

氏 名	サジヤドル ラフマン カーン Sazzadur Rahman Khan
学位(専攻分野)	博 士 (学 術)
学 位 記 番 号	博 甲 第 2 9 1 号
学 位 授 与 の 日 付	平成 15 年 3 月 25 日
学 位 授 与 の 要 件	学位規程第 3 条第 3 項該当
研 究 科 ・ 専 攻	工芸科学研究科 機能科学専攻
学 位 论 文 題 目	Picosecond Laser Photolysis Studies on the Hole Transfer Dynamics of Poly(N-vinyl carbazole) and Related Systems (主査)
審 査 委 員	教 授 板 谷 明 教 授 功 刀 滋 教 授 堤 直 人 大阪大学助教授 宮 坂 博 助教授 町 田 真 二 郎

論文内容の要旨

ポリ(N-ビニルカルバゾール)(PVCz)等の芳香族ビニルポリマー系の光電導初期過程は、①ゲスト分子との間の光誘起電荷分離によるイオン対の生成の後、② 対間再結合と競争する側鎖間のホール移動、といった電子移動素過程の組み合わせで記述でき、このホール移動速度定数は $10^9 / \text{s}$ もの大きな値を持つことが明らかになっている。モデル反応 $\text{A}^- \text{D}^+ \text{D} \rightarrow \text{A}^- \text{DD}^+$ を考えると、この過程は対間クーロン引力に逆らって進行する過程であり、誘電率が 10 程度の媒体中でもこの過程は +0.2 から 0.3 eV もの吸熱反応となる。このような大きな吸熱性の反応が、 $10^9 / \text{s}$ もの大きな速度定数で進行することは通常の電子移動反応理論では説明が困難であるし、また一般的な化学反応と考えても理解することは難しい。従って、このような高分子系の側鎖間のホール移動過程では、このクーロン引力を低下させる因子が存在し、迅速なホール移動を可能としていると考えられる。本研究は、このホール移動過程を支配する因子を解明する事を目的として行われている。

本論文は、総括を除き次の 6 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と本研究の目的について述べている。

第 2 章では、用いたピコ秒レーザー分光システム、過渡吸収測定、過渡二色性の測定、試料調整、等の実験手法について述べている。

第 3 章では、PVCz 分子鎖に沿ったホール移動ダイナミクスの溶媒極性効果について検討している。その結果から、「数個以上のカルバゾール側鎖間に非局在化したカチオン状態が電荷分離後迅速に生成することによって、実質的なアニオニーカチオン間の対間距離の増大を引き起こし、クーロン引力の低下に大きく寄与する」というメカニズムを提案している。更に電子移動反応理論から考えてもこのような非局在化状態の生成は、ホール移動反応に有効に作用することを示している。

第 4 章では、高分子の構造的な因子とホール移動過程との関連を検討している。すなわち、イソタクト／シンジオタクト連鎖比の異なる PVCz を用い、そのホール移動過程を検討している。その結果、どの溶媒、温度でも、イソタクト連鎖の多い PVCz の方が 10-20%程度ホール移動速度定数は大きいことを見いだしている。これを、イソタクト連鎖の多い系では側鎖基間の重なりが大きくなるため非局在化の程度が増加するためと解釈している。更に非局在化過程をより明らかにするために交互共重合体を用い、側鎖間の重なりを小さくした系においても研究を行い、PVCz より一桁小さなホール移動速度定数を持つことを見いだしている。これらの結果は、前章で提案している考え方を支持することを示している。

第5章では、ダイマーカチオンの生成とホール移動の関係を論じている。2量体カチオン(D_2)⁺はダイマーカチオンとして、ホール移動のトラップサイトとなり、迅速なホール移動を阻害すると考えられている。そこで安定なダイマーカチオンが生成しやすいポリ(1-ビニルピレン)のホール移動過程を種々の溶媒で検討し、PVCzより1桁程度小さな速度定数しか得られないことを見いだしている。このことから非局在化は迅速なホール移動に重要ではあるが、2量体として安定化する系で不利に作用することを示している。

第6章では、カルバゾリル基が特殊な配置を持つ高分子系について検討し、芳香族基の重なりによる非局在化カチオンの生成の重要性を指摘するとともに、2量体カチオンがトラップサイトとなることを明らかにしている。

論文審査の結果の要旨

申請論文では、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が吸熱性の反応であるにもかかわらず $10^9 / \text{s}$ もの大きな速度定数をもつ理由の解明、すなわちホール移動過程の速度を支配する因子の解明が行われ、その新しいメカニズムが提案されている。更に、その妥当性が示される共にホール移動過程に及ぼすダイマーカチオンの役割が明らかにされている。本申請論文は、この種高分子系の溶液中における光誘起電子移動初期過程のダイナミ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ものである。また、ここで得られた結果は、溶液中のものであるが固体系への展開が可能であり、この種光電導性高分子のみならず有機光電導体における電導過程の分子論的メカニズムの理解につながるものと考えられ、基礎的な側面のみならず、この種材料の新規設計に対しても重要な知見を与えるものと言える。

本申請論文の内容の一部は、以下の3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。申請者は、それらのうち2編において筆頭著者となっている。

- 1) H. Miyasaka, S. R. Khan, and A. Itaya,
Solvent effect of the hole migration along poly(N-vinylcarbazole) chain as revealed by picosecond transient absorption and dichroism measurements,
J. Phys. Chem. A, Vol. 106, 2192-2199 (2002).
- 2) S. R. Khan, K. Ohi, A. Itaya, T. Okada, and H. Miyasaka,
Picosecond laser photolysis studies on photoinduced electron transfer processes in poly(1-vinylpyrene) in solution,
Phys. Chem. Chem. Phys., Vol. 5, in press (2003).
- 3) S. R. Khan, A. Itaya, H. Miyasaka, T. Okada, C. Yamamoto, and Y. Okamoto, Picosecond electron transfer dynamics in polymer systems: Cellulose tris(9-ethylcarbazolyl-3-carbamate) and amylose tris(9-ethylcarbazolyl-3-carbamate),
J. Photochem. Photobiol. A: Chem., in contribution.