

氏名	柴野佑紀
学位(専攻分野)	博士(工学)
学位記番号	工博第2867号
学位授与の日付	平成19年9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	工学研究科分子工学専攻
学位論文題目	Energy and Electron Transfer in Novel Conjugated Molecules and Their Application to Photoelectrochemical Devices (新規共役分子におけるエネルギー・電子移動および光電変換デバイスへの展開)
論文調査委員	(主査) 教授 今堀 博 教授 川崎 昌博 教授 榭 茂好

論文内容の要旨

本論文は、新規共役系分子におけるエネルギー・電子移動のダイナミクスの詳細の解明および、それらの知見を活かした光電変換デバイスの開発について述べたものであり、全九章および序論、結論からなっている。

序論では、光エネルギーを利用することの利点および、光エネルギー利用の典型例である光合成系についてまとめている。さらに、光合成系での基本プロセスであるエネルギー移動、電子移動の基本理論についてもまとめ、本研究の位置づけをおこなっている。

第一章では、まずスパーサー部分の物性を明らかにするため、立体配座を *cis* および *trans* に固定したジフェニルジシランを合成し、 σ - π 共役の立体配座依存性についての詳細を、吸収、蛍光、MCD測定を用いて研究している。

第二章では、1,2-ジアルキニルジシランで連結した亜鉛ポルフィリン-フラレーン連結分子を合成し、極性溶媒中での過渡吸収測定により、他のスパーサー同様、ケイ素ケイ素結合も電子移動反応のスパーサーとして働きうることを明らかにしている。

第三章では、双環構造により立体配座を固定したテトラシラン鎖をスパーサーとしてもつ亜鉛ポルフィリン-フラレーン連結分子を合成し、各種スペクトル測定によって励起状態のダイナミクスの立体配座依存性を調べている。光誘起電荷分離および電荷再結合の速度定数は、立体配座依存性を示さないことがわかり、この結果は、すでに報告されている炭素 σ 結合で連結した系と対照的である。

第四章では、鎖長1から5のオリゴシラン鎖で連結した亜鉛ポルフィリン-フラレーン連結分子を合成している。本系においても、光励起によって電荷分離状態を生成することを、過渡吸収測定によって確認している。蛍光寿命の鎖長依存性から、結合を介した電荷分離速度は鎖長に指数関数的な依存性を示すことがわかり、その減衰係数は 0.16\AA^{-1} と、炭素 π 共役系分子と同程度の値であることを明らかにしている。このことは、オリゴシラン鎖を用いることで、長距離の電荷分離を達成しうることを示している。

第五章では、ジフェニルジシランで連結した亜鉛ポルフィリン-フリーベースポルフィリン連結分子を合成している。定常蛍光および蛍光寿命測定により、亜鉛ポルフィリンからフリーベースポルフィリンへの一重項エネルギー移動を確認している。そのエネルギー移動速度は、モデル計算によって求めたFörster機構による速度にくらべ大きく、ジフェニルジシランを介したDexter機構によるエネルギー移動の存在を示唆するものである。Dexterエネルギー移動速度は炭素 π 共役系分子を介した系より遅く、ジフェニルジシランの高いLUMOレベルを反映していると考えられる。以上の結果は、オリゴシラン鎖を介するエネルギー移動を評価した初めての例である。

第六章では、新規な分子内電子移動系として、ピロリジン置換ペリレンジイミド-フラレーン連結系を合成している。本化合物は可視部全体にわたって吸収帯をもち、太陽光を効率よく吸収できることが示されている。さらに、極性溶媒中で

の過渡吸収測定によって電荷分離状態を観測し、ペリレンジイミドからフラレンへの電子移動を初めて確認している。その電荷分離速度は電荷再結合速度よりも小さく、これはフラレンをアクセプターとする従来のドナー—アクセプター系とは異なった挙動である。

第七章では、前章で合成したペリレンジイミド—フラレン連結系について、励起状態のダイナミクスの詳細な検討をおこなっている。電荷分離および電荷再結合速度の溶媒依存性から、本化合物の再配列エネルギーを0.86eVと決定している。これは、同程度のドナー—アクセプター距離をもつポルフィリン—フラレン連結系に比べて大幅に大きい値である。理論計算の結果、一電子酸化によってペリレン中心上のピロリジン環の構造が大きく変化することがわかり、また、ピロリジン置換ペリレンジイミドの構造変化による再配列エネルギーが大きいことを明らかにしている。すなわち、ピロリジン置換ペリレンジイミドが大きな再配列エネルギーをもつため、連結分子全体の再配列エネルギーも大きくなり、結果として電荷再結合が電荷分離よりも速くなったと考えられる。

第八章では、ピロリジン置換ペリレンジイミド色素を用いた色素増感太陽電池を作製している。本色素は、(1) 高い電子ドナー性および広い光捕集能をペリレンジイミド色素に付与するためのピロリジン環、(2) 酸化チタン上での色素同士の会合による励起状態の失活を防ぐためのかさ高い置換基、(3) 酸化チタンと化学吸着するための酸無水物部位を有する。本色素を用いた色素増感太陽電池は、疑似太陽光照射下で最大変換効率2.6%を示し、今まで報告されたペリレン系化合物を用いた色素増感太陽電池の中で最高性能である。

第九章では、ポルフィリン修飾シリカナノ粒子を合成している。ポルフィリンの励起状態がほぼ失活する金属微粒子を用いた系と対照的に、蛍光寿命測定により、ポルフィリンの励起状態はシリカナノ粒子によって失活しないことを明らかにしている。さらに、ポルフィリン修飾シリカナノ粒子とフラレンの複合クラスターを作製し、泳動電着法によって酸化スズ電極上に集積している。この修飾電極を用いた光電変換デバイスの効率は、同様の構造をもつポルフィリン修飾金ナノ粒子を用いた系に比べて約2.5倍の値を示し、光化学的に不活性なシリカナノ粒子の土台としての優位性を確認している。

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、新規共役系分子におけるエネルギー・電子移動のダイナミクスの詳細の解明および、それらの知見を活かした光電変換デバイスの開発を目標に研究した成果についてまとめたものであり、得られた主な成果は次のとおりである。

1. 特異な σ 共役のために優れた分子ワイヤーとして働く可能性のあるオリゴシランを介した、光誘起電子移動およびエネルギー移動を詳細に研究し、オリゴシランの炭素 π 共役系分子に匹敵する高い電子輸送能や特異な立体配座効果などについて明らかにした。
2. ピロリジン置換ペリレンジイミドを電子ドナーとした光誘起電子移動系について研究し、一般的には電子アクセプターとして知られているペリレンジイミドは、適切な置換の導入によりフラレンに対してドナーとして働きうることを初めて示すとともに、ペリレンジイミドの、再配列エネルギーを初めとする電子移動の基礎パラメーターを明らかにした。さらにこれらの知見を活かし、電子ドナー性ペリレンジイミド色素を用いた色素増感太陽電池の開発をおこない、これまでに報告されたペリレン系色素を用いた色素増感太陽電池を超えるエネルギー変換効率を達成した。
3. ポルフィリン修飾シリカナノ粒子を合成し、フラレンとの高次集合体を作製した。本系は、金ナノ粒子を用いた系とは対照的に、光化学的に不活性なシリカを土台として用いているため、ポルフィリンの励起状態の失活が抑えられていることを確認した。さらに、本系を用いて作製した光電変換デバイスの効率は、金ナノ粒子を用いた系に対する優位性を示した。

以上、本論文は、新規共役系分子におけるエネルギー・電子移動の詳細およびそれらを活かした光電変換デバイスの開発について述べており、学術上、実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19年8月29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。