

学位論文の要約

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

氏名 高橋 翔太

序論（第1章）

分子の電子励起状態ダイナミクスはその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ため、一般にダイナミクスを人為的に制御することは難しい。しかし、微小な光共振器内部で分子の励起と輻射場を強く相互作用させると、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、固有状態が分裂するため、分子の電子物性変調への可能性が開かれる。ポラリトンは光子と励起子という全く異なる二つの粒子の性質を併せ持つことから、ボーズ-アインシュタイン凝縮やそれに伴う超流動・レーザー発振などの量子多体的効果を示すことで知られている。これに加え、近年では分子の光異性化反応や励起エネルギー移動など、化学的なプロセスの効率がポラリトン形成によって変調されることが実証され、理論的な面からの考察も盛んに行われている。

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と理論予測がある。この効果はポーラロン結合消失と呼ばれる。電子励起状態における再配置エネルギーは反応速度を決定する重要な因子であるため、ポーラロン結合消失は様々な光化学反応を大きく変調させうる。しかし、この効果を適切に評価して実験データの解釈を試みた例は存在しない。ポラリトン形成による化学反応速度変調の本質的な理解のためには、ポーラロン結合消失と光化学反応の相関を実験的に明らかにすることが重要な課題である。そこで本研究では、「シングレットフィッション」および「励起子エネルギーの熱揺動」という現象に対してポラリトン形成が及ぼす役割を明らかにするため、超高速分光とポラリトン励起状態理論を組み合わせたアプローチを行った。

線形および非線形光学応答の定式化（第2章）

本章では、本研究で用いた計測手法の原理を説明した。本研究では分光学的手法を用いてポラリトンの電子状態およびそのダイナミクスを調べるため、まず電磁場に対する物質の応答を量子力学的な見地から定式化した。次にこの議論に基づき、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（第4,5章で使用）、ポンプ-プローブ反射率測定（第4章で使用）、2次元分光測定（第5章で使用）の原理を説明した。

実験（第3章）

本章では、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。また、本研究では時間分解分光測定として、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、2次元電子分光測定を行ったため、これらの実験装置とその動作原理についても述べた。

ポーラロン結合消失によるシングレットフィッシュンダイナミクスの変調（第4章）

本章では、非晶質ルブレン薄膜におけるシングレットフィッシュン(SF)を例とし、SFにおいてポーラロン結合消失がどのような影響を及ぼすかを調べた。

SF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る。すなわち一つの光子から二つの励起子が生成するため、太陽電池の効率向上を目指した利用が模索されている。またSFはその過程で核の振動が重要な役割を果たすことが分かっており、ポーラロン結合消失が非断熱過程の相関を明らかにするための題材として非常に適した現象である。

非晶質ルブレン薄膜を2枚の銀ミラー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。振電結合を持つ分子が光と相互作用した際のエネルギー状態を記述するHolstein-Tavis-Cummingsモデルに基づいて定常吸収スペクトルを解析した結果、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、SF速度がルブレンの膜厚に強く依存することが分かった。Fermiの黄金律を用いてSF速度変調の要因を解析し、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と組み合わせることで、ポーラロン結合消失がSF速度に大きく影響していることを明確に示した。

ポラリトン形成による分子集合体の電子系と熱浴の結合の消失（第5章）

分子集合体における励起エネルギー移動や電荷移動のダイナミクスは分子の低振動数モードに起因する熱的な揺動の影響を強く受ける。これは多くの分子において揺らぎが励起子伝導の引き金として働くこと、さらに電荷移動積分や励起子結合の平均的な値とその揺らぎの大きさがほぼ同程度であることに起因する。したがって、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が、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の研究において重要である。

分子ポラリトン形成によるポーラロン結合消失の重要性が広く指摘されているが、これが電子励起と熱浴の相互作用に及ぼす役割は未だ不明である。現実の分子集合体では、多

数の分子間/分子内低振動数モードによる熱揺動が、振電遷移のスペクトル形状や光化学過程の速度を決定する重要な因子である。ポーラロン結合消失はこれら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ると考えられている。しかし、熱浴による電子エネルギーの揺らぎがポラリトン形成の有無に依存してどのように変化しているのかに関して、定量的な分光情報は未だ得られていない。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 (DBP) 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 (2D-ES) 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とそのメカニズムを明らかにすることを目的とした。

非晶質 DBP 薄膜を 2 枚の銀ミラー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 2 次元分光測定を行った。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 2D-ES スペクトルの時間変化の解析から、DBP 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が判明した。加えて 50 fs 程度の超高速タイムスケールで励起状態が失活しているという実験事実から、光との相互作用によって励起状態が 10^5 オーダーという極めて膨大な数の分子にわたって非局在化し、顕著なポーラロン結合消失が起こることが熱揺動低減の要因であることを提案した。

総括 (第 6 章)

本章では、本論文の総括を行った。微小共振器を用いたポラリトン形成は、分子の反応効率の有力な制御手段であるが、その微視的な機構について完全に理解されているとは言えない。そこで本研究では「シングレットフィッション」および「励起子エネルギーの熱揺動」に着目した研究を行い、ポラリトン形成に伴う振電構造の変調が励起状態の超高速ダイナミクスに大きな影響を与えていることを示した。各章の内容を簡単に述べた後、ポラリトンを利用した光科学研究に関する将来展望を述べ総括とした。