

Effects of Electric Field and Magnetic Field on Photoluminescence in Photoinduced Electron Transfer Systems

(光誘起電子移動系フォトルミネッセンスへの電場、磁場効果)

学位論文内容の要旨

In this thesis, I present the effects of electric field and magnetic field on photoluminescence in photoinduced electron transfer (PIET) systems, which were investigated by using electric field modulation spectroscopy in absorption and photoluminescence spectra in the absence and presence of external magnetic fields. The main aim of the present study is to find out the entire picture of the dynamics of PIET as well as the electric and magnetic effects on PIET by application of an external electric field and magnetic field in various donor acceptor systems.

In a mixture of *N*-ethylcarbazole (ECZ) and 1, 3-dicyanobenzene (DCB), fluorescence emitted from the locally excited (LE) state of ECZ is quenched by an electric field, indicating that photoinduced electron transfer from ECZ to DCB is enhanced by an electric field. Electric field effects both of LE fluorescence and of exciplex fluorescence are affected by magnetic fields, whereas fluorescence is not affected by magnetic field in the absence of electric field.

In the mixture having a high concentration of ECZ and low concentration of dimethyl terephthalate (DMTP), electric field-induced quenching of the exciplex fluorescence occurs, and the magnitude of the intensity becomes less efficient in the presence of magnetic field. In the mixture having a low concentration of ECZ, on the other hand, neither electric field effect nor magnetic field effect was observed in the electrofluorescence spectrum i.e., plots of the electric field-induced change in fluorescence spectrum, indicating that the hole carrier plays an important role in the synergy effects of electric and magnetic field effects on exciplex-fluorescence.

In a mixture of 1, 3-dicyanobenzene (DCB) with MAnt or Py, fluorescence emitted from

the locally excited (LE) state of 9-methylanthracene (MAnt) and pyrene (Py) is quenched by an electric field, indicating that PIET from the excited state of MAnt or Py to DCB is enhanced by an electric field. The electric field-induced quenching of LE fluorescence is reduced by a magnetic field. It was found that a reverse process from the radical-ion pair produced by PIET to the fluorescent state of MAnt or Py occurs, which results in the synergy effects of electric field and magnetic field on LE fluorescence of MAnt or Py.

In methylene linked compounds of phenanthrene-(CH₂)_n-phthalimide, LE fluorescence of phenanthrene is enhanced by electric field with a short methylene chain, while the electric field-induced quenching was observed with a long methylene chain. The field-induced enhancement of fluorescence becomes less efficient with decreasing the temperature. The field-induced enhancement of the LE fluorescence with a short methylene chain is rationalized in terms of the field-induced reduction of intramolecular electron transfer rate and that reduction of electron transfer rate becomes less efficient with decreasing the temperature. The electric field-induced quenching of LE fluorescence is ascribed to the field-induced enhancement of the PIET rate.

In methylene linked compounds of pyrene-(CH₂)_n-phthalimide, the lifetime of the fluorescence emitted from the locally excited state of pyrene with a short methylene chain becomes longer in the presence of electric field, while the lifetime with a long methylene chain becomes shorter in the presence of *F*. These results are similar to the one of linked compounds of phenanthrene-(CH₂)_n-phthalimide.

It is also found that the electric field-induced enhancement of fluorescence of zincporphyrin in zinc porphyrin-C₆₀ dyads becomes more efficient as the temperature decreases from 295 to 50K. On the other hand, the electric field-induced quenching of fluorescence of free-base porphyrin in free-base porphyrin-C₆₀ dyads becomes constant at low temperatures.

In methylene linked compounds of carbazole-(CH₂)_n-terephthalic acid methyl ester, a remarkable temperature dependence was also observed. The exciplex fluorescence is enhanced by the external electric field, and the magnitude of the enhancement of the markedly depends both on donor acceptor distance and on temperature. The field-induced enhancement of the exciplex fluorescence suggests that the ion pair state is quenched by charge recombination at zero field and the applied electric field inhibits the charge recombination. The charge recombination process becomes more efficient with decreasing the donor acceptor distance and temperature.

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	准教授	中林	孝和
副査	助教	飯森	俊文

学位論文題名

Effects of Electric Field and Magnetic Field on Photoluminescence in Photoinduced Electron Transfer Systems

(光誘起電子移動系フォトルミネッセンスへの電場、磁場効果)

光照射によって起こる電子移動反応、いわゆる光誘起電子移動反応は植物の光合成に見られるように自然界においても非常に重要な役割を果たしている現象であり、様々な機能性材料合成等の産業技術においても積極的に利用されている反応である。本研究では、発光特性への電場、磁場効果を調べることにより種々の光誘起電子移動反応が外部電場や外部磁場を印加した場合にどのような変化を示すかを調べている。また電場効果に関しては、極低温から常温まで温度を変化させた場合にどのように変化するかを調べている、さらには、光誘起電子移動反応への電場効果が外部磁場を印加した場合にどのように変化するか、といった光反応への電場と磁場の相乗効果を調べている。

本論文は、全体で11章からなっている。第1章は序論、第2章は本研究が関係する理論的なバックグラウンド、第3章は試料作成、電場変調分光、電場と磁場を同時に印加した場合の変調分光、時間分解発光分光および電場変調時間分解発光分光、および低温測定の実験方法、といった本研究に関係した実験の詳細、第4章から第10章までは結果と考察、第11章は全体のまとめを示している。以下に、第4章から第10章までに述べられている実験結果の要約を示す。

第4章には光誘起電子移動系である *N*-エチルカルバゾール (ECZ) とテレフタル酸ジメチル(DMTP)をポリマー中にドーブした試料に関して、電場、さらには磁場を印加した場合の蛍光の変化を調べた結果が述べられている。ECZ の電子励起状態から DMTP への電子移動反応が電場により促進されること、電子移動の結果生じるラジカル対の異なるスピン状態間の相互作用が磁場により変化し、かつラジカル対から ECZ の局在励起状態やエキサイプレックスといった発光状態への緩和過程が存在する結果として、蛍光への電場効果がさらに磁場により変化する、という電場と磁場の相乗効果が観測されることを明らかにしている。

第5章では光誘起電子移動系である ECZ と 1,3-ジシアノベンゼン (DCB) をポリマー中にドーブした試料に関して、電場、さらには磁場を印加した場合の蛍光測定結果が示されている。ECZ の電子励起状態から DCB への電子移動反応が電場により促進される結果と

して、ECZ の蛍光が電場消光を示すこと、またその消光量が磁場により減少することが観測され、電子移動により生じるラジカル対の異なるスピン状態間の相互作用への磁場効果および逆電子移動反応への電場効果に基づいて、相乗効果の機構が述べられている。

第6章では9-メチルアントラセンもしくはピレンとDCB間の光誘起電子移動反応系における蛍光特性への電場効果、電場と磁場の相乗効果を調べた結果に基づいて、電場および磁場を印加した場合の励起ダイナミクスの変化について述べている。電場効果を調べることで、通常の測定では測定することが困難な分子間錯体の発光スペクトルを得ることが可能となることや、ラジカル対の異なるスピン状態間のエネルギー差が電場を印加した場合に変化するのは電子や正孔の移動が電場により誘起されるためであることが明らかにされている。

第7章はフェナントレンとフタルイミドのメチレン鎖連結化合物に関して、第8章はピレンとフタルイミドのメチレン鎖連結化合物に関して、第9章はポルフィリンとC₆₀の連結化合物に関して、第10章はカルバゾールとテレフタル酸メチルエステルのメチレン鎖連結化合物に関して、各々の連結化合物の電子供与体(D)と電子受容体(A)間で起こる分子内光誘起電子移動反応に対する電場効果およびその温度依存性を調べた結果を示している。メチレン鎖連結化合物に関しては、種々の長さのメチレン鎖を用いることにより、電子移動反応への電場効果およびその温度効果が、D および A の酸化還元電位のみならず、D-A 間の距離に大きく依存することを述べている。

最後の第11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を考慮し、申請者が博士(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。