

フルオレン共役高分子膜における多重励起子生成

Singlet Fission in Fluorene-Based Conjugated Polymer Films

京大院工¹, JST さきがけ², °大北 英生^{1,2}, 玉井 康成¹, 辨天 宏明¹, 伊藤 紳三郎¹Kyoto Univ.¹, JST PRESTO², °Hideo Ohkita^{1,2}, Yasunari Tamai¹, Hiroaki Bente¹, Shinzaburo Ito¹

E-mail: ohkita@photo.polym.kyoto-u.ac.jp

【緒言】ポリフルオレン (PFO) 膜における多重励起子生成 (singlet fission) を高速過渡吸収分光法により観測した。その結果、アモルファス PFO (a-PFO) 膜では三重項対の生成効率は高いもののフリー三重項への解離効率は低いことが分かった。一方、 β 相 PFO (β -PFO) 膜ではポーラロン生成と競合するため三重項対の生成効率は低下するものの、フリー三重項への解離効率は高いことが分かった。

【実験】a-PFO 膜はクロロホルム溶液から、 β -PFO 膜は体積分率 2% の 1,8-diiodooctane を添加したクロロホルム溶液から、それぞれスピンコート法により成膜した。過渡吸収測定は、フェムト秒レーザを光源としたポンプ&プローブ過渡分光システムを用いて室温にて行った。

【結果・考察】a-PFO 膜を強励起すると、PFO 一重項励起子が生成し 11 ps の時定数で減衰した。これにともない、PFO 三重項励起子が 11 ps の時定数で生成した。励起光強度をさらに高めると生成・減衰の時定数がともに短くなることから、一重項励起子の二分子反応による消滅にともなって PFO 三重項励起子が生成していることがわかった。また、この ps の時定数での三重項励起子生成は、通常の系間交差では説明できないことから、励起子消滅により生成した高励起一重項励起子からの Fission により三重項励起子が生成していると結論した。 β -PFO 膜を強励起した場合も同様に ps の時定数での三重項励起子生成が観測され、Fission 機構に帰属した。両者での三重項励起子の生成量を比較すると、 β -PFO 膜での三重項励起子生成は a-PFO 膜の半分程度にとどまった。過渡吸収スペクトルを解析すると、 β -PFO 膜では三重項励起子に加えてポーラロンが同程度生成しており、高励起一重項励起子からの Fission 過程にポーラロン生成過程が競合していることがわかった。次に、生成した三重項励起子の減衰ダイナミクスをナノ秒の時間領域にて観測したところ、a-PFO 膜では Fission により生成した三重項励起子対の半数が解離することなく励起子消滅することが分かった。一方、 β -PFO 膜では三重項励起子の減衰は観測されなかった。これは、三重項励起子の拡散定数の違いに起因すると推察される。以上の結果を図 1 にまとめる。a-PFO 膜では三重項励起子対の生成効率は高いものの半数は対消滅する。これに対して、 β -PFO 膜ではポーラロン生成のため三重項励起子対の生成効率は半減するものの対消滅することなく効率よく解離する。その結果、両者の最終的な三重項励起子生成効率はほぼ同程度であることがわかった。したがって、効率の良い singlet fission を実現するためにはポーラロン生成などの競合過程を抑制しつつ解離効率を高めることが重要であるといえる。

【文献】

- 1) J. Guo, H. Ohkita, H. Bente, S. Ito, *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 16869 (2009).
- 2) Y. Tamai, H. Ohkita, H. Bente, S. Ito, *J. Phys. Chem. C*, **117**, 10277 (2013).

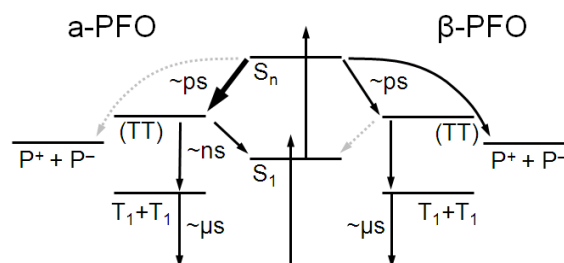


Fig. 1. Kinetic scheme of singlet fission in a-PFO (left) and β -PFO (right) films.