

機関番号：13801

研究種目：若手研究 (B)

研究期間：2009～2010

課題番号：21740223

研究課題名 (和文) 直立配向性 π 共役系分子結晶に発現するダビドフ励起子の光学遷移特異性研究課題名 (英文) Peculiar optical transition of Davydov excitons in π -conjugated co-oligomer crystals

研究代表者

阪東 一毅 (BANDO KAZUKI)

静岡大学・理学部・講師

研究者番号：50344867

研究成果の概要 (和文)：(チオフェン/フェニレン) コオリゴマー結晶(TPCO 結晶)におけるダビドフ励起子の基礎光学遷移について調べた。下枝ダビドフ励起子は TPCO 分子のチオフェン環の数に依存して光学遷移が許容になる場合と禁止になる場合がある。一方、より高エネルギー側に存在する上枝ダビドフ励起子は ac 面内方向に極めて大きな振動子強度を持つ。TPCO 分子は結晶内で H 会合体のようにほぼ平行に配向するため、上枝ダビドフ励起子は下枝ダビドフ励起子に比較し、大きな吸収強度を持つ原因となる。これらの光学遷移選択則はそれぞれの結晶における分子の遷移双極子モーメントの配列様式によって決まってくる。

研究成果の概要 (英文)：Intrinsic optical transitions of upper Davydov excitons in thiophene/phenylene co-oligomer (TPCO) crystals were investigated. Lower Davydov excitons are either optically allowed or forbidden depending on the number of thiophene rings constituting the TPCOs. On the other hand, upper Davydov excitons lying at higher energies have fairly large oscillator strength in ac planes. Since the TPCO molecules are orientated nearly parallel to each other like *H* aggregates, the upper Davydov excitons show large absorbance compared to the lower Davydov excitons. The transition selection rules are dominated by the arrangements of the molecular transition dipole moments in the respective crystals.

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：光物性

科研費の分科・細目：物理学・物性 I

キーワード： π 共役系, 有機半導体, コオリゴマー, H 会合体, ダビドフ励起子, ポラリトン

1. 研究開始当初の背景

近年、薄型ディスプレイの開発競争が激しく、特に、自発光型及びフレキシブル性などが大きな特長の有機EL材料が、他の候補を圧倒する勢いで研究開発が進行中である。特に最近、

より優れた物性が期待できる有機結晶への注目度が高まっている。最近、BPnT 結晶群(図1)が大きな光学利得や高い電子易動度など、優れた応用物性を持つことが示され、発光トランジスタの実用研究へ着手された注目度の

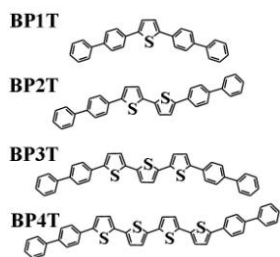


図 1 BP n T 分子群

高い応用材料であるが、一方で基礎光学特性においても興味深い特異性が確認された。下枝ダビドフ励起子の遷移選択則が分子中のチオフェン数に依存し、明確に許容と禁制が現れる。そしてこれらは会合体の性質に基づき見事に説明された。一方、古くから芳香族アセン系のアントラセン結晶などは励起子ダビドフ分裂を形成することが知られ、会合体の性質に基づき詳細に調べられてきた。しかしアセン系結晶ではBP n T 結晶に見られるような特異性は現れない。BP n T 分子は結晶中で ab 面に対してほぼ垂直に配向しているために、わずかな傾斜の違いが明確な光学遷移特異性をもたらす。一方、これに直接関連して上枝ダビドフ励起子の振舞いにも大きな偏光特性の発現が予想されるが、紫外域での精密な光学測定が必要のため、確認に至っていない。

2. 研究の目的

直立配向性(チオフェン/フェニレン)コオリゴマー結晶(TPCO結晶)の励起子光学遷移における特異性を結晶と分子の遷移双極子モーメントの配列様式から明らかにし、 π 共役電子オリゴマー系結晶全体における光学遷移解釈のための指針を提供することを目的とする。

3. 研究の方法

TPCO である BP n T ($n=1-4$) (図 1) について、気相成長法により薄膜状の単結晶を作製した。結晶は面内方向のサイズが数 mm、厚さが約 $1\mu\text{m}$ である。BP n T ($n=1-4$) 結晶は単斜晶系であり、 c 軸が ab 面に対して垂直方向からわずかに傾いている。これらの結晶について、可視から紫外に渡る波長域で吸収スペクトルを測定した。光源は可視領域がハロゲンランプ、紫外領域がキセノンランプを用い、分光器によって分光された光を試料に入射し、その透過光をフォトダイオードでロックイン検出することにより吸収スペクトルを測定した。また、これらの測定では結晶軸に対する偏光と入射角依存性を詳細に調べた。

4. 研究成果

図 2 に BP1T 結晶の吸収スペクトルの入射角依存性を示し、図 3 に BP2T 結晶の吸収スペクトルの入射角依存性を示す。これらはいずれも ac 面内に電場ベクトル成分を持つ入射光を p 偏光として入射させている。BP1T 結晶

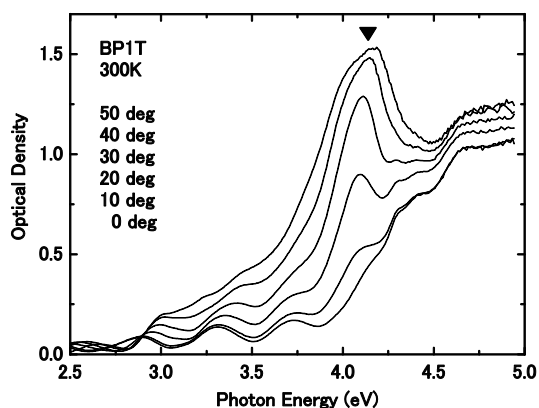


図 2 BP1T 結晶の p 偏光吸収スペクトルの入射角依存性(電場ベクトルは ac 面内)

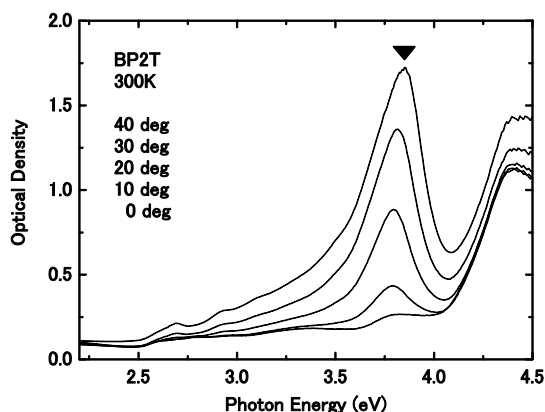


図 3 BP2T 結晶の p 偏光吸収スペクトルの入射角依存性(電場ベクトルは ac 面内)

では 4.2eV 付近、BP2T 結晶では 3.8eV 付近に同じようなピーク構造 (▼) が見られる。これらは両方とも入射角をゼロに減少していくと、その強度は減少していき、入射角ゼロのときにおおよそ強度がほぼゼロとなる。この振る舞いから、このピークの起源の遷移双極子モーメントが試料薄膜に対してほぼ垂直方向に立っていると考えると容易に説明できる。上枝ダビドフ励起子は c 軸方向に平行な光学遷移モーメントを持つと予想できるため、結果的にこのピークは上枝ダビドフ励起子によるものと考えられる。また、これらのピークは入射角を増加していくとピーク位置がわずかにシフトしていくのがわかる。

図 4 に BP2T 結晶の上枝ダビドフ励起子付近のスペクトルの詳細を示す。入射角は 0° 付近で 2° 間隔で依存性を測定した。左図はスペクトルで右図は 3.8eV での吸収強度(光学密度)を入射角に対してプロットしたものである。図からわかるように 0° ではピーク強度が完全には無くならず、約 10° 付近で最小値をとることがわかる。これは上枝ダビドフ励起子の遷移双極子モーメントが厳密には薄膜に対して垂直に立っているわけではなく、わずかに傾いていることを示唆している。吸収スペクトルを解釈するには、光学遷移双

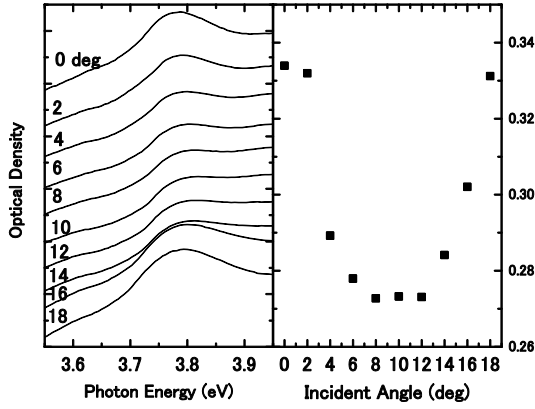


図4 BP2T 結晶の p 偏光吸収スペクトルの入射角依存性の詳細。左図は 3.8eV 付近の上枝ダビッドフ励起子によるピークのスペクトル。右図は 3.8V における光学密度の入射角に対するプロット。

極子モーメントについて詳細に議論する必要がある。これまで、分子軌道法によって分子の遷移双極子モーメントが計算されている。表1に遷移双極子モーメントの大きさと向きを示す。 θ は分子についての分子軸からの遷移双極子モーメントベクトルのずれ角、 α は結晶中での遷移双極子モーメントの ac 面内における a 軸からの傾き、そして $|\alpha - 90|$ は c 軸からの傾きである。

表1からわかるように BP1T 結晶では c 軸からの遷移双極子モーメントの傾きが 1.0° と小さいのに比べ、BP2T 結晶での遷移双極子モーメントは c 軸からの傾きが 5.3° と無視で

表1. BPnT 分子の遷移双極子モーメント

	μ (D)	θ (deg)	α (deg)	$ \alpha-90 $ (deg)
BP1T	12.0	1.7	91.0	1.0
BP2T	12.5	6.7	84.7	5.3
BP3T	13.8	0.7	92.4	2.4
BP4T	14.8	5.2	86.7	3.3

きない大きさになっている。BP2T 結晶では分子の遷移双極子モーメントベクトルが分子軸からのずれがあるため、BP1T 結晶と比べ大きな値となっている。ここでは誘電体中の遷移双極子を仮定し、上枝ダビッドフ励起子のスペクトル再現を試みる。(1)式はマックスウェル方程式から得られる誘電体の分散関係である。

$$\left| \frac{\omega^2}{c^2} \epsilon_{ij}(\omega) - k^2 \delta_{ij} + k_i k_j \right| = 0. \quad (1)$$

ここで、 $\epsilon_{ij}(\omega)$ は誘電テンソルで光の振動数の関数となっている。そして、BPnT ($n=1-4$) 結晶は単斜晶系であるため、誘電テンソルは、

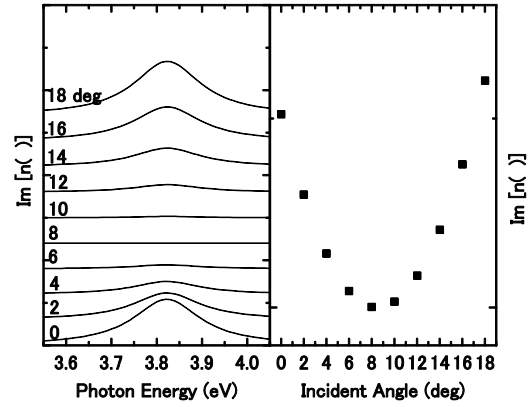


図5 ローレンツモデルを仮定して計算されたBP2T 結晶の屈折率虚数成分のスペクトルの入射角依存性

$$\epsilon = \begin{pmatrix} \epsilon_{xx} & 0 & \epsilon_{xz} \\ 0 & \epsilon_{yy} & 0 \\ \epsilon_{zx} & 0 & \epsilon_{zz} \end{pmatrix}. \quad (2)$$

のように表せる。具体的に(2)式を用いた場合の誘電関数の分散関係は s 偏光の場合、

$$k^2 = (\omega^2/c^2) \epsilon_{yy}(\omega). \quad (3)$$

となり、p 偏光に対しては、

$$\left(\frac{c}{\omega}\right)^2 \epsilon_{zz} k_z^2 + \left(\frac{c}{\omega}\right)^2 2\epsilon_{xz} k_x k_z + \left(\frac{c}{\omega}\right)^2 \epsilon_{xx} k_x^2 + \epsilon_{xz}^2 - \epsilon_{xx} \epsilon_{zz} = 0. \quad (4)$$

となる。また、入射角と屈折角はスネルの法則より、

$$\left(\frac{\omega}{c}\right) \sin \theta_{inc} = \left(\frac{\omega}{c}\right) n \sin \theta = k_x. \quad (5)$$

となる。ローレンツモデルを仮定して遷移双極子モーメントによる誘電関数を、

$$\epsilon_{\parallel}(\omega) = \epsilon_{\infty} + \frac{f}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega}. \quad (6)$$

と表しておく。ここで(6)式の遷移双極子モーメントを(2)式へ適用する際に、結晶中での双極子モーメントベクトルの向きを合わせる以下の座標変換を行う。

$$\epsilon_{xx} = \epsilon_{\perp} \cos^2 \alpha + \epsilon_{\parallel} \sin^2 \alpha. \quad (7a)$$

$$\epsilon_{zz} = \epsilon_{\perp} \sin^2 \alpha + \epsilon_{\parallel} \cos^2 \alpha. \quad (7b)$$

$$\varepsilon_{xz} = \frac{1}{2}(\varepsilon_{\perp} - \varepsilon_{\parallel})\sin 2\alpha. \quad (7c)$$

これら(4)-(7)式から、吸収係数に対応した複素屈折率の虚数成分のスペクトルを計算した。このときパラメータは $f = 13\text{eV}^2$, $\hbar\omega_0 = 3.2\text{eV}$, $\gamma = 0.05\hbar\omega_0$, $\varepsilon_a = 1.6^2$, $\varepsilon_{c0} = 2.8^2$ とした。図5にスペクトルを示す。この結果は図3の実験結果とよく再現しており、約 10° 付近で最小値をとることがわかる。以上のことから上枝ダビドフ励起子によるスペクトル上での様子が明らかとなった。

6. 研究組織

(1) 研究代表者

阪東 一毅 (BANDO Kazuki)

静岡大学・理学部・講師

研究者番号：50344867