

縮環系 π 共役分子の輻射および無輻射遷移速度

Radiative and Nonradiative Transition Rates of Fused-Ring π -Conjugated Molecules

大北 英生・佐藤 友揮

Hideo OHKITA, Yuki SATO

Department of Polymer Chemistry, Graduate School of Engineering, Kyoto University

Herein, we have studied radiative and nonradiative transition rates (k_r and k_{nr}) of singlet excitons in fused-ring π -conjugated polymer films by spectroscopic measurements. More specifically, we employed three different conjugated polymers (PTQ1, PNTz4T, PTNT2T) with different sizes of fused-ring π -conjugation system. In order to evaluate radiative and nonradiative transition rates, we measured fluorescence lifetime τ_f by time-correlated single-photon-counting method and fluorescence quantum yield Φ_f by absolute photoluminescence quantum yield method. As a result, we found that both τ_f and Φ_f increased with increasing fused-ring π -conjugation system in polymer main chains, resulting in smaller k_r and k_{nr} . For radiative transition rates k_r , it can be quantitatively analyzed by Stricker–Berg equation with molar absorption coefficient for each polymer, suggesting that k_r is mainly governed by the molar absorption coefficient. For nonradiative transition rates k_{nr} , it can be analyzed by Englman–Jortner equation with reorganization energy λ and vibronic coupling parameter C . For reorganization energy λ , it decreased for larger fused-ring π -conjugation system in polymer main chains, suggesting that rigid fused-rings can suppress λ effectively owing to small structural change and hence can reduce k_{nr} . For vibronic coupling parameter C , it also decreased for larger fused-ring π -conjugation system in polymer main chains. This is due to smaller C in larger fused-ring π -conjugation system due to smaller overlap between HOMO and LUMO in the main chain. We therefore conclude that fused-ring π -conjugation system would be beneficial for designing highly emissive conjugated polymers with well suppressed nonradiative transitions.

1. はじめに

π 共役系分子は、共役系を構成する π 電子間での相互作用が σ 電子に比べて小さいため、ドーピングによる電子の授受が容易であり電荷輸送材料として機能する。また、 π - π^* 遷移のエネルギーが比較的小さく可視光域に存在するため光捕集あるいは発光材料としても機能する。そのため π 共役系分子は有機エレクトロルミネセンス (EL) や有機薄膜太陽電池 (OPV) など有機エレクトロニクスの基幹材料として重要な役割を果たしている。

本研究では、 π 共役系の主鎖構造が異なる共役高分子における励起子物性に着目し、 π 共役構造と一重項励起状態における輻射遷移ならびに無輻射遷移の関係について比較検討を行った。具体的には、図1に示すように、縮環構

造の異なる三種類の共役高分子について検討した。

2. 輻射・無輻射遷移速度の評価

輻射遷移速度 k_r ならび無輻射遷移速度 k_{nr} は、蛍光量子収率 Φ_f および蛍光寿命 τ_f と次式の関係がある。

$$\Phi_f = \frac{k_r}{k_r + k_{nr}} \quad (1)$$

$$\tau_f = \frac{1}{k_r + k_{nr}} = \frac{\Phi_f}{k_r} \quad (2)$$

したがって、蛍光量子収率 Φ_f および蛍光寿命 τ_f を実測することにより輻射遷移速度 k_r ならび無輻射遷移速度 k_{nr} を定量的に評価することができる。本研究では、蛍光量子収率 Φ_f は積分球を用いた絶対発光量子収率測定法を、蛍光寿命 τ_f は時間相関単一光子計数測定法を用いてそれぞれ評価した。なお、共役高分子はクロロベンゼンに溶解し、石英基板上にスピコート法により製膜したものを封止したのちに測定を行った。また、吸収スペクトルならびに蛍光スペクトルを測定し、規格化したスペクトルの交点から一重

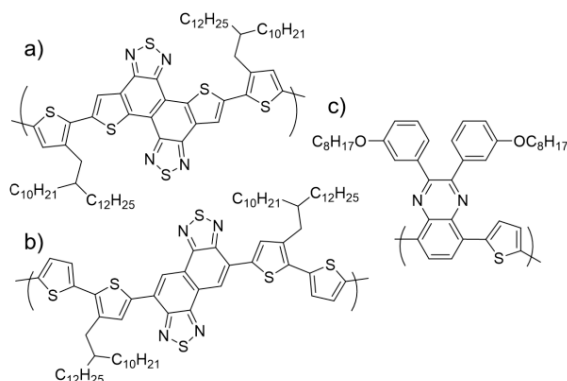


Figure 1. Chemical structures of π -conjugated polymers studied in this study: a) PTNT2T, b) PNTz4T, and c) PTQ1.

Table 1. Exciton properties of conjugated polymers.

Polymer	E_g / eV	Φ_f	τ_f / ns	k_r / 10^7 s^{-1}	k_{nr} / 10^9 s^{-1}
PTQ1	1.83	0.030	0.35	8.6	2.8
PNTz4T	1.60	0.046	0.84	5.5	1.1
PTNT2T	1.70	0.061	1.71	3.6	0.55

項励起状態のエネルギー E_g を評価した。得られた結果を表1にまとめる。

用いた共役高分子の主鎖は、表の下ほど拡張した縮環構造を有しており、この順に蛍光量子収率 Φ_f および蛍光寿命 τ_f ともに増大していることが分かる。これに対応して、輻射遷移速度 k_r ならび無輻射遷移速度 k_{nr} は逆に縮環構造が拡張した構造の高分子ほど小さな値を示した。輻射遷移速度 k_r と無輻射遷移速度 k_{nr} を比較すると、 k_{nr} の値が二桁ほど大きいことから蛍光寿命 τ_f は無輻射遷移速度 k_{nr} に支配されているといえる。

興味深いことに、無輻射遷移速度 k_{nr} はPTNT2Tにおいて最も抑制されており、 k_{nr} と E_g の間に明瞭な相関関係は見られなかった。一般に、 k_{nr} は E_g の減少とともに指数関数的に増加するエネルギーギャップ則にしたがう。この法則にしたがうとすれば、 E_g が最も小さなPNTz4Tが最も大きな k_{nr} を示し、 E_g が最も大きなPTQ1が最も小さな k_{nr} を示すと予想されるが、実際にはこの関係は見られない。これは、今回用いた共役高分子の E_g は1.6から1.8 eVとほぼ同程度の大きさであるために、エネルギーギャップ則による違いは限定的であり、他の要因が支配的であるためと考えられる。他の要因について後ほど詳しく議論する。

3. 輻射遷移速度の比較

まず、輻射遷移速度について実測値と理論式との対応を検討する。室温下における数eV程度の輻射遷移では誘導放出は無視でき自然放出が支配的であるので、自然放出を記述するアインシュタインのA係数により輻射遷移速度 k_r を記述することができる。StricklerとBergは、A係数とLampert-Beer則の関係から輻射遷移速度 k_r が次式で与えられることを示した²⁾。

$$k_r = \frac{8000 \ln 10 \pi n^2}{c N_A} \langle \nu_f^{-3} \rangle^{-1} \int \frac{\epsilon(\nu)}{\nu} d\nu \quad (3)$$

ここで、 n は媒体の屈折率、 c は真空中での光速、 N_A はアボガドロ数、 $\epsilon(\nu)$ は周波数 ν でのモル吸光係数である。また、蛍光スペクトル $I(\nu)$ の ν^3 の重み平均は次式で与えられる。

$$\langle \nu_f^{-3} \rangle = \frac{\int \nu^{-3} I(\nu) d\nu}{\int I(\nu) d\nu} \quad (4)$$

例として、PTNT2T薄膜の吸収および蛍光スペクトルを示す。蛍光スペクトルは754 nm付近にピークを示す単峰でシャープな形状をしているのに対して、吸収スペクトルは682 nmと613 nmにピークを示す二峰でブロードな形状をしており、鏡像関係にないことが分かる。溶液状態での吸収スペクトルは高温ほど短波長側に大きくシフトすることから薄膜状態では凝集によりスペクトルが変化していると考えられる。吸収スペクトルにおける二つのピークはJ凝集ならびにH凝集に由来すると考えられる。短波長側の吸収ピークに対応するH凝集状態からの発光は禁制遷移で

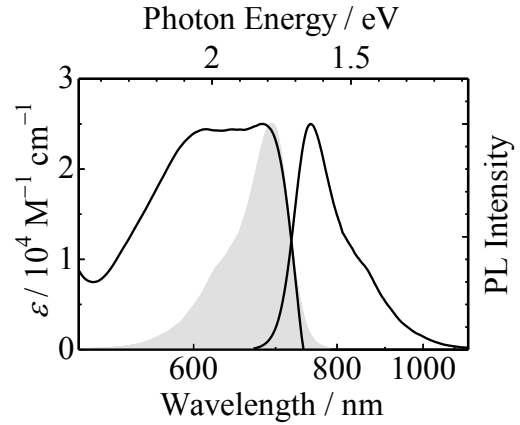


Figure 2. Absorption and photoluminescence (PL) spectra of PTNT2T films. The shaded portion is a mirror image of the PL spectrum

あるので、観測された発光は長波長側の吸収ピークに対応するJ凝集状態からの発光に起因すると帰属した。したがって、観測した蛍光に起因するJ凝集の吸収スペクトルは蛍光スペクトルと鏡像関係にあると仮定し、図2の灰色部のような形状であるとした。この仮定のもと式3を用いて輻射遷移速度 k_r を評価したところ $k_r = 3.7 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ と見積もられ、実測値の $k_r = 3.6 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ と良い一致を示すことが分かった。その他の共役高分子についても同様に吸収スペクトルと蛍光スペクトルから輻射遷移速度 k_r を評価したところ、PTQ1では $k_r = 7.9 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ 、PNTz4Tでは $k_r = 6.8 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ と見積もられ、表1に示す実測値といずれも良い一致を示した。したがって、輻射遷移に関しては基本的にモル吸光係数により説明できる。つまり、今回用いた共役高分子はモル吸光係数がいずれも $\sim 2.5 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ 程度であるため、輻射遷移速度 k_r はいずれも $\sim 5 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ 程度であったといえる。

4. 無輻射遷移速度の比較

次に、無輻射遷移速度について実測値と理論式との対応について検討する。芳香族分子の無輻射遷移速度 k_{nr} はEnglmanとJortnerにより定式化され、単一の振動モード $\hbar\omega$ に対して以下のようにあらわされる¹⁾。

$$k_{nr} = \frac{C^2}{h} \sqrt{\frac{2\pi}{\hbar\omega E_g}} \exp\left(-\frac{\lambda}{\hbar\omega}\right) \exp\left(-\gamma \frac{E_g}{\hbar\omega}\right) \quad (5)$$

ここで、 C^2 は相互作用パラメータ、 λ は再配向エネルギーであり、 γ は以下の式で与えられる。

$$\gamma = \ln\left(\frac{E_g}{\lambda}\right) - 1 \quad (6)$$

$\lambda < \hbar\omega$ の弱カップリングの条件では、 $\exp(-\lambda/\hbar\omega) \approx 1$ であり、 γ も定数とみなせるので、

$$k_{nr} = \frac{C^2}{h} \sqrt{\frac{2\pi}{\hbar\omega E_g}} \exp\left(-\gamma \frac{E_g}{\hbar\omega}\right) \quad (7)$$

式7のエネルギーギャップ則に帰着する。式5から分かるように、無輻射遷移速度 k_{nr} は、今回のように E_g が同程度であれば、再配向エネルギー λ 、相互作用パラメータ C^2 、振動エネルギー $\hbar\omega$ に依存する。このうち振動エネルギー $\hbar\omega$ については、芳香族分子の場合は芳香環骨格のC=C伸縮振動が主な振動モードであるので、今回用いた共役高分子についても骨格振動として $\hbar\omega = 1500 \text{ cm}^{-1}$ (0.19 eV)を採用する。したがって、以降では再配向エネルギー λ と相互作用パラメータ C^2 に着目してそれぞれ議論を進める。

4-1. 再配向エネルギー

再配向エネルギー λ は、吸収および発光スペクトルから評価した。基底状態 S_0 と最低一重項励起状態 S_1 間の遷移に関与する分子の振動を調和振動であると仮定すると、 S_0 と S_1 の放物線ポテンシャルの関係は、図3に示すように、模式的にあらわすことができる。青線が最大の吸収遷移にともなうエネルギー E_A であり、赤線が最大の発光遷移にともなうエネルギー E_{PL} である。 S_0 と S_1 の放物線ポテンシャルの曲率が等しいと仮定すれば、吸収および発光にともなう再配向エネルギー λ は等しく、 $2\lambda = E_A - E_{PL}$ の関係にあることが図よりわかる。 $E_A - E_{PL}$ は吸収および発光スペクトルのピークエネルギーの差、すなわちストークスシフトから求めることができる。各共役高分子についてストークスシフトから再配向エネルギーを評価すると、PTQ1では $\lambda = 0.12 \text{ eV}$ 、PNTz4Tでは $\lambda = 0.10 \text{ eV}$ 、PTNT2Tでは $\lambda = 0.08 \text{ eV}$ と見積もられた。つまり、主鎖の縮環構造が拡大するにつれて再配向エネルギーが低下していることを示している。剛直な縮環構造の拡張により基底状態と励起状態における平衡核配置の違いが減少したためとみることができる。また、今回用いた共役高分子の再配向エネルギーは0.12 eV以下であり、 $\lambda < \hbar\omega$ の弱カップリング条件を概ね満たしてい

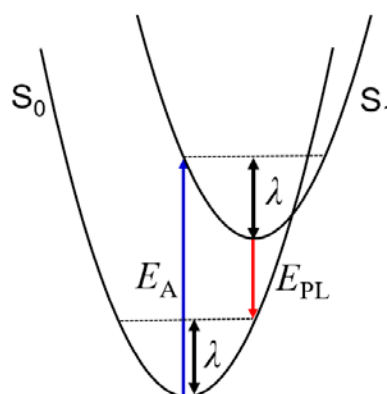


Figure 3. Potential energy curves of the ground state S_0 and the lowest singlet excited state S_1 assuming harmonic vibrations of molecules. The blue and red arrows are absorption and emission transitions with an energy of E_A and E_{PL} , respectively. The black arrows are reorganization energy λ . Here, the relationship $2\lambda = E_A - E_{PL}$ holds.

る。式7を用いて、無輻射遷移速度 k_{nr} を再配向エネルギー λ に対してプロットすると、 λ の減少とともに k_{nr} も単調に減少することが分かる。この傾向は、再配向エネルギー λ が小さな共役高分子ほど k_{nr} の値が小さいという実験事実と符合している。したがって、縮環構造が拡大した共役高分子では分子構造変化が抑制されることにより再配向エネルギーが低下し、無輻射遷移速度 k_{nr} も効果的に抑制されていると考えることができる。

4-2. 相互作用パラメータ

C は振電相互作用と関連し、振電相互作用は無輻射遷移に関与する電子軌道の重なり密度と振動変位に関する項の積を空間積分したものに比例する³⁻⁶。振動変位に関する

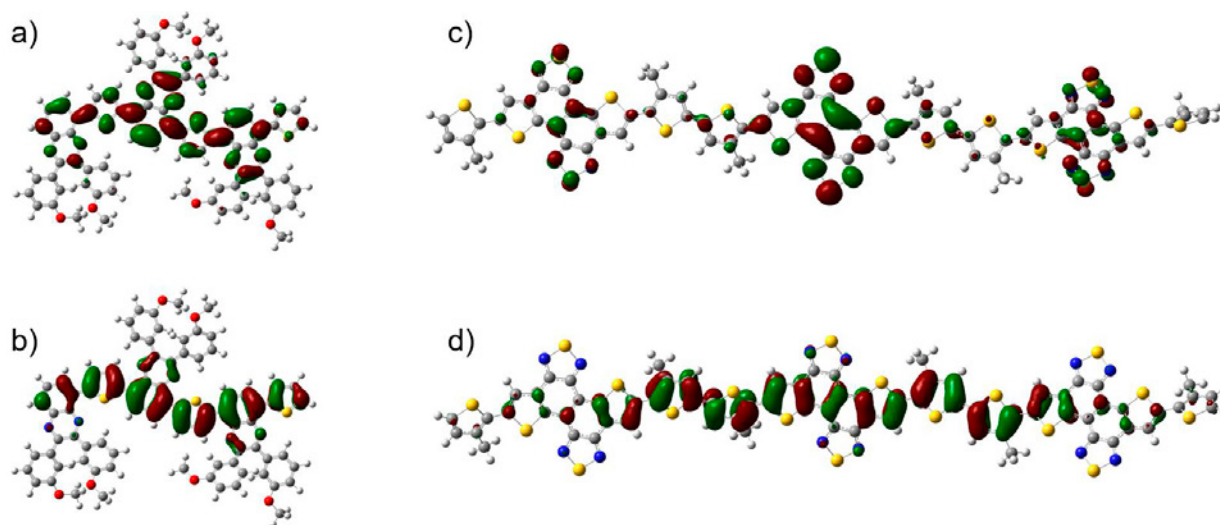


Figure 4. Frontier orbitals in trimer unit of conjugated polymers employed in this study, which were obtained by DFT calculation at B3LYP/6-311G (d,p) basis set: a) LUMO and b) HOMO of PTQ1, c) LUMO and d) HOMO of PTNT2T.

項に関しては、今回用いた共役高分子では芳香環骨格のC=C伸縮振動に帰属できるので、いずれの系も主鎖縮環構造の二重結合に着目することとする。基底状態 S_0 と最低一重項励起状態 S_1 間の遷移としてHOMOとLUMO間での遷移が主たる成分であると考えられるので、密度汎関数理論(DFT)計算によりHOMOおよびLUMOの軌道の広がりを評価した。その結果を図4に示す。縮環構造が小さなPTQ1と縮環構造の大きなPTNT2Tを比較として取り上げる。HOMOについてはいずれの系ともに主鎖共役全体に広がっていることが分かる。一方、LUMOについては、PTQ1ではHOMOと同様に主鎖共役全体に広がっているのに対して、PTNT2TではTNTユニットに局在化するため主鎖の軌道密度は低下していることが分かる。したがって、PTQ1ではHOMOとLUMOの軌道の重なりが大きいものに対して、PTNT2Tでは軌道の重なりはかなり減少すると予想される。特に、PTNT2TのTNTユニットはHOMOとLUMOでは軌道の広がりに特徴的な違いが見られる。HOMOはチアジアゾール部位には広がらないものに対して、LUMOではチアジアゾール部位にまで広がっているため、TNTユニットにおけるHOMOとLUMOの軌道の重なりが効果的に抑制されている。その結果、振電相互作用が低減し、無輻射遷移速度が抑制されたと考えられる。

まとめ

縮環系 π 共役構造の異なる主鎖骨格を有する共役高分子PTQ1、PNz4T、PTNT2Tについて輻射遷移速度 k_r および無輻射遷移速度 k_{nr} を各種分光測定により評価し、分子構造の観点から比較検討を行った。その結果、縮環構造が大きく発達した共役高分子ほど蛍光寿命 τ_f は長寿命であり、蛍光量子収率 Φ_f も高くなることが分かった。 τ_f および Φ_f の値から k_r および k_{nr} を評価したところ、 k_r に比べて k_{nr} の値が二桁程度大きいことから、 τ_f および Φ_f はおもに無輻射遷移速度 k_{nr} に支配されていることが分かった。

輻射遷移速度 k_r は、モル吸光係数および蛍光スペクトルを用いてStrickler–Berg式により定量的に解析することができた。ただし、吸収スペクトルはH凝集およびJ凝集に起因したブロードな形状であったため、許容遷移であるJ凝集の吸収スペクトルは鏡像関係を仮定して蛍光スペクトルをもとに再現して解析に用いた。実測した k_r をほぼ定量的に解析することができたことから妥当な帰属であったといえる。今回用いた共役高分子については、縮環構造に違いは見られるもののモル吸光係数はいずれも $\sim 2.5 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ 程度であるため、 k_r もいずれも同程度の $\sim 5 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ 程度となった。

無輻射遷移速度 k_{nr} は、Englman–Jortner式に基づいて再配向エネルギー、相互作用パラメータの観点から比較検討を行った。再配向エネルギーは縮環構造が発達するにつれて減少しており、剛直な縮環構造が導入されることにより基

底状態と励起状態における構造変化を抑制されていた。その結果、再配向エネルギーの低下が無輻射遷移速度の抑制に寄与しているといえる。振電相互作用に関連する相互作用パラメータは無輻射遷移に関連する電子軌道の重なり密度に依存するが、基底状態 S_0 および最低一重項励起状態 S_1 をHOMOおよびLUMOの軌道で近似すると、その重なりは主鎖の π 共役構造により顕著に異なることを明らかにした。縮環のあまり発達していないPTQ1では、HOMOおよびLUMOともに主鎖 π 共役系に広がっており、両者の重なりは大きいことが分かった。一方、縮環が主鎖垂直方向にも発達した電子受容性のTNTユニットを導入したPTNT2Tでは、HOMOは主鎖 π 共役系に広がるのに対してLUMOはTNTユニットに局在化し、HOMOおよびLUMOの重なりが効果的に抑制されていることが分かった。これによりPTNT2TではPTQ1と比べると振電相互作用が低減することにより、無輻射遷移速度の抑制に寄与していると考えられる。

以上のことから、ドナー性ユニットとアクセプター性にユニットからなる主鎖共役構造や主鎖から張り出す形で発達した縮環系 π 共役構造は、剛直な構造により再配向エネルギーが減少するとともに、HOMOとLUMOの軌道の重なりを効果的に減少することによる振電相互作用を低減するので、無輻射遷移を抑制する上で有効な分子設計戦略であるといえる。

謝辞

本研究で用いたPNz4TならびにPTNT2Tは、広島大学大学院先進理工系科学研究科の尾坂格教授よりご提供いただいた。また、本研究は科学研究費 挑戦的研究(萌芽)(22K19062JP)ならびにJSTの未来社会創造事業 探索研究(JPMJMI20E2)の支援を受けて実施したものである。この場を借りて御礼申し上げる。

参考文献

- 1) R. Englman and J. Jortner, *Mol. Phys.*, **18**, 145–164 (1970).
- 2) S. J. Strickland and R. A. Berg, *J. Chem. Phys.*, **37**, 814–822 (1962).
- 3) Y. Niu, Q. Peng, C. Deng, X. Gao, and Z. Shuai, *J. Phys. Chem. A*, **114**, 7817–7831 (2010).
- 4) S. Manzhos, H. Segawa, and K. Yamashita, *Chem. Phys. Lett.*, **501**, 580–586 (2011).
- 5) K. Shizu, H. Noda, H. Tanaka, M. Taneda, M. Uejima, T. Sato, K. Tanaka, H. Kaji, and C. Adachi, *J. Phys. Chem. C*, **119**, 26283–26289 (2015).
- 6) 志津功将, 日本化学会情報部会誌, **35**, 138–141 (2017).