

学 位 論 文 題 名

Study of Excited State Dynamics and Electronic Structure
with Electric Field Modulation Spectroscopy in
Some Photoinduced Electron Transfer Systems

(電場変調分光法を用いた光誘起電子移動系における
励起状態ダイナミックスと電子構造の研究)

学位論文内容の要旨

In this thesis, I present excited state dynamics and electronic structure of some electron transfer systems by using electric field modulation spectroscopy. Two types of electron-donor-acceptor systems were used; the first of which contains electron-donor and -acceptor as the separate constituents, while the second one does electron-donor and -acceptor in a single molecular chain having alternative unsaturated double bonds. In the first system, different tetraphenylporphyrin (TPP) and fullerene (C_{60}) are used, respectively, as the electron-donor and -acceptor, whereas in the second system, different derivatives of diphenylpolyenes (both substituted and unsubstituted) are used. In the case of first system, measurements (electric field effects on absorption and emission) were carried out on the mixtures of TPP and C_{60} , which were prepared by mixing a monomer concentration of MTPP ($M=H_2$, Zn, Ni, and Cu) with increasing concentrations of C_{60} in a poly(methyl methacrylate) (PMMA) film, with an objective to obtain the electronic structure and dynamics of a complex formed between TPP and C_{60} as well as to examine the overall excitation dynamics of the mixture. In the case of the second system, measurements were carried out on the monomer concentration of different substituted- and unsubstituted-diphenylpolyenes doped in a PMMA film with an aim to reveal their electronic structures and dynamics in the excited state.

In a mixture of TPP and C_{60} , both H_2 TPP and ZnTPP form a single complex with C_{60} . E-A measurements reveal that the resulting complex shows the change in dipole moment ($\Delta\mu$) following photoexcitation. This indicates that the complex exhibits a charge separation following excitation to the lowest optically allowed state. Besides, both NiTPP and CuTPP forms two types of complex with C_{60} ; one of which shows both $\Delta\mu$ and the change in molecular polarizability ($\Delta\alpha$), while the other shows only $\Delta\alpha$ following the optical transition.

In a mixture of TPP and C_{60} , fluorescence of TPP is enhanced and de-enhanced by an electric

field in zinc and free-base compounds, respectively, indicating that the electron transfer from the excited state of TPP to C_{60} is decelerated in zinc compound and accelerated in free-base compound by an electric field. Besides, the emission of complex (formed between TPP and C_{60}) is quenched by an external electric field in both zinc and free-base compounds, suggesting that the non-radiative decay of the excited complex is accelerated by an external electric field.

ZnTPP forms a single complex following mixing with a derivative of C_{60} , $C_{60}(C_{18})_2$. E-A measurements show that the complex shows $\Delta\mu$ following absorption. In the mixture, fluorescence of ZnTPP is enhanced, whereas fluorescence both of the complex and of $C_{60}(C_{18})_2$ are de-enhanced with an electric field. The field-induced enhancement of ZnTPP fluorescence is attributed to the field-induced deceleration of electron transfer from the excited ZnTPP to $C_{60}(C_{18})_2$, while the field-induced de-enhancement both of the complex and of $C_{60}(C_{18})_2$ fluorescence is attributed to the acceleration of nonradiative processes by an electric field. It is also found that electron transfer efficiency is largely hindered in the ZnTPP+ $C_{60}(C_{18})_2$ system.

E-A spectrum of unsubstituted-diphenylpolyenes is essentially similar in shape as the first derivative of the absorption spectrum, suggesting that the field-induced change in the absorption intensity mainly comes from $\Delta\alpha$ following photoexcitation. The fluorescence of unsubstituted diphenylpolyenes was found to be quenched with an electric field, the consequence of which is attributed to the acceleration of nonradiative transition. Since *trans* to *cis* isomerization is the significant nonradiative channel of diphenylpolyenes, the observed field-induced quenching is attributed to the acceleration of *trans* to *cis* isomerization of diphenylpolyenes. The present results support the zwitter ionic model for the photoisomerization of unsubstituted-diphenylpolyenes.

The E-A spectra of the substituted-diphenylpolyenes are essentially the same in shape as the second derivative of the absorption spectrum, indicating that the field-induced change in absorption intensity mainly arises from the change in electric dipole moment following absorption. Fluorescence yields of 4-dimethylamino-4'-nitrostilbene (DNS) and 4-dimethylamino-4'-nitrodiphenylbutadiene (DNB) are markedly reduced with an electric field, indicating that the intramolecular charge transfer (ICT) process from the fluorescent state to the non-radiative CT state for both DNS and DNB is accelerated by an electric field. The ICT processes of DNS and DNB are shown to be controlled by an electric field.

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 太 田 信 廣

副 査 教 授 大 谷 文 章

副 査 教 授 嶋 津 克 明

副 査 助 教 授 中 林 孝 和

学 位 論 文 題 名

Study of Excited State Dynamics and Electronic Structure with Electric Field Modulation Spectroscopy in Some Photoinduced Electron Transfer Systems

(電場変調分光法を用いた光誘起電子移動系における
励起状態ダイナミクスと電子構造の研究)

光誘起電子移動反応は、植物の光合成系等、自然界でも良く知られている基本的な反応である。その反応機構を解明し、反応の外部制御が可能であれば、自然界における光反応を良く理解できるだけでなく、環境に優しい光機能特性を有する物質の開発にも大変有用である。本研究では、電場変調分光法を用いて、光誘起電子移動反応系における励起状態ダイナミクス、励起分子の電子構造および両者の関係を調べている。供与体と受容体が分離した状態で存在する分子系、供与体と受容体を二重結合を有する不飽和炭化水素鎖で連結した分子系、について調べている。具体的には、前者では種々のテトラフェニルポルフィリン (TPP) と C_{60} からなる系を、後者では種々のジフェニルポリエン置換体を用いている。フリーベースポルフィリン (H_2TPP) の他に、中心金属が亜鉛、ニッケル、銅からなる $ZnTPP$, $NiTPP$, $CuTPP$ と種々の濃度の C_{60} をポリメタクリル酸メチル (PMMA) にドープした試料に関して、ポルフィリンと C_{60} 間で生成する分子間錯体の励起状態ダイナミクスと電子構造を調べている。また、同様な方法により PMMA 中にドープしたジフェニルポリエンの分子内励起ダイナミクスおよび励起状態の電子構造を調べている。本論文は、全体で9章からなっている。第1章は序論、第2章は理論的なバックグラウンド、第3章は電場変調分光測定に用いた測定システム、第4章から8章までは結果と考察、第9章は全体の結論を記載している。以下に、4章から8章までに述べられている実験結果および最終章で述べられている結論の要約を記す。

第4章では、ポルフィリンと C_{60} の混合系においては、 H_2TPP および $ZnTPP$ いずれも C_{60} と 1 : 1 錯体を形成することを述べている。この錯体は光励起により電気双極子モーメント

の変化を伴う電荷分離状態を形成することを電場吸収スペクトルより示している。また、NiTPP および CuTPP は、 C_{60} と 2 種類の錯体を形成することが示された。一つは光励起により大きな電気双極子の変化を伴うものであり、もう一つは光励起により電気双極子の変化は伴わず、分子分極率の変化のみが生じるものである。前者は 1 : 1、後者はポルフィリンと C_{60} が 2 : 1 の錯体であると推定している。

第 5 章では、ポルフィリンと C_{60} の混合系における電場蛍光測定の結果が述べられている。 H_2TPP から C_{60} への光誘起電子移動は電場により促進されるのに対し、 $ZnTPP$ から C_{60} への光誘起電子移動反応は電場により阻害されることが示されている。また、長波長部に観測される錯体からのブロードな蛍光は、いずれの混合系でも、電場による消光が観測され、錯体の励起状態からの無輻射過程は電場により促進されることを示している。

第 6 章では、 C_{60} 誘導体、 $C_{60}(C_{18})_2$ と $ZnTPP$ の混合系における電場吸収および電場蛍光スペクトルを示している。この系でも光励起に伴い電気双極子モーメントの変化を伴う 1 : 1 の錯体を形成すること、錯体からの蛍光および $C_{60}(C_{18})_2$ からの蛍光は電場により減少し、錯体および C_{60} 誘導体の励起状態からの無輻射過程は電場印加により促進することが示されている。

第 7 章では、PMMA 中にドープした無置換ジフェニルポリエン分子の電場吸収および電場蛍光スペクトルを測定し、反応中間体の電子構造について検討している。全ての無置換ジフェニルポリエンにおいて外部電場による蛍光消光が観測される。無置換ジフェニルポリエンは、 S_1 状態において *trans* 体から *cis* 体への異性化反応が効率よく進行することが知られており、外部電場によって異性化速度が増加し、 S_1 状態からの蛍光が消光されていると考えられる。異性化反応において、*zwitter-ion* 型の電荷分離状態を中間状態として経過することが提案されており、本結果はこのモデルを支持している。

第 8 章では、PMMA 中にドープした 4-ジメチルアミノ-4'-ニトロスチルベンやその他のポリエン誘導体に外部電場を印加し、光学スペクトルの変化・光励起ダイナミクスの外部電場効果を述べている。

最後の第 9 章は、全体の総括である。

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。