

氏名	おおきたひでお 大北英生
学位(専攻分野)	博士(工学)
学位記番号	工博第1662号
学位授与の日付	平成9年9月24日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
研究科・専攻	工学研究科高分子化学専攻
学位論文題目	Photogeneration of Charged Species and Subsequent Processes in Polymer Solids (高分子固体中における荷電種の光誘起生成とその後続過程)
論文調査委員	(主査) 教授 山本雅英 教授 山岡仁史 教授 増田俊夫

論文内容の要旨

高分子固体中における荷電種の挙動は、さまざまな光物理・光化学過程の素過程であるため、基礎研究の対象としてだけでなく、光機能性高分子を分子設計する上でも重要である。本論文は、高分子固体中に生成した荷電種の挙動を分光的に観測し、その再結合挙動・安定化挙動・荷電種が引き起こす反応等の観点から研究成果をまとめたものであり、3編8章からなっている。

第1章では本研究の目的とその背景、そして本論文の概要をまとめている。

第1編では、高分子固体中における低分子芳香族化合物の二光子イオン化過程とその後続過程である電荷再結合反応を、光吸収や発光などの分光学的測定により検討している。第2章では、高分子固体中に導入したペリレン発色団の二光子イオン化とその逆反応である電荷再結合反応を、新しい型のフォトクロミズムとしての応用的な観点を交えて検討している。その結果、電荷再結合は電場印加や加熱により制御できることを示し、さらに、加熱による再結合の促進は高分子固体の副転移と密接に関連し、再結合発光から高分子固体の運動を鋭敏に観測できることを明らかにしている。

第3章では、二光子イオン化により高分子固体中20Kにおいて生成した放出電子—親カチオン対の再結合機構について検討している。これまで困難であった親カチオンの吸収減衰と等温発光(isothermal luminescence, ITL)との比較により、ITLは電子トンネリングによる長距離電子移動に基づく発光であることを速度論的に示している。また、照射回数による再結合速度の変化についても検討し、多数回照射は放出電子の長距離分布あるいはトラップ深さの低下を引き起こすことを明らかにしている。

第4章では、第3章で明らかにした電子トンネリングによる長距離電子移動モデルに基づいて、20Kにおける放出電子の空間的・エネルギー的分布を検討している。ITLから得た初期分布関数を用いて算出したカチオンの減少量と吸収測定から得たカチオンの減少量とを定量的に比較することにより、ポリスチレン中に放出された電子は、媒体の空隙といった物理的トラップに主として存在するのに対して、ポリメタクリル酸エステルでは物理的トラップに捕捉されるものだけではなく、エステルアニオンラジカルなどの安定な化学的トラップとして捕捉され、再結合に関与しないものが20Kにおいても存在することを示している。また、ポリスチレンについては、二光子イオン化によって放出された電子は親カチオンから30~40Å離れたところにピークを有する分布を示すことを明らかにしている。

第5章では、20Kにおいて高分子媒体に捕捉された放出電子の挙動を、20~300Kにわたって、再結合発光スペクトルより検討している。放射線照射に対して耐性が高いポリスチレンでは、再結合発光スペクトルに変化は見られず、放出電子に対する捕捉形態は時間変化しないことを明らかにしている。これに対して、反応性の高いポリメタクリル酸エステルでは、主鎖切断などの化学反応により放出電子がより安定な化学種へと変化するため、高温側で再結合発光スペクトルが変化することを見出している。さらに、このスペクトル変化は高分子媒体の主鎖の局所運動に対応することを示し、この時のトラップ深さを1.8eV以上と見積もっている。

第2編では、高濃度に発色団が存在する高分子固体系に生成したイオン種を分光的に観測し、その安定化挙動を検討している。第6章では、電子ドナー性の高いカルバゾール基(Cz)を側鎖に有する共重合体フィルム中に生成したホールの安定化挙動を電荷共鳴吸収帯(CRバンド)の測定より直接観測している。その結果、Czカチオンは近傍のCzとの間で電荷を非局在化することにより安定化し、その安定化は二つのCz基の重なり程度の程度に支配されることを分光的に初めて明らかにしている。

第7章では、二種類の電子アクセプター性発色団を主鎖中に有するポリエステル媒体中に放出された電子の挙動を分光的に検討している。その結果、放出電子はより強いアクセプター性発色団に局在化し、近傍発色団との電子的相互作用はほとんどないことを明らかにしている。

第3編、第8章では、シクロブタン基を有する感光性ポリイミドの開裂機構を、ダイマーモデル化合物を用いて検討している。光開裂反応の置換基効果や溶媒効果、酸素によるクエンチング効果を検討し、光開裂反応は励起一重項状態から緩和した分子内CT励起状態から進行することを明らかにしている。

論文審査の結果の要旨

高分子固体中に生成した荷電種の特性を明らかにすることは光機能性高分子材料を設計する上で重要である。本論文は、高分子固体中における荷電種の光誘起生成と、その後続過程である電荷再結合反応や、荷電種の安定化、あるいは荷電種が引き起こす反応等の特性を解明したものであり、得られた主な成果は以下の通りである。

1. 二光子イオン化により生成した放出電子—親カチオン対の電荷再結合反応は、高分子固体のガラス転移温度よりも十分に低い温度では、電子トンネリングによる長距離電子移動により起こることを明らかにした。また、放出電子は、親カチオンから30~40Å程度離れたところに分布していることを明らかにした。
2. 放出電子—親カチオン対の、昇温による電荷再結合により発する熱ルミネセンスは、電子放出の空間スケールに対応した高分子ドメインの分子運動を鋭敏に反映することを明らかにした。
4. 高分子固体中に生成したカルバゾール(Cz)カチオンラジカルは、隣接するCz基との間の電荷共鳴により、一方、テレフタロイル(TP)アニオンラジカルはその負電荷をTP基に局在化することにより、安定化することを分光的に実証した。
4. シクロブタン環を有するポリイミドの光開裂機構は、励起一重項状態から速やかに緩和した分子内CT励起状態から進行することを明らかにした。

以上要するに本論文は、二光子イオン化により生成した荷電種の高分子固体中における再結合反応・安定化等の特性を明らかにしたものであり、学術上、実際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士(工学)の学位論文として価値あるものと認める。また平成9年7月31日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。