OUKA
Osaka University Knowledge Archive

Title	分子組織体における励起エネルギー移動とエキシマー生成の時間分解分光による研究
Author(s)	玉井, 尚登
Citation	大阪大学, 1987, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/35781
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。

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

【19】

氏名・(本籍)	玉井尚登
学位の種類	工学博士
学位記番号	第7806号
学位授与の日付	昭和62年6月22日
学位授与の要件	学位規則第5条第2項該当
学位論文題目	**分子組織体における励起エネルギー移動とエキシマー生成の時間分解分光による研究**
論文審査委員	(主査) 教授 又賀昇 (副査) 教授 坪村宏　教授 畑田耕一　教授 笛野高之 教授 今中利信

論文内容の要旨

有機分子を任意に分子の大きさ程度で並べてやり，分子組織体を構築する事ができるならば，従来の均一系では見られない様な特異な現象や機能が期待できるであろう。本論文では，比較的任意に分子組織体の構成を設計できる高分子，液晶，脂質，二重膜，ラングミュアーブロジェット（ＬＢ）膜をとりあげ，励起エネルギー移動やエキシマー形成などの光物理初期過程をピコ秒からマイクロ秒にわたる時間分解分光法により調べ，分子組織体の構造と電子的励起状態における相互作用の関係を明らかにした。

溶液中でエキシマーを形成しない有機分子も高分子鎖に組み込むなどの組織化を行うことにより，エキシマー生成が可能となった。また芳香環の重なりの幾何学構造を反映した一重項エキシマーや三重項エキシマーが生成することが，構造を制御したダイマーモデル化合物を用い，分子組織体と比較する事により明らかとなった。高分子，液晶，ＬＢ膜においては一重項エキシマーは数百ピコ秒以内に生成するが，これは基底状態の会合体形成やエキシマーサイトへのエネルギーマイグレーションが寄与していることによる。またエキシマー生成はマクロな相転移現象に極めて敏感である事がわかった。さらに，カチオン状態では分子の幾何学構造を反映したダイマーカチオンが生成するが，アニオン状態における相互作用は極めて弱く，分子組織体においてもモノマーアニオンとして存在することがわかった。

高分子フィルムではエキシマー生成と共に，励起エネルギー移動が起こる。アクセプター分子を添加した場合，エネルギー移動はエキシマーサイトとゲスト分子への競争過程であるとする従来の考え方は成立せず，百ピコ秒以内にエキシマーサイトへエネルギー移動した後，エキシマーからゲスト分子へエネルギー移動する事が明らかとなった。また，ベシクル表面に吸着した色素系やＬＢ膜においては，従来の均一分布を仮定した二次元のエネルギー移動では解析できなかった。この様な分子組織体において

は，分子の分布が不均一であるとする考え方が重要であり，特にフラクタルの概念を取り入れる事によりエネルギー移動のダイナミックスをよく説明できた。

以上の様に，分子組織体における分子の重なりの幾何学構造および分布状態と電子的励起状態における相互作用の関係を時間分解分光法により明らかにした。

論文の審査結果の要旨

有機分子を任意に分子の大きさや程度で配列して分子組織体を構築することにより特異な現象や状態が期待できる。このような分子設計の基礎を確立するためには組織構造と光・電子物性の関連を明らかにすることが重要であり，本論文は，側鎖に芳香環を持つ高分子，液晶，脂質二分子膜，Langmuir－Blodgett（ＬＢ）膜における電子励起エネルギーの移動やエキシマー生成過程等のダイナミクスとこれら分子組織体の構造との関係をピコ秒からマイクロ秒にわたる時間分解分光法により調べたものである。高分子，液晶，ＬＢ膜における一重項エキシマー生成は数100ピコ秒以内に起り，これは基底状態でのゆるい会合体形成や，そこへの速いエネルギー移動が寄与していることを明らかにした。また液晶におけるエキシマー生成は液晶の相転移に極めて敏感であり，相転移のプローブとしても用いられることを示した。さらに芳香環を含む高分子のカチオンでは容易にダイマーカチオンが生成するがアニオンではモノマーアニオンとして存在し，従ってこれらの高分子鎖におけるホールの移動は困難であるが電子の移動は比較的容易であることを明らかにした。次に高分子フィルムにおける電子励起エネルギー移動について調べ，ポリビニルカルバゾールにアクセプター分子を添加した系で，エネルギー移動はエキシマーサイトとゲスト分子への競争過程として起こるという従来の説は誤りであり，100ピコ秒以内にエキシマーサイトへ移動した後ゲスト分子へ移動する機構を明らかにした。またベシクル表面やＬＢ膜における色素分子間のエネルギー移動のダイナミクスは，均一分布を假定した二次元や三次元のエネルギー移動としては説明できず，これらの系における色素は独特の不均一分布状態にあり，フラクタルの概念に基づいてよく説明できることを明らかにした。

以上の結果は，分子組織体の構造と励起状態における分子間相互作用のダイナミクスの間の関係を明らかにしたものであり，光励起に関係した組織体の分子設計の基礎に対する重要な寄与であり，学位を授与するに値すると認める。