

学位論文題名

光誘起分子間錯体の電子構造と
ダイナミクスおよびその電場効果

学位論文内容の要旨

分子が基底電子状態から他の電子状態に光励起された場合、電子やプロトンあるいはエネルギーの受容性や供与性が大きく変化する場合が一般的である。その結果、電子励起分子が周囲に存在する他の分子と出会うとき、反応中間体として分子間錯体を形成し、電子移動反応、エネルギー移動反応あるいはプロトン移動反応などを起こすことはよく知られている。これら反応中間体の電気双極子モーメントや分子分極率などの電氣的性質を知ることは光化学反応の機構を理解する上で重要であるというだけでなく、光化学反応の外部制御および光化学反応を利用した光機能材料(例えば、非線形光学材料や、光伝導性有機分子)の設計、開発においても大変重要である。

反応中間体である光誘起分子間錯体を直接検出する方法には、パルス光を用いた分光学的検出、光音響熱量測定、パルス放射線分光(パルスラジオリシス)、電子スピン共鳴法などがあるが、本研究では、外部から電場を摂動として印加し、光吸収および発光過程に対する電場による変化を電場変調分光法で測定することにより、また時間分解発光スペクトルの測定結果と組み合わせることにより、光誘起電子移動反応に伴って生じる分子間錯体および励起二量体の形成に伴って生じる分子間錯体の電子構造とダイナミクスへの電場効果を調べた。

一般的に光誘起分子間電子移動に伴って生じる分子間錯体は大きな電気双極子モーメントを持っており、外部から強い電場を印加するとそのエネルギー準位が大きく変化する。電子移動反応に対するこれまでの理論によれば反応速度は反応前と反応後の自由エネルギー差に依存することが知られており、電場によるエネルギー準位の変化は電子移動速度の変化を誘起するはずである。また、光誘起分子間錯体が電氣的に解離する過程に対しても、電場はクーロン力と競合もしくは協調して影響を与えると考えられる。このように、電場は光誘起分子間錯体の生成過程と消滅過程に大きな影響を及ぼすことが期待できる。逆に、電場による変化を発光で観測することができるならば、光誘起分子間錯体およびその生成過程に関する情報が得られ、反応機構の解析が可能となると考えられるが、このような発光過程に対する電場効果から反応の解析を行った研究はこれまでほとんどなかった。

本論文は6章で構成されている。以下に、各章についての概要を述べる。

第1章では、光誘起分子間錯体の位置づけと、その研究方法を述べ、分子の光吸収および発光過程に対する電場効果について概説し、本研究の目的について述べた。

第2章では、ポリメタクリ酸メチル(PMMA)ポリマー薄膜中における*N*-エチルカルバゾール(ECZ)-テレフタル酸ジメチル(DMTP)間の光誘起分子間電子移動について電場変調蛍光分光法で解析した結果を示した。DMTPの存在下ではECZの蛍光が電場を印加したときに消光

する現象が観測され、ECZ から DMTP への電子移動速度が電場によって増加する事が示された。電子移動への電場効果は、電子供与体と電子受容体間の距離が減少するほど増加することが定量的に示された。また、ECZ の蛍光強度に対する外部電場効果と蛍光の寿命解析によって、光励起された ECZ から DMTP への電子移動反応による自由エネルギー変化は PMMA ポリマーフィルム中で -0.7 eV と求められた。

第 3 章では、DMTP の濃度を固定し ECZ の濃度を变化させた場合、また逆に ECZ の濃度を固定し、DMTP の濃度を变化させた場合のエキサイプレックス蛍光の電場効果と光導電性発現との関連に付いて述べた。PMMA ポリマー薄膜中にドーブした ECZ と DMTP の系に関して光誘起電子移動反応の結果現れるエキサイプレックス蛍光が、電子供与体である ECZ 濃度が 2 mol% 以上のとき、電場によって消光されることが示された。一方、ECZ 濃度が低いとき、DMTP 濃度を 10 mol% まで増加させてもエキサイプレックス蛍光は消光されなかった。エキサイプレックス蛍光の ECZ および DMTP 濃度依存性から、ECZ-DMTP 光誘起電子移動反応系では、ホールの輸送が効率的に起こり光電流を生成すること、また、電子の輸送は効率的には起こらないと結論づけた。ECZ 濃度が高い ECZ-DMTP 混合 PMMA ポリマー薄膜中でだけ光電流が観測されたことによりその妥当性が示された。

第 4 章では、PMMA ポリマーフィルム中に 1 mol% の濃度でドーブしたピレンの電場変調吸収、蛍光、蛍光励起スペクトルを示した。各電子遷移に対応した吸収強度および蛍光強度の電場による変化量を波長の関数として観測したスペクトルは吸収および蛍光スペクトルの 1 次微分形とよく一致した。このことは、電場効果は分子分極率が基底状態と励起状態間で異なることに起因する Stark シフトによることを示している。基底状態からの遷移に伴って生じる分子分極率の変化をスピン許容な吸収バンド $S_1(^1L_b)$ 、 $S_2(^1B_a)$ 、 $S_3(^1B_b)$ 、 $S_4(^1L_a)$ 状態に関して求めた。これら全ての励起状態において、基底状態よりも分子分極率は大きく、また、励起に伴う平均分子分極率の変化は S_2 、 S_3 、 S_4 、 S_1 の順に小さくなっている。さらに、ピレンを 1 mol% ドーブした PMMA フィルムの 3 次の非線形感受率を、電場吸収および電場蛍光励起スペクトルに基づいて計算した。

第 5 章では、高濃度のピレンを PMMA ポリマー中にドーブした場合の蛍光スペクトルおよびその電場スペクトルを示した。高濃度の分散系では、ピレンの局在励起からの発光以外にピレン二量体によるブロードなエキシマー蛍光が観測される。このエキシマーはサンドイッチ型にお互いが重なり合った構造のものと、部分的に一部だけ重なった形状をもつものと 2 種類が存在し、前者は $\sim 480\text{ nm}$ にピークを持つ蛍光を、また後者は 415 nm にピークを持つ蛍光を示すことがわかった。電場を作用させた場合、局在励起のピレンからの蛍光および 480 nm にピークを持つエキシマー蛍光は電場により減少するのに対し、 415 nm にピークを持つエキシマー蛍光は電場により増加するという全く逆の効果を示すことがわかった。これら蛍光の電場効果は、エキシマーの形成速度が電場により変化するためであることを示すと共に、その機構について考察を行った。

最後に、第 6 章で、本研究の総括を述べた。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 山 崎 巖
副 査 教 授 横 田 和 明
副 査 教 授 市 川 恒 樹
副 査 助 教 授 太 田 信 廣

学 位 論 文 題 名

光誘起分子間錯体の電子構造と ダイナミクスおよびその電場効果

光励起された分子が周囲に存在する分子と出会い、電子移動反応やエネルギー移動といった種々の反応を示すことは光合成反応をはじめ自然界においては良く知られた現象である。これらの反応の過程で生成する分子間錯体の電氣的性質を知ることは光化学反応の機構を理解する上で非常に重要であるというだけではなく、光化学反応の外部制御および光化学反応を利用した光機能材料の設計、開発においても非常に重要である。かかる重要性を認識しつつ、本研究では電場変調分光法を発光分光法に適用し時間分解発光スペクトル測定と組み合わせることにより、光誘起電子移動反応および励起二量体形成反応の反応中間体として生成する分子間錯体の電子構造とダイナミクスへの電場効果に関する研究を行った。以下に各章の要旨を示す。

第1章では光化学反応の機構解明および反応制御に関連して、反応中間体として生成する励起分子間錯体の重要性を明らかにするとともに、本研究の目的および研究方法における特徴と意義を述べた。

第2章では光誘起電子移動反応を示すことが知られているN-エチルカルバゾールとテレフタル酸ジメチルを有機ポリマー中にドーブした系について、光吸収および蛍光の電場スペクトルを測定し、光励起されたカルバゾールからの電子移動反応速度が電場により促進されることを明らかにするとともに、電子移動反応における自由エネルギー変化の大きさが外部電場により変化するためにこの電場効果が生じることを定

量的に示した。また電子移動に伴って生じる励起分子間錯体すなわちエキサイプレックスの分子分極率を蛍光スペクトルのシュタルクシフトより求めた。

第3章では上記光誘起電子移動反応系において電子供与体の濃度を固定し受容体の濃度を变化させた場合、また逆に受容体の濃度を固定し供与体の濃度を变化させた場合のエキサイプレックス蛍光の電場効果を調べ光導電性発現との関係を述べた。エキサイプレックス蛍光の電場消光と担体生成の関係を考察し、ホール担体および電子担体の生成効率を蛍光の電場効果から調べることができることを提案すると共に、その妥当性を光電流測定により明らかにした。

第4章では光励起に伴う電気特性の変化、特に分子分極率の変化を電場変調吸収分光法のみならず、電場変調蛍光分光法および電場変調蛍光励起分光法により調べることができることを有機ポリマー中に低濃度にドーブされたピレンに関する実験に基づいて明らかにした。また吸収および蛍光励起スペクトルの電場スペクトルより非線形感受率の分散曲線を求めることができることを示した。

第5章では有機ポリマー中にドーブしたピレンが形成する励起二量体すなわちエキシマーからの蛍光の電場効果を調べることにより、励起二量体の生成反応速度が外部電場により変化することを明らかにした。また、構造の異なる励起二量体はお互い異なる電場効果を示すことを明らかにした。

第6章は本研究の結論である。

これを要するに、著者は光化学反応として最も重要な光誘起電子移動反応および励起二量体形成反応に着目し、反応中間体であるエキサイプレックおよびエキシマーの電気的特性を明らかにすると共に、これらの光誘起反応が外部電場により大きく変化することを明らかにしたものであり、分子化学に貢献するところ大なるものがある。

よって著者は、北海道大学博士（工学）の学位を授与される資格あるものと認める。