

(続紙 1)

京都大学	博士 (理学)	氏名	吉 田 龍 矢
論文題目	分子集合体における超高速スペクトル拡散ダイナミクスの研究		
(論文内容の要旨)			
<p>振電結合によって分子の電子状態のエネルギーは核座標に依存し、核座標の揺動は電子状態間のエネルギーギャップ揺動を引き起こす。このエネルギーギャップ揺動は、電子状態間の非断熱遷移速度を支配する重要な要因である。したがって、エネルギーギャップ揺動を駆動する振動自由度を解明することは重要である。これまで、エネルギーギャップの大きさは核座標に対して線形に依存して変化すると仮定する線形結合モデルによる議論が主に行われてきたが、その扱いを越えた振電結合の非線形性の影響については十分な検証は行われてこなかった。線形結合モデルは電子状態の断熱ポテンシャルを調和振動子として扱う近似に等しく、非線形性には断熱ポテンシャルの非調和性や振動モード間の非調和結合などの寄与が含まれる。振電結合の非線形性の議論は複雑かつ多様な機構が存在しうるために理論的な取り扱いが難しく、また振電結合の非線形性に着眼してエネルギーギャップ揺動を追跡した実験の報告例は極めて少ない。</p> <p>電子状態のエネルギーギャップ揺動は、二次元電子分光を用いた超高速スペクトル拡散の測定によって追跡される。これまで溶液中の溶質分子のスペクトル拡散についての報告例は多いが、固体の分子集合体を対象とした報告は少ない。固体の分子集合体中では分子間の電子状態の相互作用によって励起子が形成し、そのエネルギーや動的挙動は熱揺動によって変調される。電子と振動の自由度が協奏的に駆動する励起状態ダイナミクスの理解は、基礎学理の観点に加えて分子集合体を太陽電池や発光材料などの光・電子機能性デバイスとして応用する観点からも重要である。しかしながら、実験的な障壁のため、固体の分子集合体を対象としたスペクトル拡散を測定し、エネルギーギャップ揺動を追跡した例は少なかった。スペクトル拡散測定のためには構造不均一性と散乱光を抑制した試料が必要であり、一般に物性研究に用いられるバルク単結晶やスピコート薄膜では双方の条件を満たした試料の準備が困難である点が実験的な障壁となっていた。本研究では、超高真空下で清浄化したグラフェン基板上に分子を真空蒸着することで、構造不均一性と散乱光の双方を抑制した薄膜試料を作製し、その薄膜試料に対して二次元電子分光によるスペクトル拡散測定を行う実験システムを構築した。低速電子線回折などの分析手法を併用することで構造が規定された試料を準備し、エネルギーギャップ揺動と振動状態の熱占有数の相関を解明するために幅広い温度範囲でスペクトル拡散計測を行うというアプローチを採用した。以下に各章の内容を総括する。</p> <p>第一章では、序論として分子集合体のエネルギーギャップ揺動研究の背景と、本研究の目的および意義を述べた。</p> <p>第二章では、本研究で用いた二次元電子分光計測および定常吸収測定について、対応する光学応答関数の定式化を行った。また、線形結合モデルによる非断熱遷移速度の定式化も行い、線形結合モデルを超えた非線形性の寄与の関与する例についても議</p>			

論した。

第三章では、分子集合体中で形成される励起子の光学特性について定式化を行った。また、分子集合体中の励起子のエネルギー移動および電荷移動ダイナミクスについても議論した。

第四章では、実験方法と原理について述べた。超高真空チェンバー内での基板の清浄化および真空蒸着による薄膜の作製、低速電子線回折などの表面分析による結晶構造・膜厚の規定方法について述べた。その後、定常反射スペクトル計測および二次元電子分光計測の光学系について記述した。

第五章では、テトラセン薄膜中の励起子における実験結果と考察について述べた。テトラセン薄膜中の励起子の発光特性や、励起子が起こす一重項分裂について多くの先行研究が報告されているが、励起子スペクトル拡散を報告した例は未だなかった。超高真空チェンバー内で作製した高品質のテトラセン薄膜に対し、定常反射率変化測定および二次元電子分光によるスペクトル拡散測定を行った。その結果、昇温によってスペクトル拡散速度が加速することを見出した。この現象は高速な拡散を引き起こす成分の振幅が昇温によって著しく増大すること意味し、線形結合モデルでは説明できない現象である。相関関数の高速な減衰成分の振幅の温度依存性はエネルギーギャップ揺動における振電結合の非線形性を反映していると考えられ、その機構として、高周波数振動モードと低周波数振動モードの非調和結合が働く機構を提案した。

第六章では、3,4,9,10-ペリレンテトラカルボキシジイミド(PTCDI)薄膜中の励起子における実験結果と考察について述べた。前章で報告したスペクトル拡散の昇温による加速現象の普遍性を明らかにするため、分子骨格の異なるPTCDIに着目した。定常反射率変化測定および二次元電子分光によるスペクトル拡散測定を行った結果、PTCDI薄膜中の励起子においても昇温によるスペクトル拡散の加速が生じることを見出し、その機構としてテトラセンと同様の非調和結合モデルを提案した。特に、室温付近ではエネルギーギャップ揺動における振電結合の非線形性の寄与は顕著であった。

第七章では、本論文の各章の内容をまとめ、加えて将来展望を述べることで総括を行った。

(続紙 2)

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、テトラセン及びPTCDI薄膜中の励起子を対象とし、その超高速スペクトル拡散ダイナミクスについて二次元電子分光を用いて研究したものである。本研究では極短パルスレーザーを用いた二次元電子分光法を超高真空チェンバー内の試料に適用する新たな実験系を構築し、実験的な障壁が原因で報告例が極めて少なかった固体超薄膜の分子集合体を対象に超高速スペクトル拡散測定を行うことを可能にした。特に、電子線回折や昇温脱離法などの表面科学的分析手法を併用することで、薄膜の膜厚や構造を精密評価した上で、ダイナミクス計測を行うことができる点が重要である。研究対象に選んだ二つの系において、昇温によって励起子のスペクトル拡散速度が加速するという新しい現象を見出した。この挙動は、これまでしばしば仮定されてきた振電結合における線形結合近似の範囲内では説明の難しい現象であり、有機固体の励起子エネルギーギャップ揺動において、振電結合の非線形性の寄与が大きいことを示唆するものである。この挙動を説明するため、エネルギーギャップ揺動における振動モード間の非調和結合を考慮した新しいモデルを提案し、実験で観測された挙動が説明できることを示した。特に室温付近において振電結合の非線形性の寄与が顕著であることが初めて見出され、関連分野の今後の進展に大きな寄与をするものと期待される。

よって、本論文は博士（理学）の学位論文として価値あるものと認める。また、令和5年1月18日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。

要旨公表可能日： 年 月 日以降