

氏 名	もり やま たか お 森 山 孝 男
学位(専攻分野)	博 士 (学 術)
学 位 記 番 号	博 甲 第 158 号
学位授与の日付	平成 10 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	レーザー分光によるポリ (N-ビニルカルバゾール) 及びその関連化合物における電子移動過程の研究
審 査 委 員	(主査) 教 授 板 谷 明 教 授 平 山 鋭 教 授 功 刀 滋 助教授 宮 坂 博

論 文 内 容 の 要 旨

側鎖に大きな芳香族基を持つビニルポリマーは代表的な光電導体として知られ、特にポリ (N-ビニルカルバゾール) (以下、PVCzと略す) は実際に光電導材料として応用された歴史も持つ。光電導現象は、①光励起によって生成した励起分子 (芳香族基) が、イオン化あるいは固体中にドーブされた他分子との間で電子移動を行い、電荷分離状態を生成するキャリアー生成過程と、②カチオンあるいはアニオン状態が、近接の中性分子 (芳香族基) に次々と電荷をシフトさせていくキャリア輸送過程よりなるので、光電導過程は、基本的には“分子間”の電子移動過程の組み合わせとして記述できると考えられる。

一方、一般の電子移動反応に関しては、Marcusの理論や光誘起電子移動に関する実験的研究等から、その速度を支配する因子やメカニズムについて多くの知見が蓄積されている。従って、高分子固体系の電導現象のメカニズムや電子移動素過程の速度定数、またそれらを支配する因子を明らかにし、一般的な電子移動の実験や理論と比較検討する事は、光電導現象の総合的な理解や新たな有機光電導体の設計に対しても非常に有益と考えられる。

本研究は、PVCzを中心とした光電導性ポリマーの電子移動初期過程を直接的に観測するための測定システムの作製及び観測手法の確立を行い、その反応メカニズム並びに素過程の反応速度、またこれらの反応を律する因子を明らかにすることを目的として行われている。

本論文は、総括を除き次の4章より構成されている。

第1章では、上記のような研究の背景について述べている。

第2章では、本研究で作製し、測定に使用したピコ秒レーザー分光システムについて述べている。分光手法としては、過渡吸収スペクトルの測定を中心とし、後述の高分子側鎖間のホール移動の直接的測定に用いた過渡吸収二色性の測定手法の確立も合わせ行っている。後者の方法により、国際的にも初めて高分子側鎖置換基間のホール移動過程の直接的測定を可能とした。

第3章では、溶液中のPVCzを中心に、芳香族ビニルポリマーの電子移動初期過程について述べている。溶液中のPVCzの光誘起電子移動ダイナミクスは、側鎖のカルバゾール基と電子受容体との間での電荷分離の後、ホールが側鎖芳香環の間を連続的に行き来し、その間、再び電荷分離した同じ場所にホールが戻ったときに再結合を行うとする一次元型の酔歩モデルに基づくスキームで記述できることを証明し、そのホール移動速度を決定している。その速度は、溶液中の高分子主鎖の局所的コンフォメーション変化の速度より速く、また通常の非常に弱い相互作用に基づく電子移動理論からも、その速い速度を全く説明できないことを明らかにしている。この理由を探るため、温度効果及び他の芳香族ビニルポリマー系につい

て検討している。その結果、ホール移動はカチオン（ホール）がいくつかの芳香環の間で非局在化した状態（その状態は、側鎖の芳香族環のゆらぎにより形成され、大きな負の活性化エントロピーを持つ）を経て進行していると考えられることを示している。

第4章では、電子受容体を含むPVCzフィルムの光誘起電子移動初期過程について検討している。その過程は、従来考えられてきたような生成直後の未緩和電荷分離状態から、熱化と呼ばれる10～20ピコ秒以内の非常に速い対間距離の増大（10～30Å）を伴うものとするOnsager理論に基づいたスキームではなく、熱的に緩和した後の電荷分離状態から電荷再結合と競争し、1ナノ秒程度の時間をかけてホール移動が進行していることを、初めて直接的な実験により明らかにしている。173～300Kの温度範囲では、比較的短い時間領域、即ちホールがトラップサイトに補足される以前のホール移動速度には、温度の効果が全くないことを初めて明らかにしている。

このように、この種高分子中の電荷再結合や電荷分離の過程等は、本質的に電子移動に関する多くの理論や実験結果から解釈可能であることを示している。一方、側鎖間のホール移動は、固体フィルム中では+0.6eVもの吸熱反応と見積もられ、このような大きな吸熱性の反応が活性化エンタルピーを持たないで且つ高速でおこることは、単に電子移動のみならず、一般的な化学反応として考えても説明が困難であることを示している。これに対し、カチオン状態として安定な配置が芳香族基の制限された運動の中で生じ、その配置に向かってホール移動すると考える新たなメカニズムを提案している。

論文審査の結果の要旨

申請論文は、①溶液中の芳香族ビニルポリマーにおける側鎖芳香環に沿ったホール移動過程のダイナミックスを表すモデルの提案、隣接する環へのその移動速度の決定、その移動過程を支配する因子の解明、②PVCzフィルムにおける光誘起電荷分離、電荷再結合、更にホール移動過程などの電子移動初期過程のダイナミックスの解明など、この種高分子系の溶液中、固体フィルム状態における光誘起電子移動初期過程のダイナミックスとそのメカニズム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4報の学術論文としてまとめられ、公表済みである。

1) Picosecond Dynamics of Photoinduced Electron Transfer Processes in Poly(N-vinylcarbazole) Solid Film Doped with Electron Acceptors as Revealed by Transient Absorption Spectroscopy and Dichroism Measurements, H. Miyasaka, T. Moriyama, S. Kotani, R. Muneyasu, and A. Itaya, *Chem. Phys. Lett.*, Vol. 225, 315-321 (1994).

2) Direct Detection of Hole Migration along the Polymer Chain : Poly(N-vinylcarbazole) in 1,2-Dichloroethane Solution As Revealed by Picosecond Transient Absorption and Dichroism Measurements, H. Miyasaka, T. Moriyama and A. Itaya, *J. Phys. Chem.*, Vol. 100, 12609-12615 (1996).

3) Direct Detection of Hole Transfer Processes along the Polymer Chain by means of Picosecond Transient Absorption and Dichroism Measurements: Poly(vinylnaphthalene) Systems in 1,2-Dichloroethane Solution, T. Moriyama, K. Monobe, H. Miyasaka, and A. Itaya, *Chem. Phys. Lett.*, Vol. 275, 291-297 (1997).

4) Direct Detection of the Hole Migration along the Polymer Chain by Means of Picosecond Transient Absorption and Dichroism Measurements: Poly(N-vinylbenzocarbazole) Systems in 1,2-Dichloroethane Solution. H. Miyasaka, T. Moriyama, and A. Itaya, *J. Phys. Chem. B*, Vol. 101, 10726-10732 (1997).