

HJ 凝集性ポリチオフェン薄膜における一重項励起子拡散次元性

Dimensionality of Singlet Exciton Diffusion in HJ-Aggregated Polythiophene Thin Films

京大院工¹, JST さきがけ² ○竹山 太貴¹, 村田 恭大¹, 玉井 康成^{1,2}, 大北 英生¹

Kyoto Univ.¹, JST PRESTO², ○Taiki Takeyama¹, Yasuhiro Murata¹, Yasunari Tamai^{1,2}, Hideo Ohkita¹

E-mail: takeyama19t@photo.polym.kyoto-u.ac.jp

【緒言】一重項励起子の拡散ダイナミクスは材料の光物性に大きく影響するが、結晶性共役高分子薄膜における励起子拡散の次元性については完全に理解されているとは言い難い。先行研究において RR-P3HT の結晶相では励起子が π スタック方向に一次元拡散することが報告されている^[1]。一方、RR-P3HT よりも主鎖平面性の高い PNOz4T では主鎖に垂直な π スタック方向と主鎖方向の二次元拡散が報告されている^[2]。これらの結果は励起子拡散ダイナミクスが結晶状態に強く依存することを示している。本研究では RR-P3HT と同様にポリチオフェンであり、主鎖平面性が高い PDCBT を用いて、結晶状態を系統的に変化させながら励起子拡散の次元性について検討した。

【実験】結晶性の異なる 3 種の PDCBT 薄膜(結晶性の高い順に PDCBT-H, -M, -L とする)を石英基板上にスピネクキャストした。これらの薄膜に対して励起波長 620 nm で PDCBT 結晶相を選択励起してフェムト秒過渡吸収測定を行い、励起子密度 $n(t)$ の減衰ダイナミクスを観測した。

【結果と考察】各 PDCBT 薄膜の蛍光スペクトルの 0-0 および 0-1 振動バンドの強度比 I_{0-0}/I_{0-1} の温度依存性を HJ 凝集体モデル^[3]を用いて考察した(図 1)。PDCBT-L 膜では温度低下に伴い I_{0-0}/I_{0-1} が単調減少した。一方、PDCBT-M 膜および PDCBT-H 膜では観測範囲内のある温度において I_{0-0}/I_{0-1} が極大値を示し、その温度は-H 膜の方が低温側に観測された。これらの結果は π スタック方向の励起子カップリングに対する主鎖方向の励起子カップリングの相対的な大きさが $L < M < H$ の順に大きくなることを示している。

次に過渡吸収測定により得られた励起子密度の減衰を、一重項励起子消滅(SSA)を含む反応速度式を用いて解析した。励起子失活の反応速度式は式 1 により表される。

$$\frac{dn(t)}{dt} = -kn(t) - \frac{1}{2}\gamma(t)n^2(t) \quad (1)$$

ここで k は一分子失活の速度定数、 $\gamma(t)$ は SSA の速度定数を表している。過渡吸収測定から得られた $n(t)$ に対し、式 1 と遺伝的アルゴリズムを用いた逆解析によって $\gamma(t)$ を求めたところ図 2 のようになった。 $\gamma(t)$ の時間依存性は励起子拡散の次元性により異なり、一次元拡散の場合は $t^{-0.5}$ 、二次元拡散の場合は t^α ($0 < \alpha < 0.5$) の依存性を示す^[1,2]。 π スタック方向の励起子カップリングが主鎖方向の励起子カップリングより十分大きい PDCBT-L 膜では一次元拡散が観測され、これは RR-P3HT と同様に π スタック方向への拡散が支配的であるためと考えられる。一方、主鎖方向の励起子カップリングが大きくなるにつれて二次元拡散的な挙動に変化した。これは主鎖方向の拡散も競合しているためと考えられる。以上より、高分子鎖の凝集状態と励起子カップリングの強度を調整することで励起子の拡散方向を制御できることが示唆された。

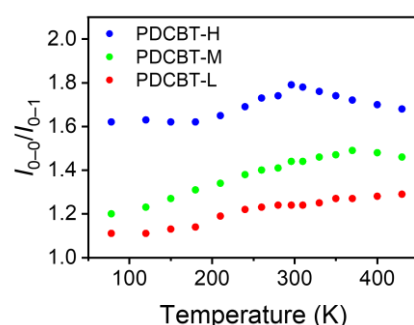


Figure 1. Temperature dependence of the photoluminescence intensity ratio I_{0-0}/I_{0-1} .

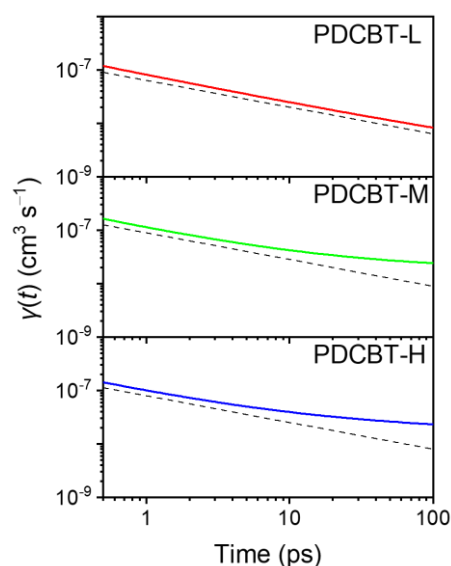


Figure 2. Extracted annihilation rate coefficient $\gamma(t)$. Broken lines show the $t^{-0.5}$ dependence as a guide for the eye.

- [1] Y. Tamai *et al.*, *J. Phys. Chem. Lett.*, **2014**, 5, 399. [2] Y. Murata *et al.*, *J. Phys. Chem. C*, **2020**, 124, 13063. [3] F.C. Spano *et al.*, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **2014**, 65, 477.