



Title	π 電子系有機固体の光励起状態および光誘起電荷分離状態のダイナミクスに関する研究
Author(s)	渡邊, 一也
Citation	大阪大学, 1997, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/40172
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

氏 名	わた なべ かず や 渡 邊 一 也
博士の専攻分野の名称	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	第 1 3 1 4 0 号
学 位 授 与 年 月 日	平成 9 年 3 月 25 日
学 位 授 与 の 要 件	学位規則第 4 条第 1 項該当 工学研究科応用物理学専攻
学 位 論 文 名	π 電子系有機固体の光励起状態および光誘起電荷分離状態のダイナミクスに関する研究
論 文 審 査 委 員	(主査) 教 授 増原 宏 教 授 興地 斐男 教 授 中島 信一 教 授 八木 厚志 教 授 岩崎 裕 教 授 一岡 芳樹 教 授 志水 隆一 教 授 樹下 行三 教 授 石井 博昭 教 授 豊田 順一 教 授 萩行 正憲 教 授 河田 聡 教 授 伊東 一良 教 授 後藤 誠一 教 授 川上 則雄

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、電気伝導性や非線形光学特性等、光・電子機能を有する有機固体の電子的励起状態の緩和過程を明らかにすることを目的として、時間分解可視・紫外電子スペクトル測定により、光励起で誘起されるフェムト秒から10ミリ秒にわたる幅広い時間領域における電子状態変化を調べた結果についてまとめたものである。本論文は6章から構成されている。

1章では、まず π 電子系有機固体を分子間相互作用、電子格子相互作用、サイトエネルギーの乱れに着目して分類している。研究対象として選んだチオフェン6量体蒸着膜では前2者が支配的であり、ポリビニルカルバゾール薄膜では乱れの影響が支配的であることを述べている。

2章では、本研究で用いた時間分解可視・紫外吸収、発光スペクトル測定法についてまとめている。

3章では、チオフェン6量体蒸着膜の高い励起状態からの超高速緩和過程を明らかにしている。高い励起一重項状態からは、1ピコ秒以内に最低励起一重項状態、最低励起三重項状態、分子間電荷分離状態が生成し、また高い励起三重項状態からは、1ピコ秒以内に最低励起一重項状態および分子間電荷分離状態が生成することを明らかにしている。また、これら緩和過程への電子交換相互作用の関与、および高い局在励起状態と電荷移動励起状態とのミキシングについて考察している。

4章では、ポリビニルカルバゾール薄膜の光誘起電荷分離・電荷再結合過程を調べ、この過程を支配する正孔の拡散過程の描像を明かにしている。また、正孔の捕捉剤を添加した場合の捕捉過程を観測し、シミュレーションによる3次元規則格子上で酔歩モデルの検討を行い、サイト毎のエネルギーの乱れが重要であることを結論している。

5章では、同薄膜で生じた電荷の再結合過程が、室温条件下では正孔の拡散律速過程であること、低温ではさらに長距離電子移動過程の寄与が加わることを明らかにしている。また、電荷再結合過程に及ぼす正孔の電子状態の影響、正孔捕捉剤の添加効果、初期イオン濃度の効果を調べ、シミュレーションによる空間的に制限された正孔の拡散領域が重要であることを明らかにしている。

6章では、以上の内容を総括して述べ、本論文の結論としている。

論文審査の結果の要旨

光・電子機能を有する有機材料の創製のためには、機能発現を担う π 電子系有機固体と光との相互作用、すなわち光励起による分子の電子状態変化を明らかにする必要がある。本論文は、光・電子機能性を示す代表的な2種の有機固体を取り上げ、時間分解可視・紫外電子スペクトル測定を行い、フェムト秒から10ミリ秒にまでわたる幅広い時間領域の電子状態の変化を調べたものである。主な成果を要約すると以下のようになる。

- (1) 分子間相互作用が重要と考えられるチオフェン6量体の蒸着膜について、これまで不明であったフェムト秒〜ピコ秒領域の吸収スペクトル変化を与える各電子状態の帰属を行っている。最低励起一重項状態、最低励起三重項状態、分子間電荷分離状態、薄膜の過渡的温度上昇に基づくスペクトル成分を分離し、それぞれの動的挙動を明らかにしている。特に、生成過程が不明であった励起三重項状態および分子間電荷分離状態が、1ピコ秒以内に生成することを示し、また高い励起三重項状態から、1ピコ秒以内に、最低励起一重項状態および分子間電荷分離状態が生成することを明らかにしている。これらは、溶液中等の孤立分子系では期待されない興味深い現象であり、高い電子励起状態における、電子交換相互作用の寄与、および局在励起状態と分子間電荷分離状態とのミキシングを考察している。
- (2) 構造の乱れが電荷の輸送現象を支配すると考えられる、ポリビニルカルバゾール薄膜の光誘起電荷分離、および電荷再結合過程を調べ、幅広い時間領域にわたる電荷再結合過程に対し、正孔の拡散が律速過程になっていることを結論している。また3次元規則格子上での酔歩モデルに基づくシミュレーションから、正孔の拡散挙動は、電荷が局在化した場合のサイトエネルギーが不均一に分布していること、および正孔の拡散領域が空間的に数サイトに制限されていることにより決まると結論している。

以上のように本論文では、 π 電子系有機固体の光・電子機能につながる、光励起に伴う電子状態の動的変化を、10桁以上の広い時間範囲で調べ、分子間相互作用、および有機固体の構造やエネルギー状態に存在する不均一性の観点から動的変化のメカニズムを検討し、新しい描像を得ている。本論文で得られた知見は、応用物理学、特に有機固体のレーザー科学に寄与するところが多い。よって、本論文は博士論文として価値のあるものと認める。