

(第3号様式)(Form No. 3)

## 学位論文要旨 Dissertation Summary

氏名 (Name) 佐々木 志乃

論文名: 蛍光性有機ナノ粒子の作製と光物性評価

(Dissertation Title) Preparation and photochemical properties of fluorescence organic nanoparticles

蛍光性ナノ粒子は各種センサーや発光ダイオード、バイオイメージングなど幅広い応用が期待される機能性発光材料である。なかでも有機化合物を材料として用いた蛍光性有機ナノ粒子は材料化合物の分子設計の自由度の高さと多様な機能性から近年注目されている。ナノ粒子の蛍光特性は孤立分子やバルク固体とは異なることが知られており、さらに比表面積が大きいことから粒子表面がナノ粒子の蛍光に強く影響を及ぼすものと考えられる。分子パッキングや粒子サイズ、粒子表面環境に依存したナノ粒子の蛍光特性の解明は、機能性材料としての応用のために重要となる。本論文では代表的な蛍光色素であるペリレンジイミド誘導体およびテリレンジイミド誘導体のナノ粒子を作製し、時間分解分光と単一粒子分光の手法を用いた実験により上述のナノ粒子特有の蛍光特性を詳細に調べた研究成果をまとめたものである。

第1章は緒言であり、本研究の背景と目的についてまとめた。

第2章では再沈殿法と液中レーザーアブレーション法によるペリレンジイミド誘導体 (DBPI、DTPDI、PR、DPDI) とテリレンジイミド誘導体 (TDI) のナノ粒子コロイド作製についてまとめた。蛍光色素の種類、作製手法および作製条件により粒子サイズは約 40 から数 100 nm の範囲で異なり、また、その形状も球形やロッド状になることが分かった。コロイド分散安定性や吸収・蛍光スペクトルも異なることを明らかにした。

第3章では DBPI と PR について、ナノ粒子の励起状態緩和ダイナミクスを単一粒子分光と時間分解分光を用いて調べ、分子構造とナノ粒子中での分子パッキ

ングの関係について考察した。ペリレン骨格サイドベ이에置換基をもつ PR では固体中での分子間の電子的相互作用が弱く、サイズの小さなナノ粒子では表面蛍光消光が顕著であることが示唆された。一方、DBPI では固体中で分子間の電子状態相互作用が強く、光励起エネルギーはエキシマー（励起二量体）に捕捉される。分子のパッキングの違いに起因したナノ粒子とバルク結晶でのエキシマーの生成緩和ダイナミクスが観測された。DBPI アモルファスナノ粒子に有機溶媒を接触させることで結晶性をもつ粒子へと相転移することを見出した。

第 4 章では再沈殿法と液中レーザーアブレーション法の 2 つの異なる方法により DBPI、TDI、DTPDI ナノ粒子を作製し蛍光特性を比較した。DBPI と TDI ではナノ粒子中での分子パッキングが作製手法によって違うことが示された。一方長鎖アルキル基を持つ DTPDI では、どちらの作製手法でも DTPDI 分子が一次的に  $\pi$ - $\pi$  スタッキングしたカラム構造をもつナノ粒子が生成した。しかし、ナノ粒子の形状は作製手法で大きく異なり、再沈殿法ではナノファイバー凝集体、レーザーアブレーション法では溶媒に安定に分散したナノブロックが得られた。

第 5 章ではナノ粒子表面が与える蛍光特性への効果について検討した。粒子表面での励起エネルギー移動または電子移動によりナノ粒子全体の蛍光が強く消光され、粒子内での効率の良い励起エネルギーマイグレーションが示された。特に PR と DBPI ナノ粒子では表面蛍光消光を定量的に調べることにより消光メカニズムを詳細に検討した。実験から見積もった蛍光反応消光速度を Förster 機構による分子間エネルギー移動速度の見積もりと比較し粒子内でのエネルギーマイグレーション機構を考察した。

第 6 章ではベンゾチアジアゾールにジアリールエテンを添加したナノ粒子を作製し、ジアリールエテンのフォトクロミック反応による蛍光の ON/OFF スwitchングを調べた。蛍光分子に対してジアリールエテン着色体の生成量が 1% で 90% 以上の蛍光が消光する、非線形蛍光消光が可逆的に起こることを混合ナノ粒子系において初めて示した。蛍光消光挙動はジアリールエテンの添加量には依存しないが添加するジアリールエテンの種類によって蛍光消光挙動が異なることが明らかにした。これらの機構を Förster 型励起エネルギー移動消光に基づいて考察した。

本論文における研究の成果を第 7 章で総括し、展望について述べた。