

## ポリジアセチレン薄膜の光物性

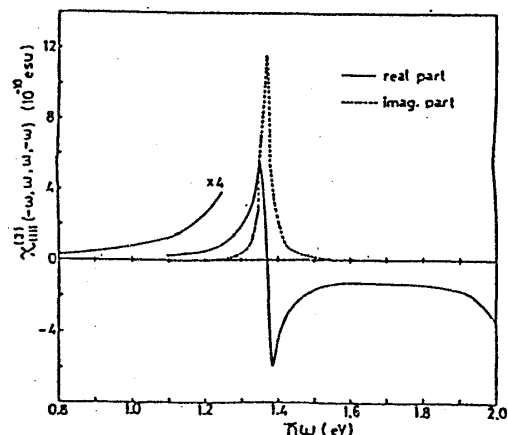
東京大学工学部物理工学科

国府田 隆夫

### 1. ポリジアセチレン主鎖上の共役 $\pi$ 電子系の光励起状態

導電性高分子物質の特徴は、その光電機能に関係する諸性質が共役主鎖構造に由来する強い一次元的異方性を有する点にある。そのような観点から直鎖状の共役 $\pi$ 電子形を持った代表的な高分子として各種のポリジアセチレンを選び、まだ未知の点が多いこれらの共役 $\pi$ 電子形の光励起状態の性質を各種の分光測定により詳しく解明した。

一次元的な特徴を持った主鎖 $\pi$ 電子系の性質を解明するために各種の側鎖基をもったポリジアセチレン（以下PDA略記）の単結晶を用いて、電子軌道放射光による真空紫外領域を含め、広いスペクトル範囲にわたる光反射スペクトルと、これに対する電場変調効果を測定した。この結果、可視域にある強い反射構造のほかに、紫外域にも主鎖方向に強く偏光した反射構造が見いだされ、それぞれ主鎖上の $\pi-\pi^*$ 励起に伴う第1、第2B<sub>u</sub>励起子によるものと同定された。さらに結晶の主鎖方向に沿って外部電場を加えると、最低位光励起状態である第1B<sub>u</sub>励起子の高エネルギー側に、新しい反射構造が誘起される。解析の結果、この構造は結晶の対称性から通常は光学遷移が禁止されているA<sub>g</sub>励起子によるものと同定された。そのエネルギー位置は光電導励起スペクトルのエネルギー端に近い。このことは電荷移動励起的な性質を持ったA<sub>g</sub>励起子の解離により電荷担体が生成される可能性を示唆している。また、禁制A<sub>g</sub>励起子は非線形光学過程での中間状態としても重要である。実験から得られた諸パラメーターを用いて、予想される3次非線形感受率 $\chi^3$ の分散を定量的に評価することができた。その結果を第1図に示した。



第1図 分光測定データに基づいて計算されたPDA単結晶の3次非線形感受率

このようなPDAの主鎖上の $\pi$ 電子系の挙動を基礎的に研究する上では、良質の単結晶試料を用いた

測定が有用である。フッ素を含むベンゼン基を側鎖に持つ各種PDA結晶の中に、従来知られている多くのPDA単結晶の中でも特に完全性の高い結晶が見いだされ、各種の精密な分光測定がこれについて行われた。さらに、これらの含フッ素PDAでは、電子吸引性の強い側鎖基の存在のため、主鎖上の $\pi$ 電子状態がかなり大きな影響を受けていると思われる結果が得られ、側鎖基置換によって主鎖 $\pi$ 電子系の性質を制御する可能性についての見通しを得ることができた。

PDA主鎖の結合交替構造については、従来アセチレン型とブタトリエン型の2種の異性体構造が予想されていたが、その確実な同定は、行われていない。この問題を調べるため、良質のTCDU単結晶を $\gamma$ 線重合によって作成し、結晶構造解析グループ（東大理、小林ら）と共同してその主鎖構造を調べた。その結果、この結晶は従来の解釈とは異なり、アセチレン構造に近いことが確かめられた。構造相転移に伴って、この結合交替構造がど

のように変化するかが、後述の色相変化機構と関連して興味深い、まだ確実な結論には達していない。

## 2、PDAの色相変化（クロミズム）

種々の形態のPDAには、共通した双安定的な2種類の状態があり、その間の相転移によって明瞭な色相の変化が生じる。このような効果は単結晶、溶液、薄膜などに共通に見られることから、明かに主鎖 $\pi$ 電子系の状態変化に関係したものと考えられるが、その詳しい機構はまだよく分かっていない。薄膜については、モノマー薄膜を重合して得られる青色相（A相と呼ぶ）の膜を短波長の光で照射したり、高温に加熱すると、赤色相（B相と呼ぶ）の膜に転換する。パルス光に対する色相変化（AB転移）の応答時間はきわめて短く（現在の時間分解能[10 ns]以下）、また微少なスポット光による色相変化パターンの分解能も数 $\mu$ m以下であるので、この光クロミズム効果を高速高密度の光情報記録に応用する可能性が考えられる。このような発想に基づいて、単結晶、溶液、および各種の作製方法によって得られた薄膜について、それぞれの相転移に伴う光学スペクトルの変化を詳しく調べた。

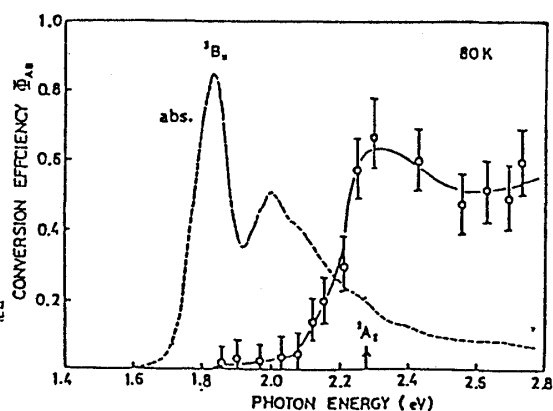
可溶性PDA（3 BCMU, 4 BCMU）については溶媒濃度や温度変化によって特徴的な色相変化を示すことが知られている。阪大理学部小高研究室との共同研究によって、これらのPDA溶液の吸収スペクトル変化、ゾル-ゲル転移、電気2色性などの測定をし、その色相変化と高分子主鎖コンフォメーションとの関連を調べた。固相状態のPDAと異なり、これらのPDA溶液中では一次元的なPDA主鎖が自由な屈曲運動をしているが、溶媒の種類によって主鎖の形状は剛直なロッド状と湾曲したコイル状の2種類の形態のいずれかをとる。このロッド-コイル転移の際に主鎖共役 $\pi$ 電子系の状態が変化し、特徴的な色相変化が生じる。この現象は、主鎖電子状態に対するコンフォメーションの影響を調べる上で重要である。種々な組成の溶媒と広い温度範囲にわたって、PDA溶液の吸収、発光スペクトルを詳細に測定し、また低周波交流電場での溶液の高分子配向による電気2色性の測定結果を解析して、高分子主鎖の伸張度（ロッド化率）を調べた。

上記のようにPDA薄膜での光クロミズムは光情報記録への応用が考えられる。この光クロミズムの機構についての知見を得るため、Langmuir-Blodgett(LB)法および真空蒸着法によって作製したPDA薄膜の可視、赤外スペクトルの変化を測定した。LB膜については主鎖電子状態の変化と側鎖基コンフォメーション変化との間に密接な関係があることが明らかにされた。青色相から赤色相への色相変化に伴って、最初は規則的な配置をとっていた累積膜中の側鎖アルキル基が、不規則な配置に不可逆的に変化する。このような側鎖基コンフォメーション変化によって生じた内部応力が主鎖 $\pi$ 電子系に働いて、赤色相を安定化していると考えられる。

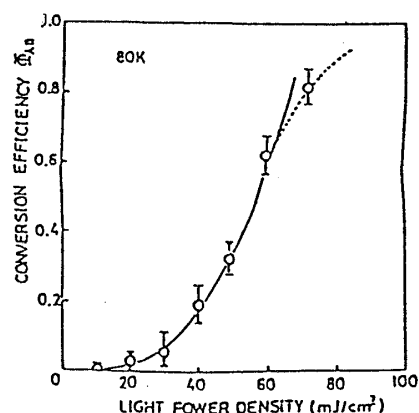
PDA薄膜の作製法としては、従来LB法が注目されていたが、それ以外にも真空蒸着や溶液キャスト法も適用でき、それぞれに特徴をもったPDA薄膜作製技術となる。これらの各種の成膜法の中でも特に重要と考えられるのは、本研究者らによって工夫された真空蒸着法である。この方法は簡便さ、汎用性、および完全にドライプロセスであることなど、

他の方法にはない利点を有し、さらに次項に述べるように特別の処理によって高度の配向性を与えることも可能である。このような観点から各種の側鎖基をもったPDA蒸着膜を作製し、その分光特性を詳しく調べた。

光クロミズムの機構については、色相転移効率の照射波長依存性と強度依存性が重要である。PDA-(12-8)の蒸着薄膜についての測定結果を、第2図と第3図に示した。第2図に示された光クロミズム転移スペクトル(実線)と吸収スペクトル(破線)との比較から明らかなように、顕著な $B_u$ 励起子吸収の極大付近では光クロミズム転換効率が極めて小さいが、それよりかなり高エネルギー側(約2.2 eV)から転換効率が増大し、約2.3 eVで極大を示している。この極大位置は前述の $A_u$ 励起子及び光電導励起スペクトルの立ち上がりの位置とほぼ一致している。これらの結果はPDA薄膜の光クロミズムが光照射による局所的な温度上昇に伴ったいわゆる熱モードによるものではなく、純粋な電子励起による光子モードであることを明かに示している。その転換効率スペクトルが光電導スペクトルとよく似ていることから、光励起によって生じた自由キャリアが色相転移の初期過程に重要な役割を果たしていると考えられる。さらに、第3図のように光クロミズム転換効率が照射光強度に対して著しい非線形性を示すことから、光クロミズム転移の過程に過渡的な不安定種があって、それが自己触媒的な役割を果たしていると考えられる。この中間種の起源については、共役主鎖蒸の光励起状態の緩和を考慮したモデルが花村らにより提案されているが、詳細な解析は今後に残されている。



第2図 PDA薄膜の光クロミズム転換効率スペクトル(実線)と吸収スペクトル



第3図 PDA薄膜の光クロミズム転換効率の光強度依存性

PDA薄膜の光クロミズムを実用化する上で、現在の半導体レーザー光に対する感度がきわめて低いことが大きな障害となる。この問題を克服するために、各種の有機色素による増感効果を調べた。用いた色素の中では、光電導スペクトルが長波長側に伸び、またポリジアセチレンの吸収域で比較的透明な鉛フタロシアニン(Pb-Pcと略記)が特に面白い結果を与えた。実験にはPb-Pc(厚さ約200 Å)の上にPDA膜(厚さ約100 Å)を蒸着した二重膜を用いた。この結果、第2図に示されたPDA単独膜の光クロミズム特性に対して、Pb-Pc膜との二重膜では1.5 eV付近までの低エネルギー光に対しても、十分大きな光クロミズム感度をもつことが確かめられた。(第4図)。この増感効果はPb-Pcからこれに接したPDA膜への自由正孔注入効果によるものと考え

られ、その機構をさらに詳しく説明するために、時間分解分光法による測定を行っている。その結果によると、照射光強度がそう大きくないとき、過渡的に青色相から赤色相への転換が進行し、一定時間後にふたたび元に青色相に復帰する現象が見出されている。この機構をさらに詳しく説明すれば、青色相と赤色相の間での光クロミズムを実現することも、可能かもしれない。

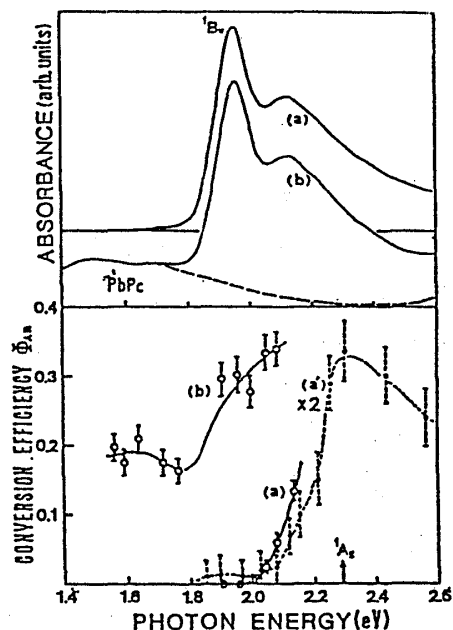
### 3、高配向PDA薄膜の作製

従来のLB法によるPDA薄膜は累積方向の分子配向規則性をもつが、主鎖配向性を与えることが難しい。我々は以前に導電性高分子ポリチアジル(SN)<sub>x</sub>の蒸着膜で機械的に研磨した下地を用いることにより、高い配向性をもった蒸着膜を作製した経験がある。この方法をPDA蒸着膜に適用し、種々の工夫を重ねた結果、PDA薄膜につ

いても良好な配向性が得られることが分かった。蒸着膜の膜質と配向性の程度は、PDA側鎖基の種類に大きく依存する。これらを最適化するようなジアセチレン分子の設計と合成が東大工、竹田、長谷川グループによって行われ、これらのPDAについての配向性薄膜の作製とそのモルフォロジ、光学的性質の評価を行った。B<sub>u</sub>励起子吸収の極大位置での吸収異方性が30:1程度に達する高配向膜が現在得られている。このような異方性をもった配向性PDA膜は、非線形光学素子への応用で重要である。実際にMarkersフリンジ法により測定した3次非線形感受率の値は、配向効果によってかなり増大することが確かめられた。

### 参考文献

- 1) T.Kanetake, K.Ishikawa, Y.Tokura and T.Koda  
"Highly-Oriented Polydiacetylene Films by Vacuum-Deposition"  
Appl.Phys.Lett., 51(23),1957-1959(1987).
- 2) Y.Tokura, K.Ishikawa, T.Kanetake and T.Koda  
"Photochromism and Photoinduced Bond-Structure Change in the Conjugated Polymer Polydiacetylenes"  
Phys.Rev.B, 36(5),2913-2915(1987).
- 3) K.Fukagai, T.Kanetake, K.Ishikawa, T.Koda, S.Kosihara and Y.Tokura  
"Photochromism in Dye-Sensitized Polydiacetylene Films"  
(in preparation)



第4図 非増感PDA膜(a)と増感PDA-PcPb膜(b)の吸収、光クロミズム転換効率スペクトル