

氏 名	さか 井 ひさし 坂 井 久
学位(専攻分野)	博 士 (学 術)
学 位 記 番 号	博 乙 第 63 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 2 項該当
学 位 論 文 題 目	時間分解蛍光分光法によるポリ (N-ビニルカルバゾール) の励起 エネルギー緩和過程に関する研究
審 査 委 員	(主査) 教 授 板 谷 明 教 授 野 村 春 治 教 授 功 刀 滋 大阪大学 増 原 宏 助教授 宮 坂 博

論 文 内 答 の 要 旨

高分子半導体の中で、大きな光電導性を示す芳香族ビニルポリマーとしてポリ (N-ビニルカルバゾール) (以下PVCzと略す) が知られている。その光電導現象の前駆過程として、光照射により生成した励起状態が電導を担うキャリアーを生成するまでに経る光物理過程についての知見も、光電導現象を理解する上で重要であると考えられている。更にPVCzの立体規則性は、重合方法に依存するため、PVCzはその立体規則性と光物理過程や光電導過程の相関の知見を得るのに適した系であり、芳香族ビニルポリマーの光物理過程に関する先駆的な研究がPVCzで行われてきている。しかしながら、そのダイナミクスについての知見は少ない。本来、光物理過程や光電導過程がダイナミックな過程であることを考慮すると、立体規則性とそれら過程のダイナミクスの関係についての知見は、この種高分子の光電導機能発現機構の理解や一般の芳香族ビニルポリマーの光物理過程の理解にとって非常に有益であると考えられる。

本研究では、単一光子計数法に基づく時間分解蛍光分光法を用いて、立体規則性及び分子量の異なるPVCzの希薄溶液系、その高分子マトリックス系、PVCz固体フィルム系の蛍光のダイナミクスについて検討している。そこでは、時間分解蛍光スペクトルの解析に、初めて成分スペクトル推定法に基づく多成分数値解析法を用いるなどして、光励起エネルギー緩和過程と立体規則性、分子量との相関の詳細を明らかにしている。

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と現在までに得られているPVCzの立体規則性に関する知見について述べている。

第2章では、分子量および立体規則性の異なるPVCzの溶液中における励起エネルギー緩和過程について検討している。室温、溶液中PVCzのピコ秒時間分解蛍光スペクトルのスペクトル分割に多成分数値解析法を適用し、励起エネルギー緩和過程に関与する蛍光種は、主にモノマー、部分重なり型エキシマーおよびサンドイッチ型エキシマーの3種であることを示している。更に、これら3種の蛍光種の生成・減衰曲線を時間分解蛍光スペクトルの解析より得、部分重なり型エキシマーに遅い立ち上がりが存在することを初めて見出し、それらと蛍光スペクトルの分子量依存性、温度依存性、高分子マトリックス中での蛍光挙動の知見を総合的に検討し、PVCzの分子量、立体規則性を考慮した光励起エネルギー緩和過程について考察している。PVCzのシンジオタクト連鎖における主な蛍光種は部分重なり型エキシマーであり、一方イソタクト連鎖におけるそれはモノマーおよびサンドイッチ型エキシマーであると考えられることを示し、それら発光種の生成の過程を、両連鎖間でのエネルギー移動も含め考察を行っている。更に、励起

後遅い時間領域の励起エネルギー緩和過程は、3種の蛍光種の間平衡のある反応スキームにより表すことができることを示している。

第3章では、PVCzフィルムにおける光励起エネルギー緩和過程について検討している。フィルム状態の蛍光のダイナミックスについては、従来から様々な報告がなされてきたが、その原因が光酸化反応と高強度励起条件に由来する励起発色団間の相互作用によることを明らかにしている。そのようなことが起こらない条件下で、ピコ秒時間分解蛍光スペクトルの測定を注意深く行い、PVCzフィルムの光励起エネルギー緩和過程の詳細を初めて明らかにし、それとPVCzの立体規則性との関連、更に溶液中PVCzにおける光励起エネルギー緩和過程との関係を明らかにしている。

第4章では、電子受容性化合物を添加したPVCzフィルムのナノ秒時間分解蛍光スペクトルの測定を行い、この種フィルムにおける光励起エネルギー緩和過程について検討している。時間分解蛍光スペクトルに連続的なピークシフトが観測されること、その蛍光減衰はマイクロ秒の時間にまで及ぶこと、更にその減衰は電場により加速されることを初めて見出ししている。これらの結果より、遅い発光がホール移動後の再結合に起因していること、またその再結合によりカルバゾール環と電子受容体が種々の相対配置をとった蛍光性の励起錯体を生成することなどを明らかにしている。

論文審査の結果の要旨

申請論文は、光電導性芳香族ビニルポリマーとして広く知られたPVCzを取り上げ、その時間分解蛍光スペクトルの測定とその精密な解析に基づき、①その溶液中における立体規則性依存性、分子量依存性を考慮した光励起エネルギー緩和過程の解明、②固体フィルム状態における立体規則性を考慮した光励起エネルギー緩和過程の解明、③電子受容体添加PVCzフィルムの電荷移動蛍光のダイナミックスの解析に基づく、その光励起エネルギー緩和過程の解明など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6報の学術論文としてまとめられ、公表済みである。

- 1) "Excimer dynamics of poly(N-vinylcarbazole) films revealed by time-correlated single photon counting measurements", A. Itaya, H. Sakai, and H. Masuhara, *Chem. Phys. Lett.*, 138, 231-236 (1987).
- 2) "Fluorescence dynamics of poly(N-vinylcarbazole) in solution: Direct detection of monomer fluorescence and the role of tacticity", A. Itaya, H. Sakai, and H. Masuhara, *Chem. Phys. Lett.*, 146, 570-575 (1988).
- 3) "Time-dependent fluorescence spectral shift and unusual slow decay of exciplex in poly(N-vinylcarbazole) films", H. Sakai, A. Itaya, and H. Masuhara, *J. Phys. Chem.*, 93, 5351-5353 (1989).
- 4) "Fluorescence dynamics of poly(N-vinylcarbazole) in fluid solution. Multivariate analysis of time-resolved fluorescence spectra", H. Sakai, A. Itaya, H. Masuhara, K. Sasaki, and S. Kawata, *Chem. Phys. Lett.*, 208, 286-289 (1993).
- 5) "Fluorescence dynamics of charge-transfer complex films of poly(N-vinylcarbazole) and 1,2,4,5-tetracyanobenzene and its molecular aspects of disordered structure", A. Itaya, A. Egawa, Y. Umehara, H. Sakai and H. Masuhara, *Polymer*, 35, 3149-3155 (1994).
- 6) "Fluorescence dynamics of poly(N-vinylcarbazole) in solution as revealed by multicomponent analysis of picosecond time-resolved fluorescence spectra: Dependence on tacticity and molecular weight", H. Sakai, A. Itaya, H. Masuhara, K. Sasaki, and S. Kawata, *Polymer*, 37, 31-43 (1996).