

氏名	ひさ だ けん じ 久 田 研 次
学位(専攻分野)	博 士 (工 学)
学位記番号	工 博 第 1704 号
学位授与の日付	平 成 10 年 3 月 23 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 4 条 第 1 項 該 当
研究科・専攻	工 学 研 究 科 高 分 子 化 学 専 攻
学位論文題目	Triplet Energy Transfer and Migration in Polymer Matrices (高分子媒体中における励起三重項エネルギー移動と伝達)

論文調査委員 (主 査) 教授 山 本 雅 英 教授 山 岡 仁 史 教授 増 田 俊 夫

### 論 文 内 容 の 要 旨

高分子固体中における芳香族発色団の励起三重項状態およびそのエネルギー移動・伝達過程を明らかにすることは、光機能性高分子の分子設計・材料設計において重要である。本論文は、高分子媒体中において発色団の様々な分布状態で起こる励起三重項状態の挙動および励起三重項エネルギー移動・伝達を研究した成果をまとめたものであり、2編6章からなっている。

緒論では、本研究の歴史的背景と目的そして本論文の概要をまとめている。

第1編では、制限された空間分布を持つ発色団間における励起三重項エネルギー移動・伝達を検討している。第1章では、側鎖にカルバゾリル(Cz)基を有するポリマーを材料とした高分子ラングミュア・プロジェクト(LB)膜の燐光スペクトルを測定し、発色団間の三重項励起子伝達を検討している。その結果、発色団間の相互作用の程度は発色団間の平均距離によって決まることを明らかにした。また疎水性のカルバゾール発色団は膜の疎水側に偏在するためY膜では発色団間相互作用が強くなること、またこの相互作用の強さは発色団を持たないスペーサー層を挿入するか、あるいは長いアルキル側鎖を有するポリメタクリル酸オクタデシル(PODMA)をベースポリマーとすることにより制御できることを明らかにした。

第2章では、ドナー基としてCz基を、アクセプター基としてプロモナフチル(BN)基を側鎖に有するPODMAのLB膜中における三重項エネルギー移動効率を測定することにより、LB膜構造中における発色団の空間分布を評価した。その結果、Cz基の濃度が低い5mol%のときには、BN基によるCz基の燐光消光率は、発色団が二次元平面上にランダムに分布すると仮定したときの活性球モデルによりよく説明できることを明らかにした。

第3章では、前述のPODMAのLB膜においてCz基が高濃度(15mol%)である場合には、Cz基燐光の消光効率の測定結果から、Cz基間のエネルギー伝達が起こり、それに続いてBN基へのエネルギー移動が起こることを明らかにした。またこの系について二次元面内での空間分布を考慮したシミュレーションによりこれらの過程を確認した。

第4章では、Cz基(D)とナフチル基(A)をメチレン鎖で連結したD-A化合物をポリメタクリル酸メチル媒体中に分子分散させた系について、燐光減衰曲線および過渡吸収減衰曲線を測定して励起三重項エネルギー移動速度の距離依存性を明らかにした。またDexter機構によるエネルギー移動を仮定して実験曲線をシミュレーションすることにより、このエネルギー移動はメチレン鎖長が長いときには“through-space”機構により、メチレン鎖長が短くなると“through-bond”機構が幾分寄与することを明らかにした。

第2編では、高分子固体中において励起三重項状態がエネルギー分散を持つ系でのエネルギー伝達・移動について検討した結果を述べている。第5章では、フェナントリル(Ph)基を有するモノマー(PhMMA)とメタクリル酸メチル(MMA)との共重合体(P(PhMMA-co-MMA))のキャスト膜の低温における時間分割燐光スペクトルを測定して、Ph基の濃度が高いときには、燐光スペクトルは時間経過とともに低エネルギー側にシフトすることを見出した。この挙動は、発色団のエネルギー準位が分布を有し、その発色団間を三重項励起子がホッピングするというモデルにより説明できること

を明らかにした。

第6章では、P(PhMMA-co-MMA)キャスト膜系、およびこれにアクセプター1,4-ジプロモナフタレン(DBN)をドープした系について、Ph基の蛍光減衰曲線およびDBN蛍光の立上り・減衰曲線を温度を変えて測定し、その結果を第5章で用いたモデルを用いてシミュレーションすることにより、アクセプターの他に蛍光の消光サイト(スーパートラップ)が存在することを明らかにした。このトラップ濃度は約50Kから温度上昇とともに増加するが、このことは誘電緩和測定(0.1~4kHz)によって明らかにされた媒体高分子の分子運動とよい相関を持つことから、スーパートラップが三重項エキシマーである可能性を指摘した。

## 論文審査の結果の要旨

高分子媒体中の励起三重項エネルギー移動・伝達を明らかにすることは、光機能性高分子の材料設計の上で重要である。本論文は、高分子媒体中において、芳香族発色団の様々な分布状態において起こる励起三重項エネルギー移動・伝達挙動を明らかにしたものであり、得られた主な成果は以下の通りである。

1. 励起三重項エネルギー伝達を起こす二次元場として初めて高分子ラングミュア・プロジェクト(LB)膜を使用した。そしてこの膜中での励起三重項エネルギー伝達の臨界距離が1.0~1.2nmであることを明らかにした。
2. 励起三重項エネルギー移動・伝達をとおして、側鎖が結晶化するビニルポリマー、例えばポリメタクル酸オクタデシルを材料とした高分子LB膜中での発色団が数Åの厚みを有する擬二次元平面上に分布していることを明らかにした。
3. 柔軟なメチレン鎖により二つの発色団を繋いだ場合、スペーサーの炭素数が4から12の全ての化合物について、分子内三重項エネルギー移動が主に“through-space”機構により起こることを明らかにした。
4. 低温の無定形高分子固体中における発色団の時間分解蛍光スペクトルと蛍光減衰曲線を解析することにより、発色団のエネルギー分散が三重項エネルギー移動・伝達過程を支配する重要な因子であることを明らかにした。

以上要するに、本論文は高分子固体中の三重項エネルギー移動・伝達に対する発色団の空間分布および発色団のエネルギー分散の効果を明らかにしたものであり、学術上、実際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士(工学)の学位論文として価値あるものと認める。また、平成10年1月21日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。