



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Study on electroabsorption and electrophotoluminescence of optoelectronic functional materials in solution [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review]
Author(s)	姜, 鴻菊
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(環境科学)
Dissertation Number	甲第11087号
Issue Date	2013-09-25
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/53902
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/2.1/jp/
Type	doctoral thesis
File Information	Chiang_Hung-Chu_review.pdf, 「審査の要旨」



学 位 論 文 審 査 の 要 旨

環境物質科学専攻 博士（環境科学） 氏 名 Hung-Chu Chiang

審査委員	主査	特任教授	太 田 信 廣
	副査	教 授	大 澤 雅 俊
	副査	特任教授	中 村 博
	副査	准 教 授	中 林 孝 和

学 位 論 文 題 名

Study on electroabsorption and electrophotoluminescence of
optoelectronic functional materials in solution

(光電変換機能物質の溶液中における電場吸収と電場発光に関する研究)

本論文では、光電変換機能物質に着目し、溶液中で電場吸収および電場発光スペクトルの測定を行い、電気双極子モーメントや分子分極率の大きさを各電子状態に対して見積っている。さらに電子励起状態におけるダイナミクスへの電場効果およびその機構を調べた結果が述べられている。

溶液試料では絶縁破壊が容易に起こるために、強い電場を電極間に作用させることは容易ではない。そこで本研究では高電場を印加できる溶液セルを独自に作製し、溶液中における電場吸収スペクトルおよび電場発光スペクトルを電場変調分光法により測定できるようにした。電気双極子モーメントおよび分子分極率の大きさに応じた電場による各状態のシフト、電気双極子モーメントを有する分子の電場による配向、電場による光学遷移確率の変化等を考慮して得られたデータの解析を行っている。

対象とした試料の一つは顕著な非線形光学効果を示す有機物質として知られている 4-*N,N*-ジメチルアミノ-4'-*N'*-メチルスチルバゾリウムトシレート、略称DASTである。再沈殿法により作成された平均サイズが 0.35 μm のDAST微結晶をデカリンに溶かし、偏光電場吸収スペクトルの測定を行っている。直線偏光した入射光を用い、その偏光方向が電場の方向となす角をいろいろ変えて測定を行っている。吸収スペクトルと発光励起スペクトルとの比較等から、DAST微結晶の吸収スペクトルは3つの吸収帯の重なりとみなすことができ、それに基づいた解析の結果、DAST微結晶の電気双極子モーメントは約 3×10^4 デバイと通常の分子に比較して極端に大きいことが示され、非線形光学効果の大きさと電気双極子モーメントの大きさが密接に関係することが示唆されている。電気双極子モーメントの光励起に伴う変化の大きさ、さらには吸収強度の大きさが電場により影響を受けることも示されている。

代表的な芳香族分子であるピレンは、電子励起状態で基底状態分子と結合し、エキシマーを形成することが良く知られている。その結果、光励起されたピレン分子から

は、モノマー蛍光以外にエキシマー蛍光が観測される。この分子を無極性溶媒に溶かし、溶液中における電場吸収および電場発光スペクトルの測定を行っている。電場吸収は吸収スペクトルの1次微分形となり、光励起に伴って分子分極率が変化し、その結果として吸収スペクトルがシフトすること、ピレンは電気双極子モーメントがゼロであり電場による分子配向が起こらないことが示された。一方、発光強度はモノマー蛍光もエキシマー蛍光も電場を作用させると強度が増加することが示された。またエキシマー蛍光は電場により赤方シフトすることが観測され、このシフトの大きさから、エキシマーはピレン単分子に比べて分子分極率が約 $270 \times 10^{-30} \text{ m}^3$ だけ大きいことが示された。電場による両発光成分の増加は、エキシマー発光状態における無輻射遷移速度が電場により抑制されるためであることが、その理由と共に述べられている。

電子供与体であるカルバゾール (C) と電子受容体であるテレフタル酸メチルエステル (P) をメチレン鎖で連結させた化合物では光励起されたCからPへ分子内電子移動が起こり、その結果としてエキサイプレックス蛍光が観測される。長さの異なるメチレン鎖を有する連結化合物をデカリン溶媒に溶かした試料について電場吸収、電場発光スペクトルの偏光実験を行っている。その結果、光誘起電子移動反応速度が電場により影響を受けるために、モノマー蛍光はメチレン鎖が短い場合は電場により増加し、メチレン鎖が長い場合は電場により消光が起こることが示された。すなわち、電場により、電子供与体と受容体間の距離が短い場合は電子移動が抑制され、長い場合は電子移動が促進されることが示された。またエキサイプレックス蛍光はいずれも電場により増加することが示され、電荷再結合反応が電場により抑制されることが示された。さらにエキサイプレックス蛍光の電場によるシフトから、エキサイプレックスの電気双極子モーメントは19デバイと求められた。

溶液中での電場吸収、電場発光スペクトル測定により、基底状態および電子励起状態における電気双極子モーメントを求めることができることを示し、電子励起状態におけるダイナミクスがどのような電場効果を示すかを明らかにした本研究成果は、今後の光電変換機能材料の研究に重要な役割を果たすことが期待される。

審査委員一同は、これらの成果を高く評価し、また研究者として誠実かつ熱心であり、大学院博士課程における研鑽や修得単位などもあわせ、申請者が博士（環境科学）の学位を受けるのに十分な資格を有するものと判定した。