



Title	電子励起エネルギー移動の基礎的研究
Author(s)	小橋, 治道
Citation	大阪大学, 1973, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/30775
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

氏 名・(本籍)	こ ばし はる みち 小 橋 治 道
学 位 の 種 類	工 学 博 士
学 位 記 番 号	第 2 7 9 6 号
学位授与の日付	昭 和 48 年 3 月 24 日
学位授与の要件	基礎工学研究科化学系 学位規則第 5 条第 1 項該当
学 位 論 文 題 目	電子励起エネルギー移動の基礎的研究
論 文 審 査 委 員	(主査) 教 授 又 賀 昇 (副査) 教 授 笛 野 高 之 教 授 坪 村 宏

論 文 内 容 の 要 旨

第 1 章では電子励起エネルギー移動に関する一般的な理論を含め、その取扱い方などを後の各章にわたる総合的な序論としてまとめた。

第 2 章では、溶質の拡散を妨ぐためにポリメチルメタクリレートとポリスチレンの高分子マトリックスを用いた。ピレン・ペリレン系について、ナノ秒パルス光を励起光として用いた場合のエネルギー供与体ピレンのケイ光の減衰曲線を測定することにより、遠距離におよぶ分子間一重項・一重項電子励起エネルギー移動の実験を行なった。すでに提出されている理論との対応を調べた結果、室温においても液体窒素温度においても、エネルギー移動の確率が $1/R^6$ (R は供与体と受容体間の距離) に比例するという、双極子・双極子相互作用による「非常に弱い相互作用」("Very Weak Interaction") のメカニズムがはっきりと証明された。同時に供与体、受容体が固定されている場合の、供与体のケイ光の減衰曲線に対する Förster の式

$$\rho(t) = \exp \left[-t/\tau_D - 2(C_A/C_0)(t/\tau_D)^{1/2} \right]$$

($\rho(t)$ は励起後 t 時刻に供与体を見出す確率、 τ_D は受容体がないときの供与体の寿命、 C_A は受容体のモル濃度、 $C_0 = 3/(2\pi^{3/2}N_A R_0^3)$ で、 N_A はミリモル当りのアボガドロ数、 R_0 はエネルギー移動の臨界距離といわれ、エネルギー移動の確率が $1/\tau_D$ と等しくなるような距離である。)

が正確に満足される事を示した。又溶媒の電子状態を媒介とするいわゆる間接的相互作用 (indirect coupling) がない事を明らかにした。

第 3 章では、三重項状態にあるベンゾフェノンに供与体、基底状態にあるナフタレンを受容体とした系の三重項・三重項電子励起エネルギー移動のメカニズムを明らかにするために実験を行なった。典型的な例として知られているベンゾフェノン・ナフタレンの系を使用したのは、エネルギー移動の

相互作用の性質そのものを問題としたからである。ジャイアント・パルス・ルビー・レーザーの第二高調波 (347nm) を励起光として用いて、ベンゾフェノンリン光の減衰曲線を、その寿命よりはるか短い時間から観測した。非指数関数的な減衰曲線を解析した結果、測定された全時間範囲 ($10^{-3} < t/\tau_D < 2$ 、ここで t は時間、 τ_D はベンゾフェノンのリン光の寿命) に渡り、Dexter の提出した電子交換によるメカニズム (electron exchange mechanism) を基礎とした Inokuti と Hirayama の式で減衰曲線が良く説明されて、単一の多極子間相互作用メカニズム (multipole-multipole interaction mechanism) では説明されない事が明らかとなった。解析によって求められた電子交換エネルギー移動のパラメーターは、 $\gamma=25.0$ 、 $C_0=0.158\text{M}$ 、 $R_0=13.7\text{\AA}$ 、 $L=1.10\text{\AA}$ と得られた。ここで $\gamma=2R_0/L$ で R_0 はエネルギー移動の臨界距離、 L は有効平均ボア半径、 C_0 はエネルギー移動の臨界濃度である。

第4章では、ベンゼンあるいはアセトニトリル溶媒中で、ピアセチルによるピレンケイ光の消光過程が、ケイ光強度、ケイ光寿命の測定とその温度変化の測定から研究された。ピアセチルは相対的にエネルギー受容体としても電子受容体としても作用し得る。ピアセチルが低濃度の場合にはこれらの溶液中で消光は拡散律速で起っている。ベンゼン中で消光の有効分子間距離は $11.6\text{\AA}$ と得られた。又アセトニトリル中ではピレンとピアセチルの錯体が生成するが、その平衡定数は $\sim 100\text{M}^{-1}$ であった。全消光確率に対する、ピレンからピアセチルへのエネルギー移動の確率の割合が 0.56 と求められた事によって、エネルギー移動と同時に何らかの無輻射の消光過程が存在することが示された。ナノ秒レーザーフォトリシスの結果から、この消光過程はおそらくピレンの項間交叉の増大によるものであって、これが一重項エネルギー移動と競争して起っていると推論された。

論文の審査結果の要旨

芳香族化合物の間の弱い相互作用による電子励起エネルギー移動現象は光化学や光生物反応初期過程において重要な役割を演じているが、本論文はその機構に関する基礎的な研究を纏めたものである。短寿命光パルスによる励起によって直接的に、励起状態の非指数関数的減衰を精密に測定し解析することにより、高分子マトリックスにおけるピレンーペリレン系の励起一重項一重項エネルギー移動に対する Förster 機構を厳密に証明し、また、ベンゾフェノンーナフタレン系の三重項一三重項エネルギー移動は電子交換相互作用によるものであり Dexter の機構が成立つことを、低温剛体溶媒中における非指数関数的減衰関数の直接測定とその解析により初めて正確に証明した。こゝで決定されたパラメーターは今後の研究の基礎として貴重なものと思われる。さらに、溶液中におけるピレンーピアセチル系において、三重項一三重項エネルギー移動と exciplex 形成の競合過程があることを見出し、速度論的研究を行ない興味ある結果を得た。以上の結果は、この方面への極めて有意義な貢献と考えられる。