

論文審査の結果の要旨

氏名 木村 舜

本論文は 6 章から成る。

第 1 章は序論であり、研究の学術背景と目的について説明している。安定有機ラジカルがこれまで特異な磁気特性、電気伝導性、触媒特性を創出してきたことを紹介すると共に、近年有機ラジカルが発光分子として注目されていることを説明し、その研究例が応用例とともに網羅的に紹介されている。その中で、不対電子（スピン）に由来する磁気特性、電気伝導特性がラジカル特有の物性を発現してきた一方で、そのようなスピンと関連する発光特性が未だ実現されていないことが指摘されている。論文提出者はこれを解決すべき問題点として掲げ、それを踏まえての本研究の目的として、ラジカルにおける発光—スピン関連物性の創出について述べている。

第 2 章では新規発光ラジカル物質群の創出を目的として、分子構造にピリジン環を 3 つ含む新規発光ラジカル trisPyM とその 2 次元錯体の合成および物性について述べている。発光測定により trisPyM が溶液状態と固体状態の両方で発光を示すこと、また既報の発光ラジカルに比べ高い光安定性を示すことを見出している。さらに trisPyM を架橋配位子として用い、種々の金属ソースとの錯形成反応により 2 次元錯体を合成し、単結晶 X 線構造解析によりその分子構造を確認している。これら金属錯体の発光特性と磁気特性についても詳細に調査しており、2 次元ラジカル金属錯体としての初の発光物質を創出することにも成功している。

第 3 章ではマトリクス中にドーピングされた発光ラジカルにおける磁場応答発光特性およびその機構について述べている。まず、発光ラジカル PyBTM を前駆体である閉殻分子 aH-PyBTM にドーピングした結晶を調製し、その結晶構造がドーピング濃度に依らないことを粉末 X 線回折により確認している。さらにその発光スペクトルがドーピング濃度大きく依存し、モノマー発光とエキシマー発光の両方を示すほか、0.05 wt% ドーピング体が 89% という室温における有機ラジカルとして非常に高い発光量子収率を示すことを見出している。また、これらドーピング体の磁場下における発光特性を調査し、ドーピング濃度が薄いサンプルはその発光が磁場応答しない一方で、ドーピング濃度が濃いサンプルの発光は磁場により大きく変調されることを報告している。さらに本現象のドーピング濃度依存性、温度依存性、時間分解発光特性を詳細に調査し、磁場応答のメカニズムの提案に至っている。さらに量子力学的シミュレーションを駆使することにより、本現象では基底状態における磁場効果が支配的な要因である

ということも見出している。

第 4 章では磁場応答発光を示す物質群の拡張を目的として、ラジカルー金属錯体の発光特性について述べている。ラジカルー亜鉛錯体をマトリクス中に分散させた試料が、第 3 章と同様にそのラジカルの濃度に応じてモノマー発光とエキシマー発光の両方を示すこと、さらにその発光強度比が磁場により大きく変化することを見出している。さらに、発光スペクトルのラジカル濃度依存性および磁場応答挙動から、エキシマー発光種の同定も行っている。

第 5 章では磁場応答発光を得るための新手法として、ラジカルを構成要素とした配位高分子の形成について述べている。ラジカルを架橋配位子として用いた 1 次元、2 次元錯体を合成し、架橋配位子単体の固体の発光は磁場応答しない一方で、配位高分子の発光挙動が大きく磁場により変調することを新たに見出している。さらに単結晶構造解析、磁気測定を駆使することで、配位高分子の形成によりラジカル間の相互作用が減少することにより本物性が発現したと明らかにしている。時間分解発光測定を含む詳細な磁場応答発光挙動の調査により、本現象のメカニズムについても考察されている。

第 6 章では、本論文全体の総括と今後の展望について述べられている。

以上のように、本論文では発光ラジカル物質群の開発とラジカルにおける発光スピン相関物性に関する研究を行い、磁場応答発光という新奇発光物性を見出している。これらは、発光ラジカルにおける光物性に新たな研究領域を創生するインパクトの高い成果である。さらに、本現象を発現するメカニズムや手法に関する知見及び考察は学術的価値に富むものである。なお、本論文は西原寛教授、松岡亮太助教、草本哲郎准教授、大田航氏、上島基之博士、佐藤徹教授、木村尚次郎准教授、加藤賢氏、手木芳男教授との共同研究を含み、一部はすでに学術誌に発表したものであるが、論文提出者が主体となって実験・解析を行ったものであり、論文提出者の寄与が十分であると判断する。