

京都大学	博士（工学）	氏名	郭 嘉 謨（Guo, Jiamo）
論文題目	Time-Resolved Spectroscopic Studies on Photophysics in π -Conjugated Systems （時間分解分光法による π 共役システムにおける光物理の解明）		
（論文内容の要旨） 電子が π 結合を経由して非局在化する π 共役システムでは、励起子安定化、非線形光吸収、励起子拡散、電子移動、電荷輸送など、特異な光・電子機能が発現することから、その応用研究が盛んに行われている。本論文は、π 共役材料の電子状態と電子の非局在化により起こる光物理過程を、主に時間分解分光法を用いて解明した研究成果をまとめたものである。本論文は6章からなっている。 第1章では、本論文で行う研究の背景と研究の目的、ならびにその概要について紹介している。 第1部（第2章）では、高分子固体中にイオン化ポテンシャルや吸収波長の異なる種々の芳香族分子が分散した試料を用いて、フェムト秒およびピコ秒、ナノ秒パルスレーザーによる高密度光励起を行った。照射するレーザー光のパルス幅、波長により芳香族分子が異なる多光子イオン化現象を起こすことを見出した。さらに芳香族分子を含有する高分子固体中に電子アクセプターを導入することで、芳香族分子の一重項励起状態が 100 fs 以内に消光されるのに対して、イオン化の収率は電子アクセプターの濃度に依存しないことを見出した。これらの結果より、ナノ秒パルスレーザーでは励起状態を中間体とする多段階イオン化が起こるのに対して、超短パルスレーザーを用いる場合には、励起状態を経由せず同時に多光子を吸収してイオン化する同時多光子イオン化機構が存在することを明らかにした。 第2部（第3章）では、構造の明確な種々の完全重なり型カルバゾール二量体化合物を用い、その発光、過渡吸収測定から分子内一重項および三重項エキシマーの安定な構造を明らかにした。溶液中において一重項エキシマーが全てのカルバゾール二量体化合物で観測されたのに対し、三重項エキシマーは分子構造の変化を鋭敏に反映し、二つのカルバゾール環が平行に向かい合った構造を有する化合物においてのみ形成されることを見出した。以上の結果から、カルバゾール環が近距離で平行配置をとる構造がカルバゾール類化合物における一重項ならびに三重項エキシマー状態の安定構造であることを実証した。また、過渡吸収スペクトルの電荷移動 (CT) 吸収帯がカルバゾール二量体化合物の分子構造の違いを反映して系統的に変化することを見出し、これらの結果から、一重項と三重項励起状態における電子状態の共鳴安定化現象を、カルバゾール環の相対的空間配置と関連づけて明らかにした。 第3部（第4章から第6章）では、共役高分子としてその光電子特性が注目されているポリチオフェンの光物理過程について詳細に調べた。			

第4章では、側鎖置換基の位置規則性が異なる二種類の poly(3-hexylthiophene) (P3HT) 薄膜における過渡種の生成機構について調べた。Regioregular P3HT (RR-P3HT) では結晶性の薄膜が得られ、Regiorandom P3HT (RRa-P3HT) では非晶性の膜が得られた。フェムト秒過渡吸収分光測定により、RR-P3HT では電荷が生成し、RRa-P3HT では三重項励起子が主に生成することを見出した。RR-P3HT では一重項励起子が結晶化した高分子鎖間に非局在化するため、解離し易くなるのに対し、RRa-P3HT では分子内で局在化した一重項励起子が解離できず、三重項に項間交差することを明らかにした。

第5章では、高分子太陽電池の活性層として知られる P3HT とフラーレン誘導体 (PCBM) のブレンド薄膜を用い、フェムト秒過渡吸収分光測定により、自由電荷の生成過程について調べた。その結果、非晶性の RRa-P3HT では励起子拡散距離以下のドメインサイズで PCBM と混合することにより 1 ps 以下の高速で電荷分離を起こすのに対し、結晶性の RR-P3HT ではより大きな集合構造を形成するため、PCBM 界面での電荷分離に励起子拡散過程が含まれることを明らかにした。また、電荷分離後に大半がイオン対のまま失活する RRa-P3HT/PCBM に比べ、RR-P3HT/PCBM では高効率で自由電荷が生成した。これは、結晶性ドメイン内での高い電荷移動度が原因であると考えられた。このように、膜中の高分子鎖集合形態や相分離構造に依存した自由電荷の生成効率の違いが、素子特性の違いを決定付ける要因であることを明らかにした。

第6章では、高分子太陽電池の活性層となる P3HT/PCBM のブレンド膜を用い、マイクロ秒過渡吸収分光測定により、電荷の二分子再結合過程を解析している。このブレンド膜には非局在化と局在化の二種類のポーラロンが存在することを見出した。また、これらのポーラロンが異なる再結合ダイナミクスを示すことを明らかにした。非局在化したポーラロンではトラップに律速されない二分子再結合が起こることから、これを結晶内部で自由に拡散できるポーラロンに帰属した。一方、局在化したポーラロンでは、トラップが律速となる二分子再結合を観測したことから、界面において構造が乱れた P3HT の非晶領域に束縛されたポーラロンと考えられた。これらの結果に基づいて、二種類のポーカロンの生成、消滅過程を、太陽電池の輸送性能を表すパラメーターである Fill Factor (FF)、外部量子収率 (EQE) に関連させて議論している。

最後に、本論文で得られた成果について要約している。

(論文審査の結果の要旨)

電子が π 結合を経由し非局在化する π 共役システムでは、多様な光学的、電子的物性が発現することから、光・電子機能材料としての応用が盛んに研究されている。本論文は、 π 共役システムにおける光物理過程を明らかにすることを目的として、フェムト秒からミリ秒にわたる広い時間領域において、分光測定を行った研究をまとめたものである。本論文は、序論を含め 6 章からなっており、得られた成果は以下のように要約される。

- (1) フェムト秒およびピコ秒パルスレーザー励起による分光研究を行い、高分子固体中に導入した種々の芳香族分子の多光子イオン化機構を明らかにした。芳香族分子の吸収波長、イオン化ポテンシャル、さらに高分子固体中に導入した電子アクセプターの効果などを検討した結果、芳香族分子が励起中間状態を経由せずに、同時に多光子を吸収して電子を放出し、イオン化することを明らかにした。
- (2) 構造の明確な種々の完全重なり型カルバゾール二量体化合物を用い、その発光、過渡吸収測定から分子内一重項および三重項エキシマーの安定構造を明らかにした。溶液中において一重項エキシマーが全てのカルバゾール二量体化合物で観測されたのに対し、三重項エキシマー形成は分子構造の変化を鋭敏に反映し、二つのカルバゾール環が平行に向かい合った構造を有する化合物においてのみ観測された。この結果から、カルバゾール環が近距離で平行配置をとる構造がカルバゾール化合物における一重項および三重項エキシマー状態の安定構造であることを実証した。
- (3) 側鎖置換基の位置規則性の異なる二種類の poly(3-hexylthiophene) (P3HT) 薄膜における過渡種の生成機構をフェムト秒過渡吸収分光測定により研究した。Regioregular P3HT (RR-P3HT) では電荷が生成し、Regiorandom P3HT (RRa-P3HT) では三重項励起子が生成した。結晶性の RR-P3HT では一重項励起子が P3HT の高分子鎖間に非局在化するため解離し易くなり、一方、非晶性の RRa-P3HT では分子内に局在化した一重項励起子から三重項励起子が生成することを明らかにした。
- (4) 高分子薄膜太陽電池の活性層となる P3HT/フラーレン誘導体 (PCBM) のブレンド膜を用い、自由電荷の生成機構について調べた。非晶性の RRa-P3HT が励起子拡散距離以下のドメインサイズで PCBM と混合しているのに対し、結晶性の RR-P3HT はより大きな集合構造を形成し、PCBM 界面での電荷分離に励起子拡散過程が含まれることを示した。このように膜中の高分子鎖集合形態や相分離構造に依存した自由電荷の生成効率の違いが、素子特性の違いを決定付ける要因であることを明らかにした。

以上要するに本論文は、電子が π 結合を経由して非局在化する π 共役系の光学的・電子的特性を、種々の分光測定法を駆使して明らかにした研究をまとめたものであり、学術上、実際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士(工学)の学位論文として価値あるものと認める。また、平成 22 年 2 月 23 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。