



Title	ピコ秒正反射分光法による有機色素固体表面・界面の励起エネルギー緩和過程に関する研究
Author(s)	市川, 結
Citation	大阪大学, 1995, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/39158
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

氏 名	いちかわむすぶ 市 川 結
博士の専攻分野の名称	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	第 1 1 8 6 2 号
学 位 授 与 年 月 日	平成 7 年 3 月 23 日
学 位 授 与 の 要 件	学位規則第 4 条第 1 項該当 工学研究科応用物理学専攻
学 位 論 文 名	ピコ秒正反射分光法による有機色素固体表面・界面の励起エネルギー緩和過程に関する研究
論 文 審 査 委 員	(主査) 教 授 増原 宏 教 授 樹下 行三 教 授 一岡 芳樹 教 授 後藤 誠一 教 授 八木 厚志 教 授 志水 隆一 教 授 中島 信一 教 授 豊田 順一 教 授 石井 博昭 教 授 河田 聡 教 授 興地 斐男 教 授 岩崎 裕

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、高い時間分解能で可視光全域にわたり分光測定が可能である、ピコ秒正反射分光システムを開発し、本システムを駆使して、通常の透過型紫外可視吸収分光法の適用が困難な、有機色素固体表面および有機色素固体／溶液界面における励起エネルギー緩和過程の研究を行なったものである。

第 1 章では、本研究の背景、意義、目的について述べ、本研究の位置づけを行なっている。

第 2 章では、モード同期パルスレーザーとマルチチャンネル検出器で構成されるピコ秒時間分解正反射分光システムの開発について述べている。本システムは、検出光にピコ秒白色光を用いることにより、広い波長範囲（400nm～1000nm）にわたる過渡正反射測定を可能とし、Kramers-Kronig 変換と Avery の方法を組み合わせて過渡正反射スペクトルを解析する方法を提案している。この解析法は、絶対反射率の測定を必要とせず、有機色素粉末の圧縮成形板等、完全な鏡面を持たない試料に対しても適用できることを示している。また、検出光に用いるピコ秒白色光は波長毎に試料への到達時間が異なる（時間分散）ことを述べ、光Kerr効果を用いて時間分散を直接測定すると共に、その時間分散の補正法を示している。

第 3 章では、ピコ秒正反射分光法を用いて、フタロシアニン固体表面層の真空中における励起エネルギー緩和過程について考察している。フタロシアニン固体は吸収係数が大きく表面近傍に高密度に励起状態が生成するため、励起状態間消失によりその大部分が極めて迅速に消滅する。その結果、励起エネルギーの大部分は極めて迅速に振動エネルギーに変換（光熱変換）され、表面近傍の局所温度が急激に上昇することを明かにしている。この高速光熱変換過程におよぼす結晶形や分子凝集状態の効果を考察し、分子間励起エネルギー移動が重要な役割を担っていることを示している。また、過渡正反射偏光 2 色性測定を行なうことにより、励起エネルギー移動過程を直接測定できることを示している。

第 4 章では、本システムを用いフタロシアニン固体／水界面における励起エネルギー緩和過程について考察している。上記の真空中の結果と比較することにより、光励起されたフタロシアニンから水への電子放出と、フタロシアニンカチオン－放出電子対（geminate 対）の生成を見い出し、さらにこの geminate 対の再結合失活過程を明かにしている。

第 5 章では、本研究の成果についてまとめ、今後の展望について述べている。

論文審査の結果の要旨

有機固体表面・界面の光物理・光化学の研究は基礎的にも応用的にも大変重要であるが、励起状態、中間体の吸収スペクトルを測定する高速分光法がなかったため、その初期過程はほとんど明らかにされていない。本論文は、このような状況を打開する一つの手だてとして、ピコ秒正反射分光システムを開発し、有機色素固体表面及び固液界面の励起エネルギー緩和過程を調べた結果をまとめたものである。その主な成果を要約すると次のとおりである。

- (1) 有機固体表面および有機固体／溶液界面における励起エネルギー緩和過程の研究を目的としてピコ秒時間分解正反射分光システムを開発するとともに、実際にそのシステムを適用する場合の問題点を整理し、解析法を示している。
- (2) 真空中におけるフタロシアニン固体表面層の励起エネルギー緩和過程を本システムを用いて調べ、電子的励起エネルギーの大部分は、励起状態間消失により極めて迅速に振動エネルギーに変換（光熱変換）され、表面近傍の局所温度が急激に上昇することを分光学的に明らかにしている。
- (3) フタロシアニン固体表面の高速光熱変換過程におよぼす結晶形や分子凝集状態の効果について検討し、分子間励起エネルギー移動が重要な役割を担っていることを明らかにしている。さらに、過渡正反射偏光2色性測定を行うことにより、表面層の励起エネルギー移動過程を直接測定できることを示している。
- (4) フタロシアニン固体／水界面においては、光励起されたフタロシアニンから水への電子放出によるフタロシアニンカチオン-放出電子対（geminate 対）の生成を見だし、この geminate 対の再結合失活過程を明らかにしている。

以上のように、本論文は、ピコ秒時間分解正反射分光システムを開発し、有機固体表面・界面のピコ秒光物理・光化学過程を初めて直接的に測定することに成功しており、その成果は応用物理学並びに光化学、特にレーザー誘起プロセスの研究分野の発展に寄与するところが大きい。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。