

(第6号様式)

学位論文審査の結果の要旨

氏名	佐々木 志乃
審査委員	主査 朝日 剛 副査 八尋 秀典 副査 山下 浩 副査 山口 修平

論文名 蛍光性有機ナノ粒子の作製と光物性評価

審査結果の要旨

本学位論文は、蛍光性有機ナノ粒子の光物性を時間分解分光や単一粒子分光手法を駆使した実験により調べ、その蛍光特性を溶液中分子やバルク固体との比較のもと、分子パッキングや粒子表面環境の効果の観点から詳細に検討した研究成果をまとめたものである。代表的な蛍光色素であるペリレンジイミド誘導体を主な研究対象とし、バルク結晶とは異なる分子間電子相互作用や粒子表面吸着分子による高効率蛍光消光などのナノ粒子特有の蛍光特性を具体的に示し、その機構を物理化学および光化学の観点から考察している。

本論文は、以下の7章から構成されている。

第1章は序論であり、蛍光性ナノ粒子に関する研究の現状について、基礎・応用の両面の観点からまとめている。また、蛍光性有機ナノ粒子の特徴と研究の背景ならびに本論文の構成が述べられている。

第2章では、有機ナノ粒子コロイドの作製について述べられている。ペリレンジイミド誘導体とテリレンジイミド誘導体について、再沈殿法と液中レーザーアブレーション法を用いたナノ粒子コロイドの作製条件が検討されている。作製手法や作製条件により粒子サイズ・形状、コロイド分散安定性さらには吸収・蛍光スペクトルが異なることを明らかにしている。

第3章では、再沈殿法により作製した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、溶液中分子やバルク固体との比較のもと、分子構造とナノ粒子中での分子パッキングとの関係について考察した結果をまとめている。一般に、固体中では分子間の強い電子状態相互作用のため光励起エネルギーがエキシマー（励起二量体）に捕捉される。このエキシマーの生成緩和ダイナミクスがナノ粒子とバルク結晶で大きく異なることを見出し、分子パッキングの違いに因るものであることを明らかにしている。一方、ナノ粒子の蛍光特性が化合物の分子構造に強く依存し、ペリレン骨格のサイドベイに置換基をもつ化合物では分子間電子的相互作用が弱くエキシマー形成が起こらないことを明らかにしている。また、作製したアモルファスナノ粒子を有機溶媒ガスに曝すことで結晶性粒子へと相転移することを見出している。

第4章では、ナノ粒子の作製手法と蛍光特性の関係がまとめられている。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作製したナノ粒子では、粒子内での分子パッキ

ングが異なることを示唆する結果が述べられている。ただし、長鎖アルキル基を持つ化合物では、どちらの作製手法でも分子が一次的に π - π スタッキングしたカラム構造をもつナノ粒子が生成し、化合物の効果が大きいことが示されている。

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述べられている。粒子表面での蛍光消光により、サイズが100nm程度のナノ粒子全体の蛍光が強く消光されることを見出し、その機構が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に起因することを明らかにしている。表面蛍光消光の定量的評価ならびに粒子内での励起エネルギー移動速度の見積もりを時間分解分光測定により行い、エネルギーマイグレーション機構を詳細に考察している。

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スイッチングについて述べられている。混合ナノ粒子系における蛍光強度の非線形光スイッチング現象を初めて見出し、その機構をFörster型分子間励起エネルギー移動に基づいて考察している。

第7章では本論文の研究成果を総括し、今後の展望について述べている。

蛍光性有機ナノ粒子は、その限られた空間サイズや大きな比表面積などの効果によるバルク固体とは異なる電子物性や光物性が期待され、近年、基礎物性のみならず、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機能性発光材料としての応用研究が盛んである。蛍光特性、光物性におけるナノ粒子特有の分子パッキングや粒子サイズ、粒子表面環境の効果を解明しようとする本論文の研究成果は、光化学、材料化学等の研究分野に大きく貢献するものと考えられる。よって本論文は博士（工学）の学位論文に値するものと認められる。