

( 続紙 1 )

京都大学	博士 ( 理学 )	氏名	高橋 翔太
論文題目	微小共振器中の分子薄膜における超高速ポラリトンダイナミクスに関する研究		
( 論文内容の要旨 )			
<p>分子の電子励起状態ダイナミクスは、分子に固有のポテンシャルエネルギー曲面の構造によって決定される。光共振器内部で分子の励起と輻射場が強く相互作用する状況下では、両者が量子力学的に混成したポラリトン状態が形成され、断熱ポテンシャルの変化による分子の電子物性変調への可能性が開かれる。本論文は、光の波長オーダーの共振器中における有機固体励起子と輻射場の強結合状態について、そのエネルギー構造と超高速ダイナミクスを研究した成果をまとめたものである。特に、ポラリトン形成による振電結合消失に着目し、「一重項励起子分裂過程」および「励起子エネルギーの熱揺動」を対象として、超高速時間分解分光を用いた実験研究を行った。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、有機固体の電子励起状態と輻射場の結合状態形成による、分子の光化学過程変調の先行研究について述べた。光と物質の強結合下では、電子励起に伴う核の再配置を抑制する方向にポテンシャル形状が変化する「ポーラロン結合消失」が重要な役割を担うという先行理論研究を紹介し、本論で展開する議論の基礎事項をまとめた。加えて、本研究で具体的に対象とする、「一重項励起子分裂」および「励起子エネルギーの熱揺動」についての一般論を述べた。</p> <p>第二章では、本研究で用いた分光学的手法の原理を説明した。まず電磁波による摂動に対する物質の応答を量子力学的な見地から定式化し、この議論に基づき、本研究の主要な測定手法である定常吸収スペクトル測定、ポンプ-プローブ反射率測定、2次元電子分光測定の原理を説明した。</p> <p>第三章では試料の作製に用いた真空蒸着法の原理および実験装置について述べ、定常吸収スペクトル測定の実験装置について説明した。続いて、本研究で用いたポンプ-プローブ反射率測定、溶液に対する三重項増感測定の実験装置について説明したのち、2次元電子分光測定の実験装置、特に、位相制御した超短パルス対の生成に用いる波形制御装置の動作原理について述べた。</p> <p>第四章では、非晶質ルブレン薄膜における一重項励起子分裂を例とし、ポーラロン結合消失が及ぼす影響を調べた結果について述べた。一重項励起子分裂は光照射によって生じた一重項励起子が隣接した二つの三重項励起子に分裂する現象であり、太陽電池の光電変換効率を向上させる可能性が注目されている。実験では、非晶質ルブレン薄膜を反射鏡の役割を担う2枚の銀薄膜で挟んだ微小光共振器を作成し、定常吸収スペクトル測定およびフェムト秒ポンプ-プローブ反射率測定を行った。Holstein-Tavis-Cummings モデルに基づいてポラリトンの定常吸収スペクトル形状を解析した結果、ポラリトン状態の振電特性およびポーラロン結合消失の様子が明らかとなった。また、フェムト秒ポンプ-プローブ反射率測定により、一重項励起子分裂の速度</p>			

(続紙 2 )

が共振器膜厚に依存して変調をうることが明らかとなった。Fermiの黄金律を用いて一重項励起子分裂速度の変調要因を解析し、定常吸収スペクトルから得られたポラリトン状態の振電構造の情報を用いることで、ポーラロン結合消失が一重項分裂速度に大きく影響していることを示した。

第五章では、ポラリトン形成が分子集合体における分子振動に起因するエネルギー揺動に与える影響について調べた。多くの有機固体においてはエネルギー揺らぎの大きさが電荷移動積分や励起子結合の値と同程度であることから、電子励起と熱浴との間の相互作用を微視的なレベルで理解することは、光合成系や有機半導体デバイスにおける励起子や電荷の移動を理解する上での重要な基礎データとなる。分子ポラリトン形成によるポーラロン結合消失はすべての熱浴モードについて起こりうるため、低振動数の熱浴モードによって引き起こされる熱揺動も大きく影響を受けうる。そこで本章では、強い振動子強度を持ち高性能有機太陽電池材料として期待されるテトラフェニルジベンゾペリフランテン薄膜中のポラリトン状態に着目し、これに2次元電子分光法を適用することで強結合系における熱揺動の実時間での振る舞いを調べた。定常吸収スペクトル測定の結果、約0.8 eVもの非常に大きな吸収バンドの分裂が観測され、下枝ポラリトン状態に由来するピークの線幅が共振器の無いときと比べて著しく減少していることが分かった。さらにフェムト秒2次元電子スペクトルの時間変化の解析から、テトラフェニルジベンゾペリフランテン薄膜は非晶質構造であるにもかかわらずポラリトン状態の線幅は均一幅に支配されており、励起エネルギーの熱揺動が著しく低減されていることを明らかにした。

第六章では、本論文の総括を行った。

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、有機分子固体を光の波長スケールの間隔を有する微小共振器中に配置することで形成される、ポラリトン状態のエネルギー構造と励起状態ダイナミクスについての研究成果をまとめたものである。特に有機分子ポラリトンの励起状態ダイナミクスにおけるポーラロン結合消失の役割に着目し、その影響を定量的に評価した点は特筆に値する。本研究ではまず、実験で得られた振電ポラリトンの吸収スペクトルから、そのエネルギー構造と振動状態についての統一的な解釈を提示した。振動子強度の異なるルブレンおよびテトラフェニルジベンゾペリフランテンの2種類の分子集合体について比較することで、これまで理解が不十分であった分子集合体の振電ポラリトンの微視的状态についてHolstein-Tavis-Cummingsモデルによる解析が有効であることを示した。また、ルブレンにおける一重項励起子分裂を対象とし、励起状態における非断熱過程にポラリトン形成が与える影響について実験的に明らかにするとともに、理論解析によりポーラロン結合消失の与える影響を定量的に評価した。さらに、熱的な揺動によるエネルギーギャップの揺らぎがポラ

リトン形成により受ける変化に着目し，テトラフェニルジベンゾペリフランテンについて，二次元電子分光法を用いた超高速スペクトル拡散測定により，ポラリトン形成によるスペクトル拡散挙動を明らかにした．下枝ポラリトン状態での励起エネルギーの揺らぎが著しく低減されることを明らかにし，これが，ポラリトンの多数分子への非局在化によって引き起こされていると結論した．

このように，本論文では，有機固体におけるポラリトン形成による電子励起状態ダイナミクスの変調機構について，これまで見過ごされてきた，振動自由度の効果をあらわに取り入れた扱いを実験データの解釈に初めて適用し，超高速分光により得られた知見を明確に説明することに成功している．この成果は，より一般の分子のポラリトン形成による電子励起状態ダイナミクス変調の微視的機構の理解に重要な指針を与えるものであり，関連研究の発展に大きく寄与するものと考えられる．

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2年3月12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