

有機分子材料の電子状態について、前回(応用物理 76 巻(2007) 9 号)に引き続き、解説する。今回は、有機 EL や有機太陽電池などの応用において重要な励起電子状態の理論的理解について述べるとともに、励起子の生成、移動、緩和、発光などの過程における基本的概念について概説する。

**Keywords :** organic molecules, polymers, electronic states, excited states, optical properties, luminescence

## 1. 励起状態を使う

有機分子、特に  $\pi$  共役系をもつ多くの分子は可視光領域に光吸収をもち、“色素”として機能する。地球上で生物は太陽光を最大限に利用し、多くの有機物質を合成し、いろいろな機能に利用してきた。光合成を担うクロロフィル、視覚を担うロドプシン、蛍やホタルイカの生物発光を担うルシフェリンなど、さまざまな有機分子が使われている。今日、有機分子材料を人工的な太陽電池やディスプレイなどの目的に使おうと人間が考えるのは、自然なことである。ただし、生体においては化学反応を用いて色素分子の機能を発現しているのに対し、エレクトロニクス应用のためには分子の励起状態の電子的な制御が必要となる。

励起状態というのはエネルギーの高い状態であり、いずれは熱平衡状態に戻る。その過程で、光を発するのか、電気を発生させるのか、そのほかの仕事をするのか、いろいろな可能性がある。実際には多くの過程が競合し、その中で何が主要な過程になるのかは、分子の種類、組み合わせ、分子の置かれた環境などに依存するので、これらを制御することで望みの機能を発現させなければならない。

## 2. 励起状態を作る

分子が励起状態になるのは、光などによって直接に励起されるか、周囲の分子から励起が移動してくるか、正負の電荷(電子と正孔)を受け取る場合か、化学反応によって励起状態の分子が生ずる場合などである。

光励起は、光の振動電場  $E$  が分子の電子分布の偏り(分極  $p$ )を誘起することによって引き起こされる。その相互作用エネルギーは、 $-p \cdot E$  で与えられる。量子力学的には、基底状態  $|g\rangle$  と励起状態  $|i\rangle$  を結ぶ遷移双極子は  $p_{ig} = -\langle i|er|g\rangle$  であり( $r$  は電子の座標)、単位時間当たりの遷移確率は  $|p_{ig}|^2$  に比例する(振動子強度)。なお、遷移双極子の正負は波動関数の符号の取り方によって任意に変わる

ので、複数の遷移双極子の相対的符号にのみ意味がある。

多くの分子においては、物質構造の対称性を反映して、励起電子状態には(電気二重極)光遷移が許容と禁制のものがあり、最低一重項励起状態が光許容であれば、そこから発光して基底状態に戻ることができる。

以下では、こうした励起状態の計算について述べるが、基礎的な概念については文献<sup>1-6)</sup>が参考になる。

## 3. 励起状態を計算する

分子の励起状態の理論的表現において、最も粗い近似である 1 電子描像では、HOMO から LUMO に電子を移した状態が最もエネルギーの低い励起である。図 1 にはオリゴチオフェン(前回<sup>7)</sup>参照)とアントラセンの HOMO、LUMO が示してある。軌道  $i$  から軌道  $j$  への遷移双極子は、

$$p_{ji} = -\int er \varphi_j^*(r) \varphi_i(r) d^3r$$

で与えられる。図 1 の場合だと、HOMO と LUMO の積は炭素ごとに符号が交替しており、遷移双極子の向きが、オリゴチオフェンでは分子の長軸方向、アントラセンなどのアセン類では分子の短軸方向に向いていることがわかる。

実際にはクーロン相互作用によって、励起状態は

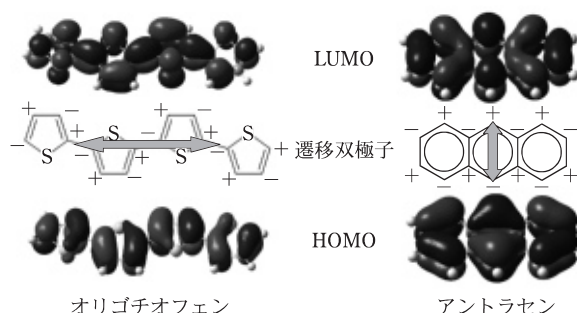


図 1 オリゴチオフェン(4 量体)およびアントラセンの HOMO と LUMO ならびにその間の遷移双極子。

HOMO, LUMO だけではなく、さまざまな電子配置の重ね合わせでできている。前回述べたように、電子状態の第一原理計算には HF 近似と DFT 法という大きな二つの流れがある。前者は励起エネルギーギャップを過大評価する傾向があり、後者は逆に過小評価する傾向がある。この問題は、HF 近似では配置間相互作用 (Configuration interaction: CI) をできるだけ高次まで取り入れることで、DFT 法では準粒子自己エネルギーを計算することで改良されるが、こうした手法で精度を上げるには大きな計算コストがかかる。そのため、よりコストのかからない計算法として時間依存 HF 法や時間依存 DFT 法などが使われるようになっていく。基底状態についてハイブリッド法が威力を発揮しているが、励起状態についても同様の試みが行われている。

ただし、励起状態で重要なのは光学ギャップだけではない。最低励起状態が光学許容であるかどうか、高い励起状態からどのような緩和経路をたどるのか、こういうことを記述するためには、対称性の異なる励起状態のエネルギー順序が問題となる。例えば、直鎖ポリエンでは電子相関の効果により、最低励起状態と基底状態が同じ対称性を持ち、光学禁制となることが知られている。しかし、HF 近似では最低一重項励起状態は光学許容と計算される。正しいエネルギー順序を得るためには、CI 計算では 2 電子励起まで取り入れる必要がある。一般にエネルギー差の小さい多数の励起状態のエネルギー大小関係は、計算法や近似によって変わることも多く、困難な問題である。

分子が集合して固体を作るとき、分子間の  $\pi$  電子軌道の重なりにより、電子や正孔の分子間移動が可能になる。電子や正孔の分子間移動のしやすさはトランスファー積分で決まるが、その大きさは通常 0.1 eV 以下で、クーロン相互作用エネルギーより小さい。そのため、励起状態についてはバンド描像が成り立たず、電子と正孔が分子内に局在したフレンケル励起子を形成するのが普通である。異種分子を組み合わせた固体では、ドナーからアクセプターへ電荷が移動した電荷移動励起子のほうが、フレンケル励起子よりもエネルギーが低くなることも可能である。

なお、時間依存 DFT 法は電荷移動状態を正しく扱うことができないという欠陥がある。電荷分離した分子の距離を変えても、クーロン相互作用の距離依存性に従わないのである。このように、励起状態の第一原理計算は基底状態に比べるとまだ適用範囲に限界があることを認識したうえで、計算結果を取り扱う必要がある。

共役高分子の励起子については、フレンケル励起子と少し違った見方が必要となる。この場合、1 電子近似の範囲では一次元の周期系としてバンド計算を適用することができる。分子の HOMO や LUMO に相当するのは一次元方向に広がったバンドであり、バンド幅は数 eV の大きさがある。これを一次元半導体とみなし、通常の三次元の無機半導体と同様、自由に動く電子と正孔がクーロン引力で束縛されたワニエ励起子とみることもできる。しかし、一次元クーロン引力の特異性から、最低励起子状態の束縛エネル

ギーは非常に大きくなり、振動子強度も励起子に集中し、実際はフレンケル励起子とワニエ励起子の中間的性格をもつ<sup>8,9)</sup>。なお、高分子鎖間ではフレンケル励起子的な励起移動あるいはホッピングが可能である (6 章参照)。

電子相関まで考慮した高分子の電子状態計算はオリゴマーのモデルについて計算することで、ある程度の理解が得られる。ポリアセチレンの励起状態は、上に述べた直鎖ポリエンの励起状態計算からの類推で理解される。ポリアセチレンの発光が観測されないのは、2 電子励起に由来する光学禁制の励起状態が最低励起状態であり、ソリトン対への緩和という無輻射緩和チャンネルが存在するからだと考えられている。一方、ポリチオフェンやポリパラフェニレンビニレンなどは、電子相関効果が相対的に弱く、最低励起状態は光学許容遷移だと考えられている。

## 4. 励起状態を見る

励起状態を観測する光学的な方法は、吸収や反射スペクトル、発光、散乱、非線形光応答などさまざまなものがある。光遷移には電気二重極遷移のほか、電気四重極遷移や磁気二重極遷移などもあり、後者は円偏光二色性にかかわる。さらに、複数の光子が関与する非線形光学過程がある。例えば 2 光子吸収においては、基底状態と同じ対称性をもつ状態が励起されることになる。励起状態における分子振動などとの結合を見るには、発光や共鳴ラマン散乱が有効である。

以下で述べるように、励起状態は時間的に変化していく。このことが光吸収スペクトルに幅を与え、さまざまなスペクトル形状の由来となる。固有の線幅として均一幅と不均一幅がある。不均一幅は同じ分子でも場所によって異なる環境にあるため、少しずつ励起エネルギーが異なることによる。一般的には乱れの分布によってさまざまな線形をとるが、典型的にはガウス型になる。一方、均一幅は散乱などの寿命によって生ずる幅であり、ローレンツ型である。均一幅の起源には横緩和と縦緩和がある。不純物やフォノンによる弾性散乱の場合が位相緩和のない横緩和であり、振動数の幅の逆数が位相緩和時間である。一方、エネルギーを失って(つまり、別の自由度に渡して)、よりエネルギーの低い状態に移っていくことを縦緩和という。

超高速分光技術の発達により、励起状態のダイナミクスを時間分解で観測できるようになったが、エネルギーと時間の相補的關係(量子力学的には不確定性関係)を頭に入れておく必要がある。観測のエネルギー精度  $\Delta E$  と時間精度  $\Delta t$  の間には  $\Delta E \Delta t \geq h$  の関係があり ( $h$  はプランク定数)、例えば 1 フェムト秒 (fs) の時間分解能で観測するとき、エネルギー分解能を約 0.24 eV 以下にすることはできない。

## 5. 励起状態は変化する

励起状態になった分子は、分子振動などにエネルギーを渡しながら、最低励起状態まで比較的速く緩和する。そして、いずれ基底状態に戻るようになるが、そのときに発光



するか(輻射遷移), 励起エネルギーを他の分子に渡すか(励起移動), 電子や正孔として渡す(電荷分離)か, あるいは熱エネルギーを放出する(無輻射遷移)<sup>3-6)</sup>.

分子の光励起状態では, 多くの場合, 分子が変形してエネルギー的に安定な配位に緩和し, 励起状態と基底状態のエネルギー差が減少する. このため発光スペクトルの重心は吸収スペクトルよりも低エネルギー側にシフトし(ストークス・シフト), 振動量子の同時吸収・放出を伴うサイドバンドが生ずる. 調和近似では, 図2(a)のように, 吸収スペクトルは低温では0-0遷移(基底電子状態の振動準位  $n=0$  と励起電子状態の振動準位  $n=0$  の間の遷移)から高エネルギー側に, 発光スペクトルは0-0遷移から低エネルギー側に, 互に対称的なスペクトル構造となる.

振動量子に比べてストークス・シフトが大きい場合には, 0-0遷移の振動子強度は小さく, サイドバンドが支配的となる. また, 高温では0-0遷移の両側にサイドバンドが広がる. このように多数の吸収(発光)線から成るスペクトルの全体的輪郭は, 古典近似(断熱近似)で理解することもできる. これは図2(b)のように, 振動の各配位での垂直遷移エネルギーの分布によりスペクトルを求める方法(フランク・コンドン原理)で, 調和近似ではガウス型のスペクトル形状を与える. この近似が成り立つのは, 上述の不確定性関係により, 可視光領域の光遷移に要する時間は0.1 fs程度で, 分子振動の周期よりはるかに短いからである<sup>4,5)</sup>.

最低一重項励起状態が光禁制状態の場合, 適切な対称性の分子振動との結合があると, 間接的に励起や発光が可能となる. その場合には0-0遷移は観測されず, 0-1遷移から始まることになる.

基底状態では比較的分子間距離が離れていて単分子励起に近いが, 励起状態では分子間距離が近づいて2分子からの発光になる場合をエキシマという. これは分子間フォノンとの相互作用による一種のポーロン効果(自己束縛励起子)である. 分子の場合, エキシマ発光はたいいてい禁制遷移であることに注意したい. エキシマにおいては, 分子間の励起移動と電荷移動をともに考慮する必要がある.

励起状態の再配置が分子構造の大きな変化につながり, もととは別の準安定状態に緩和する場合もある. アゾベンゼンのトランス・シス異性化などがこれに該当する. これは一種の光誘起構造変化であり, 吸収スペクトルが変化するのでフォトクロミズムと呼ばれる.

このほかに, 分子の状態を規定するものとしてスピン状態がある. 中性分子の基底状態はほとんどの場合, スピン一重項状態( $S_0$ )であり, そこから光励起される状態も一重項状態( $S_1$ )である. スピン三重項励起状態のうち最もエネルギーの低い状態( $T_1$ )は一般に $S_1$ よりもエネルギーが低い.

スピン軌道相互作用により, 一重項状態から三重項状態へ移る過程(項間交差)がある. 同じ理由により, 三重項状態にもわずかに一重項状態が混ざるため, 三重項状態も発光する(燐光と呼ばれる). 一般に, 燐光の寿命は非常に長く, 無輻射過程と競争になるため量子効率は低い. スピン軌道相互作用は原子核の電荷に比例するため, 主に軽い

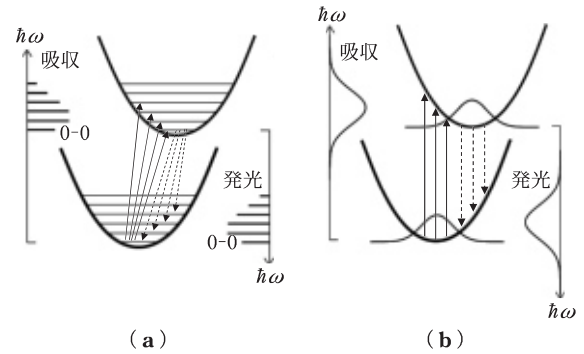


図2 調和振動子近似での基底状態および励起状態の分子振動構造と光吸収, 発光スペクトル. (a)低温での離散的なスペクトル構造. (b)古典近似による連続的なスペクトル形状.

原子から成る有機分子においてはあまり大きくはないものの, 発光過程においては重要である.

## 6. 励起状態は伝搬する

フレンケル励起子は分子間を移動する. これには二つの機構がある. 一つはクーロン相互作用によるもので, 分子の動的な分極揺らぎがその周囲に電場の揺らぎを作り出し, それが別の分子に動的な分極揺らぎを生じることによって由来する. もう一つは電荷移動状態を中間状態として励起が移動する場合, つまり, 電子と正孔が順次移動する場合である.

クーロン相互作用による励起移動エネルギー  $J_{12}$  は, 分子間距離  $r_{12}$  が十分に離れていれば, 双極子-双極子相互作用で近似できる.

$$J_{12} \approx \frac{\mathbf{p}_1 \cdot \mathbf{p}_2}{r_{12}^3} - 3 \frac{(\mathbf{p}_1 \cdot \mathbf{r}_{12})(\mathbf{p}_2 \cdot \mathbf{r}_{12})}{r_{12}^5}$$

双極子どうしが平行の場合, 図3(a)のように相対位置によって相互作用が正の場合と負の場合がある. 分子がぴったり積み重なるような場合(H会合体)は, 符号は正であり, 分子が横にずれて積み重なる場合(J会合体)は負である.

この相互作用により, 二つの同等な分子の励起準位は二つに分裂する. J会合体では低エネルギー側のみが許容遷移, H会合体で高エネルギー側のみが許容遷移となる. 一般に分子が平行でない場合, 図3(b)のように分極方向の異なる二つの許容状態に分裂する(ダビドフ分裂).

以上は2分子の場合であるが, 分子固体においては, 励起移動エネルギーが電子格子相互作用や熱的揺らぎに比べて大きければ, フレンケル励起子は分子にまたがったコヒーレントな状態(励起子バンド)を作る. 逆の場合には, 励起子は局在する傾向が強まり, 励起子は分子から分子へ飛び移る(ホッピング)描像が適切となる.

三重項励起子の場合には, クーロン相互作用による直接の励起移動はなく, 電荷移動による機構のみである. そのため, 一般的に三重項励起子のバンド幅は非常に小さい.

分子固体において, ストークス・シフトがない場合だと, 発光によって放出された光子は再び周辺の同種分子に吸収される. このような場合は, 励起子は発光と再吸収を繰

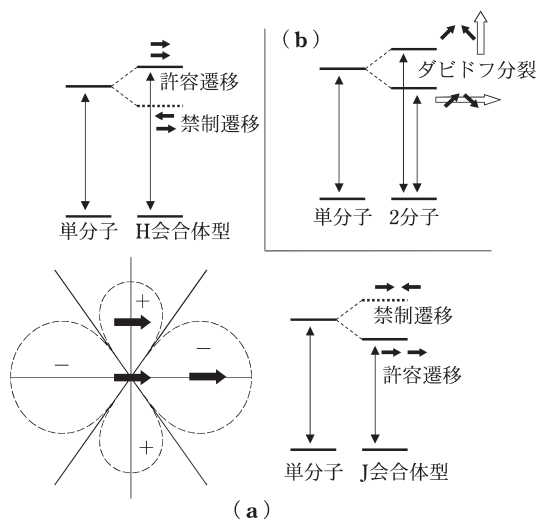


図3 遷移双極子間の相互作用の符号と励起準位構造。(a)双極子どうしが平行な配置のH会合体的、J会合体的な相互作用。(b)一般的な配置のダビドフ分裂。

り返しながら表面に到達し、固体外に出ていく。乱れのない結晶の場合、この過程は量子力学的にコヒーレントな過程となり、ポラリトンという励起子と光子の複合状態の伝搬として理解される。この効果は遷移双極子の大きい場合ほど大きい。

## 7. 励起状態を光らせる

光吸収の強さは振動子強度で決まることを述べた。一方、発光の強さという場合、その意味に注意しなければならない。ある分子が単位時間に光子を発する確率(レート)  $k_f$  は、やはり振動子強度に比例する。しかし、その寿命がわれわれがみる時間、つまり、デバイスで必要とする時間よりも十分に短ければ、単位時間当たりの確率ではなく、この時間で積分した確率が重要となる。発光過程は無輻射緩和との競争であり、最終的に光子を発する確率(量子効率)は光励起の場合、輻射過程と無輻射過程のレートの比  $k_f/k_{nr}$  で与えられる。量子効率を高めるには無輻射緩和過程をできるだけ抑えることが必要となる。

電界発光の場合、入ってくる電子と正孔のスピンの相関はないので、一重項励起子ができる確率は25%であり、これが量子効率の上限を与えるといわれる。電子と正孔が出会った瞬間には一重項と三重項の重ね合わせ状態にあるが、かなり速い速度でエネルギー緩和が起こり、一重項状態と三重項状態へ分岐し、それぞれの中で最も低いエネルギーの状態に落ちる。その分岐の割合が1:3なので、発光量子効率の上限が25%というのである。

では、三重項励起子の燐光まで考慮に入れたらどうだろうか。一般に燐光の量子効率は低いが、中には非常によく光るものもある。その条件は、スピン軌道相互作用が大

きくて、項間交差により三重項状態に移る時間が一重項状態の発光寿命よりも短いこと、三重項状態の発光寿命が無輻射寿命よりも短いことである。スピン軌道相互作用を大きくするには重い原子が有効であるため、有機分子にイリジウムや白金などの遷移金属を配位させる場合が多い。

## 8. おすび

2回にわたり、有機分子材料の電子状態について述べてきた。電気伝導や光機能のデバイス応用のためには、分子の電子状態の理論的理解が欠かせない。分子については第一原理による電子状態計算が力を発揮しているが、有機分子材料は、無機半導体などと比べるとまだ未知の部分が多く、表面、界面、粒界、不純物、欠陥や劣化の機構など、解明すべき問題は多い。本稿では触れなかったが、スピントロニクスや単一分子伝導など、最近の新しい発展も、電子状態の理解がカギになっていることを強調したい。

### 謝辞

片桐秀樹博士、関和彦博士との有益な議論に感謝します。

### 文献

- 1) H. Haken and H. C. Wolf: *Molecular Physics and Elements of Quantum Chemistry* (Springer, Berlin, 1995).
- 2) M. Pope and C. E. Swenberg: *Electronic Processes in Organic Crystals and Polymers*, 2nd ed. (Oxford University, Oxford, 1999).
- 3) M. Schwoerer and H. C. Wolf: *Organic Molecular Solids*, Chap.6 and 7 (Wiley-VCH, Weinheim, 2005).
- 4) 塩谷繁夫, 豊沢 豊, 国府田隆夫, 柊 元宏: 光物性ハンドブック (朝倉書店, 東京, 1984).
- 5) Y. Toyozawa: *Optical Processes in Solids* (Cambridge University, Cambridge, 2003).
- 6) 徳丸克己: 現代化学 No. 421, 36 (2006).
- 7) 下位幸弘, 阿部修治: 応用物理 **76**, No. 9 (2007).
- 8) 阿部修治: 固体物理 **28**, No. 8, 487 (1993).
- 9) N. S. Sariciftci: *Primary Photoexcitations in Conjugated Polymers* (World Scientific, Singapore, 1997).

(2007年6月18日 受理)



あべ しゅうじ  
阿部 修治

1982年東京大学大学院理学系研究科物理学専攻博士課程修了。米国ロチェスター大学化学科博士研究員を経て、84年電子技術総合研究所研究員。研究室長などを経て、01年より産業技術総合研究所ナノテクノロジー研究部門・副研究部門長。専門は物性理論。



しもい ゆきひろ  
下位 幸弘

1991年京都大学大学院理学研究科物理学第一専攻博士課程修了。同年科学技術特別研究員。93年電子技術総合研究所研究員。同主任研究員を経て01年より産業技術総合研究所ナノテクノロジー研究部門主任研究員。専門は、物性理論、量子化学。