

学 位 論 文 題 名

L B 配向分子膜系における
層間光誘起電子移動反応と外部電場効果

学位論文内容の要旨

分子配列系における光誘起電子移動反応の研究およびその反応を何らかの外部擾動によって制御することに関する研究は、光化学反応を利用した光機能材料の開発や光化学反応機構の基礎的な理解を得るうえで重要である。とくに電子供与体分子（D）と受容体分子（A）を一定の配向と距離をもって配列させた配向分子膜を用いて、光誘起電子移動反応の電場効果を調べその機構を明らかにすることは、化学反応と外部電場との関係を一般的な立場から明らかにするとともに、実際的な光機能性材料の設計に結びつくので大きな意義がある。この問題はまた、植物の光合成反応中心における超高速・高効率電子移動反応が、種々の色素分子の特定の配列構造の中で起こり、周囲の蛋白分子から生ずる局所電場に依存していることとの関連を明らかにするうえでも重要である。

本研究は、分子間の距離と配向を制御した配向分子膜における光誘起電子移動反応の特性とその反応に対する電場効果について明らかにした研究である。

第1章は、本論文の序論として、本研究の目的と意義、実験方法の原理と方法、すなわちラングミュア・プロジェクト（LB）法を用いた分子配向膜の構造と作成方法、電場変調吸収および蛍光スペクトルの実験方法とその原理について述べた。

第2章では、吸収・蛍光スペクトルに対する電場効果に関して、他の研究者によってこれまでに行われてきた研究を概括し要約するとともに、本研究において観測した電場変調吸収スペクトルや電場変調蛍光スペクトルの解析にあたって考慮したシュタルクシフトの基礎的な説明を述べた。

第3章では、電子供与体として働く蛍光性色素オキサカルボシアニン（OCC）を脂肪酸との混合LB膜として累積したときの、吸収、蛍光特性およびその電場効果について述べた。混合LB膜中のOCCは、濃度が増すとともに吸収スペクトルが変化し、高濃度では二量体を形成し、通常の蛍光および電場変調蛍光スペクトルがいずれも単量体のものとはまったく異なることが明らかにされた。

第4章では、OCC混合LB膜の上に、スペーサーを介して、電子受容体として働く

ビオローゲン (VIO) 混合膜を累積した多層膜を作成し、光励起された OCC から VIO への層間電子移動反応とその電場効果について述べた。電場を印加する方向によって電子移動反応が促進あるいは抑制されることがわかり、分子配列系では電場により電子移動反応が制御できることが明らかとなった。

第5章では、上記のLB多層膜において、D層とA層の間に長さの異なる種々の脂肪酸、すなわちパルミチン酸 (23 Å) , ステアリン酸 (25 Å) , アラキン酸 (27 Å) , ベヘン酸 (29 Å) を挿入することによりD—A層間距離を変化させ、電子移動反応の電場効果に対する距離依存性について述べた。外部電場が反応のポテンシャル障壁に影響を及ぼしていることが示され、固体膜中の電子移動が量子トンネリング機構によって起こっていることを明らかにした。

第6章では、OCC混合LB膜への光照射においてみられる不可逆的な光化学変化について述べた。強い光照射の下では吸収および蛍光スペクトルに変化が起こり、これはOCC二量体から単量体への変化さらに単量体の光分解に至る光化学反応であることを明らかにした。

第7章では、本研究の総括および結論を述べた。本研究の結論として、固体膜中の光誘起電子移動反応は量子トンネリング機構による反応であり、外部電場は反応ポテンシャル障壁の高さを変える作用をもっていることがわかり、電子移動反応は電場の向きと大きさによって制御できることが明らかとなった。これは配向分子膜における光誘起電子移動とその外部電場を利用することにより、光スイッチング等の光機能材料素子ができることを示唆している。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 山 崎 巖

副 査 教 授 市 川 恒 樹

副 査 教 授 小 笠 原 正 明

副 査 教 授 太 田 信 廣 (電子科学研究所)

学 位 論 文 題 名

L B 配向分子膜系における 層間光誘起電子移動反応と外部電場効果

分子配列系における光誘起電子移動反応の研究およびその反応を何らかの外部摂動によって制御することに関する研究は、光化学反応を利用した光機能材料の開発や光化学反応機構の基礎的な理解を得るうえで重要である。とくに電子供与体分子 (D) と受容体分子 (A) を一定の配向と距離をもって配列させた配向分子膜を用いて、光誘起電子移動反応の電場効果を調べその機構を明らかにすることは、化学反応と外部電場との関係を一般的な立場から明らかにするとともに、実際の光機能性材料の設計に結びつくので大きな意義がある。この問題はまた、植物の光合成反応中心における超高速・高効率電子移動反応が、種々の色素分子の特定の配列構造の中で起こり、周囲の蛋白分子から生ずる局所電場に依存していることとの関連を明らかにするうえでも重要である。

本研究は、分子間の距離と配向を制御した配向分子膜における光誘起電子移動反応の特性とその反応に対する電場効果について明らかにした研究である。配向分子膜としてラングミュア・プロジェット (LB) 多層膜を用い、分子膜の両面に金属薄膜電極を蒸着した試料について、電場変調吸収および蛍光スペクトルを測定し、そこに現われるシュタルクシフトの解析に基づいて電子移動反応の電場効果の特性を明らかにした。またピコ秒時間分解蛍光スペクトルと減衰曲線の解析によってLB膜中の分子分散状態と会合体形成についても明らかにした。本研究の成果は次のように要約される。

(1) 電子供与体として働く蛍光性色素オキサカルボシアニン (OCC) を脂肪酸との混合LB膜として累積したとき、OCC濃度が増すとともに吸収スペクトルが変化し、高濃度では二量体が形成され、通常の蛍光および電場変調蛍光スペクトルがいずれも単量体のものとはまったく異なることが見いだされ、二量体では電気双極子モーメントが著しく増すことを明らか

にした。

(2) OCC 混合LB膜の上に、スペーサーを介して、電子受容体として働くビオローゲン(VIO) 混合膜を累積した多層膜を作成し、光励起されたOCC から VIO への層間電子移動反応とその電場効果について調べ、電場を印加する方向によって電子移動反応が促進あるいは抑制されることがわかり、分子配列系では電場により電子移動反応が制御できることを明らかにした。

(3) 上記のLB多層膜において、D層とA層の間に長さの異なる種々の脂肪酸、すなわちパルミチン酸 (23 Å) , ステアリン酸 (25 Å) , アラキン酸 (27 Å) , ベヘン酸 (29 Å) を挿入することによりD-A層間距離を変化させ、電子移動反応の電場効果に対する距離依存性について調べ、外部電場が反応のポテンシャル障壁に影響を及ぼしていることが示され、固体膜中の電子移動が量子トンネリング機構によって起こっていることを明らかにした。

(4) OCC 混合LB膜への光照射においてみられる不可逆的な光化学変化について調べ、強い光照射の下では吸収および蛍光スペクトルに変化が起これ、これはOCC 二量体から単量体への変化さらに単量体の光分解に至る光化学反応であることを明らかにした。

本研究の結論として、固体膜中の光誘起電子移動反応は量子トンネリング機構による反応であり、外部電場は反応ポテンシャル障壁の高さを変える作用をもっていることがわかり、電子移動反応は電場の向きと大きさによって制御できることが明らかとなった。これは配向分子膜における光誘起電子移動とその外部電場を利用することにより、光スイッチング等の光機能材料素子ができることを示している。

これを要するに、著者は光誘起電子移動反応の電場印加による効果を明らかにし、光物理化学および光機能性材料開発に大きく寄与した。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。