Kobe University Repository : Kernel

PDF issue: 2025-07-06

時間分解分光法の実用的光機能性材料解析への応用

佐々木, 豊

(Degree)
博士（理学）
(Date of Degree)
2019-03-06
(Date of Publication)
2020-03-01
(Resource Type)
doctoral thesis
(Report Number)
乙第3366号
(URL)
https://hdl.handle.net/20.500.14094/D2003366

※ 当コンテンツは神戸大学の学術成果です。無断複製・不正使用等を禁じます。著作権法で認められている範囲内で、適切にご利用ください。

（別紙様式３）

論 文 内 容 の 要 旨

氏　　名　　佐々木　豊

論文題目　　時間分解分光法の実用的光機能性材料解析への応用

1. 緒言

太陽電池、レーザーダイオード・LED などの（化合物）半導体デバイス、白色 LED 用蛍光体に代表される無機光機能性材料や、有機感光体、有機光記録材料（CD-R, DVD-R 用色素）、フォトレジスト材料に代表される有機光機能性材料が広く実用化され、尚も発展中である。従来、これらの材料の開発は、安定状態（基底状態）における材料の分子構造・結晶構造等の基礎物性と材料性能を相関づけながら進められて来た。近年では計算科学を用いた分子設計が市民権を獲得しつつあるが、励起状態や電子・正孔対のような短寿命状態（以下、過渡状態と呼ぶ）に関する計算予測はまだまだ精密とは言い難い。光が当たって初めて機能を発現する光機能性材料においては、実際に光照射した時に材料内でどのような変化が起きているかを動的に追跡する実験方法が理想的である。光照射直後に生成する励起状態（励起子）或はフリーな電子・正孔対の減衰過程、及び新たに発生する過渡状態の生成・減衰過程を含む全プロセスを追跡する事、所謂、”光励起ダイナミクス”の研究が非常に重要となる。

2. 本研究の意義と目的

光励起ダイナミクス研究に最も広く用いられて来た手法は時間分解蛍光法あるいは時間分解 PL (photoluminescence) 法と呼ばれるものであり、時間相関単一光子計数法[1]あるいはストリークスコープ[2]を用いた測定が広く実施されている。この手法は簡便さや装置コスト面での利点を有する上、その検出感度は単一光子レベルと非常に高いものである。しかし、言うまでもなくこの手法は、発光性の過渡状態しか検出できないという欠点を内包する。

Norrish & Porter の先駆的研究によって発展したフラッシュフォトリシス法（時間分解吸収分光法）[3]は非発光性の過渡状態を捉えるには最良の手段であり、短パルス波長可変レーザーの発展に伴い、時間分解能はフェムト秒（10^{-15}秒）レベルにまで向上し、観測波長範囲も近紫外域から中赤外域にまで達している。しかしながら、時間分解吸収分光法は励起パルス（ポンプ光と呼ぶ）の入射時・非入射時のモニター光（プローブ光と呼ぶ）強度の微小な差を検出する必要があり、必然的に時間分解 PL 法に比べてポンプ光強度を強める必要性がある。気体や溶液系試料に対して適用されてきた従来の実験条件（強励起）では、実用材料の大半を占める固体試料が加熱・破壊されるか、或は実使用条件での光強度とは大きく異なる条件下での測定となってしまう。この問題を打開するには、検出系の高感度化により如何に低いポンプ光強度下での測定を可能にするかがキーポイントとなる。

加えて重要な点は、プローブする時間領域・波長領域を如何に選び、光生成する過渡状態を余すところ無く捉える事である。数ナノ秒までの励起後最初期過程を追跡するだけでは、材料設計に役立つ情報が得られるとは限らない。マイクロ秒より遅い時間領域まで寿命をもつ過渡状態が材料性能に密接に関係する場合が往々にして見受けられる。また、観測波長を紫外可視域に限定する方法は、可視域に強い吸収をもつ多くの実用材料に対して無力であり、材料の吸収のない近赤外・中赤外域でダイナミクスをモニターする事が非常に重要となる。加えて、この赤外波長域は有機分子の振動バンドや結晶のフォノンバンドが現れるだけでなく、有機分子ラジカルの集合体や結晶のバンド内準位（ドナー・アクセプター準位やトラップ準位）の吸収が見られる波長域であり、材料設計に有用な情報をもたらす可能性がある。

本研究は、大学・公的研究機関のみならず一般企業で日々研究開発される実用的光機能性材料における光励起ダイナミクス解析に適した時間分解分光装置の開発とその応用を目的とするものである。

3. 各章の要旨

第 2 章では、有機分子において光生成する過渡種を如何に余すところなく捉えるかという観点から、有機芳香族化合物であるビフェニル分子について、溶液中で光生成する全ての過渡状態（とその分子構造情報）を捉える目的で時間分解ラマン分光法を適用した。基底状態(S_0 BP)と最低励起一重項状態(S_1 BP)、最低励起三重項状態(T_1 BP)、カチオンラジカル状態(BP CR)、アニオンラジカル状態(BP AR)にあるビフェニルとその重水素置換体のラマン及び過渡ラマンスペクトルを溶液中で測定した。S_0 BP については結晶状態におけるスペクトルも取得した。確立された振動バンドの帰属を元に各スペクトルを比較することで、溶液中での S_1 BP は捩れ構造を取り、T_1 BP, BP CR, BP AR は平面あるいは平面に非常に近い構造を取る事がわかった。加えて、この帰属を元にビフェニル分子のアルコール中での光誘起電子移動反応機構の解析を行った。S_1 BP, BP CR, BP AR のラマンバンドは光励起後 0-200 ナノ秒の時間帯で観測された。2 つのイオンラジカルは異なる立ち上がりと減衰挙動を示した。動力学解析により、この電子移動反応は以下の 3 つの素過程からなる事が判明した。(i) S_1 状態を経る BP CR と溶媒和電子の 1 光子生成、(ii) 溶媒和電子の溶媒中での拡散、(iii) 溶媒和電子の S_0 BP による捕獲の結果としての BP AR の生成。S_1 BP を経る BP CR の生成は 10^{-7} s^{-1} 以下の rate で起こる遅いプロセスである事が判明した。

第 3 章では、電子写真感光体材料におけるキャリア発生最初期過程を時間分解蛍光分光法により解析した。電場印加による有機結晶の蛍光減衰挙動の微小な変化を捉えるべく電界変調時間分解蛍光分光装置を開発した。電界変調時間分解蛍光分光法により高感度な Y 型 TiO フタロシアニン(Y-TiOPc)と低感度な phase I TiO フタロシアニン(phase I TiOPc)の一重項励起子挙動の差が明らかとなった。時間分解蛍光分光により 2 つの寿命の異なる蛍光成分が観測された。それぞれの励起子蛍光の振幅及び寿命の電界依存性から、Y-TiOPc における短寿命励起子のみが強い電荷移動(CT)キャラクターを有し、Y-TiOPc の高い電荷発生量子収率の源になっていると結論づけられる。これに対し phase I TiOPc においては両励起子とも CT 性を示さない(Frenkel 励起子)。加えて Y-TiOPc においては CT 励起子が水分子の吸着により大きく消光される事を発見すると共に、水分子の脱着により吸収スペクトルまでもが変化する現象（ハイドロクロミズム）を見出した。

第 4 章では、実用的に用いられる機能性色素に求められる不可避の性能である耐光性に深く関連する過渡状態である 1 重項酸素（酸素分子の励起状態）の高感度燐光検出手法を開発し、実用色素における 1 重項酸素生成量子収率(QΔ)測定へ応用した。実用アゾ色素の QΔの値が$(2.2\pm1.5)\times10^{-5}$ である事が証明された。この研究結果は 10^{-4} 以下の QΔを実測した初めての例である。

第 5 章では、無機光機能性材料の例として、色素増感太陽電池材料（色素/TiO_2）におけるキャリアダイナミクスを解析した。中赤外域でのナノ秒からミリ秒に至る時間分解吸収シグナルにより TiO_2 の伝導帯または浅いトラップ状態にある電子の挙動をモニター出来る。加えて Ru 錯体色素においては色素の振動バンドのシフトがモニター出来るため色素カチオンの時間挙動をも追跡できる。伝導帯電子と色素カチオンの減衰挙動が異なる事から、逆電子移動反応は伝導帯電子と色素カチオンの間で直接的に起こるもの以外に、深いトラップを経て起こるものが存在する事が示唆された。また観測波長を近赤外域に拡張する事で伝導帯及び浅いトラップ以外の状態にある電子をもモニター出来る事が判明した。

4. 参考文献

[1] D. J. Birch and R. E. Imhof, *J. Phys. E*, **10**, 1044 (1977).
[2] Y. Tsuchiya and Y. Shinoda, *Proceedings of SPIE*, **533**, 110 (1985).
[3] R. G. W. Norrish and G. Porter, *Nature*, **164**, 658 (1949).

（別紙１）　　論文審査の結果の要旨

氏名	佐々木　豊		
論文題目	時間分解分光法の実用的光機能性材料解析への応用		
審査委員	区　分	職　名	氏　　名
	主　査	教授	大西　洋
	副　査	教授	小堀康博
	副　査	准教授	秋本誠志
	副　査		印
	副　査		印

要　　旨

申請者（佐々木豊氏）が提出した学位論文を本研究科の学位論文評価基準に照らして審査するために、物理化学講座教員２名（大西・小堀）と無機化学講座教員１名（秋本）からなる審査委員会を組織した。平成31年21月１日15時から委員全員の出席のもとで、佐々木氏氏による口頭報告45分に続き45分にわたって論文内容に関する口頭試問をおこなった。試問終了後ただちに審査委員会を開催して、本研究科学位論文評価基準が定める以下の５項目について各委員の心証を意見交換し、ついで学位授与に値する内容であるかどうかを判定した。なお本審査に先立って、佐々木氏が学位授与申請資格を有することを本研究科学位申請資格審査委員会が認定している。

(1) 専攻分野に関する高度な学術的価値を有する研究結果を含むこと

佐々木氏は現代社会を支える光機能性材料を開発商品化する視点からビフェニル・電子写真感光体・実用色素・色素増感太陽電池電極の光励起状態の時間発展を、時間分解型の分光計測手法を駆使して計測評価した。光励起状態にある分子および凝縮相の基礎研究として世界標準の学術的価値をもつ。学位論文の内容はすでに国際学術誌（査読あり）上に９報の原著論文として公開されている。

(2) 先行研究や関連研究をふまえて適切な課題設定をおこなっていること

分子あるいは凝縮相を光励起して生じる電子励起状態の理解は、化学における中心課題のひとつであり実験から計算機シミュレーションにいたる多数の研究が世界中でおこなわれてきた。佐々木氏が企業研究者の視点からおこなった光物性の計測評価は、これらの純粋に学術的な先行研究をふまえて商品開発の基礎となるべき明確な目的のもとで実施された。明確な目的をもたせたことによって、かえって目的を限定しない光物性基礎研究の世界標準を越えるかもしれない深さと厳しさをもつにいたっている。基礎研究とは未熟な応用研究のことであると若い研究者を誤解させる風潮を正す意味からも、課題設定の適切さを評価する。

氏名	佐々木　豊

(3) 課題に対して適切な研究方法を選択し研究を実施していること

佐々木氏は光機能性材料の開発商品化に必要な情報をもれなく収集するために、時間領域としてフェムト秒から秒まで、計測波長域として紫外可視から中赤外にいたる広範囲を設定し、それぞれの測定試料にあわせて既存の計測装置に改造を加えて最適化した。計測結果を定量的に解釈するためのデータ処理に工夫をこらしている。

(4) 研究結果を適切に考察し結論を得ていること

さまざまな時間領域と計測波長域の分光データをもとに、光励起された分子系の時間発展をストーリーだてて結論を得ている。高速分光の専門家でなくとも、対象物質に興味を持つ科学研究者であれば理解し共感できる結論を導いていることを高く評価したい。企業内部で計測評価を専門としない材料合成あるいは製品開発の担当者と日常的に意見交換した体験が活かされているのであろう。

(5) 章立て・引用を含めて論理的で明瞭な記述をおこなっていること

研究の意義と目的（1章）・溶存ビフェニルの電子移動反応（2章）・電子写真感光体の光誘起キャリア発生（3章）・実用色素の光励起による一重項酸素の生成（4章）・色素増感太陽電池電極の励起ダイナミクス（5章）・総括（6章）からなる学位論文の章立ては適切である。各章ともに目的・実験手順・実験結果・考察が十分な引用文献と共に明確に記述されている。

【結論】以上の認識にもとづいて本審査委員会は、本学位論文が佐々木氏に博士（理学）の学位を授与するにふさわしい内容をもつと全員一致で判定した。

・特記事項
・特許登録数（本研究に関連する内容）なし
・発表論文数（本研究に関連する内容）９編
・発表論文数（本研究に関連しない内容）６編