

論文 / 著書情報  
Article / Book Information

|                   |                                                                                                                                                                                                |
|-------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 題目(和文)            | 顕微鏡を用いたポリフルオレンの発光特性に関する研究                                                                                                                                                                      |
| Title(English)    | Microscopic study on fluorescence properties of polyfluorene                                                                                                                                   |
| 著者(和文)            | 中村智則                                                                                                                                                                                           |
| Author(English)   | Tomonori Nakamura                                                                                                                                                                              |
| 出典(和文)            | 学位:博士(工学),<br>学位授与機関:東京工業大学,<br>報告番号:甲第11950号,<br>授与年月日:2021年3月26日,<br>学位の種別:課程博士,<br>審査員:VACHA MARTIN,森 健彦,中嶋 健,早水 裕平,道信 剛志                                                                   |
| Citation(English) | Degree:Doctor (Engineering),<br>Conferring organization: Tokyo Institute of Technology,<br>Report number:甲第11950号,<br>Conferred date:2021/3/26,<br>Degree Type:Course doctor,<br>Examiner:,,,, |
| 学位種別(和文)          | 博士論文                                                                                                                                                                                           |
| Category(English) | Doctoral Thesis                                                                                                                                                                                |
| 種別(和文)            | 論文要旨                                                                                                                                                                                           |
| Type(English)     | Summary                                                                                                                                                                                        |

# 論文要旨

## THESIS SUMMARY

|                                            |          |          |
|--------------------------------------------|----------|----------|
| 系・コース：<br>Department of, Graduate major in | 材料<br>材料 | 系<br>コース |
| 学生氏名：<br>Student's Name                    | 中村 智則    |          |

|                                           |                      |
|-------------------------------------------|----------------------|
| 申請学位 (専攻分野)：<br>Academic Degree Requested | 博士 (工学)<br>Doctor of |
| 指導教員 (主)：<br>Academic Supervisor(main)    | VACHA Martin         |
| 指導教員 (副)：<br>Academic Supervisor(sub)     |                      |

### 要旨 (和文 2000 字程度)

Thesis Summary (approx.2000 Japanese Characters )

本論文は「Microscopic study on fluorescence properties of polyfluorene (顕微鏡を用いたポリフルオレンの発光特性に関する研究)」と題し、5 章で構成されており、英文で書かれている。

第 1 章「General introduction」では  $\pi$  共役系高分子の基礎知識、ポリフルオレンの特徴、基礎的な光物理過程、単一分子分光による先行研究について述べることで、本研究の目的と意義を明確にしている。

第 2 章「Intrachain aggregates as the origin of green emission in polyfluorene」ではポリフルオレンの問題点である緑色発光の原因に関して報告している。ポリフルオレンの単一鎖における発光特性を貧溶媒である poly(methyl methacrylate)(PMMA)および良溶媒である polystyrene(PS)の薄膜中で測定し、比較することで凝集体によって緑色発光が出現することを明らかにしている。また、PS 薄膜中での発光特性と酸素が拡散しやすい PS のトルエン溶液中での発光特性を比較することで酸素の影響が小さいことを報告している。さらに、バルクサンプルを用いて青色発光と緑色発光の発光量子収率と発光寿命を測定することで、緑色発光の振動子強度が青色発光より 100 ~ 1000 倍小さいことを見出した。振動子強度が小さいことから、緑色発光を示す凝集体が H-凝集体または Charge-transfer(CT)性の凝集体であることを明らかにしている。

第 3 章「Mechanically induced changes of PL properties in single PFO nanoparticles」ではポリフルオレンのナノ粒子を原子間力顕微鏡(Atomic force microscopy, AFM)によって変形させ、同時に発光特性を測定することで、固体中で分子間相互作用とコンフォメーションが発光特性に与える影響を報告している。ポリフルオレンの tetrahydrofuran(THF)溶液から再沈殿法により、平均サイズが約 27 nm のナノ粒子を得ている。実験結果として 1 $\mu$ N までの力をナノ粒子に加えると、蛍光が消光されること、加える力を 5 $\mu$ N まで大きくすると、発光スペクトルが変化し、発光強度が増加することを報告している。偏光依存性や発光スペクトルの変化から、1 $\mu$ N までの力では分子間相互作用が大きくなり、消光サイトへのエネルギー移動が促進されることで蛍光が消光され、5 $\mu$ N の力を加えると、1 つの  $\beta$  相セグメントから複数のガラス相セグメントが生成することにより、スペクトルの変化や蛍光強度の増加が見られたと説明している。この発光特性の変化は、バルクフィルムでは見られず、ナノ粒子のヤング率がバルクフィルムより小さかったことから、ナノ粒子の変形のしやすさが重要であることを見出した。

第 4 章「Simultaneous nanofishing and SMS study of single  $\pi$  conjugated polymers: Towards the direct control of conformation and fluorescence properteis」ではナノフィッシングと呼ばれる、単一の高分子鎖の両末端を基板と AFM のカンチレバーに化学的に結合させ、引っ張り上げる手法を用いて、コンフォメーションを制御できることを報告している。合成した両末端アミノ化ポリフルオレンとアミノ基と反応するエポキシ基で表面を修飾した石英基板と AFM のカンチレバーを用いることでナノフィッシングを行い、結果として、ポリフルオレン単一鎖を引っ張り上げることで、凝集体由来の緑色発光が消失することを報告している。フォースカーブに分子内エキシトンカップリングに由来する小さなピークが現れたことから、第 2 章で緑色発光の原因として提案した H-凝集体が存在していることを明らかにしている。その面積からエキシトンカップリングエネルギー( $E_c$ )が 0.93 eV であることを求め、量子化学計算を用いて理論的に計算した  $E_c$  (0.33 eV)と近い値であるため、初めて直接的に  $E_c$  の測定に成功したことを報告している。さらに、フォースカーブを解析することで、ポリフルオレンのダイマーの構造に分布があること、分子量分布が実験的に求めた  $E_c$  に影響を与えることを明らかにしている。

第 5 章「General conclusion」ではこれまでに述べた研究成果を総括し、さらに今後の展望について述べている。これを要するに本論文では、ポリフルオレンにおける緑色発光の原因が主に H-凝集体と CT 性の凝集体であること、AFM により分子間相互作用を制御することで蛍光特性が変化すること、ナノフィッシングと単一分子分光を組み合わせるによりコンフォメーションを制御しながら発光特性が測定できること、フォースカーブからエキシトンカップリングエネルギーを直接測定できることを明らかにした。また、これらの結果を踏まえて、緑色発光を示さない青色発光性ポリフルオレンの分子設計が可能であること、共役系高分子のナノ粒子が圧力センサーとして応用できること、共役系高分子の発光特性が力学的刺激により制御できることを示しており、工学上ならびに工業上貢献するところが大きい。

備考：論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。

Note：Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1copy of 800 Words (English).

注意：論文要旨は、東工大リサーチリポジトリ(T2R2)にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。

Attention: Thesis Summary will be published on Tokyo Tech Research Repository Website (T2R2).

## 論文要旨

### THESIS SUMMARY

|                                  |       |     |
|----------------------------------|-------|-----|
| 系・コース：                           | 材料    | 系   |
| Department of, Graduate major in | 材料    | コース |
| 学生氏名：                            | 中村 智則 |     |
| Student's Name                   |       |     |

|                           |              |        |
|---------------------------|--------------|--------|
| 申請学位 (専攻分野)：              | 博士           | ( 工学 ) |
| Academic Degree Requested | Doctor of    |        |
| 指導教員 (主)：                 | VACHA Martin |        |
| Academic Supervisor(main) |              |        |
| 指導教員 (副)：                 |              |        |
| Academic Supervisor(sub)  |              |        |

### 要旨 (英文 300 語程度)

Thesis Summary (approx.300 English Words )

The purpose of this study is to use single molecule spectroscopy to get detailed insight into how conformations and interchain interactions affect the fluorescence properties of polyfluorene (PF), and conjugated polymers in general.

In chapter II, fluorescence properties of single PF chains dispersed in several kinds of environment were studied to elucidate how aggregate formation and oxidation affect the appearance and properties of the green emission band (g-band). Larger fraction of single PF chains showed the g-band in the poor-solvent matrices, and only very small fraction of single chains showed the g-band in solution in ambient air, indicating that aggregate formation, as opposed to oxidation, is the main cause of the g-band. Small oscillator strength and two long-lifetime components of the g-band obtained by measuring lifetime and fluorescence quantum yield indicate that H-aggregates and charge-transfer-like aggregates are responsible for the origin of the g-band.

In chapter III, a combined fluorescence and an atomic force microscope (AFM) were used to mechanically manipulate the photophysical properties of PF nanoparticles. Applying the force of 1  $\mu\text{N}$  by the AFM cantilever on a single nanoparticle induces a decrease of photoluminescence (PL) intensity without any spectral change, indicating that the force-enhanced interchain interaction promotes energy transfer as well as formation of quenching sites. When the force increased up to 5  $\mu\text{N}$ , the PL spectra changed from  $\beta$ -phase type to glass-phase type, and the overall PL intensity recovered to its initial value due to conformational change from the  $\beta$ -phase to the glass-phase.

In chapter IV, this concept is further extended and developed into mechanical manipulation of photophysical properties on true single-chain level. Functionalized PF chains were chemically attached on each side to a substrate and the AFM tip, respectively, and simultaneous fluorescence and force spectroscopy were carried out on single PF chains. Upon chain stretching under photoirradiation, force-curve peaks were observed that were ascribed to excitonic coupling between PF segments of a folded chain. Analysis of the force curves provided excitonic coupling energy ( $J$ ) of 0.93 eV. This value is on the same order as a theoretically calculated  $J$ , indicating that exciton coupling energy between PF segments was directly measured in these experiments. The results show that combining single molecule spectroscopy and atomic force microscopy is a powerful tool to investigate the effect of conformation and interchain interaction on photophysical properties of conjugated polymers.

備考：論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。

Note：Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1 copy of 800 Words (English).

注意：論文要旨は、東工大リサーチリポジトリ (T2R2) にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。

Attention: Thesis Summary will be published on Tokyo Tech Research Repository Website (T2R2).