



時間分解分光法の実用的光機能性材料解析への応用

佐々木, 豊

(Degree)

博士 (理学)

(Date of Degree)

2019-03-06

(Date of Publication)

2020-03-01

(Resource Type)

doctoral thesis

(Report Number)

乙第3366号

(URL)

<https://hdl.handle.net/20.500.14094/D2003366>

※ 当コンテンツは神戸大学の学術成果です。無断複製・不正使用等を禁じます。著作権法で認められている範囲内で、適切にご利用ください。



博士論文

時間分解分光法の実用的光機能性材料解析への応用

平成 31 年 1 月

神戸大学大学院理学研究科

佐々木 豊

目次

第 1 章 序論	
1-1. 緒言	1
1-2. 本研究の意義と目的	
1-3. 本論文の構成	2
1-4. 参考文献	3
第 2 章 ビフェニル等原子体の構造と光誘起電子移動反応	
2-1. 緒言	5
2-2. 実験方法	
2-3. ビフェニル等原子体の構造	8
2-4. ビフェニルの光誘起電子移動反応	19
2-5. 参考文献	30
第 3 章 電子写真感光体における光キャリア発生ダイナミクス	
3-1. 緒言	33
3-2. 実験方法	35
3-3. フタロシアニン顔料における光キャリア発生最初期過程	37
3-4. 参考文献	50
第 4 章 実用色素における光生成 1 重項酸素の高感度検出	
4-1. 緒言	53
4-2. 実験方法	54
4-3. 実用色素への応用	
4-4. 参考文献	58
第 5 章 色素増感太陽電池におけるキャリアダイナミクス	
5-1. 緒言	61
5-2. 実験方法	62
5-3. 結果および考察	63
5-4. 参考文献	81

第6章 総括	84
業績リスト	86
謝辞	89

第1章 序論

1-1. 緒言

太陽電池、レーザーダイオード・LEDなどの（化合物）半導体デバイス、白色LED用蛍光体に代表される無機光機能性材料や、有機感光体、有機光記録材料（CD-R, DVD-R用色素）、フォトレジスト材料に代表される有機光機能性材料が広く実用化され、尚も発展中である。従来、これらの材料の開発は、安定状態（基底状態）における材料の分子構造・結晶構造等の基礎物性と材料性能を相関づけながら進められて来た。近年では計算科学を用いた分子設計が市民権を獲得しつつあるが、励起状態や電子・正孔対のような短寿命状態（以下、過渡状態と呼ぶ）に関する計算予測はまだまだ精密とは言い難い。光が当たって初めて機能を発現する光機能性材料においては、実際に光照射した時に材料内でどのような変化が起きているかを動的に追跡する実験方法が理想的である。光照射直後に生成する励起状態（励起子）或はフリーな電子・正孔対の減衰過程、及び新たに発生する過渡状態の生成・減衰過程を含む全プロセスを追跡する事、所謂、“光励起ダイナミクス”の研究が非常に重要となる。

1-2. 本研究の意義と目的

光励起ダイナミクス研究に最も広く用いられて来た手法は時間分解蛍光法あるいは時間分解PL（photoluminescence）法と呼ばれるものであり、時間相関単一光子計数法[1.1]あるいはストリークスコープ[1.2]を用いた測定が広く実施されている。この手法は簡便さや装置コスト面での利点を有する上、その検出感度は単一光子レベルと非常に高いものである。しかし、言うまでもなくこの手法は、発光性の過渡状態しか検出できないという欠点を内包する。

Norrish & Porterの先駆的研究によって発展したフラッシュフォトリシス法（時間分解吸収分光法）[1.3]は非発光性の過渡状態を捉えるには最良の手段であり、短パルス波長可変レーザーの発展に伴い、時間分解能はフェムト秒（ 10^{-15} 秒）レベルにまで向上し、観測波長範囲も近紫外域から中赤外域にまで達している。しかしながら、時間分解吸収分光法は励起パルス（ポンプ光と呼ぶ）の入射時・非入射時のモニター光（プローブ光と呼ぶ）強度の微小な差を検出する必要があり、必然的に時間分解PL法に比べてポンプ光強度を強める必要がある。気体や溶液系試料に対して適用されてきた従来の実験条件（強励起）で

は、実用材料の大半を占める固体試料が加熱・破壊されるか、或は実使用条件下での光強度とは大きく異なる条件下での測定となってしまう。この問題を打開するには、検出系の高感度化により如何に低いポンプ光強度下での測定を可能にするかがキーポイントとなる。

加えて重要な点は、プローブする時間領域・波長領域を如何に選び、光生成する過渡状態を余すところ無く捉える事である。数ナノ秒までの励起後最初期過程を追跡するだけでは、材料設計に役立つ情報が得られるとは限らない。マイクロ秒より遅い時間領域まで寿命をもつ過渡状態が材料性能に密接に関係する場合は往々にして見受けられる。また、観測波長を紫外可視域に限定する方法は、可視域に強い吸収をもつ多くの実用材料に対して無力であり、材料の吸収のない近赤外・中赤外域でダイナミクスをモニターする事が非常に重要となる。加えて、この赤外波長域は有機分子の振動バンドや結晶のフォノンバンドが現れるだけでなく、有機分子ラジカルの集合体や結晶のバンド内準位（ドナー・アクセプター準位やトラップ準位）の吸収が見られる波長域であり、材料設計に有用な情報をもたらす可能性がある。

本研究は、大学・公的研究機関のみならず一般企業で日々研究開発される実用的光機能性材料における光励起ダイナミクス解析に適した時間分解分光装置の開発とその応用を目的とするものである。

1-3. 本論文の構成

本論文は本章を含めた以下の 6 章から構成される。

第 1 章では研究の背景、意義、目的を述べた。

第 2 章では、有機分子において光生成する過渡種を如何に余すところなく捉えるかという観点から、有機芳香族化合物であるビフェニル分子について、溶液中で光生成する全ての過渡状態（とその分子構造）を捉える時間分解ラマン分光法について述べ、加えてこの手法を用いて、ビフェニル分子の溶液中での光誘起電子移動反応機構の解析を行った結果について記述する。

第 3 章では、電子写真感光体材料におけるキャリア発生最初期過程の解析結果について述べる。また電場印加による有機結晶の蛍光減衰挙動の微小な変化を捉えるべく構築した電界変調時間分解蛍光分光装置についても詳述する。

第 4 章では、実用的に用いられる機能性色素に求められる不可避の性能である耐光性に深く関連する過渡状態である 1 重項酸素（酸素分子の励起状態）の

高感度検出について、その測定技術開発と実用色素への応用について述べる。

第5章では、無機光機能性材料の例として、色素増感太陽電池材料におけるキャリアダイナミクスに関して記述する。この研究にはナノ秒時間分解能の超高感度時間分解赤外分光装置を用いている。

第6章は本研究の総括である。

1-4. 参考文献

- [1.1] D. J. Birch and R. E. Imhof, *J. Phys. E*, **10**, 1044 (1977).
- [1.2] Y. Tsuchiya and Y. Shinoda, *Proceedings of SPIE*, **533**, 110 (1985).
- [1.3] R. G. W. Norrish and G. Porter, *Nature*, **164**, 658 (1949).

第2章 ビフェニル等原子体の構造と光誘起電子移動反応

2-1. 緒言

この章では、実用材料における過渡状態の高感度検出の前段階として、光生成する過渡状態を発光性・非発光性を問わず余すところなく捉えるという観点から、基本的な芳香族分子であるビフェニルの溶液中での光生成過渡状態の検出を、ナノ秒時間分解ラマン分光を用いて実施した結果に付き述べる。時間分解ラマン分光選定の理由は、有機分子の材料設計には生成過渡種のダイナミクスだけでなく、その分子構造も材料設計のための重要な情報となると期待したためである。ただし、所謂強励起条件での測定となる事は否めない。このような目的から時間分解ラマン分光を用いた訳であるが、図らずも時間分解紫外可視吸収分光では区別の困難なカチオンラジカルとアニオンラジカルのダイナミクスを時間分解ラマン分光により正確に区別し追跡することが出来ることがわかった。この章の前半ではビフェニルの溶液中での全ての光生成過渡種、即ち最低励起1重項状態、最低励起3重項状態、カチオンラジカルおよびアニオンラジカルと基底状態のラマンスペクトルとを比較することで、過渡状態の構造的特徴を明らかにする。後半では、カチオンとアニオンを区別出来る時間分解ラマン分光の優位性を利用して、アルコール中でのビフェニルの光誘起電子移動反応機構を解析した例について詳述する。

2-2. 実験方法

Fig. 2-1 に我々の開発したナノ秒時間分解ラマン分光装置の概略図を示す。このシステムは、2台の独立にタイミングコントロール可能なQ-スイッチNd:YAGレーザー (Spectron Laser System SL801, 繰り返し周波数 50 Hz, パルス幅 10 ns 及び SL804, 50 Hz, 17 ns) と色素レーザー (Spectron SL4000G) およびミキシング・ユニット (Spectron SL4000EMX) を基本としている。一方のレーザーの第4高調波 ($\lambda=266$ nm) をポンプ光とし、ビフェニルの $S_3 \leftarrow S_0$ 許容遷移を介して励起した。プローブ光には、610 nm、370 nm および 416.5 nm のビームを用いた。610 nm のビームは YAG 第2高調波で励起した色素レーザー (ローダミン 640) の出力であり、370 nm のビームは色素レーザー (ローダミン 6G) の出力と YAG レーザーの基本波をミキシングしたものである。416.5 nm のビームは、YAG レーザーの第3高調波で励起した水素ラマンシフター (自家

製) の出力の一番目のストークスシフトラインである。2つのレーザーパルスのタイミングはディレイ・ジェネレータ (Stanford Research Systems DG535) により制御した。双方向から導入したポンプ光とプローブ光は、試料溶液を送液ポンプで循環し、CW 色素レーザー用ジェットノズルから吐出させた薄い液膜に集光した。両入射ビームに対して垂直方向へのラマン散乱光をカメラレンズ (Nikon) で集光し、トリプル分光器 (Jobin-Yvon T64000) で分散後、インテンシファイア付フォトダイオードアレイ検出器 (370 nm および 416.5 nm プローブ: Princeton Instruments IRY-1024G/RB, 610 nm プローブ: Princeton RE/IRY-700) で検出した。検出器はゲートパルサー (Princeton FG100) を用いたゲートモードで使用し、ゲート幅は 17 ns とした。

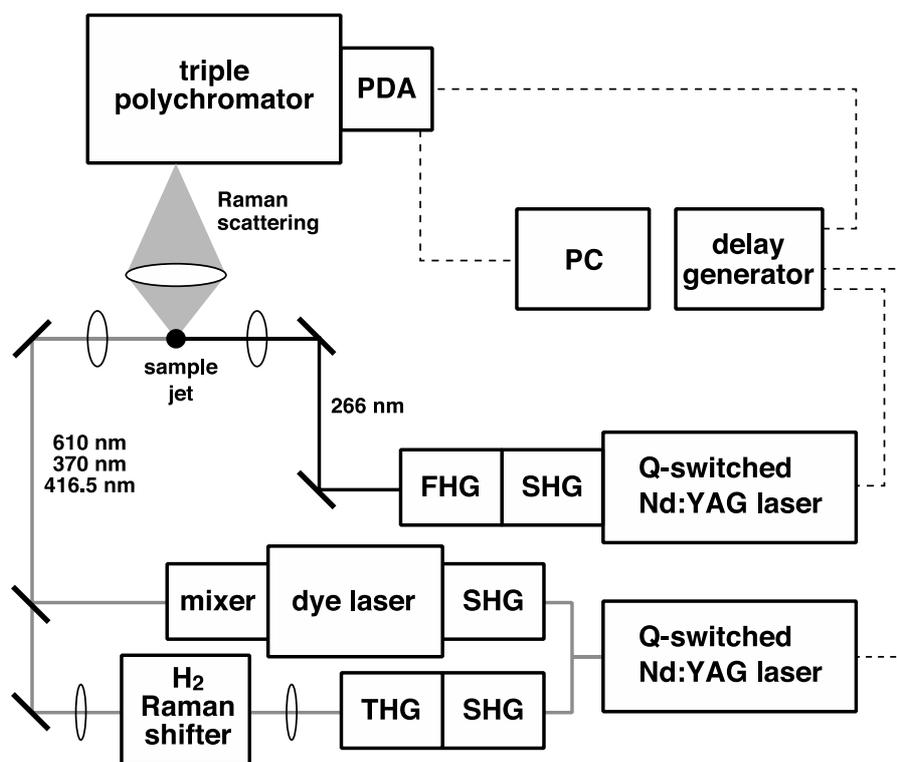


Fig. 2.1. Nanosecond time-resolved Raman spectroscopic system.

Fig. 2-2 にナノ秒時間分解紫外可視吸収分光装置の概略を示す。このシステムは主に共鳴条件を検討するために使用した。ポンプ光は時間分解ラマン測定と同じく Nd:YAG レーザーの第 4 高調波 ($\lambda=266$ nm) を使い、プローブ光にはパルス点灯の Xe フラッシュランプ (Hamamatsu L2358) を用いた。サンプルフローセル透過後の白色光を分光器 (Jobin-Yvon HR320) で分散した後、イン

テンシファイア付フォトダイオードアレイ (Princeton IRY-700G/B/par) でゲートモード (ゲート幅 5 ns) にて検出した。励起レーザーおよび Xe フラッシュランプのタイミングはディレイ・ジェネレータ (Stanford DG535) により制御した。レーザーおよび Xe ランプの繰り返し周波数は 15 Hz である。

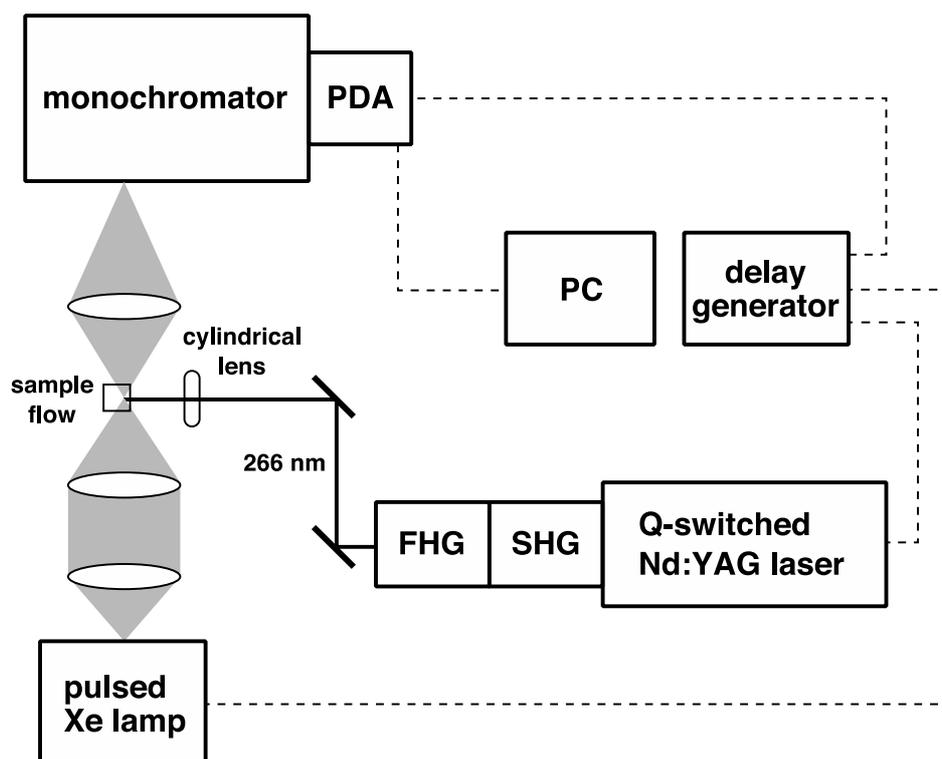


Fig. 2.2. Nanosecond time-resolved absorption spectroscopic system.

定常ラマンスペクトル測定には、励起レーザーに Ar イオンレーザー ($\lambda=514.5$ nm) を用い、時間分解ラマン分光と同じ検出系を CW モードで使用した。

蛍光寿命測定には、励起光に Ti:サファイア再生増幅器 (Clark-MXR CPA-1, 200 fsec duration, 1 kHz repetition rate) [2.14] の第 3 高調波 (266 nm, 5 μ J pulse energy) を用いた。時間分解蛍光測定はストリークカメラ (modified Hamamatsu C3077) を装備したシングル分光器 (Chromex 500) により行った [2.15]。

ビフェニル BP (Wako Pure Chemical Industries, Special Grade) はエタノール溶媒使用での数回の再結晶操作により精製後、重水素置換ビフェニル BP- d_{10} (MSD Isotopes) はそのまま測定に供した。溶媒である n -ヘプタン、シクロヘキサン、アセトニトリル、メタノール、エタノール、 n -ブタノール (Liquid

Chromatography Grade)、アンモニア 25%水溶液 (Special Grade) は和光純薬より購入した。シクロヘキサン- d_{10} は MSD Isotopes より購入した。全ての溶媒は精製を行わずに用いた。また、測定中は試料溶液を窒素ガスでバブリングし、溶存酸素の影響を最小限に留めた。

2-3. ビフェニル等原子体の構造

ビフェニル分子は、Fig. 2-3 に示すとおり 2 つのフェニル環が緩くカップルした分子骨格を持ち、基底状態においても物理状態の違いによって異なる構造をとることが知られている[2.1]。例えば、40 K 以上の結晶では平面構造 (D_{2h}) をとる[2.2-2.4]が、気相[2.5]、熔融状態と溶液[2.6-2.9]、40 K 以下の結晶[2.10]では捻れた構造 (D_2) をとる。構造のバリエーションを決定づけているのは、 π 電子共役 (平面構造優位) とオルト位水素の反発 (捻れ優位) である。物理状態の違いに比べ、電子状態の違いは π 電子共役により大きな影響を与えるはずであり、電子状態の異なるビフェニル分子がどのような構造をとるかは興味深いところである。

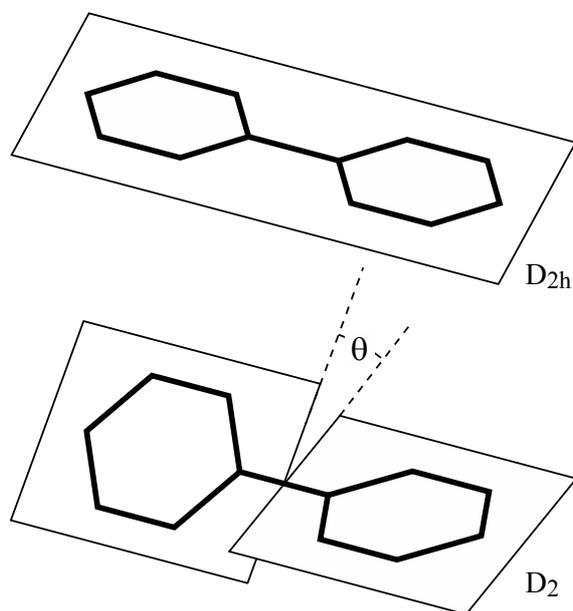


Fig. 2.3. Molecular structure of biphenyl.

ビフェニルの基底状態 (S_0 BP)、最低励起 1 重項状態 (S_1 BP)、最低励起 3 重項状態 (T_1 BP)、カチオンラジカル (BP CR)、アニオンラジカル (BP AR) のように同じ分子骨格を持ちながら異なる電子状態をとる分子群を等原子体

(isoatomers) と呼ぶことにする。時間分解吸収分光法により溶液中での電子遷移吸収が捉えられれば、プローブ光に電子遷移近傍の波長を用いる事で時間分解共鳴ラマンスペクトルを取得出来る[2.11]。ビフェニル等原子体は部分的にその構造研究が幾つかのグループによりなされているが[2.11-2.13]、本研究は、全ての等原子体とその重水素置換体のラマンスペクトルをフルセットで与える始めてのものである。

フェニルリングに誘起される小さな変化を無視すれば、ビフェニル等原子体の構造の問題は、フェニルリング間の(1) C-C 結合次数と(2) 2面角の2点に集約される。平面構造をとった S_0 BP と捻れ構造をとった S_0 BP のラマンスペクトルから、まず2つのキーバンドに注目する。一方は結合次数マーカーバンドであり、他方は捻れマーカーバンドである。

2-3-1. S_0 Biphenyl

S_0 BP の振動解析は過去60年の間に総括的に実施されている。Zerbi と Sandroni は平面構造 (D_{2h}) の BP の基準振動解析を精力的に実施した[2.16]。BP のラマン活性モードの帰属は非対称振動モードを含め Bree 等によってなされた[2.17]。フェニルリング間の捩じれ角に関しては、Steele 等によって検討され、溶液中では $32 \pm 2^\circ$ と見積もられている[2.8, 2.9]。

BP は平面 D_{2h} 構造では60個の振動自由度を有し、 $11a_g + 10b_g + 6b_{2g} + 3b_{3g} + 4a_u + 6b_{1u} + 10b_{2u} + 10b_{3u}$ のように分類でき、このうちの30個の gerade モードがラマン活性である。分子が捻れた構造をとった場合、分子の対称性は D_{2h} から D_2 に下がり、 $15a + 16b_1 + 16b_2 + 13b_3$ という分類に移行する。これらは全てラマン活性モードである (Table 2.1)。ここで我々は、共鳴ラマン散乱において強く許容となると予想される全対称モード (D_{2h} 構造における a_g モード, D_2 構造における a モード) に注目する。 D_{2h} 構造における11個の a_g モードのうち、3つは CH 伸縮振動モードで 3000 cm^{-1} 周辺に位置するものである。リングの捻れ振動モードを含む4つの a_u モードは大きな振幅をもつ振動であるため、低振動数振動となる。結論として、8つの a_g モード (D_{2h} 構造) と D_2 構造における11個の a モード (ν_4 - ν_{14} , ν_1 - ν_3 が CH 伸縮振動、 ν_{15} がフェニルリングの捻れ振動) が 1700 - 300 cm^{-1} のラマンシフト領域に現れると予想される。

結晶状態の BP と BP- d_{10} のラマンスペクトルを Fig. 2-4 に示す。8 つの a_g モードが BP と BP- d_{10} の双方のスペクトルで確認出来る。他の波数表記のないバンドは全て非全対称伸縮モードによるものである（溶液での偏光解消度測定の際を参照）。

Table 2.1. Correlation among vibrational modes of different symmetry species for biphenyl planar and twisted structures^{a)}

Planar D_{2h}			Twisted D_2		
11a _g	(ip)	R	}	15a	R
4a _u					
3b _{1g}		R	}	13b ₁	R, IR
10b _{1u}	(ip)	IR			
6b _{2g}		R	}	16b ₂	R, IR
10b _{2u}	(ip)	IR			
10b _{3g}	(ip)	R	}	16b ₃	R, IR
6b _{3u}	(ip)	IR			

^{a)} ip, in-plane modes; R, Raman-active modes; IR, infrared-active modes.

結果を参照)。シクロヘキサン中での BP と BP- d_{10} の偏光ラマンスペクトルを Fig. 2-5 に示す。Fig. 2-4 にも見られる 8 つの全対称バンドに加え 3 つの偏光ラマンバンドが観測されている (BP: 963, 838, 407 cm^{-1} , BP- d_{10} : 787, 654, 355 cm^{-1})。これらのバンドは、 D_{2h} 対称における 3 つの a_u バンドが溶液中で D_2 対称に下がった事でラマン活性となったものである。11 個の a モードにつき図内に波数を表記した。表記のない偏光ラマンバンドが認められるが、これらは正確に結晶中での非全対称バンドに対応づけられる。

以下の BP 等原子体のラマンスペクトルの解析において、我々は 2 つのマーカースバンドに注目する。1 つはフェニルリング間の C-C 伸縮振動である ν_6 モードである（結合次数マーカース）。もう 1 つは捻れた D_2 構造の時のみ許容となる ν_{13} モード（捻れマーカース）である。

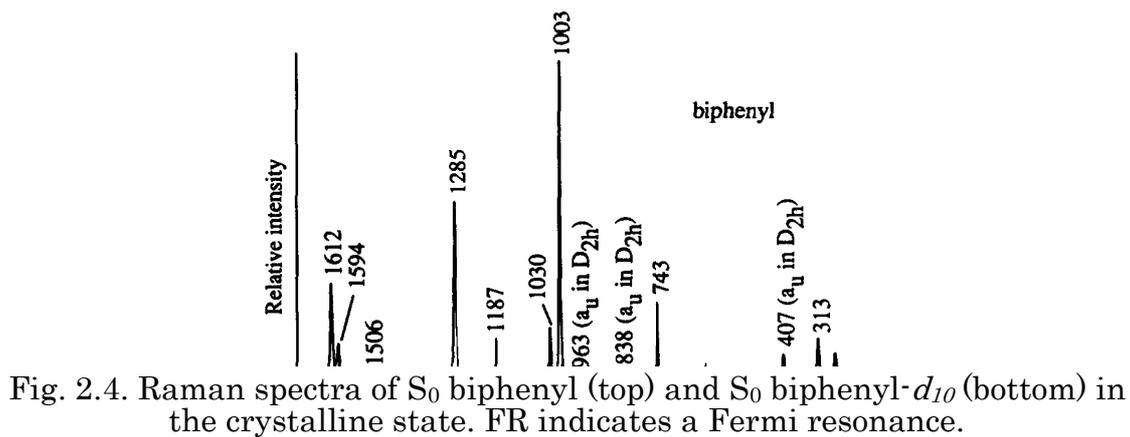
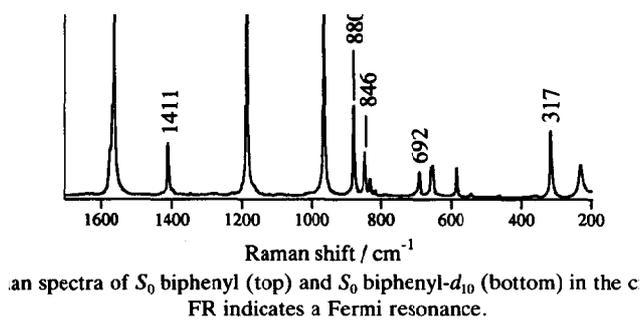


Fig. 2.5. Polarized Raman spectra of S_0 biphenyl (top) and S_0 biphenyl- d_{10} (bottom) in cyclohexane.

2-3-2. S₁ Biphenyl

BPの最低励起1重項状態は近接する2つの状態からなることが知られている。これらの励起状態は、ベンゼンの¹B_{2u}状態を起源にもつ励起子分裂ペアである¹B_{3(g)}と¹B_{2(u)}である。単結晶BPの低温吸収スペクトル測定[2.18, 2.19]および2光子励起測定[2.20]の結果からS₁BPは¹B₃キャラクターをもつとされている。S₁状態(¹B₃)とS₂状態(¹B₂)とのエネルギー差は約750cm⁻¹と見積もられている。溶液中でのS_n←S₁吸収測定の結果と、S₁BPが¹B₃であるという帰属とは辻褃が合っている[2.21]。

n-ヘプタン中でのS₁BPおよびS₁BP-*d*₁₀のラマンスペクトルをFig. 2-6に示す。10個以上のバンドが双方で観測されている。これらのうち、一番高い振動数のバンド(S₁BP: 1551 cm⁻¹, S₁BP-*d*₁₀: 1516 cm⁻¹)は問題なくν₄モードに帰属される。2つの低振動数バンド(S₁BP: 399, 313 cm⁻¹, S₁BP-*d*₁₀: 361, 301 cm⁻¹)をν₁₃とν₁₄モードに帰属することも妥当である。これらのバンドの振動数や重水素置換シフトはS₀BP(S₀BP: 407, 313 cm⁻¹, S₀BP-*d*₁₀: 355, 300 cm⁻¹)の場合によく対応している。溶液中のS₀BPの偏光ラマンスペクトルにおいて、これら2つのバンドは偏光しており、ν₁₃とν₁₄モードへの帰属の裏付けとなっている。700-600 cm⁻¹領域の2つのバンドはそれぞれ、ν₁₃とν₁₄のコンビネーション(S₁BP: 709 cm⁻¹, S₁BP-*d*₁₀: 665 cm⁻¹)と、ν₁₄のオーバートーンに帰属される(S₁BP: 633 cm⁻¹, S₁BP-*d*₁₀: 604 cm⁻¹)。

残りのバンドの確固たる帰属は、1200 cm⁻¹以上の領域に観測されるバンドの数が予測されるより多いため困難である。Fig. 2-7にシクロヘキサン-*d*₁₂中で測定したS₁BPおよびS₁BP-*d*₁₀のラマンスペクトル(1750-1150 cm⁻¹)を示す。重水素化シクロヘキサンを用いることで1450 cm⁻¹周辺の溶媒の強いラマンバンドの妨害を回避でき、新たにS₁BPでは2つのバンド(1477, 1425 cm⁻¹)、S₁BP-*d*₁₀では1つのバンド(1417 cm⁻¹)が確認出来る。結局のところ、1200 cm⁻¹より高い波数域では、S₁BPでは5個のバンドが、S₁BP-*d*₁₀では3個のバンドが観測されている事になる。これに対し、S₀BPおよびS₀BP-*d*₁₀のスペクトル解析の結果から、この波数域に出現すると予想されるバンドの数は、S₁BPで3つ(ν₄-ν₆)、S₁BP-*d*₁₀で2つ(ν₄, ν₅)である。偏光ラマン測定の結果では、これらのバンドは全て偏光しており、全対称モードと見なされるため、このままでは帰属が出来ないことになる。

バンドの数を減らして帰属するのによく用いる方法は、Fermi 共鳴を仮定する事である。例えば、 S_1 BP における $1477/1525\text{ cm}^{-1}$ と $1303/1278\text{ cm}^{-1}$ の 2 つのペア、 S_1 BP- d_{10} における $1417/1377\text{ cm}^{-1}$ のペアを Fermi 共鳴と仮定する事は、非常に高い偶然性に頼る事になり、ありそうな事ではない。もう 1 つの可能性として考えられるのは、エネルギー準位の近い S_2 状態の寄与を仮定することである。 1200 cm^{-1} より高い波数域に現れる弱い幾つかのバンドが熱的にポピュレートされた S_2 BP のラマンバンドであるとする解釈である。前述のとおり、 S_1 と S_2 のエネルギー差が 750 cm^{-1} である[2.20]とするなら、 S_1 BP のうちの 3% が S_2 に熱励起されていることになり、観測されるに十分なラマン強度を持つ可能性は高い。どちらにせよ、残りの帰属に関しては確固たる証拠が無い以上、諦めるしかないと言うのが現状である。

ν_{13} モードが観測される事は、溶液中の S_1 BP が S_0 BP と同様捻れた D_2 構造をとっている事を示しており、超音速ジェット中で平面 D_{2h} 構造をとっているとされている報告[2.22]と対照的である。超音速ジェット実験結果の解釈に間違いがなければ、溶液中の S_1 BP の捻れ構造は、溶媒-溶質相互作用が S_1 BP の性質に大きな影響を与えた結果であると解釈出来る。

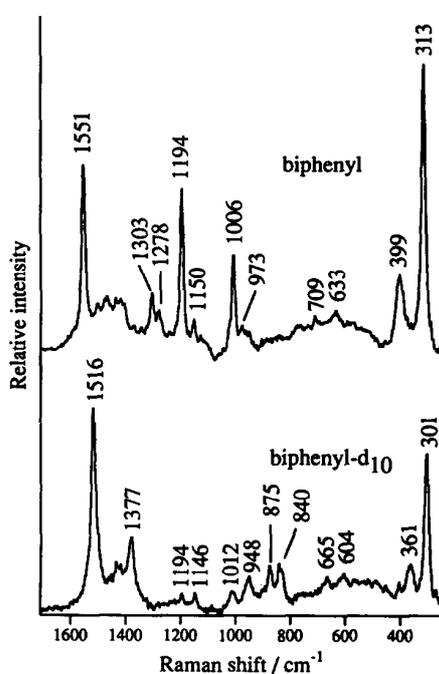


Fig. 2.6. Transient Raman spectra of S_1 biphenyl (top) and S_1 biphenyl- d_{10} (bottom) in *n*-heptane, probed at 610 nm.

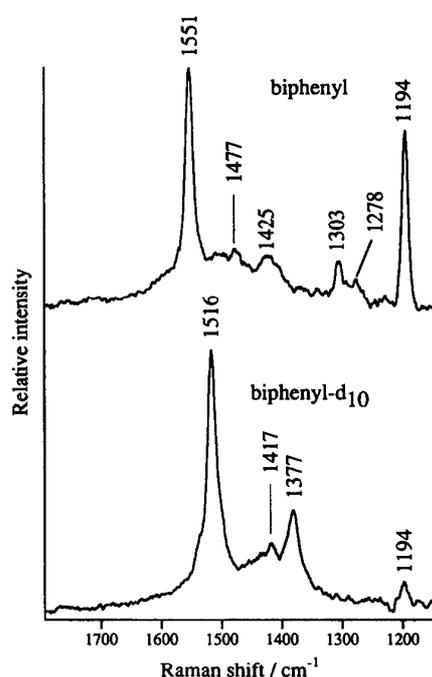


Fig. 2.7. The 1150-1750 cm^{-1} region of transient Raman spectra of S_1 biphenyl (top) and S_1 biphenyl- d_{10} (bottom) in cyclohexane- d_{12} , probed at 610 nm.

2-3-3. T_1 Biphenyl

T_1 BP のラマンスペクトルを Fig. 2-8 に示す。 S_1 BP に比べて非常にシンプルなスペクトルである。 T_1 BP で 7 つ、 T_1 BP- d_{10} で 4 つのバンドが観測されるのみである。 T_1 BP 高波数側の 3 本 (1568, 1475, 1354 cm^{-1}) の帰属は容易である。なぜなら、1300 cm^{-1} 以上の波数域に現れると予想される a モードは、 ν_4 - ν_6 の 3 つのみであるからである。1204 cm^{-1} の弱いバンドは S_0 BP の 1187 cm^{-1} バンドにあたり、周波数と重水素置換シフト (T_1 BP: 1204 \rightarrow 863 cm^{-1} , S_0 : BP 1187 \rightarrow 870 cm^{-1}) も良く対応し、 ν_7 モードとなる。963 cm^{-1} の強いバンドと 983 cm^{-1} のショルダーは ν_9 と ν_8 として差し支えない。335 cm^{-1} の弱いバンドは ν_{14} となる。 T_1 BP の重水素置換シフトは BP AR の場合と非常に似通っているため、 T_1 BP- d_{10} のバンドの帰属は BP AR のセクションにて議論する。

T_1 BP の ν_6 バンド (1364 cm^{-1}) の周波数は S_0 BP のそれよりも 80 cm^{-1} も高い。結合次数マーカーである ν_6 バンドの大きなシフトは、 S_0 に比べて T_1 において著しく結合次数が増していることを示している。このことは平面構造を強く示唆し、捻れマーカー ν_{13} バンドの観測されない事からも平面構造は確実と言える。

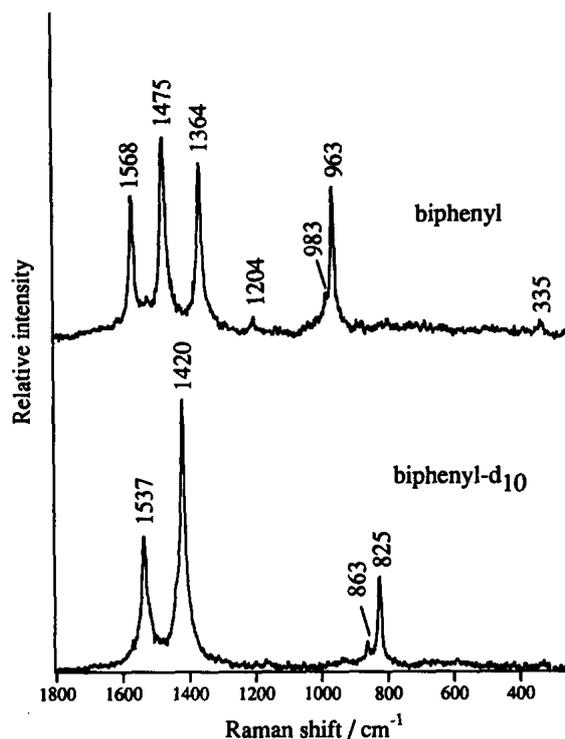


Fig. 2.8. Transient Raman spectra of T₁ biphenyl (top) and T₁ biphenyl-*d*₁₀ (bottom) in *n*-heptane, probed at 370 nm.

2-3-4. Biphenyl CR

BP CR がアセトニトリル中の光照射で生成する事が知られており、時間分解紫外可視吸収ピークを 650 nm と 350 nm にもつ[2.12]。Fig. 2-9 には 610 nm でプローブした場合の BP CR および BP-*d*₁₀ CR のラマンスペクトルを示す。BP CR で 9 本の、BP-*d*₁₀ CR で 7 本のバンドが観測されている。これらのうち、BP CR の 1674 cm⁻¹ バンドは、 $\nu_6 + \nu_{14}$ のコンビネーション、BP-*d*₁₀ CR の 1746 cm⁻¹ バンドは $\nu_5 + \nu_{14}$ のコンビネーションに帰属できる。BP CR の 675 cm⁻¹ バンドと BP-*d*₁₀ CR の 641 cm⁻¹ バンドは ν_{14} のオーバートーン $2\nu_{14}$ である。BP CR の残る 7 つのバンドは、 $\nu_4 - \nu_8$ と ν_{13} 、 ν_{14} に帰属される。391 cm⁻¹ に ν_{13} バンドが観測されていることは注目に値する。このバンドの S/N は、溶媒バンドの重なり起因して低い。そこで溶媒バンドの妨害を除くため、溶媒をメタノールとした測定も実施したが、このバンドは確かに観測された。

BP CR においても、結合次数マーカー ν_6 が S₀ BP に比べ 56 cm⁻¹ と大きくシフトしており、結合次数が増す方向である。これは平面構造を示唆するもので

あるが、捻れマーカ- ν_{13} が観測されている事を合わせると、BP CR の場合には完全な平面よりは極少しだけ捻れた構造をとっていると考えられる。

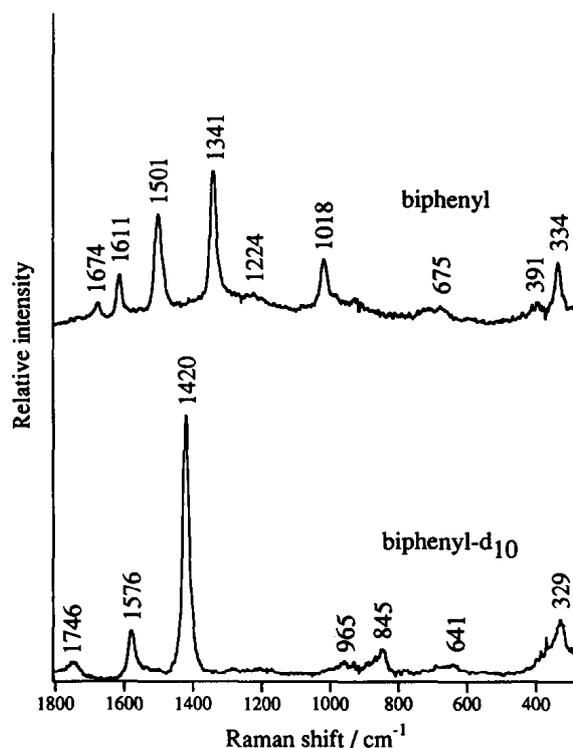


Fig. 2.9. Transient Raman spectra of biphenyl (top) and biphenyl- d_{10} (bottom) cation radicals in acetonitrile, probed at 610 nm.

2-3-5. Biphenyl AR

この直後のセクションで詳述するように、我々は低級アルコール中での光照射により BP CR と BP CR が同時生成することを見出した。このような溶媒中でカチオン成分をアンモニアで消光させることにより、BP AR のみのラマンスペクトルを得る事が可能である。Fig 2-10 に BP AR の 610 nm プロブにおけるラマンスペクトルを示す。これらのスペクトルは、化学的に調整した BP AR および BP- d_{10} AR のスペクトル[2.23]と良く一致している。

BP AR のスペクトルパターンは T_1 BP や BP CR のそれに良く似ており、6 個のバンドは ν_4 、 ν_6 、 ν_8 、 ν_9 、 ν_{12} に帰属される。このスペクトルでは低波数側の領域がレイリー散乱の強いウィングで隠されているため、共鳴条件を変えた測定を行った。416.5 nm プロブのスペクトルを Fig. 2-11 に示す。低波数側に

は 324 cm^{-1} のバンドが確認出来ている。 1201 cm^{-1} バンドは ν_7 に、 324 cm^{-1} バンドは ν_{14} に疑いなく帰属出来る。

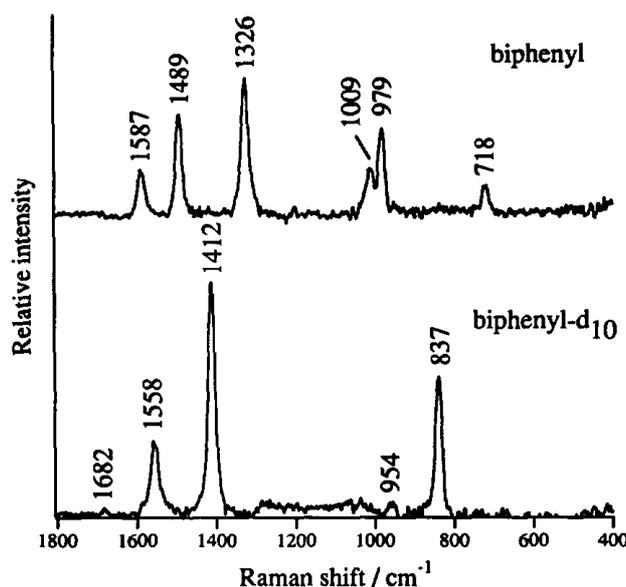


Fig. 2.10. Transient Raman spectra of biphenyl (top) and biphenyl- d_{10} (bottom) anion radicals in ethanol with ammonia, probed at 610 nm.

BP- d_{10} AR のバンドの帰属は、 T_1 BP- d_{10} や BP- d_{10} CR と同様に難しい。主要バンドである ν_6 が BP では観測されるにも関わらず、BP- d_{10} では観測されない事が原因である。Yamaguchi 等[2.24]はこの原因を PPP-SCF 分子軌道計算結果から説明している。彼らによると、BP の ν_6 モードはリング間の C-C 伸縮の寄与を多く含み、それに対して BP- d_{10} の場合はずっと小さい。結果として、 ν_6 モードと 625 nm 電子遷移の Franck-Condon 重なりは BP では大きい、BP- d_{10} では小さく、よって共鳴ラマン強度が BP では大きく、BP- d_{10} では小さくなる。彼らの計算予測によると、BP- d_{10} CR の ν_6 モードは 1250 cm^{-1} 周辺に存在するはずである。これを裏付けるように 416.5 nm プロブの BP- d_{10} AR のスペクトル上には 1203 cm^{-1} に弱いバンドが認められる。また、我々は BP- d_{10} CR の 370 nm プロブのスペクトルでも 1216 cm^{-1} バンドが出現する事を確認している。これらの弱いバンドを ν_6 モードに帰属するなら、BP- d_{10} CR および BP- d_{10} AR における残りのバンドの帰属は容易である。BP- d_{10} AR の 1682 cm^{-1} のバンドは ν_8 のオーバートーン $2\nu_8$ である。 T_1 BP においては ν_6 に相当するバンドは確認出来ないが、それ以外のバンドについては、BP- d_{10} CR および BP- d_{10} A との比較により辻褃の合う帰属が可能である (Table 2-2)。

結合次数マーカの周波数 1326 cm^{-1} は、やはり S_0 BP よりも結合次数が増大している事を示している。捻れマーカも観測されないため、BP AR は平面構造をとっていると結論出来る。

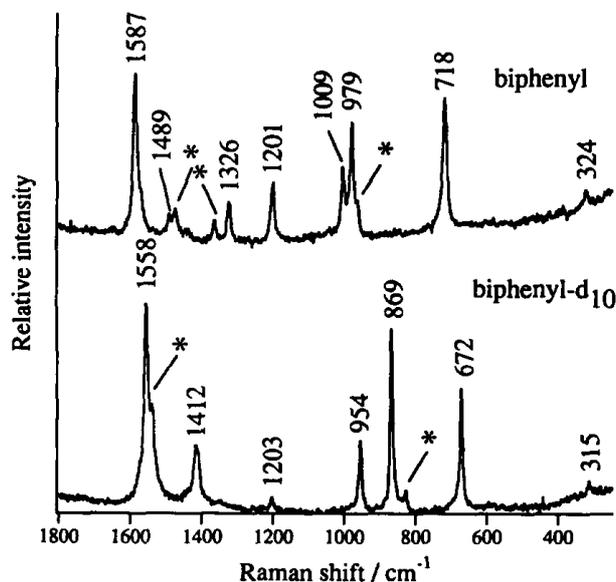


Fig. 2.11. Transient Raman spectra of biphenyl (top) and biphenyl- d_{10} (bottom) anion radicals in ethanol with ammonia, probed at 416.5 nm. Asterisks indicate the co-existing T_1 bands.

Table 2-2 にこれまで述べたラマンバンドの帰属をまとめる。低波数側の骨格振動モードの振動数は等原子体間であり差がないのに対して、結合次数マーカバンドの振動数に関しては、 S_0 BP とその他の過渡種で差が大きい。ビフェニル等原子体の構造的特徴として、(1) S_1 BP は捻れ D_2 構造、(2) T_1 BP は平面 D_{2h} 構造、(3) BP CR は平面より極少し捻れた D_2 構造、(4) BP AR は平面 D_{2h} 構造をとっており、フェニルリング間の結合次数は基底状態に比べ、 S_1 BP を除いた全ての過渡状態において 2 重結合性が増していると結論される。

Table 2.2. Observed vibrational frequencies (cm^{-1}) and assignments of Raman bands of biphenyl isoatomers

Assignments	S_0		S_1		T_1		CR		AR	
	BP	BP- d_{10}	BP	BP- d_{10}	BP	BP- d_{10}	BP	BP- d_{10}	BP	BP- d_{10}
ν_4	1612	1579	1551	1516	1568	1537	1611	1576	1587	1558
	1594									
ν_5	1506	1418			1475	1420	1501	1420	1489	1412
ν_6	1285	1193			1364		1341		1326	1203
ν_7	1187	870			1204	863	1224		1201	869
ν_8	1030	841			963	825	1018	845	1009	837
ν_9	1003	961			983			965	979	954
$\nu_{10}(\text{au})$	963	787								
$\nu_{11}(\text{au})$	838	654								
ν_{12}	743	693							718	672
$\nu_{13}(\text{au})$	407	355	399	361			391			
ν_{14}	313	300	313	301	335	(319) ^{a)}	334	329	324	315
$2 \times \nu_9$										1682
$2 \times \nu_{14}$			633	604			675	641		
$\nu_9 + \nu_{12}$			709	665						
$\nu_6 + \nu_{14}$							1674			
$\nu_5 + \nu_{14}$								1746		

a) From Ref. [2.13]

2-4. ビフェニルの光誘起電子移動反応

光誘起電子移動反応 (Photoinduced Electron-Transfer, PET) を経て生成する分子イオンラジカルは、光化学および光生物反応において重要な役割を果たしている。溶液中の PET メカニズムについては、時間分解吸収分光法および時間分解蛍光分光法を用いた研究例が多く蓄積されている[2.24]。これらの研究結果は、光イオン化の反応経路が電子供与体あるいは電子受容体となる励起状態の特性、励起光の波長や強度、溶媒環境などにより様々に変化する事を示しており、以下のようなメカニズムが提唱されている。(1)多光子吸収による直接イオン化[2.25]、(2)高励起一重項状態からの電子放出[2.26, 2.27]、(3)最低励起 1 重項 (S_1) 状態を介した段階的 2 光子イオン化[2.12]、(4) 最低励起 3 重項 (T_1) 状態を介した段階的 2 光子イオン化[2.28]、(5) 3 重項-3 重項消滅における分子間電子移動によるイオン化[2.29]、(6)溶媒分子との強い相互作用に支援される 1 光子あるいは 2 光子イオン化[2.30-2.39]、(7) S_1 状態と電子供与体あるいは受容体との出会いによるイオン対生成[2.26, 2.27, 2.40-2.42]。

これらのうち、溶媒依存性の高い 1 光子イオン化機構に興味が集まっている。Hirata 等は幾つかの芳香族ジアミンの 1 光子イオン化について、時間分解吸収

分光と過渡光導電性測定を用いた研究を実施した[2.30-2.34]。彼らは *N,N,N',N'*-tetramethyl-*p*-phenylenediamine (TMPD)のイオン化閾値が極性溶媒中で著しく低下する (3.6 eV) 事を報告している[2.30-2.32]。対して、アルコールガラス中の値は 4.75 eV (メタノール)、4.90 eV (エタノール)、4.95 eV (*n*-プロパノール)、5.00 eV (*n*-ブタノール) であり、気相での値は 6.65 eV である[2.43]。溶媒の極性がイオン化閾値に大きな影響を与え、溶質-溶媒間のエクサイプレックス様相互作用がアセトニトリル中では非常に重要である事が証明された。ペリレンも広範に研究されている分子の1つであり、極性溶媒中でカチオン・アニオンの両イオンを光生成する。これについては、幾つかの相反するイオン化スキームが提唱されている[2.26, 2.28, 2.35, 2.36]。最も最近の Konuk 等の報告[2.36]では、ペリレンのアセトニトリル及びジメチルホルムアミド中の PET 機構解析が時間分解吸収分光によってなされている。Hirata 等と同様に、彼らは、 S_1 ペリレンと溶媒分子の強い相互作用がペリレンの PET において重要な役目を果たしており、ペリレンは段階的 2 光子吸収でイオン化すると結論づけている。

PET を研究する手法としては時間分解吸収分光が最もスタンダードである[2.44]。しかし、時間分解吸収分光では混在する過渡状態のバンドの重なりが往々にして起こり、個々の過渡状態のダイナミクス追跡を困難にする。時間分解振動分光はエネルギー分解能が高いため、時間分解吸収分光で区別しづらい過渡状態を個別に検出でき、かつ分子構造情報をもたらすという利点を有する。Hub 等[2.40, 2.41]は *trans*-スチルベンと芳香族シアノ化合物あるいは高級アミンの間で起こる PET を時間分解ラマン分光により研究した。Tahara 等[2.42]はクロラニル/アルキルベンゼン電荷移動錯体における T_1 クロラニルの構造変化につき検討を行った。Kamisuki 等[2.37-2.39]は時間分解 CARS 法を用いて、様々な電子供与性を持つ溶媒中でのジフェニルブタジエンおよびジフェニルヘキサトリエンのカチオン-アニオン光生成を報告している。彼らはジフェニルポリエンのカチオンおよびアニオンラジカルは 1 光子吸収で生成し、励起状態における溶質-溶媒相互作用が重要な因子 (溶媒支援光イオン化) であるとしている。カチオン-アニオンの生成収率を決めるファクターが溶媒の電子供与性と誘電率である点につき議論している。Vauthey 等[2.45]は 1,2,4-トリメトキシベンゼン/9,10-アントラキノン系の時間分解ラマン分光実験を実施した。光励起後

生成する geminate イオンペアから自由なイオンに分離する過程でのカチオンの構造変化を始めて捉えた報告である。

セクション 2.3 で我々はビフェニル等原子体の時間分解ラマンスペクトルの帰属を行った。前述のとおり、我々は BP のアルコール中での光励起により BP CR (以後 BP⁺と表記) と BP AR (以後 BP[•]) のラマンバンドが同時に観測される事を見いだした。S₁ BP, BP⁺, BP[•]は同じ 650 nm 周辺にブロードな吸収をもつ[2.12, 2.23]。加えて T₁ BP の吸収のテール[2.46]とアルコール中の溶媒和電子[2.47]もこの領域に吸収をもつことが知られている。この状況が BP の PET ダイナミクスを時間分解吸収分光で追跡することを非常に困難にしている。本研究では、BP⁺と BP[•]のアルコール中での光生成過程を時間分解ラマン分光を用いて解析した結果を報告する。BP⁺は 1 光子過程で S₁ BP を経て生成し、BP[•]は溶媒和電子と S₀ BP の出会いで生成する事を示す。BP⁺と BP[•]の生成収率を決定づける要因についても議論する。

2-4-1. スペクトル解析

ラマン分光の結果の説明に入る前に時間分解吸収分光の結果について触れておきたい。これによって時間分解ラマン分光の有用性を明確に出来ると思われるからである。Fig. 2-12 に *n*-ヘプタン中とエタノール中での BP の時間分解可視吸収スペクトル (遅延時間 0 および 40 nsec) を示す。実線はエタノール中、点線が *n*-ヘプタン中のスペクトルである。遅延時間 0 ns ではどちらのスペクトルでも 660 nm の吸収バンドと、610 nm のショルダーが明確に観測されており、これらは既に S₁ BP の吸収に帰属されている[2.12]。遅延時間 40 ns では、*n*-ヘプタン中のスペクトルは T₁ BP のものに一致している[2.46]。一方、エタノール中では T₁ BP の吸収に加えてブロードなバックグラウンド様の吸収が重なってきている。この吸収は BP⁺と BP[•]の寄与を含むものである。また、エタノール中の溶媒和電子のブロードな吸収が 700 nm 周辺にバンド幅 200 nm 程度で現れる事も知られている[2.47]。このように 4 つの過渡状態の吸収バンドが同じ波長域・時間域で重なっており、時間分解紫外可視吸収分光による光励起ダイナミクス解析が難しい事は明らかである。

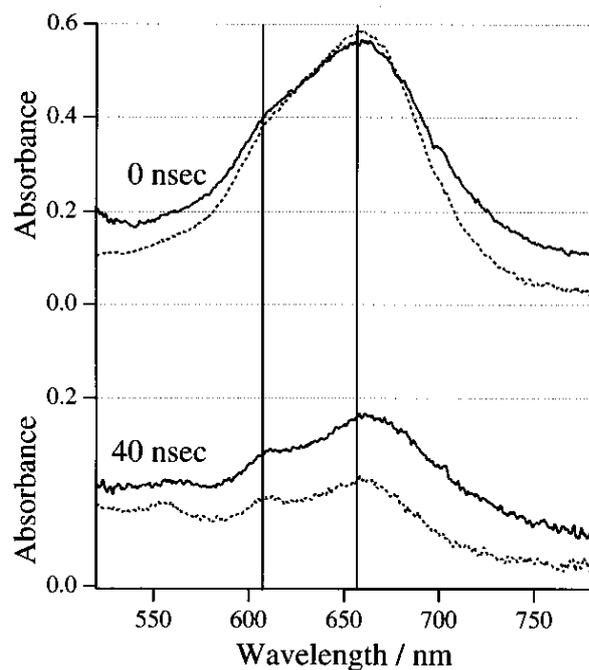


Fig. 2.12. Time-resolved absorption spectra of biphenyl in *n*-heptane (dotted lines) and in ethanol (solid lines). Concentration of biphenyl is 2 mM.

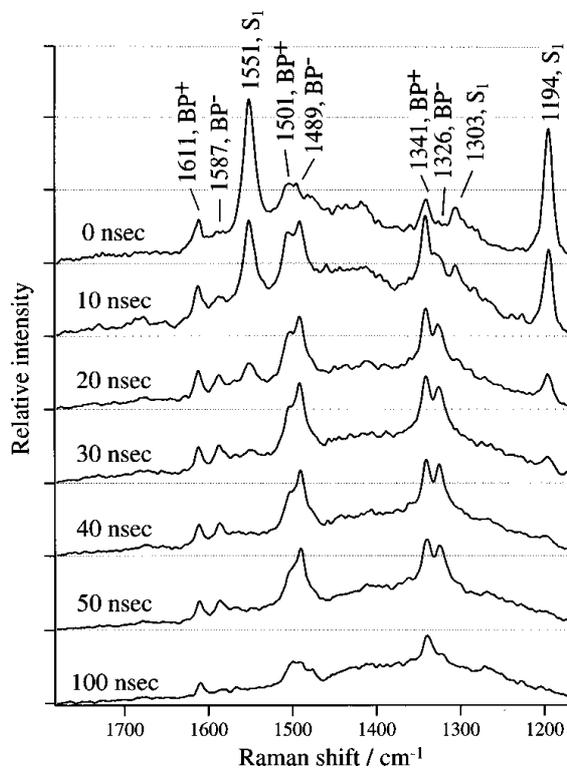


Fig. 2.13. Time-resolved Raman spectra of photoexcited biphenyl in ethanol, probed at 610 nm. Concentration of the solute biphenyl is 5 mM.

エタノール中で測定した BP の時間分解ラマンスペクトルを Fig. 2.13 に示す (プローブ波長: 610 nm、遅延時間: 0-100 nsec)。ラマンバンド強度は溶媒のラマンバンドを内部標準として規格化してある。3 つの異なる寿命をもつラマンバンドが観測されている。S₁ と表記した短寿命のバンドは励起後 30 ns 以内に減衰し、*n*-ヘプタン中でも観測されるもので、S₁ BP に問題なく帰属される。BP⁺と表記したバンドはアセトニトリル中でも観測されるもので、アンモニアにより消光される。これらも問題なく BP⁺に帰属される。もう 1 種類観測されているバンド (BP[•]と表記) はセクション 2.3 で記述した BP[•]のバンドである。この系にアンモニアを添加すると BP⁺バンドだけが消光され、BP[•]バンドは消光されず残る。ここで注意すべきは、プローブ光波長 610 nm は(BP[•])^{*}←BP[•]の吸収 (620 nm) に丁度共鳴しており、(BP⁺)^{*}←BP⁺の吸収ピーク (680 nm) からは少々ずれている点である。BP[•]の生成濃度は BP⁺よりもずっと低いにも関わらず、共鳴条件の違いにより BP⁺と同等のラマン強度を示しているのである。610 nm でプローブすることで、S₁ BP, BP⁺および BP[•]のダイナミクスを同時に追跡できる訳である。1400 cm⁻¹ 周辺のブロードなバックグラウンドは、ポンプ光とプローブ光が共存するのみ出現し、プローブ波長を変えても同じ波長に現れる。このブロードバンドの寿命はマイクロ秒オーダーと見積もられ、BP⁺や BP[•]の寿命よりもずっと長い。我々は T₁ BP がこの波長域に弱い過渡吸収を示す事を確認しており、このバンドは T₁←T_n 発光である可能性が示唆される。

Fig. 2.14 にエタノール中のラマンスペクトルの溶質濃度依存性を示す (遅延時間: 20 ns)。濃度が高いほど BP[•]の相対強度が大きくなるのを見て取れる。また 1 mM 以下の濃度では、BP[•]のバンドは全く観測出来なくなる。このように、BP[•]の生成収率は濃度が高いほど増大する事がわかり、BP[•]の生成機構に 2 分子過程が関与している事を示している。

BP⁺の生成収率のポンプ光強度依存性の検討結果を Fig. 2.15 に示す。この測定は BP⁺のみが生成する低濃度 (0.5 mM) で実施している (遅延時間: 25 ns)。低濃度条件をとった理由は、BP[•]の共存下では BP⁺の寿命に影響が現れる可能性が予想されるためである。また、25 ns の遅延時間はポンプ光とプローブ光の時間的な重なりを排除するための条件であり、ポンプ光とプローブ光の 2 光子によるイオン化で BP⁺が生成する可能性を予め排除している。プローブ光強度依存性の検討も実施したが、全てのバンドの相対強度に変化は見られなかった。Fig. 2.14 は BP⁺の生成が 1 光子過程である事を如実に示している。

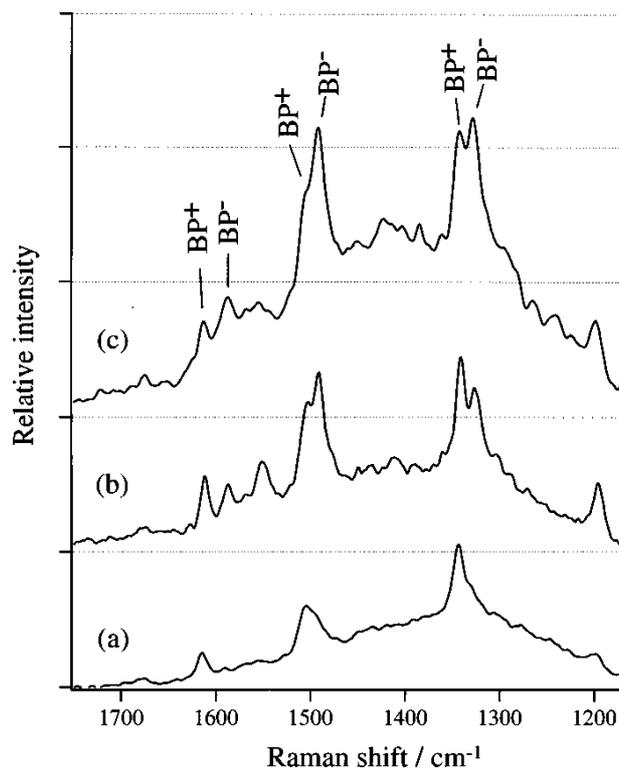


Fig. 2.14. The transient Raman spectra of photoexcited biphenyl in ethanol solution of different concentrations. (a) 2 mM, (b) 5mM, (3) 10mM.

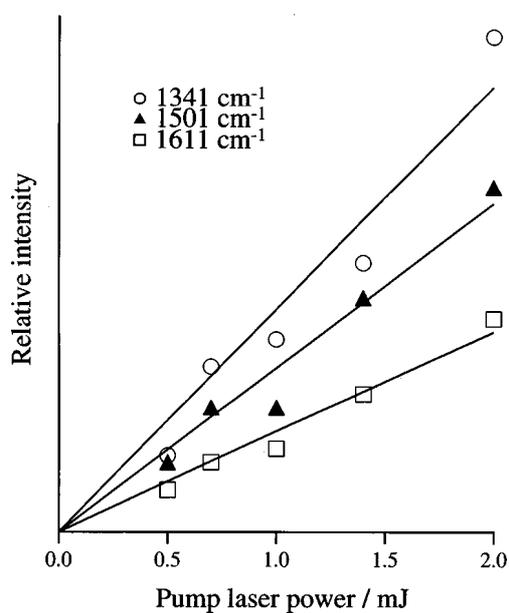


Fig. 2.15. Pump-laser power dependence of Raman intensities of biphenyl cation radical.

ここで BP^+ の 1 光子イオン化について考察を加える。 S_0 BP からの直接的な 1 光子イオン化は考えづらい、なぜなら BP のイオン化ポテンシャルの値は 8.34 eV であり、励起光の 266 nm は換算すると 4.70 eV であるからである。加えて、1 光子での直接イオン化は S_1 BP と BP^+ の同時生成をもたらすはずであるが、観測結果はそうなっていない。 BP^+ はある前駆体から自発的に発生していることになる。前駆体である可能性のあるのは S_1 BP と T_1 BP であるが、後者の寿命はマイクロ秒オーダーであり、 BP^+ のラマン強度のピークが 10 ns 程度であることは、 T_1 BP が前駆体である可能性を否定するものである。 S_1 BP が BP^+ の前駆体であるなら、極性溶媒中と非極性溶媒中で S_1 BP の寿命が変わるはずであり、この変化を時間分解蛍光分光で確認した (Fig. 2.16)。予想に反して、 S_1 BP の寿命はエタノール中で 12 ns であるのに対し *n*-ヘプタン中では 7.2 ns であった。項間交差の速度が溶媒の極性により大きく変わってしまっており、イオン化の効果を隠蔽しているようである。しかし、消去法的に前駆体を S_1 BP とするのが妥当であろう。

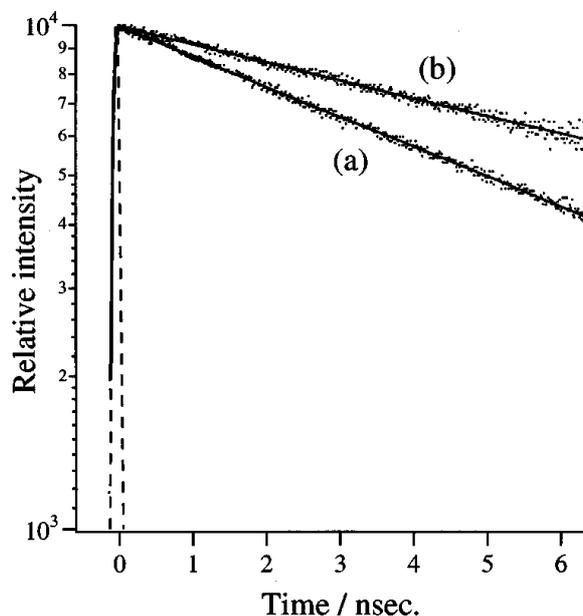


Fig. 2.16. Fluorescence lifetime of biphenyl in *n*-heptane (a) and in ethanol (b).

Fig. 2.17 に、メタノール、エタノール、*n*-ブタノール中でのラマンスペクトルの比較を示す (遅延時間: 30 ns)。どのアルコール中에서도明らかに BP^+ と BP^- のバンドが認められ、 BP^+ と比較して BP^- の相対強度はアルキル鎖の長いアルコ

ール中ほど強くなっている。この現象は溶媒和電子の移動度の違いに起因するものと考えられる。言い換えれば、電子は高級アルコール中ほど弱く溶媒和され、電子と溶媒分子の相互作用は小さい訳である。高級アルコール中での BP^+ の収率が低いのは、高級アルコールのカチオン種に対する溶媒和力が低いことに帰結される。

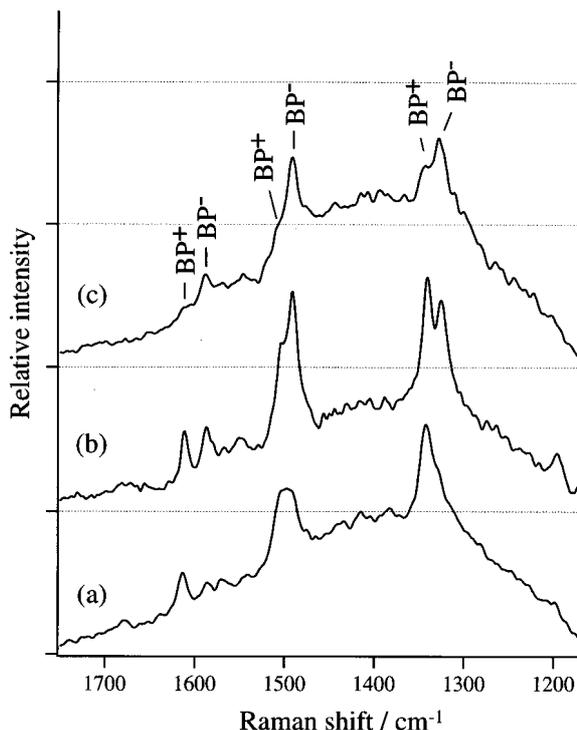


Fig. 2.17. The transient Raman spectra of photoexcited biphenyl in three alcohols. (a) methanol, (b) ethanol and (c) *n*-butanol.

2-4-2. 動力学解析

Fig. 2.18 にエタノール中での 3 つの過渡状態のラマンバンドの時間挙動を示す。この立ち上がり及び減衰データは、 BP^+ の 3 本 ($1611, 1501, 1341 \text{ cm}^{-1}$)、 BP の 3 本 ($1587, 1489, 1326 \text{ cm}^{-1}$)、 $\text{S}_1 \text{ BP}$ の 2 本 ($1551, 1194 \text{ cm}^{-1}$) のバンドを、バックグラウンド減算、規格化、平均化して得たものである。 $\text{S}_1 \text{ BP}$ は励起と同時に立ち上る。 BP^+ は 10 ns まで立ち上がって、数 100 ns のレンジで減衰している。 BP はずっと遅れて 30 ns で立ち上がりきり、 BP^+ よりも速く減衰している。

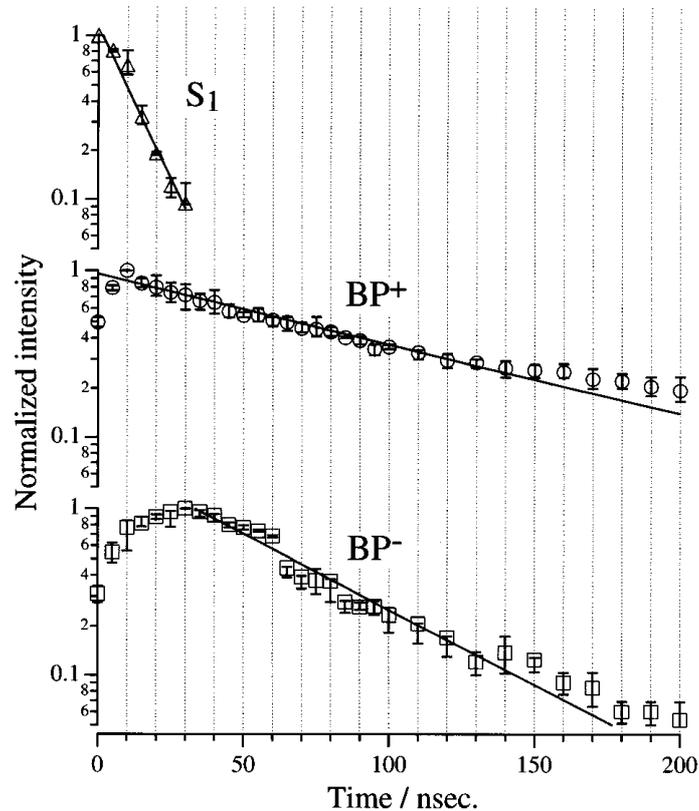


Fig. 2.18. Temporal behavior of S_1 BP, BP CR and BP AR after photoexcitation in 5 mM ethanol solution. All the data are normalized by the maximum intensities of each species. Straight lines indicate best fitted exponential decay curves.

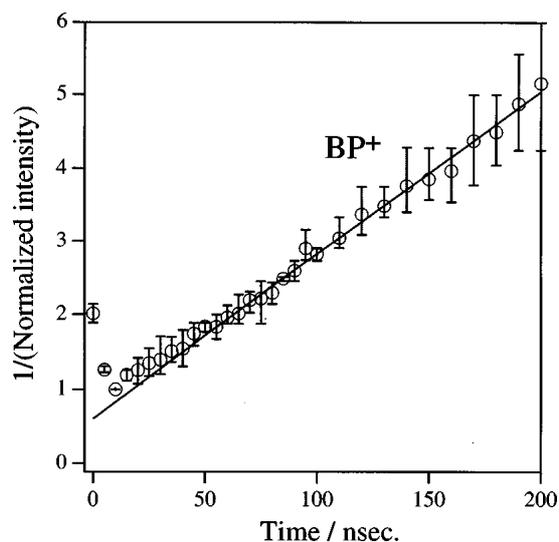


Fig. 2.19. The plot of reciprocal normalized intensities of BP^+ against time.

BP⁺とBP[•]の減衰挙動に関しては熟考が必要である。Fig. 2.18 から明らかなように、BP⁺の減衰は単一指数関数からの乖離が大きい。Fig. 2.19 はBP⁺の規格化強度の逆数を遅延時間に対してプロットしたもので、50 ns 以降の減衰は2次反応と見なす方が妥当である。BP⁺の減衰経路には2つのパスが想定出来る。1つはBP⁺による溶媒和電子の再捕獲 (BP⁺ + e⁻ → BP) であり、もう1つはBP[•]との再結合 (BP⁺ + BP[•] → 2BP) である。最初期での geminate 再結合は無視してよいだろう。BP⁺に2つの減衰チャンネルを仮定した速度方程式は、

$$d[BP^+]/dt = -k_1[BP^+][e^-] - k_2[BP^+][BP^\bullet], \quad (2.1)$$

ここで、[BP⁺]と[BP[•]]はBP⁺とBP[•]の濃度であり、 k_1 と k_2 は溶媒和電子再捕獲とBP⁺/BP[•]再結合の速度定数である。電荷保存の条件 ([BP⁺] = [e⁻] + [BP[•]]) と量的仮定 ([BP⁺] ~ [e⁻] >> [BP[•]]) から、式(1)は次のように近似出来る。

$$d[BP^+]/dt = -k_1[BP^+]^2 - k_2[BP^+][BP^\bullet]. \quad (2.2)$$

Fig. 2.17 に示した結果は、式(2.2)の第1項が50 ns 以降の時間帯では支配的となっており、[BP⁺]は主に溶媒和電子再捕獲により減衰する事を示している。一方、BP[•]の減衰チャンネルはBP⁺との再結合 (BP⁺ + BP[•] → 2BP) と自発的電子放出 (BP[•] → BP + e⁻) からなると仮定される。これに対応する速度方程式は、

$$d[BP^\bullet]/dt = -k_2[BP^+][BP^\bullet] - k_3[BP^\bullet], \quad (2.3)$$

となり、 k_3 は自発的電子放出の1次速度定数である。Fig. 2.16 におけるBP[•]の減衰挙動は非常に複雑で、式(2.3)のどちらの項が支配的かは判断出来ない。

BP⁺とBP[•]の立ち上がり挙動が異なる事から、両者は同時生成するのではなく、BP⁺の生成速度がBP[•]の生成よりずっと速いことを示している。この結果はBP⁺がS₁BPからの電子放出で1分子的に生成するという我々の結論に合致している。放出電子は1 ns 以内に溶媒和されると予測される[2.48]。ビフェニル分子はパルスラジオリシス実験において溶液中の電子の易動度を測定する際に用いられる典型的な電子補足剤である[2.49]。よってBP[•]の生成はS₀BPが溶媒和電子を捕獲する事で起こるとすることは予想に難しくない。

上述の議論をまとめるとBP PET 機構はFig. 2.20 に示すようなものになる。まず、BPは266 nmの光子を1個吸収してS₃BP経由の内部転換でS₁BPが生成する。S₁BPから電子が自発的に放出され、BP⁺と溶媒和電子が出来る。溶媒和電子は溶液中を拡散してS₀BPに到達、捕獲されてBP[•]が生成する。BP⁺と溶媒和電子の生成は1光子イオン化であると見なされる。初めに述べたよう

に、気相の BP のイオン化エネルギーは 8.34 eV (≈ 150 nm) と報告されており [2.50]、266 nm での 1 光子イオン化は通常では考えにくい。カチオンラジカル+電子+溶媒分子からなる全系の自由エネルギーが極性溶媒分子による溶媒和によって大きく引き下げられていると考えられる。アセトニトリル中では、溶質分子/溶媒分子のエクサイプレックス用相互作用がイオン化閾値を大きく引き下げる要因となっているようである [2.30-2.32]。アセトニトリルはアニオン凝集体を形成して強く電子を溶媒和することが知られている。一方、アルコールは電子の廻りに比較的緩いクラスターを形成していると考えられている。これはアルコールの電子親和性がアセトニトリルよりずっと小さい事を意味する。

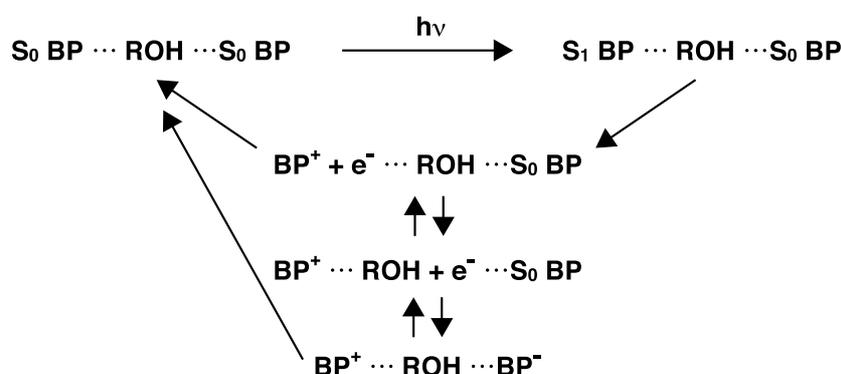


Fig. 2.20. Proposed mechanism of biphenyl photoinduced electron transfer.

S_1 BP の減衰速度定数 k_{S1} は、 $k_{S1} = k_{flu} + k_{isc} + k_{ion}$ で表される。ここで、 k_{flu} 、 k_{isc} 、 k_{ion} は、それぞれ蛍光発光、項間交差、イオン化の速度定数である。 k_{S1} の値は、蛍光寿命の値から、エタノール中で $8.1 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ 、*n*-ヘプタン中で $13.9 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ と計算される (Fig. 2.14)。 S_1 BP は (S_0 BP からは) 遷移禁制準位であるので、 k_{flu} の値は k_{isc} や k_{ion} の値よりずっと小さく、蛍光寿命は実質 $k_{isc} + k_{ion}$ で決定される。 k_{ion} の値は *n*-ヘプタン中よりもエタノール中の方が大きいことは、*n*-ヘプタン中でイオン化が起こらない事から明らかである。しかし、蛍光寿命の比較から $k_{isc} + k_{ion}$ の値は *n*-ヘプタン中よりもエタノール中の方が小さいという結果であった。この結果は k_{isc} の値がエタノール中より *n*-ヘプタン中で大きい事と同時に k_{isc} が k_{ion} より大きい事を意味する。このように考えると k_{ion} の値はエタノール中では $1 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ より大きくはないであろうと予測出来る。即ち S_1 BP からの電子放出はゆっくりとした過程であることになる。

BP⁺の生成には、BP⁺と溶媒和電子を安定化させるために溶媒の極性が重要である。しかし、BP⁺の生成には、溶媒和電子は S₀ BP に到達するために溶媒中を拡散出来なければならず、溶媒和は強すぎてはならない。極性溶媒中の電子の移動度の正確な測定は容易ではない[2.49]とは言え、極性の強い溶媒ほど移動度が低いという傾向が知られている。我々の結果は、カチオン収率が溶媒の極性により決定されており、アニオン収率が溶媒中の電子の移動度によって決まっていることを示している。

新しいタイプのビフェニルの光誘起電子移動反応が時間分解ラマン分光によって見いだされた。1光子吸収で励起された最低励起1重項状態からの自発的電子放出によりビフェニルカチオンラジカルと溶媒和電子が生成し、溶媒和電子を基底状態のビフェニルが捕獲することでビフェニルアニオンラジカルが生成する機構が提唱できた。カチオンおよびアニオンの収率はそれぞれ、溶媒の極性と溶媒中での電子の移動度によって決定される。

2-5. 参考文献

- [2.1] A. Almendinger, O. Bastiansen, L. Fernholt, B. Cyvin, S. Cyvin and S. Samdal, *J. Molec. Struct.*, **128**, 59 (1985).
- [2.2] J. Trotter, *Acta Crystallogr.*, **14**, 1135 (1961).
- [2.3] A. Hargreaves and S. H. Rizvi, *Acta Crystallogr.*, **15**, 365 (1962).
- [2.4] G.-P. Charbonneau and Y. Delugeard, *Acta Crystallogr., Sect. B*, **32**, 1420 (1976).
- [2.5] O. Bastiansen, *Acta Chem. Scand.*, **3**, 408 (1949).
- [2.6] H. Suzuki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **32**, 1340 (1959).
- [2.7] E. D. Schmid and B. Brosa, *J. Chem. Phys.*, **56**, 6267 (1972).
- [2.8] R. M. Barrett and D. Steele, *J. Molec. Struct.*, **11**, 105 (1972).
- [2.9] V. J. Eaton and D. Steele, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **2**, 1601 (1973).
- [2.10] H. Cailleau, J. L. Baudour and C. M. E. Zeyen, *Acta Crystallogr., Sect. B*, **35**, 426 (1979).
- [2.11] H. Hamaguchi, *Vibrational Spectra and Structure* (Edited by J. R. Durig), **Vol. 16**, 227, Elsevier, Amsterdam (1987).
- [2.12] C. Kato, H. Hamaguchi and M. Tasumi, *Chem. Phys. Lett.*, **120**, 183 (1985).

- [2.13] G. Buntinx and O. Poizat, *J. Chem. Phys.*, **91**, 2153 (1989).
- [2.14] S. Yamaguchi and H. Hamaguchi, *Chem. Phys. Lett.*, **227**, 255 (1994).
- [2.15] T. Tahara and H. Hamaguchi, *Appl. Spectrosc.*, **47**, 391 (1993).
- [2.16] G. Zerbi and S. Sandroni, *Spectrochim. Acta*, **24A**, 483 (1968);
26A, 1951 (1970).
- [2.17] A. Bree, C. Y. Pang and L. Rabeneck, *Spectrochim. Acta*, **27A**, 1293 (1971).
- [2.18] R. Coffman and D. S. McClure, *Can. J. Chem.*, **36**, 48 (1958).
- [2.19] D. S. McClure, *Can. J. Chem.*, **36**, 59 (1958).
- [2.20] R. M. Hochstrasser and H. N. Sung, *J. Chem. Phys.*, **66**, 3265 (1977).
- [2.21] C. Kato, Doctoral Thesis, The University of Tokyo (1985).
- [2.22] J. Murakami, M. Ito and K. Kaya, *J. Chem. Phys.*, **74**, 6505 (1981).
- [2.23] C. Takahashi and S. Maeda, *Chem. Phys. Lett.*, **24**, 584 (1974).
- [2.24] 例えば、*Dynamics and Mechanisms of Photoinduced Electron Transfer and Related Phenomena*, edited by N. Mataga, T. Okada and H. Masuhara (Elsevier, Amsterdam, 1992), and references therein.
- [2.25] J. T. Richards, G. West and J. K. Thomas, *J. Phys. Chem.*, **74**, 4137 (1970).
- [2.26] K. H. Grellmann and A. R. Watkins, *Chem. Phys. Lett.*, **9**, 439 (1971).
- [2.27] A. R. Watkins, *J. Phys. Chem.*, **80**, 713 (1976).
- [2.28] K. Kawai, Y. Yamamoto and H. Tsubomura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **43**, 2266 (1970).
- [2.29] A. Kawada and R. C. Jarnagin, *J. Chem. Phys.*, **44**, 1919 (1966).
- [2.30] Y. Hirata and N. Mataga, *J. Phys. Chem.*, **87**, 1680 (1983).
- [2.31] Y. Hirata and N. Mataga, *J. Phys. Chem.*, **87**, 3190 (1983).
- [2.32] H. Hirata and N. Mataga, *J. Phys. Chem.*, **89**, 4031 (1985).
- [2.33] Y. Hirata, N. Mataga, Y. Sakata and S. Misumi, *J. Phys. Chem.*, **87**, 1493 (1983).
- [2.34] Y. Hirata and N. Mataga, *J. Phys. Chem.*, **88**, 3091 (1984).
- [2.35] M. Ottolenghi, *Chem. Phys. Lett.*, **12**, 339 (1971).
- [2.36] R. Konuk, J. Cornelisse and S. P. McGlynn, *J. Chem. Phys.*, **82**, 3929 (1985).

- [2.37] T. Dudev, T. Kamisuki, N. Akamatsu and C. Hirose, *J. Phys. Chem.*, **95**, 4999 (1991).
- [2.38] T. Kamisuki and C. Hirose, *J. Phys. Chem.*, **95**, 5003 (1991).
- [2.39] T. Kamisuki, T. Dudev and C. Hirose, *J. Phys. Chem.*, **95**, 5845 (1991).
- [2.40] W. Hub, S. Schneider, F. Dörr, J. T. Simpson, J. O. Oxman and F.D. Lewis, *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 2044 (1982).
- [2.41] W. Hub, U. Klütter, S. Schneider, F. Dörr, J. D. Oxman and F. D. Lewis, *J. Phys. Chem.*, **88**, 2308 (1984).
- [2.42] T. Tahara and H. Hamaguchi, *J. Phys. Chem.*, **96**, 8252 (1992).
- [2.43] A. Bernas, M. Gauthier, D. Grand and G. Parlant, *Chem. Phys. Lett.*, **17**, 439 (1972).
- [2.44] N. Mataga, T. Okada, Y. Kanda and H. Shioyama, *Tetrahedron*, **42**, 6143 (1986).
- [2.45] E. Vauthey, D. Phillips and W. Parker, *J. Phys. Chem.*, **96**, 7356 (1992).
- [2.46] D. Lavalette and C. Tetreau, *Chem. Phys. Lett.*, **29**, 204 (1974).
- [2.47] L. M. Dorfman and F. Y. Jou, *Electron in Fluids* (Edited by J. Jortner and N. R. Kestner), 447, Springer-Verlag, Berlin (1973).
- [2.48] Y. Hirata and N. Mataga, *J. Chem. Phys.*, **94**, 8503 (1990).
- [2.49] J. A. Delaire, M. O. Delcourt and J. Belloni, *J. Phys. Chem.*, **84**, 1186 (1980).
- [2.50] R. Ruscic, B. Kovac, L. Klasinic and H. Gusten, *Z. Naturforsch. A*, **33**, 1006 (1978).

第3章 電子写真感光体における光キャリア発生ダイナミクス

3-1. 緒言

光導電性材料と静電気力を利用した画像形成方式である電子写真は、1938年に米国の C. F. Carlson が発明し[3.1]、1950年代に複写機として実用化され、その後コンピュータ用プリンターに応用された。今日、彼の発明した電子写真プロセス (Carlson プロセス) は画質、操作性、信頼性に優れ、高速であるなどの特長により普通紙複写機やレーザープリンタとしてオフィスで広く利用され、デジタル複写機、印刷機などに応用分野が広がっている[3.2]。電子写真に用いられる感光体としては、Se、Se 合金、CdS、ZnO などの無機材料が最初に実用化されたが、1970年代から有機光導電体を用いた有機感光体の実用化され、性能の飛躍的な向上とともに有機感光体が主流となり[3.3-3.5]、現在では感光体の市場を完全に席卷してしまった。

現行の大半の有機感光体は、荷電キャリアの発生と輸送の機能を個別の材料に分担させた積層型感光体である。機能分離型の構造を取る事により、電荷発生能 (感度) と、表面帯電性あるいは機械的強度等を両立させることが可能となり、有機感光体は大きな発展を遂げた。最もシンプルな積層型感光体は Fig. 3.1 に示すように、Al 合金の基体 (多くはドラム) 上に電荷発生層 (CGL: charge generation layer) と電荷輸送層 (CTL: charge transport layer) を順次湿式塗布したものである。CGL は光を吸収し高効率で正負の荷電キャリアを発生する電荷発生剤 (CGM: charge generation material) の高分子分散膜であり、CTL は電荷移動度が高く荷電キャリアの輸送能力に優れた電荷輸送剤 (CTM: charge transport material) の高分子固溶体膜である。それぞれの膜厚は、CGL が 0.2~1.0 μm 、CTL が 10~30 μm 程度である。トータルで 30 μm 程度の膜厚の有機絶縁膜に 600~900 V (単位膜厚で 20~30 $\text{V } \mu\text{m}^{-1}$) の高電圧を帯電させて使用することになる。積層型有機感光体におけるキャリア発生の概略を Fig. 3.2 に示す。CTL を透過し CGL に達した光は CGM に吸収され、電界下で正負の荷電キャリアを生成する。発生したキャリアのうち、ホールは CTL に注入される。注入後のホールは CTL 中をホッピング伝導し、感光体表面の負電荷を中和する。一方、電子は基体側の正電荷を中和する。

CGM として用いられている有機導電性材料は、レーザープリンタなどのデジタル感光体ではフタロシアニン系顔料であると考えて差し支えない。デジタル感光体では 800 nm 周辺のレーザーダイオードまたは LED アレイの波長で効率

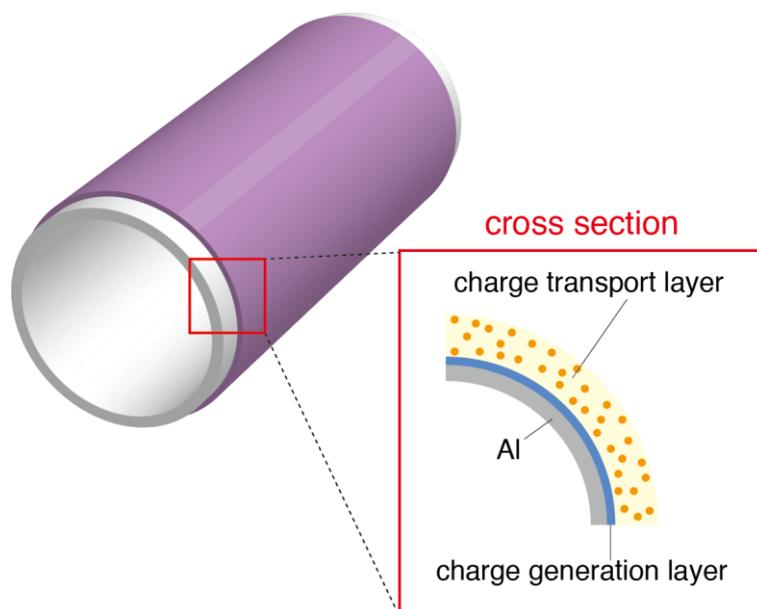


Fig 3.1. Structure of photoreceptor drum.

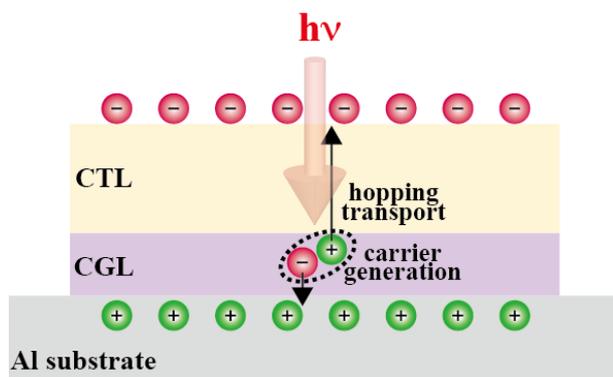


Fig 3.2. Photocarrier generation process in layered organic photoreceptor.

よくキャリア発生する必要がある。フタロシアニン系顔料におけるキャリア発生は一般的に言われる内因的 (intrinsic) 機構であり、電界下の光照射で CGM 単独でキャリア発生が可能なるものである。 σ クロラニルやトリニトロフルオレンなどの強い電子供与性分子の存在下では外因的 (extrinsic) 機構も取りえる

ことが報告されているが[3.6]、通常の使用状況（バインダー、CTM や各種添加剤など極弱い電子供与性材料の存在下）では、ほぼ内因的と考えられる。

この章ではフタロシアニン系顔料におけるキャリア生成の最初期過程を時間分解蛍光分光により解析した結果について述べる。

3-2. 実験方法

この章における研究で用いた自作測定系は、（電界変調）時間分解蛍光分光システムである。フタロシアニン系顔料の蛍光励起には、モードロック Ti:サファイアレーザー（Coherent MIRA 900-F: 75.5 MHz repetition rate, 100 fsec pulse width, $\lambda=800$ nm）を使用した。典型的な励起強度は、平均出力で $300 \mu\text{W mm}^{-2}$ 、パルスエネルギーで 4 pJ mm^{-2} である。

通常的时间分解蛍光測定においては、ストリークスコープ（Hamamatsu C4334）を装備したシングルポリクロメータ（Chromex 250is）を検出系とした。時間分解能は約 10 ps である。ストリークスコープは単一光子計数モードで使用した。電界変調時間分解蛍光分光システムは、電界の有無における蛍光減衰挙動の微小な差異を検出すべく、我々が新たに開発したものである。この測定系に関して詳しく述べる（Fig. 3.3）。通常の測定系に加えた改良点は以下のようなものである。まず励起ビームをビームスプリッタ BS1 で 2 つに分岐する。一方のビームはチョッパーブレードの外側でチョップされ、もう一方のビームはチョッパーブレードの内側でチョップされる。チョッパーブレードは片方のビームが透過する時にもう片方がブロックされるように特別に作製したものである。チョッパーは 2 つのビームを約 30 Hz で交互に通過させる。両ビームのパワーは可変 ND フィルターを用いて同一になるように調整する。2 つのビームは再びビームスプリッタ BS2 で同軸上に合わせられ試料に照射される。一方のビームの BS1 と BS2 間の光路長は他方よりも約 30 cm (~ 1 ns) 長く設定する。矩形波電界をチョッパーの周波数に同期するようにファンクションジェネレータ（NF Electronic FG-121B）と高速アンプ（NF 4005）を用いて試料に印加する。結果的に、一方のビームは電界 ON の時に試料に入射し、もう一方は電界 OFF の時に入射することになる。2 つのビームは 1 ns の光学遅延を経ているので、電界 ON 時の蛍光減衰イメージがストリークスコープの CCD の上側に、電界 OFF 時のイメージが下側に記録される（Fig. 3.4）。電界 OFF 時のデータを内部標準とする事で、励起レーザーの強度揺らぎやストリークスコープのトリ

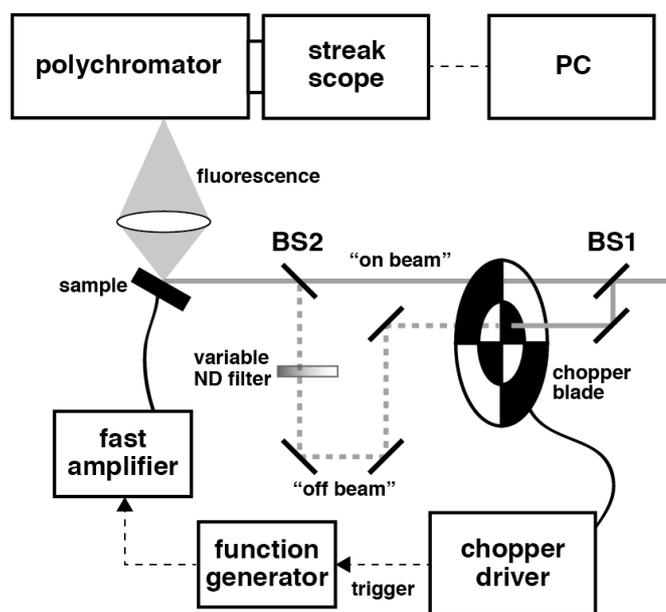


Fig. 3.3. Schematic of the electric-field-modulated picosecond time-resolved fluorescence spectrometer.

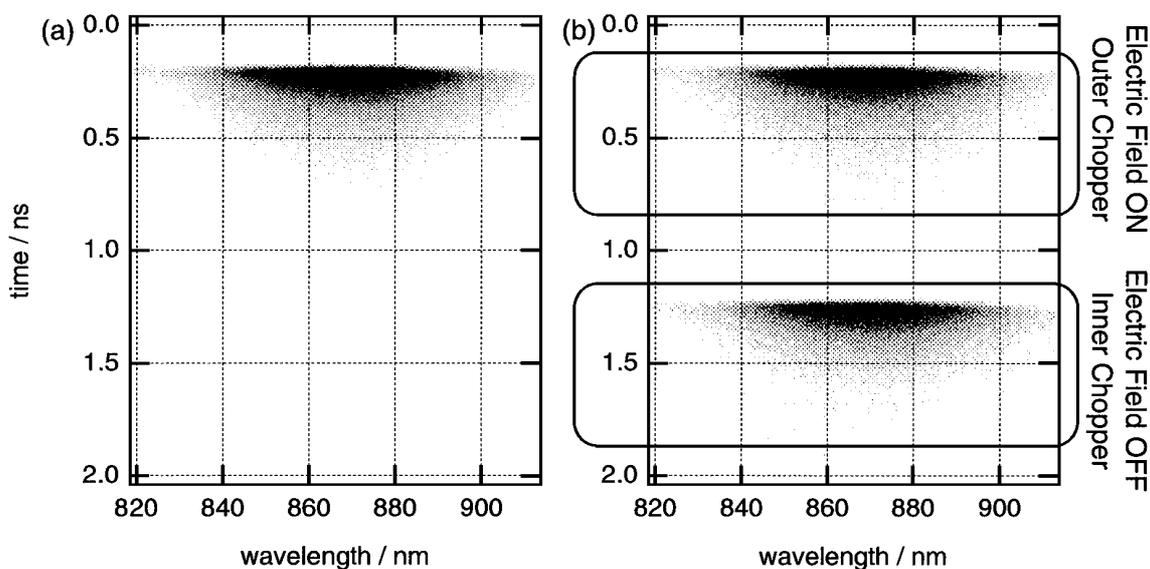


Fig. 3.4. Two-dimensional streak image output of the picosecond time-resolved fluorescence of TiO-phthalocyanine (Y-form). Denser points correspond to stronger fluorescence intensity.
 (a) ordinary measurement using only one beam with no modulation.
 (b) Electric-field-modulated measurement using the setup shown in Fig. 3.3.

ガータイミングジッターをキャンセルでき、蛍光強度 I と電界誘起蛍光強度変化 ΔI の比 ($\Delta I/I$) にして 10^{-3} より微小な蛍光減衰挙動の違いを捉える事が可能となった。

可視吸収スペクトルは自作分光系を用い測定した。分光器に 15 cm 焦点距離の小型分光器 (Acton SP150)、検出器に光電子増倍管 (Hamamatsu R-2949) を用いた。光源は Xe ランプである。

TiO-フタロシアニン顔料は Y 型、phase I とともに三菱化学社で製造されたものを用いた。それぞれの微結晶の大きさは、Y 型で 0.1 μm 、phase I で 0.2 μm である (走査電子顕微鏡観察より)。フタロシアニン顔料の電界変調時間分解蛍光測定のための薄膜サンドイッチセルは以下のようにして作製した。NESA ガラス上にブロッキング層としてアルコール可溶性ナイロンを 1.6 μm の厚さでスピン塗布する。次に測定対象となる TiO-フタロシアニンの高分子分散膜 (CGM と樹脂の重量比 1:1) をこれもスピコートする (膜厚 0.5 μm)。分散高分子はポリビニルブチラール樹脂とした。これらの上にポリカーボネート樹脂のブロッキング層をスピン塗布し (膜厚 0.6 μm)、最後に Al 電極を蒸着する。無電界での測定の場合には、時間分解蛍光測定では基板として無蛍光ガラス基板上に顔料分散液 (CGM と樹脂の重量比 1:1) をスピン塗布した。用いた TiO-フタロシアニン顔料の分子構造及び結晶型についてはそれぞれのセクションで記載する。

大気下と真空下での蛍光減衰挙動比較には、試料を液体窒素クライオスタット (Oxford Optistat DN) 内に保持し、真空度を制御して測定を実施した。

3-3. フタロシアニン顔料における光キャリア発生最初期過程

フタロシアニン (Pc) は高い光導電性を示すことで知られている。これらは近赤外および可視域に強い吸収を示し、非常に高い量子収率で光キャリアを発生する。Q-バンドと呼ばれる近赤外の強い吸収は、Pc をデジタル電子写真における最良の CGM たらしめている (3.3-3.5, 3.7)。キャリア発生過程は大まかに 3 つの段階にわけることが出来る。(1)光励起により Pc の励起子が生成する。(2)励起子は一部束縛電子・正孔対に緩和する。(3)電子・正孔対は電場の力を借りてフリーな荷電キャリアに解離する。(3)の過程は、Onsagar 理論[3.8]、または Noolandi-Hong モデル[3.9]により首尾よく説明できる。しかし、(2)の過程は量子効率に関わる重要な過程であるにも関わらず、完全に理解されているとはいえない。少なくとも一重項励起子の特性と、励起子からの減衰パスの種類、および時定数 (寿命) を知ることが肝要である。

Pcの光導電特性は中心金属だけでなく結晶型に大きく依存する。Lawによる広範なレビュー[3.5]では、フタロシアニン顔料 H_2Pc 、 $CuPc$ 、 $VOPc$ 、 $AlClPc$ 、 $GaOHPc$ 、 $TiOPc$ などのうちで $TiOPc$ (Fig. 3.5) の感度が最も高く、同じ $TiOPc$ の phase I 結晶、phase II 結晶に比べて Y 型結晶型の $TiOPc$ (Y- $TiOPc$) の光キャリア発生量子収率は極めて高く、0.9 を超えると見積もられている[3.10]。Y- $TiOPc$ における光キャリア発生機構については多くの研究者により議論されている[3.11-3.17]。Popovic 等[3.16, 3.17]は、Y- $TiOPc$ の電界誘起定常蛍光消光および時間分解蛍光消光について報告している。電界は一般的にキャリア生成の量子収率を増大させ、結果的に蛍光を消光する。彼らは 2 種類の寿命の異なる励起子が Y- $TiOPc$ で生成するとしており、2 種の励起子ともその蛍光が振幅的にも寿命的にも電界消光されるとした。また、2 種の励起子のうち短寿命励起子を分子間電荷移動 (CT) 励起子に帰属しており、こちらの励起子がキャリアの前駆体であるとしている。3-3-1 節では、Y- $TiOPc$ と phase I $TiOPc$ の電界変調蛍光消光に関して詳述し、それぞれのフタロシアニン顔料での励起子の寿命、特性、減衰パスについて議論する。

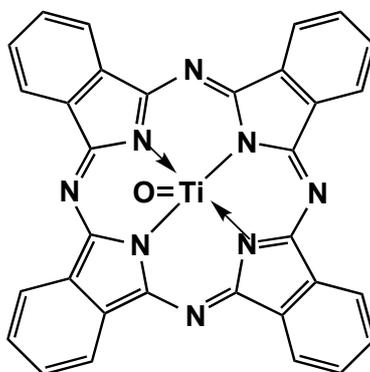


Fig. 3.5. Molecular structure of TiO-phthalocyanine.

Y- $TiOPc$ のキャリア生成量子収率は湿度によって大きく変化することが知られている。Fujimaki 等[3.10]は Y- $TiOPc$ が空気中で水分を吸収し、真空中では水分子の脱離によりキャリア発生収率が 20%低下することを見いだした。彼らは Y 型結晶における $TiOPc$ と水の分子数の比が空気中では 1:0.7 であると見積もっている。phase I 結晶では水の吸着は確認されず、キャリア収率も湿度依存性を示さない。Popovic 等[3.16, 3.17]は吸着水の定常蛍光および時間分解蛍光への影響を研究した。彼らは湿度の増加により定常蛍光強度が減少する事を報告

している。時間分解蛍光測定では、2つの寿命の異なる励起子のうち、両者の強度が共に湿度により消光し、長寿命励起子の寿命が湿度により短くなる事を示した。3-3-2節の研究は、水分子がY-TiOPcのキャリア収率に与える影響の起源を明らかにすることを目的とする。我々はY-TiOPcとphase I TiOPcの基底状態の吸収スペクトルと時間分解蛍光測定を実施した。Y-TiOPcにおいては水の存在下で吸収スペクトルが可逆的に変化するハイドロクロミズム現象を見いだした。Y-TiOPcにおける水によるキャリア収率の向上と時間分解蛍光消光メカニズムについて詳細に議論する。

3-3-1. TiOPcの電界変調時間分解蛍光分光

Y-TiOPcとphase I TiOPcは同様の波長域(840-900 nm)に蛍光を示す。残念ながら我々の使用するストリークスコープは900 nm以上の近赤外域では全く感度を持たないが、実際のこれらの蛍光のピークはもっと長い波長域(> 1000 nm)にあると予想される。このような要因から、我々は蛍光スペクトルのピークシフトに関する議論はここでは行なわない。870±20 nmの波長域で得た、詳細な解析に耐える良好な蛍光シグナルを対象として、これら2つの結晶型のTiOPcの蛍光減衰を以下のモデル関数を装置関数で畳み込んだものにフィットする。

$$A_1 \exp(-t/\tau_1) + A_2 \exp(-t/\tau_2). \quad (3.1)$$

振幅(A_1, A_2)および時定数(τ_1, τ_2)をフィッティングパラメータとする。フィッティングは全て正常に収束している。無電界時の蛍光減衰データを用いて強度を規格化している。Fig. 3.6にY-TiOPcの電界変調蛍光データをフィッティング結果と共に示す。短寿命成分と長寿命成分のフィッティングデータを別々にFig. 3.6(b)およびFig. 3.6(c)に示してある。Fig. 3.7にphase I TiOPcについての同様の結果を示す。得られたフィッティングパラメータである振幅(A_1, A_2)および速度定数($k_1 = \tau_1^{-1}, k_2 = \tau_2^{-1}$)およびこれらの値から計算される数値の電界誘起変化をTable 3.1にまとめる。この実験で求めたパラメータの不確かさは±1%である。Fig. 3.6(a)が示すように、Y-TiOPcの蛍光減衰挙動は30 V μm^{-1} の電界下で僅かに無電界に比べて変化して見える。Fig. 3.6(b)および(c)からこの見かけの変化は長寿命成分の振幅変化によるところが大きいことがわかる。一方、phase I TiOPcでは電界による確かな変化は認められない(Fig. 3.7)。Table 3.1からY-TiOPcの長寿命成分の電界による振幅消光(A_2)

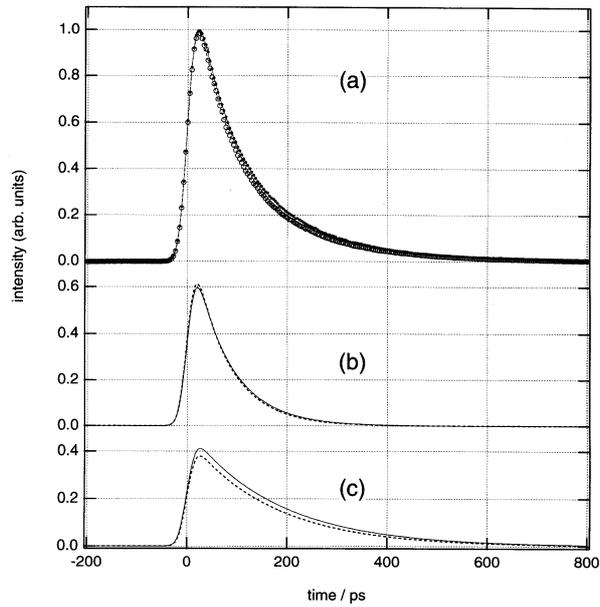


Fig. 3.6. (a) Fluorescence decay curves of Y-TiOPc at 870 ± 20 nm under no electric field (small solid circles: data, line: fitting) and under $30 \text{ V } \mu\text{m}^{-1}$ electric field (large open circles: data, broken line: fitting). (b) Shorter-lifetime fitting component (line: no electric field, broken line: $30 \text{ V } \mu\text{m}^{-1}$). (c) Longer lifetime fitting component (line: no electric field, broken line: $30 \text{ V } \mu\text{m}^{-1}$)

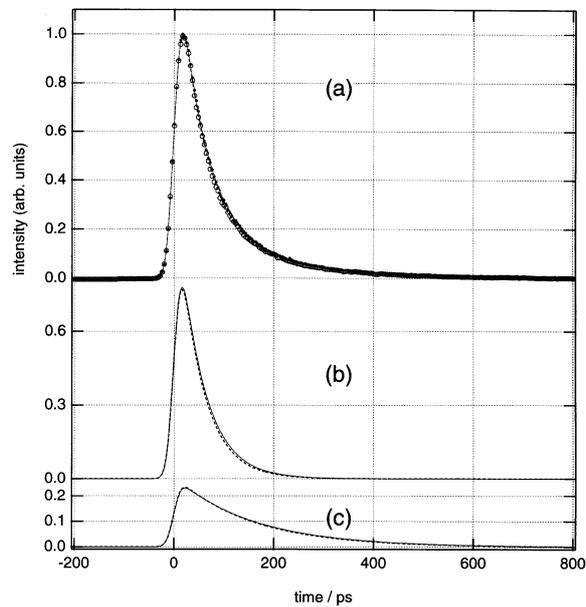


Fig. 3.7. (a) Fluorescence decay curves of phase I TiOPc at 870 ± 20 nm under no electric field (small solid circles: data, line: fitting) and under $30 \text{ V } \mu\text{m}^{-1}$ electric field (large open circles: data, broken line: fitting). (b) Shorter-lifetime fitting component (line: no electric field, broken line: $30 \text{ V } \mu\text{m}^{-1}$). (c) Longer lifetime fitting component (line: no electric field, broken line: $30 \text{ V } \mu\text{m}^{-1}$)

が 8% に達するのに対し、phase I TiOPc では A_1 、 A_2 共 1% ないし 2% であることがわかる。時間積分全蛍光強度 ($A_1\tau_1 + A_2\tau_2$ に比例) は Y 型で 7% 減少しているが、phase I では 1% しか減少していない。我々は定常蛍光の電界消光測定でもこの結果を再現している。同表は phase I においては、電界による k_1 、 k_2 の増大が約 4% と Y 型と大差ないことを示している。

Table 3.1. Electric-field dependence of rate constants and amplitudes.

Polymorph	k (rate constants)				A (amplitudes)	
	X	0 V μm^{-1}	30 V μm^{-1}	electric-field-induced change of X^a	X	electric-field-induced change of X^a
Y-form	k_1	(72 ps) $^{-1}$	(69 ps) $^{-1}$	+4%	A_1	+2%
	k_2	(175 ps) $^{-1}$	(166 ps) $^{-1}$	+5%	A_2	-8%
	k_{12}			-5%	A_1+A_2	-1%
					$A_1\tau_1+A_2\tau_2$	-7%
phase I	k_1	(50 ps) $^{-1}$	(48 ps) $^{-1}$	+4%	A_1	+1%
	k_2	(157 ps) $^{-1}$	(151 ps) $^{-1}$	+4%	A_2	-2%
	k_{12}			+2%	A_1+A_2	0%
					$A_1\tau_1+A_2\tau_2$	-1%

^{a)}The electric-field-induced change of X is
 $\{X(30 \text{ V } \mu\text{m}^{-1}) - X(0 \text{ V } \mu\text{m}^{-1})\} / X(0 \text{ V } \mu\text{m}^{-1}) \times 100$.

ここで、電界誘起の振幅および速度定数の変化のメカニズムについて議論する。シンプルなモデル関数(3.1)により首尾よくフィッティング出来ていることから、2種類の一重項励起子がこれらの材料中で光生成すると考える事に矛盾はない。速度定数については Y-TiOPc と phase I TiOPc で大きな差は見られないので、共通の励起子ダイナミクスを Fig. 3.8 に示すように仮定する。exciton 1 は短寿命励起子に、exciton 2 は長寿命励起子に対応する。exciton 1 の減衰速度 k_1 は発光減衰速度 k_{1g} 、内部転換速度 k_{12} とその他の速度 k_{1c} の和で表される ($k_1 = k_{1g} + k_{12} + k_{1c}$)。キャリア生成のパスは k_{1c} に含まれる。exciton 2 は速度 k_{2g} で基底状態に発光緩和するか、それ以外の状態へ速度 k_{2c} で緩和する ($k_2 = k_{2g} + k_{2c}$)。Fig. 3.8 のダイアグラムに従えば、蛍光強度の時間変化 $I(t)$ は以下のように書き変える事ができる。

$$I(t) = c_1 \exp(-k_1 t) + c_2 k_{12} (k_1 - k_2)^{-1} \times \{ \exp(-k_2 t) - \exp(-k_1 t) \}, \quad (3.2)$$

ここで、 c_1 、 c_2 は不定数である。この式の右辺第 1 項は exciton 1、第 2 項は exciton 2 の時間挙動に対応する。式 3.1 と 3.2 を比較する事で、以下の 2 つの重要な関係が導かれる。

$$A_1 + A_2 = c_1, \quad (3.3)$$

$$k_{12} = c_2^{-1} A_2 (k_1 - k_2). \quad (3.4)$$

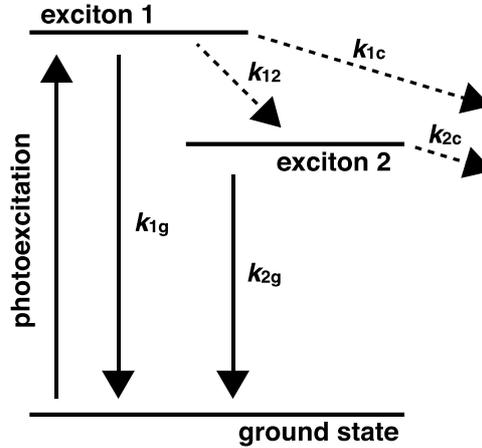


Fig. 3.8. Schematic diagram of the primary process after photoexcitation in TiOPc. Straight arrows stand for radiative transitions and broken arrows represent the non-radiative relaxation processes.

我々は振幅および速度定数の電界による変化を実験的に求めることができる。式 3.3 によればの A_1 と A_2 の和は電界によって変化の無い定数となるが、実際に Table 3.1 を見てもその変化は実験誤差の範囲内におさまっている。 $A_1 + A_2$ の値は我々のスキームでは光励起直後の exciton 1 の初期濃度に相当し、電界依存を示さないはずである。

内部転換速度 k_{12} の相対値は式 3.4 で計算出来る。Y-TiOPc では k_{12} は電界により 5 % 減少している (Table 3.1)。このことは電界が exciton 1 から 2 への内部転換の速度を減速させていることを表している。発光減衰速度 k_{1g} は電界に依存しないと考えられ、 k_1 が電界により 4 % 増大、 k_{12} は 5 % 減少しているので、 k_{1c} が 4 % よりずっと増大していると考えて差し支えない。 A_2 が 8 % も減少していることから、Y-TiOPc においては k_{12} が減少し、 k_{1c} が大幅に増大していることは確実と考えて良いであろう。一方 phase I においては、 k_{12} は 2 % と僅かに増加しており、内部転換は電界により僅かに加速されていると言える。 k_2 は 4 % 増大しているが、 k_{1c} が Y-TiOPc の場合のように大きく増大している事は期待出来ず、 A_2 の僅かな減少は k_{12} の僅かな増大と、 k_{2c} の小さな増大によるものと帰結される。

何故 2 つの非発光過程のうち的一方が電界で加速され、もう一方が減速されるかについては議論が必要である。電界は束縛された電子・正孔対が自由キャ

リアに解離する Onsager 過程を促進するだけでなく、励起子が束縛イオン対に緩和する過程をも促進する。電界によって促進される緩和過程は電荷発生に繋がる過程である。Fig. 3.8 における k_{1c} と k_{2c} の過程は両結晶型の TiOPc で電界により加速されており、この過程が束縛電子・正孔対への緩和過程であると考えたと辻褃が合う。我々は緩和過程の電界依存性をシンプルに遷移の始状態と終状態の CT 性あるいは永久双極子モーメントにより決まるものと仮定する。

exciton 1 または exciton 2 から束縛イオン対への緩和過程において、終状態は始状態よりずっと大きな永久双極子モーメントをもち、よって実際に電界により加速される訳である。Y-TiOPc において exciton 1 から 2 への内部転換が電界により減速することは、exciton 1 の CT 性が exciton 2 のそれより大きいことを物語っている。我々はシンプルな考え方に基づいて、Y-TiOPc の exciton 1 を分子内 CT 励起子、exciton 2 を中性の Frenkel 励起子であることを提唱する。

Y-TiOPc の exciton 1 はキャリア生成のキーとなる中間体であると見なされる。何故なら k_{1c} が電界により大きく加速されるからである。一方 exciton 2 の収率は電界により低下するため、この励起子のキャリア発生に体する寄与は定かでない。phase I TiOPc においては、内部転換速度は電界により僅かに加速されている。このことは phase I では exciton 1 と 2 の CT 性に大きな違いがないことを示している。前述のとおり、phase I では k_{1c} の電界による増分は Y 型よりずっと小さい。phase I において k_{1c} の過程が小さな電界依存しか示さない事から、phase I の exciton 1 の CT 性は Y 型に比べてずっと小さいと結論できる。phase I の exciton 1 と 2 は双方とも中性の Frenkel 励起子と見なすと辻褃が合う。

これらの帰属は Saito 等による電界変調吸収分光の結果[3.12]と整合性のとれるものである。彼らは TiOPc の電界変調吸収スペクトルを測定し、励起子の CT 性は Y 型において phase I よりずっと大きいと結論づけている。電界変調吸収分光は、基底状態の吸収の電界誘起変化を測定するものである[3.19]。彼らの言う励起子の CT 性とは、我々の言う exciton 1 の CT 性に対応する。何故ならこの吸収は基底状態から exciton 1 への遷移に当たるからである。なお、電界変調吸収分光は exciton 2 に関する情報を与え得ない。

我々は今回観測に掛かった CT 励起子を分子間 CT 励起子とは考えていない。フタロシアニンの CT 状態についてはしばしば分子間 CT 状態と認識され、報告されている[3.12, 3.15, 3.18, 3.19]が、分子間 CT 状態が強い蛍光を発することは常識的には考え難い。実際、Mizuguchi 等[3.13]は偏光反射分光を用い、phase

I および II TiOPc の Q バンドの遷移双極子モーメントは分子平面上にあり、分子間スタックの方向にはないことを示している。結晶内での分子間距離を考慮に入れた場合、基底状態と分子間 CT 状態の遷移双極子はスタック方向に沿っているはずである。このことも我々が Y-TiOPc の exciton 1 を”分子内”CT 励起子であるとする根拠である。

TiOPc 一重項励起子の CT 性の結晶型依存性について議論する。TiOPc は溶液中で非平面なシャトルコック構造 (C_{2v} 対称性) をとる。分子間相互作用 (van der Waals 力や π - π 相互作用) により結晶中では分子が歪められ、対称性は C_2 に低下、縮退性が消滅する。Phase I, II および Y 型 YiOPc の分子構造については Mizuguchi 等[3.13]によって議論されている。彼らは X 線構造解析の結果 [3.20, 3.21] をベースに、中心の 4 つの窒素原子からなる平面と、それぞれのフェニル環の平面がとる角度を測定し、これら 4 つの角度により分子の歪みを見積もった。Y 型の分子歪みは phase I に比べて大きいものの、phase II とさほど変わらないことが示された。Y-TiOPc の分子対称性の低下は吸収スペクトルのブロードニングとピークの長波長シフトをもたらすものである。分子対称性の低下は励起子の CT 性や永久双極子モーメントに直接的な影響を与えるであろう。歪みのより大きい Y-TiOPc が分子内 CT 性をとり易いことは予想されることである。一般に基底状態の分子内 CT 性は電子受容性あるいは供与性の特性基を付与する事でもたらされ、これは究極的な分子対称性低下の導入と見なされる。特性基導入ほどの効果は見込めないまでも、分子歪みが Y-TiOPc に分子内 CT 励起子生成に効果的な場を与えていると我々は予想する。

3-3-2. TiOPc のキャリア生成機構への水分子の影響

水分子の影響に関する時間分解蛍光分光の結果を述べる前に我々が始めて見いだした Y-TiOPc のハイドロクロミズムについて説明する。Fig. 3.9 に Y-TiOPc および phase I YiOPc の吸収スペクトルの空気中および真空中での差異を示す。Y 型においてはその差が顕著であり、Y 型ではバンド幅が phase I に比べてブロードに、かつピークが長波長側にシフトしている。また、真空中と空気中で Y 型では一層のブロード化が認められるのに対し、phase I では差が全く認められない。Y-TiOPc における真空下での吸収スペクトルは 2 時間程度の大気暴露で元に戻り可逆であることを確認している。このような変化は真空引きの後、窒素や酸素の選択的な導入によっては起こらず、水分子の吸着によるものと考え

て間違いない。我々はこの水に依存し可逆な吸収スペクトル変化をハイドロクロミズムと名付けた。緒言で述べたように Y-TiOPc の感度の湿度依存性とハイドロクロミズム現象が無関係とは考えられず、水分子の励起子特性に与える影響を時間分解蛍光によって探っていく。

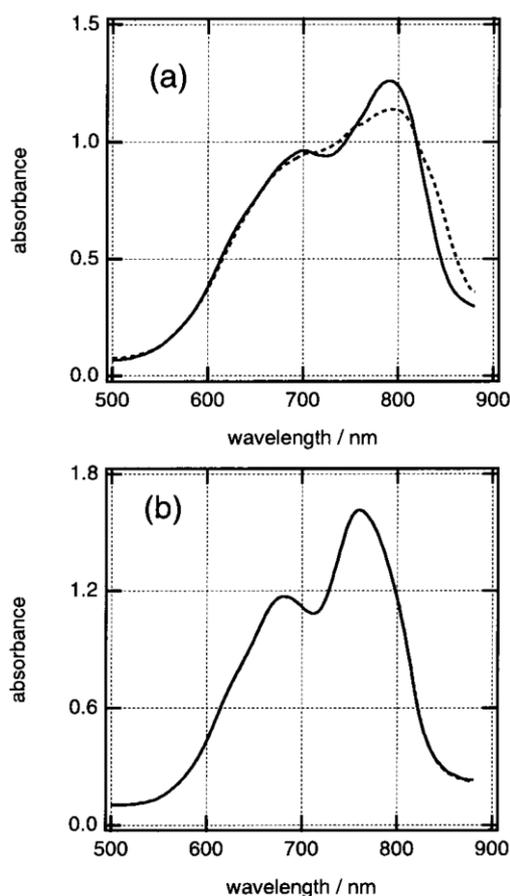


Fig. 3.9. Ground-state absorption spectra of TiOPc. (a) Y-form in the vacuum (line) and in air (broken line). (b) Phase I in the vacuum (line) and in air (broken line).

電界変調時間分解蛍光の項で述べたとおり、我々の使用するストリークスクロープは 900 nm 以上の波長域に感度を持たないため、蛍光スペクトルの水分子による変化については議論出来ない。870 \pm 20 nm 波長域の良好な S/N の蛍光減衰データを比較する事で励起子特性の変化を追跡する。Fig. 3.10 は Y-TiOPc の蛍光減衰挙動の空气中と真空中との違いを示すものである。強度は励起波長

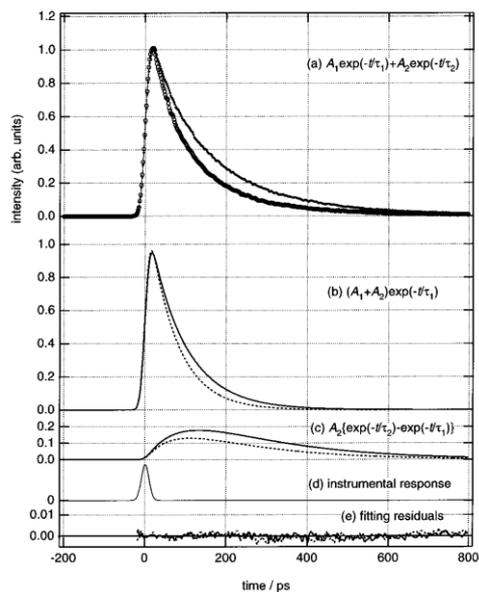


Fig. 3.10. (a) Fluorescence decay curves of Y-TiOPc in the vacuum (small solid circles, data; line, fitting) and in air (large open circles, data; broken line, fitting). (b) Fitting curves of the population decay of the shorter lifetime exciton (line, in the vacuum; broken line, in air). (c) Fitting curves of the population decay of the longer lifetime exciton (line, in the vacuum; broken line, in air). (d) Instrumental response function as determined by a Rayleigh scattering measurement. (e) Residuals of the fitting shown in (a) normalized by each fitting curve (line, in the vacuum; broken line, in air).

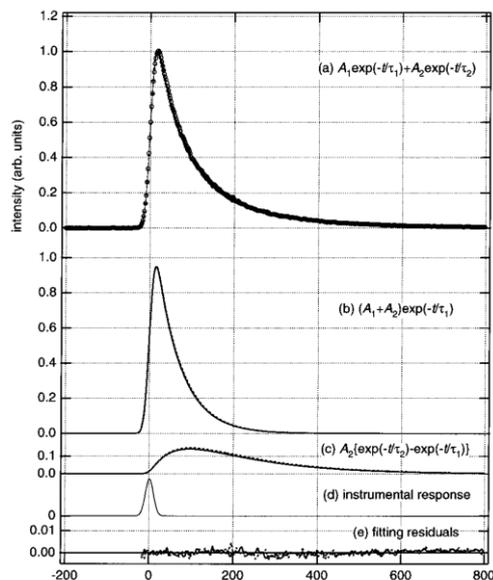


Fig. 3.11. (a) Fluorescence decay curves of phase I TiOPc in the vacuum (small solid circles, data; line, fitting) and in air (large open circles, data; broken line, fitting). (b) Fitting curves of the population decay of the shorter lifetime exciton (line, in the vacuum; broken line, in air). (c) Fitting curves of the population decay of the longer lifetime exciton (line, in the vacuum; broken line, in air). (d) Instrumental response function as determined by a Rayleigh scattering measurement. (e) Residuals of the fitting shown in (a) normalized by each fitting curve (line, in the vacuum; broken line, in air).

800 nm の吸光度で規格化している。同様に phase I TiOPc の蛍光減衰の湿度依存性を Fig. 3.11 に示す。前節で TiOPc の蛍光減衰カーブは 2 つの単一指数関数の和で記述出来る事がわかっている。今回のデータについても同様のフィッティングを行い、パラメータを抽出した。励起子ダイナミクススキームについても Fig. 3.8 を用いる。短寿命励起子 exciton 1 の濃度は $(A_1+A_2)\exp(-t/\tau_1)$ に比例し、長寿命励起子 exciton 2 の濃度は $A_2\{\exp(-t/\tau_2) - \exp(-t/\tau_1)\}$ に比例する。動力学パラメータの水分子依存性を Table 3.2 にまとめる。

Table 3.2. Effect of adsorbed water on fitting parameters of fluorescence kinetics in Y-form and phase I TiOPc

Polymorph	X	degassed	aerated	water-induced change of X ^{a)}	electric-field-induced change of X ^{b)}
Y-form	k_1	$(85 \text{ ps})^{-1}$	$(72 \text{ ps})^{-1}$	+18%	+4%
	k_2	$(185 \text{ ps})^{-1}$	$(175 \text{ ps})^{-1}$	+5%	+5%
	k_{12}			-30%	-5%
	A_1	0.50	0.72	+45%	+2%
	A_2	0.50	0.28	-45%	-8%
	A_1+A_2	1.0	1.0	-0.4%	-1%
phase I	k_1	$(50 \text{ ps})^{-1}$	$(50 \text{ ps})^{-1}$	-1%	+4%
	k_2	$(156 \text{ ps})^{-1}$	$(157 \text{ ps})^{-1}$	-1%	+4%
	k_{12}			+3%	+2%
	A_1	0.71	0.70	-2%	+1%
	A_2	0.29	0.30	+5%	-2%
	A_1+A_2	1.0	1.0	+0.4%	+0.5%

a)The water-induced change of X is $\{X(\text{aerated}) - X(\text{degassed})\} / X(\text{degassed}) \times 100$.

b)The electric-field-induced change of X is $\{X(30 \text{ V } \mu\text{m}^{-1}) - X(0 \text{ V } \mu\text{m}^{-1})\} / X(0 \text{ V } \mu\text{m}^{-1}) \times 100$.

前節で Y-TiOPc の exciton 1 (Fig. 3.8) を CT 励起子に、exciton 2 を Frenkel 励起子に帰属した。今後の議論もこの仮定で進める。Fig. 3.10 を見れば分かる通り、Y-TiOPc の蛍光減衰は真空中よりも空気中でずっと速くなっている。Fig. 3.10 (a)より、水分子の吸着は CT 励起子の減衰速度を明らかに加速しているが、その初期濃度 (A_1+A_2) は湿度にほとんど依存していない。一方 Frenkel 励起子の振幅 A_2 は水の吸着で大きく減少している。対して、phase I TiOPc の場合には Fig. 3.11 から水の影響が全く認められないことは明らかである。この結果は phase I が水を吸着しないという実験結果とコンシステントである。

CT 励起子から Frenkel 励起子への内部転換速度 k_{12} が $A_2(k_1 - k_2)$ に比例することを前節で示した。我々は同様に水分子の内部転換速度への影響を見積もる

事が出来る。Table 3.2 にはこの変化も記載してある。この実験でのパラメータの不確かさは±5%である。不確かさが電界変調の場合より大きい理由は、水分子の有無の状態を同時測定出来ないからである。不確かさを考慮に入れば、phase I では真空中と空気中で全く差がないと見なして良い。Y 型の場合には明らかに有意差があり、発光減衰速度 k_{1g} は湿度に依存しないはずであることから、内部転換速度 k_{12} は水分子の吸着で実に 30% も減速されていることになる。加えて k_1 が 18% 増大していることから、 k_{1c} が 18% よりもずっと大きく加速されていると結論出来る。 k_{1c} は CT 励起子から束縛イオンペアへのパスの速度を含むものである。 k_{12} の減速と k_{1c} の加速により、Frenkel 励起子の振幅 A_2 は 45% も減少している。電界による蛍光減衰パラメータの変化を Table 3.2 に併記したが、電界によるパラメータの変化の方向は水分子による変化の方向と全く一致しており、水分子による蛍光消光のメカニズムは電界によるものと同じであると解釈できる。

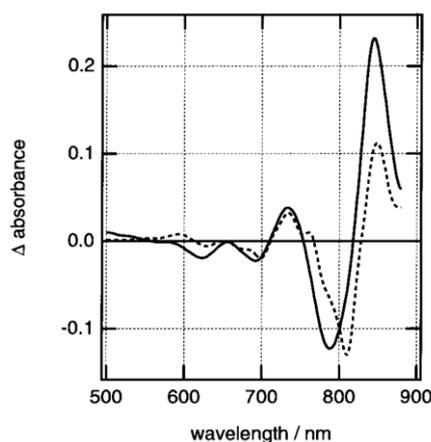


Fig. 3.12. Difference absorption spectrum of Y-TiOPc. Line, ground-state spectrum in air minus that in the vacuum. Broken line, second derivative of the ground-state spectrum in the vacuum with respect to photon energy.

水分子と電界の効果の類似性を示す例として、Fig. 3.12 に Y-TiOPc の真空中での吸収スペクトルと空気中のその差スペクトルを示す。この差スペクトルは Saito 等の電界変調スペクトル[3.12]に極似している。彼らは Y-TiOPc の一重項励起子の CT 性あるいは永久双極子モーメントが基底状態のそれよりも格段に大きい事、近赤外域の電界変調スペクトルは、基底状態のスペクトルの光子エネルギーに対する 2 次微分に類似する事を示した。我々も真空中での基底状態のスペクトルの 2 次微分を計算し、Fig. 3.12 に示している。この 2 次微分

ペクトルは上記差スペクトルに似かよっており、正負のピークの方角や相対強度、波長が上手く再現されている。吸着水の効果は電界の効果と同一であるという予想は、励起子ダイナミクスだけからでなく、基底状態の吸収スペクトルからも裏付けられたことになる。

水分子の効果の起源としては2つのアイデアが考えられる。1つ目は、局所電界効果である。吸着水の作る局所電界を見積ってみる。Saito等の電界変調シグナルの電界強度依存性[3.12]から、励起状態と基底状態の永久双極子モーメントの差は $6.7 \times 10^{-29} \text{ C m}$ と見積もれる。Fig. 3.12の差スペクトルと2次微分の比較により、吸着水の作る局所電界は $1 \times 10^2 \text{ V } \mu\text{m}^{-1}$ 程度と計算できる。これはかなり大きな値である。しかし、水分子1個が作る双極子電界は1 nm 離れても $1.1 \times 10^2 \text{ V } \mu\text{m}^{-1}$ (1個の水分子の双極子は $6.47 \times 10^{-30} \text{ C m}$) もあることを忘れてはならない。水分子による k_{12} の減少幅は $30 \text{ V } \mu\text{m}^{-1}$ の電界によるその6倍にも及んでいる。 k_{12} の変化の電界依存性が線形であるなら、局所電界は $180 \text{ V } \mu\text{m}^{-1}$ 、2次であるなら $70 \text{ V } \mu\text{m}^{-1}$ と見積もれる。正確な見積もりは現時点では出来ないものの、局所電界モデルは水分子の効果を手よく説明出来るアイデアと言える。

2つめのアイデアはTiOPcとH₂Oの分子間錯体形成である。TiOPcはp型半導体であり、即ち電子供与性分子である。H₂Oが電子受容性分子の役目を果たし、CT錯体を形成する可能性は充分にある。また水素結合錯体を作る可能性もTi=OとH-Oの相互作用を考えるとあり得るものである。Fujimaki等[3.12]はY-TiOPcからの水分子の解離の活性化エネルギーを 67 kJ mol^{-1} と見積もっており、この値はCT錯体または水素結合錯体形成のそれに匹敵する。水分子誘起の吸収スペクトルや励起子ダイナミクスの変化を分子間錯体形成によりどのように説明出来るだろうか？CT錯体の場合にはCT相互作用に誘起される分子間分極がキャリア発生過程を促進する可能性が考えられる。分子間分極が励起子から束縛イオンペアへの緩和過程を加速するとすれば、CT錯体モデルは水による蛍光消光を上手く説明出来る。しかし前述の差スペクトルの問題をCT錯体モデルで解釈するのは容易ではない。この差スペクトルにおいては明確なCT吸収バンドが認められていないからである。水素結合錯体モデルではどうか？この場合、TiOPcはプロトン受容体の役割を負う訳であるが、水素結合相互作用はおそらくCT相互作用と同様の効果を与えるだろう。

我々は水分子が Y-TiOPc 微結晶の表面にだけ吸着しているとは考えていない。表面にだけ存在する水分子が 0.1 μm もの大きさの微結晶の吸収スペクトルや励起子ダイナミクスに大きな影響を与えるとは考えられないからである。我々は微結晶中での水分子のサイトに関する情報を持たない。前述のとおり、この水は容易に吸着・脱離が可能なものであり、言わば沸石水のようなものと見なす事が出来る。Oka 等[3.21]は Y-TiOPc 結晶中の隣り合う 2 分子間にヴォイドが存在することを報告しているが、水分子が充分に入りうる体積を持つかどうかは不明である。NMR、赤外吸収、精密 X 線回折等により水分子の位置を確定することが肝要であり、今後の課題である。

最後に Popovic 等[3.16, 3.17]の先駆的研究におけるデータと我々のデータの不一致についてコメントするべきであると考え。第一に、彼らは短寿命励起子の時定数は湿度に影響を受けないとしている。我々は τ_1 が湿度により 18%も短くなることを示した。第二に、彼らは短寿命励起子の振幅 (A_1)、長寿命励起子の振幅 (A_2) 共に水の吸着で減少すると報告している。我々の結果では、 A_1 は増大、 A_2 は減少し、 $A_1 + A_2$ は変化していない。この 2 点についてのもっともらしい説明としては、まず、我々の用いた励起波長 800 nm は彼らの励起波長 590 nm より長い。Khan 等[3.22]は共役高分子において高いエネルギー状態にある励起子が電界下でより束縛イオン対に解離し易いことを報告している。我々も Y-TiOPc について励起波長依存性を検討する必要がある。次に、彼らと我々の測定の違いとして、励起波長に加えて検出系の時間分解能が上げられる。時間相関単一光子計数法の時間分解能は最良でも 30 ps 程度である。短寿命励起子の時定数をこの分解能の測定系で詳細に決めるには少々無理がある。時間分解能の不足した系での測定では、寿命消光を振幅消光に見誤る可能性を捨てきれない。ストリークスコープの時間分解能 10 ps をもつてすれば、70 ps の蛍光寿命の確定は容易であり、ここから 20%の寿命消光が起きても確定は可能である。以上のことから我々の結果の信頼性がより高いと言える。

3-4. 参考文献

- [3.1] C. F. Carlson, *USP*, **2**, 297, 691 (1942).
- [3.2] J. Mort, *Phys. Today*, **33** (1994).
- [3.3] P. M. Borsenberger and D. S. Weiss, *Organic Photoreceptors for Imaging Systems*, Marcel Dekker, Inc., New York (1993).
- [3.4] P. M. Borsenberger and D. S. Weiss, *Organic Photoreceptors for*

- Xerography*, Marcel Dekker, Inc., New York (1998).
- [3.5] K.-Y. Law, *Chem. Rev.*, **93**, 449 (1993).
- [3.6] R. O. Loutfy and E. R. Menzel *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 4967 (1980).
- [3.7] N. B. McKeown, *Phthalocyanine Materials: Synthesis, Structure and Function*, Cambridge University Press, Cambridge (1998).
- [3.8] L. Onsager, *J. Chem. Phys.*, **2**, 599 (1934).
- [3.9] J. Noolandi and K. M. Hong, *J. Chem. Phys.*, **70**, 3230 (1979).
- [3.10] Y. Fujimaki, H. Tadokoro, Y. Oda, H. Yoshioka, T. Homma, H. Moriguchi, K. Watanabe, A. Kinoshita, N. Hirose, A. Itami and S. Ikeuchi, *J. Imaging Technol.*, **17**, 202 (1991).
- [3.11] Z. D. Popovic and A.-M. Hor, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **228**, 75 (1993).
- [3.12] T. Saito, W. Sisk, T. Kobayashi, S. Suzuki and T. Iwayanagi, *J. Phys. Chem.*, **97**, 8026 (1993).
- [3.13] J. Mizuguchi, G. Rihs and H. R. Karfunkel, *J. Phys. Chem.*, **99**, 16217 (1995).
- [3.14] V. Gulbinas, R. Jakubenas, S. Pakalnis and A. Undzenas, *Adv. Mater. Opt. Electron.*, **6**, 412 (1996).
- [3.15] V. Gulbinas, R. Jakubenas, S. Pakalnis and A. Undzenas, *J. Chem. Phys.*, **107**, 4927 (1997).
- [3.16] Z. D. Popovic, M. I. Khan, S. J. Atherton, A.-M. Hor and J. L. Goodman, *J. Phys. Chem. B*, **102**, 657 (1998).
- [3.17] Z. D. Popovic, M. I. Khan, A.-M. Hor, J. L. Goodman and J. F. Graham, *J. Phys. Chem. B*, **106**, 8625 (2002).
- [3.18] K. Yamasaki, O. Okada, K. Inami, K. Okada, M. Kotani and H. Yamada, *J. Phys. Chem. B*, **101**, 13 (1997).
- [3.19] Y. Tokura, T. Koda, Y. Iyechika and H. Kuroda, *Chem. Phys. Lett.*, **102**, 174 (1983).
- [3.20] W. Hiller, J. Strahle, W. Kobel and M. Hanack, *Z. Kristallogr.*, **159**, 173 (1982).
- [3.21] K. Oka, O. Okada and K. Nukada, *Jpn. J. Appl. Phys. Part 1*, **31**, 2181 (1992).
- [3.22] M. I. Khan, G. C. Bazan and Z. D. Popovic, *Chem. Phys. Lett.*, **298**, 309 (1998).

第4章 実用色素における光生成一重項酸素の高感度検出

4-1. 緒言

励起一重項状態 ${}^1\Delta_g$ にある酸素分子 (${}^1\text{O}_2$) は非常に反応性の高い分子種であり、光生物学および光化学における重要な反応中間体と見なされてきた。 ${}^1\text{O}_2$ は $1.27\ \mu\text{m}$ の近赤外域の燐光発光により特徴付けられる。 ${}^1\text{O}_2$ の近赤外発光検出の技術改良は生物化学および医学においても重要視されている。なぜなら、 ${}^1\text{O}_2$ の燐光は生物系では特に強度が弱いためである[4.1]。極弱い燐光を捉える高感度測定技術は工業化学の分野でも期待されている。なぜなら、この ${}^1\text{O}_2$ が実用的な色素や顔料の酸化的光劣化においても大きな役割を果たすと信じられているからである[4.2-4.4]。実用的色素の光励起により ${}^1\text{O}_2$ が光増感されることは事実であるが、実用色素の光吸収による ${}^1\text{O}_2$ の生成量子収率 $Q\Delta$ の値は、高効率増感剤であるポルフィリンやチオフェン誘導体の値 ($Q\Delta \approx 0.5 \sim 0.8$ [4.5, 4.6]) に比べればずっと小さい。実際のところ実用色素における $Q\Delta$ の値は 10^{-3} から 10^{-4} のレンジにある[4.4, 4.5, 4.7, 4.8]。 10^{-3} 以下の $Q\Delta$ の測定には、試料中に ${}^1\text{O}_2$ によって分解消費される化合物を共存させ、長時間光照射の後、どれくらいの量の化合物が消費されたかを計測する方法が一般的であり、 $1.27\ \mu\text{m}$ の燐光を低収率の一重項酸素定量に応用した例は極稀である。

Stracke 等[4.9]はローダミン 6G (R6G) の光励起で生成する ${}^1\text{O}_2$ の燐光が検出可能であることを始めて示した。R6G は高効率なレーザー色素として知られており、 ${}^1\text{O}_2$ 増感剤としては認識されていなかった色素である。我々は本研究で R6G の収率 $Q\Delta$ が 8.3×10^{-3} であることを示すことになる。 ${}^1\text{O}_2$ の燐光強度は燐光発光収率 Q_p と $Q\Delta$ の積に比例する。酸素飽和させたアセトニトリル中での Q_p は約 3×10^{-5} であり[4.10-4.14]、よって Stracke 等の R6G の実験では積 $Q\Delta Q_p$ は 2×10^{-7} の値を取っていることになる。Schmidt と Tanielian は近年、 ${}^1\text{O}_2$ 燐光の定量的時間分解測定が非常に強い消光条件下でのみ可能である事を示した[4.15]。彼らは $Q\Delta Q_p = 3 \times 10^{-7}$ の状況で良好な S/N の ${}^1\text{O}_2$ 燐光減衰カーブを得ている。Beeby 等は ${}^1\text{O}_2$ 燐光減衰カーブから妨害となる蛍光成分を除去する電子的スイッチにつき報告している[4.16]。

本研究の目的は、非常に低い $Q\Delta$ の評価を可能にする分光学的手法の確立である。 $Q\Delta$ の非常に低い実用的色素により活性化された ${}^1\text{O}_2$ の燐光測定につき報告する。我々はラマン分光も可能なほどの高感度分光系を構築した。我々の分光

測光系は 2.2×10^{-5} より低い $Q\Delta$ と 7×10^{-10} レベルの $Q\Delta Q_p$ の評価を可能とした。本研究は 10^{-4} 以下の $Q\Delta$ の分光測定に関する初めての報告である。

4-2. 実験方法

RB (rose bengal, Aldrich)、R6G (rhodamine 6G, Exciton, laser grade)、DABCO (1,4-diazabicyclo[2,2,2]octane, Aldrich) およびアセトニトリル (関東化学、蛍光グレード) はそのまま使用した。Dye I および dye II (Fig. 4.1) はそれぞれ三菱化学社とオリエント化学社から入手した。光増感剤 (RB, R6G, dye I, dye II) の濃度は 532 nm における吸光係数が 1.95 cm^{-1} となるよう調整した。試料溶液は $1 \text{ cm} \times 1 \text{ cm} \times 4.5 \text{ cm}$ の栓付き石英キュベットに入れ測定に供した。ダイオード励起連続発振 Nd:YVO₄ レーザー (Spectra Physics Millennia Vi) のビームをキュベットの底面側から照射した。励起波長は 532 nm、平均出力は 200 mW である。試料溶液の光励起部のイメージは F-マッチングを取ったレンズで 33 cm 焦点距離のシングル分光器 (Actes CSM-330) のスリットに投影した。回折格子の刻線数は 600 本/mm、ブレイズ波長は 1.4 μm である。燐光は分光器内で分散され液体窒素蒸気冷却の近赤外光電子増倍管 (Hamamatsu R5509-72) で検出した。この光電子増倍管は 300 nm から 1.6 μm の波長域で良好な分光感度を有する。1270 nm における分光スリット幅は 16 nm とした。波長較正には、Hg ランプ、アセトンの Rayleigh および Raman 散乱光 (励起波長 1064 nm, 532 nm) などを用いた。レーザービームは光チョッパー (Stanford Research SR540) により繰り返し周波数 2 kHz でチョップした。光電子増倍管の出力はチョッパーの周波数に同期させてロックインアンプ (NF Electronic 5600A) に導入した。分光器とロックインアンプは PC により制御し、スペクトルを採取した。全ての測定は室温で実施した。

4-3. 実用色素への応用

酸素飽和アセトニトリル中の RB 増感における ¹O₂ の燐光スペクトルを Fig. 4.2(a) に示す。1272 nm のピークが O₂ の $^1\Delta_g \rightarrow ^3\Sigma_g$ 遷移に帰属される。ピークの高さは約 14 mV である。酸素飽和アセトニトリル中での RB 増感の $Q\Delta$ の文献値は $0.54(\pm 0.11)$ であり [4.14]、この値を今回の検討の標準値とする [4.1]。532 nm における吸光度を変えずに R6G について同様の測定を行って得たスペクトルを Fig. 4.2(b) に示す。R6G の蛍光および燐光由来のバックグラウンドが存在

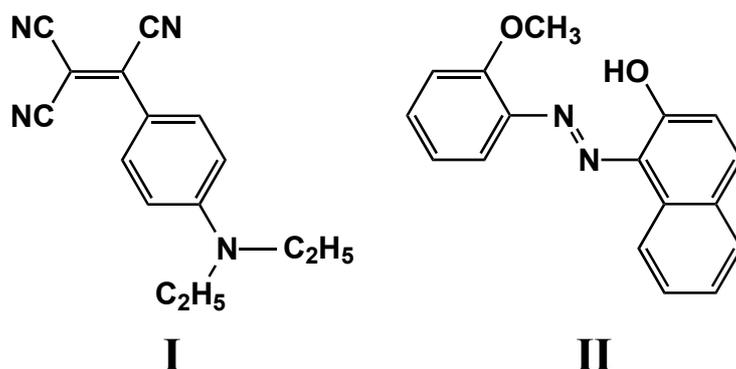


Fig. 4.1. Chemical structure of industrial dyes.

するものの、 $^1\text{O}_2$ 燐光ピークは明確に確認出来ている。Stracke 等が始めて R6G 光励起における $^1\text{O}_2$ 燐光スペクトルを報告した訳であるが、我々のデータは彼らの結果を良く再現しているだけでなく、ずっと質のよいものになっている。Fig. 4.2(b)のスペクトルを RB 増感における $^1\text{O}_2$ スペクトル (Fig. 4.2(a)) と放物線的なベースラインの一次結合でフィッティングする。フィッティングカーブは実測を上手く再現し、パラメータから R6G における $Q\Delta$ の値は $(8.3 \pm 1.7) \times 10^{-3}$ と決定された。

Dye I を光励起した場合の発光スペクトルを Fig. 4.3(a)に示す。1.27 μm にピークは認められない。この構造の無いスペクトルは dye I 自体の発光スペクトルのテール部であると見なされる。Dye II について測定を行った場合にも同様の結果が得られた (データは記載していない)。Fig. 4.3(a)は $^1\text{O}_2$ ピークを示してはいないが、このスペクトルに $^1\text{O}_2$ 燐光の寄与が含まれているのは間違いない。そこで dye I と DABCO を含む溶液を調製する。Dye I 濃度は上記測定と同じで、DABCO 濃度は 4.6 mM である。DABCO は効果的な $^1\text{O}_2$ 消光剤であり [4.17]、4.6mM の DABCO は RB 増感における $^1\text{O}_2$ 燐光強度を DABCO が共存しない時の強度の 0.7%まで消光することを確認している。Dye I と DABCO 4.6 mM が共存する溶液の発光スペクトルは Fig. 4.3(b)のとおりとなる。このスペクトルは Fig. 4.3(a)とほとんど同じに見えるが、実際には Fig. 4.3(a)は $^1\text{O}_2$ 燐光の寄与を含んでおり、Fig. 4.3(b)は実質的にこの寄与を含んでいないものである。実際に Dye I のみのスペクトルから Dye I + DABCO のスペクトルを差し引くと Fig. 4.4 のスペクトルとなり、 $^1\text{O}_2$ 燐光ピークが確認出来る。この帰属は Dye I を窒

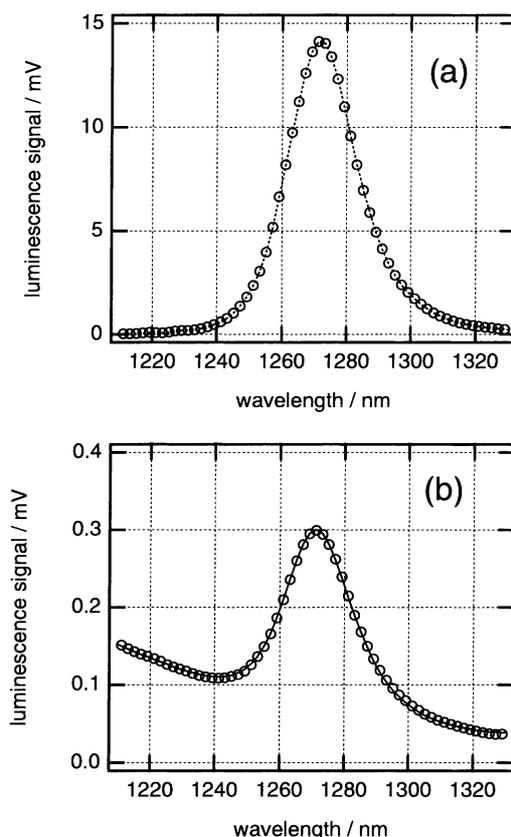


Fig. 4.2. $^1\text{O}_2$ phosphorescence spectra photosensitized by: (a) RB in aerated acetonitrile (open circles, data; dotted lines, only connecting the data points); (b) R6G in aerated acetonitrile (open circles, data; solid curve, fitting).

素飽和溶液中で測定したスペクトルと Fig. 4.3(b)のスペクトルの差スペクトルをとった場合にピークが全く観測されない事から確定できた。Fig. 4.4における $^1\text{O}_2$ 燐光のピーク高さは $5 \mu\text{V}$ である。Fig. 4.4 の差スペクトルはRB増感における $^1\text{O}_2$ 燐光スペクトルにスケールリングファクターを掛け合わせたもので上手く再現され、RB増感の $Q\Delta$ の値とスケールリングファクターの値から、dye Iにおける $Q\Delta$ の値は $(1.7 \pm 0.5) \times 10^{-4}$ と計算出来る。より長時間積算の同様の実験と計算操作により dye IIについてもスペクトルが得られる (Fig. 4.5)。この場合のピーク高さは $0.6 \mu\text{V}$ であり、dye IIにおける $Q\Delta$ の値は $(2.2 \pm 1.5) \times 10^{-5}$ と見積もられる。この値は我々の知るところではこれまで実測された最小の $Q\Delta$ 値である。

Dye I は実用色素の中で最も基本的な赤色スチリル色素であり、感熱転写プリントの色素として商業的に用いられ、その誘導体は現在広く使用されている。Dye II は最も広範に用いられるアリルアゾナフトールと呼ばれるアゾ色素の一種である。この色素はケト-エノール互変異性を示すが、今回の実験ではどちら

かの異性体を選択的に光励起しているわけではない。どちらの異性体がより $^1\text{O}_2$ を増感するかについては時間分解分光法を用いる必要がある。世の中では $^1\text{O}_2$ が実用色素の光退色に深く関わる事が知られているが[4.4]、これまでは QA の低い色素での退色メカニズムを解析することは困難であった。 QA の測定値と色素の耐光性について多くのデータを蓄積する事で、実用色素の光退色メカニズムの切り分けが可能となり、高耐光性の色素の開発・スクリーニングに大いに役立つ事になるであろう。我々の測定系はそのための強力なツールになると考えられる。

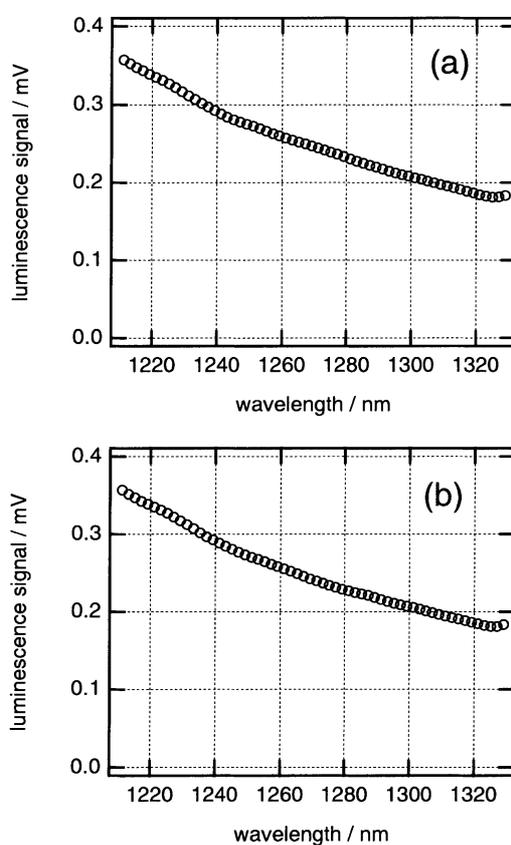


Fig. 4.3. Luminescence spectra (long-wavelength tail) of dye I in aerated acetonitrile: (a) in the absence of DABCO; (b) in the presence of DABCO; DABCO = 4.6 mM.

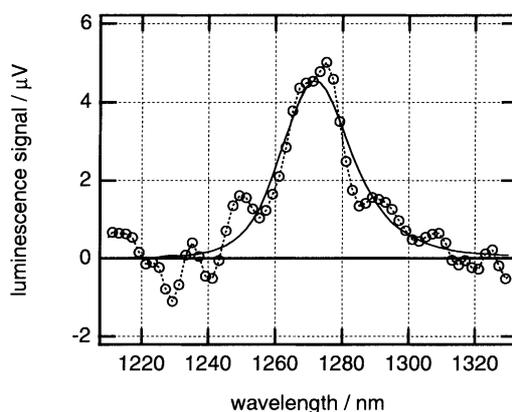


Fig. 4.4. Difference spectrum obtained by subtracting the spectrum of dye I with DABCO (Fig. 4.3(b)) from that of dye I only (Fig. 4.3(a)); open circles are data, and dotted lines only connect the data points; a solid curve indicates fitting.

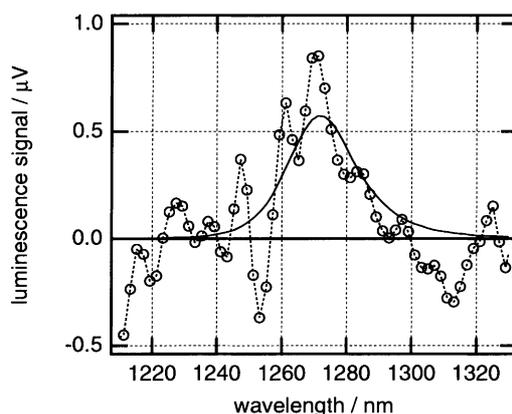


Fig. 4.5. $^1\text{O}_2$ phosphorescence spectrum photosensitized by dye II in aerated acetonitrile; open circles are data, and dotted lines only connect the data points; a solid curve indicates fitting.

4-4. 参考文献

- [4.1] A. A. Gorman and M. A. J. Rodgers, *J. Photochem. Photobiol. B: Biol.*, **14**, 159, (1992).
- [4.2] K. Kotak, A. S. Schulte, J. Hay and J. K. Sugden, *Dyes Pigm.*, **34**, 159 (1997).
- [4.3] J. Sokolowska-Gajda, *Dyes Pigm.*, **36**, 149 (1998).
- [4.4] L. M. G. Jansen, I. P. Wilkes, F. Wilkinson and D. R. Worrall, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **125**, 99 (1999).
- [4.5] F. Wilkinson, W. P. Helman and A. B. Ross, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **22**, 113 (1993).

- [4.6] R. Boch, B. Mehta, T. Connolly, T. Durst, J. T. Arnason, R. W. Redmond and J. C. Scaiano, *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 4967 (1980).
- [4.7] P. B. Merkel and J. W. F. Smith, *J. Phys. Chem.*, **83**, 2834 (1979).
- [4.8] H. Gruen, H. Steffen and D. Schulte-Frohlinde, *J. Soc. Dye. Col.*, **97**, 430 (1981).
- [4.9] F. Stracke, M. Heupel and E. Thiel, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **126**, 51 (1999).
- [4.10] J. R. Hurst, J. D. McDonald and G. B. Schuster, *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 2065 (1982).
- [4.11] P. R. Ogilby and C. S. Foote, *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 2069 (1982).
- [4.12] R. D. Scurlock and P. R. Ogilby, *J. Phys. Chem.*, **91**, 4599 (1987).
- [4.13] A. A. Gorman, I. Hamblett, C. Lambert, A. L. Prescott, M. A. J. Rodgers and H. M. Spence, *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 3091 (1987).
- [4.14] R. Schmidt and E. Afshari, *J. Phys. Chem.*, **94**, 4377 (1990).
- [4.15] R. Schmidt and C. Tanielian, *J. Phys. Chem. A*, **104**, 3177 (2000).
- [4.16] A. Beeby, A. W. Parker and C. F. Stanley, *J. Photochem. Photobiol. B: Biol.*, **37**, 267 (1997).
- [4.17] C. Ouannès and T. Wilson, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 6527 (1968).

第5章 色素増感太陽電池におけるキャリアダイナミクス解析

5-1. 緒言

無機半導体粒子とその表面に吸着した有機分子の間で起こる光誘起電子移動反応について多くの研究がなされてきた[5.1-5.3]。この材料系を太陽エネルギー変換に利用したいという人々の興味が研究分野を推進してきた[5.3, 5.4]。学際的な興味からだけでなく高効率材料設計の指針を得るためにも、これらの材料系における光励起ダイナミクスの研究は非常に重要である。

色素増感太陽電池材料では、ワイドギャップ半導体の表面に可視光応答性の有機色素を吸着させる。有機色素の励起状態のエネルギーが半導体の導電帯エッジよりも高い場合には、光励起した色素から半導体へ電子の注入が起こる。この注入過程は非常に速い過程であることが知られており、その時定数はフェムト秒のオーダーであるとされている[5.5- 5.9]。このタイムスケールは有機色素の励起状態の失活過程よりもずっと速いものであり、結果的に色素増感太陽電池は高い光-電流変換効率をもたらす。

加えて、キャリアの拡散[5.10-5.12]、捕獲[5.11]、逆電子移動反応[5.12-5.15]などの注入後のプロセスも変換効率に影響を及ぼす因子である。例えば、色素から半導体に注入された電子は集電用の背面コンタクトまで拡散するが、この過程は色素あるいは電解液中のレドックス成分への逆電子移動過程と競合するものである。言うなれば逆電子移動反応の遅い系の方が変換効率には有利である。このように逆電子移動反応プロセスは重要であるにも関わらず、完全に理解されているとは言い難い。

時間分解赤外分光法は半導体に注入された電子をモニターするには最適のツールである。この手法を用いて色素増感太陽電池を解析した例は存在するが[5.7-5.9]、主に光励起後最初期の注入過程に焦点が絞られている。また、これらの報告では吸着色素の振動吸収バンドについても言及されており、色素の振動バンドと半導体の電子吸収バンドの時間挙動を同時にモニターできることを示した。残念ながら注入後ナノ秒以降の電子挙動について時間分解赤外分光法で研究した例は皆無であり、可視域の時間分解吸収分光で色素の吸収の回復をモニターしている例[5.13, 5.14, 5.16]が存在するのみである。この方法は色素あるいはレドックス成分への逆電子移動反応速度については明らかにできるが、半導体内での電子のダイナミクスとしては、逆電子移動反応以外にも、電子拡散

や浅いトラップ又は深いトラップへの捕獲などの過程が想定される。これらの電子の挙動を直接的にモニターすることは材料解析には必須であり、時間分解赤外分光は非常に有益な手法と言える。本研究では、時間分解赤外分光により色素増感太陽電池を光励起した時の伝導帯および浅いトラップ中の電子の時間挙動と吸着色素カチオンの減衰過程を同時にモニター出来る事を示し、太陽電池の感度の増感色素依存性と逆電子移動反応などの電子注入後の過程との関係について議論する。また、時間分解近赤外分光法により半導体中の深いトラップをモニターし、太陽電池特性と深いトラップとの関係についても明らかにしていく。

5-2. 実験方法

測定に用いた実験系は Fig. 5.1 に示すナノ秒時間分解赤外吸収測定装置である。TiO₂ 粒子中のキャリア寿命は非常に長いため、励起レーザーには 5Hz 繰り返しの Q-スイッチ Nd:YAG レーザーの第 2 高調波 ($\lambda=532$ nm) および第 3 高調波 ($\lambda=355$ nm) を用いた。励起レーザー強度は 0.5~1.0mJ/cm² である。この時間分解赤外吸収分光装置は Iwata 等[5.17]や Yamakata 等[5.18]により報告されている時間分解赤外分光システムと同様のものであるが、我々は同一の分光系のまま近赤外域に分光感度を伸ばすべく、改良を加えている。赤外プローブ光源に MoSi₂ 赤外光源 (中赤外域) またはハロゲンランプ (近赤外域) を使用し、焦点距離 50 cm で大型回折格子を装備する明るい分光器 (JASCO CT50TF) を採用している。検出器は光起電力型 MCT (Hg-Cd-Te) 検出器であり、時間分解能は 50ns である。シグナルは検出器内での初段増幅の後、AC 結合方式で高速アンプ (NF 5307) に入力される。ここで光パルス照射による変化分のみが最高 1000 倍まで増幅され、ストレージオシロスコープ (Lecroy LT342L) で積算、PC に取り込まれる。各波長 (或いは波数) での減衰カーブを、波長を掃引しながら取り込む事で最終的には(波長×時間)の 2 次元データが取得でき、一度このデータを取得すれば各波長での減衰カーブ、各時間域でのスペクトルが抽出できる。なお、分光器の回折格子は観測波長に対応するブレイズ波長、刻線数のものを用いている。明るい分光器と AC 結合、低ノイズ高感度検出器の恩恵により、kHz 繰り返しのレーザーを用いた場合には差吸光度で 10⁻⁶ レベルの極微小な時間分解赤外吸収を検出可能なシステムとなっている。

本研究で用いた試料は色素増感ナノ結晶 TiO₂ である (リファレンスに SiO₂ を使用)。フィルムサンプル作製には既報[5.19]中の方法 B を採用した。TiO₂ コ

ロイド溶液を TiO_2 (Degussa P25)、蒸留水、少量の分散剤 (アセチルアセトン、Triton X-100) から調製する。コロイド溶液を CaF_2 板上にガラス棒を用いて広げる。風乾後、空气中で 400°C 、30 分焼成する。色素のコーティングは、上記の TiO_2 試料を色素のブタノール/アセトニトリル混合溶液に 1~3 時間浸漬して行う。リファレンスの色素コート SiO_2 (Aerosil 300) 膜も同様に作製した。

増感色素として、ルテニウム錯体 N3; $\text{Ru}(\text{dcbpy})_2(\text{NCS})_2$ [dcbpy = (4,4'-dicarboxy-2,2'-bipyridine)] と、Fig. 5.2 に示す 9-フェニルキサテン誘導体を用いた。後者の化合物は有機色素の中では比較的良好な変換効率を示すが、N3[5.20, 5.21] に比した場合には見劣りするというレベルのものであり、N3 と比較する目的では好都合である。全ての試料において 532 nm での吸光度がほぼ同じになるように色素濃度を調整した。

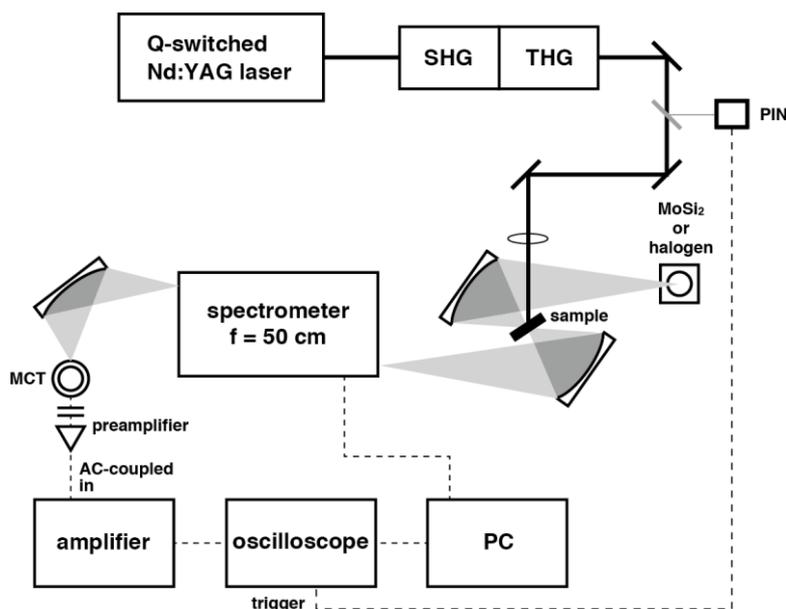


Fig. 5.1. Nanosecond time-resolved infrared spectroscopic system.

5-3. 結果および考察

5-3-1. N3 増感 TiO_2 フィルム

Grätzel グループ[5.4, 5.19]が N3 増感 TiO_2 フィルムを用いた高性能太陽電池を発表して以降、この系が色素増感太陽電池の 1 つのスタンダードとなり、様々な研究がこの組成の電池に対してなされてきた。我々もまずこの系に時間分解赤外分光を適用した。

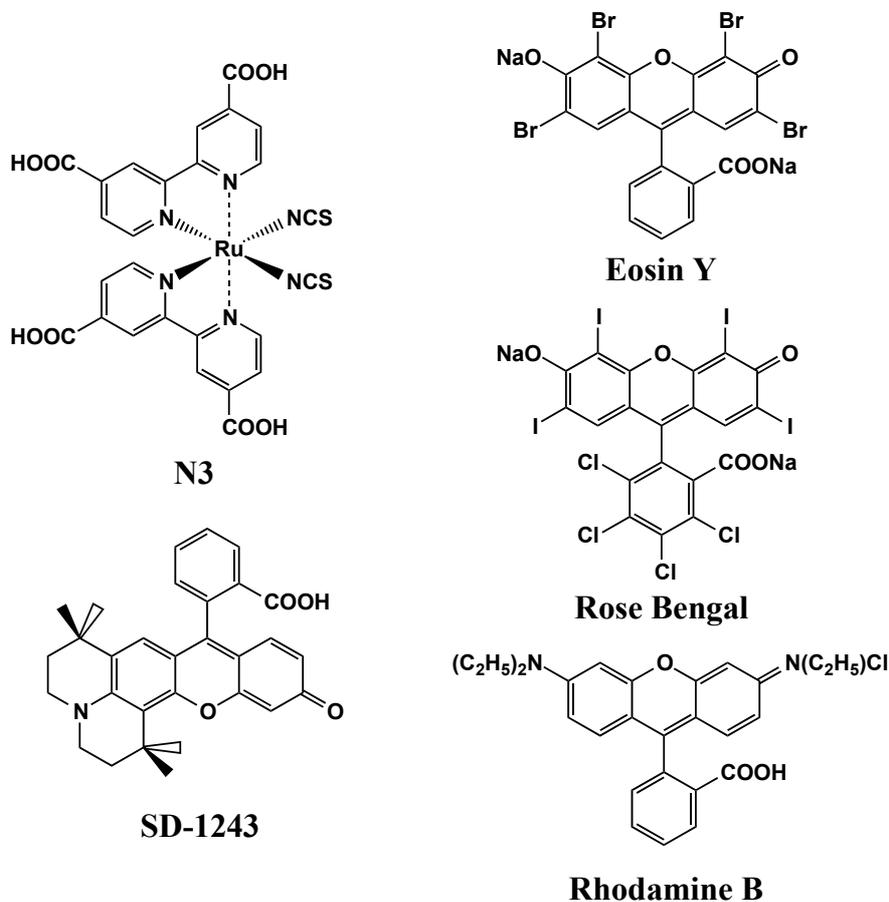


Fig. 5.2. Chemical structure of sensitizing dyes used in this study.

Fig. 5.3 は、532 nm 励起の N3 増感 TiO₂ フィルムと 355 nm 励起の TiO₂ 単体フィルムの時間分解赤外スペクトルである。測定した全波数域でブロードかつ構造の無い吸収が観測されている。ブロードな吸収は TiO₂ の導電帯内の電子の吸収[5.18]に帰属される。TiO₂ 単体フィルムの場合には 355 nm により電子は直接的に価電子帯から伝導帯に励起される。一方、N3 増感 TiO₂ フィルムの場合には、532 nm 励起により色素の HOMO 準位から LUMO 準位に励起された電子が TiO₂ の伝導帯に注入される。N3 増感 TiO₂ のスペクトルでは、ブロードな吸収に加えて 2100 cm⁻¹ 周辺にシャープなピークとディップが確認出来る。このピークとディップは NCS 配位子の C-N 結合の振動吸収バンドの周波数変化に帰属される。電子が N3 から半導体粒子に注入されたとき、N3 はカチオンとなり、中心金属の Ru(II)は Ru(III)に酸化される。Ru(III)上の電子密度は低くなる

ため、NCS 配位子の N 原子上の電子をより強く引きつけることになり、結果として C-N 結合は弱められ、C-N 伸縮バンドは低波数側にシフトする[5.8]。このように N3 増感 TiO₂ のスペクトルは半導体中に注入された電子と色素中の正孔の両者の情報を含む事になる。

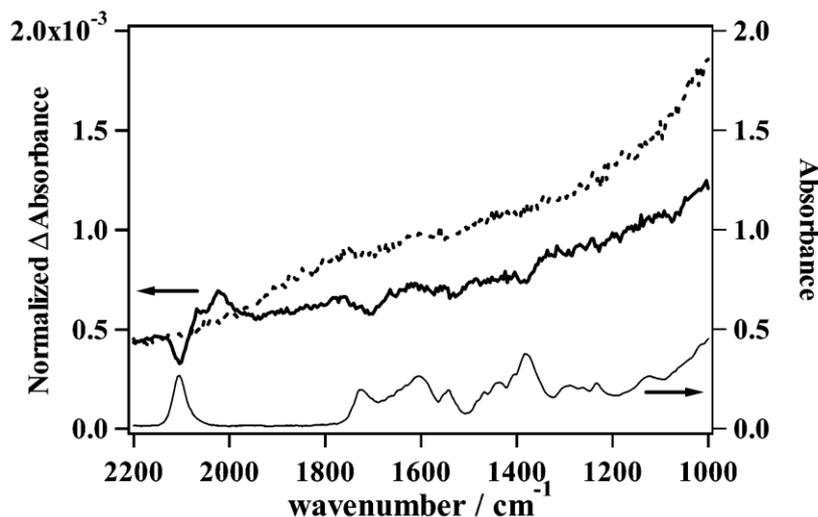


Fig. 5.3. Transient absorption spectra of naked TiO₂ (dotted line) at 5 μs after 355 nm photoexcitation and N3-sensitized TiO₂ (solid line) at 5 μs after 532 nm excitation. Spectral intensities are normalized at 2200 cm⁻¹.

Fig. 5.4 は N3 増感 TiO₂ および N3 コート SiO₂ の 1950 cm⁻¹ における吸収の時間挙動を示したものである。N3 増感 TiO₂ では強い過渡吸収が観測されるのに対し、N3 コート SiO₂ では光熱効果による弱いシグナルが観測されるのみである。この結果はブロードな過渡吸収が TiO₂ 中の電子に由来するものであることを証明している。SiO₂ の場合には導電帯エッジが N3 の LUMO 準位より高い位置にあるため、電子の注入が起こらない[5.23]。さらに Fig. 5.5 に過渡吸収スペクトルの時間発展を示す。スペクトル形状の時間変化はピークとディップを除いた部分では認められず、この波数域で観測される導電帯中の電子は一様に減衰していると考えられる。

N3 増感 TiO₂ の過渡吸収スペクトルの時間変化を詳細に解析する事で、振動バンド部とそれ以外の部分の減衰に僅かな差があることがわかった。Fig. 5.6 は 2025 cm⁻¹ (A) と 1950 cm⁻¹ (B, ピークもディップも存在しない波数) における減衰カーブの違いを示すものである。これらの減衰挙動の違いは、2025 cm⁻¹ における挙動が注入電子と C-N 振動バンドの両者の寄与を含むのに対し、1950 cm⁻¹ におけるそれは電子の挙動のみを反映するものであることに帰着される。

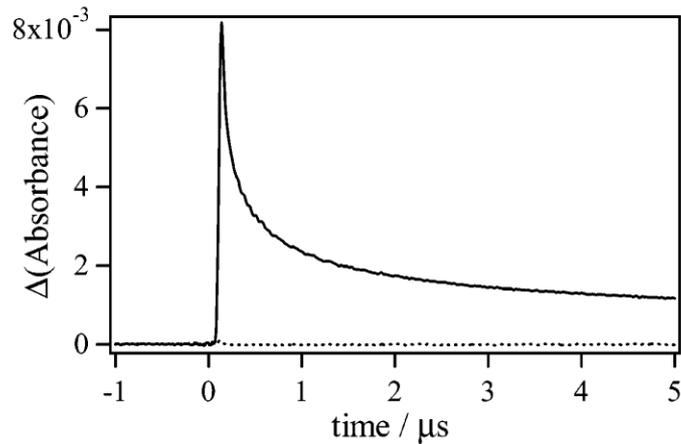


Fig. 5.4. Transient absorption decay at 1950cm^{-1} of N3-sensitized TiO_2 and N3-coated SiO_2 after 532 nm photoexcitation (solid line, TiO_2 ; dotted line, SiO_2).

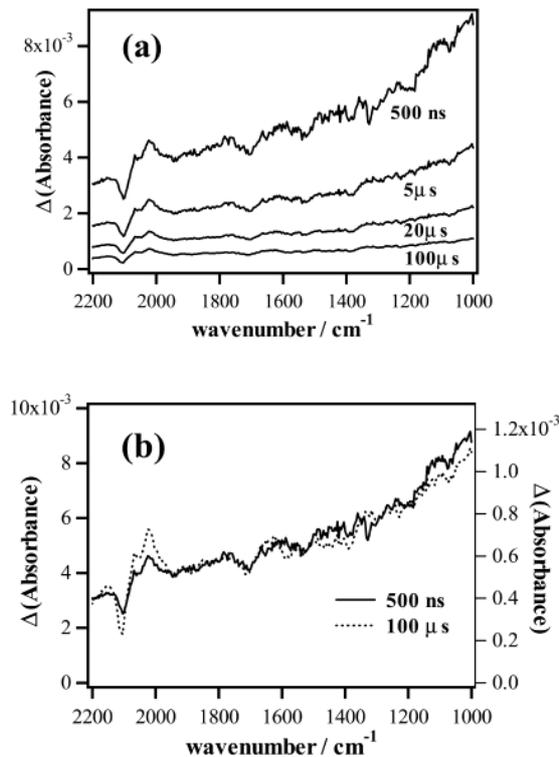


Fig. 5.5. (a) The time evolution of transient IR absorption spectrum of N3-sensitized TiO_2 . (b) The comparison of the spectra between 500 ns (solid line, intensity indicated in left axis) and 100 μs (dotted line, intensity indicated in right axis) after photoexcitation.

ここで 2025 cm^{-1} の過渡吸収を両者の寄与に分離する事を試みる。Fig. 5.6 のインセットに示すような方法で注入電子の寄与を見積もる。インセット中の B 点 (1950 cm^{-1}) と D 点 (2150 cm^{-1}) の重み付き平均から 2025 cm^{-1} における注入電子分の吸収強度を計算する。この強度を 2025 cm^{-1} での総過渡吸収強度か

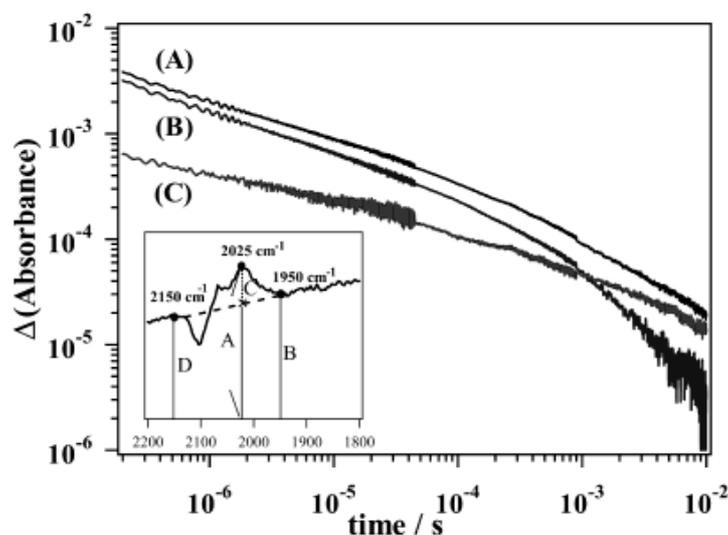


Fig. 5.6. The comparison of the decay profile of transient absorption at 2025 cm^{-1} (A) with that at 1950 cm^{-1} (B). The inset shows the transient absorption spectrum around 2000 cm^{-1} in the expanded scale. These two decay profiles are slightly different because the absorption at 2025 cm^{-1} is ascribed to the sum of injected electrons and C-N stretch band of N3 cation, while the absorption at 1950 cm^{-1} is ascribed only to injected electrons. Subtracting the injected electron component from line A, we obtain line C, which shows the absorption decay of N3 cation C-N band.

ら引き算することで、C-N 振動バンドの吸収強度を得る事が出来る。この計算結果は Fig. 5.6 の(C)のカーブである。

(C)のカーブ中の直線部の傾きはカーブ(B)よりも若干緩くなっている事がわかる。この結果の解釈は以下のようになる。N3 カチオンの C-N バンドは TiO_2 からの逆電子移動によってのみ減衰する。しかし、注入電子は逆電子移動だけでなく、中赤外光で検出されない深いトラップなどへ捕獲されることでも減衰する。即ち、注入電子の減衰には 2 つのパスが存在し、対して N3 カチオンの減衰は逆電子移動に限られるのである。勿論、電解液に接している場合には、N3 カチオンへ電解液から電子が注入される事でも減衰するようになる。

半導体に注入された電子は最初は伝導帯に存在するが、時間と共にトラップサイトに捕獲されるか、N3 カチオンへ戻る。電子が伝導帯か浅いトラップに居る間は中赤外域に過渡吸収を示す[5.18]。しかし、一度深いトラップに捕獲されてしまうと、半導体粒子内に存在しても中赤外の過渡吸収を示さないか、その強度が非常に弱くなる。中赤外域に吸収を示さないトラップ準位が伝導帯からエネルギー的に大きく離れているとは限らないが(振動子強度の問題)、以下の議論では、中赤外域に吸収を示さないトラップ準位は全て深いトラップと呼ぶことにする。

深いトラップに捕獲された電子の中赤外吸収に関しては以下の2つの可能性を考慮すべきである。1つ目は、深いトラップ中の電子は中赤外域に吸収はもつが吸光度が非常に小さい場合。もう1つは、全く吸収を持たない場合である。前者の場合には、観測波数域である $2200\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ における吸収スペクトル形状が浅いトラップの電子のものと異なるはずである。これが正しいとすると、吸収スペクトル形状が時間と共に変化すると考えられる。Fig. 5.5 に示したとおり、形状の変化は実質的に認められていない。よって後者の方が確からしいといえ、深いトラップに捕獲された電子は今回の観測波数域に吸収を持たず、エネルギー的にも導電帯から離れていると仮定できる。

ここで、今回の系での電子ダイナミクスについてシンプルなモデルを設定する。このモデルでは、導電帯あるいは浅いトラップ中にある電子は $2200\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ の波数域で一定の吸収断面積を持ち、深いトラップに捕獲された時点で吸収断面積はゼロになると仮定する。このモデルでは TiO_2 に注入された電子は以下の3つの状態のいずれかを取るようになる (Fig. 5.7)。

(state 1) 伝導帯あるいは浅いトラップに捕獲されていて中赤外域に吸収を示す。

(state 2) 深いトラップに捕獲されていて中赤外域には吸収を示さない。

(state 3) 増感色素の HOMO レベルにある。

荒い近似ではあるが、このモデルに従って各状態にある電子の濃度比の時間変化が計算出来る。 $e_1(t)$ 、 $e_2(t)$ 、 $e_3(t)$ をそれぞれ各状態にある規格化濃度（占有比）と定義する ($e_1(t) + e_2(t) + e_3(t) = 1$)。加えて励起後時間ゼロでは全ての電子が state 1 にあると仮定する ($e_1(0) = 1$, $e_2(0) = 0$, $e_3(0) = 0$)。Fig. 5.6 のカーブ(C)の強度は $\text{N}3$ カチオンの濃度、即ち半導体に注入された全電子濃度に比例するので、カーブ(C)の時間変化 $C(t)$ は $e_1(t) + e_2(t)$ に比例する。同様にカーブ(B)の時間変化 $B(t)$ は $e_1(t)$ に比例するので、カーブ(B)とカーブ(C)を時間ゼロの値で規格化して、カーブ(C)からカーブ(B)を差し引いたものが $e_2(t)$ となる。 $e_3(t)$ は規格化の条件から $1 - e_1(t) - e_2(t)$ となる。これで3つの状態にある電子の時間変化が全て得られることになる。

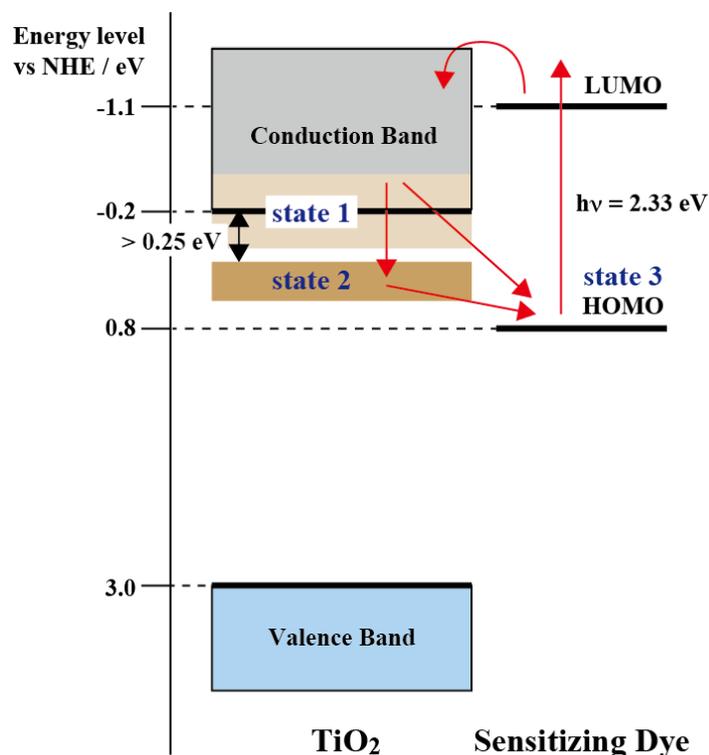


Fig. 5.7. The three state model we use to represent the dynamics of electrons in this system. Each state means conduction band or shallow traps of semiconductor (1), deep traps of semiconductor which cannot be detected by IR light under 2200 cm^{-1} (2), and HOMO of dye molecules (electrons which are back to dye molecules) (3). The arrows show the electron flows.

計算の結果を Fig. 5.8 に示す。光励起直後はほとんど全ての電子が伝導帯もしくは浅いトラップの中に存在するが、時間と共に非指数関数的に深いトラップと色素の HOMO 準位に緩和することがわかる。深いトラップ中の電子も色素の HOMO 準位に徐々に戻って行く。 $e_2(t)$ についての定量的な解析は、深いトラップへの電子捕獲過程、その緩和過程共に複雑であるため困難であるが、深いトラップ中の電子濃度は概ね $10^{-5}\sim 10^{-4}$ 秒のオーダーで最大濃度に達すると考えられる。

深いトラップがエネルギー的な理由から中赤外光でプローブできないとすると、これらのレベルは導電帯の底より少なくとも 0.25 eV は低いところに位置することになる。 2200 cm^{-1} ($4,500\text{ nm}$, 0.27 eV) より長い波長の光を吸わない事実からの帰結である。N3 増感 TiO_2 電池から取り出せる電圧は高々 0.7 V 程度であるため [5.4, 5.22, 5.24]、 0.25 eV の深さのトラップは電池の変換効率に大きな影響を及ぼすことになる。加えて、深いトラップに落ち込んだ電子は全く外部回路に取り出せず、色素の HOMO 準位か電解液中のレドックス成分への逆

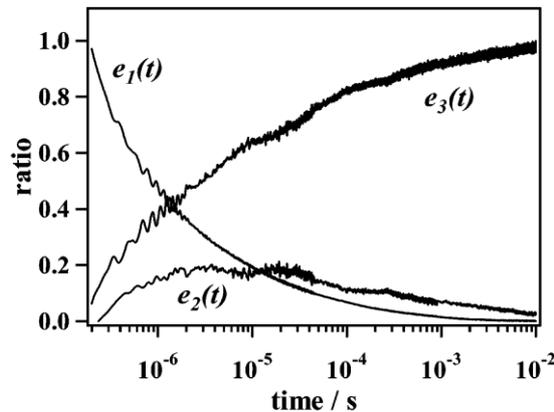


Fig. 5.8. The temporal profile of electron transition: $e_1(t)$, $e_2(t)$ and $e_3(t)$ are the functions of time t which represent normalized population (occupation ratio) in each state shown in Figure 5.7.

電子移動のみが緩和パスとなる可能性があり、光電変換効率向上のためには深いトラップの低減が必須である事を示している。実のところ、粒子合成方法やアニール温度の変更がトラップサイトの分布や密度に影響を及ぼす事が示唆されている[5.25]。アニール温度による過渡赤外スペクトルの違いについては時節で詳述する。

5-3-2. 9-フェニルキサンテン誘導体増感 TiO_2 フィルム

N3のような金属錯体以外にも有機色素において比較的高い光電変換効率を示すものが知られている。特に9-フェニルキサンテン誘導体が高い効率を示す[5.20, 5.21]。しかし、色素によって変換効率は大きく変わる事も事実であり、時間分解赤外分光により電子ダイナミクスを解析し、N3との差異を見極める事は重要である。

Fig. 5.2に示したような有機色素で増感した TiO_2 について、 1950 cm^{-1} おけるシグナル減衰カーブを取得した (Fig. 5.9)。励起パルスエネルギーなどの測定条件は全ての色素増感系で同一とした。過渡吸収減衰挙動は全ての色素増感係で少しずつ異なっているが、その差異は非常に大きな光電変換効率の違い (Table 5.1) を説明出来るほどではない。もう1つ驚くべきは、N3系と有機色素系での減衰挙動がさして違わないことである。前述のとおり、過渡吸収減衰挙動は電子注入後の過程 (逆電子移動やトラップへの捕獲) の情報を多く含むわけであるが、これらの過程は光電変換効率に大きな寄与はしていないと判断される。励起直後の過渡吸収強度がむしろ変換効率と相関しているようである。変換効

率と色素物性の比較を Table 5.1 にまとめる。N3 は最も強い過渡吸収を示し、9-フェニルキサントン誘導体では次のような順で過渡吸収が強い,SD-1243 > Rose Bengal > Eosin Y > Rhodamine B。この順序と相対強度は Rose Bengal を除いて光電変換効率と対応している。過渡吸収の初期強度は TiO₂ に注入された電子の濃度を反映するので、注入効率が光電変換効率を決めていると考えて良さそうである。

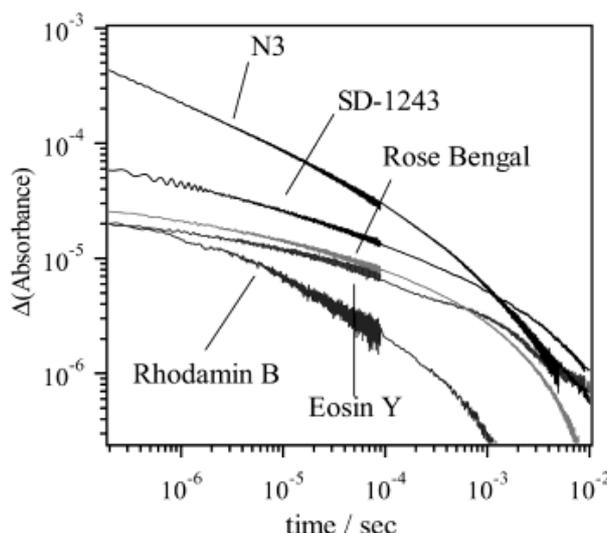


Fig. 5.9. The decay of transient absorption probed at 1950 cm⁻¹ of N3, eosin Y, rose bengal, rhodamin B and SD-1243- sensitized TiO₂ films.

Table 5.1 に示すように、本研究で用いた増感色素は全て 532 nm に強い吸収をもち、過渡吸収測定用試料の吸光度が 532 nm で同一となるよう色素吸着量を調整している。よって色素に吸収される光子の数は適量かつ同一であり、ここで変換効率に差が出る要因は存在しない。全ての色素の蛍光寿命（最低励起一重項状態の寿命）は電子注入速度に比べて充分長く [5.5-5.9]、増感色素励起一重項状態の減衰パスは唯一電子移動（注入）であると言える。

上述の議論からは、注入電子量の違いを説明出来る要因は見いだせない。しかし、1つだけ考慮すべき点が存在する。それは吸着した色素が全て電子注入に寄与しているかどうかという点である。吸着色素のうち注入への寄与のない色素を”不活性”な色素と呼ぶ事にするが、この不活性な色素の割合によって注入効率の違いを説明できるかも知れない。不活性な色素の存在は最近になって報告された [5.26, 5.27]。不活性な色素の一部は、半導体粒子表面における色素凝集

Table 5.1. Absorption maxima, fluorescence lifetimes and transient absorption intensities for the sensitizing dyes used in this study^{a)}

dye	N3	Eosin Y	Rose Bengal	Rhodamine B	SD-1243
IPCE at λ_{\max} ^{a)}	75	11 ^{b)}	3.5	8 ^{b)}	24
λ_{\max} (nm)	538	525	585	560	535
fluorescence lifetime (nsec)	50 ^{c)}	3.2	0.8	1.5	6.0
Δ Absorbance(t=0) at 1950 cm ⁻¹ ($\times 10^{-3}$)	6.2	0.35	0.41	0.30	0.82

^{a)}IPCE (incident photon to current conversion efficiency) measurement was not conducted with the same absorbance for different samples, but was done at the absorption maximum of each sample. ^{b)}from ref. 5.19. ^{c)}from ref. 5.29. Other values were obtained by our own experiments.

体形成によるものである[5.26]。また、半導体粒子表面の色素吸着サイトの不均一性によっても説明がつくものと思われる[5.28, 5.29]。厳密には増感色素 1 つ 1 つが置かれた環境に従ってそれぞれ異なる注入効率を示すはずである。よって、活性な色素と不活性な色素の 2 種類にはっきりと区別出来るわけではない。しかしながら、9-フェニルキサントン誘導体においては多くの色素分子が不活性となっていると見なされる。不活性な色素の数を減らし、電子注入可能な活性な色素の割合を増やす事が色素増感太陽電池の効率を上げるためには不可欠であろう。

我々の解析結果からは、逆電子移動反応速度や深いトラップの物性が電池の効率に大きな影響を与えていないという結論が導かれ、最初の電子注入の効率が電池の性能を決定づけていると考えられる。しかし、今回の研究では半導体を TiO₂に限定しているため、他の半導体粒子の場合に深いトラップが悪影響を及ぼさない可能性は否定出来ない。また、色素増感太陽電池以外の半導体光電池や光触媒において深いトラップの及ぼす影響については今後の研究成果が期待され、半導体粒子の合成条件と深いトラップの形成との関係の解析は今後も必要なものとなるであろう。

5-3-3. N3 増感 TiO₂ フィルムにおける焼成温度の効果

この節では、増感色素を N3 に固定し、色素を浸漬させる際の前処理である TiO₂ の焼成温度を変えた時に荷電種のダイナミクスがどのように変化するかについて述べる。前節でも示した通り、光励起後にはブロードで構造を持たない吸収が中赤外域に出現し、この吸収は色素の LUMO 準位から半導体の伝導帯に

注入された電子に帰属され、加えて増感色素の C-N 振動吸収の減少と N3 カチオンの C-N バンドが 2000-2100 cm^{-1} の波数域に確認できる (Fig. 5.10)。前節で N3 カチオンに由来する振動バンドと半導体内の電子に由来するブロードなバンドの減衰挙動に差異があることを示した。この差異は、N3 カチオンバンドが逆電子移動によってのみ減衰するのに対して、伝導帯バンドは逆電子移動に加えて深いトラップなどに捕獲される過程により減衰する事に起因し、後者の方が速い減衰を見せる。

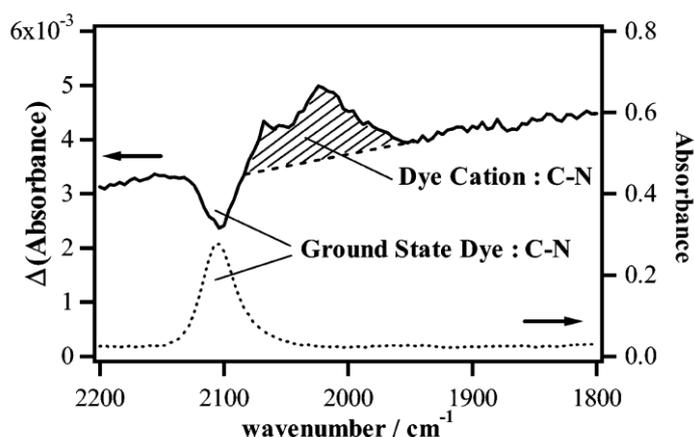


Fig. 5.10. Transient absorption ranging from 1800 to 2200 cm^{-1} . Ground state absorption is also shown in this figure.

Fig. 5.11 に N3 カチオンバンド (前節で単独の吸光度の計算方法を詳述) と伝導帯電子バンド (1950 cm^{-1}) の減衰挙動の焼成温度依存性を示す。温度依存性は伝導帯電子バンドの方が大きく、N3 カチオンバンドは目立った依存性を示していない。この結果は、逆電子移動反応は焼成温度に影響を受けず、伝導帯電子のトラップへの捕獲速度が焼成温度に大きく依存する事を示している。トラップへの捕獲速度はトラップの分布、深さ、濃度により変化するため、焼成温度に影響を受けるのは当然であるが、たった 100 $^{\circ}\text{C}$ の焼成温度の差が伝導帯電子の減衰挙動にかくも大きな影響を与えている事は特筆すべきである (特に 300 $^{\circ}\text{C}$ での減衰と 400 $^{\circ}\text{C}$ でのその違い)。焼成温度以外の膜厚や吸光度などのファクターも考慮に入れたが、この差は焼成温度によるものであることが確定された。Fig. 5.11 は注入直後の伝導帯電子の濃度の情報を含むが、Table 5.2 に示すとおり、注入電子量に大きな差はないと言える。

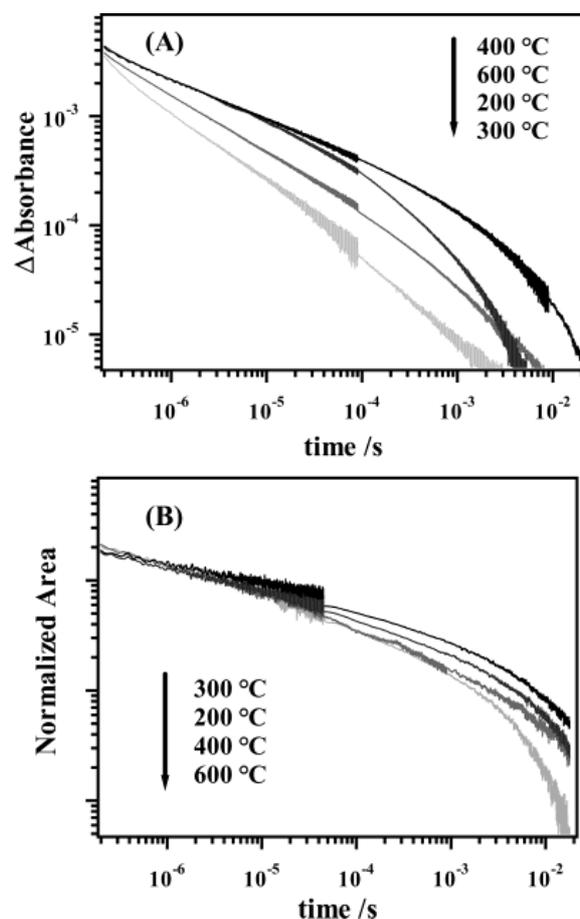


Fig. 5.11. Dependence of the transient absorption decay at 1950 cm^{-1} (A) and N3 cation C-N band (B) on the annealing temperature.

Table 5.2. Initial intensity of the transient absorption at 1950 cm^{-1} (relative value^a)

annealing temperature	relative intensity at time 0
200 °C	0.86
300 °C	0.84
400 °C	1.00
500 °C	0.96

^aThe values are normalized as the value of the 400 °C sample becomes unity. The difference in the amount of absorbed photons among different samples is calibrated by the sample absorbance value.

Fig. 5.7 に示した 3 状態モデルに従って Fig. 5.11 のデータを解析する。前述の方法により state 1 と state 2 における電子濃度の相対値の時間発展を見積もる事が可能であり、焼成温度別に Fig. 5.12 に示した。全ての試料において、state

1 の電子は非指数関数的に減衰し、state 2 の電子は立ち上がり+減衰の挙動を示している。state 2 の電子の時間挙動の焼成温度による違いが目立つものになっている。200 °C と 300 °C の焼成温度では、state 2 を経る電子の量が 400 °C 以上の焼成温度のものに比べて明らかに多い。この結果は焼成温度の低い試料でトラップ濃度が高いことを示していると考えられる。

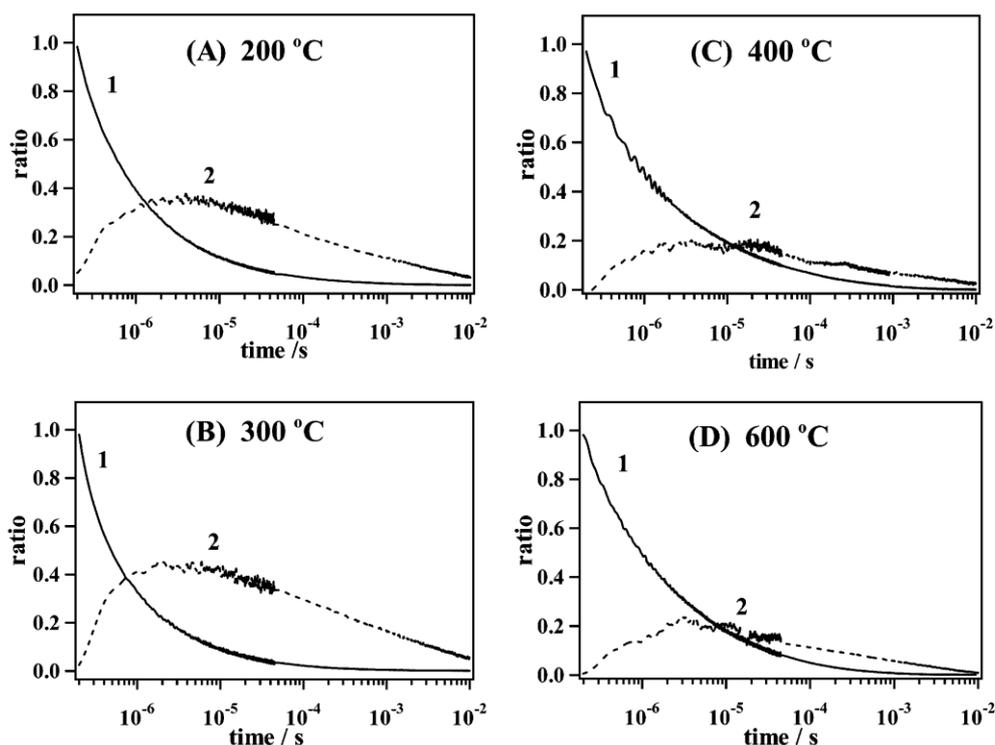


Fig. 5.12. Transition of population in states 1 and 2 in Figure 5.7 calculated from the difference in the decay between the background absorption and C-N stretch band. Each chart depicts the population profile for the sample annealing at 200 (A), 300 (B), 400 (C) and 600 °C (D).

伝導帯電子の減衰挙動の解析から深いトラップの存在が示唆されるものの、このトラップ内の電子を直接モニターしてきた訳ではない。そこで深いトラップ中の電子をモニターするために観測波長を近赤外域に拡張した。Fig. 5.13(A) は N3 増感 TiO₂ の 400 °C 焼成品における 1000-10000 cm⁻¹ の波数域の過渡吸収スペクトルとその時間発展を示すものである。7500 cm⁻¹ 周辺にピークを持つ新たな過渡吸収バンドが確認できる。また、このバンドの減衰挙動は中赤外域の過渡吸収バンドのそれとは全く異なる。この減衰挙動の違いを Fig. 5.13(B) に示した。黒実線が 1950cm⁻¹ (導電帯キャリア)、灰色実線が 7500cm⁻¹ (トラップ

内キャリア)、黒点線が前述の計算法により算出した N3 の C-N バンドに相当する。近赤外過渡吸収ピークの減衰は中赤外過渡吸収バンドの減衰よりもかなり遅く、N3 カチオンバンドの減衰に近い挙動を示している。半導体内の深いトラップに捕獲された電子はこのトラップサイトから伝導帯への遷移に基づく吸収を示す[5.31]。よって、7500 cm^{-1} の吸収を TiO_2 中の深いトラップ中の電子の吸収に暫定的に帰属することにする。

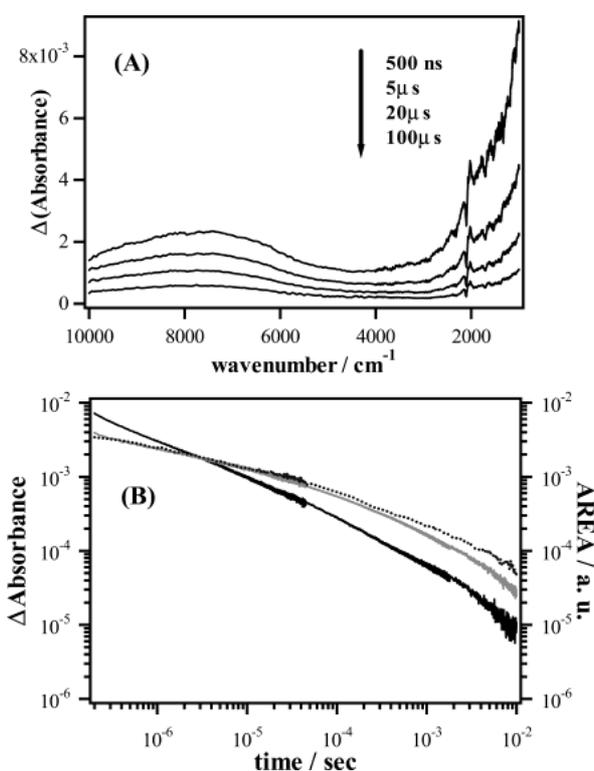


Fig. 5.13. (A) Transient absorption spectrum of N3-sensitized TiO_2 after a pulse excitation at 532 nm from mid-IR to near-IR. (B) Decay profiles of the transient absorption at 1950 cm^{-1} (black solid line), 7500 cm^{-1} (gray solid line) and the area of C-N peak of dye cation (black dotted line).

N3 増感 TiO_2 においては励起直後の早い時間領域 (fs~ps) でも近赤外過渡吸収が観測されることが報告されており [5.32]、この吸収も導電帯または浅いトラップ中の電子に帰属されている。我々が観測している近赤外過渡吸収も導電帯または浅いトラップ中の電子と深いトラップ中の電子の寄与を含むものであるかもしれない。

ここで近赤外から中赤外にかけての過渡吸収から深いトラップの寄与分を分離することを試みる。Pt 修飾および bare の TiO₂ の紫外励起における中赤外吸収バンド形状は以下の式により再現出来る[5.18]。

$$\Delta\text{absorbance} = Av^{-1.5}, \quad (5.1)$$

ここで A は定数、 ν は赤外光の波数である。我々の N3 増感 TiO₂ の可視光励起における過渡吸収スペクトルにおいても、中赤外域の過渡吸収バンド形状が N3 カチオン由来の過渡振動バンドを除いてこの式によって再現出来る事を確認している。そこで、N3 増感 TiO₂ の過渡吸収スペクトルにおいても伝導帯または浅いトラップにある電子の過渡吸収は 5.1 式で表されると仮定する。我々は過渡吸収スペクトルの時間発展という 2 次元データを得ているので、全スペクトルから伝導帯および浅いトラップの成分を差し引く事で深いトラップの成分のスペクトルと減衰カーブを抽出する事が出来る。その結果が Fig. 5.14 である。Fig. 5.14(A) は式 5.1 に基づいて計算した伝導帯または浅いトラップ中の電子の過渡吸収の時間発展、Fig. 5.14(B) は実測の過渡吸収の時間発展から Fig. 5.14(A) のスペクトルを差し引いたもので、深いトラップ中の電子の減衰を表したもの、Fig. 5.14(C) はそれぞれの成分の減衰カーブを抽出したものである。両成分の減衰挙動の違いは、Fig. 5.7 で示した我々のモデルの妥当性を示しており、state 2 の電子が逆電子移動過程のみで緩和するのに対し、state 1 の電子は逆電子移動と深いトラップへの捕獲の 2 つのパスを持ち、よって state 1 の電子の減衰の方が速くなっている。

Fig. 5.15(A) に近赤外から中赤外にかけての過渡吸収スペクトルの焼成温度による違いを示す。全てのスペクトルで中赤外域の形状は同一であるが、近赤外域のスペクトルの形状やピーク位置は焼成温度により異なる。焼成温度の違いによる差異については明確な法則は見つけられない。Fig. 5.15(B) には 7500 cm⁻¹ におけるシグナル減衰挙動の焼成温度による違いを示す。Fig. 5.14 の結果から、伝導帯または浅いトラップ中の電子の寄与は 7500 cm⁻¹ においては小さいものと推測出来る。よって、Fig. 5.15(B) の減衰カーブはほとんど深いトラップ中の電子のみの挙動を示すと見なされる。装置の応答関数に制限された励起直後の吸収強度は 400 °C と 600 °C で大きく、200 °C と 300 °C では小さい。この結果は、前駆体である伝導帯あるいは浅いトラップ中の電子が装置応答関数よりも速く深いトラップに捕獲される事を意味し、400 °C と 600 °C 焼成の場合に、よ

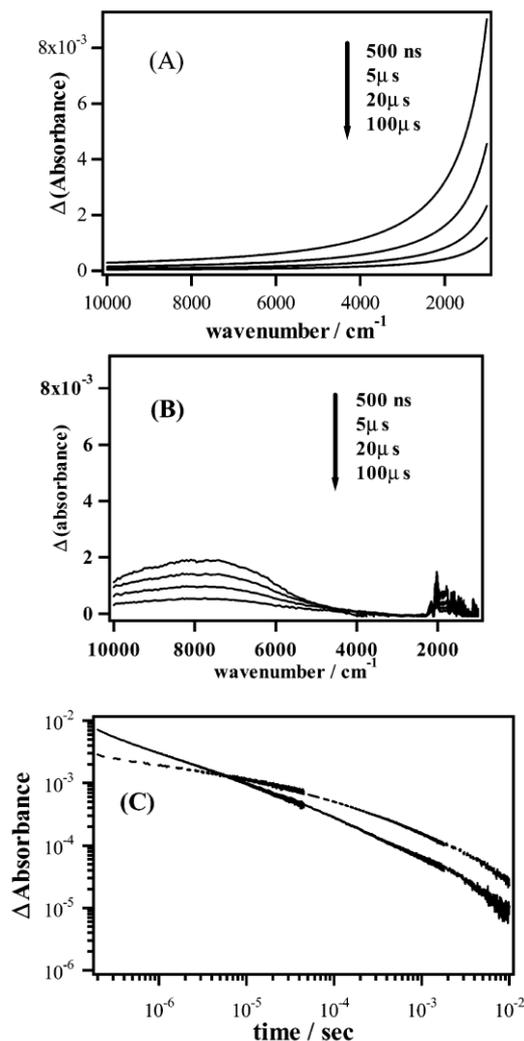


Fig. 5.14. (A) Transient absorption of electrons in the conduction band and the shallow trap states estimated from eq 5.1. (B) Estimated transient absorption spectra of electrons in the deep trap state. (C) Decay difference between “the conduction band and the shallow trap states” (solid line) and the deep trap states (broken line).

り速いことを表している。この結果は Fig. 5.12 で行った解析の結果と矛盾しているように見えるが、整合性のある説明が以下のとおり可能である。Fig. 5.12 においては励起直後の深いトラップ中の電子濃度をゼロと仮定している。一方、Fig. 5.15(B)の結果では、装置応答関数の時間内に深いトラップにも電子が捕獲されていることを示している。よって Fig. 5.12 における解析は深いトラップ中の電子の濃度を正確には反映しておらず、大まかな変化を与えているだけである。両者の結果の比較から、以下のようなことが結論出来る。応答関数の時間内に深いトラップ中に捕獲されている電子の数は 400 °C と 600 °C 焼成品の方が他に比べて多い。これとは反対に、応答時間以降に浅いトラップから深いト

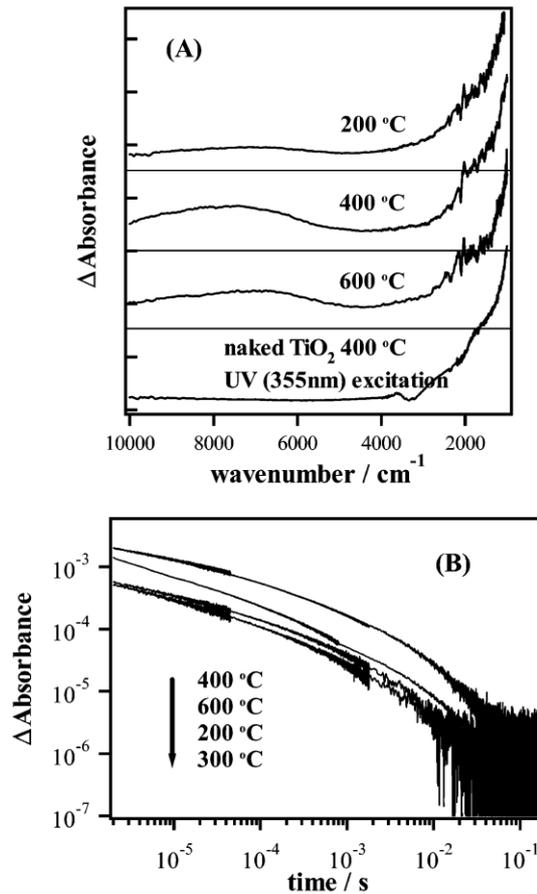


Fig. 5.15. (A) Transient absorption spectra of N3-sensitized TiO₂ films annealed at various temperatures at 5 μs after photoexcitation. Transient absorption of naked TiO₂ is also shown. (B) The annealing temperature dependence of the decay at 7500 cm⁻¹.

ラップに移行する電子の量は 200 °C と 300 °C の方が多い。しかし、注意が必要なのは、深いトラップにある電子全てを近赤外光でモニターできているかが不明である点である。伝導帯への遷移モーメントをほとんどもたないような深いトラップが存在する可能性は否定できない。上述の議論は深いトラップ中の電子を近赤外光で全て検出できる場合に限り正しいことになる。上記の矛盾点は近赤外光で検出できるものと出来ないものの 2 種類の深いトラップ準位を仮定する事でも説明できる。即ち、Fig. 5.12 のカーブ 2 は深いトラップ準位にある全ての電子の時間発展を表しており、これには近赤外光で検出出来ない深いトラップ内の電子を含むと考える訳である。どちらの解釈が正しいかは現在の段階では判断出来ない。

トラップサイトが太陽電池特性に良い影響を与えるか悪い影響を与えるかについては議論のあるところである[5.11, 5.33-5.38]。色素増感太陽電池における電子ダイナミクスはしばしばトラッピングモデルにより説明される[5.38]。このモデルは、トラップサイトの数が増えることで、捕獲された電子がホール（色素カチオン）と再結合する機会が減少するため逆電子移動反応速度が抑えられるというものである。よってこのモデルではトラップサイトは電池性能に良い影響を与える事になる。一方、幾例かの研究では、トラップサイトは電池性能に悪影響を及ぼすとしている[5.25, 5.39]。これらの報告では、トラップの存在が電子の拡散係数を低下させることが電池性能悪化の原因であるとしている。また、伝導帯電子からの直接的な逆電子移動だけでなく、トラップサイトからの逆電子移動を促進する事でも説明出来る。我々の過渡吸収測定の結果はこの議論に対し何らかの指標を与えるものかも知れない。なぜなら、深いトラップ準位の分布が焼成温度により大きな影響を受け、電池性能と深い相関のあることを明らかにしているからである。

Fig. 5.12 と Fig. 5.15(B)の結果は、深いトラップ準位の電子の振る舞いを決定づける境界焼成温度が 300 °C と 400 °C の間に存在することを示している。この結果は電池性能と強い相関を持つことから特筆すべきである。焼成温度の電池性能への影響については幾つかのグループから報告されている[5.25, 5.39, 5.40]。一般的には低温焼成の電池の性能は高温焼成品よりも低い。色素増感太陽電池における典型的な TiO₂ の焼成温度は 400-500°C である[5.17, 5.25]。これよりも低い温度で焼成した TiO₂ 膜の光電変換効率は低いものとなる。よって 400-500°C が色素増感太陽電池が実質的な性能をもつための最低焼成温度である。低温焼成品における効率低下は部分的にはナノポーラス膜中での電子の拡散速度の変化によって説明出来る[5.25, 5.39, 5.40]。Nakade 等は焼成温度上昇とともに拡散定数が増加することを示し、この現象はトラップ密度の変化と粒子間のネッキングによるものと説明している[5.25]。これらの観点からも Fig. 5.12 の解析結果は興味深いものである。我々の結果は、400 °C 以下で焼成したものでは深いトラップへ緩和する電子の数が多しを示している。重ねて強調すべきは、逆電子移動速度は焼成温度に影響を受けていないことであり、焼成温度で変化するのは深いトラップを経由する電子数とその時間挙動のみである。結論として、焼成温度 400 °C 以下での電池性能の低下は深いトラップの存在と強い関わりがある。

電子トラップは酸素欠陥に由来する固有欠陥と、広い表面への吸着種によって導入される [5.38]。これらの状態は電子供与性欠陥の存在下で Ti の 3d 軌道への電子の局在化により生ずる [5.41, 5.42]。半導体電極にけるトラップ状態の場所は、バルク、粒界、半導体/吸着種界面（表面状態）のどれかに分類できるはずである。我々は N3 増感 TiO₂ フィルムにおいて浅いトラップと深いトラップの両者を検出できたが、その場所を特定するのは困難である。しかし、深いトラップ状態に関する 1 つの指標は得ている。N3 増感太陽電池では中赤外のピークを捉えたが、bare の TiO₂ では捉えられていない事実がある。この事は深いトラップが N3 の吸着時のみ出現するものであることを示している。Katoh 等は N3 増感 ZnO において近赤外過渡吸収スペクトルを測定している [5.28]。N3 増感 ZnO においては N3 増感 TiO₂ で見られた 7500 cm⁻¹ ピークのバンドは観測されていない。従って、深いトラップ状態は Ti の軌道と N3 の O の軌道によって生じるものと考えられる。これらのトラップ状態は界面動力学に影響を与え、太陽電池性能と強い相関をもつ。しかし、トラップサイトの分布は電解液によっても影響を受ける事が知られているため [5.35, 5.37, 5.38]、トラップサイトと電池性能の相関を詳細に解析するには電解液存在下での測定が必要であると考えられる。

5-5. 参考文献

- [5.1] H. Gerischer, M. E. Michel-Beyerle, F. Rebertrost and H. Tributsch, *Electrochim. Acta*, **13**, 1509 (1968).
- [5.2] H. Gerischer, *Photochem. Photobiol.*, **16**, 243 (1972).
- [5.3] A. Hagfeldt and M. Grätzel, *Chem. Rev.*, **95**, 49 (1995).
- [5.4] B. O'Regan and M. Grätzel, *Nature*, **353**, 737 (1991).
- [5.5] Y. Tachibana, J. E. Moser, M. Grätzel, D. R. Klug and J. R. Durrant, *J. Phys. Chem.*, **100**, 20056 (1996).
- [5.6] I. Martini, J. Hodak and V. Hartland, *J. Chem. Phys.*, **107**, 8064 (1997).
- [5.7] (a) R. J. Ellingson, J. B. Asbury, S. Ferrere, H. N. Ghosh, J. R. Sprague, T. Lian and A. J. Nozik, *J. Phys. Chem. B*, **102**, 6455 (1998).
(b) J. B. Asbury, R. J. Ellington, H. N. Ghosh, S. Ferrere, A. J. Nozik and T. Lian, *J. Phys. Chem. B*, **103**, 3110 (1999).

- (c) J. B. Asbury, E. Hao, Y. Wang, H. N. Ghosh and T. Lian, *J. Phys. Chem. B*, **105**, 4545 (2001).
- [5.8] T. A. Heimer and E. J. Heilweil, *J. Phys. Chem. B*, **101**, 10990 (1997).
- [5.9] T. A. Heimer and E. J. Heilweil, *Proceedings for Ultrafast Phenomena XI*, pp. 505-507, Springer-Verlag, Berlin (1998).
- [5.10] K. Schwarzburg and F. Willing, *J. Phys. Chem. B*, **103**, 5743 (1999).
- [5.11] K. Schwarzburg and F. Willing, *Appl. Phys. Lett.*, **58**, 2520 (1991).
- [5.12] J. Nelson, *Phys. Rev. B*, **59**, 15374 (1999).
- [5.13] B. O'Regan, J. E. Moser, B. Anderson and M. Grätzel, *J. Phys. Chem.*, **94**, 8720 (1990).
- [5.14] Y. Tachibana, S. A. Haque, I. P. Mercer, J. R. Durrant and D. R. Klug, *J. Phys. Chem. B*, **104**, 1198 (2000).
- [5.15] J. S. Salafsky, W. H. Lubberhuizen E. van Fassen and R. E. I. Schropp, *J. Phys. Chem. B*, **102**, 766 (1998).
- [5.16] D. Kuciauskas, M. S. Freund, H. B. Gray, J. R. Winkler and N. S. Lewis, *J. Phys. Chem. B*, **105**, 392 (2001).
- [5.17] K. Iwata and H. Hamaguchi, *Appl. Spectrosc.*, **44**, 1431 (1990).
- [5.18] A. Yamakata, T. Ishibashi and H. Onishi, *Chem. Phys. Lett.*, **333**, 271 (2001).
- [5.19] M. K. Nazeerudin, A. Kay, I. Rodicio, R. Humphry-Baker, E. Müller, P. Liska, N. Vlachopoulos and M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 6382 (1993).
- [5.20] K. Sayama, M. Sugino, H. Sugihara, Y. Abe and H. Arakawa, *Chem. Lett.*, 753 (1998).
- [5.21] K. Sayama and H. Arakawa, *Shikiso Zokan Taiyo Denchi no Saishin Gijutsu* (Edited by H. Arakawa), CMC, Tokyo (2001).
- [5.22] A. Hagfeldt, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **31**, 481 (1994).
- [5.23] (a) D. Liu and P. V. Kamat, *J. Chem. Phys.*, **105**, 965 (1996). (b) I. Martini, G. V. Hartland and P. V. Kamat, *J. Phys. Chem. B*, **101**, 4826 (1997).
- [5.24] K. Murakoshi and S. Yanagida, *J. Electroanal. Chem.*, **396** 27 (1995).
- [5.25] S. Nakade, M. Matsuda, S. Kambe, Y. Saito, T. Kitamura, T. Sakata, Y. Wada, H. Mori and S. Yanagida, *J. Phys. Chem. B*, **106**, 10004 (2002).

- [5.26] A. V. Barzykin and M. Tachiya, *J. Phys. Chem. B*, **106**, 4356 (2002).
- [5.27] K. Hara, H. Horiuchi, R. Katoh, L. P. Singh, H. Sugihara, K. Sayama, S. Murata, M. Tachiya and H. Arakawa, *J. Phys. Chem. B*, **106**, 374 (2002).
- [5.28] R. Katoh, A. Furube, K. Hara, S. Murata, H. Sugihara, H. Arakawa and M. Tachiya, *J. Phys. Chem. B*, **106**, 12957 (2002).
- [5.29] A. C. Khazraji, S. Hotchandani, S. Das and P. V. Kamat, *J. Phys. Chem. B*, **103**, 4693 (1999).
- [5.30] M. Grätzel, *Cattech*, **3**, 4 (1999).
- [5.31] J. I. Pankove, *Optical Processes in Semiconductors*, Dover, New York (1975).
- [5.32] G. Benkő, J. Kallioinen, J. E. I. Korppi-Tommola, A. P. Yartsev and V. Sundström, *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 489 (2002).
- [5.33] G. K. Boschloo and A. Goossens, *J. Phys. Chem.*, **100**, 19489 (1996).
- [5.34] P. E. de Jongh and D. Vanmaekelbergh, *Phys. Rev. Lett.*, **77**, 3427 (1996).
- [5.35] G. Franco, J. Gehring, L. M. Peter, E. A. Ponomarev and I. Uhlendorf, *J. Phys. Chem. B*, **103**, 692 (1999).
- [5.36] J. van de Lagemaat and A. J. Frank, *J. Phys. Chem. B*, **105**, 11194 (2001).
- [5.37] H. Wang, J. He, G. Boschloo, H. Lindström, A. Hagfeldt and S.-E. Lindquist, *J. Phys. Chem.*, **105**, 2529 (2001).
- [5.38] J. Nelson, S. A. Haque, D. R. Klug and J. R. Durrant, *Phys. Rev. B*, **63**, 205321 (2001).
- [5.39] N.-G. Park, G. Schlichthörl, J. van de Lagemaat, H. M. Cheong, A. Mascarenhas and A. J. Frank, *J. Phys. Chem. B*, **103**, 3308 (1999).
- [5.40] F. Pichot, J. R. Pitts and B. A. Gregg, *Langmuir*, **16**, 5626 (2000).
- [5.41] R. F. Howe and M. Grätzel, *J. Phys. Chem.*, **89**, 4495 (1985).
- [5.42] F. Cao, G. Oskam, P. C. Searson, J. M. Siripala, T. A. Heimer, F. Farzad and G. J. Meyer, *J. Phys. Chem.*, **99**, 11974 (1995).

第6章 総括

実用的光機能性材料への応用を目指した時間分解分光手法の開発と応用に関する研究を行った。溶液系の時間分解ラマン分光から始まった検討であるが、ポンプ光、プローブ光共に低繰り返しナノ秒パルスレーザーを用いるこの手法は固体系への応用が困難であり、発光性の過渡状態には時間分解蛍光分光を、非発光性過渡状態には時間分解赤外分光を用いる方向へと転換し、実用的な固体材料の解析が可能となった。

以下に本論文の各章を総括する。

第1章では研究の背景、意義、目的を述べた。

第2章では、まず初めにビフェニル分子の光励起時に生成する全ての過渡状態、即ち S_1 BP, T_1 BP, BP CR, BP AR の共鳴ラマンバンドの帰属と構造研究の結果について述べた。次にこの帰属を元に、アルコール中での光誘起電子移動反応のメカニズム解析を実施した。結果として、この光誘起電子移動反応は報告例のない新しいタイプであることが判明した。

第3章では、時間分解蛍光分光法を用いて TiO-フタロシアニンのキャリア発生最初期過程の解析を行った。新たに開発した電界変調時間分解蛍光分光システムを用いることにより励起子ダイナミクスの電界依存性が詳細に解析でき、Y型結晶型の TiO-Pc における特異な励起子挙動が明らかとなった。また水分子の吸着が、大きな電界をかけた時と同じ効果を励起子ダイナミクスにもたらし、電荷分離を促進することが判明した。

第4章では、超高感度一重項酸素検出システムの開発について述べた。 QA で 10^{-5} オーダーの測定感度はこれまで報告例のないものである。

第5章では、色素増感太陽電池における伝導帯電子および浅いトラップ中の電子、深いトラップ中の電子のダイナミクスを時間分解赤外分光法によって追跡した。キャリア発生効率の異なる増感色素の違いによる逆電子移動速度の

違いは認められず、効率はほぼ注入効率によって決まると考えられる。また時間分解近赤外吸収分光により深いトラップの存在が明らかとなり、焼成温度の違いによる深いトラップの密度や電子の緩和過程の違いが確認できた。

業績リスト

原著論文

本論文に関連したもの

1. SASAKI Yutaka, HAMAGUCHI Hiro-o:
Raman Spectra and Structure of Biphenyl Isoatomers (the S_0 , S_1 , T_1 States and the Cation and Anion Radicals)
Spectrochimica Acta, **50A**, 1475-1485, 1994
2. SASAKI Yutaka, HAMAGUCHI Hiro-o:
Time-resolved Raman Study on the Photoinduced Intermolecular Electron-transfer Reaction of Biphenyl in Alcohols
Journal of Chemical Physics, **110**, 9179-9185, 1999
3. YAMAGUCHI Shoichi, SASAKI Yutaka
Primary Process of Photocarrier Generation in Y-form Titanyl Phthalocyanine Studied by Electric-field-modulated Picosecond Time-resolved Fluorescence Spectroscopy
Journal of Physical Chemistry B, **103**, 6835-6838, 1999
4. YAMAGUCHI Shoichi, SASAKI Yutaka
Effect of Water on Primary Photocarrier-generation Process in Y-form Titanyl Phthalocyanine
Journal of Physical Chemistry B, **104**, 9225-9229, 2000
5. YAMAGUCHI Shoichi, SASAKI Yutaka
Primary Carrier-generation Process in Y-form and Phase I Titanyl Phthalocyanines
Chemical Physics Letters, **323**, 35-42, 2000
6. YAMAGUCHI Shoichi, SASAKI Yutaka
Construction of Electric-field-modulated Picosecond Time-resolved Fluorescence Spectrometer
Japanese Journal of Applied Physics, **39**, 6107-6108, 2000

7. YAMAGUCHI Shoichi, SASAKI Yutaka
Spectroscopic Determination of Very Low Quantum Yield of Singlet Oxygen Formation Photosensitized by Industrial Dyes
Journal of Photochemistry and Photobiology, A: Chemistry, **142**, 47-50, 2001
8. TAKESHITA Kan, SASAKI Yutaka, KOBASHI Masahiro, TANAKA Yuki, MAEDA Shuichi, YAMAKATA Akira, ISHIBASHI Taka-aki, ONISHI Hiroshi
Photophysics and Electron Dynamics in Dye-sensitized Semiconductor Film Studied by Time-resolved Mid-IR Spectroscopy
Journal of Physical Chemistry B, **107**, 4156-4161, 2003
9. TAKESHITA Kan, SASAKI Yutaka, KOBASHI Masahiro, TANAKA Yuki, MAEDA Shuichi, YAMAKATA Akira, ISHIBASHI Taka-aki, ONISHI Hiroshi
Effect of Annealing Temperature on Back Electron Transfer and Distribution of Deep Trap Sites in Dye-sensitized TiO₂, Studied by Time-resolved Infrared Spectroscopy
Journal of Physical Chemistry B, **108**, 2963-2969, 2004

本論文に含まれないもの

10. SHIMIZU Masaki, SCHELPER Michael, MOCHIDA Kenji, HIYAMA Tamejiro, ADACHI Masafumi, SASAKI Yutaka, AKIYAMA Seiji, MAEDA Shuuichi, KANBARA Hirohisa, MORI Yuhei, KURIHARA Takashi
A Novel Strategy for Two-photon Holographic Recording: Stepwise Two-photon Absorption of α -Quinque thiophene Followed by Energy Transfer to an Aryl Azide
Advanced Materials, **19**, 1826-1829, 2007
11. KITAMURA Teruyoshi, OKITA Masahiro, SASAKI Yutaka, ISHIKAWA Hironori, FUJIMOTO Akira
Amino-imino Tautomerization Reaction of the 4-aminopyrimidine/Acetic Acid System
Spectrochimica Acta, **69A**, 350-360, 2008

12. ZHONG Miao, HISATOMI Takashi, SASAKI Yutaka, SUZUKI Sayaka, TESHIMA Katsuya, NAKABAYASHI Mamiko, SHIBATA Naoya, NISHIYAMA Hiroshi, KATAYAMA Masao, YAMADA Taro, DOMEN Kazunari
Highly Active GaN-Stabilized Ta₃N₅ Thin-film Photoanode for Solar Water Oxidation
Angewandte Chemie International Edition, **56**, 4739-4743, 2017
13. NURLAELA Era, SASAKI Yutaka, NAKABAYASHI Mamiko, SHIBATA Naoya, YAMADA Taro, DOMEN Kazunari
Toward Zero Bias Photoelectrochemical Water Splitting: Onset Potential Improvement on a Mg:GaN Modified-Ta₃N₅ Photoanode
Journal of Materials Chemistry A, **6**, 15265-15273, 2018
14. SUZUKI Sayaka, YANAI Minori, YAMADA Taro, WAGATA Hajime, SASAKI Yutaka, OISHI Shuji, DOMEN Kazunari, TESHIMA Katsuya
Ta₃N₅ Photoanodes Fabricated by Providing NaCl-Na₂CO₃ Evaporants to Tantalum Substrate Surface under NH₃ Atmosphere
ACS Applied Energy Materials, **1**, 6129-6135, 2018
15. HIGASHI Tomohiro, NISHIYAMA Hiroshi, SUZUKI Yohichi, SASAKI Yutaka, HISATOMI Takashi, KATAYAMA Masao, MINEGISHI Tsutomu, SEKI Kazuhiko, YAMADA Taro, DOMEN Kazunari
Transparent Ta₃N₅ Photoanode for Efficient Oxygen Evolution toward the Development of Tandem Cells
Angewandte Chemie International Edition, accepted

謝辞

本研究は筆者が三菱化学在籍時に神奈川科学技術アカデミー(KAST)浜口極限分子計測プロジェクトにおいてスタートしたものです。多くの方々にご協力頂きました。心より御礼申し上げます。

浜口宏夫室長には東京大学教授となられてからも永らくお付き合い頂き、大変お世話になりました。深く感謝の意を表します。

フタロシアニンの時間分解蛍光と一重項酸素高感度検出の研究は、浜口研究室から三菱化学に転職され、現・埼玉大学教授の山口祥一博士と行ったものです。この時期にフェムト秒レーザーやストリークスコープが三菱化学社に導入でき測定系構築を含め大変お世話になりました。深く感謝の意を表します。

フタロシアニンや有機色素は当時の三菱化学社総合研究所の有機感光体および色素開発チームメンバーから御提供いただきました。御礼申し上げます。また時間分解分光によるこれら光機能性材料の解析を R&D 側から後押ししてくださった三菱化学社村山徹郎フェロー（当時）にも深く感謝の意を表します。

色素増感太陽電池のキャリアダイナミクスの研究に関しましては、当時の KAST 表面化学研究室の大西洋室長（現・神戸大学教授）と研究室メンバー、特に時間分解赤外分光装置の三菱化学社内での立ち上げにもご協力頂いた石橋孝章博士（現・筑波大学教授）、山方啓博士（現・豊田工業大学准教授）に深く感謝の意を表します。