もしくはビニレン基の伸縮振動がカップリングしたものと考えられる。吸収スペクトルが分子量の多分散性を反映してブロードであるにもかかわらず、発光スペクトルは主鎖間のエネルギー移動を完全に無視できるさらなる低濃度 (1×10^{-8} mol/l) においてもシャープであったことから、発光はバンド間遷移によるのではなく、共役鎖の一定範囲に広がったエキシトンに起因すると考える方が妥当である。光分解による鎖長制御の実験から、この広がりには3モノマーユニット程度であると見積もられた。

【固体PL】Fig. 2に1の固体PLスペクトルを示す。10Kにおいて466nm、498nm、533nm (shoulder)、575nm (shoulder)を発光極大とする振動構造が観測される。各発光極大間のエネルギー差は0.16~0.17eVであり、溶液の場合とほぼ等しい。温度の上昇と共に発光強度は低下し、300Kにおいて振動構造がほぼ消失する。500nmあたりを発光極大とするブロードな発光となる。濃厚溶液においても同様な波長域でブロードなPLスペクトルが観測されることから、300KにおけるブロードなPLスペクトルはエキシマー類似の励起会合体に起因するものと考えられる。通常、励起会合

体は振動構造を伴わないことから、その原因を調べるために時間分解発光スペクトルを測定した。

【時間分解発光スペクトル】 Fig. 3 に 15K、70K、300K における 1 の時間分解発光スペクトルを示す。15K において 460nm、490nm、525nm (shoulder) に発光極大が観測される。時間と共に長波長シフトしながら寿命 110ps で急速に減衰し、1ns 後には発光強度が 1/10 以下となる。振動構造はほぼ消失し、500nm あたりを極大とするブロードな発光スペクトルに変化する。ブロードな発光はもはや波長シフトすることなく寿命 640ps で緩やかに減衰する。70K においても同様の現象が観測されるが、300K では格子振動の影響により励起直後のスペクトルに振動構造が見られない。低温で観測される励起直後のスペクトルは、分子間相互作用にもとづく Davydov シフトにより長波長シフトしているものの溶液発光スペクトルと類似しており、ブロードな発光は室温での固体 PL スペクトルと類似している。

以上のことから、光励起により生じたエキシトンが主鎖に沿って移動し、効率よく励起会合体形成サイトへエネルギー移動することが示唆される。

1) 例えば : N. Matsumi, K. Naka, Y. Chujo, J. Am. Chem. Soc., 120, 5112-5113 (1998); H. Kobayashi, N. Sato, Y. Ichikawa, M. Miyata, Y. Chujo, T. Matsuyama, Synth. Met., 135-136, 393-394 (2003).

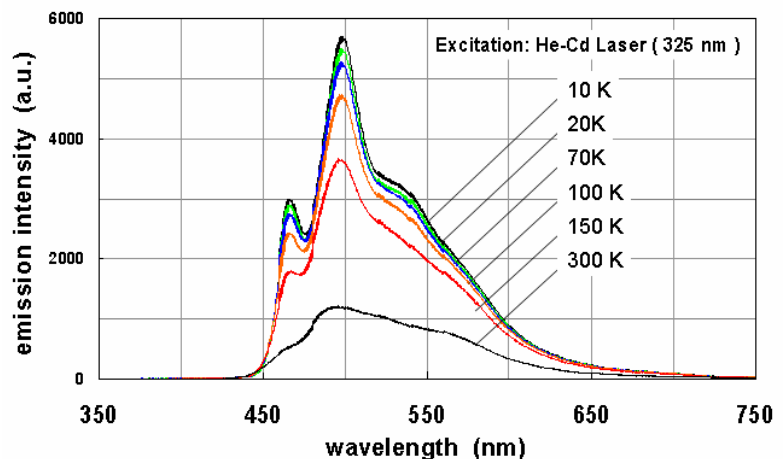


Fig. 2 PL spectra for 1 in solids at various temperatures.

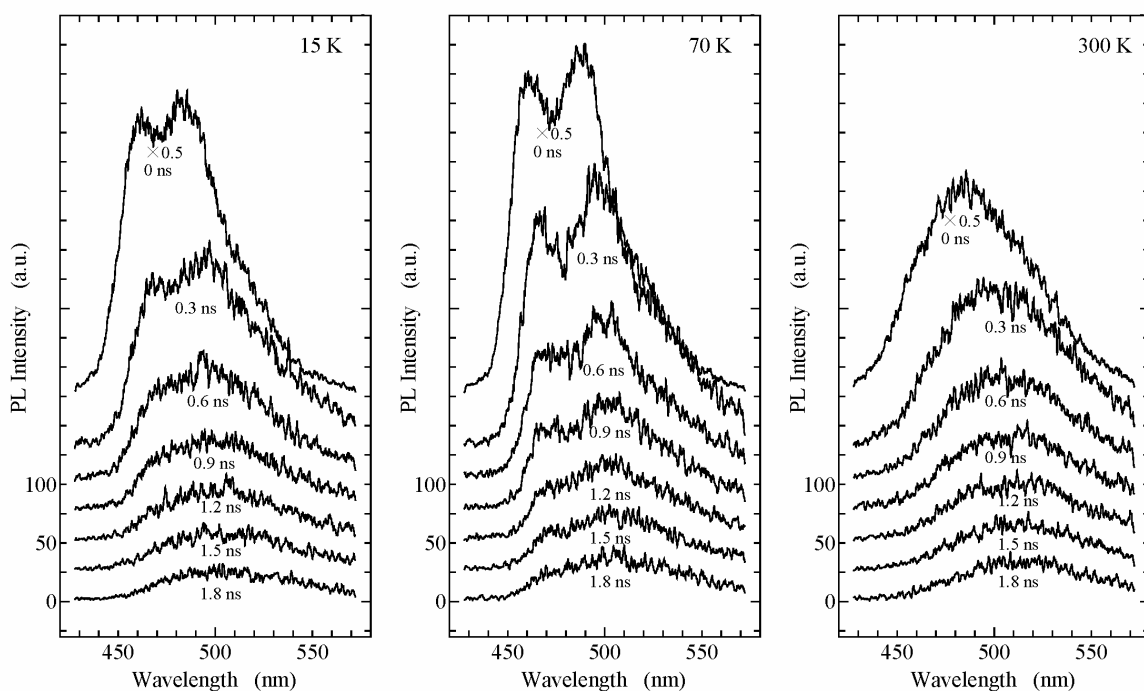


Fig. 3 Time-resolved emission spectra for 1 in solids at three temperatures, 15K, 70K and 300K.