

狭バンドギャップポリマーにおける一重項励起子分裂

Singlet Fission in a Low-Bandgap Polymer

京大院工¹, JST さきがけ² ○笠井 普文¹, 玉井 康成¹, 大北 英生^{1,2}, 辨天 宏明¹, 伊藤 紳三郎¹Kyoto Univ.¹, JST PRESTO² ○Yukitomo Kasai¹, Yasunari Tamai¹, Hideo Ohkita^{1,2}, Hiroaki Bente¹,Shinzaburo Ito¹

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

緒言 一つの一重項励起子が二つの三重項励起子へ分裂する一重項励起子分裂は、有機薄膜太陽電池の変換効率向上の手段として注目されている。本研究では狭バンドギャップポリマー poly[4,6-(dodecylthieno[3,4-b]thiophene-2-carboxylate)-alt-2,6-(4,8-dioctoxybenzo[1,2-b:4,5-b]dithiophene)] (PTB1, 図 1) 薄膜に対して一重項励起子分裂を検討するため、PTB1 の励起子ダイナミクスを過渡吸収分光法により観察した。

実験 PTB1 薄膜はクロロホルム溶液をサファイア基板上にドロップキャストして作製した。得られた PTB1 薄膜に対して近赤外域から中赤外域までの広範囲において過渡吸収測定を行い、励起子ダイナミクスを検討した。励起条件は 1.55 eV 励起(吸収端域)および 3.1 eV 励起(第二吸収帯域)とした。

結果と考察 図 2a に 1.55 eV 励起における PTB1 ニート薄膜の過渡吸収スペクトルを示す。励起直後に観察された 1500 nm 付近の吸収帯を、別途行った帰属実験により PTB1 一重項励起子の吸収と帰属した。一重項励起子は 160 ps の時定数で減衰し、代わりに 1100 nm 付近に新たな長寿命過渡種の生成が観察された。帰属実験からこの長寿命過渡種を三重項励起子と帰属した。一重項励起子分裂には最低三重項励起状態の二倍以上のエネルギーが必要であり、PTB1 薄膜では最低でも 2 eV 程度のエネルギーが必要であると見積もられている。1.55 eV 励起ではこのエネルギー条件を満たさないため、一重項励起子からの項間交差により三重項励起子が生成したと考えられる。一方、一重項励起子分裂に必要なエネルギーを十分に有する 3.1 eV 励起では、図 2b に示すように励起直後から一重項励起子の他に 1100 nm 付近に新たな過渡種の生成が確認され、この過渡種のみが長時間域で観察された。長寿命過渡種の吸収を先ほど求めた三重項励起子および PCBM ブレンド薄膜により観察された PTB1 正孔ポーラロンと比較を行った。(図 2c) 中赤外域にポーラロン由来の大きな吸収帯が観察されず、三重項励起子の吸収と一致したことからこれを三重項励起子と帰属した。次にスペクトル分割を行うことで三重項励起子の生成ダイナミクスを評価したところ、~100 fs の励起パルス内で生成がすでに完了していることがわかった。このような高速生成は項間交差では説明できないことから、一重項励起子分裂による生成と考えられる。また、三重項励起子の高速生成ダイナミクスは励起光強度に依存しなかったため、一分子反応として反応していることがわかった。以上のことからこの系を 2 eV 以上のエネルギーを持つ可視光で励起することにより、およそ 10%の一重項励起子が三重項励起子対へ分裂することがわかった。

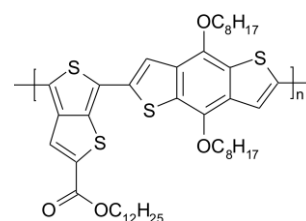


Figure 1. Chemical structure of PTB1.

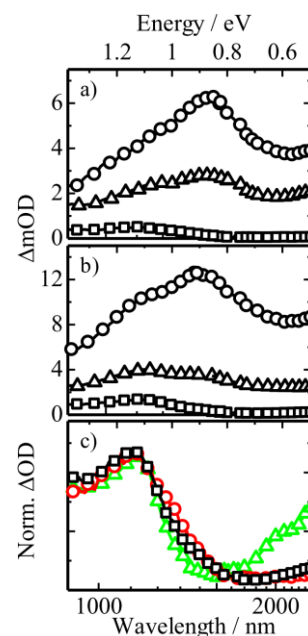


Figure 2. Transient absorption spectra of a PTB1 film measured at 0, 100, and 7000 ps from top to bottom after the (a) 1.55- and (b) 3.1-eV excitation. (c) Transient absorption spectra of the long-lived species after the 1.55- (red circles) and 3.1-eV (black squares) excitation. The green triangles represent the absorption spectrum of PTB1 polaron.