



Title	Ultrafast Charge Separation of Aromatic Molecules in Highly Excited Electronic States in Solution Phase
Author(s)	古賀, 雅史
Citation	大阪大学, 2021, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/82326
rights	
Note	やむを得ない事由があると学位審査研究科が承認したため、全文に代えてその内容の要約を公開しています。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

論文内容の要旨

氏 名 (古 賀 雅 史)	
論文題名	Ultrafast Charge Separation of Aromatic Molecules in Highly Excited Electronic States in Solution Phase (液相中芳香族化合物の高位電子励起状態における超高速電荷分離過程に関する研究)
論文内容の要旨	
気相と比較すると凝縮相では低エネルギーで光イオン化が進行する。これは生成カチオンや電子に対する周囲媒体の誘電的応答による安定化のためとされてきた。しかし光イオン化に必要な深紫外から真空紫外領域の超短時間レーザーパルス発生や、周囲媒体の励起を避けた溶質のみの選択励起などが困難であるため、超高速時間分解手法によるダイナミクスの詳細な測定に基づく機構の直接的解明はなされてこなかった。超短時間領域で進行する電子放出による電荷分離状態生成機構の解明は、凝縮系における電子移動反応を律する新たな因子の抽出、また多様な電子状態を有効に利用した新規光機能の開拓のためにも重要な課題と考えられる。本研究では以上の背景に基づき、溶液中における低励起エネルギーで進行する光イオン化過程の機構解明を目的とし、多光子励起手法を用い、選択的に短波長紫外光励起に相当する溶質の高位電子励起状態を生成し、そのイオン化のダイナミクスの研究を行った。 第1章では、これまでの電子移動、光イオン化反応に対する研究を示し本研究の背景や目的を述べている。第2章では、本研究で製作・応用したフェムト秒レーザー2パルス励起に依る逐次2光子過渡吸収スペクトル測定装置を含め、測定装置、解析方法を紹介した。第3章では、過渡吸収測定から得られるスペクトルの定量的解析のために、本研究で用いた反応中間体の分子吸光係数の決定手法とその応用を記している。第4章では、2パルス励起フェムト秒過渡吸収測定などを用いたフェニレンジアミン誘導体の光イオン化ダイナミクスに対する励起エネルギー、溶媒効果についてその詳細を示した。その結果、気相中より低いイオン化過程は、特異な電子励起状態を経てサブピコ秒から数ピコ秒の時間領域で進行することを明らかにした。第5章では、特にアルコール溶液中における溶質カチオン種の生成と放出電子の溶媒和過程の比較から、特異な電子状態に対する溶媒の電子捕捉過程が低いエネルギーで進行する光イオン化に重要な役割を果たすことを示した。第6章では研究を総括し、この特異電子励起状態として、通常のvalenceレベル内の高位励起状態ではなくRydberg的な電子状態の可能性を議論するとともに、今後の研究の展望を述べた。	

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏 名 （ 古 賀 雅 史 ）			
	(職)	氏 名	
論文審査担当者	主 査	教 授	宮 坂 博
	副 査	教 授	芦 田 昌 明
	副 査	教 授	真 島 和 志
	副 査	教 授	中 西 周 次
論文審査の結果の要旨 光照射により進行するイオン化は基本的な光誘起電荷分離過程である。気相と比べて低いエネルギーで進行する凝縮系のイオン化に対しては、生成カチオンや電子に対する周囲媒体の誘電的応答による安定化が低エネルギー電子放出の理由と考えられてきた。しかし、そのダイナミクスの直接的な測定は光イオン化に必用な深紫外から真空紫外領域の超短時間レーザーパルス発生や、周囲媒体の励起を避けた溶質の選択励起などの困難さのためになされてこなかった。申請者はこれらを実験的制約の超克のために、フェムト秒レーザーを用いた同時・逐次 2 光子励起手法を応用し、溶液中における溶質の高位電子励起状態からの超高速電子放出の直接測定による機構解明を目的とした研究を行った。 まずフェムト秒パルスレーザーを用いた同時および逐次 2 光子吸収による時間分解測定装置の開発・最適化とその定量的解析法の開発を行った。次にこの手法を溶質の高位電子励起状態からの電子放出過程の測定に応用し、励起エネルギーと溶媒効果の観点から光イオン化ダイナミクスを解析している。これらの結果から、気相中のイオン化エネルギーと同程度のエネルギー状態に励起した場合には、極性および無極性溶媒中において装置の時間分解能以内（100フェムト秒以下）に電子放出が進行すること、一方、気相中のイオン化エネルギーより1 eV 以上低い電子励起状態からは、極性溶媒中のみににおいて数100フェムト秒から数ピコ秒の比較的長い時間域でカチオンが生成することを見出した。また電子の溶媒和過程と溶質カチオン生成の相関を詳細に測定し、この比較的長い時間で進行するイオン化過程は、Rydberg状態のような特異電子励起状態に対する溶媒の電子捕捉によって進行することを明らかにした。 以上の研究結果は、長年にわたり不明であった凝縮系の低エネルギー光イオン化過程の詳細な機構解明としての基礎的重要性のみならず、凝縮系における多様な電子状態の利用による電子移動を基礎とした新規光機能の開拓のためにも重要な知見を提供できるものであり、博士（理学）の学位論文として価値のあるものと認められた。			