〔総合論文〕

二光子イオン化により高分子固体に放出された電子の空間分布と安定化

大北 英生

(受付 2004 年 3 月 29 日・審査終了 2004 年 5 月 13 日)

要 旨 高分子固体中に分散した低分子芳香族化合物の二光子イオン化とその後続過程である電荷再結合反応を吸収および発光法により観測し、放出電子の初期分布ならびに安定化挙動を明らかにした。放出電子の空間分布は、従来の方法では電荷再結合速度を仮定する必要があり絶対的な評価が困難であったが、高分子超薄膜によるナノ構造を利用することにより直接的に放出電子の空間分布を評価することができた。また、高分子固体のガラス転移温度よりも十分に低い極低温下では、電子トンネリングによる長距離電子移動が支配的であるが、昇温とともに側鎖などの局所運動が解放されると熱活性機構による再結合が支配的となることを明らかにした。このとき、高分子媒体の電子親和性の違いにより電子の捕捉形態が昇温とともに変化することを再結合発光スペクトルより見いだした。以上のように、光イオン化による電子の放出過程から再結合までを系統的に観測し、高分子媒体が電子過程に果たす積極的な役割を明らかにした。

1 はじめに

二光子イオン化とは、文字通り原子あるいは分子が光子を二つ吸収することにより、イオン化ポテンシャルを超えるエネルギー準位へと励起され、イオン化する現象を指す。二光子イオン化の機構は大きく二つに分類できる¹⁾。一つは、励起三重項状態などの準安定状態を中間状態として段階的にイオン化するものである。この「段階的二光子イオン化」は、中間状態の励起寿命内に二つめの光子を吸収すれば良いので、比較的容易に起こる。一つめの光子の吸収は中間状態との共鳴により起こるので、この過程は、「共鳴二光子イオン化」とも呼ばれる。もう一つの機構は、励起一重項状態などの実在状態を経るのではなく、同時に二つの光子を吸収してイオン化するものである。この「同時二光子イオン化」は、仮想的な中間状態を経ると量子論的に解釈される。この過程は、実在状態との共鳴がないので、「非共鳴二光子イオン化」とも呼ばれる。後者の機構は、非線形光学効果に由来するものであるため、強度の高いレーザーを用いて初めて実現される。また、このような二光子過程は光強度の二乗に比例し局所空間励起が可能であるため、高密度記録²⁾や微細加工^{3),4)}の分野への展開が期待されている。

芳香族分子の光イオン化の研究は古く、1942年に Lewis らのグループが初めて実験的に証明した^{5),6)}。

1960年代には、 N,N,N',N' -テトラメチルパラフェニレンジアミン(TMPD)の励起三重項を経由した段階的二光子イオン化を Albrecht らのグループが実証した⁷⁾。1988年には、高分子固体に導入した芳香族分子の二光子イオン化により極めて安定なカチオンラジカルが生成することを Yamamoto らが報告した⁸⁾。従来の凍結溶媒に比べ高分子固体はガラス転移温度がはるかに高いので、生成したカチオンラジカルは室温においても極めて安定に存在し、カチオンラジカルの吸収を数ヶ月から一年にわたって着色として視認できる。ガラス転移温度以上に加熱すると元の透明な高分子固体に戻り、可逆な着色退色を繰返すことができるので、新しい型のフォトクロミズムとして興味深い^{9)~11)}。

本報では、筆者らが近年明らかにしてきた高分子固体における芳香族分子の二光子イオン化について、放出電子の空間分布^{12)~17)}、電荷再結合の機構および解析^{16),17)}、電場誘起再結合^{18),19)}、捕捉電子の安定化と高分子の緩和挙動^{13),18)~21)}について議論する。一連の研究に用いた

大北英生 (OHKITA, Hideo) 京都大学大学院工学研究科高分子化学専攻、助手 (☎615-8510 京都市西京区京都大学桂)
1993年3月京都大学工学部高分子化学専攻卒業、1995年3月京都大学大学院工学研究科高分子化学専攻修士課程修了、1997年9月同博士後期課程修了、京都大学博士(工学)取得、1997年10月京都大学大学院工学研究科高分子化学専攻助手、現在に至る。

Scheme 1. Polymers and aromatic molecules used in this study.

芳香族分子ならびに高分子を Scheme 1 に示す。

2 二光子イオン化による放出電子の空間分布

2.1 カチオン-放出電子対の生成

凝縮系に放出された電子は、媒体分子との衝突により運動エネルギーを失い、溶媒和電子や捕捉電子として安定化する。たとえば、3-メチルペンタンに分散したTMPDを77 Kにおいて光イオン化すると、600 nm付近にTMPDカチオンラジカルに帰属される吸収帯が、1600 nm付近に捕捉電子に帰属される吸収帯がそれぞれ観測される²²⁾。これに対して、ポリメタクリル酸メチル(PMMA)やポリスチレン(PSt)を高分子固体に用いた場合、二光子イオン化により放出された電子に起因する吸収帯は観測波長域にはまったく観測されない。Figure 1は、種々の芳香族分子を分散したPMMA固体にレーザー光を照射した後に測定した吸収スペクトルである。観測された吸収帯は、いずれもイオン化により生成したカチオンラジカルに帰属され、放出電子に帰属される吸収帯は観測されなかった。この結果は、PMMAやPSt固体中に放出された電子は溶液中のような溶媒和を受けることなく物理的な空隙に捕捉される、あるいは、化学的に捕捉されアニオンとして存在していることを示唆して

Figure 1. Absorption spectra of PMMA solids doped with an aromatic molecule after laser excitation at 351 nm: solid line represents TMB radical cation, broken line EtCz radical cation, and dashed-dotted line Pe radical cation.

Scheme 2. Chemical structure of PENTI having TP and IP groups in the main chain. The fraction of each component was evaluated by ¹H NMR measurement: $x \approx y \approx z \approx w$.

いる。PMMA固体に放出された電子の一部は、側鎖エステルアニオンラジカルとして捕捉されていることが、吸収やESR測定により明らかにされている^{23)~25)}。エステルアニオンラジカルは、440 nm付近に吸収帯を有する²³⁾が、モル吸光係数が小さいため吸収測定では観測されなかったと考えられる。

これに対して、Scheme 2に示すポリエステル(PENTI)を高分子媒体に用いると、二光子イオン化により生成したカチオンラジカルとともにアニオンラジカルが観測された。PENTIは電子受容基であるテレフタル(TP)基およびイソフタル(IP)基を主鎖に有する。N-エチルカルバゾール(EtCz)を分子分散したPENTIフィルムにレーザー光を20 Kにおいて照射すると、Figure 2aに示す吸収スペクトルが得られた。800 nm付近にEtCzカチオンラジカルに帰属される吸収帯が、370 nmおよび535 nm付近にTPアニオンラジカルに帰属される吸収帯がそれぞれ観測された。EtCzカチオンラジカルおよびTPアニオンラジカルのモル吸光係数は、それぞれ9400(800 nm)および13000(535 nm)であるので、この値を用いて生成したイオン量を定量することができる。Figure 2bは、得られた吸収スペクトルから算出した生成イオン量の時間変化を表す。EtCzカチオンラジカルおよびTPアニオンラジカルの生成量はほぼ一致し、時間とともにほぼ同じ減衰を示した。この結果は、二光子

Figure 2. a) Absorption spectrum of a PENTI film doped with EtCz after the laser excitation at 20 K. b) Decay of EtCz radical cation (solid circles) and TP radical anion (open circles) formed in the PENTI film after the laser excitation at 20 K. Each concentration was evaluated from absorption decay of the ions with the molar absorption coefficients.

イオン化により放出された電子の大部分は TP 基に選択的に捕捉され、電荷再結合により時間とともに減衰することを示している。PENIT には TP 基に加えて IP 基がほぼ同数存在するので、同じ確率で捕捉されるとすると、TP アニオンラジカルに加えて IP アニオンラジカルも観測されると期待される。しかし、Figure 2a には IP アニオンラジカルに対応する 550 nm 付近の吸収帯はまったく観測されなかった。モデル化合物であるジメチルテレフタレート (DMTP) とジメチルイソフタレート (DMIP) の還元電位を比べると、それぞれ SCE に対して -2.10 V および -2.40 V であるので、DMTP の方が DMIP に比べて電子受容性が高いといえる。したがって、二光子イオン化により放出された電子は、電子受容性の高い TP 基に直接、あるいは IP 基から TP 基への電子移動により間接的に、捕捉されたと考えられる。

2.2 カチオン-放出電子対の電荷再結合

高分子固体におけるカチオンラジカルの生成および放出電子との電荷再結合は吸収測定により観測することができるが、発光測定からも同様に電荷再結合過程を観察することができる。これは、放出電子の安定化が溶液系と固体系では大きく異なるからである。多くの場合、溶液中では放出電子は溶媒和により親カチオンの励起状態よりも低いエネルギー準位にまで安定化される。これに

Figure 3. a) ITL decay of a PBMA film doped with TMB after the laser excitation at 20 K. The solid line was calculated by Eq. 1 with the following parameters: $I_0 = 1.3 \times 10^9$ (CPS), $\alpha = 23.0$ (s $^{-1}$), and $m = 1.11$. b) Absorbance decay of TMB radical cation (open circles) formed in the PBMA film after the laser excitation at 20 K. The solid line was calculated by Eq. 4 with the same parameters.

対して、高分子固体中に放出された電子は、親カチオンの励起状態よりも高いエネルギーを保持したまま高分子媒体に捕捉される。したがって、高分子固体に捕捉された電子がカチオンラジカルと電荷再結合すると、親カチオンは中性の芳香族分子に戻るとともに再び電子励起状態となり、蛍光やリン光を輻射する。一定温度での電荷再結合発光を等温発光 (Isothermal Luminescence, ITL) と呼び、昇温にともなう再結合発光を熱ルミネセンス (Thermoluminescence, TL) あるいはグローと呼ぶ。ITL は一般に昇温前に観測されるのでプレグローとも呼ばれる。本節では、ITL から電荷再結合の機構を議論する。

Figure 3a は、 N,N,N',N' -テトラメチルベンジジン (TMB) を分子分散したポリメタクリル酸ブチル (PBMA) フィルムを 20 K においてレーザー光照射した後に観測された ITL の時間減衰を両対数表示したものである。傾きはほぼ -1 の直線に従う減衰が観測され、放射線を照射した高分子に対して観測される ITL とはほぼ一致した。この長寿命の減衰は「べき乗則 $I(t) \propto t^{-m}$ ($m \approx 1$)」と呼ばれ²⁶⁾、放射線化学の分野では種々の式が提案されてきたが、時間無限大においてもイオン生成量が発散しない経験式として式(1)がよく用いられる。

$$I(t) = \frac{I_0}{(1 + \alpha t)^m} \quad (m > 1) \quad (1)$$

式(1)のパラメーターとして、 $I_0 = 1.3 \times 10^9$ CPS, $\alpha = 23.0$ s $^{-1}$, $m = 1.11$ を用いると実験結果をよく再現した。ITL の時間減衰 $I(t)$ は、カチオンラジカル-放出電子対の数 $N(t)$ を用いて式(2)で表されるので、式(1)を

代入し積分することにより、式(3)を得る。

$$I(t) = -\lambda \frac{dN(t)}{dt} \quad (2)$$

$$N(t) = N_0 - \frac{I_0}{\lambda \alpha (m-1)} \left[1 - \frac{1}{(1 + \alpha t)^{m-1}} \right] \quad (3)$$

したがって、TMB カチオンラジカルのモル吸光係数 ϵ 、試料面積 S 、アボガドロ数 N_A を用いて TMB カチオンラジカルの時間減衰 $Abs(t)$ は、式(4)で与えられる。

$$Abs(t) = Abs_0 - \frac{I_0 \epsilon}{\lambda \alpha S N_A (m-1)} \left[1 - \frac{1}{(1 + \alpha t)^{m-1}} \right] \quad (4)$$

Figure 3b の白丸は TMB カチオンラジカルの吸収帯の時間減衰 $Abs(t)$ を表し、式(4)に ITL 時間減衰と同じパラメーターを用いた曲線と良い一致を示した。すなわち、ITL 時間減衰 $I(t)$ と TMB カチオンラジカルの減衰 $Abs(t)$ は同じ速度論に従うことを示しており、ITL が TMB カチオンラジカルと放出電子との電荷再結合に基づく発光であることを裏付けている。本系の TMB 濃度は 10^{-3} M と希薄であり、イオン化効率が高々 10% 程度であるので、生成したカチオン-放出電子対は孤立していると考えられる。したがって、この系の電荷再結合は、個々のカチオン-放出電子対ごとに起こる対再結合として扱える。

ITL の時間減衰を種々の温度に対して測定した結果を Figure 4 に示す。ここでは、蛍光の量子収率が高く、広

Figure 4. ITL decays of PBMA films doped with Pe after the laser excitation at various temperatures. The glass transition temperature of PBMA is 293 K. -

い温度範囲にわたって発光強度がほとんど変化しないペリレン(Pe)を分子分散した PBMA フィルムを用いた。ITL の時間減衰 $I(t)$ を時間 t に対して両対数プロットすると、20~200 K では、ほぼ傾き -1 の直線として表され、べき乗則に従うことがわかった。これに対して、250 K 以上では、減衰が速くなりべき乗則から大きくはずれた。PBMA のガラス転移温度は 293 K であるので、高分子固体の局所緩和により再結合が促進されたと考えられる。20~200 K では、ほとんど温度依存性を示さないことから、電荷再結合は非熱活性過程であると考えられる。したがって、この温度領域では、捕捉電子の熱的な脱トラップによる再結合よりも、電子トンネリングによる長距離電子移動による再結合が支配的であると結論した。

2.3 ラプラス逆変換による放出電子の空間分布の評価

電荷再結合が単純な拡散過程によるものであると考え、イオン量 $N(t)$ の減衰は平方根則 $t^{-1/2}$ に従い、 $I(t) \propto t^{-3/2}$ となるため ITL 時間減衰のべき乗則を説明できない。そこで、放出電子の空間分布を考慮した拡散機構が古くから提案されてきたが、ランダムウォークに基づく拡散過程ではいずれも長時間領域で平方根則に帰着し、広い時間にわたるべき乗則を説明できなかった。その後、Hamill と Funabashi²⁷⁾ は非ガウス型(フラクタル時間ランダムウォークとも呼ばれる²⁸⁾)の拡散機構によりべき乗則が説明できることを示した。一方、多段電子移動による拡散機構ではなく、電子トンネリングによりカチオン-電子対が一段階の長距離電子移動によって再結合する機構でも、べき乗則を説明することができる。このモデルでは、ITL の時間減衰は放出電子の空間分布にさほど影響を受けず、矩形関数を用いても近似的にべき乗則を説明できる²⁹⁾。Hama らは、電荷再結合が長距離電子移動による対再結合によるものであれば、ITL の時間減衰をラプラス逆変換することにより、放出電子の初期空間分布 $n(r, 0)$ を求めることができることを示した^{30),31)}。上述したように、本系の ITL 減衰は長距離電子移動による対再結合によるものであるため、Hama らの解析法に従って放出電子の空間分布を評価した。

電荷再結合が長距離電子移動によるものであるとすると、再結合速度 $k(r)$ は、カチオン-電子対間距離 r の関数として、式(5)で与えられる。

$$k(r) = \nu \exp(-\beta r) \quad (5)$$

ここで、 ν は頻度因子、 β は減衰因子である。ITL 時間減衰の式(1)をラプラス逆変換すると式(6)が得られる。

Figure 5. Spatial distribution functions of electrons ejected from TMB in a PBMA solid 3 min and 25 h after the laser excitation, which are calculated by Eq. 7 with the following parameters: $I_0 = 1.3 \times 10^9$ (CPS), $\alpha = 23.0$ (s^{-1}), $m = 1.11$, $\nu = 10^9$ (s^{-1}), and $\beta = 10$ (nm^{-1}).

$$\begin{aligned} n(r, 0) &= \frac{\beta}{\lambda} \mathcal{L}^{-1}[I(t)] \\ &= \frac{\beta I_0}{\lambda \alpha^m \Gamma(m)} \nu^{m-1} \exp \left[-(m-1)\beta r \right. \\ &\quad \left. - \frac{\nu}{\alpha} \exp(-\beta r) \right] \end{aligned} \quad (6)$$

対再結合は一次の速度式に従うので、時刻 t における空間分布 $n(r, t)$ は式(7)で与えられる。

$$\begin{aligned} n(r, t) &= n(r, 0) \exp[-k(r)t] \\ &= \frac{\beta I_0}{\lambda \alpha^m \Gamma(m)} \nu^{m-1} \exp \left[-(m-1)\beta r \right. \\ &\quad \left. - \frac{\nu}{\alpha} \exp(-\beta r) (1 + \alpha t) \right] \end{aligned} \quad (7)$$

PBMA 中に分散した TMB の二光子イオン化により放出された電子の空間分布を式(6)を用いて求めた結果を Figure 5 に示す。ITL の時間減衰のパラメーターには Figure 3 で用いた値 $I_0 = 1.3 \times 10^9$ CPS, $\alpha = 23.0$ s^{-1} , $m = 1.11$ を代入し、再結合速度のパラメーター ν および β はそれぞれ 10^9 s^{-1} , 10 nm^{-1} と仮定した。この結果、照射から 3 分後には親カチオンから 2~3 nm 離れた付近に放出電子はもっとも多く存在し、距離の増加とともに指数関数的に減少することがわかった。

ラプラス逆変換による放出電子の空間分布の評価法は、「時間」に関する情報を含んだ ITL 時間減衰から、「距離」に関する情報である空間分布を求めるものである。したがって、必然的に「速度」に関する情報が求められる。上述の評価では、再結合速度定数のパラメーターを仮定することによって空間分布を求めている。したがって、仮定したパラメーターを変えると、得られる空

Figure 6. Spatial distribution functions of electrons ejected from TMB in a PBMA solid 3 min after the laser excitation, which are calculated by Eq. 7 with different parameters for $k(r)$: a) $\nu = 10^{15}$ (s^{-1}), and $\beta = 10$ (nm^{-1}), b) $\nu = 10^9$ (s^{-1}), and $\beta = 5$ (nm^{-1}). Broken lines are the same as the spatial distribution function at 3 min shown in Figure 5.

間分布はまったく異なるものとなる。Figure 6 は異なるパラメーターにより得られた空間分布を示す。破線は、Figure 5 と同じパラメーター $\nu = 10^9$ s^{-1} , $\beta = 10$ nm^{-1} を用いた結果である。Figure 6a には ν を 10^{15} s^{-1} とした結果を実線で示した。 ν を $e^{\beta a}$ 倍することは分布関数 $n(r, t)$ を r 軸方向に a だけ平行移動することと数学的に等価である。したがって、Figure 6a の実線は破線を平行移動したものに一致している。一方、 β を b 倍することは、変数 r を br に変換することと数学的に等価である。したがって、Figure 6b の実線は破線のグラフを r 軸方向に b 倍拡大したものに一致している。このように、ラプラス逆変換による評価法では空間分布を一意的に決定することはできない。

2.4 高分子超薄膜を用いた放出電子の空間分布の直接評価

再結合速度を仮定することなく、放出電子の空間分布を直接評価するため、筆者らは高分子超薄膜によるナノ多層構造を活用することにした。すなわち、ナノ多層構造によりあらかじめ「距離」を規定したうえで、距離の情報である空間分布を評価するものである。具体的には、Scheme 3 のような高分子超薄膜の多層構造を LB 法により構築した。各共重合体の組成と単分子膜の膜厚を Table 1 にまとめた^{32), 33)}。電子ドナー(D)であるカルバゾール(Cz)基を 15 mol% 有する P(Cz-iBMA)層をレーザー光により選択的に二光子イオン化し、放出された電子を電子アクセプター(A)である TP 基を 10 mol% 有する P(VPe-MTP)層により捕捉させる。スペーサー層に用いた PVPe は電子的に不活性であり放出電子はほとんど捕捉しないので、放出電子は選択的に P(VPe-MTP)層により捕捉されると考えられる。また、スペー

Scheme 3. Top) chemical structures used in the LB polymer film *DnA*. The fraction of each component is listed in Table 1. Bottom) layer structure of the *DnA* film. The numbers denoted beside the layer structure represent the number of layers.

Table 1. Compositions of each polymer and monolayer thickness^{a)}

Polymer	<i>x</i> (%)	<i>y</i> (%)	<i>z</i> (%)	Thickness (nm)
P(Cz-iBMA)	16	84	—	1.06 ^{b)}
P(VPe-MTP)	75	10	15	0.90 ^{c)}
PVPe	75	—	25	0.90 ^{c)}

^{a)} The values of *x*, *y*, and *z* represent mole fraction of monomer units in each copolymer; see Scheme 3. ^{b)} Ref 32. ^{c)} Ref 33.

サーである PVPe 単分子の膜厚はおおよそ 1 nm であるので、層数 *n* を 0 から 5 層まで変化させることにより、D 層と A 層との面間距離をおおよそ 1~6 nm にわたって 1 nm 刻みに制御することができる。したがって、スペーサー層数 *n* の異なるナノ多層膜 *DnA* に対して二光子イオン化を行い、生成したイオン量を定量することにより、D-A 間距離に対するイオン収量すなわち空間分布を評価することができる。

まず、作製したナノ多層膜 *DnA* の構造を評価するた

Figure 7. Fluorescence spectra of multilayered ultrathin polymer films *DnA* at room temperature where D (Cz) and A layers are separated by *n* spacing layers. The layer structure is shown in Scheme 3.

め、蛍光スペクトルの測定を行った。結果を Figure 7 に示す。励起波長を 295 nm とすることにより Cz 基のみを選択的に励起したところ、得られた蛍光スペクトル

はD層のCz基に帰属された。発光強度はスペーサー層 n が3層以上では一定値を示し、2層以下では層数の減少とともに発光強度も減少した。Cz基の近傍にTP基が存在するとき、Cz基の励起状態からTP基への電子移動が起こり、Cz基の蛍光は消光される。したがって、スペーサー層数の増加とともにCz基とTP基の距離が増大し、TP基による消光が抑制され、3層以上では消光が起こらないほどCz基とTP基間の距離が十分に離されていることを示している。Cz基の励起状態に対するTP基の消光半径をベランモデルにより評価すると0.9 nmであった。D2Aの場合、D層とA層の中心面間距離はおよそ3 nmであるのでCz基ならびにTP基が各層の中心に局在化していれば消光はほとんど観測されないはずである。実際には、Cz基ならびにTP基は各層内に制限されているわけではなく、膜垂直方向に分布して存在している³³⁾ため、D2Aにおいても消光が観測されたと考えられる。Cz基ならびにTP基が各層の基板垂直方向の中心を頂点としたガウス分布に従って存在していると仮定し、ベラン半径を用いて消光結果をシミュレートしたところ、ガウス分布に1 nm²の分散を与えると実験結果をよく再現した。したがって、各層の基板垂直方向の分散が1 nm²に制御されたナノ多層構造が構築できたことを示している。

以上により、作製した高分子超薄膜DnAがあらかじめ設計したナノ多層構造を有していることが明らかとなったので、この系を用いて放出電子の空間分布を評価した。二光子イオン化により生成したカチオン-放出電子の量は、再結合発光量から評価した。すなわち、20 Kにおいてレーザー光を照射し二光子イオン化を行ったのちITL減衰を観測し、続いて試料をガラス転移温度以上まで昇温しながらTLを観測した。再結合発光は生成イオン量に比例すると考えられるので、観測したITLおよびTLの発光量をすべて積算することにより、カチオン-放出電子の量を評価した。結果をFigure 8に示す。図中の斜線部分はITLの積算量を表し、白抜き部分はTLの積算量を表している。したがって、その和がイオン生成量に相当する。Figure 7から明らかなように、D0AからD2Aについては再結合しても一部は消光により発光しないので、Figure 8の縦軸は各膜の消光率により補正を行っている。イオン生成量はD1Aがもっとも多く、その後はスペーサー層数の増加とともに急激に減少することがわかった。D1AでのD-A間距離はおよそ2 nm程度であり、その後の減衰は式(8)に示す指数関数によってよく再現することができた。図中の破線は $b=1.5$ nmにおいて描いた。

$$f(r) = \frac{1}{b} \exp\left(-\frac{r}{b}\right) \quad (8)$$

Figure 8. Total photon counts for ITL and TL from the DnA films. The shaded portion shows the photon counts for ITL from 100 to 3000 s after photoionization at 20 K. The open portion shows the photon counts for TL from 20 to 340 K at a heating rate of 5 K min⁻¹. The broken curve is calculated by Eq. 8 with $b=1.5$ nm. Separation distance between D and A layers with n spacing layers can be roughly estimated as $0.9n + 1.06$ nm.

このように、高分子超薄膜のナノ多層構造を「ナノ定規」として用いることにより、再結合速度を仮定することなく、放出電子の空間分布を直接評価することができた。また、この結果とラプラス逆変換により評価した空間分布を比較することにより、再結合速度の妥当性を検証することができる。ここではPVPeをスペーサー高分子として用いたが、極性や密度などが異なる高分子を系統的に検証することにより、放出電子の空間分布の媒体依存性を議論することも興味深い。

3 二光子イオン化により放出された電子の安定化

本章では、二光子イオン化により放出された電子が高分子媒体に捕捉され安定化したのち、どのように親カチオンと再結合するのかについて議論する。再結合を促進する外部場として、電場ならびに熱の効果を検討し、高分子固体の緩和挙動と捕捉電子の安定化の関係を明らかにする。

3.1 電場刺激電荷再結合発光

前章での解析により、二光子イオン化により放出された電子が親カチオンから2~3 nm離れて分布していることが明らかになった。すなわち、放出電子は親カチオンのクーロン場内に捕捉されていることを示している。このような系に電場を印加すると、電場によりクーロン場がひずむため、電荷再結合が促進されると期待される。そこで、77 Kにおいてレーザー光照射した試料に 2×10^5 V cm⁻¹の電場を印加し、ITL減衰の変化を観察した。電場印加による発光の増分をFigure 9に示す。電場印加は、(I)から(IV)の合計4回行った。(III)および(IV)では印加電場の符号を、(I)および(II)に対して

Figure 9. Electric-field stimulated ITL of a PMMA film doped with TMB after photoionization at 77 K: subtraction of ITL without an electric field from ITL with an electric field. The rectangle signals show application of voltage with an electric field of $2 \times 10^5 \text{ V cm}^{-1}$. The polarity was reversed in the third and fourth steps.

Scheme 4. Schematic illustration for charge recombination of ejected electrons and the parent cation in the Coulomb potential of the cation under application of an electric field: a) no electric field, b) electric field applied, and c) electric field reversed.

反転した。図に示すように、電場印加に応じて ITL が増大することがわかった。ITL の増加量は (I) に比べて (II) では減少し、(III) では (I) と同程度の増大が観測され、(IV) では (II) と同程度の増加にとどまった。この結果は、Scheme 4 により説明できる³⁴⁾。すなわち、電場印加のない状態 (a) では再結合は等方的に起こり、電場を印加すると (b) クーロン場の一方は再結合が促進されるがもう一方は逆に抑制される。促進効果が抑制効果にまさるため、(I) では ITL の増加が観測されたと考えられる。二度目の電場印加 (II) では、(I) の再結合において放出電子が減少したため ITL も減少したと考えられる。三度目の電場印加 (III) では、電場を反転したため (c)、電場印加 (I) および (II) において再結合が抑制されてい

た電子の再結合が促進されるため、ITL は (I) と同様に増加したと考えられる。電場印加 (IV) は (II) と同様の状況であるので、ITL 増加も同程度であると説明できる。以上のように、ITL の電場応答は、親カチオンのクーロン場内に放出電子が捕捉されていると考え、電場によるクーロン場のひずみを考慮した非対称な電荷再結合スキームにより定性的に説明することができる。

3.2 熱刺激電荷再結合発光

高分子固体に放出された電子は、親カチオンのクーロン場を逃れることなく、高分子媒体のトラップに捕捉される。このような系に熱を与えると、再結合が促進され TL が観測される。無機固体で観測される TL は、捕捉電子の熱活性化による再結合に由来し、活性化エネルギーはトラップ深さを反映するが、高分子固体にはガラス状態においてもさまざまな副転移が存在するため、それらの影響も大きい。また、イオン化によって生成した放出電子やラジカル種は反応性が高いため、電荷再結合反応に続いて副次反応をとまなう。溶液系では、ピコ秒領域の電子とカチオンラジカルの減衰は一致し、スモールコフスキー方程式に従うことが示されている。しかし、ナノ秒領域では、イオン分子反応などの副次反応が存在するため、両者の減衰は一致しないことが報告されている^{35)~37)}。固体系においても、このような化学反応は電荷再結合反応に続いて起こり、被照射高分子では主鎖切断反応や架橋反応などが報告されている。これらの反応は、昇温とともにさらに進行すると考えられる。本節では、種々の高分子固体における TL を観測し、再結合と高分子の副転移との関係を明らかにするとともに、捕捉電子の安定化挙動を明らかにする。

3.2.1 高分子固体の局所緩和と熱刺激発光

20~300 K の広い温度範囲にわたって TL を観測するため、高分子に導入する芳香族分子には、蛍光量子収率が高く温度依存性が小さい Pe を用いた。Figure 10 に Pe を分子分散した PBMA の TL 曲線を示す。測定は 5 K min^{-1} の昇温速度で加熱しながら行った。この昇温速度は、0.1 Hz 以下の低周波数測定に相当する。したがって、低周波帯で測定された他の緩和測定の結果との比較により、TL ピークの帰属を行う。

力学緩和測定によると、長い側鎖を有するポリメタクリル酸アルキルの多くは、0.5 Hz 付近の低周波測定に対して 100~120 K 付近に損失ピークを示す。Wada らは PBMA に対して 120 K 付近に誘電損失ピークを報告している³⁸⁾。彼らは、末端エチル基の回転をとまなうプロピル基の回転緩和に帰属し、 δ -緩和と呼んだ。したがって、TL 曲線の 100 K に観測された TL ピークは δ -緩和によるものと帰属できる。一方、250 K に観測された TL ピークは側鎖緩和 (β -緩和)あるいは主鎖の局所緩和に帰属される。歴史的には、ポリメタクリル酸アル

Figure 10. TL glow curve (solid line) of a PBMA film doped with Pe 25 h after photoionization at 20 K. Heating rate is 5 K min⁻¹. Open circles with error bars show absorbance of Pe radical cation at 545 nm formed by the photoionization at 20 K. The error bar shows the resolution limit of the spectrophotometer. The broken line shows the expected decay of Pe radical cation from the integration of the TL glow curve.

キルの β -緩和は、カルボニル基を含む側鎖の回転緩和に帰属されてきた^{39),40)}。Spiess らは多次元 NMR 測定により PMMA および PEMA の β -緩和を詳細に解析し、側鎖の回転緩和に主鎖の局所緩和が寄与していることを明らかにした^{41),42)}。一般に、主鎖の局所モード緩和は長い側鎖をもたない直線上の高分子において観測され、モノマーユニットにして 10~40 にわたる緩和と考えられている⁴³⁾。この相関鎖長は上述した放出電子の空間分布の距離に相当するため、電荷再結合が効果的に促進されたと考えられる。

Figure 10 の白丸は Pe カチオンラジカルの吸収ピークの温度依存を示している。TL ピークに応じて、Pe カチオンラジカルが減少しており、TL が再結合発光に由来することを示している。図中の破線は TL 曲線の積分値から期待される Pe カチオンラジカルの減少量を表す。250 K 付近から、破線は実測した吸光度変化から大きくはずれた。この結果は、この温度領域では発光に寄与しない再結合過程があることを示唆している。すなわち、捕捉された電子が、Pe の励起一重項状態よりも低い準位にまで安定化したことを示す。捕捉電子の安定化については次節にて詳しく議論する。

同様の測定法により得た PEMA, PMMA および PSt の TL 曲線を Figure 11 に示す。PEMA と PMMA については、末端アルキルの回転緩和(δ -緩和)が、低周波の測定に対し 50 K 以下の極低温領域に報告されている⁴⁴⁾。したがって、これらの緩和に対応した再結合は、20 K における ITL 測定の際にすでに進行するため、TL 曲線には寄与しないと考えられる。100~150 K 付近の TL ピークは PBMA, PEMA および PMMA のいずれにも観測されたことから、 α -メチルの回転緩和(γ -緩和)の寄与が

Figure 11. TL glow curves of several polymer films doped with Pe 25 h after photoionization at 20 K. Heating rate is 5 K min⁻¹.

Figure 12. a) Emission spectrum of a PBMA film doped with TMB at 20 K. b) ITL spectra of the PBMA film doped with TMB after photoionization at 20 K.

示唆される。PSt についても、120 K 付近の TL ピークはフェニル基の回転緩和(γ -緩和)に帰属される。200 K 以上に観測された TL 曲線の立ち上がりは、PEMA および PMMA は側鎖緩和(β -緩和)あるいは主鎖の局所緩和に、PSt は主鎖の局所モード緩和に帰属される。

以上述べたように、高分子固体の TL 曲線は側鎖緩和などの局所的な緩和をも鋭敏に反映するため、緩和を観測する有効な測定法であることがわかった。芳香族分子の二光子イオン化では放出される電子の分布が数 nm 以内であることを反映して、主鎖の局所モード緩和のような数ユニットにわたる協同的な緩和に対してとくに敏感であると考えられる。

3.2.2 捕捉電子の安定化と熱刺激発光

本節では、捕捉電子の安定化挙動を明らかにするため、蛍光およびリン光を発する TMB を用いて、種々の高分子の TL スペクトルを測定した。Figure 12a に PBMA 中に分子分散した TMB の 20 K での発光スペクトルを示す。400 nm 付近の強い発光が蛍光であり、500~600 nm

Figure 13. Temperature dependence of I_F (open circles) and I_P (solid circles) for TL spectra of the PBMA film doped with TMB after photoionization at 20 K. Heating rate is 5 K min⁻¹.

に観測された発光がリン光である。一方, Figure 12b は 20 K における ITL スペクトルの時間変化を示す。Figure 12a の発光スペクトルに比べて Figure 12b では, リン光強度が大幅に増大していることがわかる。これは, 発光が電荷再結合によるものであることを示している。すなわち, 再結合により芳香族分子の励起状態が再生される際に, 励起一重項と励起三重項は多重度に応じて 1:3 の比で生成するため, リン光が強く観測されるのである⁴⁵⁾。ITL は時間とともに減少するが, そのスペクトルは変化することなく, リン光強度 I_P と蛍光強度 I_F の比 I_P/I_F は観測時間にわたって一定であった。この結果は, ITL の観測時には再結合に関与する捕捉電子のエネルギーレベルはほとんど変化せず一定であることを示唆している。

次に, TL スペクトルの温度依存性を示す。Figure 13 は TMB を導入した PBMA の TL に対する I_F および I_P の温度依存である。 I_P の温度依存では 100 K および 200 K 付近に TL ピークが観測され, Figure 10 の TL 曲線にはほぼ一致した。これに対して, I_F は 100 K 付近に極大を示した後単調に減少し, I_P とは異なる温度依存性を示した。この結果は, 昇温とともに捕捉電子のエネルギー準位が励起一重項状態よりも低下したことを示している。

ほかの高分子についても同様に TL スペクトルを測定し, I_P/I_F を温度に対してプロットしたところ, Figure 14 のようになった。PBMA では 150 K 付近から, PEMA では 200 K 付近から I_P/I_F が増大し, PSt では I_P/I_F は観測温度領域では一定であった。この結果は, PBMA や PEMA などのポリメタクリル酸アルキルでは, 昇温とともに捕捉電子が安定化しそのエネルギーレベルが低下するのに対して, PSt では, エネルギーレベルがほとんど変化しないことを示す。放射線照射に対して, ポリメタクリル酸アルキルは主鎖切断反応型に, PSt は架橋反

Figure 14. Temperature dependence of I_P/I_F for TL spectra of polymer films doped with TMB after photoionization at 20 K: open circles PBMA, open squares PEMA, and open triangles PSt. Heating rate is 5 K min⁻¹.

応型に分類されている⁴⁶⁾。実際, PMMA 固体に分子分散した TMPD を二光子イオン化すると, 放出電子を側鎖エステルが捕捉し, エステルアニオンラジカルが生成することが, ESR 測定により明らかにされている。また, このエステルアニオンラジカルを開始種として主鎖切断反応が誘起されると報告されている^{24), 25)}。一方, PSt は放射線照射に対して架橋反応型に分類されているものの, その反応性は低く放射線耐性が高いとされている^{46), 47)}。したがって, TL スペクトルに見られた I_P/I_F の温度依存性の違いは, ポリメタクリル酸アルキルと PSt の放出電子に対する反応性の違いを反映したものであると考えられる。Scheme 5 に示すように, ポリメタクリル酸アルキルでは, 放出電子の一部はエステルアニオンラジカルとして捕捉され, 種々の化学種を経てその一部は主鎖切断に至る。つまり, 捕捉電子は反応にともないエネルギー的に安定化されていくため, I_P/I_F は昇温とともに増加する。PBMA と PEMA で I_P/I_F が増加する温度が異なるのは, 安定化を誘起する局所的な運動が開始する温度が異なるためであると考えられる。一方, PSt ではこのような安定化がほとんど起こらないため, 再結合は比較的浅いトラップから進行する。このため, 励起一重項および励起三重項がともに生成し, I_P/I_F は一定値を保ったと考えられる。

I_P/I_F が発散した温度領域では, ポリメタクリル酸アルキルの TL スペクトルに TMB の蛍光成分が含まれなかったことから, 捕捉電子のエネルギーレベルは TMB の励起一重項準位である 3.5 eV よりも低い位置にあると考えられる。TMB の気相中でのイオン化ポテンシャル IP_g は 6.5 eV であり, 分極エネルギー P_+ は Born 式⁴⁸⁾ から -1.2 eV と見積もられる。したがって, 捕捉電子のトラップ深さは 1.8 eV 以上に達していることがわかった。

Scheme 5. Energy diagram for the charge recombination of a trapped electron with the parent cation in polymer solids: right) charge recombination in PSt from a shallow trap to the parent cation both in ITL at 20 K and TL from 20 to 300 K, left) charge recombination in poly(alkyl methacrylate)s from a shallow trap to the parent cation in ITL at 20 K and TL at low temperatures, which reproduces the excited singlet state as well as the excited triplet state. On the other hand, charge recombination proceeds from deeper traps at higher temperatures, which reproduces only the excited triplet state.

4 おわりに

本報では、高分子固体中に存在する芳香族分子の二光子イオン化と後続する電荷再結合について、筆者らが最近得た知見を包括的に論じた。二光子イオン化により放出された電子は、元の親カチオンから数 nm 離れたところまで広く分布することを、高分子超薄膜により作製したナノ多層構造を活用して実験的に証明した。また、高分子固体の運動が凍結した極低温度下では、放出された電子は電子トンネリングによる長距離電子移動によって元の芳香族カチオンと再結合することを明らかにした。この電荷再結合は、電場あるいは熱刺激により促進されることを明確にし、後者は高分子固体の局所的な緩和を鋭敏に反映することを見いだした。また、高分子固体の緩和にともない、捕捉電子はより安定な化学種へと変化することによりエネルギー準位を低下することを実証した。

ここでは主として段階的二光子イオン化を対象としたが、超短パルスレーザーを用いることにより、同時二光子イオン化や三光子イオン化なども実現できると期待される。本研究は、二光子にとどまるものではなく多光子化学へと進展していくと期待される。

謝 辞 本研究を遂行するに当たり、ご指導を賜りました京都大学工学研究科山本雅英名誉教授、京都大学工学研究科伊藤紳三郎教授に深謝いたします。また、本研究の一部は、文部科

学省科学研究費補助金からの研究助成を得て行われました。

文 献

- 1) 川崎昌博, 田中郁三, “励起分子の化学”, 田中郁三編, 共立出版, 東京(1987), p. 245.
- 2) D. A. Parthenopoulos and P. M. Rentzepis, *Science*, **245**, 843 (1989).
- 3) B. H. Cumpston, S. P. Ananthavel, S. Barlow, D. L. Dyer, J. E. Ehrlich, L. L. Erskine, A. A. Heikal, S. M. Kuebler, I.-Y. S. Lee, D. McCord-Maughon, J. Qin, H. Röckel, M. Rumi, X.-L. Wu, S. R. Marder, and J. W. Perry, *Nature*, **398**, 51 (1999).
- 4) S. Kawata, H. B. Sun, T. Tanaka, and K. Takada, *Nature*, **412**, 697 (2001).
- 5) 坪村 宏, “励起状態の化学”, 井本 稔編, 東京化学同人, 東京(1967), p. 154.
- 6) G. N. Lewis and D. Lipkin, *J. Am. Chem. Soc.*, **64**, 2801 (1942).
- 7) H. S. Pilloff and A. C. Albrecht, *Nature*, **212**, 499 (1966).
- 8) A. Tsuchida, M. Nakano, M. Yoshida, M. Yamamoto, and Y. Wada, *Polym. Bull.*, **20**, 297 (1988).
- 9) M. Yamamoto, A. Tsuchida, and M. Nakano, *MRS Int. Meeting Adv. Mater.*, **12**, 243 (1989).
- 10) A. Tsuchida, W. Sakai, M. Nakano, M. Yoshida, and M. Yamamoto, *Chem. Phys. Lett.*, **188**, 254 (1992).
- 11) A. Tsuchida, W. Sakai, M. Nakano, and M. Yamamoto, *J. Phys. Chem.*, **96**, 8855 (1992).
- 12) 大北英生, 伊藤紳三郎, 光化学, **31**, 81 (2000).
- 13) 大北英生, 山本雅英, 高分子加工, **48**, 304 (1999).
- 14) H. Ohkita, H. Ishii, T. Ogi, S. Ito, and M. Yamamoto, *Radiat. Phys. Chem.*, **60**, 427 (2001).
- 15) H. Ohkita, H. Ishii, S. Ito, and M. Yamamoto, *Chem. Lett.*, **2000**, 1092.
- 16) H. Ohkita, W. Sakai, A. Tsuchida, and M. Yamamoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **70**, 2665 (1997).
- 17) H. Ohkita, W. Sakai, A. Tsuchida, and M. Yamamoto, *J. Phys. Chem. B*, **101**, 10241 (1997).
- 18) M. Yamamoto, H. Ohkita, W. Sakai, and A. Tsuchida, *Synth. Met.*, **81**, 301 (1996).
- 19) M. Yamamoto, H. Ohkita, and S. Ito, *Chin. J. Polym. Sci.*, **19**, 129 (2001).
- 20) H. Ohkita, T. Koizumi, W. Sakai, T. Osako, M. Ohoka, and M. Yamamoto, *Chem. Phys. Lett.*, **276**, 297 (1997).
- 21) H. Ohkita, W. Sakai, A. Tsuchida, and M. Yamamoto, *Macromolecules*, **30**, 5376 (1997).
- 22) J. B. Gullivan and W. H. Hamill, *J. Chem. Phys.*, **44**, 2378 (1966).
- 23) A. Torikai, H. Kato, and Z. Kuri, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **14**, 1065 (1976).
- 24) W. Sakai, A. Tsuchida, M. Yamamoto, T. Matsuyama, and H. Yamaoka, *Macromol. Rapid Commun.*, **15**, 551 (1994).
- 25) W. Sakai, A. Tsuchida, M. Yamamoto, and J. Yamauchi, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **33**, 1969 (1995).
- 26) P. Debye and J. O. Edwards, *J. Chem. Phys.*, **20**, 236 (1952).
- 27) W. H. Hamill and K. Funabashi, *Phys. Rev. B*, **16**, 5523 (1977).
- 28) 村山和郎, “フラクタル科学”, 高安秀樹編, 朝倉書店, 東京(1983), p. 195.
- 29) M. Tachiya and A. Mozumder, *Chem. Phys. Lett.*, **34**, 77 (1975).
- 30) Y. Hama, Y. Kimura, H. Tsumura, and N. Omi, *Chem. Phys.*, **53**, 115 (1980).

- 31) Y. Hama and K. Gouda, *Radiat. Phys. Chem.*, **21**, 185 (1983).
- 32) S. Ito, S. Ohmori, and M. Yamamoto, *Macromolecules*, **25**, 185 (1992).
- 33) S. Ohmori, S. Ito, and M. Yamamoto, *Macromolecules*, **24**, 2377 (1991).
- 34) A. C. Albrecht, *Acc. Chem. Res.*, **3**, 238 (1970).
- 35) Y. Yoshida, S. Tagawa, and Y. Tabata, *Radiat. Phys. Chem.*, **28**, 201 (1986).
- 36) Y. Yoshida, S. Tagawa, M. Washio, H. Kobayashi, and Y. Tabata, *Radiat. Phys. Chem.*, **34**, 493 (1989).
- 37) Y. Yoshida and S. Tagawa, "Dynamics and Mechanisms of Photoinduced Electron Transfer and Related Phenomena", N. Mataga, T. Okada, and H. Masuhara eds., Elsevier, Amsterdam (1992), pp. 435–442.
- 38) K. Shimizu, O. Yano, and Y. Wada, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **13**, 1959 (1975).
- 39) J. Heijboer, "Physics of Non-Crystalline Solids", J. A. Paris ed., North-Holland, Amsterdam (1965), p. 231.
- 40) Y. Kawamura, S. Nagai, J. Hirose, and Y. Wada, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **7**, 1559 (1969).
- 41) K. Schmidt-Rohr, A. S. Kulik, H. W. Beckham, A. Ohlemacher, U. Pawelzik, C. Boeffel, and H. W. Spiess, *Macromolecules*, **27**, 4733 (1994).
- 42) A. S. Kulik, H. W. Beckham, K. Schmidt-Rohr, D. Radloff, U. Pawelzik, C. Boeffel, and H. W. Spiess, *Macromolecules*, **27**, 4746 (1994).
- 43) 和田八三久, "高分子の固体物性", 培風館, 東京(1971).
- 44) V. Frosini and A. E. Woodward, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **7**, 525 (1969).
- 45) B. Brocklehurst, *Nature*, **221**, 921 (1969).
- 46) W. Schnabel, "Polymer Degradation—Principles and Practical Applications—", Carl Hanser Verlag, Munich (1982).
- 47) 篠原健一, 柏原久二, "放射線と高分子", 槇書店, 東京(1968).
- 48) M. Born, *Z. Phys.*, **1**, 45 (1920).

[Comprehensive Papers]

Spatial Distribution and Stabilization of Electrons Ejected by Two-Photon Ionization of Aromatic Molecules in Polymer Solids

Hideo OHKITA^{*1}

^{*1}Department of Polymer Chemistry, Graduate School of Engineering, Kyoto University (Katsura, Nishikyo-ku, Kyoto 615-8510, Japan)

Two-photon ionization of aromatic molecules in polymer solids and the backward charge recombination (CR) are reviewed. Spatial distribution of the ejected electrons was directly evaluated by using multilayered nanostructures of ultrathin polymer films. This evaluation does not need to assume kinetic parameters, which are unknown but essential for the conventional evaluation based on the Laplace inverse transformation of the isothermal luminescence (ITL). We demonstrated that the ejected electrons are distributed a few nanometers away from the donor layers. The backward CR is enhanced by applied electric field and heating. The electric-field stimulated ITL is explained by asymmetric CR due to distortion of the Coulomb potential of the parent cation. Thermoluminescence (TL) is stimulated by sub-transitions of polymer solids. Trap depth for ejected electrons is deepened in poly(alkyl methacrylate) solids with increasing temperature because of chemical reactions while it remains constant in polystyrene (PSt).

KEY WORDS Polymer Solid / Aromatic Molecule / Two-Photon Ionization / Ejected Electron / Spatial Distribution / Ultrathin Polymer Film / Charge Recombination / Isothermal Luminescence / Thermoluminescence / Sub-Transition /

(Received March 29, 2004; Accepted May 13, 2004)

[*Kobunshi Ronbunshu*, **61**(8), 408–419 (2004)]