

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), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第11950号, 授与年月日:2021年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:VACHA MARTIN,森 健彦,中嶋 健,早水 裕平,道信 剛志
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第11950号, Conferred date:2021/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	審査の要旨
Type(English)	Exam Summary

## 論文審査の要旨及び審査員

報告番号	甲第	号	学位申請者氏名	中村智則		
論文審査 審査員		氏名	職名		氏名	職名
	主査	VACHA Martin	教授	審査員	早水 裕平	准教授
	審査員	森 健彦	教授			
		中嶋 健	教授			
		道信 剛志	准教授			

### 論文審査の要旨 (2000 字程度)

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マトリックスである poly(methyl methacrylate) (PMMA) および良溶媒マトリックスである 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ている。

第4章「Simultaneous nanofishing and SMS study of single  $\pi$  conjugated polymers: Towards the direct control of conformation and fluorescence properties」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「Conclusion and outlook」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発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ことで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ている。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。よって本論文は博士(工学)の学位論文として十分な価値があるものと認められる。