



Title	紫外-近赤外超高速時間分解過渡吸収測定装置の開発とその有機光電導初期過程検出への応用
Author(s)	片山, 哲郎
Citation	大阪大学, 2010, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/54255
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、 〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉 大阪大学の博士論文について 〈/a〉 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	片山哲郎
博士の専攻分野の名称	博士(理学)
学位記番号	第23898号
学位授与年月日	平成22年3月23日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当 基礎工学研究科物質創成専攻
学位論文名	紫外-近赤外超高速時間分解過渡吸収測定装置の開発とその有機光電導初期過程検出への応用
論文審査委員	(主査) 教授 宮坂 博 (副査) 教授 伊藤 正 教授 戸部 義人 教授 北岡 良雄

論文内容の要旨

側鎖に大きな芳香族基を持つビニルポリマーは、芳香族基カチオンを電荷担体とする代表的な有機光電導体の一つであり、これらの中にはポリ(N-ビニルカルbazol) (PVCz) のように、実際に市販機器製品の光電導材料として使用されたものもある。実用的な材料としては、より優れた物性を持つ分子系も現在では多く存在するが、一方これらの芳香族ビニルポリマー系やその誘導体に対しては巨視的な光電導挙動や分子レベルの基礎物性に関する知見も多く蓄積されており、新たな機能性材料の設計指針を得るための参照物質として、また、新規光・電子機能分子系や分子デバイス系等のユニットとしても応用されている。このように長い期間において広く利用されている分子系ではあるが、巨視的な光電流の電場依存性などの実験結果に基づく光電導機構は提案されているものの、キャリア光発生やキャリア輸送過程に対して直接的な高速時間分解測定を用いた反応過程に基づく機構は未だ確立していない。この理由の一つには、キャリア発生や輸送に対応するカチオンの移動反応を、分光学的に抽出して検出することが困難なこともあげられる。

PVCz系のように光電流に関わる巨視的な知見が多く存在する系に対して、より直接的な手法を用いてその分子レベルの光電導機構を解明しこれらの素過程を支配する因子を解明することは、より優れた新規有機光電導体分子系や光・電子機能分子系や分子デバイス系の合理的設計指針に関する知見を与えると考えられる。そこで、本研究では、カチオンの移動や中性隣接芳香族基との相互作用の時間発展を測定するために、20-40 fsの高い時間分解能を持つ紫外-近赤外超高速時間分解測定装置を作成し、広い時間範囲(10 fsからms)にわたるPVCz固体系のダイナミクスの測定を種々の温度で行うとともに、カルbazol二量体や他の芳香族ビニルポリマーのダイナミクス、また多くの電子移動反応理論や実験結果とも比較を行いつつ研究を行った。

本論文は以下のような構成からなる。

第1章. 有機光電導体や芳香族ビニルポリマー系を含む光電導体に対するこれまでの研究を示し、本研究の目的を述べた。

第2章. 本研究で開発した高精度の20-40 fs程度の時間分解能を有する紫外-可視-近赤外フェムト秒過渡吸収測定装置の開発および評価について述べた。また、その他の本研究で使用した装置、および測定手法の原理を説明した。

第3章. 電子受容体をドーブしたPVCz非晶性固体フィルム系におけるピコ秒から数ナノ秒領域における電荷分離状態の再結合および側鎖間の電荷シフト反応を、過渡吸収、過渡二色性分光によって測定した結果を示した。これらの測定から、室温から10 Kの温度範囲においては、光照射によってカルバゾリル (Cz) 基とゲスト分子の間で生成した初期電荷分離状態からの電荷シフト ($\text{---DA}^+\text{D}^+\text{D}^+\text{---} \rightarrow \text{---DA}^+\text{DD}^+\text{---}$) 反応の速度定数が、全く温度依存性を示さないことを明らかにした。巨視的な光電流測定からは易動度は温度の低下とともに小さくなることが知られている。そこで、室温から10Kの温度におけるサブミリ秒までの時間領域の電荷分離状態の測定を行い、ピコ秒からナノ秒領域の測定から得られた速度定数と電荷担体の捕捉過程を考慮することでその時間変化が記述可能であることを明らかにした。すなわち、PVCzでは長時間かつ巨視的な領域では捕捉された電荷担体の脱トラップ過程が律速となったホール輸送が進行しているが、短い時間で起こる微視的な領域では温度依存性を示さない電荷シフト反応が生じていることが確認された。

第4章. 3章で明らかになった温度に依存しない電荷シフト反応の理由を明らかにするため、新たに作成したフェムト秒時間分解分光装置を用い、可視過渡吸収二色性測定、またカチオン-中性分子間の相互作用の時間発展を選択的に測定可能な近赤外部のフェムト秒分光を行った結果を示した。これらの測定から、電荷分離後、150 fsの時定数で側鎖Cz基の電荷が2個程度に、10 psの時定数で3-4個程度に非局在化していく過程を見いだした。すなわち、カチオンが数個程度のCz基に非局在化することで、電荷シフト反応に対する再配向エネルギーやカチオン-アニオン間のクーロン引力の低下を引き起こし、ほとんど温度に依存しないホール移動過程が進行することが示唆された。またこの電荷分離初期過程のダイナミクスを用いることで、巨視的な光電流測定に基づく電荷担体の生成収率と電場との関係性を合理的に再現できることを示した。

第5章. 電子受容体を含む1,2-ジクロロエタン溶液中のPVCz、モノマーモデル化合物の*N*-ethylcarbazole、ダイマーモデル分子である1,2-*trans*-dicarbazolylcyclobutaneのフェムト秒時間分解分光測定を行い、大きな分子構造変化や、Cz基間に大きな π 電子系の重なりが存在しなくてもカチオン-中性芳香族基の間の電荷共鳴相互作用が可能であることを明らかにし、固体系での速いカチオンの非局在化を支持する結果を得た。

第6章. 電子受容体を含む1,2-ジクロロエタン溶液中のポリビニルナフタレン系、ポリスチレンを対象に、超高速時間分解分光により測定を行った。その結果、側鎖芳香族基の分子間反発力、および電荷の非局在化による安定化エネルギーに依存して、多量体カチオン状態の安定化と挙動が芳香族基の大きさに依存し異なることを見出した。

第7章. 上記の結果を総括した。特に今回明らかになった直接的な知見をもとに、巨視的な光電流測定に基づき提案されてきた従来のモデルに対して、その適用限界を示すとともに、電子移動反応に基づく光電導新規反応スキームを示し、効率の良い光誘起電荷分離を可能とする因子について議論を行った。

論文審査の結果の要旨

本論文はカチオン（正孔）を電荷担体とする有機光電導体であるポリ(N-ビニルカルバゾール)(PVCz)などの芳香族高分子系の電子移動ダイナミクスに関する、超短パルスレーザー時間分解測定を用いた研究結果について述べたものである。

まず、本研究遂行のために開発した20fs程度の時間分解能を有する高精度の紫外-近赤外フェムト秒過渡吸収測定装置の詳細および評価について述べている。次にこれらの装置を応用し、電子受容体を添加したPVCz固体薄膜系では、光照射によって生成した初期電荷分離状態から進行する側鎖間のカチオン移動反応は、室温から10Kの温度範囲において全く温度に依存せず、1nsの時定数で進行することを明らかにした。より長時間領域の挙動と比較することにより、正孔の安定サイトへのトラップと脱トラップ過程と、側鎖間カチオン移動反応過程を区別し、キャリア輸送ダイナミクスを定量的に解明している。さらに、温度に依存しない側鎖間カチオン移動反応過程の機構を解明するために超短時間分解計測を応用し、光誘起電荷分離により生成した側鎖カチオン状態が、サブピコ秒領域で二個の側鎖芳香族基に非局在化し、その後、10ピコ秒領域で三から四個に更に非局在化していく過程を明らかにした。この非局在化により、カチオン移動反応に対する再配向エネルギーやカチオン-アニオン間のクーロン引力の低下が起こり、ほとんど活性化エネルギーを持たないカチオン移動過程を可能としていることを指摘した。また、溶液中の種々の芳香族高分子系の電子移動挙動との比較を行い、上記の非局在化過程に対し、側鎖芳香族基間の構造的重なりが重要な役割を果たす

ことを示している。

これらの結果は、芳香族高分子系の光電導過程を基礎的な電子移動反応素過程から確立するとともに、合理的な電子伝達系分子の設計指針に対しても重要な知見を提供した研究であり、博士(理学)の学位論文として価値のあるものと認める。