

共役高分子膜における一重項分裂

大北英生・玉井康成・笠井普文

Hideo Ohkita, Yasunari Tamai, Yukitomo Kasai

京都大学 大学院工学研究科 高分子化学専攻

1. はじめに

π 共役系の発達した共役高分子は、可視光域での吸収・発光特性や導電性などの機能を発現するため、有機光エレクトロニクスの基幹材料として多方面で活発に研究されている。有機 EL や有機太陽電池では、光エネルギーと電気エネルギーの相互変換を担う光電変換機能材料として共役高分子は不可欠な存在である。共役高分子における光電変換過程では、励起子とよばれる素励起が中心的な役割を果たしている。無機半導体では、光励起により生成した励起子はすぐさま電子と正孔に解離して電荷キャリアとして自由に動き回ることができる。これに対して、有機半導体である共役高分子薄膜では、光励起により電子と正孔がクーロン引力により束縛された一重項励起子が生成し、室温では電子と正孔に解離することができない。このため、共役高分子における励起子ダイナミクスが光電変換素子の性能を決定づけている。光励起により生成した一重項励起子の一部は、系間交差により三重項励起子へ変換されるが、この過程はスピン禁制であるため通常 ns 程度の時定数を要する。これに対して、一重項励起子が二つの三重項励起子に高速に分裂する一重項分裂という現象が注目を集めている^{1,2)}。現象そのものは古くから知られていたが、有機太陽電池に応用すると光電変換効率を理論上は 200%にまで向上しうることから、合成、物性、理論の多方面からの研究が近年活発になされている。本稿では、共役高分子薄膜における一重項分裂ダイナミクスに関する研究成果³⁻⁷⁾を報告する。

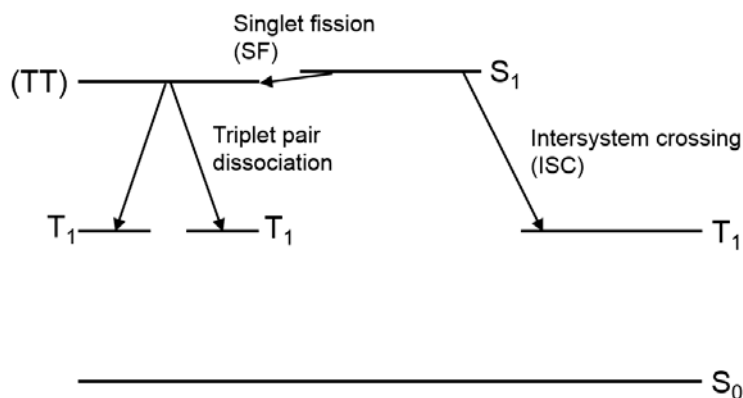


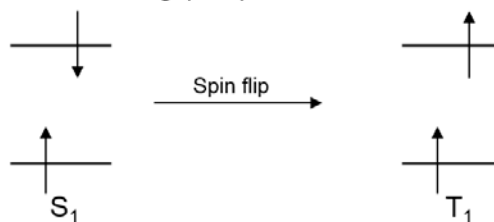
Figure 1. 一重項励起子から三重項励起子への変換過程。右の過程は、系間交差による一重項励起子から三重項励起子の生成を表す。スピン多重度が異なる状態間の遷移であり禁制過程である。左側の過程は、一重項分裂による一重項励起子から三重項励起子の生成を表す。一重項励起子から三重項励起子対 (TT) が生成し、解離により自由な三重項励起子が二つ生成する。三重項励起子対のエネルギーは三重項励起子 T_1 のおよそ二倍である。

2. 一重項分裂とは

図 2a に示すように、最低励起一重項状態 S_1 から最低三重項状態 T_1 への系間交差では、一電子励起状態として 2 電子・2 準位系を考えればよい。この場合、 S_1 から T_1 へ変換するにはスピン反転をとまう必要があるため禁制遷移となる。実際の系では、スピナー軌道相互作用や超微細相互作用などの摂動により禁制が解かれることで系間交差が進行する。

一方、一重項分裂では最低励起一重項状態 S_1 と基底状態 S_0 の 4 電子・4 準位系を考慮する。図 3 に示すように⁸⁾、2 電子系の全スピン角運動量量子数 S は 0 または 1 であるのでスピン多重度は一重項あるいは三重項となる。同様に考えると、4 電子系では、二つの一重項状態 X_1, X_2 、三つの三重項状態 Z_1, Z_2, Z_3 、一つの五重項状態 Q をとることが分かる。ここで X_1 は系全体では一重項であるが三重項対状態と見なすこともできる。同様に、 X_2 は一重項対、 Z_1, Z_2, Z_3 は一重項－三重項対状態を帯びていることが分かる。このように、 S_1 と S_0 の相互作用により生じる 4 電子励起状態(TT)は一重項性を帯びているため、一重項分裂はスピン許容となり高速に進行しうる。

a) Intersystem crossing (ISC)



b) Singlet fission (SF)

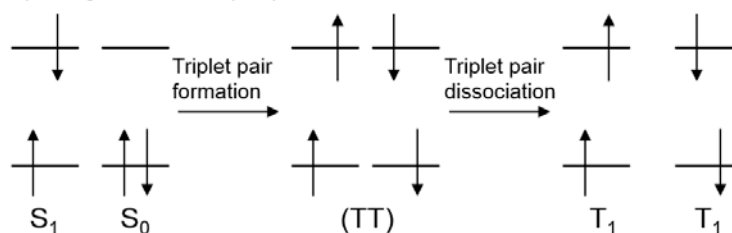


Figure 2. a) 系間交差による一重項励起子から三重項励起子の変換過程。最低励起一重項状態 S_1 あるいは最低三重項状態 T_1 の 2 電子・2 準位系を考慮する。スピン反転をとまう遷移であり禁制過程である。b) 一重項分裂による一重項励起子から三重項励起子の変換過程。励起一重項状態 S_1 と基底状態 S_0 の 4 電子・4 準位系を考慮する。一重項分裂により生成した三重項励起子対 (TT) 状態が生成し、三重項励起子対が解離することにより自由な三重項励起子が二つ生成する。

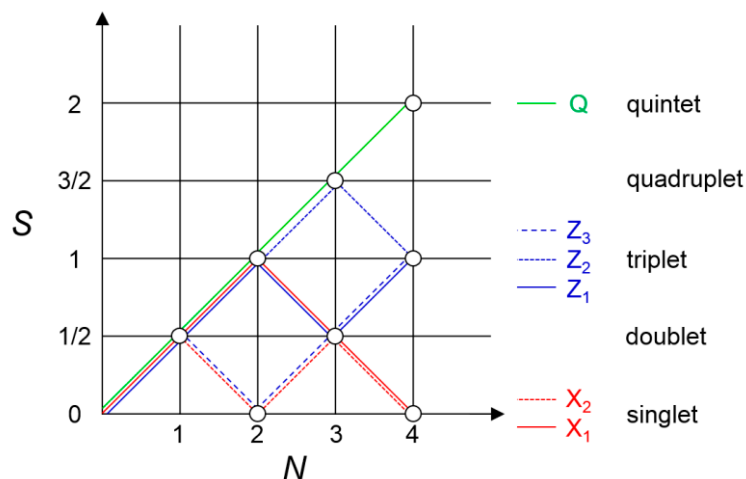


Figure 3. N 電子系のスピン状態を計算するための Branching Diagram⁸⁾。縦軸は全スピン角運動量量子数 S を表す。

3. ポリチオフェン³⁾

チオフェンユニットの3位にヘキシル基が置換した poly(3-hexylthiophene) (P3HT)は、側鎖置換位置が制御された regioregular P3HT (RR-P3HT)と、制御されていない regiorandom P3HT (RRa-P3HT)で物性が大きく異なる。RRa-P3HT 薄膜は非晶性であるのに対して、RR-P3HT 薄膜は高い結晶性を示す。

これらの膜を用いて、励起子ダイナミクスを過渡吸収分光測定法により観察した結果、結晶性の RR-P3HT 薄膜では励起光強度が高まるにつれてポーラロンが生成し、非晶性の RRa-P3HT 薄膜では励起光強度が高まるにつれて三重項励起子が生成することが分かった。励起光強度依存性を検討した結果、二分子反応であることから、一重項一重項励起子消滅(SSA)により生成した高次の励起状態からの反応であると帰属した。RR-P3HT 薄膜に

おけるポーラロン生成は、高次の励起状態が振動緩和する前の非緩和励起子からの励起子解離過程であると考えられる。一方、RRa-P3HT 薄膜における三重項励起子生成は、弱励起条件では ns 程度の時定数であり系間交差過程に帰属できるが、強励起条件では数 ps の時定数と極めて短く、系間交差では説明できない。励起光強度とともに時定数が短くなることから、SSA により生成した高次の励起状態から一重項分裂により生成した三重項励起子であると考えられる。RRa-P3HT の S_1 準位は 2.3 eV であり、 S_1 と T_1 のエネルギー差 $\Delta E_{ST} = 0.7$ eV と仮定すると T_1 準位は 1.6 eV と見積もられる。したがって、三重項励起子対(TT)のエネルギーはおおよそ 3.2 eV と見積もられる。400 nm (3.1 eV) 励起では、このエネルギー準位よりも低いたため一重項分裂が進行せず、SSA により生成した 4.6 eV 以上の高次励起状態から一重項分裂が進行したものと推察される。

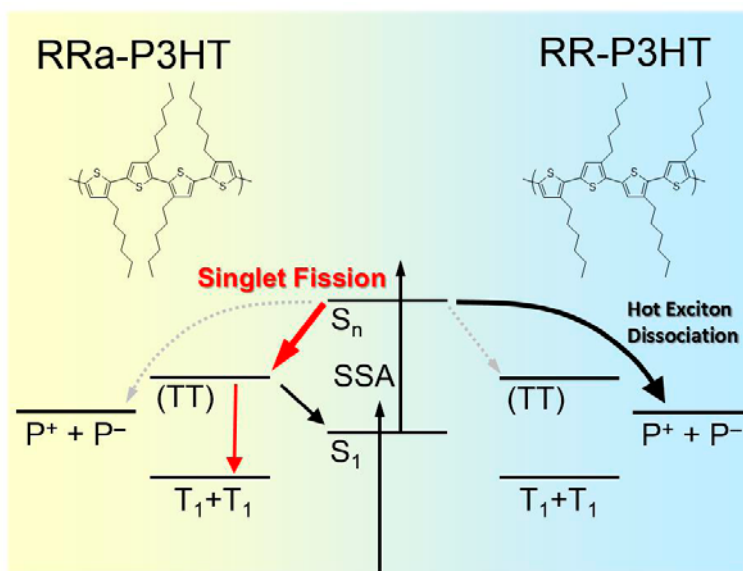


Figure 4. 上段はポリチオフェンの構造式：RRa-P3HT（左）と RR-P3HT（右）。下段は、RRa-P3HT（左）および RR-P3HT（右）薄膜を強励起したときの励起子緩和機構を表すダイアグラム。強励起条件のため、一重項励起子が高密度に生成し、一重項一重項励起子消滅（singlet-singlet exciton annihilation, SSA）により、高次の励起状態 S_n が生成する。ここからの緩和過程を比較している。

4. ポリフルオレン⁴⁾

フルオレンユニットの 9 位にオクチル基が二つ置換した poly(9,9-dioctylfluorene) (PFO)は製膜条件により、非晶相に加えて β 相とよばれる秩序構造が形成されることが知られている。本研究では、クロロホルム溶液からスピncコート法により製膜することで非晶性の PFO (a-PFO)膜を、1,8-diiodooctane (DIO)を添加したクロロホルム溶液からスピncコート法により製膜することで β 相を有する PFO (β -PFO)膜を作製した。図 5

に示すように、a-PFO 膜は 390 nm 付近をピークとする振動バンドのない吸収スペクトルであるのに対して、 β -PFO 膜の吸収スペクトルは振動バンドが顕著になり、440 nm 付近には β 相に帰属されるシャープな吸収帯が新たに観測される。

これらの膜を用いて、励起子ダイナミクスを過渡吸収分光測定法により観察した結果、a-PFO 膜では、非晶性の RRa-P3HT 薄膜と同様に、励起光強度が高まるにつれて三重項励起子がより短い時定数で生成することから、SSA を経由した高次の励起状態から一重項分裂により三重項励起子対が効率よく生成することが分かった。しかし、自由な三重項励起子に解離するのは 50%であり、残りの半数は対再結合により一重項励起子へと変換

する。一方、 β -PFO 膜では、SSA を経由した高次の励起状態から一重項分裂による三重項励起子対生成とポーラロン生成が競合していることが分かった。

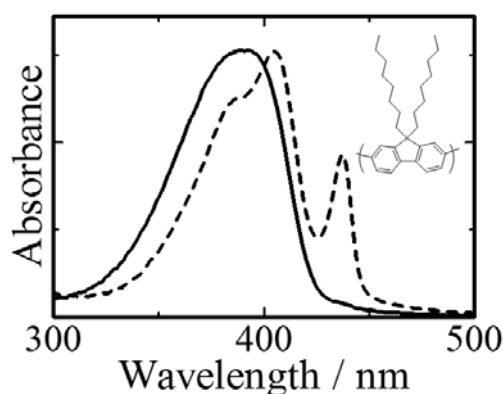


Figure 5. ポリフルオレン(PFO)の吸収スペクトルと構造式。実線はクロロホルム溶液からスピncキャストにより製膜した非晶性の PFO 膜のスペクトル、破線はクロロホルムに 1,8-diiodooctane (DIO)を添加した溶液からスピncキャストにより製膜した β 相構造を有する PFO 膜のスペクトルを表す。

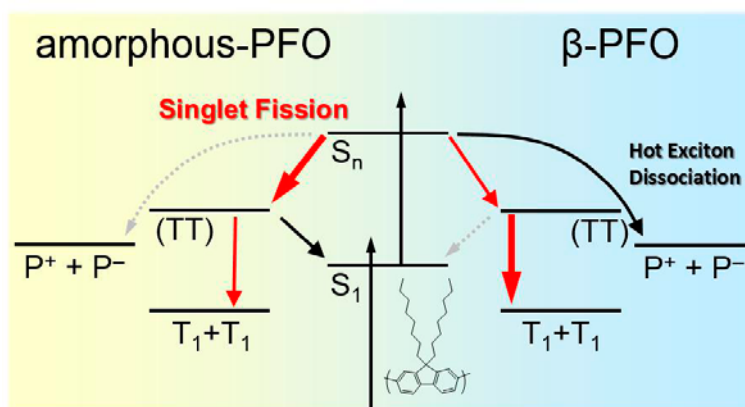


Figure 6. a-PFO (左) および β -PFO (右) 薄膜を強励起したときの励起子緩和機構を表すダイアグラム。強励起条件のため、一重項励起子が高密度に生成し、一重項一重項励起子消滅 (singlet-singlet exciton annihilation, SSA) により、高次の励起状態 S_n が生成する。ここからの緩和過程を比較している。

生成した三重項励起子対はすべて自由な三重項励起子に解離し、対再結合失活する成分は観測されなかった。以上の結果をまとめると、一重項分裂により三重項励起子対生成は非晶性の α -PFO 膜において効率が高く、三重項励起子対から自由な三重項励起子への解離は秩序構造を有する β -PFO 膜において効率が低いといえる。

5. 狭バンドギャップポリマー⁵⁾

これまで紹介してきた一重項分裂は、図 7 左に示すように、二つの一重項励起子から SSA により高次の励起状態を生成し、二つの三重項励起子に分裂するものである。すなわち、全体として見れば二つの光子から二つの励起子が生成する反応である、太陽電池への応用の観点からは利得がない。一光子励起での一重項分裂反応を実現するには、高次の励起状態へ直接励起すればよいが、これまでのような可視光領域に吸収帯を有する共役高分子では、紫外光域に相当するので、やはり太陽電池への応用は見込めない。そこで、近赤外域に吸収帯を有する狭バンドギャップ共役高分子を用いた一重項分裂を検討した。

S_1 準位の低下にともない T_1 準位も低下するため、三重項励起子二つ分に相当する T_1 の二倍のエネルギー準位へも可視光による一光子励起が可能となると考えられる。

図 8a に示す狭バンドギャップ共役高分子 PTB1 を用いて一重項分裂を検討した。PTB1 の S_1 準位は 1.65 eV であり、 $\Delta E_{ST} = 0.7$ eV と仮定すると T_1

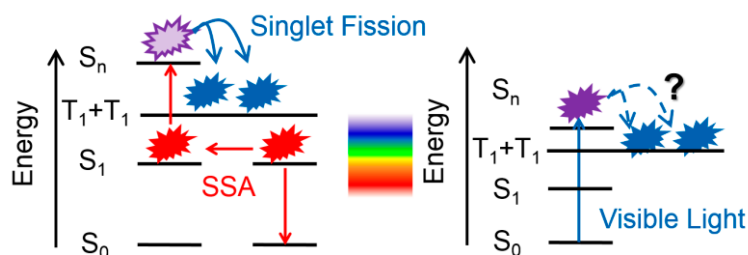


Figure 7. 可視光域に吸収帯を有する共役高分子における一重項分裂 (左)。SSA により生成した高次の励起状態 S_n を起点として二つの三重項励起子が一重項分裂により生成する。励起子融合-励起子分裂とも呼ばれる。近赤外域に吸収帯を有する狭バンドギャップ共役高分子における一重項分裂 (右)。可視光励起による非緩和励起状態から一重項分裂により二つの三重項励起子が生成しうる。

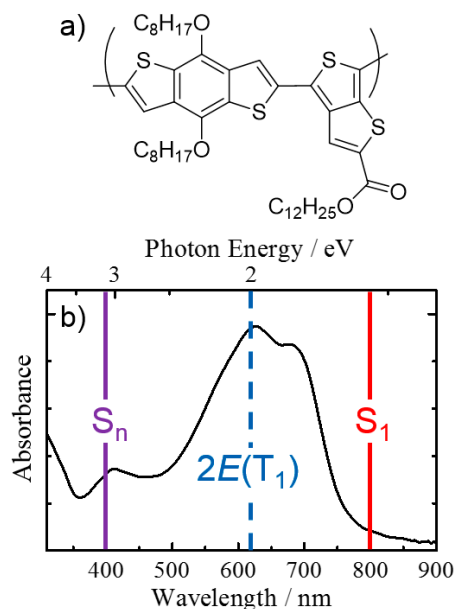


Figure 8. 狭バンドギャップ共役高分子 PTB1 の a) 構造式と b) 吸収スペクトル。一重項分裂のエネルギー閾値である三重項励起子エネルギー $E(T_1)$ の二倍はおおよそ 2 eV と見積もられる。励起波長は閾値以下の 800 nm (S_1) と閾値以上の 400 nm (S_n) を選択した。

準位はおよそ 1 eV と見積もられる。したがって、一重項分裂のエネルギー閾値は $2E(T_1) \approx 2 \text{ eV}$ と予想される。そこで、閾値以下の 800 nm (1.55 eV) と閾値以上の 400 nm (3.1 eV) を励起波長に選択した。

狭バンドギャップ共役高分子 PTB1 薄膜の過渡吸収スペクトルを図 9 に示す。一重項分裂の閾値エネルギー以下の 800 nm 励起の場合、赤丸で示すように、励起直後には 1400 nm 付近にピークを示す吸収帯が観測され、一重項励起子に帰属した。この吸収帯は 160 ps の時定数で減衰し、その後 1100 nm 付近に新たな吸収帯が観測された。スペクトル分割による解析を行うと、新たな吸収帯は 160 ps の時定数で生成し、ナノ秒の時間領域では減衰しない長寿命過渡種であることが分かった。したがって、一重項励起子から生成した長寿命過渡生成物である

といえる。一方、一重項分裂の閾値エネルギー以上の 400 nm 励起の場合、青丸で示すように、励起直後において 1100 nm 付近に新たな吸収帯が肩として観測された。800 nm 励起と 400 nm 励起における励起直後の吸収スペクトルの差分をとると、実線で示すように、1100 nm にピークを示す吸収スペクトルが得られた。このスペクトルは、800 nm 励起の際に一重項励起子の吸収帯が減衰したのちに観測された長寿命過渡種の吸収スペクトルに一致し、三重項励起子あるいは正孔ポーラロンの可能性が考えられる。これまでの報告では、1100 nm 付近に吸収帯を示すこの長寿命過渡種は PTB1 の正孔ポーラロンであると帰属されてきた⁹⁻¹³⁾。しかし、系間交差により生成した三重項励起子である可能性も排除できない。この帰属を検証するため PTB1 に電子アクセプターであるフラーレン誘導体 PCBM を加えたブレンド膜に対して過渡吸収スペクトル測定を行った。その結果、PTB1 正孔ポーラロンの吸収スペクトルは、1100 nm 付近にピークを有する吸収帯を示すとともに、2000 nm よりも長波長側においてもさらに吸収帯を示すことが分かった。図 9 の差分スペクトルや 800 nm 励起での長寿命過渡種のスペクトルには、2000 nm よりも長波長側において全く吸収帯は観測されないことから、正孔ポーラロンには帰属できない。したがって、これらは三重項励起子の吸収帯であると結論した。この結果は、400 nm 励起においては励起パルスの 100 fs 以内に三重項励起子が生成していることを示しており、数百 ps のオーダーの系間

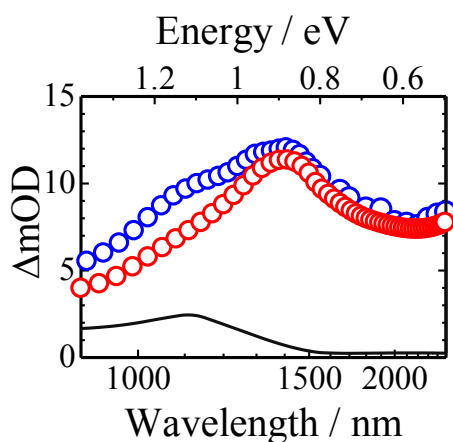


Figure 9. 狭バンドギャップ共役高分子 PTB1 薄膜の励起直後における過渡吸収スペクトル。励起波長 800 nm (赤丸)、400 nm (青丸)、差分スペクトル (実線)。

交差では全く説明できず、一重項分裂による三重項励起子生成を強く示唆している。また、400 nm 励起において生成した三重項励起子のうち 7 割は、その後 250 ps の時定数で減衰しており、この時定数は励起光強度に依存しないことから一分子的な失活であることが分かった。系間交差により生成した三重項励起子は 4.1 μ s の時定数で失活することから、孤立した三重項励起子ではなく、一重項分裂により生成した三重項励起子対であると考えられる。三重項励起子対の対再結合は一重項分裂と同様にスピン許容であるので、速い減衰と矛盾しない。

一重項分裂による三重項励起子の生成を検証するため、励起波長依存性を検討した。その結果、図 10 に示すように、一重項分裂のエネルギー閾値として見積もった $2E(T_1) \approx 2$ eV 付近を境に、高エネルギー側で三重項励起子の生成が励起直後に観測された。励起波長が 620 nm (2 eV) より短波長側では、三重項励起子の生成効率はほぼ一定の 40%程度であり、長波長側では三重項励起子の生成は観測されず生成効率はゼロとなった。以上の結果から、短波長励起条件において励起直後の観測された三重項励起子は、振動緩和する前の非緩和一重項励起子から一重項分裂により生成したものであると結論した。

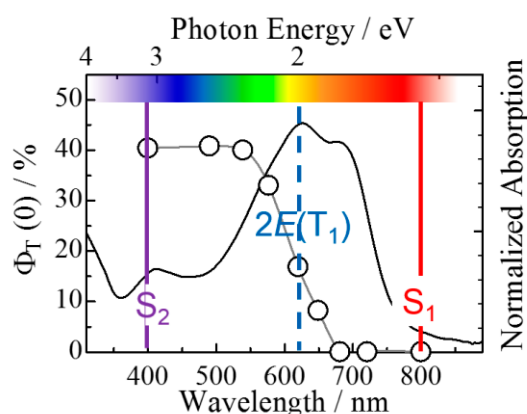


Figure 10. 狭バンドギャップ共役高分子 PTB1 薄膜の励起直後における三重項励起子生成効率 $\Phi_T(0)$ の励起波長依存性。 $\Phi_T(0)$ は、励起直後における一重項励起子濃度 $[S]_0$ 、三重項励起子濃度 $[T]_0$ を用いて、 $\Phi_T(0) = [T]_0 / ([S]_0 + [T]_0/2) \times 100\%$ で定義し、三重項励起子のみが観測された時に 200% となる。

6. まとめ

近赤外域に吸収帯を有する狭バンドギャップ共役高分子を用いることで、一光子励起による一重項分裂による三重項励起子生成を見出した。これまで、一重項分裂が効率よく進行するには、一重項励起子のエネルギー $E(S_1)$ が三重項励起子二つ分のエネルギー $2E(T_1)$ より大きいというエネルギー条件 $E(S_1) > 2E(T_1)$ を満たすことが必要であると考えられてきたが、今回見出した系ではこの条件を満たしていない。にもかかわらず初期の三重項励起子生成は 40% と比較的高い値を示しており、非緩和の一重項励起子からも効率よく一重項分裂が進行しうることを示唆している。一方で、三重項励起子対が自由な三重項励起子に解離する効率は 30% に留まっており、最終的な三重項励起子生成効率を高めるには、この解離効率を高めることが求められる。三重

項励起子の拡散定数が高い結晶性の共役高分子は、高い解離効率が期待できる系であるので、結晶性の狭バンドギャップ共役高分子における一重項分裂の検討が今後の課題である。

参考文献

- 1) M. B. Smith, J. Michl, “Singlet Fission”, *Chem. Rev.*, **110**, 6891–6936 (2010).
- 2) M. B. Smith, J. Michl, “Recent Advances in Singlet Fission”, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **64**, 361–386 (2013)
- 3) J. Guo, H. Ohkita, H. Bente, S. Ito, “Near-IR Femtosecond Transient Absorption Spectroscopy of Ultrafast Polaron and Triplet Exciton Formation in Polythiophene Films with Different Regioregularities”, *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 16869–16880 (2009).
- 4) Y. Tamai, H. Ohkita, H. Bente, S. Ito, “Singlet Fission in Poly(9,9'-di-*n*-octylfluorene) Films”, *J. Phys. Chem. C*, **117**, 10277–10284 (2013).
- 5) Y. Kasai, Y. Tamai, H. Ohkita, H. Bente, S. Ito, “Ultrafast Singlet Fission in a Push–Pull Low-Bandgap Polymer Film”, *J. Am. Chem. Soc.*, **137**, 15980–15983 (2015).
- 6) H. Ohkita, Y. Tamai, H. Bente, S. Ito, “Transient Absorption Spectroscopy for Polymer Solar Cells”, *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.*, **22**, 4100612 (2016).
- 7) 大北英生, 玉井康成, 郭嘉謨, 辨天宏明, 伊藤紳三郎, “共役高分子における一重項励起子ダイナミクス”, 日本写真学会誌, **77**, 301–307 (2014).
- 8) G. D. Scholes, “Correlated Pair States Formed by Singlet Fission and Exciton–Exciton Annihilation”, *J. Phys. Chem. A*, **119**, 12699–12705 (2015).
- 9) S.-H. Liao, H.-J. Jhuo, P.-N. Yeh, Y.-S. Cheng, Y.-S. Li, Y.-H. Lee, S. Sharma, S.-A. Chen, “Single Junction Inverted Polymer Solar Cell Reaching Power Conversion Efficiency 10.31% by Employing Dual-Doped Zinc Oxide Nano-Film as Cathode Interlayer”, *Sci. Rep.*, **4**, 6813 (2014).
- 10) Y. Liang, D. Feng, Y. Wu, S.-T. Tsai, G. Li, C. Ray, L. Yu, “Highly Efficient Solar Cell Polymers Developed via Fine-Tuning of Structural and Electronic Properties”, *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 7792–7799 (2009).
- 11) J. Guo, Y. Liang, J. Szarko, B. Lee, H. J. Son, B. S. Rolczynski, L. Yu, L. X. Chen, “Structure, Dynamics, and Power Conversion Efficiency Correlations in a New Low Bandgap Polymer: PCBM Solar Cell”, *J. Phys. Chem. B*, **114**, 742–748 (2010).
- 12) B. Carsten, J. M. Szarko, H. J. Son, W. Wang, L. Lu, F. He, B. S. Rolczynski, S. J. Lou, L. X. Chen, L. Yu, “Examining the Effect of the Dipole Moment on Charge Separation in Donor–Acceptor Polymers for Organic Photovoltaic Applications”, *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 20468–20475 (2011).
- 13) B. S. Rolczynski, J. M. Szarko, H. J. Son, Y. Liang, L. Yu, L. X. Chen, “Ultrafast Intramolecular Exciton Splitting Dynamics in Isolated Low-Band-Gap Polymers and Their Implications in Photovoltaic Materials Design”, *J. Am. Chem. Soc.*, **134**, 4142–4152 (2012).