

機関番号：24403

研究種目：若手研究 (B)

研究期間：2009 ~ 2010

課題番号：21740233

研究課題名 (和文) π 共役系高分子の結晶性薄膜におけるフレンケル励起子とその光物性研究課題名 (英文) Optical properties of Frenkel exciton in crystalline thin films of π -conjugated polymers

研究代表者

小林 隆史 (Kobayashi Takashi)

大阪府立大学・工学研究科・助教

研究者番号：10342784

研究成果の概要 (和文)：

π 共役系高分子の結晶性薄膜を作製し、その電子状態、特に分子間相互作用の影響について調べた。その結果、分子間隔が比較的広い結晶性薄膜では分子間相互作用が働いている実験的証拠は見当たらなかった。それに対し、分子間隔が極端に狭いものでは明らかに分子間相互作用が働いているものの、双極子-双極子相互作用では説明できないものであった。本研究ではその性質についてさらに詳細に調べ、その起源について議論した。

研究成果の概要 (英文)：

The excited-state structure of crystalline thin films of π conjugated polymers has been studied, with a focus on the effect of interchain interaction. While there was no direct evidence indicating interchain interaction in crystalline thin films with relatively large interchain distances, it was found that the dipole forbidden states as well as dipole allowed ones are equally redshifted in crystalline thin films with a shorter interchain distance. In this work, the nature of the interchain interaction is investigated and its origin is also discussed.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	1,800,000	540,000	2,340,000
2010年度	1,600,000	480,000	2,080,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,400,000	1,020,000	4,420,000

研究分野：有機材料の光物性とそのデバイス応用

科研費の分科・細目：物理学・物性 I

キーワード：高分子構造・物性、物性実験、 π 共役系高分子、光物性、フレンケル励起子

1. 研究開始当初の背景

π 共役系高分子は長らく 1 次元系材料として物性研究の対象として扱われてきたが、多くの場合、得られる薄膜サンプルはアモルファスであり、主鎖の捻じれや折れ曲がりの影響が大きいため、理想的な 1 次元系と見な

すには無理があった。その結果として、分子間相互作用が物性に及ぼす影響については未だ十分には解明されていない。例えば、キャリア輸送特性では分子間相互作用 (π - π スタッキング) が重要とされ、結晶性が高く、かつ高分子の面間隔が狭いほど高い電界効

果移動度が得られることが知られているが、同一サンプルを扱っていても、光学特性では顕に分子間相互作用を考慮することは稀であり、明らかな矛盾が生じていた。

2. 研究の目的

このような背景のもと、本研究では各種 π 共役系高分子で高品質な結晶性薄膜を用意し、その光物性を詳細に調べることで分子間相互作用の影響について明らかにすることを目的とした。このような研究が可能になった理由には、デバイス研究の進展の副産物として分子量を精密に制御できるようになったこと、極めて結晶性の高い薄膜を得るプロセスが確立したことなどがある。さらに π 共役系高分子は大気中の酸素や水分の影響を受けやすいことがかねてから指摘されていたが、不活性ガス中でサンプル作製を行い、封止することで一度も大気にさらさずに評価することが可能になった。本研究ではこれらの技術を駆使し、 π 共役系高分子の本質的な光物性を明らかにすることを目指した。

3. 研究の方法

本研究では図1に示すポリフルオレンとポリチオフェンを主な研究対象とした。ポリフルオレンは同一の物質からアモルファス薄膜と結晶性薄膜を作り分けることが可能であり、またアモルファス薄膜では希薄溶液の吸収スペクトルと同一のスペクトルを示すことから分子間相互作用はないと考えられる。また結晶性薄膜においても、分子間隔が広く、基本的には分子間相互作用は小さいと予想される。ポリフルオレンでは、さらに配向膜を作製することが可能であり、1次元系高分子の光学異方性についても議論することができる。本研究ではそれらの薄膜を用意した。

ポリチオフェンについては、溶液から薄膜化すると明確な色変化を示し、分子間相互作用が働いていることが示唆される。さらに結晶性薄膜では分子間隔が極めて狭い (~ 3.8 Å) ことも分かっている。しかし溶液中では「捻じれていた主鎖骨格が直線的に伸び、共役長が長くなった」と解釈されることが多い。本研究では一般的な分子量のポリチオフェン薄膜に加え、低分子量のポリチオフェンが結晶多形を示すことを利用し、結晶構造(分子間隔)と光学特性についての比較も行った。

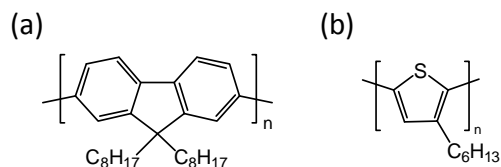


図1 用いた(a)ポリフルオレンと(b)ポリチオフェンの化学構造式

測定手法としては基本的な(偏光)吸収および発光測定に加え、電場変調測定を行った。電場変調分光は、サンプルに印加した電場による吸収の微小変化分を検出する実験方法であり、吸収スペクトルに比べてシャープな形状が得られるため、励起状態に関する詳細な情報を得ることができる。もちろん結晶性薄膜になり、不均一広がりや抑制されれば、さらにシャープで明瞭な構造が現れる。

実験に加え、本研究では Gaussian03 を用いた分子軌道計算も行った。分子軌道計算では孤立分子の偏光吸収スペクトルを予想することが可能なため、実験的に得られる偏光吸収スペクトルと比較することで孤立分子の情報がどこまで保存されているかを推定することができる。

4. 研究成果

(1) ポリフルオレン

ポリフルオレンでは、分子軌道計算により得られる偏光吸収スペクトルが実験結果とよく一致し、結晶性薄膜であってもほとんど分子間相互作用が無視できることが示唆された。また図2には電場変調スペクトルの測定結果を示すが、アモルファス薄膜の実験結果とは大きく異なり、高エネルギー側(4eV付近)に明瞭な振動構造が現れる。しかしこれも詳細な検討の結果、バンド形成に基づくフランツケルディッシュ振動や分子間にまたがるCT励起状態によるものではなく、ディスクリートな分子内励起状態によるものであることが確認できた。この結果を元に励起状態構造を決めたところ、アモルファス薄膜から結晶性薄膜に変わっても本質的には励起状態構造は変わらず、分子間相互作用が作用していることを示す直接的な証拠は見られなかった。

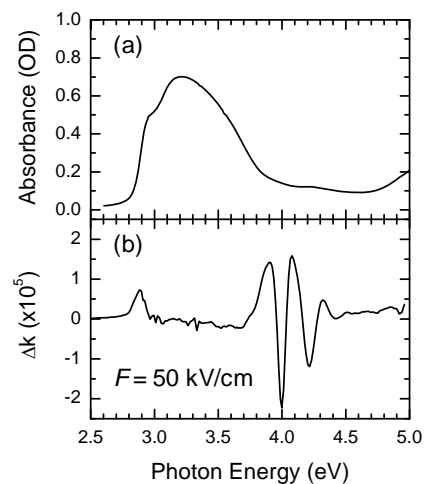


図2 ポリフルオレン結晶性薄膜の(a)吸収スペクトルと(b)電場変調スペクトル

(2) ポリチオフェン

これまでもポリチオフェンの電場変調スペクトルは数多く報告されているが、そのほとんどは大気中で製膜されたものである。本研究では、不活性ガス中で製膜および封止することで、一度も大気にさらさずに測定を行った。また溶媒も無水溶媒を用いることで水分の影響を極力避けるようにした。その結果、電場変調スペクトルは信号強度が飛躍的に増大し、ポリフルオレン同様に高エネルギー側に振動構造が現れること、すなわち本質的には似たような励起状態構造を持つことが確認できた。この結果を図3に示す。

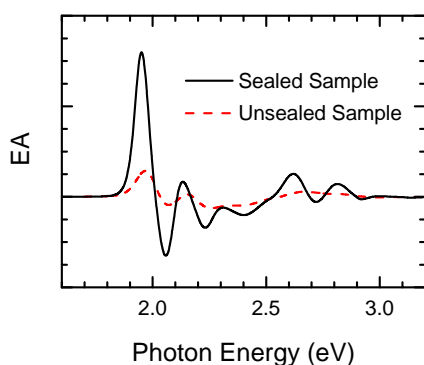


図3 ポリチオフェン結晶性薄膜の電場変調スペクトル。実線および破線はそれぞれ封止有りと封止無しのサンプル。

しかし良く知られているように、ポリチオフェンでは結晶化とともに吸収スペクトルは大きくレッドシフトする。この起源を明らかにするため、低分子量のポリチオフェンを用いて結晶多形の作り分けを行い、その光学特性の評価を行った。その結果、分子間隔が密な結晶構造では、高分子量のポリチオフェンと同じように、大きなレッドシフトが観測され、0-1遷移の大きい発光スペクトルが観

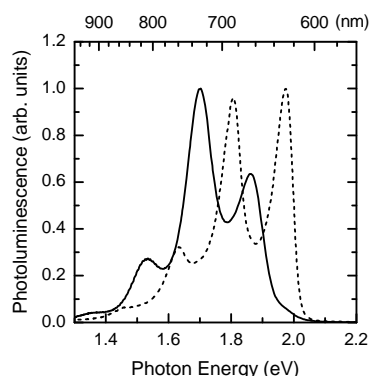


図4 低分子量ポリチオフェン薄膜の低温における発光スペクトル。実線が分子間隔の狭い結晶構造を持つもので、破線は分子間隔が広い結晶構造を持つもの。

測された。この発光スペクトル形状は、一般的な振電相互作用では説明できない形状である。他方、分子間隔の広い結晶構造では、レッドシフトが抑制され、ポリフルオレンと同様の0-0遷移の大きい発光スペクトルが観測されることが分かった(図4参照)。どちらの結晶構造でも主鎖は平面的な形態をとっていることから、これらの差異は分子間相互作用によるものと考えられる。 π 共役系高分子では、最低励起状態が巨大な遷移双極子モーメントを持つことから双極子-双極子相互作用が働き、最低励起状態のみが大きく影響を受けると予想されるが、実際には子禁制準位も同様に大きくレッドシフトしていることが分かった。しかもこのような変化がわずか1 Å程度の分子間隔の変化で生じることも確認できた。これらのことから、実際にポリチオフェンで作用しているのは双極子-双極子相互作用ではなく、別の、例えば分子軌道がオーバーラップするような相互作用が作用していることが強く示唆された。この相互作用は遷移双極子モーメントの大きさとは無関係であるため、結果として孤立分子の励起状態構造がおおよそ保存されたまま全体的にレッドシフトしたものと考えられる。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計7件)

- ① T. Kobayashi, T. Endo, W. Shinke, T. Nagase, S. Murakami, and H. Naito, "Enhancement of third-order optical susceptibility in polythiophene thin films fabricated by drop casting using anhydrous solvent," Japanese Journal of Applied Physics (in press), 査読有り
- ② T. Kobayashi, T. Endo, S. Ikame, T. Nagase, S. Murakami, and H. Naito, "Oscillatory structure in the electroabsorption spectrum of π -conjugated polymer thin films: how to identify the Franz-Keldysh oscillation," Journal of the Physical Society of Japan **80**, 034707-1-5 (2011), 査読有り
- ③ T. Kobayashi, K. Kinoshita, T. Nagase, and H. Naito, "Continuous-wave photoinduced absorption studies in polythiophene and fullerene blended thin films," Physical Review B **83**, 035305-1-7 (2011), 査読有り
- ④ 小林隆史、永瀬 隆、内藤裕義、「有機エレクトロニクス概論」日本接着学会誌

- 46, 309-315 (2010), 査読無し
- ⑤ K. Kinoshita, T. Kobayashi, T. Nagase, and H. Naito, "Photoinduced absorption in P3HT/PCBM bulk heterostructures," Materials Science Forum **658**, 503-506 (2010), 査読有り
- ⑥ M. Nakagawa, T. Kobayashi, T. Nagase, and H. Naito, "Photodegradation dynamics of polyfluorene derivative studied by means of photoluminescence spectroscopy," Proceeding of the 31st International Congress on Imaging Science, 775-778 (2010), 査読無し
- ⑦ T. Endo, S. Ikame, T. Kobayashi, T. Nagase, S. Murakami, and H. Naito, "Electroabsorption study of ordered polyfluorene thin films: Origin of oscillatory structure near the bottom of the continuum state," Physical Review B **81**, 075203 (2010), 査読有り

[学会発表] (計10件)

- ① M. Nakagawa, T. Kobayashi, T. Nagase, H. Naito, "Photodegradation of Sealed Polyfluorene Thin Films," Sixth International Conference on Molecular Electronics and Bioelectronics (Sendai, Miyagi, Japan, 16th March 2011).
- ② M. Nakagawa, T. Kobayashi, T. Nagase, and H. Naito, "A Green-Emission Band Caused by UV Irradiation in Sealed Polyfluorene Thin Films," 9th International Conference on Nano-Molecular Electronics (Kobe, Hyogo, Japan, 15th December 2010).
- ③ T. Kobayashi, K. Kinoshita, T. Nagase, and H. Naito, "Photocarrier dynamics in P3HT/PCBM bulk heterostructures," International Conference of Science and Technology of Synthetic Metals 2010 (Kyoto, Japan, 5th July 2010).
- ④ M. Nakagawa, T. Kobayashi, T. Nagase, H. Naito, "Photodegradation of Polyfluorene Studied by Means of Photoluminescence Spectroscopy," International Conference of Science and Technology of Synthetic Metals 2010 (Kyoto, Japan, 5th July 2010).
- ⑤ T. Kobayashi, T. Endo, T. Nagase, and H. Naito, "Linear and Nonlinear Spectroscopies in Polyfluorenes," International Conference on Excitonic and Photonic Processes in Condensed and Nano Materials (Brisbane, Australia, 14th July 2010).
- ⑥ M. Nakagawa, T. Kobayashi, T. Nagase,

- and H. Naito, "Photodegradation Dynamics of Polyfluorene Thin Films Studied by Means of Photoluminescence Spectroscopy," The 31st International Congress on Imaging Science (Beijing, China, 15th May 2010).
- ⑦ K. Kinoshita, H. Naito, T. Kobayashi, and T. Nagase, "Photoinduced absorption in P3HT/PCBM bulk heterostructure," The 11th International Symposium on Eco-Materials Processing and Design (Osaka, Japan, 10th January 2010).
- ⑧ M. Nakagawa, T. Kobayashi, T. Nagase, and H. Naito, "Photodegradation dynamics of polyfluorene thin films studied by means of photoluminescence spectroscopy," The 1st Asian Conference on Organic Electronics (Fukuoka, Japan, 3rd September 2009).
- ⑨ T. Kobayashi, T. Endo, T. Nagase, S. Murakami, and H. Naito, "Electroabsorption study of excited-state structure in highly-ordered polyfluorene thin films," The 1st Asian Conference on Organic Electronics (Fukuoka, Japan, 3rd September 2009).
- ⑩ T. Endo, T. Kobayashi, T. Nagase, S. Murakami, and H. Naito, "Excited-State Structures of Ordered and Disordered Polyfluorene Thin Films," European Conference on Molecular Electronics 2009 (Copenhagen, Denmark, 9th September 2009).

6. 研究組織

(1) 研究代表者

小林 隆史 (Kobayashi Takashi)

大阪府立大学・工学研究科・助教

研究者番号：10342784

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし