

Title	Study on Charge Transfer Dynamics of a Photocatalyst Material by Time-resolved Terahertz Spectroscopy
Author(s)	Ngoc Phuong, Nguyen
Citation	大阪大学, 2019, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.18910/72645
rights	
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

Abstract of Thesis

Name (Nguyen Ngoc Phuong)	
Title	Study on Charge Transfer Dynamics of a Photocatalyst Material by Time-resolved Terahertz Spectroscopy (時間分解テラヘルツ分光法を用いた光触媒物質の電荷輸送ダイナミクスの研究)
Abstract of Thesis	
<p>The human being is facing energy and environment issues such as depletion of energy sources and high concentration of CO₂ in the air. Artificial photosynthesis is one of the solutions to solve these problems. In artificial photosynthesis materials such as Re(I) carbonyl diamine complex, the intermolecular interaction plays a crucial role for the photocatalytic activity. Here, I have investigated the photo-induced relaxation dynamics and reductive quenching process of the photo-excited state on a typical Re complex [Re(CO)₂(bpy){P(OEt)₃]₂](PF₆) in 2,2',2''-nitrioltriethanol (TEOA) solvent as an electron donor, by using time-resolved attenuated total reflection spectroscopy in the terahertz (THz) region. The intermolecular vibrational mode between the complex and TEOA molecules at 1.35 THz shows a three-step relaxation process in a picosecond timescale after photo-excitation, where firstly the triplet metal-to-ligand charge transfer excited state is vibrationally cooled down, secondly the distance between Re and TEOA is reduced by the rotation of TEOA molecules due to dipole-dipole interaction accelerated by heat transfer, and finally electrons transfer from TEOA to Re. These observations provide us the insight into the electron transfer process of photocatalytic properties of [Re(CO)₂(bpy){P(OEt)₃]₂](PF₆) in solvents.</p>	

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏 名 (Nguyen Ngoc Phuong)			
	(職)	氏 名	
論文審査担当者	主 査	教 授	木 村 真 一
	副 査	教 授	松 野 丈 夫
	副 査	教 授	兼 松 泰 男
	副 査	准教授	渡 辺 純 二
	副 査	助 教	渡 邊 浩

論文審査の結果の要旨

人類は、化石エネルギー源の枯渇や大気中の CO₂ 濃度の上昇など、エネルギーや環境の問題に直面している。それを解決する方法の 1 つに、植物が従来行っている光合成を人工的に行う仕組み、つまり「人工光合成」があり、このような物質を開発することによって太陽光からエネルギー源を作り出す試みが行われている。

人口光合成の候補物質の 1 つである Re(I)カルボニルジアミン錯体では、分子間相互作用が光触媒活性にとって重要な役割を果たす。しかしながら、人口光合成の最初の過程である光励起からの電子をどのように伝達していくのかについて実験的に観測されておらず、メカニズムについては不明であった。そこで本研究では、典型的な Re 錯体 [Re(CO)₂(bpy){P(OEt)₃}₂](PF₆) の粉末状態および電子供与体である 2',2''-ニトリロトリエタノール (TEOA) 溶媒中での光励起緩和動力学と光励起状態の還元的消光過程をテラヘルツ (THz) 領域における時間分解減衰全反射分光法 (THz-TR-ATR) を用いて調べた。Re 錯体と TEOA の分子間振動のモードは THz 領域にあると考えられている為、THz 光をプローブとして用いることで、Re-TEOA 間の分子間相互作用が電荷移動においてどのような役割を果たすかを知ることができると期待される。

本論文の最初に、THz で吸収係数が高く分光が難しい液体物質の時間分解測定を行うための THz-TR-ATR 測定系の建設及び評価を行った。この方法は、従来の THz 時間領域分光法に全反射分光法 (ATR) を組み合わせ、チタンサファイアレーザーの 2 倍波 (波長 400nm) を励起光として試料に照射し、その緩和過程をポンプ・プローブ法で測定するものである。この測定系の構築は、すべて本学位申請者が行った。

結果として、Re 錯体の粉末試料および TEOA 溶媒中の試料を THz-TR-ATR で測定することによって、[Re(CO)₂(bpy){P(OEt)₃}₂]⁺(Re カチオン) と PF₆⁻ 間の振動モード (0.5, 1.7, 2.2 THz), Re カチオンと TEOA 間の振動モード (1.35 THz), および Re カチオン内の振動モード (1 THz) の同定に成功した。また、時間分解測定により、1.35 THz の Re カチオンと TEOA 分子間の分子間振動モードの時間変化を観測することによって、光励起によって生じた三重項金属-配位子電荷移動励起状態 (³MLCT(HV)) がピコ秒の時間スケールで 3 段階の緩和過程を示すことがわかった。つまり、最初に ³MLCT(HV) は振動的に冷却され、次に双極子間相互作用によって TEOA 分子の角度が変化することによって Re と TEOA 間の距離が短くなり、最後に TEOA から Re カチオンへ電子が移動する。この結果は、電荷移動ダイナミクスだけでなく、その前駆現象の観測に成功したことを示しており、これまで明らかにならなかった溶媒中の [Re(CO)₂(bpy){P(OEt)₃}₂](PF₆) の電荷移動のメカニズムを明らかにしたものである。

よって、本論文は博士 (理学) の学位論文として十分価値あるものと認める。