

## 論文の内容の要旨

論文題目      デンドリマーの分光化学的研究

氏      名                      若林 由記

### 1. 緒言

デンドリマーは、1985年に Tomalia 等によって始めて合成された 3 次元樹枝状構造の高分岐高分子である。1997 年、Jiang 等はアリルエーテルデンドリマーの中心に組み込んだアゾベンゼン (L5AZO) の *cis-trans* 転位が、ニクロム光源からの赤外光照射(波長: 6.26  $\mu\text{m}$ , エネルギー: 0.2 eV)で誘起されること、この反応速度が照射光強度の 5 次に依存することを見出した。しかし、通常アゾ基の *cis-trans* 転位( $E_a=0.82$  eV)は、可視光照射または加熱によってのみ起こる。また、分光器のニクロム光源で 5 光子過程を誘起することは殆ど不可能である。このようなデンドリマーの特異な光化学特性を明らかにするためには精密分光化学測定が必要であり、特にエネルギー緩和過程の評価には無輻射過程を直接観測することのできる光熱変換分光法が必須であると考えた。そこで本研究では、1) 精密赤外吸収測定システムの開発およびデンドリマーの赤外吸収光子数の評価 2) 熱レンズ測定システムの開発および吸収・蛍光・熱レンズ測定によるエネルギー収支の評価 3) 光熱変換効果の変調周波数依存測定によるエネルギー貯蔵時間の検討 4) 過渡レンズ分光測定システムの開発および時間分解分光計測によるエネルギー移動・貯蔵機構の検討など、様々な分光化学測定法を開発および改善し、デンドリマーの光特性を測定して、特異な光化学挙動を明らかにすることを目的とした。

### 2. 実験

2-1. 試料      デンドリマーには球やコーン形などの形状があるが、デンドリマーの光反応特性とその構造は密接に関係しており、L5AZO の *cis-trans* 異性化は幾何異性体でも球形のみで観測された。本研究において、赤外照射による吸収光子数測定には L5AZO の  $\text{CHCl}_3$  溶液を、その他の実験では中心にアゾベンゼンを含まないアリルエーテルデンドリマー ( $\text{L4}(\text{Ar})_2$ ) の異性体三種の  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  溶液を用いた  $[\text{Ln}(\text{Ar})_m]$ ;  $n$  はデンドリマーの世代(層)数、 $\text{Ar}$  はデンドリマーのモノマーユニットの種類(アリルエーテル)、 $m$  はコア分子に結合しているアリルエーテル

デンドロンの数を表す。]

2-2. 赤外光子束および絶対吸収光子数の精密測定 一般に波長  $6\mu\text{m}$  の中赤外域では光子エネルギーが小さいので光電効果が起こらず、光子のカウントは非常に難しい。そこで、絶対校正された真空熱伝対と、赤外光ビームが試料溶液全体に照射される小型セル、赤外光度計から構成される精密赤外吸収測定システムを開発した。L5AZO 分子1個の平均吸収光子数は、試料溶液から溶媒のみの信号を引くことで、試料の吸収量を求め、試料セル内の分子数から計算した。

2-3. エネルギー収支測定 通常、化学反応など他にエネルギーを消費する経路の無い場合、光吸収エネルギーは輻射緩和と無輻射緩和を合わせたエネルギーに等しくなり、 $\eta_r + \eta_{nr} = 1$  ( $\eta_r$ : 輻射緩和の量子収率,  $\eta_{nr}$ : 無輻射緩和の量子収率)の関係が成り立つ。そこで、本実験では球形と2種のコーン形の計3種の  $\text{Ar}(\text{L4})_2$  異性体を用いて、エネルギー収支の分子形状依存性を検討した。赤外励起での検討は実験的に非常に困難であること、また、後に検証するが、励起状態の寿命がエネルギー貯蔵に関与しているのではないとの仮定から、 $6.26\mu\text{m}$  の振動励起(芳香環の骨格振動)の代わりに、 $244\text{nm}$  の電子励起(芳香環の  $\pi\text{-}\pi^*$ )遷移を励起波長とした。吸収量を一定にするため、試料溶液は厳密に調製した。用いた試料は本実験条件下では燐光を出さないで、輻射緩和の量子収率は蛍光から解析した。無輻射緩和の量子収率は熱レンズ分光測定装置を作製し、熱レンズ信号から解析した。吸収および蛍光は各々吸光光度計及び蛍光光度計で測定した。熱レンズ測定は  $\text{Ar}^+$  レーザーの第二高調波( $244\text{nm}$ )を励起光、He-Ne レーザーの  $633\text{nm}$  をプローブ光とした。

2-4. 熱レンズ分光法による無輻射緩和速度の測定 励起光の変調周波数を変化させて熱レンズ信号を測定することで、無輻射緩和過程の速度に対する情報を得ることができる。そこで、本実験では2-3.と同じ実験条件下で熱レンズ信号の変調周波数依存性( $4\text{ Hz}\sim 1\text{ kHz}$ )を測定した。

2-5. 時間分解分光測定 輻射緩和についてはナノ秒蛍光寿命装置(励起光:  $266\text{nm}$ ,  $280\text{nm}$ )を用いてナノ秒領域における蛍光寿命を測定した。無輻射緩和についてはポンププローブ法を用いた過渡レンズ法を用いた。励起光には Ti:Sapphire レーザーの OPA 出力( $532\text{nm}$ ,  $560\text{nm}$ )を用い、2光子吸収を利用した。

### 3. 結果と考察

3-1. 吸収光子数の精密測定 作製した絶対吸収測定システムにより、ニクロム光源からの光子束および L5AZO の絶対吸収を精密に測定した。本測定結果から算出した L5AZO の吸収断面積は  $1.2\times 10^{-9}\text{ cm}^2/\text{分子}$ 、吸収光子数は、 $3.7\times 10^{-3}\text{ 光子}/\text{分子}/\text{秒}$ であり、通常の分子と変わらぬ値であった。さらに本測定結果から、1分子の L5AZO が5光子を吸収する時間を計算したところ22分であった。この貯蔵時間は、L5AZO 中のアゾ基の *cis-trans* 転位が飽和に達する時間と良く一致した。以上の結果から、5光子同時吸収の可能性は無く、赤外光子が1光子ずつ逐次的に *cis*-L5AZO に吸収され、5光子吸収された時点でその全エネルギーを用いて *cis-trans* 転位が起きるといふ過程が考えられた。しかしこの場合、吸収した光子のエネルギーが分オーダーで

散逸されず分子内に貯蔵されるという、通常では考えられない機構が必要であると結論した。

3-2. 吸収・蛍光・光熱変換測定によるエネルギー収支の評価 上記吸収光子数測定の結果より、L5AZO は吸収した光子のエネルギーを分子内に貯え、そのエネルギーを分子内化学反応に供給している可能性があることが示された。また、5光子吸収による *cis-trans* 転位は、球形の L5AZO にしか観測されなかったことから、この機構にはデンドリマーの形状が重要な役割を果たしていると考えられる。そこで、中心に化学反応を起こすような分子を持たないアリルエーテルデンドリマーの3種の立体異性体 *o*-、*m*-、*p*-Ar(L4)<sub>2</sub> について、形状が輻射・無輻射過程に与える影響を調べた。ここで *p*-Ar(L4)<sub>2</sub> の分子構造は3次的に球形であり、他はコーン形である。

波長 244nm の光に対して光吸収量を一定にした時、*o*->*m*->*p*-の順の蛍光強度が観測された。一方、熱レンズ信号は *m*->*o*->*p*-の順であった。*o*-および *m*-Ar(L4)<sub>2</sub> の輻射・無輻射エネルギーの和が吸収光エネルギーに等しいと仮定してエネルギー収支を解析した。その結果、*p*-Ar(L4)<sub>2</sub> では、吸収エネルギーに対して緩和エネルギーが約 50% 欠損していた。熱レンズ分光測定では、分子外に放出されたエネルギーにより熱レンズ信号が発生するので、この欠損は *p*-Ar(L4)<sub>2</sub> が分子外にエネルギーを放出せず分子内部に貯蔵しているエネルギーであると考えられ、紫外光で芳香環を励起した場合でも、球形でサイズが大きいアリルエーテルデンドリマーは分子内部にエネルギーを貯蔵することが示された。

3-3. 熱レンズ分光法によるエネルギー貯蔵時間の検討 次にエネルギー貯蔵時間を検討するため、1 kHz~4 Hz まで変調周波数を変化させて *o*-、*m*-、*p*-Ar(L4)<sub>2</sub> 溶液および CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> の熱レンズ信号の周波数依存測定した。*p*-Ar(L4)<sub>2</sub> の熱レンズ信号は、全周波数領域で *o*-および *m*-Ar(L4)<sub>2</sub> に比べて小さかった。この傾向は濃度を変えても同じであった。これより、*p*-Ar(L4)<sub>2</sub> から放出される無輻射緩和エネルギーは少なくとも 125 ms 以下では溶媒に伝わりにくいと考えられた。さらに、本測定の熱レンズ信号強度と 3-2. の蛍光強度比から分子内エネルギー貯蔵率を計算し、周波数依存解析したところ、8 Hz~200 Hz の周波数では約 0.5 でほぼ一定であった。このこともエネルギー貯蔵が長時間継続していることの証拠となる。ここで、*p*-Ar(L4)<sub>2</sub> でも微小ながら無輻射過程が観測されたことより、1 ms より十分速い無輻射緩和過程が *p*-Ar(L4)<sub>2</sub> にも存在すると考えられる。本熱レンズ信号の周波数依存測定より、*p*-Ar(L4)<sub>2</sub> には、1 ms より十分速い緩和と、無輻射緩和が 125 ms より長いエネルギー貯蔵という2つの過程が存在することも示された。

3-4. 時間分解分光計測 吸収光子数、エネルギー収支、エネルギー貯蔵時間の評価から、球形で世代の大きな Ar(L4)<sub>2</sub> は長時間・高貯蔵率の分子内エネルギー貯蔵能を有することが示された。本実験からこのエネルギー貯蔵は、赤外光照射による芳香環の骨格振動励起でも、紫外光照射による芳香環の  $\pi$ - $\pi^*$  電子的励起でも起きることが示された。これより、見出された特異な分子内エネルギー貯蔵の機構について、1. *p*-Ar(L4)<sub>2</sub> 分子の励起状態の寿命が長く緩和が遅い、2. *p*-Ar(L4)<sub>2</sub> 分子の緩和は速いがエネルギーが分子系外に放出されない、という2つの可能性が考えられた。そこで、時間分解蛍光寿命測定により双極遷移の緩和挙動を、過渡レンズ分光測定によりその他の無放射過程の緩和挙動を検討した。その結果、*o*-、*m*-、*p*-Ar(L4)<sub>2</sub> の蛍光寿

命は $\sim 2$  ns で、全て等しいことがわかった。また、過渡レンズ分光測定結果も *o*-、*m*-、*p*-Ar(L4)<sub>2</sub> で違いは見られなかった。これより、*p*-Ar(L4)<sub>2</sub> 分子の緩和挙動のみが特殊ではないことが示され、エネルギー貯蔵は緩和の後に起きていると考えられた。

これまで光捕集タンパクやエネルギー貯蔵錯体に知られているエネルギー貯蔵は長くても $\sim 100$  ns レベルである。また、分子全体が電荷分離や共役系のモデルには $\sim 100$  ms のエネルギー保持も報告されているが、アリルエーテル dendrimer は分子全体が非共役である。つまり、本研究で見出したような 125 ms 以上という長時間の分子内エネルギー貯蔵の報告はこれまでに無い。サイズの大きい球形のアリルエーテル dendrimer は、最外層が非常に密で結合の回転がほとんど起こらないにも関わらず、分子中心に向かうに連れ急激に疎と成り、原子は溶液中同然、自由に動けることがわかっている。この構造特異性から、長時間分子内エネルギー貯蔵は dendrimer 内部の原子群が非線形結合振動子系を構成するモデルで説明できるのではないかと考えた。このモデルは Fermi により 1950 年代に提案された理論的な力学モデル (Fermi-Ulam-Pasta ; FPU 理論) を 3 次元に拡張したものである。

#### 4. 結言

本研究では、アリルエーテル dendrimer の特異な光化学特性を明らかにするため、中赤外光子束、熱レンズ分光システム、過渡レンズ測定システムおよび試料調製システムを作製し、LSAZO の絶対吸収光子数および *o*-、*m*-、*p*-Ar(L4)<sub>2</sub> のエネルギー収支、貯蔵時間、緩和ダイナミクス、貯蔵機構を評価した。その結果、球形でサイズの大きなアリルエーテル dendrimer が分子内にエネルギーを貯わえることを明らかにした。エネルギー貯蔵機構については、分子内におけるソリトン様の散逸しないエネルギー伝播機構を考えた。本研究で得られた知見を基に、今後、新たなエネルギー伝播・貯蔵機構の解析や、新たなエネルギー貯蔵物質の構築や低品位赤外光の分光分析への応用など、基礎的、応用的研究が大きく発展して行くものと期待される。

\* 論文提出者が提出したものを添付する。