OUKA
The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	MOLECULAR ASSEMBLIES OF PORPHYRINS ON GOLD SURFACE AND THEIR PHOTOPHYSICAL PROPERTIES
Author(s)	秋山, 毅
Citation	大阪大学, 1997, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.11501/3129003
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

The University of Osaka

氏名	秋山 毅（あきやま つよし）
博士の専攻分野の名称	博士（工学）
学位記番号	第 13103 号
学位授与年月日	平成9年3月25日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当 工学研究科応用精密化学専攻
学位論文名	MOLECULAR ASSEMBLIES OF PORPHYRINS ON GOLD SURFACE AND THEIR PHOTOPHYSICAL PROPERTIES （ポルフィリン類の金表面への分子集合体形成とその光物性）
論文審査委員	（主査） 教授 坂田 祥光 教授 園田 昇　教授 小松 満男　教授 馬場 章夫 教授 宮田 幹二　教授 黒澤 英夫　教授 甲斐 泰 教授 村井 眞二　教授 田川 精一

論文内容の要旨

本論文は，緒言，第1章，第2章および総括で構成されている。

緒言では，本研究の目的と意義について述べている。

第1章では，有機分子による光電変換素子の開発を目指して，チオアルキル基を持つポルフィリン分子を金表面にS－Au結合を介して固定した分子集合体の合成，形成とその物性について検討している。常法に従い合成したジスルフィド官能基を持つポルフィリン二量体を合成し，金表面に固定化した。形成した分子集合体のX線光電子スペクトル，表面蛍光発光スペクトル，酸化還元電位測定の結果から，ポルフィリン部位がS－Au結合を介して金表面上に固定されていることを明らかにしている。また，このポルフィリン分子集合体は外界と電子授受が可能であり，金表面上においてもポルフィリンに特有な電子状態が失われていないことを明らかにし，この集合体の光電変換能を評価するために必要な測定系を開発している。ポルフィリンから電子を受け取ることのできる分子として，メチルビオローゲンを測定系に混在させた状態でポルフィリン集合体に光を照射すると電流が発生した。この光電流の照射波長依存性を検討するためにアクションスペクトル測定を行い，光電流はポルフィリンの光励起によって生じることを明らかにしている。

第2章では，より高効率の光電変換を実現するために，電子受容体であるC60（フラーレン）をポルフィリンに結合した分子を金表面上に固定した分子集合体の合成，形成とその物性について検討している。常法に従い合成したポルフィリン－フラーレン結合分子を金表面に固定化，形成した分子集合体のX線光電子スペクトル，酸化還元電位測定，表面TOF－MS測定，エリプソメトリー，分子力場計算の結果から，ポルフィリン－フラーレン分子がS－Au結合を介して金表面上に固定されており，単分子層を形成していることを明らかにしている。また，この分子集合体は外界と電子授受が可能であることも明らかにしている。ポルフィリンから電子を受け取ることのできる分子として，メチルビオローゲンを測定系に混在させた状態でポルフィリン－フラーレン分子集合体に光を照射して電流の発生を観測している。この光電流の照射波長依存性を検討するためにアクションスペクトル測定を行ったところ，光電流はポルフィリンの光励起によって生じることを明らかにしている。また，対応するポルフィリン－フラーレン連結分子の過渡吸収スペクトルからポルフィリンの光励起の後に長寿命の励起状態が生成している可能性があることが明らかになった。以上から，分子集合体においては，この長寿命の励起状態からメチルビオローゲンに電子が移動し，電流が発生していると結論している。

総括では，本研究で得られた成果をまとめ，その意義が述べられている。

論文審査の結果の要旨

近年，種々の光合成モデル化合物が合成され，その光物性について検討されている。その結果，長寿命の光電荷分離状態を実現する分子の合成が可能になってきている。しかしながら，個々の分子で実現された電荷分離状態のエネルギーを総和として取りだすことは困難とされてきた。本研究はこのような背景のもとに，光合成モデル化合物を金表面上に一方向に配向，固定し電荷分離状態のエネルギーを電流として取り出すことを目的として行なわれたものである。その主な成果は以下のとおりである。

(1) ジルスフィド結合部位を持つポルフィリンを合成し，この分子が金表面に結合することを確認している。ポルフィリンが金表面に結合した集合体においてもポルフィリンの電子的な特徴が失われていないことを明らかにしている。

(2) 上記のポルフィリン分子集合体が，適当な電子受容体の存在下で光電流を発生することを見いだしており，この光電流がポルフィリンの光励起に基づいて発生していることを明らかにしている。

(3) メチルチオ結合部位を持つポルフィリン－C_{60}連結化合物を合成し，この分子が高い効率で光誘起電荷分離状態を実現することを見いだしている。さらに，この化合物が，金表面に結合することを確認している。

(4) 上記のポルフィリン－C_{60}分子集合体が，適当な電子受容体の存在下で光電流を発生することを見いだしており，この光電流がポルフィリンの光励起に基づいて発生していることを明らかにしている。また，光電流の測定結果の比較から，単分子レベルでの設計が重要な位置を占めることを示している。

以上のように本論文は，単分子で実現されている光誘起電荷分離反応を積極的にエネルギー変換に応用する意図で，全く新規な種々の光励起分子の集合体を形成，その構造と光電変換能との関連について新たな指針を示し，これに伴う様々な手法の開拓を行なったものであり，その成果は有機物性化学および表面化学の発展に寄与するところが大きい。よって，本論文は博士論文として価値あるものとして認める。