

氏 名	お 小 ぎ 木 たけ 丈 お 生
学位(専攻分野)	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	工 博 第 2673 号
学位授与の日付	平 成 18 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	Control of Photophysical Processes by Using Ultrathin Polymer Films Containing Porphyrin Moieties (ポルフィリン基を有する高分子超薄膜による光物理過程の制御)
論文調査委員	(主 査) 教 授 伊 藤 紳 三 郎 教 授 大 寫 幸 一 郎 教 授 金 谷 利 治

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、光機能性分子としてポルフィリン基を含む高分子超薄膜を作製し、分光的特性の詳細な解析により膜構造を評価し、さらに超薄膜の層構造により光物理過程の制御を行った研究成果をまとめたもので、序論を含め6章から成っている。

第1章は序論であり、研究の目的、背景、そして本論文の概要がまとめられている。

第2章では、ラングミュアープロジェクト (LB) 法を両親媒性高分子に適用し、固体基板上にポルフィリン基を含有する単分子膜および多層膜を作成した。メタクリル酸イソブチル (iBMA) と、ポルフィリン基を側鎖にもつアクリル酸エステルモノマーとの共重合により、ポルフィリン基を有する両親媒性高分子を合成した。この高分子の希薄溶液を気液界面上に展開することにより安定な単分子膜が得られた。表面圧-面積等温曲線の測定より、嵩高い疎水性のポルフィリンは、単分子膜中ではなく単分子膜の外に存在していることが確認された。この単分子膜を固体基板上に累積することにより、ナノメートルスケールで膜厚が制御された多層膜を作製することに成功した。吸収および蛍光分光測定により、ポルフィリン基が凝集することなく高濃度に導入できること、また、紫外可視吸収二色性測定により、ポルフィリン基の遷移双極子モーメントが単分子膜に平行に配向したポルフィリンシートになることを見出した。これにより、光物理・光化学的に重要なポルフィリン基を導入したナノ構造の構築を可能にした。

第3章では、ポルフィリン基含有高分子単分子膜における光物理過程を調べた。紫外可視吸収測定と蛍光分光測定により、ポルフィリン基の含有率が高い試料でも、ほとんどのポルフィリン基がモノマー状態で存在することを明らかにした。これにより高分子 LB 膜を用いることにより、ポルフィリン基の凝集を大幅に抑制できることが示された。さらに、ポルフィリン基のモノマー状態間の電子励起エネルギー伝達と、ポルフィリン基凝集体への励起エネルギー移動を考慮に入れたモデルに基づいてモンテカルロ法による数値シミュレーションを行った。このモデルにより得られた励起状態の時間減衰と蛍光減衰曲線とを比較して解析することにより、励起エネルギーの拡散係数とポルフィリン基凝集体の濃度を決定した。その結果、凝集体の濃度が低い系でも、励起エネルギーの伝達が効率良く起こり、凝集体へのエネルギー移動を加速していることが明らかになった。これは、ポルフィリン基が単分子膜内でランダムではなく規則的に配列しているためであると考えられた。このような励起エネルギー伝達とエネルギー移動過程の組み合わせは、植物の光合成系に見られる光エネルギー捕集系と類似しており、この研究から、高分子超薄膜が光捕集のための有用なナノ材料を与えることが示された。

第4章では、主鎖中にポルフィリン基を含むジフェニルエーテル型ポリアミド酸を合成し、そのアルキルアミン塩の単分子膜を固体基板上に累積して化学処理することにより、ポルフィリン基含有ポリイミド LB 膜を作製した。ポリイミド LB 膜中のポルフィリン基の蛍光がポリイミドに消光されずに観測され、ジフェニルエーテル型のポリイミドが、電子受容性が弱く光物理的に不活性な超薄膜を与えることを確認した。定常蛍光測定や時間分解蛍光測定、蛍光エネルギー移動法等により、この超薄膜中におけるポルフィリン基の構造と光励起状態の評価を行った。紫外可視吸収二色性測定により、ポリアミド酸アルキルアミン塩およびポリイミドの LB 膜中で、ポルフィリン基が層に平行に配向していることが示された。さらに

励起エネルギー移動法により、多層構造がナノスケールで精密に制御されていることを明らかにした。これらの研究により、ポリイミド LB 膜を用いることによりポルフィリン基の配向と分布の制御が可能になることを証明した。

第 5 章では、第 2 章、第 3 章で使用したポルフィリン基含有 PiBMA 単分子膜とピロメリット酸ジイミド (PMDI) 基を含有する電子受容性ポリイミド単分子膜を組み合わせたヘテロ多層膜について研究した。層間電子移動反応によって引き起こされる蛍光消光率の詳細な測定を行った。実験結果と Perrin モデルに基づく活性半径の値から、ポリイミド層中に欠陥が存在することを確認し、さらに構造欠陥の比率を見積もった。また、2 次元 Perrin モデルを実験結果に適用することにより、PiBMA 層中のポルフィリン基の配置を評価した。

第 6 章では、ポルフィリン亜鉛錯体を有するポリイミドからなる D 層、機能性分子を含まず光物理的に不活性なポリイミドからなる S 層、および第 5 章で用いた電子受容性 PMDI を有するポリイミドからなる A 層の 3 種類のポリイミド層からなる多層 LB 膜を作製した。表面プラズモン測定により、ポリイミド酸アルキルアミン塩とポリイミドの単分子膜の厚さがそれぞれ 0.9nm および 0.4nm であると見積もられた。このポリイミド単分子膜の薄さは、ポリイミド酸アルキルアミン塩単分子膜の化学処理の際にアルキルアミンが脱離することによって実現したものである。これは芳香環の厚みとほぼ等しく、有機系では最も薄い超薄膜であると言える。蛍光測定では PMDI によるポルフィリン励起状態の電子移動消光が確認された。ポルフィリン亜鉛錯体から PMDI への光誘起電子移動について、数値シミュレーションを行ったところ、ポリイミド層中の欠陥の存在を仮定する事により、実験結果とよく一致することが確認された。この結果から、ポリイミド LB 膜を用いることにより、ナノメートル以下の精度で光機能分子を配置できること、さらに反応距離が 1nm 程度の近距離反応である電子移動過程を膜構造により制御できることが示された。

最後に結論では、本論文で得られた成果について要約している。

論文審査の結果の要旨

機能性分子が配列したナノ構造の設計とその構築技術を確立することは、優れた特性をもつ高分子機能材料を開発する上で極めて重要な研究課題である。本論文は、光機能性分子としてポルフィリン基を含む高分子超薄膜を作製し、分光的特性の詳細な解析によりその膜構造を評価し、さらに層構造により光物理過程の制御を行った研究成果をまとめたものである。本論文は、序論を含め 6 章からなっており、得られた成果は以下のように要約される。

(1) ポルフィリン基を有する両親媒性高分子を合成し、ラングミュアープロジェクト法により高分子単分子膜を作製することに成功した。さらに得られた単分子膜について詳細な分光解析を行い、ポルフィリン基が二次元面内に高度に配向すること、高濃度までモノマー状態で分散することを明らかにした。これにより、ポルフィリン基のナノスケールの超薄膜を実現し、積層構造の制御によりその空間配置を設計・構築することを可能にした。

(2) ポルフィリン基含有単分子膜の蛍光分光測定、時間分解蛍光減衰測定より、膜中での電子励起エネルギーの移動現象を明らかにした。ポルフィリン基の高い面内密度と低い凝集体形成確率のため、励起エネルギー伝達が効率よく起こり、この単分子膜が光エネルギーの優れた捕集系になることを証明した。さらにこの優れた特性は、水面上での高分子鎖の規制のためにポルフィリン基が膜中において規則的に配列することにより現れることを明らかにした。

(3) ポルフィリン基を含むポリイミド超薄膜の作製に成功した。分子系ではもっとも薄い 0.4nm という超薄膜の実現により、ポルフィリン基の精度の高い空間制御が可能になり、さらにこの超薄膜高分子材料を用いて光物理過程の制御が行えることを実証した。

(4) 電子ドナー性であるポルフィリン基と、電子アクセプター性であるピロメリット酸ジイミド基を含むポリイミド超薄膜を用いて、光誘起電子移動の距離制御を行った。電子移動は 1nm 以下の反応距離で起こるため精密な分子配置が必要とされるが、ポリイミド超薄膜を用いることにより電子移動速度が層間距離により制御できること、また、その距離依存性を実験的に求めることに成功した。これらの結果により、ナノスケールで構造制御された有機電子材料として、高分子薄膜の有用性を示した。

以上要するに本論文は、高分子単分子膜とその積層超薄膜を用いて、光機能分子の空間配置をナノスケールの精度で制御することに成功し、励起エネルギー移動や電子移動のような光物理的素過程を高効率で制御できることを実証したものであ

り、その研究成果は、学術上、實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18年2月9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。