



Title	Studies on the Ground- and Excited-State Properties of Radical Ions Using Pulse Radiolysis and Laser Flash Photolysis
Author(s)	Lu, Chao
Citation	大阪大学, 2017, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.18910/61720
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

Abstract of Thesis

Name (LU CHAO)	
Title	Studies on the Ground- and Excited-State Properties of Radical Ions Using Pulse Radiolysis and Laser Flash Photolysis (パルスラジオリシスとレーザーフラッシュフォトリシスを用いたラジカルイオンの基底及び励起状態特性に関する研究)
<p>Abstract of Thesis</p> <p>Throughout this dissertation, the ground- and excited-state properties of radical ions were systematically examined by intermolecular charge recombination and intramolecular electron transfer (ET) (or hole transfer (HT)) processes using nanosecond pulse radiolysis and femtosecond laser flash photolysis, respectively.</p> <p>In Chapter 1, three bis(diarylamino)dihydro-indenoindenes (R-DI) were investigated by nanosecond pulse radiolysis to observe the absorption spectra of their corresponding radical cations (R-DI^{•+}) and anions (R-DI^{•-}). It was suggested that the positive charge is mainly localized on the triphenylamine (TPA) moiety of R-DI^{•+}, whereas the negative charge is localized on the <i>trans</i>-stilbene moiety of R-DI^{•-}. All R-DI showed emission with nanosecond lifetimes during the pulse radiolysis in benzene. The observed emission was considered to be derived from the direct singlet excited state (¹R-DI[*]) generation by the charge recombination between the ground-state R-DI^{•+} and R-DI^{•-}.</p> <p>In Chapter 2-1, several reduced dyad molecules were investigated by femtosecond laser flash photolysis to observe the intramolecular ET processes from excited perylenediimide radical anion (PDI^{•-*}) for the first time. It was found that efficient intramolecular ET occurred in PDI^{•-*}-pyromellitimide (PI) and PDI^{•-*}-naphthalenediimide (NDI) because of the sufficient driving forces. In particular, PDI^{•-*}-PDI and PDI^{•-*}-PDI^{•-} exhibited quite different ET pathways. By applying the Marcus theory to the dyad systems of NDI^{•-*} and PDI^{•-*}, the ET rate constant (<i>k</i>_{ET}) difference could be reasonably explained.</p> <p>In Chapter 2-2, the ET in densely charged aromatic diimides (ADIs) upon excitation was systematically investigated by femtosecond laser flash photolysis using a series of reduced dyads: NDI^{•-m}-NDI^{•-}, NDI^{•-p}-NDI^{•-}, PDI^{•-m}-PDI^{•-}, and NDI^{•-m}-PDI^{•-} (m and p indicate the substitution positions). Different <i>k</i>_{ET} were observed for the generation of NDI and NDI²⁻ in NDI^{•-m}-NDI^{•-} and NDI^{•-p}-NDI^{•-}. Interestingly, the duality of the excited radical anion, which could act as both an electron donor and acceptor, was clearly revealed upon excitation of the NDI^{•-} and PDI^{•-} moieties in NDI^{•-m}-PDI^{•-}, respectively. By applying the Marcus theory, the relationship between the <i>k</i>_{ET} and driving forces in ADI^{•-*}-ADI^{•-} could be reasonably explained.</p> <p>In Chapter 3, the intramolecular HT from excited radical cation was investigated for the first time using a new series of mesitylene-linked oligothiophenes (<i>n</i>T, <i>n</i> is the number of thiophene units). The use of mesitylene as a spacer realized a minimized <i>π</i>-conjugation with <i>n</i>T and an increased stability of <i>n</i>T^{•+}. An analysis of the transient absorption spectra of 4T^{•+}-M upon 670 nm excitation showed the existence of two species as the D₁ and D₀^{hot} states. Photo-accelerated intramolecular HT with the subsequent back HT processes were confirmed in 4T^{•+*}-M-2T and 4T^{•+*}-M-3T. This was the first capture of such successive HT by applying femtosecond laser flash photolysis to the charged <i>n</i>T assemblies.</p> <p>To conclude, the results shown in Chapter 1 indicated the important functions of the ground-state radical ions in emission mechanism of R-DI as new candidates for organic light-emitting diodes (OLEDs); the results shown in Chapter 2 provided valuable insights into the unique characteristics of PDI^{•-*} and ADI^{•-*}-ADI^{•-} as the effective initiators for photocarrier (polaron and bipolaron) generation in related n-type semiconductor materials; the results shown in Chapter 3 gave a perspective on the distinctive nature of <i>n</i>T^{•+*} as not only the hole donors, but also the initiators for rapid photocarrier generation in related p-type organic semiconductors. Thus, this dissertation unambiguously revealed the novel aspects (e.g., charge transport behaviors) of both n-type and p-type organic materials relating to the crucial roles of ground- and excited-state radical anions and cations.</p>	

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏 名 (LU CHAO)		
論文審査担当者	(職)	氏 名
	主査 教授	真嶋 哲朗
	副査 教授	三浦 雅博
	副査 教授	茶谷 直人
	副査 教授	木田 敏之
	副査 教授	安田 誠
	副査 教授	神戸 宣明
	副査 教授	生越 専介
	副査 教授	安蘇 芳雄
	副査 教授	芝田 育也

論文審査の結果の要旨

本論文では、ナノ秒パルスラジオリシスとフェムト秒レーザーフラッシュフォトトリシスを使用し、ラジカルイオンの基底及び励起状態特性に関する研究を行った。

第1章では、ナノ秒パルスラジオリシスを使用し、3種のビス（ジアリルアミノ）ジハイドロインデノインデン誘導体（R-DI）を対象とし、ラジカルカチオン（R-DI⁺）とアニオン（R-DI⁻）の過渡吸収スペクトルを観測した。これにより、ポジティブチャージはR-DI⁺のトリフェニルアミン（TPA）部分に局在化し、ネガティブチャージはR-DI⁻のトランス-スチルベン（*trans*-stilbene）部分に局在化することが示唆された。また、R-DIのベンゼン溶液はパルスラジオリシス実験中に蛍光が検出された。これは基底状態R-DI⁺とR-DI⁻の分子間電荷再結合によるシングレットペスト（¹R-DI*）発生が原因だと分かった。

第2-1章では、フェムト秒レーザーフラッシュフォトトリシスを使用し、数種の選択的に還元されたダイアド分子を対象とし、初めてペリレンジイミドの励起状態ラジカルアニオン（PDI^{-*}）からの分子内電子移動を調べた。その結果、PDI^{-*}-ピロメリットイミド（PI）とPDI^{-*}-ナフタレンジイミド（NDI）中に十分な駆動力による電子移動が観測された。特に、PDI^{-*}-PDIとPDI^{-*}-PDI⁻中には従来とは異なる電子移動経路が解明された。また、NDI^{-*}とPDI^{-*}のダイアド系をMarcus理論で分析し、両系の電子移動速度上の違いになる原因を見出した。

第2-2章では、フェムト秒レーザーフラッシュフォトトリシスを使用し、数種の還元されたダイアド分子を対象とし、励起されたアロマティックジイミドのビス（ラジカルアニオン）（ADI^{-*}-ADI⁻）内に起こる電子移動を系統的に調べた。その結果、NDI^{-*}-meta-NDI⁻とNDI^{-*}-para-NDI⁻中ではNDIとNDI²⁻発生に伴う電子移動速度の違いが確認された。特に、選択的にNDI^{-*}-meta-PDI⁻中のNDI⁻或はPDI⁻を励起することによって、励起状態ラジカルアニオンの電子ドナーとアクセプターとしての両面性が明らかになった。

第3章では、メシチレン（mesitylene）をリンカーとしたオリゴチオフェン（nT、nはチオフェンユニットの数）集合体を合成し、初めて励起状態ラジカルカチオン（4T^{++*}）からの分子内ホール移動を調べた。MesisyleneはnTとの共軛系を抑えし、nT⁺の安定化を促進できることが分かった。フェムト秒レーザーフラッシュフォトトリシスで得られた4T^{++*}-Mの過渡吸収スペクトルは、D₁とD₀^{hot}ペストの存在を示唆した。また、4T^{++*}-M-2Tと4T^{++*}-M-3T中には光加速された連続的な分子内ホール移動とバック移動が確認された。

以上のように、本論文はナノ秒パルスラジオリシスとフェムト秒レーザーフラッシュフォトトリシスを用いて、ラジカルイオンの基底及び励起状態特性を系統的に研究した上、関連する有機材料（nタイプ及びpタイプ）の新たな電荷輸送機能を明らかにした。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。