

氏名(本籍)	にしむらよしのぶ 西村賢宣(鳥取県)
学位の種類	博士(理学)
学位記番号	博乙第918号
学位授与年月日	平成5年10月31日
学位授与の要件	学位規則第5条第2項該当
審査研究科	化学研究科
学位論文題目	Electron Transfer and Relaxation Processes of the Excited States of Organic Dye Molecules (有機色素分子の光誘起による電子移動および励起エネルギー緩和過程)
主査	筑波大学教授 理学博士 徳丸克己
副査	筑波大学教授 理学博士 菊池修
副査	筑波大学教授 理学博士 安藤亘
副査	筑波大学教授 理学博士 池田龍一
副査	筑波大学助教授 理学博士 桜木宏親

## 論 文 の 要 旨

本論文は有機色素分子の励起状態が行なう電子受容体との間の電子移動反応を支配する因子及びその励起エネルギーの緩和過程並びにこれらの研究を行なうために構築した高速過渡分光装置とそのデータ処理システムの設計について述べたものである。

第1章は励起状態及びそれから生ずる反応中間体を観測するために構築したナノ秒過渡吸収装置の設計と、信号の適切なコンピュータ処理による過渡種の時間分解スペクトル、およびその寿命の解析のためのソフトウェアを作成し、装置のコンピュータ制御による自動化の実現を述べている。またピコ秒範囲の励起一重項の発光を追跡するためにストリークカメラを利用する時間相関単一光子計数法を考案実現し、極めて微弱な蛍光の追跡を可能としたことを示した。

第2章では各種のキサントン系色素の励起三重項状態からメチルピオローゲンへの含水有機溶媒中における電子移動について研究し、その電荷分離の効率に対する溶媒の効果及び色素分子内のハロゲン原子による重原子効果を論じた。電荷分離効率は水溶液中に有機溶媒を加えるとそのモル分率と共に増加する。しかも添加する各有機溶媒の間では水素結合によるプロトン受容能 (Taftの $\beta$ 値) が低いほど効率が上昇し、これは色素の2価陰イオンと2価陽イオンのピオローゲン間の電子移動により電荷の絶対量が低下した化学種を生成するのでより疎水性の水溶性有機溶媒がこれを促進することを示す。また色素分子上に置換されたハロゲン原子はその数が等しいときはヨウ素が臭素よりも効率を低下させ、また同数のハロゲン原子ではその数が多いほど効率の低下が著しく、これはハロゲン原子

のスピンの軌道相互作用の増加が原子移動により生じた三重項のラジカルイオン対のスピンの反転を伴う逆電子移動を促進することに基づくことを明らかにした。

第3章では藻類の光合成系に含まれるカロテノイド系色素の励起一重項状態の挙動について研究した。一般にポリエンの最低励起一重項状態 ( $S_1$ ) と基底状態との間に遷移は禁制であるためその蛍光が観測され難く、他方第二励起一重項状態 ( $S_2$ ) はその遷移が許容されているがその発光は効率が低く観測され難い。フコキサンチン、ネオキサンチン、シフォナキサンチン、 $\beta$ -アポ-8'-カロテナール、ペリディニン、 $\beta$ -カロテンの6種のカロテノイドの蛍光挙動を研究し、例えばネオキサンチンは550nmに $S_2$ 蛍光を示すが他方カルボニル基を有するシフォナキサンチンは750nm付近に $S_1$ 蛍光を示し、カルボニル基の存在が $S_1$ 蛍光の発現に寄与することを示した。また $\beta$ -アポ-8'-カロテナールでは発光は二硫化炭素、四塩化炭素、*n*-ヘキサン順に短波長に移動すると共に $S_1$ 蛍光が減少し、*n*-ヘキサンでは $S_2$ 蛍光のみを認めた。これは $S_2$ 蛍光が溶媒の極性の影響を受けやすく、 $S_2$ と $S_1$ のエネルギー差が溶媒の極性の増加と共に減少することに起因することを示した。

## 審 査 の 要 旨

本論文はレーザー分光による短寿命種の測定技術の高度化を達成し、さらにピコ秒蛍光については従来のストリークカメラ方式では測定できないほど微弱であった蛍光を時間相関単一光子計数型ストリークカメラ方式によりその観測を可能とした。またキサントフェン系色素の含水有機溶媒中の光誘起電子移動における有機溶媒の疎水性効果の発見、並びにカロテノイドの微弱な $S_2$ 蛍光の計測によるその励起一重項状態の性質の解明は、いずれも今後のこの分野の発展に資するものである。

よって、著者は博士(理学)の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。