

## 研究終了報告書

### 「スパース解析と遺伝的アルゴリズムの融合による新奇スペクトル分離手法の開発」

研究期間：2018年10月～2022年3月

研究者：玉井 康成

#### 1. 研究のねらい

本研究で融合対象とする計測技術は超短パルスレーザーを用いた時間分解分光法の一つである過渡吸収分光法である。過渡吸収分光法は時間分解 PL 測定などと比較して、定量測定であることや、三重項励起子や電荷など非発光性過渡種の検出も可能なことから、光物理・光化学の分野において最も強力な分析手法として認識されている。本研究では過渡吸収分光法を用いて有機オプトエレクトロニクス材料、とりわけ有機薄膜太陽電池の素子内部で起こる励起子や電荷の生成・消滅ダイナミクスを明らかにすることを目的としている。有機薄膜太陽電池が太陽光を吸収してから、それを電流として外部に取り出すまでには、素子内部においてフェムト秒からマイクロ秒の時間スケールで進行する高速光物理現象が進行しており、それらのダイナミクスを詳細に理解することは最終的なアウトプットである光電変換効率向上に必須である。

一方、通常の過渡吸収分光装置の性能および従来の解析手法は有機薄膜太陽電池の内部動作メカニズムを解明するには不十分である。本研究で解決すべき課題は大きく分けて以下4点が挙げられる。1) 通常の過渡吸収分光装置の検出感度は  $OD \sim 10^{-4}$  程度である。一方、太陽電池の素子駆動条件下での過渡種密度をシグナル強度に換算すると  $OD \sim 10^{-5}$  程度となるため、従来装置では素子駆動条件下では測定できない。一方、十分な S/N 比を得るために励起光強度を強くすると、太陽光のような微弱光源照射下では起こらない非線形現象を観測してしまう。2) 装置の時間分解能を向上させると、時間原点近傍に coherent artifact と呼ばれるアーティファクト成分が重畳してしまうため、肝心の時間原点近傍について正確な情報が得られない。3) 共役高分子などの有機半導体の状態密度はエネルギー的に広く分散しており、吸収スペクトルが 200-300 nm 程度の広がりを持つため、測定波長範囲に複数の過渡種の吸収が混在するとそれらのスペクトルが重畳してしまう。4) 有機半導体は励起状態で容易に構造変化するため、時間分解測定においてスペクトル形状が経時変化する。そのため、スペクトルが経時変化しないことを前提としている従来の解析手法が有効ではない。そこで本研究では高度情報処理・統計数理手法を活用することで、これらの課題解決を目指す。

#### 2. 研究成果

##### (1) 概要

本研究では近年画像解析の分野で多用されている種々の正則化を過渡吸収データの解析に用いることで上記の課題克服を目指した。本研究で用いたアプローチを選択した背景として、画像解析が対象とするデータと過渡吸収データの類似性が挙げられる。例えばハイパースペクトル画像は、空間(二次元)-波長(一次元)の 3D データあるいは空間情報を一列に並べて空間(一次元)-波長(一次元)の 2D データとして得られる。この内「空間」情報を「時間」情報に置き換えたものが過渡吸収データとみなせるため、これまで画像解析の分野で積

み上げられた知見を過渡吸収データに転用するのは容易かつ有効性が既にある程度担保されていると考えられる。

[研究テーマ A]では Total Variation 正則化により過渡吸収データのノイズが効果的に除去できることを示した。ハード面の改良と併せて  $OD < 10^{-5}$  の検出感度を達成した。

[研究テーマ B]では Robust Principal Component Analysis (RPCA)法によりシグナルとコヒーレントアーティファクトを分離できることを示した。

[研究テーマ C]ではスペクトル辞書を用いて過渡吸収データを Fused LASSO 法で解析することでスペクトルシフトまで含めてスペクトル分割可能であることが確認された。

[研究テーマ D,E]では上記の手法が材料研究に有効であることを種々の実例を用いて示した。

## (2) 詳細

研究期間内に得られた成果は以下のように要約される。

### 研究テーマ A 「超微量シグナル計測の実現」

一般に吸収分光法の検出感度を向上させるためには、高強度かつ安定した白色プローブ光が必要である。そこで本研究では自作した非共軸光パラメトリック増幅器(NOPA)により白色プローブ光を増幅させることで検出感度の向上を行った。一方、ソフト面においては測定データのノイズ除去手法として Total Variation (TV)正則化に着目した。過渡吸収の測定データは時間(次元)-波長(次元)の 2D データとなっており、時間方向と波長方向の両方に一定の区分的滑らかさを有するため TV 正則化によりノイズを効果的に除去することができた。ハード・ソフト両面の改良により  $OD < 10^{-5}$  の検出感度を達成した。

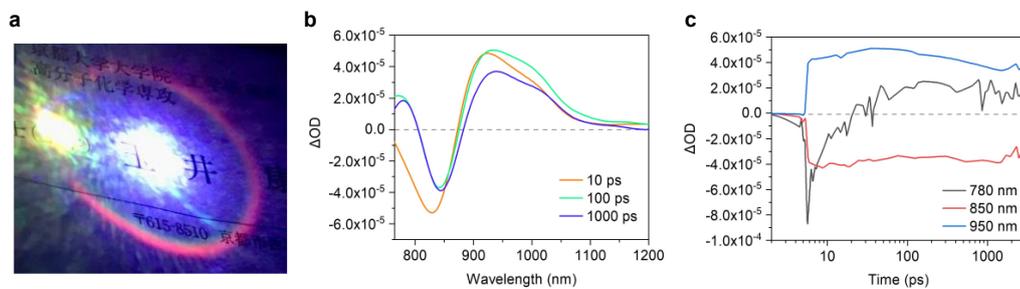


図 1. a NOPA により増強した白色プローブ光。b,c 本研究で開発した手法を用いて超微量シグナルを計測した過渡吸収スペクトルおよびその時間発展。

### 研究テーマ B 「コヒーレントアーティファクトの除去」

過渡吸収分光装置の時間分解能はほぼ励起光のパルス幅で決定されるため、時間分解能を向上させるためには励起パルス幅を圧縮する必要がある。一方、パルス圧縮により時間原点近傍に干渉縞が発生し、これはコヒーレントアーティファクト(CA)と呼ばれる。従って、過渡吸収装置の時間分解能が向上するほど、時間原点近傍にアーティファクトが重畳するというジレンマを抱えており、CA の効果的な除去方法が要求されている。本研究では

CA が時間原点近傍でのみ観測されるという時間軸方向のスパース性に着目し、Robust Principal Component Analysis (RPCA)法による CA 除去を試みた。その結果、図 2 に示すように、シグナル成分と CA 成分とに分離することに成功した。

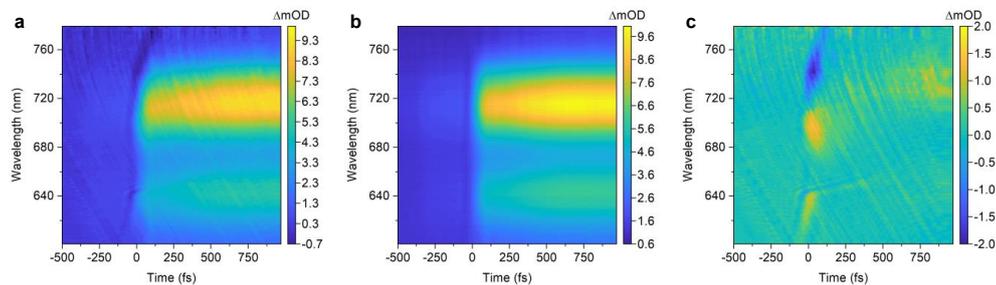


図 2. a CA を含んだ原データ。b,c RPCA により得られた低ランクイメージ(b)およびスパースイメージ(c)。

### 研究テーマ C 「スペクトル分解アルゴリズムの開発」

従来の過渡吸収データ解析手法として代表的なものに特異値分解を用いた主成分分析が挙げられる。この手法では過渡吸収データ  $M$  をスペクトルを表す行列  $U$ 、kinetics を表す行列  $V$  およびそれらの寄与率を表す対角行列  $\Sigma$  を用いて  $M = U \Sigma V^T$  に分解する。しかしながら、この方法では過渡種のスペクトル形状は時間変化しないことを仮定しているため、有機物のような過渡種のスペクトル形状が時間変化する系には有効ではないことが以前から指摘されていた。そこで本研究ではスペクトルの時間変化も含めてスペクトル分割可能なアルゴリズムの開発を行った。

当初計画では 1) スペクトル辞書を用いて過渡吸収データをスパース解析する。2) 遺伝的アルゴリズムを用いてスパース行列を複数のスパース行列に分解する。3) 辞書を用いて再構成し、スペクトル分割を達成する。というプロセスを検討していた。1)のステップは Fused LASSO を用いて達成することができた。2)のプロセスは分割した二つのデータの相互情報量を最小化することを目的関数として遺伝的アルゴリズムを用いて最適解を探索する方針を取った。当初、有機薄膜太陽電池のベンチマーク材料である P3HT/ICBA 系について検討しており、この系の場合は上記の方法でうまくスペクトル分割可能であることが示された。しかしながら他の系においても検討したところ、2)のステップで解析可能な系が限定的であることがわかったため、1) のスペクトル辞書にあらかじめ過渡種を紐付けておき、1)→3)へ直接進むという方針に変更した。この方針変更により、解析には一定の事前知識が必要となるものの、解析アルゴリズムの適用範囲は格段に向上した。図 3 は PTB7-Th/Y6 ブレンド膜の過渡吸収データをスペクトル分割したものであり、Y6 の基底状態褪色(図 3d, 用語の定義については本項目の末尾にまとめる)がスペクトルシフトしている様子を再現することに成功している。

#### ※用語説明

基底状態褪色 (GSB) : 光励起により材料が励起子や電荷などの励起状態に変化することで、基底状態の吸収が減少するため現れる負の信号。

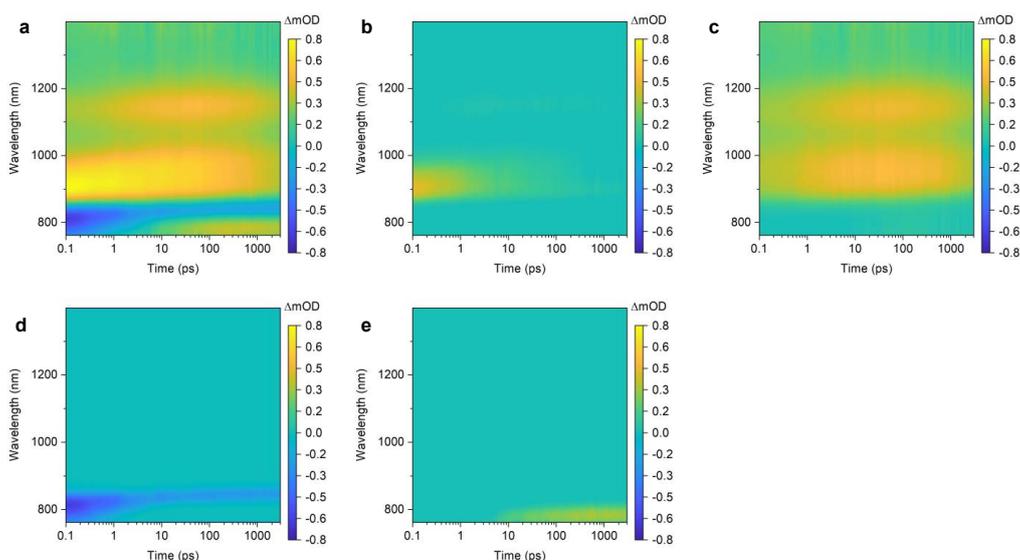


図 3. a 原データ。b-e スペクトル分割により得られた各過渡種の時間発展。

#### 研究テーマ D 「オフセットレス電荷分離メカニズムの解明」

有機薄膜太陽電池の現在の state-of-the-art 系である PM6/Y6 ブレンド膜におけるオフセットレス電荷生成メカニズムを過渡吸収分光法により検討した。まず初めに電荷移動速度と電荷解離速度の比較を行った(用語の定義については本項目の末尾にまとめる)。電荷移動ダイナミクスの評価にはドナー材料の GSB シグナルの時間発展を用いた。一方、電荷解離ダイナミクスの評価には Transient Electroabsorption (TEA)シグナルの時間発展を用いた。TEA 信号は非常に微弱なため、これまで弱励起条件ではうまく測定することができなかったが、本研究により測定 sensitivity が向上したことで TEA の時間発展をクリアに観測することに成功した。その結果、GSB に対して TEA の時間発展がやや遅れていることがわかった。これは、界面電荷移動状態が空間的に解離するのに $\sim 10$  ps の時間を要していることを示しており、従来の十分にオフセットが存在する系に比べ電荷解離速度が 100 倍程度も遅いことがわかった。これは従来とは異なる機構で電荷解離していることを示している。一方、TEA の時間発展を Y6 GSB のピーク位置の時間変化と比較したところ両者がよく一致したことから、PM6/Y6 系では電荷が Y6 ドメイン内をダウンヒル緩和することで電荷解離していると結論した。本研究はエネルギー変換分野のトップジャーナルである Energy Environ. Sci. に掲載された(*Energy Environ. Sci.*, **2022**, *15*,1545)。

#### ※用語説明

電荷移動(速度): ドナーからアクセプターへの電子移動もしくはアクセプターからドナーへのホール移動により、界面電荷移動状態が生じること(またその速度)。この状態では依然として電子-ホール間にクーロン引力が働くため、自由電荷として素子外部へ取り出すことができない。

電荷解離(速度): 界面電荷移動状態を形成する電子とホールが空間的に解離し、自由電荷となること(またその速度)。界面電荷移動状態が電荷解離することで初めて光電流として外

部に取り出すことができる。

#### 研究テーマ E 「その他材料研究への応用」

本研究で得られた手法を用いて、種々の材料研究を展開した。一例を下記に要約する。

##### ・PNOz4T 薄膜中における励起子拡散ダイナミクス

電子ドナー性共役高分子 PNOz4T は薄膜中で HJ 会合性を示すことが我々の研究により明らかとなっている。本研究では PNOz4T 薄膜中における一重項励起子の拡散ダイナミクスを検討した。過渡吸収分光法により得た励起子減衰ダイナミクスから励起子は PNOz4T の主鎖方向および  $\pi$  スタック方向の二方向へ拡散していると考えられた。そこで二次元拡散方程式を用いて励起子減衰ダイナミクスの解析を行った。解析には Simulated Annealing を用いた。その結果、PNOz4T 薄膜中に生成した励起子は室温下では主鎖方向および  $\pi$  スタック方向へ、ほぼ同程度の拡散定数を示すことがわかった。一方、温度低下により  $\pi$  スタック方向への拡散は急速に抑制されるのに対し、主鎖方向への拡散はむしろ低温で加速することがわかった。これは従来の FRET 型ホッピングモデルでは説明することができず、一部コヒーレントな励起子輸送が関与していると考えられる。本研究は既に論文化している (*J. Phys. Chem. C*, **2020**, *124*, 13063 および *J. Phys. Chem. Lett.*, **2022**, *13*, 2078)。

##### ・電子アクセプター Y6 の一重項および三重項励起状態ダイナミクス

研究テーマ D で用いている Y6 の励起状態物性について、過渡吸収分光法を用いて検討した。Y6 薄膜中における一重項拡散ダイナミクスを解析したところ、拡散定数が  $2.1 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  と見積もられた。これは一般的な共役高分子薄膜に比べ桁程度大きな値であり、このような高速励起子拡散が Y6 を用いた有機太陽電池の光電変換効率が優れている要因の一つであると考えられる。また、一重項励起子の拡散が速いことから励起子消滅反応が起こりやすく、その結果生じた高次励起状態からの励起子分裂により三重項励起子が生成することがわかった。本研究は既に論文化している (*J. Phys. Chem. C*, **2021**, *125*, 20806)。

### 3. 今後の展開

有機デバイスの実動作環境下での過渡吸収分光計測、および複雑な計測データの解析を可能とするプラットフォームが整備できたため、今後は種々の材料の計測を行い、有機薄膜太陽電池の内部動作メカニズムを明らかにする。また、共同研究を通じて有機 LED など近隣分野の材料研究も進めていきたい。

### 4. 自己評価

研究計画で設定した二つのサブテーマである「微量計測」と「アーティファクト除去」についてはレーザーの故障および COVID-19 の影響で実験できなかった期間があったことを除けばおおむね順調に進行し、当初目標を完全に達成することができた。主テーマであるスペクトル分割については一時期方針が揺らいでやや迷走している期間があったものの、設定目標を若干修正して以降は概ね順調に進んだと考えている。設定目標の修正内容としては、当初

計画では光物理の知識が無い使用者でもボタンを押すだけでスペクトル分割可能なアルゴリズムの構築を考えていたが、使用対象をある程度の経験と予備知識を持つ者に限定し、スペクトル辞書に事前知識を活用する方針に変更した。この点についてはどちらの方針が良いのかは議論の対象と考えている。つまり、事前知識が無くても使用可能であればユーザーの範囲は格段に広がることは自明であるが、その場合は得られた分割データの妥当性判断や合理的解釈をする術もない訳なので、情報の有効活用とは言えないかもしれない。一方、事前知識が必要になると辞書作成に種々の帰属実験が必要となり、それが律速段階となる可能性がある。この点については今後の研究において辞書作成のアルゴリズムを改良することで、どの程度のレベルの事前知識まで必要かのハードルを下げるのが重要だと考えている。成果を応用した材料研究については、ほぼ6年越しの難題であったオフセットレス電荷分離メカニズムについて成果を上げられた点大きい。その他にも領域外研究者との共同研究で様々な業績を上げることができたと考えている。

研究実施体制として、装置開発やアルゴリズムの開発は研究者本人が一人で行った。「個人研究」であるさきがけの趣旨には合致しているが、後進の育成や国際的な研究スピードの加速傾向という点から考えると、RAの仕組みをうまく活用できなかったことが反省材料である。また、研究者本人は材料の合成などは全くできないため、その点は領域外の研究者と協力することで補ってきた。研究費を用いて高価な合成試薬や分光機器の購入が可能となったことで研究を円滑に進めることができた。

本研究により過渡吸収分光法の精度および解析方法を大幅に向上させることができた点は研究者本人の今後の研究に大いに資するものである。一方、日本国内への波及効果の面で考えた場合、国内の代表的な大型競争的資金でなければフェムト秒パルスレーザーすら購入できないのが現状であり、従って国内で過渡吸収分光測定を行っている研究グループ数は直近ではあまり増えていないのが実情である。したがって本研究で開発した成果を広く普及させるためには、より簡便な汎用分光手法への展開が必要と考えている。あるいは、「情報」の力を活用することで、廉価な汎用装置を用いて装置性能以上の計測を可能にするといったアプローチができないかも考えている。

## 5. 主な研究成果リスト

### (1) 代表的な論文(原著論文)発表

研究期間累積件数: 13件

1. Shin-ichiro Natsuda, Yuji Sakamoto, Taiki Takeyama, Rei Shirouchi, Toshiharu Saito, Yasunari Tamai, Hideo Ohkita, "Singlet and Triplet Excited-State Dynamics of a Nonfullerene Electron Acceptor Y6", J. Phys. Chem. C, 125, 20806–20813 (2021)

非フラレン型電子アクセプターY6の一重項および三重項励起状態物性について過渡吸収分光法を用いて検討した。Y6は薄膜状態において一重項と三重項励起状態のエネルギー差が0.3 eV以下と見積もられ、有機半導体の中では顕著に小さい値となった。これによりY6を用いた有機薄膜太陽電池では電荷移動状態から三重項励起状態を経由した電荷再結合

が促進されていることが示唆された。

2. Yasuhiro Murata, Taiki Takeyama, Yuji Sakamoto, Kento Yamaguchi, Yasunari Tamai, Hideo Ohkita, “Two-Dimensional Exciton Diffusion in an HJ-Aggregate of Naphthobisoxadiazole-Based Copolymer Films”, J. Phys. Chem. C, 124, 13063–13070 (2020)

HJ 凝集性を示す共役高分子 PNOz4T の薄膜中における一重項励起子の拡散ダイナミクスを過渡吸収分光法を用いて解析した。一重項励起子の減衰ダイナミクスを遺伝的アルゴリズムを用いて逆解析することで励起子消滅反応の速度係数  $\gamma(t)$  を求め、 $\gamma$  の時間依存性から拡散の次元性を評価した。その結果 PNOz4T 結晶相において一重項励起子は高分子鎖主鎖方向と  $\pi$  スタック方向の二方向へ拡散していることが明らかとなった。

3. Toshiharu Saito, Shin-ichiro Natsuda, Kenta Imakita, Yasunari Tamai, Hideo Ohkita, “Role of Energy Offset in Nonradiative Voltage Loss in Organic Solar Cells”, Sol. RRL, 4, 2000255\_1–9 (2020)

有機薄膜太陽電池におけるエネルギーオフセットが電荷の無輻射再結合損失に及ぼす影響について検討した。過渡吸収分光法を用いて電荷再結合速度を評価したところ無輻射再結合損失の速度はエネルギーオフセットには依存しないことがわかった。一方、エネルギーオフセットが小さくなるほど輻射再結合が速くなることがわかり、相対的に無輻射損失の割合が抑制されていることがわかった。

## (2) 特許出願

該当なし

## (3) その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

### 受賞

- ・ 高分子研究奨励賞、“超短パルス分光による高分子ナノ構造場における励起子および電荷ダイナミクスの解明”(2019/05/30)
- ・ ヤングサイエンティスト講演賞、“有機薄膜太陽電池における電荷生成・再結合ダイナミクス”(2019/07/12)

### 招待講演

- ・ 高分子研究発表会(神戸)、“有機薄膜太陽電池における電荷生成・再結合ダイナミクス”(2019/07/12)
- ・ CEMS Topical Meeting, “Photon Energy Loss and Charge Recombination in Nonfullerene Acceptor Organic Solar Cells”(2019/07/26)
- ・ 第11回“光”機到来! Q コロキウム、“時間分解分光法で明らかにする励起子および電荷ダイナミクス-光電変換と光アップコンバージョン”(2020/12/23)

### プレスリリース

- ・ <https://www.t.kyoto-u.ac.jp/ja/news/topics/research/20220223>
- ・ <https://www.jst.go.jp/pr/announce/20220223/index.html>