

学 位 論 文 題 名

LB 膜中における色素分子の
電場変調光物性と分子素子への応用

学位論文内容の要旨

近年、光機能分子材料の開発が盛んに行われ、そこで用いられる機能性色素の光物理化学的性質を調べる重要性になっている。ここで問題とする機能性色素とは、特に光との相互作用において発現する種々の現象、光導電性、可逆的光化学反応（フォトクロミック反応）、非線形光学現象、光起電力など実用上新しい機能性材料に関する現象を担う色素の総称である。これらの色素分子に対して、特殊な官能基を導入したり、色素骨格そのものを変えることの他に、色素分子を一定の配向と配列をもった特定の集合体をつくることによって、高度な機能性を発現させることが可能となる。多数の分子が一定の配列・配向をもって並べられた分子組織体は、高分子フィルム、液晶、ラングミュア・プロジェクト（LB）膜を用いることによってつくることができるが、中でも種々異なる分子のヘテロ積層構造をつくるためにはLB膜の方法が用いられる。LB膜は、ステアリン酸などの両親媒性化合物を清浄な水面上に単分子膜として展開し、一方から加圧することにより凝縮膜を形成させ、これを固体基板上に移し取ってつくられる累積多層膜である。この手法によれば比較的任意にヘテロ分子積層体を作製することができることから、最近では基礎から応用に至る広い分野において興味をもたれている。このLB膜の物理化学的性質についてはすでに多くの研究がなされているが、未だ多くの問題が残されている。

本研究では、先ずLB膜中の色素分子の基本的な性質、すなわち色素分子の分散構造、エネルギー準位構造に関するStark効果、および励起エネルギー移動について調べ、次いで励起エネルギー移動およびフォトクロミック反応を利用した光スイッチング素子を試作し、その適応性に関する評価を行った。本論文はこれらの研究結果をまとめたものであるが、以下にその概要を記す。

第2章においては、典型的な色素であるシアニン系色素について、LB膜中において形成される会合状態を、Stark効果すなわちLB膜の両面に蒸着したアルミニウム薄膜電極を通して印加した外部電場によるエネルギー準位構造の変化を調べ、光励起に伴って起こる、色素分子の電気双極子モーメントおよび分極率に関する基底状態と励起一重項状態間の変化を、いくつかの特徴的な吸収帯について求めた。その結果、LB膜中においては

いくつかの二量体および高次会合体が形成されることを見いだすと共に、それらの光励起に伴う電気双極子モーメントや分極率の変化をはじめて明らかにした。

第3章においては、シアニン系色素であるオキサシアニンを用いてLB多層膜における層間の励起エネルギー移動について、ピコ秒時間分解蛍光スペクトルを測定・解析し、励起エネルギー移動のサイト選択性について調べた。その結果、エネルギー移動によってなされる励起と通常の光励起の場合とは異なる蛍光スペクトルを与えることがわかり、層間エネルギー移動においてはサイト選択が起こることが明らかとなった。

第4章においては、シアニン系色素LB多層膜の中にフォトクロミック分子を含む単分子膜を組み込み光スイッチング並列演算素子の試作を行った。フォトクロミック分子としてスピロピラン／メロシアニンを用い、UV光あるいは可視光照射によって決まる光化学反応に応じて、励起エネルギー移動をスイッチすることができ、これを2次元並列演算素子として用いた場合の特性について検討した。その結果、ドナー層、アクセプター層からの蛍光はUV光または可視光の照射により変調され、励起エネルギー移動のスイッチングが行われていることが判り、そのスイッチング速度は適当な光源を用いた場合 10^4 s^{-1} と求められた。この光スイッチング素子の演算性能Pを見積ると、 $P = 1 \times 10^{12}$ NOT 演算 s^{-1} となり、現在研究が進められている光スイッチング素子、すなわち液晶ライトバルブ ($P = 7 \times 10^9$)、光双安定素子 ($P = 7 \times 10^{12}$)、光・電子ハイブリッドデバイス ($P = 6 \times 10^{14}$) およびOPALS ($P = 1 \times 10^{19}$)等の光スイッチング素子とほぼ同等の性能を持ち、ここで試作したフォトクロミックLB膜は光スイッチング分子素子、とりわけ光コンピューターにおける2次元光変調器として応用できることが判った。

第5章においては、第4章における光スイッチングLB多層膜の動作特性を測定するための高感度蛍光分光光度計の製作について述べた。申請者が作製したこの装置は市販の装置と比較して約100倍高感度であることがわかった。

第6章においては、本研究における総括を行い、これらの研究の意義を明確にした。

以上のように申請者は、LB膜中における色素分子の電気的および光化学的特性を明らかにし、その分子素子としての適応性および有効性を明らかにした。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 山 崎 巖
副 査 教 授 吉 田 宏
副 査 教 授 下 村 政 嗣（理学研究科）
副 査 助教授 太 田 信 廣

学 位 論 文 題 名

LB 膜中における色素分子の 電場変調光物性と分子素子への応用

近年、光機能分子材料の開発研究が盛んに行われ、色素分子を一定の距離と配向をもって配列させたLB膜などの分子組織体が注目されているが、そこに組み込まれた機能色素分子の光物理化学的性質を調べるのが重要になっている。本研究では、先ずLB膜中の色素分子の基本的な性質、すなわち色素分子の分散構造、エネルギー準位構造に関する Stark 効果、および励起エネルギー移動について調べ、次いで励起エネルギー移動およびフォトクロミック反応を利用した光スイッチング素子を試作し、その実用性に関する評価を行った。本論文はこれらの研究結果をまとめたものである。

第1章においては、典型的な色素であるシアニン系色素がLB膜中において形成される会合状態を、Stark 効果すなわちLB膜の両面に印加した外部電場によるエネルギー準位構造の変化を調べ、光励起に伴って起こる、色素分子の電気双極子モーメントおよび分極率の変化を求め、その結果、LB膜中においてはいくつかの二量体および高次会合体が形成され、それらの物理化学的性質をはじめて明らかにした。

第2章においては、シアニン色素を用いてLB多層膜における層間の励起エネルギー移動について、ピコ秒時間分解蛍光スペクトルに基づいて解析し、エネルギー移動によってなされる励起と通常の光励起の場合とは異なる蛍光スペクトルを与えること、すなわちサイト選択が起こることを見出し、その機構を明らかとした。

第3章においては、シアニン色素LB多層膜の中にフォトクロミック分子を含む単分子膜を組み込み光スイッチング並列演算素子の試作を行い、UV光あるいは可視光照射によって決まる光化学反応に応じて、励起エネルギー移動をスイッチすることができ、これを2次元並列演算素子として適用できることを明らかにした。

以上のように本論文は、LB膜中の分子の興味ある光物性を明かし、これを新しい光論理素子のモデルへ応用し、分子機能学の進歩に寄与するところ大である。

よって著者は、北海道大学博士（工学）の学位を授与される資格あるものと認める。