

審査の結果の要旨

論文提出者氏名

若林由記

本論文は、 dendritic の特異な分光化学特性およびエネルギー貯蔵能について述べたものであり、6章から構成されている。

第1章は序論であり、本研究の背景と共に、本研究の学術的意義および目的を述べている。通常、分光学的見地からインコヒーレント光源による5光子過程は考えられず、これはアリルエーテル dendritic が有する構造特性に基づく光特異性に起因すると考えられた。そこで、第2章より分光化学的実験を行い、 dendritic の分光化学特性を評価・検討している。

第2章では、中赤外精密測定システムを開発し、5光子過程を誘起したニクロム光源からの $6.3\ \mu\text{m}$ の赤外光子束およびアゾ dendritic (LSAZO) の絶対吸収測定を報告している。その結果から LSAZO 分子の吸収光子数は 10^3 個/秒であり、5光子過程に基づく化学反応を誘起するためには、吸収した赤外光子のエネルギーを分子内に貯える必要があることを示している。

第3章では、通常分子では放射・無放射緩和量子収率の和が1になることに基づき、アリルエーテル dendritic のエネルギー貯蔵の可能性とその構造依存性を検討している。ここで無放射緩和過程は、光熱変換分光法の1つである熱レンズ分光測定システムを開発し、直接評価を行っている。本実験においては、励起法は振動励起でも電子的励起でもエネルギー貯蔵過程には影響せず、球状ではない *o*-, *m*-Ar(L4)₂ はエネルギーを貯蔵しないと仮定の元に、吸収・蛍光・光熱変換測定によりエネルギー収支を評価している。その結果、球状の *p*-Ar(L4)₂ が溶媒に無放射緩和による熱を伝えにくく、吸収した光子のエネルギーの約50%を分子内に貯えることを明らかにした。

第4章では、熱レンズ分光測定の変調周波数依存測定を行い、光熱変換効果の応答時間を評価している。第3章と同様の手法でエネルギー収支を評価し、*p*-Ar(L4)₂ が少なくとも125 ms もの長時間、吸収した光のエネルギーを分子内に貯えることを明らかとしている。また、*p*-Ar(L4)₂ による分子内エネルギー貯蔵率は約50%と高く、変調周波数および濃度に依存しないことを示している。

第5章では時間分解分光測定により、分子内エネルギー移動および貯蔵機構に関する検討を行っている。第4章までに示された *p*-Ar(L4)₂ の分子内エネルギー貯蔵に対し、1. *p*-

Ar(L4)₂ の励起状態の寿命が長く、緩和が遅いためエネルギーが保持されている、2. *p*-Ar(L4)₂ の緩和自体は速いが、何らかの要因でエネルギーが分子外に放出されていないという2つの可能性を挙げ、評価を行っている。3種の Ar(L4)₂ の構造異性体についてナノ秒時間分解蛍光寿命測定を行い、双極遷移過程の緩和挙動および緩和時間を検討した結果、*p*-Ar(L4)₂ の緩和時間および緩和挙動は *o*-, *m*-Ar(L4)₂ と同じであることを明らかにしている。また、高速光熱変換効果をとらえる過渡レンズ分光測定を行い、双極遷移以外の無放射緩和過程についても *o*-, *m*-, *p*-Ar(L4)₂ で差異が無いことを示している。これらの結果から、*p*-Ar(L4)₂ の特異な分子内エネルギー貯蔵は励起状態の持続によるものではなく、励起状態にある分子が緩和した後にそのエネルギーが分子内に貯えられることに依るものだと結論している。最後に本研究結果と他のエネルギー貯蔵に関する知見とを比較・検討を行い、*p*-Ar(L4)₂ の分子内エネルギー貯蔵はこれまで検討されている光捕集モデルの貯蔵機構とは全く異なり、長時間減衰せず且つ等分散しないエネルギー移動過程が不可欠であると考えている。世代が大きく球状のアリルエーテル dendrimer では、最外層が非常に密で原子がほとんど動けない一方、分子中心に向かうに連れ dendrimer 構造が急激に疎と成り、溶液中同様動きやすい。これより、Fermi-Pasta-Ulam 理論を3次元に拡張したエネルギー貯蔵機構を提案し、*p*-Ar(L4)₂ 内部における、非線形結合振動子系の力学的エネルギー伝播に基づく新たな分子内エネルギー貯蔵機構の存在を示している。

第6章では、本論文を総括すると共に、本研究の展望を述べている。基礎的研究としては、提案している非線形系結合振動子系のモデル化や分子内化学反応機構の検討が、エネルギー貯蔵機構の解明に大きく寄与するであろうと述べている。また、発展的研究としてはエネルギー貯蔵物質や赤外ラベル分子としての利用を挙げ、新たな化学および分析法へ展開して行くであろうと期待している。

以上のように、本論文では、これまで知られていなかったアリルエーテル dendrimer の分光化学特性を明らかにし、その構造特異性がもたらす、新たな機構に基づく分子内エネルギー貯蔵を見出すと共に、化学および分光化学の発展に重要な知見を与えるものである。

よって本論文は、博士（工学）の学位請求論文として合格と認められる。