

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 5 月 29 日現在

機関番号：14401

研究種目：基盤研究(A)

研究期間：2011～2013

課題番号：23245004

研究課題名(和文) 光電導性高分子固体系における非局在イオン状態生成のダイナミクスとメカニズム

研究課題名(英文) Dynamics and mechanism of delocalized cationic state in organic photoconductive polymers

研究代表者

宮坂 博 (Miyasaka, Hiroshi)

大阪大学・基礎工学研究科・教授

研究者番号：40182000

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 31,900,000円、(間接経費) 9,570,000円

研究成果の概要(和文)：光誘起電子移動により生成する電荷分離状態から再結合と競争して進行する電荷シフト反応は、分子集合系におけるキャリア生成収量や光利用効率を左右する重要な過程である。高速電荷シフト反応を可能とする因子として非局在化イオン状態を取り上げ、その生成機構の解明を目的とし、主に芳香族ビニルポリマー等を対象に、フェムト秒過渡吸収、過渡吸収二色性、近赤外過渡吸収スペクトルを室温から10Kの温度範囲で測定し、カチオンの非局在化を直接検出するとともに、これらの過程を支配する低波数振動に関する知見を得た。このような非局在化を利用することで、Marcus理論を超える高速電荷シフト過程が可能となることを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：To elucidate factors enabling the rapid charge shift reaction in the charge-separated state produced by photoinduced charge separation in molecular assemblies, we have studied the electron transfer dynamics in aromatic vinyl polymer systems in solid phase where rapid charge shift reaction takes place among aromatic groups after the photoexcitation. By femtosecond transient absorption spectroscopy and dichroism measurements in the temperature range of 10 to 295 K, it was revealed that the delocalization process of the cationic state occurred among several aromatic groups very rapidly. This delocalization leads to the increase in the inter-ionic distance between the anion and the cation resulting in the reduction of the attractive Coulombic interaction and the increase in the cationic size reduces the reorganization energy. These factors facilitate the rapid charge shift reaction which has not been well accounted for by the conventional electron transfer theories.

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学・物理化学

キーワード：光誘起電子移動 ホール移動 有機光伝導体 フェムト秒分光 過渡二色性 電荷シフト反応

1. 研究開始当初の背景

電子移動は、多くの化学反応のみならず、有機電導体・光電導体、有機EL、光合成や太陽電池などの機能発現の基礎過程としても大きな役割を果たしており、種々の観点から多くの研究がなされてきた。特に溶液系等における光誘起電子移動反応については、我々を含め多くの研究グループによる研究が展開され、その結果、比較的弱い電子的相互作用で進行する場合には、1)周囲媒体や反応分子の分子内振動に起因する揺らぎ、2)反応始・終状態間のエネルギーギャップ( $\Delta E$ )の2つの主因子によって、その速度を合理的に説明できることが示されている。

有機化合物を用いた光電導体や太陽電池などの物質系では電子供与体(D) - 受容体(A)間の電子的相互作用は大きいと考えられるが、基本的な素過程としては、光励起によって生成した励起分子(高分子であれば側鎖や主鎖の一部)が、他分子との光誘起電子移動反応により電荷分離状態を生成し、その後カチオンあるいはアニオン状態が近接の中性分子(基)に次々と電荷シフト反応を行うとする電子移動反応の組み合わせとして、機構を考えることができる。

光誘起電荷分離で生成する最初の電荷分離状態からの電荷シフト反応は、再結合( $A^+D \rightarrow AD$ )と競争する過程である。したがって光電導体のキャリア生成収量や太陽電池等の光エネルギー利用効率増大のためには、この最初の電荷シフト過程が大きな反応速度定数( $k_{SHT}$ )を持ち、再結合を効率良く逃れることが必須となる。しかし、一般に光誘起電荷分離はDとAがほぼ近接した条件で進行するので、生成した初期  $A^+D$  状態の対間距離は概ね数Åから10Å程度と短く、イオン間には大きなクーロン引力が働く。そのため、最初の電荷シフト過程はこのクーロン引力に逆らった過程となり、誘電率3程度の典型的な有機固体系では  $A^+D \rightarrow A^+DD^+$  のような隣接した同種供与体への電荷シフト反応は、分子間距離から単純に計算すると  $\Delta E = +0.3$  から  $+0.6$  eV もの大きな吸熱過程と見積もられる。現在までの弱い相互作用系の電子移動反応理論・実験結果をもとに、この  $\Delta E$  から見積もられる  $k_{SHT}$  は10からせいぜい  $10^4$ /sec といった比較的小さな値であり、再結合過程と拮抗する高速電荷シフト反応が可能となるためには、この吸熱性を補償する特別な機構が存在すると考えられてきた。

2. 研究の目的

上記のように単に見積もれば、大きな吸熱性を持つ電化シフト反応を可能とする機構の解明は、高効率な有機太陽電池等の光電変換系や人工光合成などの光エネルギー利用に対しても、重要な知見となる。そこで我々の現在までの研究に基づき、高速電荷シフト反応を可能にする因子として、非局在化イオン状態の生成を取り上げ、その生成の機構、分子系の特徴、速度定数を支配する因子を明らかにし、基礎的な反応過程の観点から有機光電導体や有機太陽電池の研究者に対しても、有用な基礎的知見を提供することを目的とした。

3. 研究の方法

主に芳香族ビニルポリマー等を対象に、フェムト秒過渡吸収、過渡吸収二色性、近赤外過渡吸収スペクトルの測定からイオン状態の非局在化過程を測定した。以下に過渡吸収二色性および近赤外過渡吸収スペクトルによる非局在化過程の検出原理を示す。

3-1. 過渡吸収二色性

電荷移動(CT)吸収帯の偏光励起によって生成した電荷分離状態の吸収スペクトルには、励起光の偏光方向に依存した過渡吸光度の差が観測できる(過渡吸収二色性)。アモルファス固体などのように各分子の配向に規則性が存在しない場合には、図1(a)に示すように、電荷(ホール:カチオン)シフト反応が進行すれば、過渡二色性の信号は系全体の平均として0となるので、生成直後のカチオン  $D_0^+$  とそれ以外のカチオンの区別が可能となる。一方  $D_0^+$  を含む複数のDに電荷が非局在化した場合(図1(b))にも、モノマーカチオンに局在した電子遷移(モノマー吸収バンド、LE吸収帯)の二色性の信号(吸収異方性)は減少する。たとえば  $D_0^+$  と  $D_1$  の間に非局在化が進行し、その電子状態に対して( $D_0^+D_1$ )と( $D_0 D_1^+$ )の寄与が同じであれば、LE吸収帯の二色性の値は非局在化の前と比較して、1/2となることが期待できる。同様に3量体では1/3となるので、過渡二色性の信号の時間変化から、非局在化に関する平均的な情報が得られる。

3-2. 近赤外過渡吸収スペクトル

非局在化したイオン状態は、電荷共鳴(CR)帯と呼ばれる特徴的な電子遷移を示す。例えばダイマーカチオンでは、( $D^+D$ )と( $DD^+$ )の二つの縮重した状態が分裂したことによる吸収帯に対応する(図2)。非局在化のサイズが更に大きくなると、この2つ準位の中で更に分裂が起こるので吸収帯は長波長に移行する。したがって、このCR帯の極大位置、形状、またその時間依存性からも非局在化サイズに関わる情報を取得することが可能となる。

本研究では、装置を拡充・整備し、10-20 fs 程度の高時間分解能測定を行うとともに、測定信

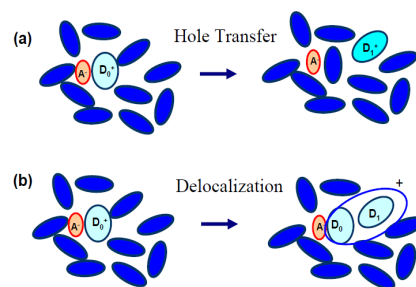


図1.電荷シフト反応 (a) と電荷非局在化過程 (b) の模式図。



図2.ダイマーカチオンにおける電荷共鳴帯。

号の時間依存性に現れるピート成分の解析、また室温から 10 K に至る温度効果の結果から、非局在化過程のダイナミクス、その機構、分子系の特徴、その速度を支配する因子に関する知見を得た。また、試料の不均一性に起因したダイナミクスの測定のために顕微過渡吸収測定装置やプローブ顕微鏡を拡充しつつ、総合的知見の取得、また新規物質系への展開を行った。

#### 4. 研究成果

(1) ポリ(N-ビニルカルバゾール)(PVCz)固体系の光誘起電子移動ダイナミクス - フェムト秒からナノ秒の挙動

電子受容体(A)を含む PVCz アモルファス固体フィルムのフェムト秒 - ミリ秒のダイナミクス、および室温から 10K までの温度効果を測定した。A としては、p-クロロニル(CA)や 1,2,4,5-テトラシアノベンゼン(TCNB)を用いた。これらの A は、基底状態でカルバゾリル(Cz)基と弱い電荷移動(CT)錯体を形成し、CT 吸収帯を可視部に示す。したがって、この CT 吸収帯を選択的にパルス励起することにより、光照射時に電荷分離反応を行わせることが可能となる。この生成した電荷分離状態の初期過程は、先述の通り、電荷再結合( $AD^+ \rightarrow AD$ )とホール移動過程( $AD^+D \rightarrow ADD^+$ )である。図3には、ピコ秒パルスレーザー励起により測定した過渡吸収スペクトルおよび過渡吸収二色性の時間変化から得られた、p-クロロニル(CA)を A として Cz 基に対して 3.0 mol%ドープした PVCz 固体フィルムの再結合速度定数( $k_{CR}$ )およびホール移動速度定数( $k_{HT}$ )の温度依存性を示す。 $k_{CR}$ は高温部分では温度の減少とともに小さくなるが、約 100 K 以下ではほとんど温度に依存しなくなる。このような温度依存性は、電子移動反応速度では一般的に見られる現象であり、低温部では主にトンネル効果により電荷再結合が進行していることを示す。一方、 $k_{HT}$ は室温から 10 K まで実験誤差(10%程度)を考慮しても、温度に依存しなかった。

より詳細に解明するために、フェムト秒から数ピコ秒の時間領域のダイナミクスを、可視過渡吸収スペクトル、過渡二色性、および近赤外過渡吸収スペクトル測定した。その結果、可視部の過渡吸収の時間変化からは、約 150 fs と 10ps の 2 つの時定数でカチオンの吸収スペクトルが、800nm から 775nm まで短波長シフトする挙動が観測された。Cz 基のモノマーカチオンの吸収は 800 nm 付近に、複数の Cz 基に非局在化したカチオン状態は 770 nm 付近に吸収極大を持つことが知られている。ここで観測された時間変化は生成直後のモノマーカチオン  $Cz^+$  が  $(Cz_2)^+$  や  $(Cz_3)^+$  のような非局在化したカチオン状態へ変化する過程に対応すると考えられる。

より直接的にこの過程を明らかにするために、カチオンおよびアニオンの過渡吸収二色性の時間変化を測定した(図4)。カチオンの過渡吸収二色性の時間変化には、150 fs の時定数で初期値(-0.15)が約半分(-0.07)に、また 9 ps の時定数で初期値の約 1/3 の(-0.05)に減少した。一

方、アニオン( $CA^-$ )の時間変化にはこのような時間変化は観測されず、ほぼ一定の値が観測された。

一般に過渡吸収二色性が減少する理由としては、分子種の回転拡散が考えられる。しかし PVCz アモルファス固体中で主鎖に直接結合した Cz 基のみが回転運動を行い、この Cz 基と対をなす  $CA^-$  が全く回転拡散を行わないことは考えにくく、また 150 fs という非常に短い時間で異方性値が半分になるような回転拡散が起こることも考えにくい。前述のカチオンの吸収スペクトルの時間依存性と合わせて考えると、最初の 150fs の時間変化は、3の研究の方法に示したように、ダイマーカチオン生成による変化に、9 ps の成分は平均的にはトリマーカチオンへの変化に対応すると考えられる。すなわちこの時定数で非局在化が進行することを示す結果と考えられる。

研究の方法において述べたように、近赤外部の電荷共鳴帯からもカチオンの非局在化に対する知見を得ることができる。図5には室温における時間変化を示した。図5(a)に示すブロードなスペクトルは、文献値との比較から複数の Cz 基に非局在化したカチオン種の吸収に同定できる。このスペクトルは約 150fs の時定数で現れた後、ゆっくりと再結合により減衰する。150fs の時定数は可視域のカチオンのスペクトルの時間変化や、過渡二色性の時間変化でも観測された時定数と一致していることから、非局在化の進行に同定できる。また解析から、10ps 程度の時定数でスペクトルが長波長へと変化することも確認できた。

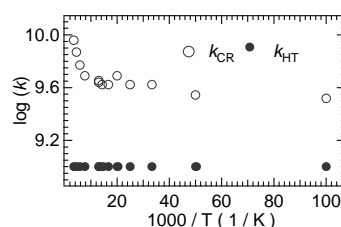


図3 . PVCz-CA 固体フィルム系の初期電荷分離状態の電荷再結合速度定数 ( $k_{CR}$ ) およびホール移動速度定数 ( $k_{HT}$ ) の温度依存性。

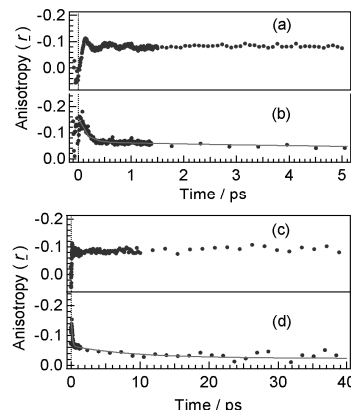


図4 . フェムト秒590nmパルスレーザー励起による PVCz-CA固体フィルム系の過渡吸収二色性の時間変化。(a)および(c)  $CA^-$ 、(b)および(d)  $Cz^+$ 。

上記の結果は室温(295 K)における挙動であるが、同様の測定を 10 K においても行った。その結果、近赤外部のスペクトルの時間依存性を示した。室温とほぼ同様の時定数で電荷共鳴帯が現れ、その時間変化もほぼ同様であった。すなわち、非常に小さな揺らぎによってこのような非局在化が超高速に進行し、実質的なカチオン-アニオン間の距離の増大が起こりクーロン引力が減少すること、またカチオンの実効的なサイズが大きくなることでホール移動過程に対する再配向エネルギーが小さくなることから、超高速のホール移動過程を可能としていると考えられる結論を得た。これらの結果から得られたフェムト秒-数ナノ秒のダイナミクスを図 6 にまとめた。なお、図 4(a)の時間原点付近の振動成分は、主に  $CA^-$  に局在した振動成分であるが、 $Cz$  の過渡吸収には  $Cz$  間の振動が観測されている場合も存在する。この信号の解析の結果、これらの非局在化の個々の過程をプロモートする分子運動についても、ほぼ特定することができた。

## (2) ナノ秒からミリ秒のダイナミクス

生成直後の電荷分離状態におけるホール移動過程は図 3 に示したように室温から 10K までほとんど温度に依存しなかった。しかし PVCz 固体の光電導に対する温度効果の研究結果からは、易動度は強く温度に依存することが知られている。この 2 つの結果の違いを明らかにするために、室温から 10K までの温度におけるナノ秒以降の電荷分離状態のダイナミクスを測定した。長い時間のダイナミクスの測定のためには、 $CA$  の代わりに TCNB を電子受容体として用いた。TCNB は  $CA$  より弱い電子受容体であるので、再結合速度定数が小さくなる。そのため、ナノ秒からミリ秒の時間域で生存する電荷分離状態が多くなり、測定が容易になる。一方、ホール移動速度定数は電子受容体には依存しないことが確認されている。

図 6 には、マイクロ秒からサブミリ秒領域の PVCz - TCNB 固体フィルム系における CT 吸収

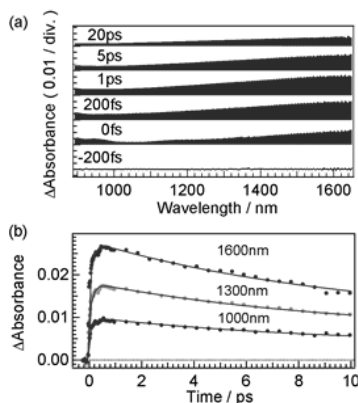


図 5 フェムト秒 590nm パルスレーザー励起による PVCz-CA 固体フィルム系の近赤外領域の過渡吸収スペクトル(a)および各波長における時間依存性。

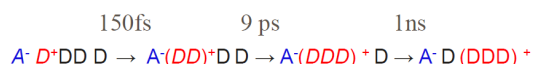


図 6 . PVCz 固体フィルム系における電荷分離初期過程 . カチオン状態の非局在化 .

帯の励起によって生成した電荷分離状態の時間変化に対する温度依存性を示した。この時間領域では、最初に生成した電荷分離状態から再結合を逃れてホール移動により対間距離を増大させたイオン種がホール移動を繰り返し、 $A^+$  と再結合を行う。励起後 10 $\mu$ s 程度の時間領域までは大きな温度効果は観測されていないが、40 から 160 $\mu$ s の領域では、この時間領域で一定成分の信号が増大している。このように長時間領域では温度依存性が観測された。

一般に、アモルファス高分子固体などでは、荷電種を安定化させるトラップサイトが存在することが知られている。PVCz のような芳香族ビニルポリマーでは、側鎖  $Cz$  基が  $\pi$  平面を重ねたようなサイトがトラップサイトとなると考えられている。このような構造は励起状態のトラップとなるエキシマーサイトとも構造的には類似している。蛍光の解析から、エキシマーサイトは  $Cz$  基あたり 0.2 から 0.3% 程度と見積もられており、カチオンのサイトも同様の構造を持つと考え、 $Cz$  基あたり 1000 個に数個程度がトラップサイトとなると考えられる。したがって 1000 回程度のホッピングを経て、カチオンはトラップサイトに捕捉される。

図 6 に示したように、概ね 1ns 程度の時定数でサイト間のホールホッピングが進行する。したがって、1000 回程度のホッピングに要する時間は、マイクロ秒程度と見積もることができる。図 7 で大きな温度効果が観測される時間領域も、数  $\mu$ s から 10 $\mu$ s 以降であり、この温度効果の原因は主にトラップサイトに捕捉されたカチオン状態に起因するものと考えられる。捕捉されたカチオンが再びホール移動を行うためには吸熱過程である脱トラップが必要となる。図 7 の実線は、サイト間ホッピングの時定数を実験値の 1 ns、トラップサイトの確率を 0.3% として脱トラップを含めた電荷分離状態の時間挙動の計算結果であり、実験結果をほぼ再現している。すなわち比較的長い時間領域と広い空間範囲までのダイナミクスに深く関係する光電流の測定に大きな温度効果が観測されるのは、カチオンのトラップと脱トラップが重要な過程として含まれるためであり、一方、数ナノ秒程度までの時間領域では、カチオンのほとんどはトラップされていないので大きな温度効果が観測されなかったと考えられる。

以上のように、フェムト秒からサブミリ秒にわたる広い時間範囲のダイナミクスの全容が明らかになった。また、今回得られた実験結果を用いる事

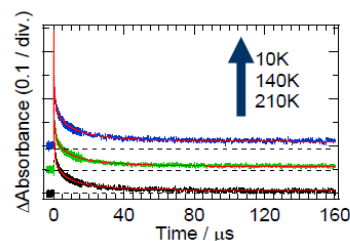


図 7 . PVCz-TCNB 固体フィルム系の電荷分離状態の時間変化に対する温度依存性 . ナノ秒 532nm パルスレーザーで励起し TCNB の吸収に対応する 465nm でモニターした時間依存性 .

により、光電流測定で得られるキャリア生成収量に対する電場効果などの実験データに対しても、定量的に再現可能であることが確認されている。

### (3) 顕微過渡吸収測定手法の構築と応用

光電導体と同様に、光誘起電荷分離と電荷シフト反応が重要な役割を果たす例として有機太陽電池があげられる。特にこれらの系では、バルクヘテロジャンクションのような空間的に不均一な構造が、系全体の機能に大きな役割を果たしている。したがって、このような試料におけるダイナミクスの測定のためには、時間分解能のみならず空間分解能を有する測定システムが必要となる。このために、顕微鏡下で過渡吸収測定を可能とするシステムの作成を行った。ただし光学顕微鏡を用いた測定システムでは、空間分解能はサブマイクロメートル程度に限られる。そこで、廉価なプローブ顕微鏡を購入し詳細な構造不均一性の評価が別途可能となるようにした。

図 8 には、制作した顕微過渡吸収測定装置のブロックダイアグラムを示す。フェムト秒 NOPA (非同軸光学パラメトリック増幅器) からの出力を光源として、反射対物レンズを用いて試料に集光し励起を行う。もう一つの NOPA の出力をモニター光とする。励起光、モニター光は NOPA を用いた場合、その高調波を含め 250-750nm、また、Ti:Sapphire レーザーの基本波、通常の OPA を用いれば近赤外領域までの測定が可能となる。試料位置における SHG 結晶による相関波形からはパルス半値幅は約 16 fs と求まり、高い時間分解能の測定が可能であることが確認できた。一方、空間分解能は約 800nm であった。現在の装置では時間分解能に重点を置いた光学系となっているため、空間分解能は回折限界よりは大きい。高 NA 対物レンズを用いれば、時間分解能は少し落ちるが、空間分解能を向上させることは可能である。

### (4) 有機太陽電池系への応用

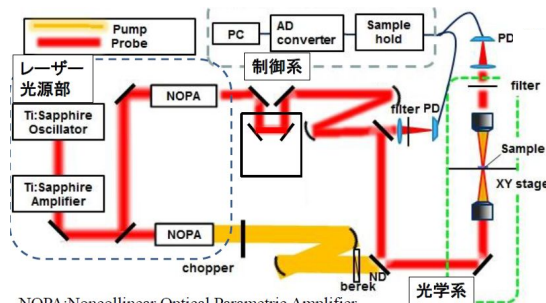
構築した顕微過渡吸収測定システムを応用した一例として、図 9 に典型的な有機太陽電池 PCBM-P3HT 薄膜の過渡吸収像を示す。空間的に不均一な電荷分離状態の生成を画像化することが可能となっている。更に、励起後数 10fs から数 ms までの画像を解析することにより、荷電種の空間的な分布の変化を観測することができた。また他の太陽電池系などの測定にも、このシステムを応用し、空間・時間分解測定の有用性を確認した。

### (5) まとめ

以上のように、装置の拡充を行いつつ PVCz 系に対しては、室温から 10K の温度範囲でフェムト秒〜サブミリ秒の時間分解計測を行い、150 fs、また 10 ps の時定数で進行するカチオンの非局在化がクーロン引力に逆らって進行する電化シフト反応に重要な因子として作用していることを明らかにした。このような非局在化を利用することで、Marcus 理論を超える高速電荷シフト過程が

可能となることが判明した。

また新たに空間-時間分解測定を可能とするフェムト秒顕微過渡吸収測定システムを構築し、有機太陽電池系の測定に応用した。その結果、空間的に不均一に分布する電荷分離状態の時間挙動を時間分解能数 10fs、空間分解能 800nm 程度の精度で測定できることを確認した。今後、更に多種の電荷分離系の測定にこのシステムを応用する。また、本研究で拡充した測定装置を光化学反応初期過程の測定にも使い、新規な結果を得ることが可能となった。



NOPA: Noncollinear Optical Parametric Amplifier

図 8. フェムト秒顕微過渡吸収測定システムのブロックダイアグラム.

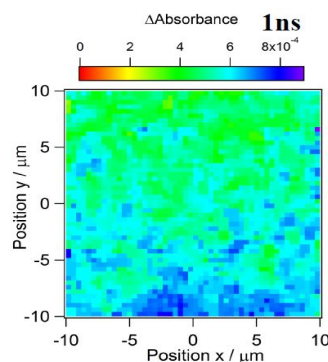


図 9. PCBM-P3HT 薄膜の光励起後の 1ns における電荷分離状態の過渡吸収による空間イメージ。励起波長 590nm、観測波長 990nm.

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 27 件)

1. Ultrafast solvation dynamics and charge transfer reactions in room temperature ionic liquids, Y. Nagasawa, H. Miyasaka, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, (2014) in press. DOI: 10.1039/C3CP55465A.
2. Cooperative conformational change and excitation migration of biphenyl-PMO amorphous film, as revealed by femtosecond time-resolved spectroscopy, Y. Ishibashi, T. Katayama, H. Saito, K. Yamanaka, Y. Goto, T. Tani, T. Okada, S. Inagaki, H. Miyasaka, *J. Phys. Chem. C*, (2014) in press. DOI: 10.1021/jp502734u.
3. Constraint-induced structural deformation of planarized triphenylboranes in the excited state, T. Kushida, C. Camacho, A. Shuto, S. Irle, M. Muramatsu, T. Katayama, S. Ito, Y. Nagasawa, H. Miyasaka, E. Sakuda, N. Kitamura, Z. Zhou, A.

- Wakamiya, S. Yamaguchi, *Chem. Sci.*, 5 (2014) 1296-1304.
- Controlled spontaneous emission of single molecules in a two-dimensional photonic band gap. T. Kaji, T. Yamada, S. Ito, H. Miyasaka, R. Ueda, S. Inoue, A. Otomo, *J. Am. Chem. Soc.* 135[1] (2013) 106-109.
  - Permanently fixing or reversible trap-and-release of DNA micropatterns on a gold nano structure using continuous wave or femtosecond pulsed near-infrared laser light. T. Shoji, J. Saitoh, N. Kitamura, F. Nagasawa, K. Murakoshi, H. Yamauchi, S. Ito, H. Miyasaka, H. Ishihara, Y. Tsuboi, *J. Am. Chem. Soc.* 135[17] (2013) 6643-6648.
  - Temperature near gold nanoparticles under photoexcitation: evaluation using a fluorescence correlation technique, H. Yamauchi, S. Ito, K. Yoshida, T. Itoh, Y. Tsuboi, N. Kitamura, H. Miyasaka, *J. Phys. Chem. C*, 117 [16] (2013) 8388-8396.
  - Photoinduced charge-transfer dynamics of sequentially aligned donor-acceptor systems in an ionic liquid. M. Muramatsu, T. Katayama, S. Ito, Y. Nagasawa, D. Matsuo, Y. Suzuma, L. Peng, A. Orita, J. Otera, H. Miyasaka, *Photochem. Photobiol. Sci.*, 12 [10] (2013) 1885-1894.
  - Direct detection of electron transfer processes in photoconductive poly(N-vinylcarbazole) solid film doped with electron acceptors: temperature dependence of femtosecond to microsecond dynamics. T. Katayama, Y. Ishibashi, H. Miyasaka, *J. Photochem. Photobiol. A*, 234 [1] (2012) 107-114.
  - In-situ preparation of highly fluorescent dyes upon photoirradiation, K. Uno, H. Niikura, M. Morimoto, Y. Ishibashi, H. Miyasaka, M. Irie, *J. Am. Chem. Soc.* 133[34] (2011) 13558-13564.
  - Confinement of photopolymerization and solidification with radiation pressure, S. Ito, Y. Tanaka, H. Yoshikawa, Y. Ishibashi, H. Miyasaka, H. Masuhara, *J. Am. Chem. Soc.* 133 [37] (2011) 14472-14475.
  - Single-molecule fluorescence photoswitching of a diarylethene-perylenebisimide dyad: nondestructive fluorescence readout, T. Fukaminato, T. Doi, N. Tamaoki, K. Okuno, Y. Ishibashi, H. Miyasaka, M. Irie, *J. Am. Chem. Soc.*, 133 [13] (2011) 4984-4990.

〔学会発表〕(計 95 件)

- 広視野フェムト秒顕微鏡過渡吸収測定による不均一光電変換系における電子移動反応ダイナミクス, 片山哲郎, 神野 央, 宮坂 博, 日本化学会第 94 春季年会, 3D4-07, 2014 年 3 月 27 ~ 30 日, 名古屋
- 多重光プロセスが拓く新機能, 宮坂 博, 日本化学会第 94 春季年会, 4S6-10, 2014 年 3 月 27 ~ 30 日, 名古屋
- 広視野顕微鏡過渡吸収測定手法による P3HT - PCBM 不均一体系の励起子拡散および電子移動反応の直接観測, 片山哲郎, 神野 央, 宮坂 博, 第 7 回分子科学討会, 3B10, 2013 年 9 月 24 日 ~ 27 日, 京都
- Femtosecond transient absorption microscopic

- study of diarylethene derivatives in single-crystalline phase, Akira Jinno, Tetsuro Katayama, Seiya Kobatake, Hiroshi Miyasaka, 26th International Conference on Photochemistry, P 139, July 21 - 26th 2013, Leuven, Belgium
- 光励起プロセスの新たな選択, 宮坂 博, 日本化学会第 93 春季年会, 1S8-01, 2013 年 3 月 22 ~ 25 日, 南草津
  - One- and multi-photon photochromic reactions of organic molecular systems, H. Miyasaka, International workshop on Chemometrics in time-resolved and imaging spectroscopy, December 3-4, 2012, Lille, France
  - Observation of the charge trapping site in P3HT - PCBM solid film as revealed by femtosecond transient absorption microscopy, T. Katayama, A. Jinno, H. Miyasaka, International workshop on Chemometrics in time-resolved and imaging spectroscopy, December 3-4, 2012, Lille, France
  - Femtosecond direct investigation on the adiabatic potential surface for photochromic reactions in diarylethene derivatives, H. Miyasaka, T. Katayama, S. Morikawa, Y. Ishibashi, S. Kobatake, M. Irie, S. Fukumoto, T. Nakajima, T. Kawai, 17.XXIV IUPAC Symposium on Photochemistry, OC71, 15-20 July 2012, Portugal
  - Delocalization dynamics of cationic states in photoconductive poly(N-vinylcarbazole) amorphous solid, H. Miyasaka, 11th Biennial Trombay Symposium on Radiation & Photochemistry (TSRP-2012), 4-7 January, 2012, Mumbai, India

〔図書〕(計 4 件)

- 光誘起電子移動, 宮坂 博, 片山哲郎, “発光の辞典”, 太田信廣ら編(朝倉書店, 印刷中)
- Ultrafast Dynamics and Mechanisms of One-Photon and Multiphoton Photochromic Reactions, Y. Ishibashi, T. Katayama, H. Miyasaka, Chap. 12 in “New Frontiers in Photochromism”, Eds. M. Irie, Y. Yokoyama, T. Seki, Springer, (2013) pp. 225-24.

〔産業財産権〕

出願状況(計 0 件)  
取得状況(計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.laser.chem.es.osaka-u.ac.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

宮坂 博 (MIYASAKA, HIROSHI)  
大阪大学・基礎工学研究科・教授  
研究者番号: 40182000

(2) 研究分担者

(なし)