

氏 名	こ 小 谷 昌 二
学位(専攻分野)	博 士 (学 術)
学 位 記 番 号	博 甲 第 129 号
学位授与の日付	平 成 9 年 3 月 25 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当
研 究 科・専 攻	工芸科学研究科 機能科学専攻
学 位 論 文 題 目	芳香族化合物の多孔性物質吸着系における光誘起電子移動ダイナミックス
審 査 委 員	(主査) 教 授 板 谷 明 教 授 田 中 信 男 教 授 功 力 滋 助教授 宮 坂 博

論 文 内 容 の 要 旨

電子移動反応は光電導過程や光合成反応、また種々の化学反応過程において重要な役割を果たしていることから、多くの実験的、理論的研究が行われており、特に溶液系での電子移動については詳細に検討されてきている。本論文は、媒体および吸着された反応分子の大きな運動が制限された吸着状態における電子移動反応を律する因子を解明し、更にその基礎的な知見に基づいて、光励起による長寿命電荷分離状態を生成し得る系を創製することを目的として、芳香族化合物の固体吸着系における光誘起電子移動過程について、溶液系の研究結果とも比較しつつ検討を行っており、総括を除き、次の 4 章より構成されている。

第 1 章では、研究の背景と位置付けそして電子移動の理論について述べている。

第 2 章では、媒体および反応分子の大きな運動が制限された吸着系での電子移動を支配する因子についての知見を得るために、芳香族化合物からなる分子間電荷移動 (CT) 錯体の光励起により生成したイオン対のポーラスガラス吸着系における電荷再結合速度の電子移動反応前後のエネルギーギャップ (ΔE) 依存性について検討している。その結果、このような吸着状態での電荷再結合には主に分子内の比較的高周波の振動モードが寄与することを明らかにしている。更に再結合過程の温度依存性の検討から、それには分子間の相対位置の変化のような低周波の運動モードも寄与していることも示している。以上の研究から、吸着系での電子移動でも本質的には溶液系と同様に ΔE を基本とし、分子内や分子間の振動モードを揺らぎとして含む理論に基づいて考察できることを明らかにしている。

第 3 章では、基底状態での相互作用がより小さい系の吸着状態での電荷分離過程について調べるために 2,8,12,18-tetrakis(9-anthryl)porphyrin (PA) のポーラスガラス吸着系における分子内電子移動過程について検討している。電子供与体と電子受容体を共有結合で直接つないだ化合物の溶液中における分子内電荷分離過程の研究はこれまでに進行しており、その電子移動過程には溶媒の再配向と分子内の配向の変化が重要であると考えられている。PA のポーラスガラス吸着系の過渡吸収測定の結果、7 ps 以内の非常に速い時間で分子内電荷分離が起こることを明らかにしている。この結果から、PA 自身の小さな運動により生じる PA 周りの電場の揺らぎが電子移動速度を支配する重要な因子になっていると考察している。以上のように吸着系においても速い電荷分離が起こることを確認し、その過程に影響する因子を明らかにしている。

第 4 章では、第 2、3 章の研究で得られた結果に基づいて、吸着系において長寿命電荷分離状態を生成する系を見出すことを目的とし研究を進めている。一般に電荷分離状態を長時間保つためには、次の 2 つの条件が必要であると考えられている。①電荷分離後、正負電荷間の距離が離れる。②正負電荷間距離が

固定される。まず、①を実現するためには光誘起電荷分離の後、側鎖の芳香環に沿った電荷シフトが可能な光電導性ポリマーが有効であると考え、代表的な光電導性ビニルポリマーであるポリ(N-ビニルカルバゾール)(PVCz)と電子受容体のポーラスガラス吸着系のピコ秒レーザー分光測定を行い、吸着状態でのホール移動過程について検討を行っている。ホール移動が起こらないN-エチルカルバゾール系および重合度の異なるPVCz系におけるイオン対の減衰挙動の比較から、吸着状態でもカルバゾール環の間の迅速なホール移動が起こることを明らかにしている。つぎに、条件②を可能にするために、イオン種を安定化させるような構造を持つ吸着剤を選択することが必要であると考え、化学構造の異なる吸着剤を用いて検討している。その結果、エステル基を持つアクリル系多孔性樹脂XAD-8にPVCzと電子受容体を吸着した系において、光励起後約8時間以上存在するイオン種を見出し、光誘起電荷分離により長寿命電荷分離状態を生成し得る系を創製できたことを確認している。この長寿命電荷分離状態の生成・減衰の機構を解明するために、先の条件①、②に基づき、ホール移動を経たイオン対間距離の増大後の“非常に深いトラップサイトでのホールの安定化”と“長距離トンネリングによる再結合”を考慮したモデルを提案し、そのモデルを用いた計算結果により長寿命イオン種の減衰挙動をよく再現することができ、条件①、②に従った機構で電荷分離状態が長時間保たれていることを示している。さらに“深いトラップサイト”がどのようなものであるかを調べるために、立体規則性が異なるPVCzまたはXAD-8にオクチル基を付加した構造を持つ吸着剤を用い検討している。それらの結果から、一般に光電導性ポリマーにおけるホールのトラップサイトとして考えられているダイマーカチオンのようなサイトは長寿命イオン種生成に対して効果的ではなく、むしろ極性の高い環境に存在するCz環が“非常に深いトラップサイト”であることが示唆されたことを示している。以上の研究結果は、長寿命電荷分離状態を生成する系の創製に対して重要な知見を与えるものと考えられる。

論文審査の結果の要旨

申請論文は、①媒体および反応分子の大きな運動が制限された吸着系での電子移動過程を支配する因子の解明、②吸着系での高速電荷分離過程の存在の確認とその機構の解明、③長寿命電荷分離状態の創製とその生成及び消滅機構の解明など、低分子および高分子の吸着系における光誘起電子移動の諸過程と長寿命電荷分離状態の生成と消滅に関する新規かつ重要な結果を含む学術的に価値ある論文である。

本申請論文の内容は、以下の5報の学術論文としてまとめられ、公表済みあるいは公表予定である。

H. Miyasaka, S. Kotani, and A. Itaya, *J. Phys. Chem.*, Vol. 99, 5757 (1995).

S. Kotani, H. Miyasaka, and A. Itaya, *J. Phys. Chem.*, Vol. 99, 13062 (1995).

S. Kotani, H. Miyasaka, and A. Itaya, *J. Phys. Chem.*, Vol. 100, 19898 (1996).

S. Kotani, H. Miyasaka, A. Itaya, 他, *Chem. Phys. Lett.*, Vol. 269, 274 (1977).

H. Miyasaka, S. Kotani, and A. Itaya, 他, *J. Phys. Chem.*, Vol. 101B, 印刷中.