

PMMA 薄膜中における メチレン鎖連結化合物の光誘起電子移動反応および エネルギー移動反応と外部電場効果

学位論文内容の要旨

20 世紀の科学技術の進歩は石油や石炭といった化石資源の利用に基づいており、環境汚染という負の遺産を我々に残した。また、化石資源の濫掘により、エネルギーの枯渇問題が叫ばれている。しかし、太陽光や風力などの自然エネルギーは無尽蔵であり、かつ万人が平等にその恩恵を受けることが出来る。既に太陽光や風力による発電は、一般家庭でも実用化されてきている。21 世紀の科学技術の発展を担う我々は、これまでの消費文化を反省し、人間にだけでなく地球環境にも優しい新技術を生み出すことを考えなければならない。そういった新技術は、この自然エネルギーを利用したグリーンケミストリーと切り放して考えることは出来ないと思われる。光化学反応を利用した方法はそのようなグリーンケミストリーの一つである。地球環境において光照射後に生じる電子移動反応やエネルギー移動反応は重要な役割を果たしている。例えば、植物の光合成に代表される、生物系でのエネルギー変換は超高速の光誘起電子移動反応(PIET)により生じることが知られている。また、そのエネルギー変換は局所電場の効果により非常に高効率になることが指摘されている。反応のダイナミクスとその電場効果を明らかにすることはこれらの本質を理解する上で不可欠であり、地球環境に優しい次世代エネルギーの開発にも役に立つと思われる。しかし、生物における分子の構造は複雑で、その規則正しい配向を再現することは非常に困難であり簡単に扱うことは出来ない。そこで本研究では、光誘起電子移動反応もしくはエネルギー移動反応を生じる芳香族分子をメチレン鎖で連結した非常にシンプルな分子に注目し、反応のダイナミクスとその電場効果を蛍光特性とその電場効果から明らかにし、電場による反応制御の可能性を調べた。

第1章は、本論文の序論として、本研究の目的と意義について述べた。

第2章では、本研究で観測した電場吸収スペクトルおよび電場蛍光スペクトルの解析にあたって考慮したシュタルク効果についての基礎的な説明と期待される反応のダイナミクスへの電場効果について述べた。さらに光誘起電子移動反応およびエネルギー移動反応に関して、他の研究者によってこれまでに行われてきた研究を概括して記すとともに、反応のダイナミクスへの期待される電場効果についても言及した。

第3章では、PMMA 薄膜中で、電子受容体(A)であるフェナントレン(PH)と電子供与体

(D)である *N,N*-ジメチルアニリン(DMA)をメチレン鎖 ($-(CH_2)_n-$, n は炭素数) で連結した化合物(PH- $(CH_2)_n$ -DMA)の蛍光スペクトルおよびその電場効果を調べた。PHの局在励起状態からの蛍光(LE 蛍光)が電場により消光され、その消光量は濃度の増加と共に増したことから PH- $(CH_2)_n$ -DMA は分子間で電子移動を生じ、その速度が電場により促進されることを示した。また短いメチレン鎖でPHとDMAを連結した分子(PH- CH_2 -DMA)では、分子間だけでなくメチレン鎖を介しての分子内電子移動を生じ、その速度も電場により促進されることを明らかにした。さらに外部電場を摂動として取り扱い、Marcusの速度式を展開し、LE 蛍光への外部電場効果と蛍光寿命の解析により PMMA 薄膜中での光誘起電子移動反応の自由エネルギー変化を求めた。

第4章では、PMMA 薄膜中で、Dとして働くフェナントレンもしくはピレン(PY)をAとして働くフタルイミド(PI)とメチレン鎖で連結した化合物(それぞれを以下にPH- $(CH_2)_n$ -PI, PY- $(CH_2)_n$ -PIと書く)の蛍光の電場効果について述べた。PH- $(CH_2)_3$ -PIの濃度が1mol%以下では電場によりPHのLE 蛍光の増加が観測される。このことから電場は電子移動を促進するだけでなく光誘起電子移動により生成するラジカルイオン対からPHの励起状態を形成する逆電子移動にも影響することを示した。また高濃度では、LE 蛍光が電場により消光されたことから逆電子移動速度よりも電子移動速度の方が電場により促進されることがわかった。電場は電子移動だけでなく、逆電子移動も促進することを示し、逆電子移動の電場による促進には分子内過程の存在が重要であることを示した。

第5章では、プロパンの両端にPYが連結している分子(PY- $(CH_2)_3$ -PY)の蛍光スペクトルおよびその電場効果を調べ、メチレン鎖による連結効果について調べた。PY- $(CH_2)_3$ -PYは分子間でエキシマー状態を形成し、その構造はPYが部分的に重なったものとサンドイッチ型に重なり合ったものの二種類が存在する。また蛍光の電場効果からLE 蛍光および二種類のエキシマー蛍光は、それぞれ異なる電場依存性を示すことが明らかになった。また電場を印加することにより生じた電界発光はサンドイッチ型のエキシマー状態からのものであり、メチレン鎖を介しての高効率の電荷再結合によるものであることが明らかにすることが出来た。

第6章で本研究の総括を行った。外部電場は光誘起電子移動およびエネルギー移動に影響を与え、メチレン鎖連結効果や濃度効果と組み合わせることにより反応を制御ができることを明らかにした。さらに本研究で得られた PMMA 薄膜中における光誘起電子移動およびエネルギー移動の反応ダイナミクスへの外部電場効果の知見は、生物系におけるエネルギー変換機構を解明する鍵となり、光を利用した次世代エネルギーの開発も可能にしている。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 太 田 信 廣

副 査 教 授 中 村 貴 義

副 査 教 授 中 村 博

副 査 教 授 山 崎 巖 (大学院工学研究科)

学 位 論 文 題 名

PMMA 薄膜中における

メチレン鎖連結化合物の光誘起電子移動反応および

エネルギー移動反応と外部電場効果

地球環境において光照射後に生じる電子移動反応やエネルギー移動反応は重要な役割を果たしている。例えば、植物の光合成に代表される、生物系でのエネルギー変換は超高速の光誘起電子移動反応(PIET)により生じることが知られている。また、そのエネルギー変換は局所電場の効果により非常に高効率であることが指摘されている。反応のダイナミクスとその電場効果を明らかにすることはこれらの本質を理解する上で不可欠であり、地球環境に優しい次世代エネルギーの開発にも役に立つと思われる。しかし、生物における分子の構造は複雑で、その規則正しい配向を再現することは非常に困難であり簡単に取り扱うことは出来ない。そこで本論文では、光誘起電子移動反応もしくはエネルギー移動反応を生じる芳香族分子をメチレン鎖で連結した非常にシンプルな分子に注目し、反応のダイナミクスとその電場効果を蛍光特性とその電場効果から明らかにし、電場による反応制御を目的とした。

第1章は、本論文の序論として、本研究の目的と意義について述べた。

第2章では、本研究で観測した電場吸収スペクトルおよび電場蛍光スペクトルの解析にあたって考慮したシュタルク効果についての基礎的な説明と期待される反応のダイナミクスへの電場効果について述べた。さらに光誘起電子移動反応およびエネルギー移動反応に関して、他の研究者によってこれまでに行われてきた研究を概括して記すとともに、反応のダイナミクスへの期待される電場効果についても言及した。

第3章では、ポリメタクリル酸メチル (PMMA) 薄膜中で、電子受容体であ

るフェナントレン(PH)と電子供与体である N,N -ジメチルアニリン(DMA)をメチレン鎖 ($-(CH_2)_n-$, n は炭素数) で連結した化合物($PH-(CH_2)_n-DMA$)の蛍光スペクトルおよびその電場効果を調べた。PHの局在励起状態からの蛍光(LE蛍光)が電場により消光され、その消光量は濃度の増加と共に増したことから $PH-(CH_2)_n-DMA$ は分子間で電子移動を生じ、その速度が電場により促進されることを示した。また短いメチレン鎖でPHとDMAを連結した分子($PH-CH_2-DMA$)では、分子間だけでなくメチレン鎖を介しての分子内電子移動を生じ、その速度も電場により促進されることを明らかにした。さらに外部電場を摂動として取り扱い、Marcusの速度式を展開し、LE蛍光への外部電場効果と蛍光寿命の解析によりPMMA薄膜中での光誘起電子移動反応の自由エネルギー変化を求めた。

第4章では、PMMA薄膜中で、電子供与体として作用するPHもしくはピレン(PY)を電子受容体として作用するフタルイミド(PI)とメチレン鎖で連結した化合物(それぞれを以下に $PH-(CH_2)_n-PI$, $PY-(CH_2)_n-PI$ と書く)の蛍光の電場効果について述べた。 $PH-(CH_2)_3-PI$ の濃度が1mol%以下では電場によりPHのLE蛍光の増加が観測される。このことから電場は電子移動を促進するだけでなく光誘起電子移動により生成するラジカルイオン対からPHの励起状態を形成する逆電子移動にも影響することを示した。また高濃度では、LE蛍光が電場により消光されたことから逆電子移動速度よりも電子移動速度の方が電場により促進されることがわかった。電場は電子移動だけでなく、逆電子移動も促進することを示し、逆電子移動の電場による促進には分子内過程の存在が重要であることを示した。

第5章では、プロパンの両端にPYが連結している分子($PY-(CH_2)_3-PY$)の蛍光スペクトルおよびその電場効果を調べ、メチレン鎖による連結効果について調べた。 $PY-(CH_2)_3-PY$ は分子間でエキシマー状態を形成し、その構造はPYが部分的に重なったものとサンドイッチ型に重なり合ったものの二種類が存在する。また蛍光の電場効果からLE蛍光および二種類のエキシマー蛍光は、それぞれ異なる電場依存性を示すことが明らかになった。また電場を印加することにより生じた電界発光はサンドイッチ型のエキシマー状態からのものであり、メチレン鎖を介しての高効率の電荷再結合によるものであることが明らかにすることが出来た。

第6章で本論文の総括を行った。

審査員一同は、これらの成果を高く評価するとともに、研究者として誠実かつ熱心であることなども併せ、申請者が博士(地球環境科学)の学位を受けるのに十分な資格を有するものと判定した。