

## 光と導電性高分子

### Conducting Polymers and Spectroscopy

理学部基礎化学科 坂本 章

#### 1. はじめに

本稿は、埼玉大学分析センター主催第6回サマースクール「化学教養セミナー」(2001年8月27日開催)での講演「光と導電性高分子」をまとめたものである。講演では、はじめにナノ秒レーザー(ナノは $10^{-9}$ を示す接頭語, すなわち約10億分の1秒だけ点灯するレーザー), 高速な光検出器, 及び高速なオシロスコープを用いて, 光の速度を測定する実験を行った。光速を実感してもらった後の講演では, 導電性高分子, 光, 分光学について説明し, 最後にピコ秒時間分解(ピコは $10^{-12}$ を示す接頭語, すなわち約1兆分の1秒単位で化学現象を追跡できる)赤外分光法を用いた導電性高分子に対する我々の最近の研究について講演した。以下, それぞれの講演内容を要約する。

#### 2. ナノ秒レーザーを用いた光の速度の測定(実験)

実験に用いた測定装置の模式図を図1に示す。光源には, QスイッチNd:YAGレーザー(Continuum社製Minilite-I)の第二高調波(波長:532nm, パルス幅:3-5ns, 繰り返し:10Hz)を用いた。レーザー出力の一部をビームスプリッターで分けて検出器に導き(ビーム1), もう一方は講演会場の端まで十分に引き回した後, ビームスプリッターでその一部を再び検出器に導いた(ビーム2)。ビーム2はビーム1に比べて, 2つのビームの光路差(約 $2(l_1 + l_2)$ m)分だけ時間的に遅れて検出器に到達する。したがって, ビーム1とビーム2の到達時間(それぞれ $t_1$ sと $t_2$ sとする)をオシロスコープで観測すれば, 光の速度は

$$C = \sim 2(l_1 + l_2) / (t_2 - t_1) \text{ ms}^{-1}$$

と計算できる。実際の実験では, 約 $3 \times 10^8 \text{ ms}^{-1}$ と測定することができた。

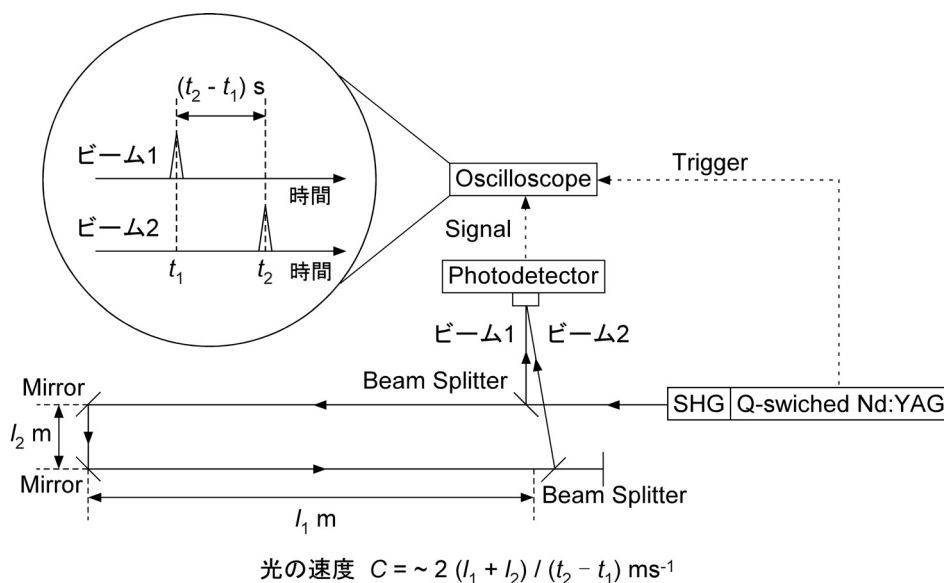


図1 光速度測定実験の模式図

### 3. 導電性高分子

2000年度のノーベル化学賞は、「導電性高分子の発見と開発」の業績により、白川英樹博士(筑波大学名誉教授), A. J. Heeger 教授, A. G. MacDiarmid 教授に授与された。最も代表的な導電性高分子ポリアセチレン(図 2a)は、アセチレンを Ziegler-Natta 触媒で重合して得られる。1960年までに、不溶、不融の粉末状ポリアセチレンが合成されていたが、1967年に白川博士らはきれいなフィルム状に重合することに初めて成功した。それから約 10 年後に、白川博士は米国ペンシルベニア大学に滞在し、MacDiarmid 教授, Heeger 教授と共同でポリアセチレンの研究を進め、1977年に電気を流さないポリアセチレンに「化学ドーピング」を行うと金属に匹敵する高い電気伝導度を示すようになることを報告した。化学ドーピングとは固体フィルムの多電子酸化・還元反応である。ポリアセチレンの他にも高い電気伝導度を示す共役高分子が次々に合成され、「導電性高分子」と総称されている。代表的な導電性高分子の構造を図 2 に示した。

導電性高分子は、ドーピングをしていない状態では有機半導体であり、最近では発光ダイオードやトランジスター、太陽電池などの電子デバイスへの応用が期待されている。このような電子デバイスへの応用のためには質の高い薄膜を作る必要があるが、最近では有機溶媒に可溶な誘導体が合成され、高分子の精製も行えるようになってきた。さらに 2001年 3 月には、位置規則性ポリ(3-ヘキシルチオフェン)の電界効果素子で超伝導( $T_c$ , 2.35 K)が報告され、再び注目を集めている。

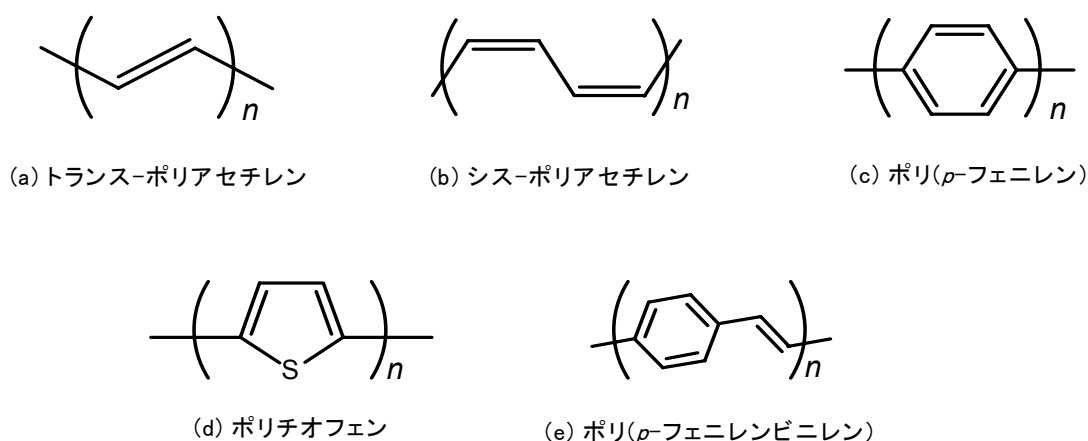


図 2 代表的な導電性高分子の構造

### 4. 光と分光学

分光学は、文字どおり光をその波長で分ける学問であるが、もう少し具体的に言うと、光と物質の相互作用によって生じる光の強度やエネルギー変化から原子・分子の構造を調べる学問と定義できる。核磁気共鳴(NMR)なども分光学の中にも含むので、単に光というよりは電磁波といった方が良いかもしれない。電磁波にはその波長によって多くの名前がある。電波も電磁波の一種であり、東京地方で NHK のラジオ放送(AM)に用いられている電波の波長は約 500 m, 振動数は約  $6 \times 10^5$  Hz である。一方、青緑色の光の波長は約 500 nm, 約  $6 \times 10^{14}$  Hz である。波長や振動数が 9 桁も違っているが、電波と光は本質的に同じものである。また、狭い意味での「光」は可視光を意味し、その波長はおおよそ 400 nm(紫)から 700 nm(赤)の範囲にある。広い意味での「光」は、可視光に加えて近赤外光(波長 700 nm - 2.5  $\mu$ m), 赤外光(波長 2.5  $\mu$ m - 25  $\mu$ m, 波数 4000  $\text{cm}^{-1}$  - 400  $\text{cm}^{-1}$ ), 遠赤外光(波長 25  $\mu$ m - 1 mm, 波数 400  $\text{cm}^{-1}$  - 10  $\text{cm}^{-1}$ )と紫外光(波長 400 nm - 200 nm), 真空紫外光(波長 200 nm 以下)を含む。ただし、これらの名称や区分は慣習的なもので、その境界となる波長は目安である。

分光学にはスペクトルがつきものである。スペクトルとは、横軸に光の振動数(波長, 波数など), 縦軸に光の強度(吸光度, 散乱強度など)をとったものである。すなわち, 振動数(エネルギーと考えてもよい)に対する光の強度分布がスペクトルである。分子のスペクトルは関与する遷移の種類によって電子スペクトル, 振動スペクトル, 回転スペクトルの 3 種類に分類される。一方, 光と物質の相互作用の種類によって, 吸収スペクトル(光の吸収), 発光スペクトル(光の放出), 散乱スペクトル(光の散乱)の 3 種類に分類されることもある。この中で, 赤外吸収とラマン散乱は, 物質中の原子が振動しているときに光と相互作用して引き起こされる現象であり, 振動分光法の代表的なものである。分子が振動するとき双極子モーメントが変化する場合に赤外吸収が観測され, 分極率が変化する場合にラマン散乱が観測される。赤外吸収スペクトルとラマンスペクトルに代表される振動スペクトルは, 「分子の指紋」と言われ, 分子の構造を鋭敏に反映する。

次に, 分光法の応用として時間分解分光法を説明する。暗闇でストロボをたいて写真を撮影すると, ストロボが光った瞬間のスナップ写真が得られる。同様の原理を分子分光学に応用したのが時間分解分光法である。時間分解分光法を用いると, 分子のスナップ写真に相当する時間分解スペクトルが得られる。ただし, 分子が変化していく様子を観測するためにはナノ( $10^{-9}$ ), ピコ( $10^{-12}$ ), フェムト( $10^{-15}$ )秒の超高速ストロボが必要となる。近年のレーザー技術の進歩により, このような極短時間しか光らないレーザーが開発され, 極めて短い時間幅のレーザー光パルスを利用できるようになっている。光で試料を励起する場合のポンプ・プローブ式時間分解分光法の原理を図 3 に示す。励起(ポンプ)光を試料に入射すると, 励起状態が生成するがこれは時間とともに変化していく。そこで, 励起光からある一定の時間差をつけて観測(プローブ)光を入射し, 時々刻々と変化していく試料のスナップ写真, すなわち時間分解スペクトルを測定する。次節で述べる時間分解赤外分光法は, 振動分光法と時間分解分光法を組み合わせた分光法なので両者の利点をあわせ持っており, 短寿命分子種の構造とダイナミクスに関する情報を同時に得られるユニークな分光法である。

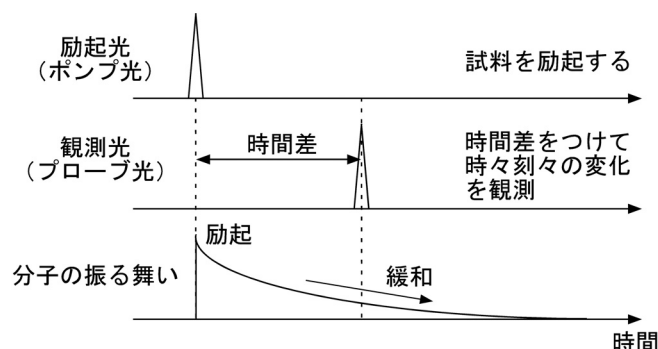


図 3 ポンプ・プローブ式時間分解分光法の原理

## 5. ピコ秒時間分解赤外分光法を用いた導電性高分子の研究

最後に, 我々が最近行っている導電性高分子ポリ(*p*-フェニレンビニレン)(PPV, 図 2e)の光励起ダイナミクスへのピコ秒時間分解赤外分光法の応用について述べる。導電性高分子は,  $\pi$ - $\pi^*$ バンドギャップより大きなエネルギーを持つ光で励起されると光電導性を示す。光励起に伴い生成する局在した励起状態の構造とダイナミクスを明らかにすることは, 光電導機構を明らかにするうえで重要である。ここでは, 延伸配向したポリ(*p*-フェニレンビニレン)フィルムに対するピコ秒時間分解赤外分光法による研究の一端を述べる。

我々が製作したピコ秒時間分解赤外分光システムを図 4 に示す。モード同期エルビウムドープファイバーレーザーの第二高調波をシード光とするピコ秒チタン:サファイア再生増幅器の基本波出力を二つに分け, 一方で第二高調波(波長:388 nm)を発生させポンプ光として用いた。もう一方で光パラメトリック発生・増幅システム(OPG/A)を励起し, OPG/A からのシグナル光出力とアイドラー光出力の差周波を AgGaS<sub>2</sub> 結晶で発生させることにより, 波長 2.5 - 10  $\mu\text{m}$  (波数 4000 - 1000  $\text{cm}^{-1}$ )の範囲

で波長可変なピコ秒赤外パルスを得て、これをプローブ光として用いた。検出には、液体窒素で冷却した二つのMCT検出器を用いて複光束方式で行った。

図5にプローブ光波数  $3000\text{ cm}^{-1}$ 、温度  $77\text{ K}$  において測定した延伸配向 PPV フィルムの光誘起赤外吸収のポンプ・プローブ偏光依存性を示す。いずれの偏光条件に

においても、速い減衰成分と遅い減衰成分からなる時間的挙動が観測されている。フィルムの配向方向に垂直、平行どちらのポンプ光で励起した場合も、フィルムの配向方向に平行なプローブ光を用いて測定すると、強い光誘起赤外吸収が観測された(図5 ●, ○)。一方、配向方向に垂直なプローブ光を用いると、非常に弱い赤外吸収しか観測されなかった(図5 ▲, △)。波数  $3000\text{ cm}^{-1}$  付近の幅広い赤外吸収は、PPV の光励起状態のサブギャップ電子遷移に帰属される。したがって、光励起状態の電子遷移モーメントは高分子鎖方向を向いていると考えられる。

プローブ光の偏光方向を配向方向に一致させておき、ポンプ光の偏光を配向方向に対して垂直(図5 ●)及び平行(図5 ○)にして、遅延時間約  $2\text{ ps}$

と約  $100\text{ ps}$  (図5の中で矢印で示した時間)において、光励起された延伸配向 PPV フィルムのピコ秒時間分解赤外吸収スペクトルを測定したところ、いずれのスペクトルも基底状態の PPV のスペクトルとは全く異なっていた。これらのスペクトルを解析することにより、(1) 延伸フィルムの配向方向に対し垂直なポンプ光で励起(垂直励起)したときの遅延時間約  $2\text{ ps}$  では、異なった(隣りあった)高分子鎖上で電子-正孔対が生成している、すなわち電荷分離はしているが、正と負の電荷がまだ隣接する高分子鎖上で相互作用している励起状態(束縛ポーラロン対)が観測される、(2) その後垂直励起の遅延時間  $100\text{ ps}$  では、完全に電荷分離した電荷担体(正負のポーラロン)が生成している、(3) 配向方向に対し平行なポンプ光で励起(平行励起)したときの遅延時間約  $2\text{ ps}$  では、電子励起一重項状態(シングレットエキシトン)を生成することが分かった。言い換えると本研究では、配向フィルムに対して平行励起(鎖内励起)と垂直励起(鎖間励起)を行うことで、選択的に異なる光励起状態を生成することができたと考えている。また、垂直励起(鎖間励起)と平行励起(鎖内励起)における光誘起赤外吸収のダイナミクスの違い(図5)は、生成する光励起状態の種類と密接に関係していることも明らかになった。

謝辞 Q スイッチ Nd:YAG レーザーをお貸しくださった HOYA コンテニウム(株)に感謝いたします。

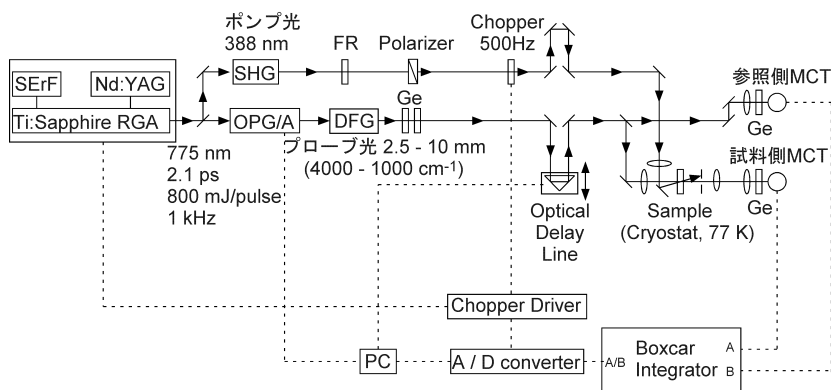


図4 ピコ秒時間分解赤外分光システムの模式図

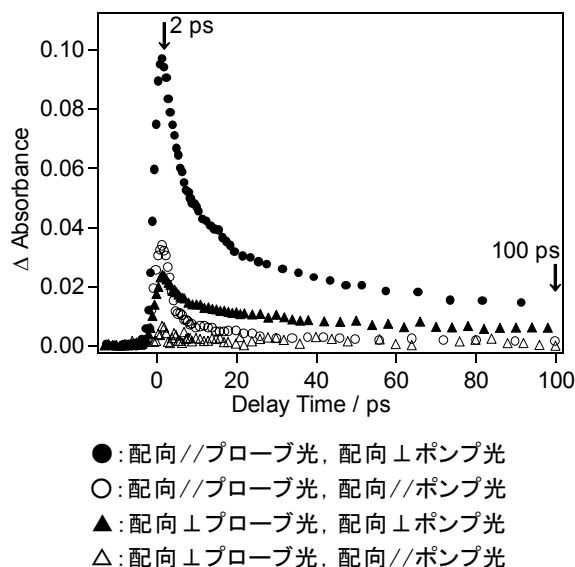


図5 延伸 PPV フィルムの光誘起赤外吸収の偏光依存性( $3000\text{ cm}^{-1}$ ,  $77\text{ K}$ )