

論文審査の要旨および学識確認結果

報告番号	(甲)乙第 号	氏 名	中村 俊太
論文審査担当者：			
主査	慶應義塾大学教授	博士(工学)	羽曾部 卓
副査	慶應義塾大学教授	博士(理学)	近藤 寛
	慶應義塾大学教授	工学博士	吉岡 直樹
	慶應義塾大学名誉教授	工学博士	藪下 聡
<p>(論文審査の要旨)</p> <p>学士(理学)、修士(理学)中村俊太君提出の学位請求論文は「High-Yield and Long-Lived Triplet Exciton Generation through Intramolecular Singlet Fission using Acene Derivatives (アセン分子連結体を用いた分子内一重項分裂による高効率かつ長寿命三重項励起子の生成)」と題し、6章から構成されている。一般に、分子の光吸収過程では1光子の吸収過程から1励起子が生成する一光子光学許容状態のみが遷移可能である。また、結晶や薄膜等の分子会合状態では均一溶液中の単量体と比べて励起子-励起子消滅をはじめとする迅速かつ大幅な励起エネルギー失活が生じる。つまり、分子およびその集合体における光励起過程では励起子の生成と長寿命化に依然解決すべき問題を抱えている。この問題点の解決策として、近接二分子間での1光子の吸収過程 (S_1S_0) から強相関三重項対 (TT) を経由して2つの独立した三重項励起子 (T_1+T_1) を生成し、励起子生成の量子収率が最大200%の一重項分裂 (Singlet Fission: SF) が挙げられる。SFにより生成する三重項励起子を高効率かつ長寿命で生成できれば、革新的な光エネルギー変換系の実現が期待できる。その鍵はTTの生成 ($S_1S_0 \rightarrow TT$) と開裂 ($TT \rightarrow T_1+T_1$) の制御であるが、分子間相互作用との関連について十分な知見はない。本論文では、最低励起一重項状態 (S_1) と三重項状態 (T_1) の間のエネルギー適合条件 $E(S_1) \geq 2E(T_1)$ を概ね満たすベンゼン環が直線上に縮環したアセン系分子を用いた。近接二分子間の相互作用を厳密に制御するため、共有結合で連結した一連のアセン分子連結体を合成し、分子内SF (ISF) の評価を時間分解分光や電子スピン共鳴を用いて行った。その結果、高効率かつ長寿命の三重項励起子の生成に向けた分子設計戦略を具体的に明らかにするだけでなく、ISFによる高効率な二電子移動や分子内での二励起子拡散の観測にも成功した。</p> <p>第1章では、研究背景を概説し、本論文の目的と概要を記した。</p> <p>第2章では、SF発現において最も代表的なペンタセンとより長い分子長を有するヘキサセンについて分子間の配向を変化させた4種類の二分子連結体を合成した。TTの生成についてはその発熱性と分子間の相互作用(電子カップリング)の程度に応じて反応速度は変化した。一方、TTの開裂過程に関しては遷移状態理論による活性化エンタルピーおよびエントロピーを算出した。その結果、それぞれの相補的な寄与、つまり、エンタルピー-エントロピー補償効果を明らかにし、分子内における振動運動と三重項励起子の生成量子収率の関連を示した。</p> <p>第3章では、上述の2つのアセンと比較して、T_1のエネルギーがより高く、TT生成の発熱性がより乏しい特徴を有するテトラセンに着目した。上述の電子カップリングだけでなく、新たに立体柔軟性に着目し、異なるスペーサー部位を有する計4種類の二分子連結体を合成した。その結果、小さな電子カップリングと大きな立体柔軟性を有する4,4'-ビフェニル基で連結したテトラセン二分子連結体において量論的な三重項量子収率 ($\Phi_T = 196 \pm 12\%$) の実現に成功した。</p> <p>第4章では、前章と同様に高いΦ_Tが期待できる2,2'-ビフェニル連結テトラセン二分子連結体を用いて電子アクセプターのテトラクロロ-<i>p</i>-ベンゾキノンへの分子間二電子移動反応を検証した。その結果、テトラセン二分子連結体の高効率三重項量子収率 $\Phi_T = 175 \pm 5\%$だけでなく、電子移動量子収率$\Phi_{ET} = 173 \pm 5\%$を観測し、SFを介した量論的な二電子移動を初めて報告した。</p> <p>第5章では、前章で高効率 $T_1 + T_1$ 状態が生成したテトラセン二分子連結体を共有結合により一次元的に伸長したテトラセン六分子連結体を合成した。両末端にエネルギーアクセプターユニットを連結したテトラセンヘテロ六分子連結体において、光励起に伴うSFから T_1+T_1 を高効率で生成し、両末端のエネルギーアクセプターユニットへの励起子拡散過程の直接観測に成功した。</p> <p>最後に、第6章では、本論文の総括およびSFを利用した光機能化に関する今後の展望を記した。</p> <p>以上、要するに本論文は、一連のアセン分子連結体を合成し、構造と励起ダイナミクスの相関を詳細に議論している。特に、分子間の電子カップリングと立体柔軟性の相乗的制御による高効率かつ長寿命三重項励起子の生成は光化学・材料科学分野の発展への寄与は少なくない。よって、本論文の著者は博士(理学)の学位を受ける資格があるものと認める。</p>			
学識確認結果	学位請求論文を中心にして関連学術について上記審査委員会で試問を行い、当該学術に関し広く深い学識を有することを確認した。また、語学(英語)についても十分な学力を有することを確認した。		