

学 位 論 文 題 名

固体薄膜中における光誘起電子移動反応への 外部電場効果と高速時間分解発光測定

学位論文内容の要旨

20 世紀が急激に進めた機械文明による成長と資源の争奪の時代であったとするならば、21 世紀は自然に調和したかたちでの文明を享受し、身の丈に合った生活をしていかないと、地球環境が維持できないという危機感は人類で共有すべき問題と認識されつつある。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、人間だけでは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、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の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。植物の光合成に代表される、生体系でのエネルギー変換は非常に高効率で起こることが知られている。そのような生体機能模倣分子系を構成すれば、高効率のエネルギー変換が可能であろう。そのため、反応機構の解明と、反応制御が重要な鍵となる。光合成では超高速の光誘起電子移動およびエネルギー移動により光エネルギーの変換が行われてい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影響を受けるために非常に特異的に起こることが指摘されている。したがって光反応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、生体系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なかなか困難である。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示す芳香族分子やそれらをメチレン鎖で連結した分子に注目し、反応のダイナミクスとその電場効果を蛍光特性と蛍光への電場効果から明らかにすることを目的とした。電子移動反応およびエネルギー移動反応素過程はフェムト秒からミリ秒といった広い時間領域で進行する。それらに対し、分子デバイス、分子コンピュータ、光機能素子として応用が期待されている。

光誘起電子移動反応の研究は 1970 年代以降、レーザーフラッシュ光分解法や磁気共鳴の進歩により、反応中間体としての励起状態や、ラジカルイオン対を直接観測することが出来るようになり、その反応機構が解明されてきている。また、Rehm、Weller、Marcus らにより電子移動の理論も体系化されてきた。これまで主に溶液中での有機分子間の初期過程が研究されてきたが、1980 年以降、無機物、金属、錯体、高分子とあらゆる反応物に対して研究が行われてきた。また LB 膜、ミセル、人工膜あるいは高分子物質といった生体類似系での研究も行われ、反応媒体の効果も調べられてきた。また最近では超高速レーザー分光法の進歩により光合成系分子の超高速電子移動反応機構も明らかになりつつある。

本研究では固体薄膜中に光誘起電子移動反応を生じるような有機分子をドーブし、発光特性の電場による変化を電場変調分光法により観測することにより、また時間分解電場発光測

定を行うことにより、光励起ダイナミクスへの外部電場効果を調べた。

第1章では本研究の目的と環境問題との関わりを述べた。

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を議論する際に考慮すべきシュタルク効果についての説明と期待される光誘起電子移動反応ダイナミクスへの電場効果について述べた。

第3章では PMMA 薄膜中におけるエチルカルバゾールとテレフタル酸ジメチルの分子間の光誘起電子移動反応について電場変調分光法および時間分解電場発光分光法により得られた結果を示した。光励起したエチルカルバゾールからテレフタル酸ジメチルへの分子間の電子移動反応速度が電場により増加することを示した。時間分解電場蛍光スペクトルの結果から、時間初期ではエチルカルバゾールの局在励起状態から発する蛍光とエキサイプレックス蛍光いずれも電場消光を示し、エキサイプレックス蛍光は時間と共に電場により増加することを示した。

第4章ではエチルカルバゾールとテレフタル酸ジメチルをメチレン鎖で連結した分子の PMMA 薄膜中における分子内光誘起電子移動反応について電場変調分光法および時間分解電場発光分光法により得られた結果を述べ、分子内光誘起電子移動反応への電場効果のメチレン鎖長依存性、およびエキサイプレックス蛍光への電場効果のメチレン鎖長依存性について述べた。メチレン鎖が非常に短い場合、観測されるカルバゾールの局在励起状態からの発光への電場効果は、メチレン鎖が長い場合および、混合系とは全く異なることを示した。

第5章では PMMA 薄膜中におけるピレンと *N*-メチルフタルイミドの混合系およびメチレン鎖($-(CH_2)_n-$)の $n=3$ の連結化合物を対象に分子間、分子内光誘起電子移動反応における外部電場効果を述べた。ピレンの局在励起状態からの発光が電場消光を示し、ピレンの励起状態から *N*-メチルフタルイミドへの電子移動によって観測されるエキサイプレックス発光は電場によって消光することを示した。エキサイプレックスはその蛍光減衰曲線から電場によって初期濃度が減少することを示した。

第6章では PMMA 薄膜中にドーブしたジメチルアミノベンゾニトリルの分子内光誘起電子移動への外部電場効果を電場変調発光分光法と時間分解電場蛍光分光法を用いて調べた結果を示した。ジメチルアミノベンゾニトリルの蛍光スペクトルへの外部電場効果(電場蛍光スペクトル)を検討し、局在励起状態からの蛍光が電場により消光し、電荷移動による蛍光が増加することを示した。また、ジメチルアミノベンゾニトリルは真空中ではりん光を発するので、りん光の電場効果についても述べた。大気中での時間分解電場蛍光分光法の結果から、両方の蛍光とも時定数は電場によって変わらず、**preexponential factor** のみが増加していることを示した。これは二つの発光励起状態間で平衡が保たれていることを示している。

第7章では本研究の総括を行った。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 太 田 信 廣

副 査 教 授 中 村 博

副 査 教 授 大 澤 雅 俊

副 査 助 教 授 中 村 孝 和

副 査 教 授 喜 多 村 昇 (理学研究科)

学 位 論 文 題 名

固体薄膜中における光誘起電子移動反応への 外部電場効果と高速時間分解発光測定

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、人間だけでは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。その一つとして光化学反応を利用することが考えられる。例えば、植物の光合成に代表される、生体系での光エネルギー変換は非常に高効率で起こることが知られており、かかる生体機能模倣分子系を構築すれば、高効率の光エネルギー変換素子の開発が可能となる。そのためには反応機構の解明および反応への電場効果を明らかにする必要がある。本研究は、光誘起電子移動反応を示す芳香族分子やそれらをメチレン鎖で連結した分子に注目し、反応のダイナミクスとその電場効果を蛍光特性への電場効果から明らかにすることを目的としている。固体薄膜中に光誘起電子移動反応を生じるような有機分子をドーブし、発光特性の電場による変化を電場変調分光法により観測することにより、また時間分解電場発光測定を行うことにより、光励起ダイナミクスへの外部電場効果を調べている。

第 1 章では本研究の目的と環境問題との関わりを述べている。

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を議論する際に考慮すべきシュタルク効果についての説明と期待される光誘起電子移動反応ダイナミクスへの電場効果について述べている。

第 3 章では PMMA 薄膜中におけるエチルカルバゾール (ECZ) とテレフタル酸ジメチル (DMTP) の分子間の光誘起電子移動反応について電場変調分光法および時間分解電場発光分光法により得られた結果を示している。光励起した ECZ から DMTP への分子間の電子移動反応速度が電場により増加することを示した。時間分解電場蛍光スペクトルの結果から、時間初期では ECZ の局在励起状態から発する蛍光とエキサイプレックス蛍光いずれも電場消光を示し、エキサイプレックス蛍光は時間と共に電場印加により増加することを示している。

第4章では ECZ と DMTP をメチレン鎖で連結した分子の PMMA 薄膜中における分子内光誘起電子移動反応について電場変調分光法および時間分解電場蛍光分光法により得られた結果が述べられている。メチレン鎖が非常に短い場合、観測されるカルバゾールの局在励起状態からの発光への電場効果は、メチレン鎖が長い場合や混合系とは全く異なることを示している。

第5章では PMMA 薄膜中におけるピレンと *N*-メチルフタルイミドの混合系およびメチレン鎖($-(CH_2)_n-$)の $n=3$ の連結化合物を対象に分子間、分子内光誘起電子移動反応における外部電場効果を述べている。ピレンの局在励起状態からの発光が電場消光を示し、ピレンの励起状態から *N*-メチルフタルイミドへの電子移動によって観測されるエキサイプレックス発光は電場によって消光することを示した。エキサイプレックスはその蛍光減衰曲線から電場によって初期濃度が減少することが示された。

第6章では PMMA 薄膜中にドーブしたジメチルアミノベンゾニトリル (DMABN) の分子内光誘起電子移動への外部電場効果を電場変調発光分光法と時間分解電場蛍光分光法を用いて調べた結果を示した。DMABN の蛍光スペクトルへの外部電場効果(電場蛍光スペクトル)を検討し、局在励起状態からの蛍光が電場により消光し、電荷移動による蛍光が増加することを示した。また、DMABN は真空中ではりん光を発光するので、りん光の電場効果についても議論している。大気中での時間分解電場蛍光分光法の結果から、両方の蛍光とも時定数は電場によって変わらず、preexponential factor のみが増加することを示した。

第7章では本研究の総括を行っている。

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。