

J会合体とは、色素分子が遷移双極子モーメントを一次元方向に揃えて自己組織化した特殊なナノ構造をもつ分子集合体であり、複数の分子に非局在化した励起子による興味深い光物性を示すことが知られている。なかでもクロロフィル類似色素分子であるポルフィリンのJ会合体は、生物の光合成における励起子移動機構の解明や、その機構を応用した有機デバイス構築とも関連し、重要な研究対象である。しかしながら、このポルフィリンJ会合体のナノ構造と光物性の関係には未解明の部分が多く、そのナノ構造制御に関する研究もほとんどなかった。本論文は、各種の水溶性ポルフィリン誘導体を用いて、これらがつくるJ会合体のナノ構造の制御を行うとともに、ナノ構造と光物性との関連を詳細に検討したもので、全六章からなる。

第一章では、これまでのJ会合体研究の展開とともに本研究の背景と目的が述べられている。第二章では、テトラキススルホフェニルポルフィリンJ会合体の自己組織化の新規制御法として、J会合体水溶液への超音波照射とJ会合体への水分子の吸脱着が検討され、同じ分子からなるJ会合体でも構造の異なる相が存在し、その相間で相転移が起こり光吸収能が変化することを初めて見出している。第三章では、新規なJ会合体形成分子としてメソテトラキススルフォチエニルポルフィリン誘導体を系統的に合成し、その構造異性体の生成比率の制御法を見出すとともにそれぞれの単離に成功したことを述べている。また、各異性体のJ会合体がこれまでにない長波長域の光吸収能をもち、そのJ会合体形成能がスルホン酸基の置換位置に強く依存すること、酸濃度に依存してJ会合体の構造や形成過程が変化すること、レーザー光照射により相転移がおこることなどを明らかにしている。第四章では、J会合体の構造の違いを原子間力顕微鏡で検討し、J会合体の基本構造がロッドであること、このロッドの集合体がネットワーク化しファイバーへと形態変化すること、J会合体のロッドを短くすると散逸構造が発現すること、などを明らかにしている。第五章では、J会合体薄膜の酸化還元反応を分光電気化学法により検討し、その酸化還元電位を正確に決定することに成功したことが述べられている。また、J会合体と還元剤との光誘起電子移動反応によるJ会合体ラジカルの光化学的生成について検討し、効率よくJ会合体ラジカルが光生成することを示している。この高効率電荷分離の原因について、J会合体

の蛍光消光の Stern-Volmer プロットによる解析から、還元剤分子が J 会合体に吸着していることが原因と結論している。第六章では、以上の研究成果を総括し、ナノ構造変化による光物性制御を利用して光機能性薄膜への展開が期待できることを示している。

本論文は、以上のように各種の水溶性ポルフィリンの自己組織化によりつくられる J 会合体のナノ構造と光物性の制御について、新しい方法を示している。これらの方法は、ポルフィリンだけでなく種々の J 会合体にも応用可能な普遍性の高いものとして評価できる。さらに、ポルフィリン J 会合体についてこれまで研究例がなかった電気化学反応や光化学反応の研究領域を開拓するものであり、学術研究としての価値は高い。したがって、本審査委員会は博士（学術）の学位を授与するにふさわしいものと認定する。