

氏名(国籍)	カジ モノアル アベディン (バングラディシュ)		
学位の種類	博 士 (工 学)		
学位記番号	博 甲 第 1,304 号		
学位授与年月日	平成 6 年 7 月 31 日		
学位授与の要件	学位規則第 5 条第 1 項該当		
審査研究科	工 学 研 究 科		
学位論文題目	MALACHITE GREEN MOLECULES AS OPTICAL MICROPROBES OF LOCAL DYNAMICS IN SOLID MATRICES (マラカイトグリーン分子をマイクロプローブとした固体マトリックスの局所的ダイミックスの研究)		
主 査	筑波大学教授	理学博士	住 齊
副 査	筑波大学教授	理学博士	大 成 誠之助
副 査	筑波大学教授	理学博士	植 寛 素
副 査	筑波大学教授	理学博士	中 塚 宏 樹
副 査	筑波大学教授	理学博士	青 木 貞 雄

## 論 文 の 要 旨

マラカイトグリーン (MG) は、トリフェニールメタン (TPM) 色素の一種で、中心の炭素から 3 個のフェニール環を周りにプロペラ状に突き出した格好をした分子である。TPM は、(水やメタノールのような) 粘性が低い通常の溶媒中では、最低 1 重項励起状態に光励起されても、非常に速く (数ピコ秒以内に) 無輻射脱励起し、外に殆ど光を放出しない。このような溶媒中ではフェニール環の回転ゆらぎが非常に速いことがその原因である。適当な角度 (約 10 度程度) に達するフェニール環の回転が、ゆらぎの結果非常に速く起こり、そこで無輻射脱励起が起こるからである。粘性の高い溶媒中では、回転ゆらぎが遅くなるために、無輻射脱励起が遅くなることも今までに分かっていた。

固体マトリックス中においては TPM の無輻射脱励起は今まで殆ど研究されていなかった。特にその温度依存性は全く研究されていなかった。申請者は、TPM の無輻射脱励起が固体マトリックス中でも、溶媒中より遅くなるけれども、やはり観測されることに注目した。これは、フェニール環の回転ゆらぎが、遅いけれども、そこでもやはり起こることを示唆する。回転ゆらぎは低温において更に遅くなると予測されるので、無輻射脱励起時間の温度変化を解析することにより固体マトリックス中における回転ゆらぎの存在および脱励起の動力学を明らかにすることができるであろうと予測した。

具体的には、MG を、固体マトリックスとしてポリメチル・メタクリレート (PMMA)、ポリヴィニール・アルコール (PVA) およびエタノールのガラス中に導入し、発光強度の時間分解測定により

無輻射脱励起時間を決定した。実験結果を解析するために、溶液中における2次反応の速度定数に関するデバイヤマーカスの理論を今の場合のような1次反応の場合に拡張する定式化を行い、無輻射脱励起時間の理論表式を導出した。

PMMAおよびPVAにおいては、観測された脱励起時間がこの理論表式によってよく記述されることにより、固体マトリックス中でもやはりフェニール環の回転がブラウン運動ゆらぎとして起こることをまず明らかにした。このことより、回転ゆらぎの速さを規制するマイクロ粘性率と呼ぶべき量の存在が導出されるが、これが通常の(マクロ)粘性率と同様の温度依存性を持つことも明らかにした。更に、理論との対比から、MGの励起状態におけるフェニール環の回転ポテンシャルが、溶媒中で言われているのと同様に、固体マトリックス中でも殆ど平坦な形状を持つことを証明した。

エタノールガラスでは約153Kにガラス転移が存在する。ここでは、観測された脱励起時間の温度依存性が、マイクロ粘性率の温度依存性を通じてそれを支配するガラス転移の推移を忠実に反映することを明らかにした。これにより、TPMが固体マトリックス中で起こる種々の現象の動力学的なマイクロなプローブになり得ることを示した。

## 審 査 の 要 旨

本研究は、固体マトリックス中でも、溶媒中と同様に、有機分子の異性化がブラウン運動ゆらぎによって起こること、並びに、マイクロ粘性率が有効な概念であることを初めて明らかにした。これらは有機分子研究の新しい地平を開くものであり、高く評価できる。

よって、著者は博士(工学)の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。