

京都大学	博士 (工学)	氏名	白 鎮碩
論文題目	Effects of Donor Dimerization and Electronic Coupling on Photophysical Properties of Donor-Nanocarbon Linked Systems (電子供与体-ナノカーボン連結系の光物性に対する電子供与体二量化および電子カップリング依存性)		
<p>(論文内容の要旨)</p> <p>本論文は、光誘起電荷分離のモデル系として電子供与体であるピレン、ポルフィリンと電子受容体であるナノカーボンを連結した系を構築し、電子供与体の二量化および電子供与体-電子受容体間の電子的相互作用 (電子カップリング) が光物性に与える効果についてまとめたものであって、全四章および序論・結論からなっている。</p> <p>序論では、近年のエネルギー問題や環境問題を背景に、より安価かつ高効率な太陽エネルギー変換システムを実現するために、単層カーボンナノチューブ (Single-Walled Carbon Nanotube, SWNT) およびグラフェンなどのナノカーボン材料の利用が重要であることを述べている。SWNT およびグラフェンの溶解性の向上と機能性の付与を目指した共有結合修飾法を紹介している。また、ナノカーボンを電子供与体と連結した光誘起電荷分離モデルを分子設計、合成することで検討可能な光物性、特に光電荷分離とエキシプレックスについて論じている。</p> <p>第一章では、一次元ナノカーボン材料である SWNT を電子受容体として用いている。SWNT の側壁上に、電子供与体であるピレンの二量体と単量体を選択的に形成し、連結系の光物性について検討している。ピレン二量体-SWNT 連結系ではピレン単量体-SWNT 連結系では見られない光誘起電荷分離状態が生成している。ピレン二量化により酸化準位が上昇し、SWNT 励起状態の還元準位への電子移動が可能となることを見出している。また、高分解能透過型電子顕微鏡観察により SWNT 側壁上のピレン二量体の構造を原子レベルで初めて可視化し、構造-光物性相関を解明することに成功している。さらに足場として SWNT に光機能性分子二量体を固定化する本手法の一般化を提唱している。</p> <p>第二章では、二次元ナノカーボン材料である化学変換グラフェン (Chemically Converted Graphene, CCG) を電子受容体として用いている。ピレン二量体および単量体を CCG 上に選択的に形成し、ピレン会合構造が連結系の光物性に与える効果を評価している。CCG 上のピレン二量体は、エキシプレックス状態を経て数ナノ秒以上の寿命を有する電荷分離状態を生成するのに対し、CCG 上のピレン単量体では、エキシプレックス状態のみを生成することを見出している。原子間力顕微鏡 (Atomic Force Microscopy, AFM) 観察等による構造解析から、ピレン単量体と比較して CCG 上のピレン二量体は、より直立した構造を取っていることを明らかにしている。その結果、ピレン単量体-CCG 連結系と比較して、ピレン二量体-CCG 連結系では電子供与体-電子受容体間の電子カップリングが小さくなり、光物性の差異が生じることを見出している。</p>			

第三章では、電子供与体としてポルフィリンを用いた CCG との連結系において、直線状で堅固なオリゴフェニレン（モノマーからペンタマー）架橋子長を制御することで、電子供与体－電子受容体間電子カップリングと光物性の相関解明を行っている。架橋子長に関わらず、ポルフィリン－CCG 連結系では光励起によりエキシプレックスが形成され、電荷分離状態を生じることなく基底状態に急速に失活することを見出している。一方、AFM 測定によりポルフィリンが架橋子長に応じて平面構造の CCG 上に大きく傾くことを明らかにしている。その結果、ポルフィリン－CCG 間で生じたエキシプレックス状態の基底状態への失活は、結合を介してではなく、空間を介して起きていることを提案している。

第四章では、オリゴアリレン架橋子を用いたポルフィリン－SWNT 連結系において、光物性に対する電子供与体－電子受容体間の電子カップリング依存性について検討している。本系において、初めてエキシプレックス生成と減衰過程に対する架橋子長および架橋子構造の依存性を明らかにしている。また、従来の光電荷分離および電荷再結合に比較して、エキシプレックス生成および減衰では架橋子を介した電子供与体－電子受容体間の電子カップリング依存性が小さいことを見出している。

最後に結論において、本論文で得られた成果について要約している。

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、光誘起電荷分離のモデル系として電子供与体であるピレン、ポルフィリンと電子受容体であるナノカーボンを連結した系を構築し、電子供与体の二量化および電子供与体－電子受容体間の電子的相互作用（電子カップリング）が光物性に与える効果についてまとめたものである。得られた主な成果は以下の通りである。

1. 単層カーボンナノチューブ（Single-Walled Carbon Nanotube、SWNT）を電子受容体として用い、電子供与体であるピレンの二量体と単量体を選択的に形成し、ピレンの二量化がピレン－SWNT 連結系の光物性に与える効果について検討している。その結果、ピレンの二量化によりピレン－SWNT 連結系の光誘起電子移動過程が発熱的になり、電荷分離状態が生成することを明らかにしている。また、ピレン会合構造－光物性の相関解明に成功し、本手法の一般性について言及している。

2. 化学変換グラフェン（Chemically Converted Graphene、CCG）を電子受容体、ピレンを電子供与体として用いて、ピレン二量体と単量体を選択的に形成し、ピレン－CCG 連結系の光物性を評価している。ピレン二量体が形成された系でのみ光誘起電荷分離状態が生成することを明らかにし、原子間力顕微鏡観察等による構造解析の結果、その光物性の差異はピレン－CCG 間の電子カップリングに起因することを見出している。

3. 電子供与体であるポルフィリンと CCG の連結系の架橋部位として直線状で堅固なオリゴフェニレンを用い、電子供与体－電子受容体間の電子カップリングを系統的に変化させることで、電子カップリング－光物性相関を検討している。フェニレンモノマーからペンタマーの架橋子全てにおいて、電荷が部分的に移動した励起状態（エキシプレックス）の生成を見出し、エキシプレックス減衰過程はポルフィリン－CCG 間の空間を介して距離に依存することを明らかにしている。

4. オリゴアリレン架橋子を用いたポルフィリン－SWNT 連結系において、エキシプレックス生成と減衰過程に対する架橋子長および架橋子構造の依存性を明らかにしている。さらに、従来の光電荷分離および電荷再結合と比較して、エキシプレックス生成および減衰では架橋子を介した電子供与体－電子受容体間の電子カップリング依存性が小さいことを見出している。

以上、本論文は、光誘起電荷分離のモデル系としてピレン、ポルフィリンとナノカーボンを連結した系を構築し、電子供与体の二量化および電子供与体－電子受容体間の電子カップリングが光物性に与える効果について述べており、学術上、實際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士（工学）の学位論文として価値あるものと認める。また、平成29年2月22日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。

なお、本論文は、京都大学学位規程第14条第2項に該当するものと判断し、公表に際しては、当該論文の全文に代えてその内容を要約したものとすることを認める。