



研究ノート

高分子の分光学的性質と光物理過程

城 田 靖 彦*
三 川 礼**

1. はじめに

分子が光を吸収すると、基底状態からエネルギー準位の異なったいくつかの電子励起状態に到達するが、通常、非常に速い無輻射過程を経て最低励起状態（一重項あるいは三重項）まで失括する。ついで、この状態から、基底状態への無輻射失括、発光（けい光あるいはりん光放射）、励起エネルギーの移動、励起会合体の生成など種々の光物理過程ならびに化学反応が後続して起こる。

高分子の側鎖基が光を吸収した場合も全く同様であるが、高分子においては、側鎖基が一本の高分子鎖に沿って一次元的に並び、希薄溶液中においても一種の分子集合状態を形成しているので、高分子における光物理過程は低分子系の場合とかなり様相を異にする。また、高分子における光物理過程は、高分子の構造、コンフォメーション、側鎖基間の相互作用、微視的環境を鋭敏に反映するので、光物理過程の研究から、高分子の分子構造、分子形態、および分子運動に関して重要な情報が得られる。高分子の光物理過程およびそれを反映した分光学的性質を解析し、理解することは、それ自体興味ある研究課題であるが、さらに、光電導性高分子をはじめ種々の感光性高分子材料の性能評価、機能発現機構の理解、さらには新しい優れた感光性高分子材料の設計にあたって重要である。

われわれは、高分子の分光学的性質ならびに光物理過程についての基本的な問題を解明することを目的として、また、電子写真用感光体と

して用いられる高性能の光電導性高分子材料の設計、開発を目的として、新規高分子の合成とその分光学的性質ならびに光物理過程に関する研究を行っている。ここでは、このような観点から行った最近のいくつかの研究結果について述べる。

2. 励起二量体の形成とその機構

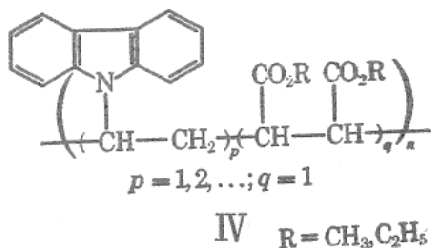
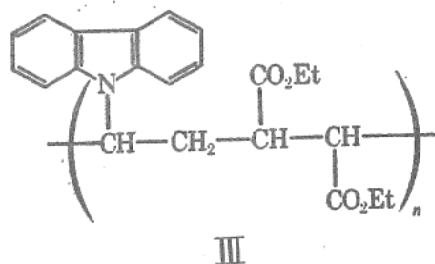
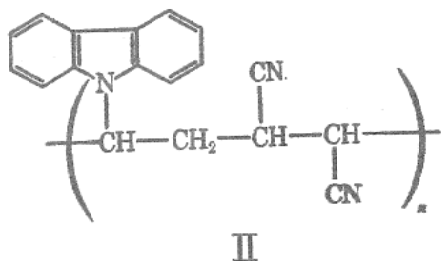
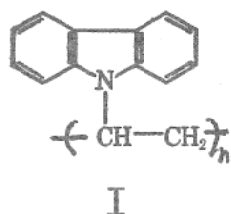
高分子における光物理過程の特徴の一つは、固体フィルム状態においてのみならず希薄溶液中においても、電子励起エネルギーが一本の高分子に沿う側鎖基間を次々と移動することである（フィルム状態では、このような分子内エネルギー移動以外に異なった高分子鎖の側鎖基への分子間エネルギー移動も起こる）。その結果、側鎖に芳香環を含むビニル系高分子の多くは、励起状態の側鎖芳香環と基底状態の側鎖芳香環との間で励起二量体（excimer）を容易に形成し、excimerからの発光を示す。excimerは、電子励起状態においてのみ安定に存在する会合体であり、一般に、励起状態と基底状態の二つの芳香環が 3Å 程度離れて互いに面を向き合ったsandwich型構造をとっていると考えられている。excimerけい光は、通常、単量体けい光よりも約 $\sim 6,000\text{Å}$ 程度長波長に位置し、振動構造のない幅広いスペクトルを示す。

高分子のexcimer形成における興味ある一つの問題点は、excimer形成が①異なった高分子鎖の側鎖基間、②一本の高分子鎖内での隣接側鎖基間、あるいは③一本の高分子鎖の離れた位置にある側鎖基間のうちのどの相互作用に基づいているかということであった。われわれは、電子写真用感光体として実用になっているポリ(N-ビニルカルbazール)(PVCz)(I)をとりあげこの問題を検討した。まず、濃度効果の検討から、excimer形成は一本の高分子鎖内

* 城田靖彦 (Yasuhiko SHIROTA), 大阪大学, 工学部, 応用化学科, プロセス工学専攻, 助教授, 工学博士, 有機材料化学, 高分子化学, 光化学

**三川 礼 (Hiroshi MIKAWA), 同上, 教授, 工学博士, 応用物性化学, 有機材料化学, 高分子化学

の側鎖基間で起こっていることが示されたが、②と③の機構を区別するために、新規高分子である1:1交互共重合体(Ⅱ, Ⅲ)および1:1交互性からN-ビニルカルバゾールの連鎖に富む種々の組成を有する共重合体(Ⅳ)を用いて調べた。



1:1交互共重合体(Ⅱ, Ⅲ)では、電子励起エネルギーの移動は起こっているが excimer けい光は全く認められず、単量体けい光のみが認められた。また、共重合体Ⅳでは、N-ビニルカルバゾールの連鎖が増し、カルバゾール環が隣接するようになると excimer けい光の出現が認められるようになった。これらのことから、PVCz における excimer 形成は②の機構で起こっていることが結論された。excimer 生

成機構の解明に1:1交互共重合体を用いることは新しい手法であった。丁度、われわれは他のテーマとして、「電荷移動現象が関与する化学反応の解析」について系統的な研究を進めており、その一環として1:1ラジカル交互共重合の機構解明にとりこんでいたので、この研究で見出した1:1交互共重合体および関連する共重合体を「高分子における光物理過程」の研究に用いることができた。

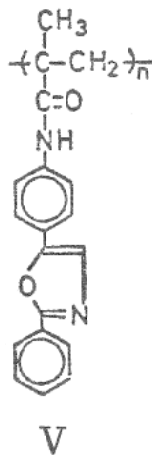
3. 励起二量体生成におよぼす溶媒効果

側鎖に芳香環を含むビニル系高分子の多くは、希薄溶液中においても容易に分子内 excimer を形成するが、excimer 形成におよぼす溶媒効果についての研究例は非常に少ない。高分子物質を研究対象とする場合の溶媒効果を考察するにあたっては、極性、塩基性、プロトンあるいは非プロトン性以外に、溶解性(高分子の分子形態に関連する)および粘性(分子運動に関連する)が重要な溶媒パラメーターとなる。われわれは、高分子における excimer 生成がそれぞれ溶媒の極性および溶解性によって著しい影響を受ける例を見出した。

前述の交互共重合体(Ⅱ, Ⅲ)は、高分子をよく溶解する良溶媒中では excimer を全く形成しないが、これに貧溶媒を加えてゆくと、単量体けい光の量子収率は次第に減少し、excimer けい光が認められるようになった。この事実は、良溶媒中では高分子鎖は伸びているが、貧溶媒を加えてゆくと高分子鎖の収縮が起こり、前述の③の機構によって excimer が生成していることを示す。本研究結果は、一本の高分子鎖内の非隣接側鎖基間の相互作用によっても excimer 形成が起こることを明確に示す例となった。

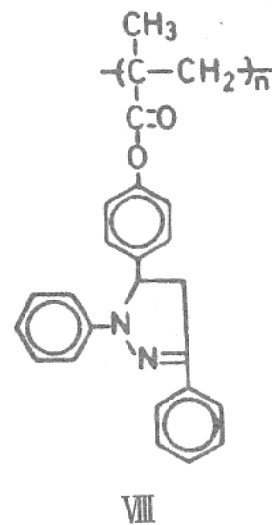
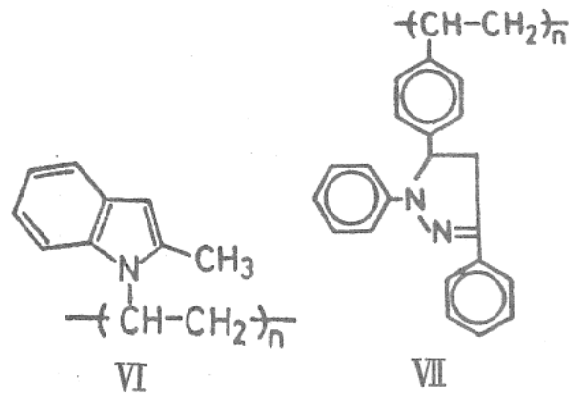
これまでに excimer 生成に関して研究された高分子は、側鎖芳香環が無極性かあるいは極性が非常に小さい高分子であり、excimer 生成は溶媒極性の影響を受けないと考えられていた。われわれは、電子励起状態で極性の大きい芳香環を側鎖に含む高分子を研究対象としてとりあげて excimer 生成におよぼす溶媒効果を検討した。その結果、有極性側鎖基を含む高分

子における分子内 excimer 生成の容易さは、溶媒極性によって著しい影響を受けることをはじめて明らかにした。たとえば、オキサゾール環を側鎖に含む新規高分子 (V) における分子内 excimer 形成の容易さは、ジオキサン (8.7) > テトラヒドロフラン (THF) (4.7) > アセトン (2.6) > ジメチルホルムアミド (DMF) (0.8) (かっこ内の値は単量体蛍光に対する excimer 蛍光の強度比) の順であり、溶媒極性が増加するにつれて excimer 生成が著しく減少する。excimer 生成の活性化エネルギーは、THF, アセトン, DMF 中でそれぞれ、0.92, 2.18, 2.42 kcal/mole と求められ、極性溶媒中で大きな値を示した。極性溶媒中では、電子励起状態で極性の大きい側鎖基が溶媒和によって安定化される結果、excimer 生成の障壁が大きく、excimer 生成が容易でないと考えられる。



4. 単量体発光におよぼす高分子効果

希薄溶液における低分子系にくらべ、高分子における分光学的性質の特徴は、高分子鎖に沿う側鎖基間で電子励起エネルギー移動 (energy migration) が容易に起こる結果、trap site からの発光が生ずることである。通常、excimer-forming site が trap site になっている。それでは、高分子側鎖基の単量体発光は低分子モデル化合物とくらべてどのように異なるのであろうか。この問題を明らかにするために、われわれは excimer を形成しない高分子を探索し、側鎖基がいずれも有極性のポリ(N-ビニル-2-メチルインドール) (VI) および1,

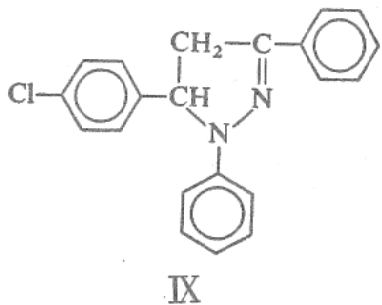


3,5-トリフェニル-2-ピラゾリン (TPP) を側鎖基として含む新規高分子 (VII, VIII) を用いて検討した。それぞれの低分子モデル化合物と対比することにより、溶液中の分光学的性質におよぼす高分子効果として、けい光帯の長波長シフト ($230\sim 570\text{ cm}^{-1}$), けい光帯の位置におよぼす溶媒極性効果の減少, およびけい光量子収率の減少を認め、これらの特徴的な高分子効果の現象を側鎖基による溶媒和の概念で統一的に説明した。すなわち、これらの高分子における単量体けい光は、energy migration を経由して、基底状態の側鎖基が励起状態の側鎖基に対して一種の溶媒和の役割を果たしている site から発光していると考えることにより、高分子効果の現象を統一的に説明することができる。

5. エネルギー移動の速度

高分子のみならず低分子を含めた集合状態における電子励起エネルギーの移動 (energy mi-

gration) は、光物理過程における基本的な過程の一つであり、この過程を理解することは基礎、応用両面から重要である。光励起によって生じた電子励起エネルギーがどれ位の速さで移動し、どの程度遠くまで移動するかは興味ある問題である。とくに、分子集合状態の相違により energy migration の速度がどのように異なるかは興味もたれる。同一物質系についてのこのような比較研究の例は非常に少なかったが、われわれは前述の TPP 系化合物 (IX) を用いて、単結晶、非晶ガラス状態および高分子



(VII, VIII) フィルムにおける energy migration の速度を比較検討した。非晶ガラス状態における励起一重項エネルギーの移動速度は約 $5 \times 10^{10} \text{sec}^{-1}$ であり、寿命 (10 nsec) 中に約 500 個の TPP 分子を移動する。単結晶における移動速度はこれより約 700 倍大きく、高分子フィルムにおける移動速度は低分子非晶ガラス状態におけるその約 1/5 であり、これらの差は主に頻度因子に起因していることが示された。高分子では、希薄溶液中においても一本の高分子鎖に沿って energy migration が容易に起こることが特徴であるが、固体中では、同様な非晶状態の低分子に対して高分子の優位性は認められなかった。

6. 高分子構造に関する知見

高分子の吸収・発光スペクトルは、高分子構造についても重要な知見を与える。一例とし

て、N-ビニルインドールの重合によって得たポリ (N-ビニルインドール) (PVI) は、重合過程中に形成されると考えられるインドリン骨格を含んでいることを吸収・発光スペクトルの検討から示した。また、PVI における光物理過程は、このような構造を反映してユニークな特性を示すことを明らかにした。そのほか、excimer けい光から高分子の立体規則性に関して重要な知見が得られるが、これらの内容については省略する。

7. おわりに

以上、高分子の光物理過程についての基本的な問題点の解明を目的として行ったいくつかの研究結果について述べたが、用いた高分子のなかで、1:1 交互共重合体 (II, III) は PVCz の光電導を理解するためのよいモデル化合物となった。また、他の高分子はいずれも光電導性高分子であり、電子写真感光体におけるキャリア輸送材料として機能することが期待される。光物理過程の知見は、光電導現象の理解、材料としての性能評価に対しても重要な情報を提供している。

参考文献

- 1) Y. Shirota, M. Yoshimura, A. Matsumoto, and H. Mikawa, *Macromolecules*, **7**, 4 (1974).
- 2) M. Yokoyama, T. Tamamura, M. Atsumi, M. Yoshimura, Y. Shirota, and H. Mikawa, *Ibid.*, **8**, 101 (1975).
- 3) F. Iinuma, H. Mikawa, and Y. Shirota, *Polym. J.*, **13**, 641 (1981); *Macromolecules*, **14**, 1747 (1981).
- 4) Y. Sano, M. Yokoyama, Y. Shirota, and H. Mikawa, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **53**, 291 (1979).
- 5) F. Iinuma, H. Mikawa, and Y. Shirota, *Ibid.*, **73**, 309 (1981).