

博 士 (地球環境科学) アンジュ マン アラ

学 位 論 文 題 名

Study of Electric Field Effects on Excimer Fluorescence of Some Aromatic Compounds in a Polymer Film

(高分子膜中における芳香族化合物のエキシマー蛍光への
電場効果に関する研究)

学位論文内容の要旨

In this thesis, I present the electric field effects on excimer fluorescence of some aromatic compounds in a polymer film, based on electric field modulation spectroscopy at various temperatures in the range of 50 –295 K with different concentrations. The compounds that have been studied are pyrene, pyrenebutyric acid (PBA), trimethylsilyl-pyrene (TTMSPy), trimethylsilylethynyl-pyrene (TTMSEPy) and perylene.

Excimer formation is one of the typical excited state dynamics which can be frequently observed in aromatic molecules. A numerous studies have been done, based on the conventional methods, but some of the intriguing aspects regarding to the excited state dynamics of excimer as well as its formation are still unclear. Thus my aim is to find out the entire picture of the dynamics of excimer by the application of an external electric field with the above mentioned five compounds.

In pyrene, fluorescence emitted from the locally excited state (LE fluorescence) shows only the Stark shift resulting from the change in molecular polarizability between the ground and emitting states in the presence of an electric field (F) at low concentrations irrespective of temperatures. As the concentration increases at room temperature, fluorescence of the so-called sandwich type excimer (EX(1)) becomes dominant. EX(1) as well as LE fluorescence is quenched by F . Another fluorescence assigned to a partially overlapped excimer also exists at room temperature, and this emission is enhanced by F . Besides EX(1) and LE fluorescence, three different types of partially overlapped excimer become clear from their different electric field effects on fluorescence from each other as the temperature decreases, indicating that at least four excimer components exist at high concentrations at low temperatures.

In PBA, LE fluorescence shows only the Stark shift at a low concentration in the presence of F , like pyrene. At a medium concentration of PBA, two partially overlapped excimers which show

different field effects from each other are observed besides EX(1) and LE fluorescence as the temperature decrease, indicating that at least three excimers exist at low temperatures. At a high concentration, two excimers which show opposite electric field effects to each other appeared besides LE fluorescence at room temperature. As the temperature decreases, besides EX(1) and LE fluorescence, three different types of partially overlapped excimer become clear from their different electric field effects from each other, indicating that at least four excimer components exist at high concentrations at low temperatures, as in the case of pyrene.

In TTMSPy, LE fluorescence and EX(1) are quenched by F at a high concentration at room temperature. As the temperature decreases, a partially overlapped excimer whose fluorescence is enhanced by F appeared besides EX(1) and LE fluorescence, indicating that two excimers exist at high concentrations at low temperature. In TTMSEPy, a blue shifted absorption band assigned to dimer appeared besides the absorption of monomer component, as the concentration increases. The excimer fluorescence of TTMSEPy gradually red-shifted, as the concentration increases. Both LE fluorescence and excimer fluorescence of TTMSEPy are quenched by F at high concentration irrespective of temperature.

In perylene, only one type of excimer is observed. Fluorescence of the excimer is enhanced by F at room temperature, whereas the fluorescence is quenched by F at low temperature. The field-induced enhancement of the excimer fluorescence is ascribed to the field-induced increase in concentration of excimer, while its field-induced quenching is ascribed to the field-assisted dissociation of excimer. The mechanism of the electric field effects on excimer fluorescence is discussed.

The electric field effects on excimer fluorescence of the above mentioned aromatic molecules have disclosed many intriguing characteristics of excimers which have not been studied before. For example, up to this time only two types of excimer were known to exist in pyrene and its derivatives. By the application of electric field, I successfully found the existence of plural number of partially overlapping types of excimer and hence several minima in the potential surface of excimer. I also found that the excited-state dynamics of excimer is efficiently influenced by an electric field, though the excimer formation does not include electron transfer process. Further it was also found that different excimer components show different electric field effects from each other, implying that the electronic structures of different excimers differ from each other. I could show in the present study that the application of an external electric field is a powerful way to investigate not only the dynamics but also the electronic structure of excimer.

学位論文審査の要旨

主査	教授	太田伸廣
副査	教授	大谷文章
副査	教授	中村博
副査	助教授	中林孝和

学位論文題名

Study of Electric Field Effects on Excimer Fluorescence of Some Aromatic Compounds in a Polymer Film

(高分子膜中における芳香族化合物のエキシマー蛍光への
電場効果に関する研究)

光により励起された分子と同種の別の分子によって形成する分子間錯体はエキシマーとよばれ、種々の光化学反応の中間体としてこれまで数多く研究されてきた。またこのエキシマーから発する蛍光は周囲の極性や粘度に非常に敏感なことから、エキシマー蛍光を発する物質は生体関連の環境を調べるための蛍光プローブとしても数多く利用されている。本研究では、ピレンやペリレンおよびその誘導体といったエキシマー蛍光を発する代表的な芳香族化合物を取り上げて、エキシマー蛍光への電場効果を調べている。外部電場を印加する時に蛍光スペクトルがどのような変化を示すか、また温度をいろいろ変えた時に蛍光スペクトルがどのように変化し、それに応じて電場効果がどのように変化するかを調べている。具体的には、対象化合物を種々の濃度でポリメタクリル酸メチル (PMMA) にドープした高分子薄膜試料を作成し、発する蛍光への電場効果を低温から常温までの広い温度領域にわたって調べている。本論文は、全体で8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章は試料作成法や電場変調分光法、および低温測定法等の実験方法、第4章から第7章までは結果と考察、第8章は全体の結論を述べている。以下に、第4章から7章までに述べられている実験結果の要約を示す。

第4章では、ピレンを PMMA 中にドープした試料に関する電場吸収、電場蛍光スペクトルの測定結果が示されている。ピレン濃度を増加させると、ピレン励起分子と別のピレン分子との錯体すなわちエキシマーを形成するために、ブロードなエキシマー蛍光が観測される。局在励起状態からのモノマー蛍光のみが観測される低濃度では、電場蛍光スペクトルは、電場吸収スペクトルと同様、シュタルクシフトのみを示すのに対し、エキシマー蛍光が観測される高濃度では、ピレンのモノマー蛍光は電場によ

り消光する。また、エキシマーはその蛍光強度が、電場により減少するものと逆に増加するものと、2種類存在することが示されている。一方は、お互いのピレン分子面の重なりが大きいサンドイッチ型のエキシマー、他方はお互いの分子面の重なりが部分的であるエキシマーと帰属できる。高濃度で観測された電場蛍光スペクトルは顕著な温度依存性を示すこと、部分的な重なりを有するエキシマーが常温では1種類に対し、低温では3種類存在すること、また各々が異なる電場効果を有することが示されている。

第5章では、ピレンの誘導体であるピレン酪酸 (PBA) についての結果が示されている。PMMA 中に低、中、高濃度で分散させた PBA に関して、電場吸収、電場蛍光スペクトルの測定を常温から 50 K の低温までの広い温度領域について行ない、エキシマー形成反応への電場効果を調べている。ピレンの場合と同様に、高濃度かつ低温においては、局在励起状態以外に、サンドイッチ型のエキシマー、3種類の部分的な重なりを有するエキシマーと合計4種類の蛍光を発するエキシマー状態が存在することが示された。各エキシマー蛍光は、各々異なる電場効果を示し、親分子のピレンとも異なる電場効果を示すことが示されている。

第6章においてはピレン誘導体であるトリメチルシリルピレン (TTMSPy) およびトリメチルシリルエチニルピレン (TTMSEPy) の PMMA 高分子中の異なる濃度の試料に関して、電場吸収および電場蛍光測定を種々の温度で行なった結果が示されている。TTMSEPy は TTMSPy と異なり、高濃度では基底状態で分子間錯体を形成し、全く異なる吸収スペクトルを示すようになる。この錯体の吸収スペクトルの電場効果および蛍光スペクトルへの電場効果が示されている。

第7章ではペリレンを PMMA 中にドーブした試料について、温度を変えて行なった電場吸収、電場蛍光測定の結果が示されている。低濃度では、局在励起状態からの蛍光のみが観測され、発光状態と基底状態間の分子分極率の違いを反映したシュタルクシフトのみが観測され、励起ダイナミクスは電場効果を示さない。濃度が高い場合には、お互いの分子が部分的な重なりを有するいわゆる Y-型のエキシマー蛍光が観測される。このエキシマー蛍光は電場により常温では増加し、低温では減少することことから、正孔や電子の移動度と密接に関係することが示された。

最後の第8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考慮し、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。