

ピコ秒パルスラジオリシス法による高分子励起状態の動的挙動の研究

(東大工、原施) 鷲尾方一、田川精一、田畑米穂

緒言 ピコ秒単パルスを用いたパルスラジオリシスの研究は、ライナック技術、測定技術等、システムの性能向上にともない急速な進展をみせている。特に、我々東大工学部附属原子力工学研究施設の35MeV、5-バンドライナックを用いたパルスラジオリシスシステムは、その時間分解能18ps以下、タイムジッター±11ps以内と、現在世界でもっとも高い時間分解能をもつものである。我々は、このシステムを用いて、光伝導性ポリマーとして良く知られている、ポリN-ビニルカルbazol (PVCZ: Fig 1) の励起状態の生成過程等について研究を進めて来ている。この高分子では放射線照射あるいは光照射により、三つの異なる励起状態(モノマーの励起-重項状態、サンドイッチ状エキサイマー D_1 、励起二量体、及びセコンドエキサイマー D_2)が生成する。これらの励起状態は、光化学的手法によって、その発光スペクトル等が詳しく調べられて来ているが、これらの動的な挙動(生成過程等)を明確にするという点から考えると、ピコ秒パルスラジオリシスが最も有力な手段であり、PVCZの励起状態の生成過程等は本研究ではじめて明らかにされた。なお実験システムについては、本報文集、小林らによるものに詳しいので、ここではふれない。

結果と議論

1) 立体規則性の異なる PVCZ における発光スペクトルの相違

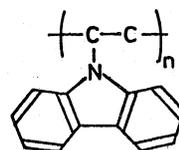


Fig. 1
The Structure of Poly(N-vinylcarbazole)

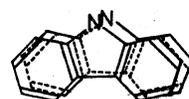


Fig. 2-a
The structure of sandwich type excimer

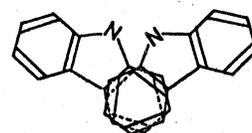


Fig. 2-b
The structure of so-called second excimer

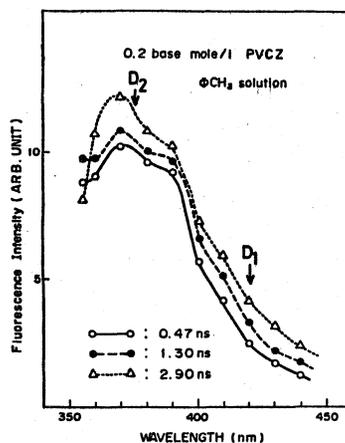


Fig. 3-a
Time resolved fluorescence spectra of s.t.PVCZ. (s.t.PVCZ.; syndiotactic rich PVCZ, synthesized by the radical polymerization)

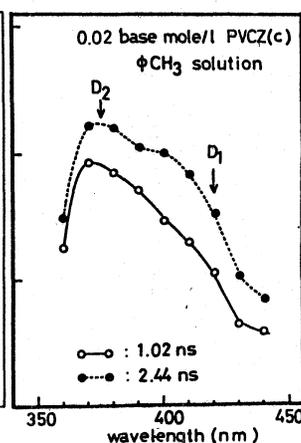


Fig. 3-b
Time resolved fluorescence spectra of i.t.PVCZ. (i.t.PVCZ.; isotactic rich PVCZ, synthesized by the cationic polymerization)

Fig 3-a, b にそれぞれ、0.2 base mole/L のシンディオタクティック（高分子の側鎖にあるペンダントグループが交互に出ている）PVCZ, 0.02 base mole/L のアイソタクティック（ペンダントグループが片側にかたよっている）PVCZ のトルエン溶液にピコ秒単パルス照射した後の発光スペクトルの時間変化を示す。（注：Fig 3-b で、溶解度の関係から溶液濃度が 0.02 base mole/L となっているが、生成するエキサイマーは分子内のものであるため、発光スペクトルの形状はほとんど変化しない。）これらのスペクトル中で 375 nm 付近の発光はセコンドエキサイマー（図中 D_2 と略記）によるもので、これは後述するように、その大部分は 10 ps 以内に生成してしまっている。また 420 nm 付近の発光はサンドイッチ状エキサイマー（ D_1 と略記）によるもので、数 ns かけ、比較的ゆっくり生成して来るものが多い。立体規則性の異なる PVCZ では Fig 3-a, b に示すように、発光スペクトルがかなり異なる。シンディオタクティックな場合、スペクトルの形状は 375 nm 付近が目立って大きい。それに対しアイソタクティックな場合には、420 nm 付近もかなり大きくなる。この様な事実は総発光量（我々の場合の積分量）という点からは既に光化学の分野で報告されていたが、ここに示したように、パルス照射後 / ns 程度で既にスペクトルの形状に大きな相違が見出された。

このような相違は、これらエキサイマーの生成量が PVCZ の立体構造に大きく依存していることを示しており、これは次のような事実を示しているものと考えられる。アイソタクティックな場合には側鎖カルボゾール環が Fig 2-a のような形状をとることが容易であるのに対し、シンディオタクティックな場合には、そのような形状が比較的ヒリヒリにくくなっている。このように PVCZ のエキサイマーの生成量はその立体構造に非常に敏感である。従って PVCZ のような高分子では、その発光スペクトルの時間変化等を議論する際には、その立体構造を十分に把握しておく必要がある。

ii) PVCZ の励起状態の生成過程

シンディオタクティックな PVCZ にピコ秒単パルス照射した後のケイ光挙動を調べた結果を Fig 4-a, b に示す。（各図で最初の鋭い発光は Cherenkov radiation によるものである。）Fig 4-a は波長 380 nm におけるケイ光挙動でもちにセコンドエキサイマーの挙動である。これからセコンドエキサイマーの多くは、10 ps パルス幅内で既に生成してしまっており、このエキサイマーが非常に速い生成過程をもちていることが分かる。また Fig. 4-b は波長 420 nm におけるケイ光挙動で、おちにサンドイッチ状エキサイマーの挙動である。これからサンドイッチ状エキサイマーは数 ns かけて

生成して来るものが主で、その約80%はパルス後10ps程度で生成する。以上の事から、各エキサイマーの生成過程について詳しく検討を加えると、Scheme 1のような生成経路を考えることができる。

(ii)-1 セCONDエキサイマーの生成過程.

既に上で述べたようにセCONDエキサイマーは非常に速い生成過程をもっている。このような事実は、基底状態で既にセCONDエキサイマーの構造に非常に良く似た構造のトラップサイトがひきいていることを示している。そしてセCONDエキサイマーの生成過程はこのトラップサイトへの励起移動の経路によって以下のa), b), c)と分けられる。

a) セCONDエキサイマーのトラップサイトが、トルエンの励起状態から直接励起エネルギーを受け取りセCONDエキサイマーが生成する。

b) セCONDエキサイマーのトラップサイトへ緩和前のモノマーの励起一重項状態から励起エネルギーが高分子主鎖に沿って移動しセCONDエキサイマーが生成する。

c) セCONDエキサイマーのトラップサイトが系中に生成しているドライホールを選択的に捕捉し、その後電子と再結合し、セCONDエキサイマーが生成する。

(ii)-2 サンドイッチ状エキサイマーの生成過程.

サンドイッチ状エキサイマーはパルス後数nsかけて生成して来る。従ってScheme 1のd)の経路、すなわち、モノマーの励起一重項と前駆体として、高分子主鎖の回転に基づいてサンドイッチ状のエキサイマーが生成している。

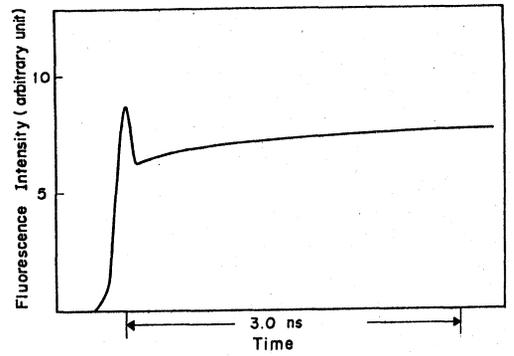


Fig. 4-a
Behavior of the fluorescence of so-called second excimer (D_2) at 380 nm after the pulse
: most of D_2 is formed within 10 ps pulse.

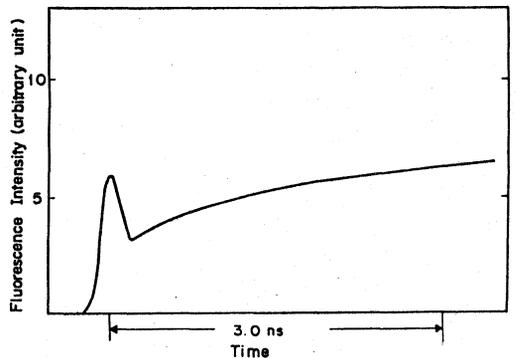
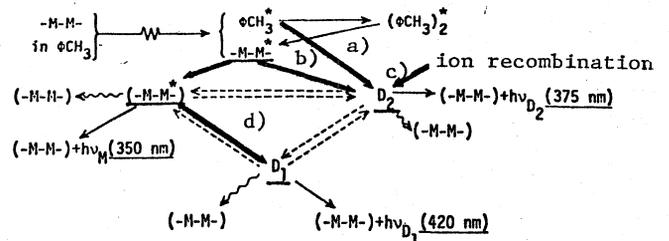


Fig. 4-b
Behavior of the fluorescence of sandwich type excimer (D_1) at 420 nm after the pulse
: most of D_1 is formed gradually in several nanoseconds.
---about 80% of D_1 is formed at 2ns



Scheme 1
Scheme of main formation processes of two different excimers