

Title	導電性高分子のフォトクロミズム
Author(s)	金藤, 敬一
Citation	大阪大学低温センターだより. 61 P.1-P.4
Issue Date	1988-01
Text Version	publisher
URL	http://hdl.handle.net/11094/3818
DOI	
rights	
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

導電性高分子のフォトクロミズム

工学部 金 藤 敬 一 (吹田4569)

物の性質を正しく知るには、先ず物を綺麗にすることから始まる。綺麗にする事ができる物は大抵使い道がある。構成原子の種類が少なく、単純な物ほど綺麗にし易い。GeやSiなどから始まったエレクトロニクス素材はこの原理に基づく。

有機材料はもともと原子の種類も多く、構造が複雑で、なかなか綺麗にならない。だから実用化しようとしても難しい。しかし、アントラセンのような有機半導体はCとHから成り比較的簡単な構造をしている。このため精製もし易く、古くから良く研究されている。シンプルにするには、構成する原子の種類を減らすことである。芳香族の結晶のように半導電性や光電導性などの面白い性質は炭素の π 電子に因ることが多い。従って、 π 電子は必要である。もう一つの単純化への方法として低次元化がある。3次元から2次元、1次元となるに従って、考え易くなりまた意外な現象も現れる。

導電性高分子は、 π 電子を持ち、より単純で低次元、さらに安定であるように創られた物である。代表的な二つの例を図1に示す。(1)はトランス型ポリアセチレン、 $(CH)_x$ で、2重結合の位置を左右で反転して描いてある。両者のエネルギーは等しく、基底状態が縮退していると言う。(2)はポリチオフェンと称し、左右に示す結合交替をとることができる。しかし、エネルギー的には左側が安定で、基底状態が非縮退していると言う。殆どの導電性高分子は後者に属する。

さて、ほぼ中央に描いた黒丸は結合に関与しない非結合性電子である。あらゆる興味ある現象の種となる極めて重要な電子である。構造欠陥ではあるが、電気的、光学的、磁氣的性質を特徴づけたり、研究心を惹き起こす種である。 $(CH)_x$ では中性ソリトンと呼ばれ、1次元の鎖に沿って、右や左へ非常に速く走ることができる。電荷は運ばず、2個が衝突すれば消える。ポリチオフェンの基底状態では、この電子は原理的に存在し得ない。

何れにしても、これらの構造欠陥による電子は少ないので、その性質を詳しく調べるには、たくさん作る必要である。方法として大きく分けて三つある。(a)酸化剤や還元剤に触れさせて、直接電子を入れたり取り除いたりする。(b)電解液中で外部電圧の力を借りて、酸化還元させる。(c)光励起によって、隣合った鎖間に電子と正孔を別々に注入する。

(a)は導電性高分子が高い電導度(100S/cm以上)を有することを示した最初の方法である。(b)は2

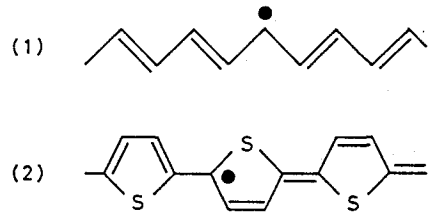


図1 (1)トランス型ポリアセチレンとその中性ソリトン(構造欠陥)。(2)ポリチオフェンとその構造欠陥。

次電池への電極材料として実用化されている。(a)と(b)は曝す時間や、かける電圧によって電子や正孔の数を変えたり非常に多くすることもできる。(c)の場合はそううまくはいかない。しかし、光によって色が変わるフォトクロミズムの起源である。(a)(b)については既に述べているので、²¹⁾ここではポリチオフェンのフォトクロミズムについて少し述べよう。²²⁾

その前に電解重合法によるポリチオフェンの薄膜の作り方について簡単に触れておこう。²³⁾ 高度な化学の知識や器具がなくても容易に作れる。30cc程度のサンプル瓶と、電極として $1 \times 3 \text{ cm}^2$ 角のIn—Sn酸化被膜の導電ガラス板と金属板(ニッケルあるいは白金)を用意する。LiBF₄のベンゾニトリル飽和液(約1M/1)10ccにはぼ0.5ccのチオフェンを入れて重合用電解液とする。電極板を約1cm離し平行にしてサンプル瓶内の電解液中に吊す。金属板に対してガラス板に10~15Vの電圧を数秒間(通電電荷量が約0.1C)かけると厚さ0.2~0.3 μm の青色のフィルムがガラス板上にできる。この色は酸化された状態なので、両電極を数分間短絡して還元する。深紅の中性状態(ノンドープ)のフィルムが得られる。アセトンで洗浄し、薄いアンモニア水で処理して水洗いする。

炭素原子の π 電子は、1次元金属における一価の電子と同様に考える。パリエルス不安定性より結合交替が起こり、半導体となる。結合性 π 軌道(価電子帯:VB)と反結合性 π^* 軌道(伝導帯:CB)に分かれ、禁止帯 E_g が生じる。もともとこの結合交替はちょっとした電子と格子の相互作用によって生じているため、電子を抜き取ったり、加えたりするとすぐに変形する。この変形によって色が変わりまた電子も鎖に沿って動き易くなる。

さて光によってどの程度変形するか、アルゴンイオンレーザーを照らしてみよう。この光のエネルギーはポリチオフェンの吸収ピークにはぼ等しい。残念ながら変化は小さいので、試料を液体窒素で冷やす。チョップしたレーザー光によって変調された吸光度を、W—ランプで透過光量の変化として観測しロックインアンプで増幅する。これは光誘起吸収スペクトル法と言われ、フォトクロミックが短時間に起こる場合有効である。

変調された透過光量($-\Delta T$)をW—ランプのDC成分(T)で割った値($-\Delta T/T$)がほぼ吸光度の変化分となる。ポリチオフェン薄膜の光誘起吸収スペクトルを図2に示す。特徴的な変化は2 eV以上のバンド間吸収(破線で示したピーク)が減少し、それ以下の領域で吸収が増加することである。これはバンドの状態密度が、禁止帯中に移ったことによる。 $-\Delta T/T$ はレーザー光の強さに対してサブリニアに増加し飽和する。

このメカニズムについて図3の概念図を用いて述べよう。まず光励起で、ある鎖の1個の π 電子が隣の鎖へ移り(1)、鎖間の励起子ができる。正孔が残された鎖は、局所的に結合交替が緩み正のポラロンが形成される。同様に電子を入れられた鎖

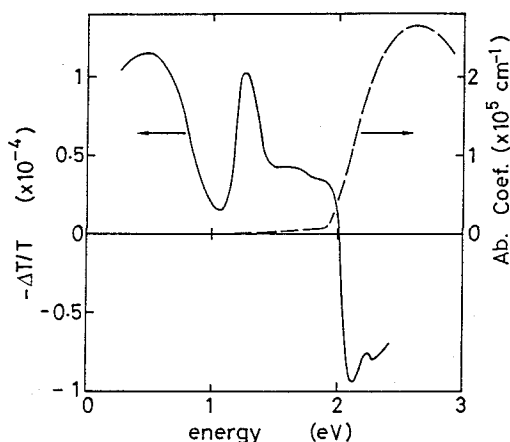


図2 ポリチオフェン薄膜の光誘起吸収スペクトル(実線)と吸収スペクトル(破線)。

も歪み負のポーラロンができる(2)。分子構造の図の右側にエネルギー模式図を示している。禁止帯中にできる単位は2つで、下側が結合性ポーラロン (P^+)、上側が反結合性ポーラロン単位である (P^-)。この2つの単位の間隔は図1—(2)の左右の構造でどれだけエネルギー差があるかに依って決まる。極端な場合は (CH)₂ で禁止帯の中央に1本の単位となる。波動関数の対称性より、単位間の光学遷移において $VB \rightarrow P^+$ 、 $P^+ \rightarrow P^-$ と $P^- \rightarrow CB$ が許容遷移で $VB \rightarrow P^-$ 、 $P^+ \rightarrow CB$ は禁制である。ポリチオフェンの場合、硫黄原子は結合を安定にするだけなので、エネルギー単位は禁止帯中央に対して殆ど対称になる。つまり、

正負のポーラロン共に同じエネルギーの所に吸収ピークが現れる。

0.6 eVの幅が広いピークは $VB \rightarrow P^+$ ($P^- \rightarrow CB$)、1.2 eVの幅の狭いピークは $P^+ \rightarrow P^-$ の吸収と帰着できる。また 1.5~1.8 eVの弱い吸収は $VB \rightarrow P^-$ ($P^+ \rightarrow CB$)

の遷移である。

別の説として、2つの同じ符号のポーラ

ロンが結合してより安定な正負のバイポーラロンとなり (図3—(3))、それらによる吸収だとする主張もある。⁴⁾ この場合、光の吸収は、例えば正のバイポーラロンでは、価電子帯から2つのバイポーラロン単位への遷移となる。つまり、0.6 eVの吸収は $VB \rightarrow B^{++}$ 、1.2 eVは $VB \rightarrow B^{--}$ の遷移である。禁止帯中のバイポーラロン単位は可成り対称からずれた形になる。このずれは2つの電荷が接近したためのクーロン反発によるものだとしている。しかし、光を当てることによって線幅の狭い ESR 信号が観測されること、また 1.5~1.8 eVの弱い吸収を説明できない。ポーラロンは不対電子を持つが、バイポーラロンはそれらが対を成しスピンレスの状態である。

バイポーラロンがポーラロンよりエネルギー的に安定であっても光の照射によって作られる場合には、ポーラロン間のクーロン相互作用は大きい筈である。つまり同じ符号のポーラロンはむしろ反発し、異なった符号のポーラロンは素早く消滅する。光誘起吸収の励起光強度依存性は、この2粒子消滅と一致する。(a)(b)のドーピングによってできるポーラロンやバイポーラロンでは必ずその近傍にカウンターイオンが存在している。そのためポーラロン間のクーロン反発が避けられ、バイポーラロンを形成してもエネルギーは損をしない。

ポーラロンは極く微量のドーピングによっても誘起され、その吸収スペクトルは光誘起のものと殆ど変わらない。⁵⁾ ドープ量を増すとスペクトルは大きく変化してバイポーラロンによる吸収になる。

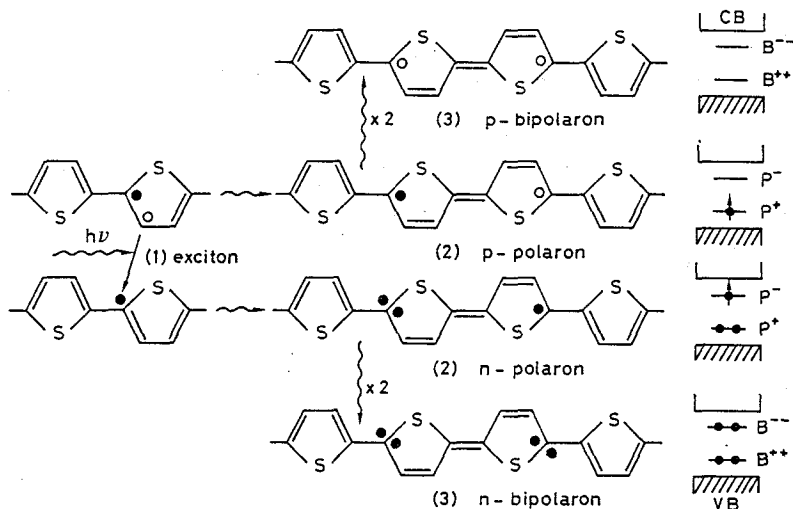


図3 光励起によるポーラロン、バイポーラロンの生成過程、(1)鎖間励起子の生成、(2)正と負のポーラロン形成 (p-polaron, n-polaron)、(3)同符号二個のポーラロンによる正と負のバイポーラロンの生成 (p-bipolaron, n-bipolaron)。右端はそれぞれのエネルギー模式図。

ドーピングによるポーロン→バイポーロンの変化はESRによっても裏づけされている。電気化学的なドーブ、脱ドーブでは可逆的な鮮やかな色変化をするので、エレクトロクロミック素子として利用できる。

光照射による色変化は非常に小さく、この現象をサングラスや防眩ミラー、ガラスに使えるようにするには分子構造にひと工夫必要だろう。

最後に、吉野勝美助教授と実験を行って頂いた上杉文人氏に感謝します。

参考文献

- 1) 吉野、金藤 他、電気学会論文誌、A-106巻、4号 (1986)171.
- 2) K. Kaneto 他、J. Phys. Soc. Jpn. Vol. 56, No. 10 (1987)3703.
- 3) 金藤 他、応用物理、52巻、No. 10(1983)971.
- 4) Z. Vardeny 他、Phys. Rev. Letts. Vol. 56, No. 6, (1986)671.
- 5) K. Kaneto 他、J. Phys. Soc. Jpn. Vol. 54, No. 3 (1985)1146.