

論文審査の結果の要旨

氏名 助川 潤平

本論文は5章から構成されており、縮環 π 共役化合物である炭素架橋オリゴフェニレンビニレン(COPV)に基づいた光誘起電子移動について論じている。

第1章では、光合成初期過程や有機エレクトロニクスにおける光誘起電子移動の重要性ならびに電子移動研究の歴史が概説されている。光誘起電子移動のモデル系となるドナー・ブリッジ・アクセプター(D-B-A)連結分子において、ブリッジは電子移動の速度や機構に大きな影響を与える重要な構成要素である。しかしながら、これまでの研究例はオリゴフェニレンビニレン(OPV)のような柔軟な π 共役分子に限られており、ねじれ振動に起因する複雑な電子移動挙動を示し得ることや、電子移動を誘起するC=C伸縮振動が有効に働かないことなどの問題があった。一方、COPVはOPVと同様の共役形式を有するが炭素架橋によってねじれ運動が抑制されているため、光誘起電子移動における剛直平面性の効果を検討する上で有用なモデル化合物であることが述べられている。さらに人工光合成への応用を踏まえてCOPVの炭素架橋部位に特有のホモ共役に基づくドナー・アクセプター(D-A)系の創製についても言及されている。

第2章では、亜鉛ポルフィリン(ドナー)およびフラーレン(アクセプター)をCOPVで連結したD-B-A系の光誘起電子移動について検討されている。マーカスの通常領域においてCOPVを介した電子移動速度はOPVよりも6.7倍ほど高速であるが、逆転領域においては2200倍も高速であることが述べられている。筆者はこの実験結果を分子振動の量子効果を考慮した半古典的マーカス理論に基づいて解析することでCOPVが柔軟なOPVと比べて大きな電子-振動相互作用を有することを示し、逆転領域での電子移動機構に非弾性トンネリングが関与していることを明らかにした。電子-振動相互作用は分子デバイスにおいて新しい量子効果発現の鍵となる現象であるが、強い相互作用を示す化合物はカーボンナノチューブや量子ドットなどの無機半導体のみであったことから、本研究は有機半導体と無機半導体とを初めて関連づけすることに成功した貴重な実験結果である。

第3章では, COPV をドナーとして用いた場合の電子-振動相互作用を明らかにするため, COPV の両端にフラレン分子を1つずつ連結したダンベル型の新規 D-A 系の光誘起電子移動について述べられている. 以前に複数の報告のあった OPV とフラレンからなる D-A 系では起こらなかった光誘起電子移動が進行し, 電荷分離状態が生成している. 半古典的マーカス理論に基づく解析の結果, COPV をブリッジとして用いたときよりも, ドナーとして用いた方が大きな電子-振動相互作用を示すことが示された. これは第2章の結論を支持する結果である. 本研究は, 剛直な分子は再配列エネルギーが小さいという従来の常識と一線を画す結果であり, 電荷輸送現象における電子-振動相互作用の重要性を強く示すものである.

第4章では, COPV の炭素架橋部位におけるホモ共役を利用した新規 D-A 系の合成および光物理的性質について述べられている. 蛍光寿命測定から極性溶媒中では電荷分離後に電荷移動発光することが確認されている. 電荷分離の量子収率は98%と非常に効率的であり, 複数のアクセプターを連結できる COPV の特徴を利用したものである. さらに電荷移動発光の速度定数などからホモ共役を介した電子的相互作用が $1.0 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ と見積もられており, π 共役や π - π スタックなどと比較して非常に大きな値であることを明らかにしている. また, 電荷再結合速度はおよそ 10^7 s^{-1} と比較的遅く, COPV を光増感剤として用いた人工光合成への応用が期待される.

第5章は本研究の総括および今後の展望について述べている. 筆者は剛直かつ平面な π 共役分子である COPV を用いて π 共役系有機分子が強い電子-振動相互作用を示し得ることを世界で初めて実験的に証明したほか, 前例に乏しい新規ホモ共役 D-A 連結系の創製にも成功した.

なお, 本論文の第2~4章は中村栄一博士および辻勇人博士との, 第2章と第3章は加えて朱曉張博士およびDirk M. Guldi博士, Christina Schubert女史との共同研究であるが, 研究計画および検討の主体は論文提出者であり, 論文提出者の寄与が十分であると認められる.

本論文は π 共役分子の電荷輸送現象における電子-振動相互作用に関して, 分子の剛直平面性の影響をマーカス理論に基づいて解析したものであり, その成果は今後の理論研究や材料開発にも基礎的な知見を与えており, 科学の発展に寄与するところが少なくない. したがって, 本論文は博士(理学)を授与できる学位論文として価値のあるものと認める.