



Title	Reactions of Photo-Excited States in Crystalline Solids of $[\text{Ru}_{1-x}\text{Os}_x(2,2'\text{-bipyridine})_3](\text{PF}_6)_2$ and Oxotitanium Phthalocyanine
Author(s)	津島, 稔
Citation	大阪大学, 2001, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/42542
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、 ＜a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed >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	津 島 稔
博士の専攻分野の名称	博 士 (理 学)
学 位 記 番 号	第 1 5 9 6 4 号
学 位 授 与 年 月 日	平成13年 3 月 23 日
学 位 授 与 の 要 件	学位規則第4条第1項該当 理学研究科化学専攻
学 位 論 文 名	Reactions of Photo-Excited States in Crystalline Solids of $[\text{Ru}_{1-x}\text{Os}_x(2, 2'\text{-bipyridine})_3](\text{PF}_6)_2$ and Oxotitanium Phthalocyanine $([\text{Ru}_{1-x}\text{Os}_x(2, 2'\text{-bipyridine})_3](\text{PF}_6)_2$ とオキシチタニウムフタロシアニンの結晶における光励起状態の反応の研究)
論 文 審 査 委 員	(主査) 教 授 大野 健 (副査) 教 授 山口 兆 教 授 渡會 仁 教 授 小林 光 助教授 池田 憲昭

論 文 内 容 の 要 旨

分子が規則正しく配列した結晶における光励起状態の反応の研究は、2分子間反応における距離依存性や配向の影響を明らかにできる点で興味深い。結晶での研究は、光透過スペクトルの測定が困難なため、通常は励起状態からの発光を観測することによって行われている。このため光化学反応が起きてもその生成物の帰属や定量は困難であり、結晶での光反応の研究を進めて行くには、測定方法、試料、解析方法などに多くの工夫が必要となっている。

本論文では、第1章で $[\text{Ru}(2, 2'\text{-bipyridine})_3](\text{PF}_6)_2$ に同じ結晶構造を持つ Os^{2+} を様々な濃度でドーブした結晶における Ru から Os へのエネルギー移動反応を、ピコ秒の時間分解能を持つ時間相関単一光子計数法を用いて研究した。励起直後は様々な Ru-Os 間距離で直接エネルギー移動反応が起こるため、Ru からの発光減衰は単一指数関数では表せない。加えて、Ru-Ru 間で起こる励起移動が原因で Ru-Os 間距離が時々刻々と変化する。このように励起移動とエネルギー移動が同時に起こる場合のエネルギー移動の速度と距離依存性の研究はこれまで行われていなかった。本論文で新たに考案したモンテカルロシミュレーションをこの系に適用することにより、エネルギー移動の速度とその距離依存性、励起移動の速度と距離依存性を明らかにできた。同様の実験を分子間距離のより長い $\text{B}((\text{C}_6\text{H}_5)_4)^-\text{塩}$ について検討することによりシミュレーションの精度を議論した。

第2章では、近年その高い光電流量子効率から、レーザープリンターの感光体など様々な分野で応用されているオキシチタニウムフタロシアニン (OTiPc) 結晶蒸着膜の光励起状態を、時間相関単一光子計数法による発光寿命測定法とフェムト秒時間分解差吸収スペクトル測定法を駆使して検討した。まず発光収量と発光寿命の温度依存性から、電荷分離は発光する励起状態からではなくその前駆体から起こっていることを明らかにした。光励起後 1 ps での時間分解差吸収スペクトルは、溶液での OTiPc 一電子酸化ラジカルの吸収に酷似したので、電荷分離に伴う極めて短寿命のホールが生成したと考えた。基底状態の吸収の退色量の変化から、ホールの生成収量を見積った。従来、分子性結晶の光励起状態は励起子として存在するために、高密度励起を行うと励起子間の2分子消失過程が高速で起こって反応生成物を時間分解吸収差スペクトルとして確認することはできないと考えられてきた、本論文で2分子消失反応より速い過程を初めて観測できたと結論した。

論文審査の結果の要旨

本論文では、イオンや分子の状態が孤立系とそれ程変化しないイオン結晶や分子結晶について、電子的な励起状態の性質とその化学反応が発光と過渡吸収法を用いて検討された。まず、キャビティダンパー付き $\text{Ti}^{3+}:\text{Spahhire}$ レーザー (35fs, 2 MHz–10kHz) の第2高調波 (400nm) を励起光源とする時間相関単一光子計数法 (装置応答関数の半値全幅50ps) 装置を製作して、純粋な結晶、 $[\text{Ru}(\text{bpy})_3](\text{PF}_6)_2$ (bpy = 2, 2'-bipyridine)、は希薄溶液と同様に単一指数関数減衰を示すが、結晶同形のオスミウム (II) 錯体をドーブした結晶における発光減衰は複雑で指数関数を用いて表すことが意味を持たない程度であることを正確に測定された。種々のドーブ量の結晶について、広い時間領域の発光減衰を、Ru サイト間の励起拡散と Ru サイトから Os サイトへの直接の励起移動が起きているとして、近似を全く用いないで、モンテカルロシミュレーションの手法によって解析して、励起拡散と励起移動素過程の速度定数を決定した。さらに、比較的到低ドーブ量の結晶で見られる遅い時間帯の指数関数型減衰速度のドーブ量依存性から、励起拡散速度を確認した。また、光化学反応を検討するのに過渡吸収法が欠かせないことに着目して、オキソチタニウムフタロシアニンの薄い (200nm) 結晶を作製し、分子性励起子が0.5ps で電荷分離する過程とそれに続く 2 ~ 5 ps で再結合する過程を過渡的な光吸収強度の減衰として観測した。本論文に取り上げられたこれらの研究は十分に理学博士の学位に値する。