

学 位 論 文 題 名

個体薄膜中におけるポリフィリン連結分子の
光吸収と発光への電場効果

学位論文内容の要旨

太陽光のもとで生まれ進化してきた生物にとって、太陽光はまさに生きるための源である。エネルギーの捻出を主に化石燃料に依存した結果、二酸化炭素や窒素酸化物などの副生成物により地球環境を壊してきた人類にとって、太陽光の有効利用について改めて再考する価値がある。エネルギー問題の解決のみならず、環境破壊への悪因となる有害物質を生み出さないことが最重要課題である。地球に優しいエネルギー創出を実現可能にする方法として、光化学反応を利用したエネルギー変換システムを構築することが考えられる。ところで生物の光合成は、太陽光を利用して高効率でエネルギーを取り出している。従って、太陽光を利用した高効率なエネルギー変換を実現するためには光合成システムがヒントになる。光合成で繰り広げられる超高速かつ高効率のエネルギー移動や電子移動などの光物理化学過程の現象が明らかにされつつあり、種々の分子の空間特異的な配向が高効率光エネルギー変換に重要な役割を果たすことが明らかにされつつある。

本研究で取り上げるポリフィリンはクロロフィルの基本骨格ゆえに、光機能分子素子の設計の場面に多く登場する。光機能分子として、同種のポリフィリンがリング状に配向した光捕集アンテナ系と共に、同種のポリフィリンが1次元に規則正しく並んだ分子配列系が注目されている。また、光合成反応中心においてポリフィリン誘導体を取り囲む膜蛋白からの局所電場が光物理化学過程を特異的なものになっているという仮説がある。励起分子の電気的特性や光物理化学過程とその電場効果を解明することは、光合成反応に代表されるような光と生体の関係を明らかにするだけでなく、高効率な光エネルギー変換を実現する人工光合成の構築や種々の有機光機能材料等の設計、開発に大きく寄与すると考えらる。

本研究では、ポリフィリン連結分子の励起状態の電気的特性や電子構造と光物理化学過程との関係を明らかにすることを目的として、吸収や発光スペクトルに対する電場効果を調べることにより光励起に伴う分子分極率や電気双極子モーメントの変化量を求めた。また電場が電子構造に変化をもたらすことによって生じる光物理化学過程の変化を調べた。光物理化学過程の電場による変化は、発光過程と競合関係にある無輻射過程の電場による変化として観測し、蛍光寿命および蛍光量子収率の測定と蛍光の電場効果の結果を組み合わせることによって調べた。

第1章では本研究の目的と環境問題との関わりを述べた。

第2章では、光学スペクトルに対する電場効果の研究の歴史について述べた。本研究で取り扱うシュタルク効果の他に、半導体物質における電場効果としてFranz-Keldysh効果についても触れた。また電場吸収と電場蛍光スペクトルの解析に必要な理論と非線形光学効果の説明を行った。

第3章では、2量体から4量体までのメソ、メソ結合亜鉛ポリフィリンアレイ(Z(N))とフェニ

ルアセチレン-メソ,メソ結合亜鉛ポルフィリンアレイ(ZAc(N))について、励起子分裂を示すSoret帯のうち長波長側のバンド(B_x -band)を励起すると、励起状態で大きな双極子モーメントをもつことがわかった。励起子相互作用の理論から、 B_x -bandの吸収は遷移モーメントの方向がポルフィリンの結合軸方向であることが示された。ポルフィリンの数が増えると B_x -band励起に伴う双極子モーメントの変化量 $\Delta\mu$ が大きくなることから、ポルフィリンの結合軸方向への光誘起電荷移動が起こることが明らかになった。またZAc(N)における電場による大きな蛍光消光は、電場による無輻射減衰速度の増大が原因と考えられる。テトラフェニルポルフィリンの電場による蛍光消光の濃度依存性は、電場によって促進された最低励起一重項状態 S_1 から基底状態 S_0 への内部転換の速度が分子の会合により増大することを示した。

第4章では、単量体から4量体までのZ(N)の3次非線形感受率 $\chi^{(3)}(-\vec{\nu}; \vec{\nu}, 0, 0)$ の分散曲線を、吸収及び電場吸収スペクトルより計算で求めた。モノマーユニット当たりの2次超分子分極率 γ は、 B_x 領域でユニット数増加に伴い ~ 2 倍程度増加することがわかった。これは、基底状態と B_x 励起状態間の大きい $\Delta\mu$ が γ に寄与していると考えられる。一方、Soret帯のうち長波長側($B_{y,z}$ 領域)ではユニット数当たりの非線形性に変化がないことを示した。

第5章では、単量体から96量体までのメソ,メソ結合亜鉛ポルフィリンアレイ(ZN)の B_x -band励起によりポルフィリンの結合軸方向への光誘起電荷移動が起こることを示した。電荷移動の大きさはポルフィリンの数(N)が増加するに従って大きくなるが、Nが6 \sim 8で最大となり、さらにNが増加すると次第に減少する。 B_x -band励起に伴う $\Delta\mu$ のN依存性は、6 \sim 8個のポルフィリンのコヒーレント長にわたって光誘起電荷移動が起こることを示している。長いポルフィリンアレイの電場による蛍光消光は、Nの増加で無輻射減衰速度定数の電場による変化量 Δk_{nr} が顕著に大きくなることを示している。 Δk_{nr} の電場による顕著な増加は長いポルフィリンアレイの折れ曲がり振動により生じ、折れ曲がり振動が電場により影響を受け、その結果としてFranck-Condon因子に依存する電子緩和過程の増大が促されたと結論した。

第6章では、架橋メチレン鎖の長さによってポルフィリンの二面角を調節したストラプト-メソ,メソ結合亜鉛ポルフィリンダイマーにおける電場吸収スペクトルと電場蛍光スペクトルが測定された。Soret帯領域には4つのバンドがあると考えられ、 B_x -bandおよび $B_{y,z}$ -bandより短波長側にあるband(X)励起に伴う $\Delta\mu$ は同じメチレン鎖の長さ依存性を示した。 $B_{y,z}$ -band励起に伴う $\Delta\mu$ はほぼ零であることが示された。

第7章では、光合成反応中心のスペシャルペアのモデル化合物として合成された対面型Ru(II)ポルフィリンダイマー[Ru(2-PytB₃P)(Py)]₂および[Ru(2-PytB₃P)(CO)]₂の電場吸収スペクトルは、Q-bandよりも長波長側領域では大きな吸収がないにも関わらず大きな吸光度変化を示した。これらに対応するモノマーではこのような大きな吸光度変化が観測されなかったことから、ダイマーのQ-bandよりも長波長側領域にはポルフィリン間で起こる電荷移動吸収帯があると考えられる。これらの電荷移動距離は両方のダイマーでほぼ同じであることが示された。

第8章では、本研究の総括を行った。

学位論文審査の要旨

主査	教授	太田	信廣
副査	教授	中村	貴義
副査	教授	中村	博
副査	助教授	中林	孝和

学位論文題名

個体薄膜中におけるポルフィリン連結分子の 光吸収と発光への電場効果

光励起分子の電気的特性や光物理化学過程およびそれらの電場効果を解明することは、光合成反応に見られるような光と生体の関係を明らかにするだけではなく、地球環境に優しい高効率光エネルギー変換材料や光機能材料の設計、開発にも大きく寄与すると考えられる。本研究では、吸収スペクトルや発光スペクトル、発光収率、発光減衰曲線およびそれらの電場効果を調べることで、ポルフィリン連結分子の励起状態における電気的特性や電子構造、光物理化学過程、およびそれらの電場効果を調べた。

第1章では本研究の目的と環境問題との関わりを述べた。

第2章では、光学スペクトルに対する電場効果の研究の歴史について述べた。また電場吸収と電場蛍光スペクトルの解析に必要な理論と非線形光学効果の説明を行った。

第3章では、2量体から4量体までのメソ,メソ結合亜鉛ポルフィリンアレイ(Z(N))とフェニルアセチレン-メソ,メソ結合亜鉛ポルフィリンアレイ(ZAc(N))について、励起子分裂を示すSoret帯のうち長波長側のバンド(B_x -band)を励起すると大きな永久電気双極子モーメントが生じることを示した。連結するポルフィリンの数が増えると B_x -band励起に伴う電気双極子モーメントの変化量 $\Delta\mu$ が大きくなることから、ポルフィリンの結合軸方向への光誘起電荷移動が起こると結論づけた。またZAc(N)において観測された電場による蛍光消光は、電場により無輻射減衰速度が増すためと結論づけた。テトラフェニルポルフィリンの電場による蛍光消光の濃度依存性より、電場により促進される最低励起一重項状態から基底状態への内部転換の速度は分子の会合に依存することを示した。

第4章では、単量体から4量体までのZ(N)の3次の非線形感受率 $\chi^{(3)}(-\vec{\nu};\vec{\nu},0,0)$

の分散曲線を、吸収及び電場吸収スペクトルより計算で求めた。モノマーユニット当たりの2次の超分子分極率 γ は、 B_x 領域でユニット数増加に伴い～2倍程度増加することを示した。これは、基底状態と B_x 励起状態間の大きい $\Delta\mu$ が γ に寄与しているためと結論づけた。一方、分離したSoret帯の長波長吸収($B_{y,z}$ 領域)ではユニット数当たりの非線形性に変化がないことを示した。

第5章では、単量体から96量体までのメソ、メソ結合亜鉛ポルフィリンアレイ(ZN)について、 B_x -band励起によりポルフィリンの結合軸方向への光誘起電荷移動が起こることを示した。電荷移動の大きさはポルフィリンの数(N)が増加するに従って大きくなるが、Nが6～8で最大となり、さらにNが増加すると次第に減少することを示した。 B_x -band励起に伴う $\Delta\mu$ のN依存性は、6～8個のポルフィリンのコヒーレント長にわたって光誘起電荷移動が起こることを示している。ポルフィリンアレイの電場蛍光消光より、無輻射減衰速度定数の電場による変化量 Δk_{nr} はNの増加と共に増すことを示した。 Δk_{nr} の電場による増加は長いポルフィリンアレイの折れ曲がり振動に起因すると考えた。この振動が電場により大きな影響を受ける結果として、フランク-コンドン因子が増加し、電子緩和過程速度の増大が促されると結論づけた。

第6章では、架橋メチレン鎖の長さによってポルフィリンの二面角を調節したストラプト-メソ、メソ結合亜鉛ポルフィリンダイマーに関する電場吸収スペクトルと電場蛍光スペクトルの測定結果が示された。

第7章では、光合成反応中心のスペシャルペアのモデル化合物として合成された対面型Ru(II)ポルフィリンダイマー $[\text{Ru}(2\text{-PytB}_3\text{P})(\text{Py})]_2$ および $[\text{Ru}(2\text{-PytB}_3\text{P})(\text{CO})]_2$ の電場吸収スペクトルの測定結果が示された。Q-bandよりも長波長側領域では大きな吸収がないにも関わらず電場印加により大きな吸光度変化を示すことを明らかにした。対応するモノマーではこのような電場による大きな吸光度変化が観測されなかったことから、ダイマーのQ-bandよりも長波長側にはポルフィリン間で起こる電荷移動吸収帯があると結論づけた。

第8章では、本研究の総括を行った。

審査員一同は、これらの成果を高く評価するとともに、研究者として誠実かつ熱心であることなども併せ、申請者が博士（地球環境科学）の学位を受けるのに十分な資格を有するものと判定した。