

氏 名	西 本 清 一 にし もと せい いち
学位の種類	工 学 博 士
学位記番号	工 博 第 541 号
学位授与の日付	昭 和 53 年 3 月 23 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 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	STUDIES ON THE RELAXATION PHENOMENA IN PHOTOPHYSICOCHEMICAL SYSTEMS (光物理化学系における緩和現象の研究)

論文調査委員 (主査) 教授 西島安則 教授 伊勢典夫 教授 東村敏延

論 文 内 容 の 要 旨

この論文は電子励起状態にある芳香族化合物の励起エネルギーの光物理学的あるいは光化学的緩和過程を、主として励起分子の光発光特性のナノ秒域での時間分解測定解析によって研究した結果をまとめたもので、3編10章よりなっている。

第1編では、電子励起状態にある芳香族分子の一分子的ならびに二分子的緩和過程と、その光発光特性に及ぼすマイクロ環境効果について論じている。

第1章では、まず、蛍光発光特性のナノ秒域での時間分解測定における最近の進歩について概説し、この一連の研究において用いた単一光子計数法による多チャンネル遅延一致法の原理ならびに装置と測定解析方法について詳述している。この研究のために構成した測定系の時間分解能は約10ピコ秒であり光発光の時間分解測定の時間分解能は励起光パルスの幅によって支配されるが、本研究での励起光パルス幅は約2ナノ秒である。

第2章では、孤立系での芳香族分子の分子内での電子励起エネルギーの緩和過程に関する研究結果について述べている。気相でのピレン分子の蛍光減衰過程を測定し、その励起光波長依存性ならびにシクロヘキサン分子の共存効果を解析し、それらがピレン分子の第一および第二励起一重項状態の等エネルギー振動準位間での可逆的分子内無輻射遷移過程を含む緩和機構によって説明されることを明らかにしている。

第3章では、溶液中での励起分子の励起寿命中の回転ブラウン運動による蛍光の偏光解消に関する研究結果について述べている。2-アミノアントラセンや9,10-ジフェニルアントラセンのグリセリン溶液より発する蛍光の偏光性を時間分解測定し、その光発光異方性比の減衰過程の解析より分子回転のブラウン運動の緩和時間を直接評価することに成功している。その緩和時間の媒体の温度および粘度に対する依存性を詳細に検討し、溶液中の分子回転拡散に関するストークス-アインシュタインの法則の適用性について考察を加えている。さらに、剛体球および回転楕円体モデルによって、非連続媒体中での

粒子の回転緩和運動について理論的考察を行っている。

第4章では、溶液中での分子の並進拡散によって律速される蛍光の動的消光機構に関する研究結果について述べている。溶液中のピレン分子の蛍光がヘキサクロロ-*p*-キシレンによって消光される機構について、まず、閃光分光法による測定から、極性溶媒中では電子移動反応、また、無極性溶媒中では励起一重項状態から三重項状態への intersystem crossing がそれぞれ重要な過程であることを明らかにしている。さらに、蛍光の減衰過程を解析し、スモルーコフスキーのモデルによって、蛍光消光の作用球半径および反応物質の分子並進拡散係数を評価し、光定常条件下での結果とも比較検討して、緩和機構を明らかにしている。

第2編では、ミセル溶液系での蛍光発光特性を解析し、不均一系における電子励起エネルギーの緩和機構について論じている。

第5章では、ポリオキシエチレン鎖をもつ中性界面活性剤のミセル水溶液中に分散したピレン分子の光発光特性をピレン濃度とミセル濃度の広範囲にわたる条件下で解析した結果について述べている。この系から発する蛍光ならびにエキサイマー発光の特性は、複数のピレン分子が可溶化されたミセル内でのピレン分子間のエキサイマー形成を含む緩和機構によって解析できることを明らかにし、光発光特性の時間分解測定解析より不均一系での分子の分配と運動に関する知見を得る基礎を確立している。

第6章では、前章で取り扱った系での蛍光ならびにエキサイマー発光の応答関数の解析から、分子の分配挙動について詳細に述べている。この系でのミセル間のピレン分子の分配はボーズ-アインシュタインの統計に従うことを明らかにし、不均一系での分子の分配の緩和時間と励起エネルギーの緩和時間の相対的關係について論じている。

第3編では、電子励起エネルギーの光化学的緩和系として、光化学的電荷移動反応によって開始されるカチオン重合反応について論じている。

第7章では、*N*-ビニルカルバゾール (VCZ) の基底状態における2, 4, 7-トリニトロフルオレノン (TNF) との電子供与体-受容体 (EDA) 錯体の光励起によって開始される重合反応機構に関して光定常条件下で行った研究結果について述べている。ニトロベンゼン中でこの EDA 錯体を光励起すると、カチオン重合反応が進行するが、反応動学的解析から、この重合反応はフリーカチオンによる成長と二分子的な中和による停止を含む機構によることが明らかにされた。

第8章では、上記重合系における成長活性種の平均寿命を回転セクター法によって測定し、速度論的諸量と組合せて、各素反応の速度定数を評価した研究結果について述べている。ニトロベンゼン中30°Cにおけるフリーカチオンによる成長速度定数として約 $9 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ を得ている。

第9章では、閃光法によって、この光カチオン重合系の反応中間体について行った研究結果を述べている。閃光分光法による結果から、VCZのカチオンラジカルがVCZ-TNFの錯体の光励起によって生じることが確かめられ、さらに、閃光法による過渡的電導度の測定から、このEDA錯体の光イオン化が一光子過程によることが結論された。この光イオン化の量子効率と、溶媒の極性との関係を極限状態におけるオンサガー確率によって解析している。過渡的電導度の減衰過程は二分子的の中和反応によるイオンの消失機構によって説明できることを明らかにしている。

第10章では、上記の光カチオン重合反応と比較検討するため、VCZ の ビアセチルによる光増感ラジカル重合反応について行った研究結果について述べている。この系は通常の光ラジカル重合機構によって解析できるが、ベンゼン中30°C でのラジカルによる成長速度定数を約 $9 \times 10^2 \text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$ と評価し、光カチオン重合と光ラジカル重合の反応速度について論じている。

論文審査の結果の要旨

光励起された分子の電子励起エネルギーの光物理学的あるいは光化学的緩和に関する研究は、近年、ナノ秒域での光発光特性の測定解析の技術の著しい進歩によって、それら緩和過程についてのより直接的な知見が得られるようになり、新たな展開をとげつつある。この論文は、そのような分子の励起エネルギーの緩和機構に関する基礎的知見に立脚して、主として芳香族化合物の分子ならびに錯体の電子励起エネルギーの緩和過程における系のマイクロ環境効果を攻究しようとしたものである。著者はこの一連の研究のために、ナノ秒域での光発光特性解析を時間分解能10ピコ秒程度で行ない得る測定系を構成して、励起種の減衰と系における分子運動を測定している。得られた成果の主なものはおおむね次のとおりである。

1) 孤立系での励起エネルギー緩和として、ピレン分子の気相での蛍光発光の時間分解測定を行い、励起光波長依存性などの詳細な解析によって、internal conversion を含む緩和機構についての明確な知見を得た。

2) 溶液系では、アントラセン誘導体の発する蛍光の偏光特性の時間分解測定より、分子の励起寿命中の回転のブラウン運動による回転緩和についての直接的な評価を可能にし、その知見に基づく理論的検討においても見るべき成果を得た。

また、ピレン分子の蛍光の動的消光機構の閃光分光法による解析と蛍光の減衰過程の時間分解測定より、励起分子と消光剤分子の相互作用による intersystem crossing や電子移動に対する溶媒の極性効果と並進ブラウン運動による律速機構について実証的解析を行い、この光物理学的過程におけるマイクロ環境効果の理解に寄与した。

3) 不均一媒体系として、ミセル溶液中に分散したピレン分子の蛍光発光と励起ピレン分子の形成するエキサイマーの発光を時間分解測定し、それらの減衰過程の解析から、不均一系における励起分子の分配と分子の運動についての的確な知見を得る研究方法を確立した。

4) 錯体の電子励起エネルギーの光化学的緩和の系として、N-ビニルカルバゾールと2,4,7-トリニトロフルオレノンの EDA 錯体の光励起によるカチオン重合反応について、閃光分光法ならびにパルス励起による過渡的電導度測定などにより詳細な反応動力学的解析を行ない、また、光ラジカル重合反応との速度論的な比較も試み、新しい知見を加えた。

以上要するに、この論文は種々のマイクロ環境下での芳香族分子の電子励起エネルギーの光物理学的あるいは光化学的緩和過程を、ナノ秒域ないしマイクロ秒域での励起種の時間分解測定を中心にして解析したもので、新しい研究方法によって、光物理化学系での緩和現象の研究の基礎の確立に貢献し得る新知見を加えたものである。本論文の成果は、学術上、實際上寄与するところが少なくない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として価値あるものと認める。