



TITLE:

Studies on Optoelectronic Properties of Structurally Confined Conjugated Molecules and Molecular Aggregates(Abstract_要旨)

AUTHOR(S):

Hattori, Yusuke

CITATION:

Hattori, Yusuke. Studies on Optoelectronic Properties of Structurally Confined Conjugated Molecules and Molecular Aggregates. 京都大学, 2022, 博士(工学)

ISSUE DATE:

2022-09-26

URL:

<https://doi.org/10.14989/doctor.k24236>

RIGHT:

Impact of Unsymmetrical Alkyl-Fluoroalkyl Side Chains over Coilto- Rod Transition of Soluble Polyacetylenes: Modulation of Electronic Conjugation of Isolated Chains and Their Self Assembly Y. Motomura, Y. Hattori, T. Sakurai, S. Ghosh and S. Seki, *Macromolecules*, (2019), 52, 4916–4925. doi: 10.1021/acs.macromol.9b00629 The final publication is available at Springer via <https://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/acs.macromol.9b00629>

京都大学	博士 (工学)	氏名	服部 優佑
論文題目	Studies on Optoelectronic Properties of Structurally Confined Conjugated Molecules and Molecular Aggregates (規定された共役構造を有する分子の凝集制御と光電子物性に関する研究)		
<p>(論文内容の要旨)</p> <p>本論文では、発光や電子伝導などの光電子特性を有する一次元共役高分子に対して、溶液中での凝集体の形成と光電子物性の評価に始まり、結晶相における部分構造としてオリゴマー薄膜に対し温度変調下での光電子物性評価を行ったもので、全3章から構成されている。</p> <p>第一章では、剛直な一次元共役高分子であるポリパラフェニレンエチニレン (PPE) に側鎖として直鎖を導入した LPPE と環状構造を導入した CPPE の希薄溶液中での凝集を中心に検討している。LPPE は 253 K 以下で 2.5 eV 付近に新たに 74 meV の半値幅と 161 cm⁻¹ の小さなストークスシフトを持つ鋭い吸収帯を示すが、同時に蛍光消光を伴うことから、電子吸収スペクトルが分子鎖間凝集の定量評価指標となり得ることを指摘している。一方、共役電子系の直接相互作用が阻害される CPPE では、同指標により異なる分子凝集過程を示すことを確認している。貧溶媒添加による LPPE 凝集体の形成では、高い構造秩序性を持つ凝集体の形成には、溶液内における PPE 骨格の回転の抑制とロッド状骨格への転移を先行させ、次いで平面化した鎖が分子間凝集を引き起こすことが重要であることを指摘している。</p> <p>第二章では、可溶性ポリアセチレンであるポリシクロペンタエチレンビニレン (PCPV) を用いて、孤立鎖の骨格構造と凝集挙動の相関を調べている。PCPV は溶液下での光照射 (aging) によりランダムコイル状からロッド状の鎖へと構造転移を起こす。凝集の制御を意図し、側鎖が対称アルキル基を持つ既報の C6-C6 と、アルキル基とフルオロアルキル基による非対称置換基構造を持つ C6-C2F4・C6-C1F5 を新規に合成し、これらの凝集挙動の詳細な追跡を行っている。電子遷移に伴う振動子強度、エネルギー分散、および Huang-Rhys 因子に関する検討の結果、C6-C2F4、C6-C1F5 のロッド状骨格転移後では、秩序構造凝集体形成の顕著な加速が確認され、孤立鎖の骨格構造及び側鎖の凝集エンタルピーによる凝集挙動の差異を指摘している。</p> <p>第三章では、高分子薄膜中の結晶相の部分構造として、フェニレンエチニレンオリゴマーに着目し研究を進めている。三量体及び五量体に対し、凝集構造と光電子物性の相関を XRD 測定、次いで時間分解マイクロ波分光法による局所伝導度計測の結果、五量体では 356 K において結晶相の一軸異方膨張に起因する固相-固相相転移が観測されること、またこれに伴う電荷キャリアの熱活性化と分子間伝導確率の低下の相補性について指摘している。</p>			

（論文審査の結果の要旨）

本論文では、一次元共役高分子であるポリパラフェニレンエチニレン（PPE）希薄溶液中における凝集体形成過程の評価を端緒とし、一次元共役高分子の凝集制御を目的として、ポリシクロペンタエチレンビニレンにおける孤立鎖の骨格構造と凝集挙動の相関の定量的評価から、孤立鎖の骨格構造及び側鎖の凝集エンタルピーによる凝集挙動の差異について系統的に議論したものである。本研究により得られた主要な結果をもとにした審査結果は次のとおりである。

1. 剛直な一次元共役高分子であるポリパラフェニレンエチニレン（PPE）に側鎖として直鎖を導入した LPPE と、環状構造を導入した CPPE の希薄溶液中での温度変調による骨格のコンフィギュレーション変化について、電子吸収スペクトルと蛍光スペクトルによる定量的な評価の有効性が指摘された。特に LPPE における 2.5 eV 付近の電子吸収帯の狭線化・Stokes Shift の極小化は、蛍光消光を伴いつつ、秩序性の高い小さな凝集体の形成の指標として有効である。一方、共役電子系の直接相互作用が阻害される CPPE では、同指標により異なる分子凝集過程を示すことを確認した。加えて高い構造秩序性の検証については、主鎖電子共役系への摂動構造の導入とそれに伴う上記指標の検証が有効であると指摘された。
2. 可溶性ポリアセチレンであるポリシクロペンタエチレンビニレン（PCPV）誘導体における孤立鎖の骨格構造と凝集挙動の相関に関する温度変調吸収スペクトル測定では、振動子強度・Huang-Rhys パラメータ・電子吸収帯の分散から多角的に議論を行うことが不可欠であることが確認された。アルキル基とフルオロアルキル基による非対称型の組み合わせが可溶性ポリアセチレンの凝集構造制御において有効であることを検証したのち、高分子孤立一本鎖の骨格構造において、熱による構造転移の重要性に関する指摘があった。当該共役高分子凝集体が示す 1.9eV 付近の吸収帯に着目することで、長鎖共役骨格間の相互配置においても、低分子共役系の空間配置における Kasha 理論が有効であること、並びに非対称側鎖の導入が安定秩序構造凝集体の形成に寄与するという知見は、今後の一次元共役高分子の分子設計に大きく資すると考えられる。
3. 1 の知見に基づき、高分子薄膜中の結晶相の部分構造として、フェニレンエチニレンオリゴマーである三量体と五量体による凝縮相規則構造の解析は、共役高分子結晶構造の模擬として有効であることを確認した。加えて、熱分析及び X 線散乱測定から、新たに規定された骨格長を反映した結晶相の一軸異方膨張に起因する固相-固相相転移が偶発的に観測されるとの新たな知見を確認した。結晶相中での局所伝導度計測では、電荷キャリアの熱活性化と固相-固相相転移に伴う分子間電子伝導変調のさらなる検証として、共役骨格を構成するユニット数・偶奇効果の検証が重要であるとの指摘がなされた。

氏名	服部優佑
----	------

本論文は、一次元共役高分子での凝集体形成において主鎖骨格の平面安定化の重要性及びそれによる秩序凝集体の形成をしめすものであり、学術上、実際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士（工学）の学位論文として価値あるものと認める。また、令和4年7月21日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行って、申請者が博士後期課程学位取得基準を満たしていることを確認し、合格と認めた。

なお、本論文は、京都大学学位規程第14条第2項に該当するものと判断し、公表に際しては当該論文の全文に代えてその内容を要約したものとすることを認める。