

氏 名	べん 天 ひろ あき 辨 天 宏 明
学位(専攻分野)	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	工 博 第 2536 号
学位授与の日付	平 成 17 年 3 月 23 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	Photoinduced Intramolecular Charge Separation in Polymer Solids (高分子固体中における光誘起分子内電荷分離)

論文調査委員 (主 査) 教 授 伊 藤 紳 三 郎 教 授 西 本 清 一 教 授 吉 崎 武 尚

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、局所的な多数の運動モードと広い緩和時間分布をもつ高分子固体において、光誘起電荷分離反応に実効的に関与する局所誘電率を評価するとともに、電荷分離反応の速度支配因子と電荷分離機構についての研究をまとめたもので、2編7章から成っている。

第1章は序論であり、研究の目的、背景、そして本論文の概要がまとめられている。

第1編(第2章から第4章)では、シクロファン化合物の光励起電子状態の特性、すなわち励起二量体(エキシマー)と電荷移動励起錯体(エキサイプレックス)の発光特性を研究し、さらにそれを蛍光性極性プローブとして応用した研究成果について述べている。

第2章では、電子ドナー性基であるカルバゾール基(Cz)と電子アクセプター性基であるテレフタル酸エステル基(TP)とを環状に連結したシクロファン化合物(Cz-TP)について、溶液中における電子励起状態の特性と蛍光プローブとしての応用を研究した。Cz-TPは励起状態においてエキサイプレックスを形成し、その発光のピーク波長は溶媒の極性を鋭敏に反映してシフトした。この極性依存性に基づいてCz-TPを蛍光プローブとして応用したところ、広い温度範囲で溶媒の誘電率を定量的に評価できることが分かった。また、Cz-TPは剛直な構造を有するため溶液中と固体中とで構造の変化がほとんどない。この優れた発光特性を用いて、これまで測定が困難であった高分子固体の局所誘電率を評価できることを明らかにした。

第3章では、Cz-TPを蛍光プローブとして用い、各種高分子媒体の局所誘電率を100-400Kの温度範囲で評価した。Cz-TPを用いて得られた高分子固体の局所誘電率は、主鎖緩和のみならず側鎖緩和や結晶性側鎖の融解に伴う極性基の熱配向揺らぎの変化を鋭敏に反映することが分かった。また、求められた誘電率は、様々な緩和時間を有する運動が存在する高分子固体において、Cz-TPエキサイプレックスの寿命(数十ns)と同じ時間スケールで緩和する極性基の運動に由来するものであることを示した。これらの結果より、この蛍光プローブが高分子固体の分子近傍の誘電率測定に有用であることが明らかになり、光誘起電子移動反応に関与する実効的局所誘電率を評価することが可能になった。

第4章では、完全重なり型カルバゾールエキシマーのモデル化合物として三架橋系[3.3.*n*](3,6,9)カルバゾロファン([3.3.*n*]Cz)の光物理特性と分子構造との相関を研究した。架橋炭素数*n*が3の[3.3.3.]Czではお互いのカルバゾール環はほぼ平行に向き合っているのに対し、*n*が3, 4, 5, 6と増加するにつれ、向き合ったカルバゾール環のなす角とその間の距離は次第に大きくなる。吸収スペクトルでは*n*に依存して波長シフトやバンドの分裂が起り、この現象をカルバゾール環間での励起子相互作用により説明した。また蛍光スペクトルではエキシマー発光のみを示し、そのピーク波長は架橋炭素数が増加するにつれ短波長シフトした。これらの現象と理論との比較検討により、励起子相互作用によるエキシマー状態の安定化が分子構造の対称性により支配されていることを実験的に証明した。

第2編(第5章から第7章)では、溶液系と高分子固体系における光誘起分子内電荷分離反応について行った研究を述べ

ている。

第5章では、電子ドナー (D) 分子である Cz とアクセプター (A) 分子をスペーサー (S) により連結した Cz-S-A を用いて、光誘起分子内電荷分離反応と媒体の熱配向揺らぎとの関係を種々の有機溶媒と高分子固体を媒体として研究した。その結果、溶液中においては電荷分離速度 (k_{cs}) はアレニウス型の温度依存性を示し、極性溶媒分子の古典的な熱配向揺らぎの増加により電荷分離が促進されることを示した。一方、高分子固体中では、高分子鎖の主鎖運動の開放にともない高分子媒体の古典的な熱配向揺らぎが十分に誘起されることで電荷分離が促進されることが分かった。また、主鎖運動が凍結されるガラス転移温度 (T_g) 以下では側鎖の局所的な高周波運動や、D-A 分子の分子内振動などの振動運動が電荷分離に関与し、主として核の量子力学的トンネル効果により反応が可能となるため非熱活性型の温度依存性を示すことが明らかになった。

第6章では、種々の poly (alkyl methacrylate)s 中における Cz-S-A の光誘起電荷分離速度を Cz-TP により求められた実効的誘電率 (ϵ_{eff}) に基づいて検討した。各高分子媒体の T_g の違いや側鎖の結晶性の違いによって、 k_{cs} が増加し始める温度が異なった。そこで ϵ_{eff} を評価したところ、 T_g や側鎖の融点以上で ϵ_{eff} が増加するのに対応して k_{cs} が増加していることが分かった。これより、極性基が主鎖に直接結合している poly (alkyl methacrylate) 中では、ガラス転移や結晶化した側鎖の融解により開放された主鎖運動により、極性基の熱配向揺らぎが活性化された結果、電荷分離が促進され、 k_{cs} が増加することが明らかになった。さらに、 ϵ_{eff} を用い電荷分離状態の安定化エネルギーと核因子の温度依存性を評価することで、 k_{cs} の反応の自由エネルギー依存と温度依存をこれまでの経験的なパラメータに頼ることなく説明することが可能となった。

第7章では、側鎖先端に極性基を有する高分子 cyanoethylated pullulan (CN-PUL: $T_g=395K$) 中で k_{cs} の温度依存性を研究した。 k_{cs} は側鎖緩和により ϵ_{eff} が増加する 200K 以上では熱活性型の温度依存性を示し、 ϵ_{eff} がほぼ一定となる 200K 以下では非熱活性型となった。 T_g 以下では緩和時間が広い分布を有するため、誘電緩和測定により各温度で緩和時間の分布を求め、これを考慮して k_{cs} の温度依存性を検討した。その結果、光誘起電荷分離反応においては、始状態の励起寿命よりも短い時間領域の緩和成分が実効的に関与していること、媒体の配向揺らぎの非熱平衡下で反応が進行していることが分かった。さらに、極性基の古典的な熱配向揺らぎが凍結する 200K 以下では媒体高分子の高周波運動と D-A 分子の分子内振動が反応に関与し、核の量子力学的トンネル効果により、電荷分離が可能となるため非熱活性型の温度依存性を示すことを明らかにした。

最後に結論では、本論文で得られた成果について要約している。

論文審査の結果の要旨

高分子固体中における電子移動反応の素過程は、有機材料を用いた種々の光・電子デバイスの創製とその高機能化のために極めて重要な研究対象である。本論文は、極性プローブを用いた蛍光法により、高分子固体の微視環境での実効的誘電率を評価するとともに、局所的な多数の運動モードと広い緩和時間分布をもつ高分子固体において、光誘起電荷分離反応の速度支配因子と電荷分離機構について研究した成果をまとめたものである。得られた主な成果は次のように要約される。

1. 媒体中における極性基の熱配向揺らぎを評価するため、電子ドナー性 (D) 基であるカルバゾール基 (Cz) と電子アクセプター性 (A) 基であるテレフタル酸エステル基 (TP) を脂環式化合物に連結した Cz-TP を極性プローブとして開発した。Cz-TP の光励起にともなう発光特性を解析した結果、蛍光のピーク波長が媒体の誘電率により鋭敏に変化することを見出し、Cz-TP が広い誘電率と温度範囲に適用できる極性プローブとなることを明らかにした。
2. 剛直な環状構造を有する Cz-TP を高分子固体の極性プローブとして適用することにより、高分子の局所誘電率を 100-400K の温度範囲で、かつ 10-100MHz 以上の周波数に相当する高速運動について、定量的に評価した。これにより、電子移動反応が起こるナノ秒の時間域での媒体の熱配向揺らぎに由来した実効的な誘電率を評価することに成功した。
3. D, A 分子を剛直なシクロヘキサン環で連結した分子内 D-A 化合物を種々の高分子固体中に分散させ、D から A への光誘起電荷分離速度 k_{cs} を測定した。その結果、極性基が主鎖に直結している高分子中では、ガラス状態から流動状

態への転移，あるいは結晶性側鎖の融解により主鎖運動が開放されると，極性基の熱配向運動が活性化され，電荷分離反応が促進されること，また電荷分離状態の安定化エネルギーや核因子の温度依存性より k_{cs} の変化を定量的に説明できることを示した。

4. 側鎖先端に極性基を有する高分子ではガラス転移温度以下でも電荷分離反応が進行することを見出した。反応に寄与する速い緩和成分が高分子に存在し，ガラス固体中においても電荷分離が可能であることを示した。さらに，極性基の古典的な熱配向揺らぎが凍結する 200K 以下の低温域では，高周波数の振動運動が電子移動反応に寄与する結果， k_{cs} は非熱活性型となり，量子力学的トンネル効果により電荷分離反応が進行することを明らかにした。

以上要するに本論文は，高分子固体内での局所誘電率を評価するとともに，高分子媒体中での光誘起電荷分離反応の支配因子を定量的に明らかにしたものであり，その研究成果は，学術上，實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17年2月21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。