

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 10 日現在

機関番号：14301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2013

課題番号：24655011

研究課題名(和文) 分子間振動モード励起による有機固体中電荷移動機構の解明

研究課題名(英文) Charge transfer mechanisms in organic crystals revealed by intermolecular vibrational excitations

研究代表者

渡邊 一也 (Watanabe, Kazuya)

京都大学・理学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：30300718

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円、(間接経費) 930,000円

研究成果の概要(和文)：有機固体中における電子励起状態ダイナミクスにおける格子振動の影響を明らかにすることを目的として研究を行った。フェムト秒パルス列によるモード選択的振動励起のための光学システムを構築し、ルブレン単結晶の励起子分裂挙動へのフォノン励起の影響を調べた。加えて、ルブレン単結晶中の励起子分裂過程におけるコヒーレントフォノンの挙動を明らかにした。

研究成果の概要(英文)：In this project we aimed to study an effect of phonon mode excitation on an excited state dynamics in organic crystals. We have developed an optical set up that generates femtosecond pulse trains with variable pulse repetition rates in order to excite phonon modes with mode selective fashion. We applied it to singlet fission process in rubrene crystal and investigated the effect of the phonon excitations on the fission rates. We also studied a coherent phonon dynamics in rubrene crystal during the fission process.

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学・物理化学

キーワード：有機固体 電子励起状態 コヒーレントフォノン 超高速分光

1. 研究開始当初の背景

ペンタセンやルブレン等の分子性固体は高い正孔移動度を示すことが知られており、有機電子材料への期待から、その伝導機構は物理・応用物理・材料科学・物理化学の広い分野において活発に研究されている。近年の研究により、固体状態のバンド構造や正孔の波動関数の空間的な局在度合等が実験的に明らかにされつつあるが、なお伝導機構の本質が明らかになっていないと言え難い。また、これら有機固体における光誘起電荷分離過程や励起エネルギー移動過程も有機太陽電池等への応用の観点から重要であるが、長い研究の歴史にも関わらず、その微視的機構には不明な点が多い。

特に分子性固体の場合、数  $10 \sim$  数  $100 \text{ cm}^{-1}$  の波数領域に存在する分子間振動モードの熱励起が電荷や励起子の移動に大きく影響していると考えられ、分子間の電荷移動相互作用が格子変位によりどのように変調を受けるかという電子格子相互作用の詳細を明らかにすることが本質的に重要である。しかし、実験的に分子間振動の影響を調べる手段は現在のところ乏しく、通常温度効果の観測では個々の振動モードの重要性を評価することは難しい。

2. 研究の目的

本研究では光による振動励起を採用し、モード選択的な振動励起を行い、その振動寿命の間にパルスレーザーによる時間分解測定を用いて励起状態ダイナミクスを測定し、分子間振動モードの励起により、電荷移動や励起エネルギー移動の速度がどのように変調を受けるかを明らかにすることを目的とした。振動励起の手法としては、振動周期よりも短い極短パルスレーザー光を用いて、撃力誘導ラマン散乱過程による振動励起を行う。この手法の利点はレーザー波形変調により振動周期に一致した時間間隔のレーザーパルス列を生成し、これを用いた励起を行うことができる点にある。

3. 研究の方法

研究は以下の4つの項目に分けて遂行した。

(1) 振動選択励起のためのフェムト秒パルス列生成光学系の構築

(2) 温度可変真空セルと超短パルス光時間分解計測を組み合わせた計測システムの構築

(3) 上記(2)による過渡吸収分光法を用いた有機固体薄膜の超高速電子励起状態ダイナミクスの研究

(4) ルブレン単結晶中の電子励起状態ダイ

ナミクスにおける、パルス列励起効果の研究

4. 研究成果

前項の4項目について順にその成果を述べる。

(1) 振動選択励起のためのフェムト秒パルス列生成光学系の構築

チタンサファイアレーザーの再生増幅器の出力 ( $800 \text{ nm}$ ,  $150 \text{ fs}$ ,  $1 \text{ kHz}$ ,  $1 \text{ mJ/pulse}$ ) を波長可変パルス列に変換するための光学系を構築した。再生増幅器の出力の一部を  $\text{-BaB}_2\text{O}_4$  結晶により第二高調波に変換し、別に分けた出力から発生させたフェムト秒白色光と非同軸位相整合条件を満たす角度で  $\text{-BaB}_2\text{O}_4$  結晶に入射しパラメトリック増幅過程により  $500 \text{ nm} \sim 650 \text{ nm}$  の範囲で波長可変な光パルスが発生した。このパルス光の一部を負分散ミラーとプリズム対による分散補償光学系によりパルス幅  $35 \text{ fs}$  までパルス圧縮し、時間分解計測のプロブ光とした。また残りの光は、長さ  $10 \text{ cm}$  の石英ブロックを透過させて、時間幅を  $2 \text{ ps}$  に広げたのち、マッハ・ツェンダー型の干渉計に通すことでパルス列を発生した。パルス列の時間間隔は干渉計の一方の腕の長さを変化させることで変えることができ、その包絡線周波数を  $35 \text{ cm}^{-1}$  から  $135 \text{ cm}^{-1}$  の間で変化させることができる。図1に構築した光学系の模式図および、図2に発生したパルス列の参照パルスとの相互相関波形およびそのスペクトルを示す。

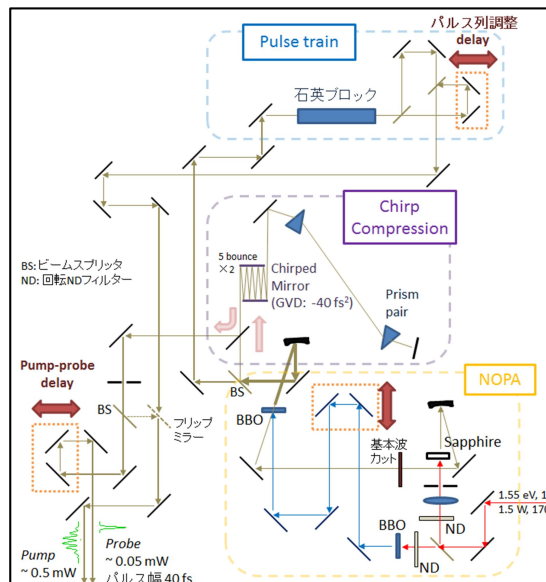


図1：パルス列発生光学系模式図

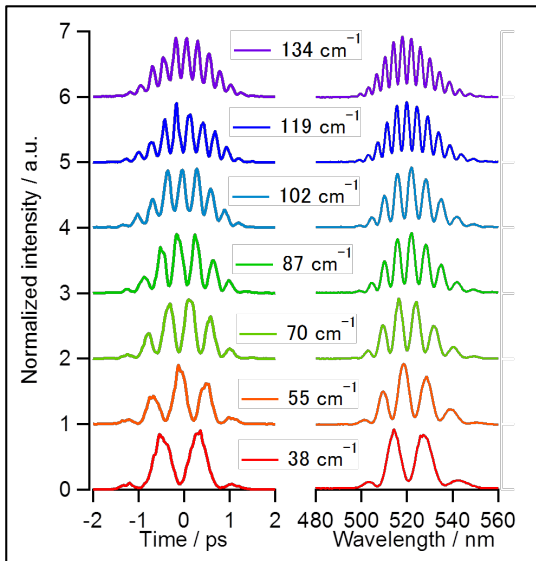


図2：生成したパルス列の時間領域波形（左）とスペクトル（右）

### （2）温度可変真空セルと超短パルス光時間分解計測を組み合わせた計測システムの構築

ヘリウム希釈型冷凍機と高真空セルを組み合わせ、有機薄膜試料の温度を 35 K ~ 295 K まで変化可能な測定チェンバーを作成した。フェムト秒過渡吸収測定システムと組み合わせ、有機固体の超高速電子励起状態ダイナミクスを観測可能なシステムを構築した。

### （3）過渡吸収分光法を用いた有機固体薄膜の超高速電子励起状態ダイナミクスの研究

（2）のシステムを適用し以下の2つの知見を得た。

#### ジナフトチエノチオフェン（DNTT）およびその誘導体薄膜の電子励起状態ダイナミクス

DNTT 薄膜は有機薄膜トランジスタの正孔チャネル材料として優れた移動度を示すことで知られ、またその末端にアルキル鎖を導入した  $C_{10}$ -DNTT においてはその移動度が2倍以上増大することが知られる。本研究の目的とする電荷移動速度の格子振動依存性を調べる対象として適した系と期待され、まずこれら分子の蒸着膜の過渡吸収測定および時間分解発光分光測定を行い、励起状態ダイナミクスと分子集合構造の相関を調べた。

400 nm, 150 fs の励起光によって、DNTT 薄膜においては、電荷移動型励起子とフレンケル励起子との混合状態が生成し、1 ps 程度で最低一重項励起子へと緩和することが分かった。一方  $C_{10}$ -DNTT においては、J-会合型の過渡吸収スペクトルが得られ、電荷移動型の中間体の寄与は少ないと結論された。また、発光スペクトルの振電構造および発光寿命の解析から、 $C_{10}$ -DNTT においては励起子のコヒーレンスサイズが DNTT の2倍以上であり、室温から 35 K への温度低下に伴って、コヒーレンスサイズが3倍程度増大するこ

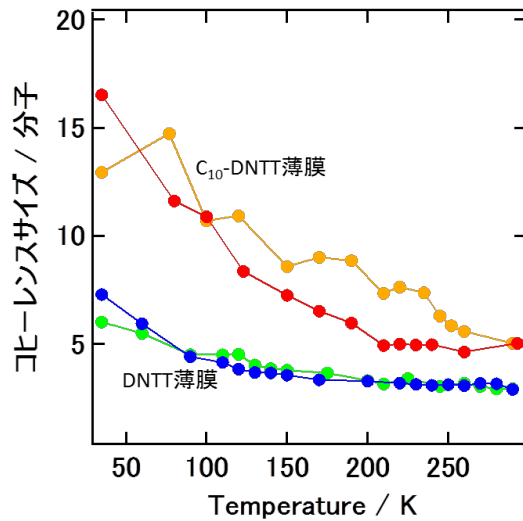


図3：DNTTおよび $C_{10}$ -DNTT薄膜における励起子コヒーレンスサイズの温度依存性

とが分かった（図3）。

以上のようにアルキル鎖導入による集合構造の変化により、光励起直後の電荷移動状態の生成挙動、励起子のコヒーレンスサイズに大きな違いが現れることが分かった。

#### ルブレ単結晶におけるコヒーレントフォノン

ルブレ単結晶は優れた正孔移動度を示し有機トランジスタ材料として着目されているが、加えて励起一重項状態から効率よく励起三重項状態への励起子 fission 過程が起きるとされており、その電子励起状態ダイナミクスが活発に研究されている。本研究では、fission 効率への格子振動励起の影響を調べるため、その前段階としてルブレ電子励起状態におけるコヒーレントフォノン生成減衰ダイナミクスを明らかにした。

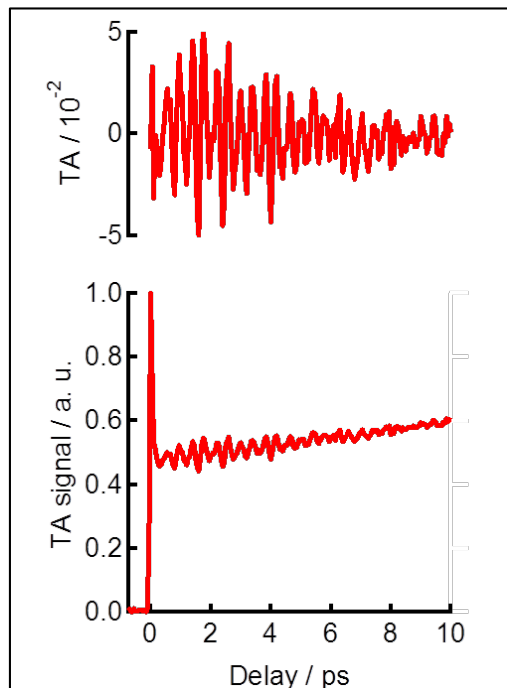


図4：ルブレ単結晶の pump-probe 測定結果。上段は振動成分を抽出したもの。

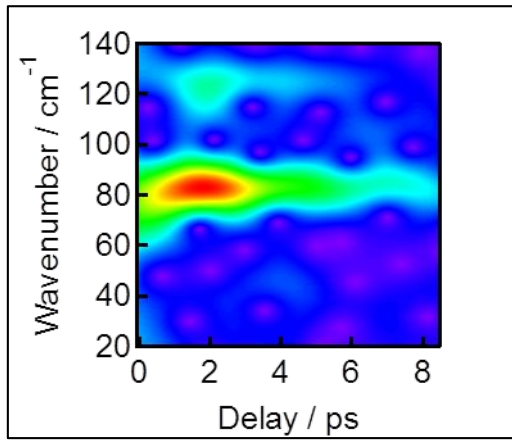


図5：振動波形の時分割フーリエ変換

非同軸パラメトリック増幅器の出力を光源として pump-probe 測定を行った。図4に観測波長 520 nm における信号波形を示す。この領域は fission 過程により生成した励起三重項状態の吸収帯に相当し、過渡吸収波形には分子振動に由来する振動波形が重畳している。この振動波形を時分割フーリエ変換した結果を図5に示す。83 cm<sup>-1</sup> と 123 cm<sup>-1</sup> にピークが観測され、ともにルブレン単結晶のラマンスペクトルと波数が近く、その振幅の観測波長依存性から励起三重項状態におけるコヒーレント振動が観測されたと考えられる。重要な点として、振動波形の振幅が時間原点で最大値とならず、遅延時間 2 ps 程度にかけて増大し、かつその振動数が 78 cm<sup>-1</sup> から 83 cm<sup>-1</sup> にシフトしている点が挙げられる。これは、fission により生成する励起三重項状態が 2 ps 程度の寿命の中間体を経て生成していることを示唆している。近年 fission 機構として分子間電荷移動状態を経

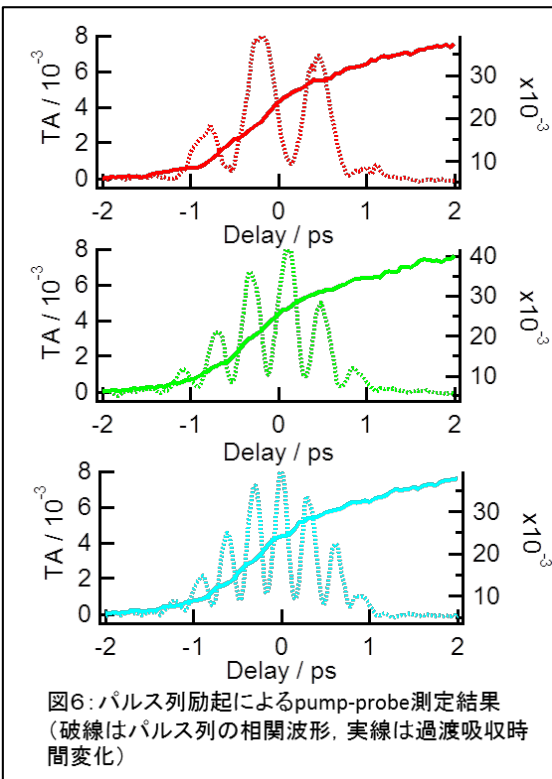


図6：パルス列励起によるpump-probe測定結果（破線はパルス列の相関波形、実線は過渡吸収時間変化）

る機構が提唱されているが、実験的にこれをとらえた報告はなく、図5に示した挙動の一つの可能性として、電荷移動状態等の fission 中間体が捉えられた可能性が考えられる。

### (3) ルブレン単結晶の電子励起状態ダイナミクスにおけるパルス列励起効果の研究

前項の研究成果を踏まえ、ルブレン単結晶における fission 過程に格子振動励起がどのように影響するかをパルス列励起により調べた。ルブレン単結晶の fission 速度は試料温度に大きく依存することが分かっており、この格子振動による熱活性化過程が支配的であることが期待される。パルス列を用いたモード選択的励起により、どの振動モードが fission 過程を促進するかを明らかにすることを期待した。特に、前項に述べた単一パルスにより観測されるコヒーレント振動モードが fission 過程と関連する可能性を考え、50 ~ 160 cm<sup>-1</sup> の範囲でパルス列周期を変化させた励起光を用いて、fission 過程のダイナミクスへのパルス列励起の効果を調べた。

図6に様々なパルス列周期における 515 nm probe の pump-probe 測定結果を示す。図7に用いたパルス列の包絡線フーリエスペクトルと単一パルス励起により観測された振動波形のフーリエスペクトルの比較、図8に異なるパルス列周期で得られた過渡吸収波形の比較を示す。

515 nm は励起三重項状態の吸収帯ピークに

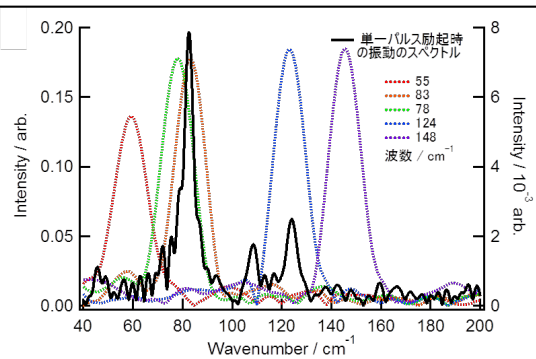


図7：パルス列包絡線のフーリエ変換（破線）と単一パルス励起時の振動波形のスペクトル（実線）

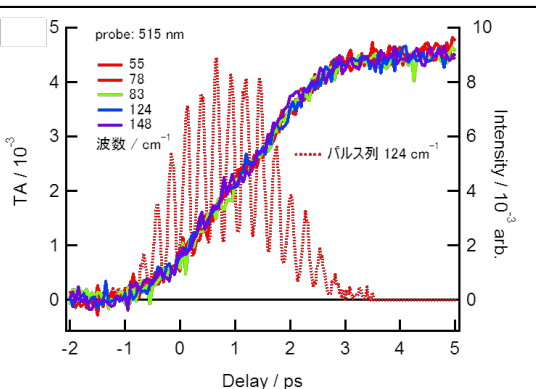


図8：515 nm probe過渡吸収波形のパルス列周期依存性

対応するため、過渡吸収の生成挙動は励起三重項状態の生成挙動に対応している。図8に示すように実験に用いたパルス列周期の範囲では、励起三重項状態の生成挙動に有意な差は見られなかった。図8の実験は35 Kで行ったが、295 Kで同様の実験を行った場合も同様の結果であり、パルス列周期依存性は観測されなかった。この要因としては、以下の2点が考えられる。現在用いている振動励起手法が励起一重項状態への励起に伴う核平衡位置の変化に基づいているため、励起できる振動モードの種類が制限を受ける。fission過程を促進する振動モードがこの光学的に活性なモードとは異なる場合、振動励起の効果は小さくなると期待される。誘起された振動モードの振幅が、効果を観測するのに十分でない。現在電子共鳴を用いて振動励起の増大を狙っているが、励起高強度を上げすぎると試料の損傷が起きるために、最大の励起フルエンスが制限を受ける。

これらの解決策としては、高強度赤外パルスを用いて赤外活性モードを励起する等、異なる振動励起スキームを用いる方策を講ずることが考えられ今後の課題である。

## 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1件)

Yuuta Ishino, Kiyoshi Miyata, Toshiki Sugimoto, Kazuya Watanabe, Yoshiyasu Matsumoto, Takafumi Uemura and Jun Takeya, "Ultrafast exciton dynamics in Dinaphtho[2,3-b:2'3'-f]thieno[3,2-b]-thiophene film", Physical Chemistry Chemical Physics, 査読有, 16巻, 2014, 7501-7512  
DOI:10.1039/C3CP54157F

〔学会発表〕(計1件)

Kiyoshi Miyata, Shunsuke Tanaka, Toshiki Sugimoto, Kazuya Watanabe, Yoshiyasu Matsumoto, Takafumi Uemura and Jun Takeya, "Coherent phonon dynamics in singlet fission of rubrene single crystal", Ultrafast Phenomena 2014, 2014/7/8, Okinawa, Japan

## 6. 研究組織

### (1)研究代表者

渡邊一也 (WATANABE, Kazuya)

京都大学・大学院理学研究科・准教授

研究者番号: 30300718