

氏 名	なが むら とし ひこ 長 村 俊 彦
学位(専攻分野)	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	博 甲 第 32 号
学位授与の日付	平成 5 年 3 月 25 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当
研 究 科・専 攻	工芸科学研究科材料科学専攻
学 位 論 文 題 目	INSTRUMENTAL IMPROVEMENTS FOR THE EMISSION AND ABSORPTION (STATIC AND TRANSIENT) SPEC- TROSCOPY, AND OBSERVATION OF SOME PHOTO- PHYSICAL PHENOMENA (定状および過渡的発光・吸収分光装置の改良と光物理現象の観 測)
審 査 委 員	(主査) 教 授 荒井重義 教 授 濱之上熊男 教 授 塩尻 詢 東京工業大学 教 授 小尾欣一 助教授 川 面 澄

論文内容の要旨

本学位論文に関する研究は濱之上教授の主任指導下で行われたものであり、光物理学および光化学の研究に有効な種々の分光装置を製作すると同時に、これら装置を用いて励起芳香族化合物の興味ある現象を見いだしている。論文は三つの章から構成されており、各章の概要は下記の通りである。

第Ⅰ章：発光・励起スペクトルおよび吸収スペクトル測定のための汎用温度可変分光装置の製作

試料温度が可変かつ簡便な分光装置を製作し、その性能を評価している。装置の性能は次の通りである：①試料温度は10～313Kに互って精度±0.5Kの範囲で制御可能である；②液体、ガラス状態、固体あるいは薄膜試料などに関して発光・励起スペクトル、吸収スペクトル、更には光照射下での吸収スペクトルの測定が可能である；③光子計数法を採用しているので、微弱光の検出が可能である；④市販の分光光度計よりも高分解能・多目的である；⑤装置全体はパソコン制御されており種々の目的に応じたスペクトル表示が可能である。この装置を活用すると、低温領域（融点、ガラス転移点あるいは固相）での溶質-溶媒相互作用が各種スペクトルの時間変化から追跡でき、光物理学および光化学の分野に多くの貴重な情報をもたらすことになる。

第Ⅱ章：ナノ秒レーザー分光装置の製作と光物理現象の測定

ナノ秒ルビーレーザーを励起光源として用い、先ずマイクロ秒～ミリ秒領域の時間分解吸収スペクトル測定装置（ISD システム）を製作している。ここでは検出系にイメージセンサーデテクター（ISD）を用いているが、その特徴は次の通りである：①一回のレーザーショットにより、波長に対して連続的な過渡吸収スペクトルが400 nm の範囲に互って測定可能である；②試料温度は室温から88 K の範囲で制御可能である；③強い発光領域での吸収測定も可能である；④スペクトルの波長分解能は2.4nm であるが、時間分解能は数マイクロ秒である。

次いで上記 ISD システムにゲート化イメージインテンシファイヤーを組み込み、時間分解能を著しく向上させた検出系（GI-ISD システム）を製作し、次のような装置特性を得ている：①時間分解吸収・発光スペクトルの時間分解能は 10 ns である；②スペクトル強度～波長表示も可能であり、量子収率が容易に決定できる；③吸収・発光強度の多成分減衰カーブの精密解析が可能である。この GI-ISD システムを

用いて、次のような励起芳香族化合物に関する研究結果も得ている。

1. アミン存在下におけるメソ置換ハロアントラセンの光化学初期過程に関する研究

- ①アミン（トリエチルアミン、N,N-ジメチルアニリン）を含むアセトニトリル中での9-ハロアントラセンおよび9,10-ジハロアントラセン（ブロムあるいはクロル化合物）の光照射によってはハロアントラセンの最低励起一重項状態と基底状態アミン間に一重項エキシプレックスが形成される。
- ②一重項エキシプレックスの分解によってハロアントラセンラジカルアニオンが生成し、脱ハロゲン反応が起こる。
- ③一重項エキシプレックス→三重項エキシプレックス項間交差によって三重項ハロアントラセンが生成する。

2. エタノール中における1-インダノンの二重燐光に関する研究

- ①完全に脱水したエタノール中ではフリーな三重項1-インダノン（IND）の燐光のみが認められる。
- ②水を含むエタノール中では二重燐光が認められるが、短寿命成分はフリーな三重項 IND の発光であり、長寿命成分は水と IND の錯体 $[\text{IND}/\text{H}_2\text{O}(=1:n)]$ の三重項状態からの発光である。したがって、エタノールと水素結合した三重項 IND の発光が長寿命成分であると言う通説は誤っている。

3. o-ベンゾイル安息香酸およびそのメチルエステルの二重燐光に関する研究

これらの化合物の二重燐光は、構造の異なる二種類の最低励起三重項状態からの発光に基づくものである。

第Ⅲ章：ピコ秒 Nd：ガラスレーザー分光装置の製作と新ピコ秒分光法の開発

先ず多波長励起が可能なピコ秒 Nd：ガラスレーザー分光装置を製作し、次のような性能評価を行っている：①主として用いる励起光は第二（527 nm、20 mJ）、第三（351 nm、3 mJ）および第四（263 nm、1 mJ）高調波である；②励起光パルス半値幅は6-10 ps である。

次いで、デュアルイメージセンサーデテクターを用いた新過渡吸収スペクトル測定装置の製作とその性能評価を行っている。

論文審査の結果の要旨

光励起分子（あるいは反応中間体）の構造と動的挙動を発光・吸収分光法で検討することは光が関与する学問や応用技術領域において不可欠である。本論文においては最先端の技術を駆使すると同時に、コンピュータによる装置制御とデーター処理を広く採用した優れた分光装置（①汎用温度可変分光装置、②ナノ秒レーザー分光装置、③ピコ秒レーザー分光装置）を製作している。また②の装置を用いて、凝縮相における励起芳香族化合物に関する研究も行っている。今回製作された分光装置の活用範囲は極めて広く、今後の光物理学や光化学の発展に多大の貢献をするものと期待される。その兆しは申請者が行った、①最低励起一重項ハロアントラセンと基底状態アミン間に形成されたエキシプレックス解離に伴うハロアントラセンラジカルアニオン生成や②芳香族カルボニル化合物の最低励起三重項状態と添加物（あるいは溶媒）との相互作用に関する研究結果にも現れており、学問的意義は多大である。以上の点より、本審査委員会は全員一致して学位申請論文が博士（工学）の授与に値するものと判断した。なお本論文に関する学術論文は下記の9編である。

第Ⅰ章. 長村俊彦、伊吹和泰、中山敏弘、濱之上熊男、Construction of a Convenient Multiple-Purpose Spectrophotometer System for Measurements of the Emission (and/or its Excitation) and Absorption Spectra at a Temperature Ranging from 10 up to 313 K, Review of Scientific Instruments (米国物理学会)、64, No. 4, pp. 876-882 (1993).

第Ⅱ章. 中山敏弘、山口哲司、濱之上熊男、寺西博、長村俊彦、麦島昭夫、崎向伸二、A Convenient Nanosecond Laser Photolysis System for the Measurements of Transient Absorption Spectra

on a Microsecond Time Scale, Journal of the Spectroscopical Society of Japan (日本分光学会)、**36**, No. 2, pp. 126-134 (1987).

丑田公規、中山敏弘、中沢透、濱之上熊男、長村俊彦、麦島昭夫、崎向伸二、Implementation of an Image Intensifier Coupled with a Linear Position-Sensitive Detector for Measurements of Absorption and Emission Spectra from the Nanosecond to Millisecond Time Regime, Review of Scientific Instrument (米国物理学会)、**60**, No. 4, pp. 617-623 (1989).

長村俊彦、中山敏弘、濱之上熊男、Participation of the Lowest Excited Singlet States of 9-Bromoanthracene and 9,10-Dibromoanthracene for Their Photochemical Debromination by Amine (Triethylamine or N,N-Dimethylaniline) in Acetonitrile, Chemistry Letters (日本化学会)、No. 11, pp. 2051-2054 (1991).

長村俊彦、中山敏弘、濱之上熊男、Role of the Lowest Excited Singlet State of 9,10-Dichloroanthracene for its Photochemical Dechlorination by Amine (Triethylamine or N,N-Dimethylaniline) in Acetonitrile at Room Temperature, Chemical Physics Letters (Elsevier 社)、**193**, No 1-3, pp. 30-35 (1992).

長村俊彦、中山敏弘、濱之上熊男、Effect of Water on the Phosphorescence Spectrum of 1-Indanone at 77 K in Ethanol, Chemical Physics Letters (Elsevier 社)、**190**, No. 5, pp. 476-480 (1992).

長村俊彦、池永浩一郎、伊吹和泰、中山敏弘、濱之上熊男、Dual Phosphorescence of o-Benzoylbenzoic Acid and Methyl-o-benzoylbenzoate in Rigid Glass Matrices at 77 K, The Journal of Physical Chemistry (米国化学会)、**97**, No. 15, pp. 3680-3684 (1993).

第Ⅲ章. 丑田公規、中山敏弘、湯原義公、井藤晶基、濱之上熊男、寺西博、松井隆雄、長村俊彦、Construction of a Nd : glass Laser Photolysis System for the Measurement of Transient Absorption Spectra of Excited Molecules on a Few Picosecond Time Scale, Radiation Physics and Chemistry (Pergamon Press 社)、**34**, No. 4, pp. 465-475 (1989).

長村俊彦、中村典裕、伊吹和泰、中山敏弘、濱之上熊男、Implementation of a Dual Linear Image Sensor for Measurements of Transient Absorption Spectra in the Picosecond Time Regime, Review of Scientific Instruments (米国物理学会)、**64**, No. 9, pp. 2504-2507 (1993).