

研究主論文抄録

論文題目 光電機能を有する有機ナノファイバーの作製と機能評価に関する研究  
(The study of preparations and functional evaluations of photovoltaic nanofibers)

熊本大学大学院自然科学研究科 産業創造工学 専攻 物質生命化学 講座  
(主任指導 高藤 誠 准教授)

論文提出者 野本 博之  
(by Hiroyuki Nomoto)

主論文要旨

ナノファイバーの創製とその機能評価に関して、近年における進歩は著しく、基礎・応用を問わず盛んに研究が行われている。本論文は、ナノファイバーをテンプレートとした新しい光電機能材料の作製とその評価を行った結果をまとめたものである。

第1章において、本研究の背景、目的及び意義について述べた。ナノマテリアル、特にナノファイバーの作製方法や利点、ナノファイバー化に伴う分子集積により発生する特性に重点を置いて述べた。

第2章においては、筆者らがこれまでに取り組んできたナノファイバーについて述べた。特に、会合性の分子あるいはナノ粒子を用いたボトムアップ型のナノファイバーの形成に着目している。

ボトムアップ型のナノ構造体形成ツールとして、複数の分子が分子間の相互作用で会合し形成された分子ゲルはその設計の自由さと有用性から、古くから現在にいたるまで研究がなされている。この中において、蛍光特性を示しかつ光異性化を示すサリチリデンアニリンに、配向性助長部位としてコレステロール基を導入した分子が、有機溶媒中で $J$ 会合することで1次元会合体(ナノファイバー)を形成し、多点での $\pi$ - $\pi$ 相互作用による会合により蛍光強度の増幅されることを明らかにしている。また、サリチリデンアニリン部位の光異性化によりゾル-ゲル相転移を示すことも明らかにしている。

第3章においては、第2章の結果を受けて、より光電効率のよい会合形態を模索、追求するため、ジシアノフェニレンビニレンの新規誘導体を合成し、本オルガノゲル化剤のゲル化挙動、光学活性、蛍光特性、さらにゲル化溶媒またはゲル化速度を制御することによる、会合形態が変化し、円二色性の特異な反転が見られることを明らかにしている。AM1 force fieldによる構造最適化により、本分子同士の会合形態は2種が安定であり、DMSO/diphenyl ether 混合溶媒の比率を変化させることによりこれらの会合形態の比率が変化することが、紫外可視吸収スペクトル、蛍光スペクトル、円二色性スペクトル、 $^1\text{H NMR}$  スペクトルによる明らかとなった。また、ゲル化点をCDスペクトルと示差温度差熱量により計測し、ゲル化速度を検証し、Avramiの式を適用することでゲル化過程を明らかにした。さらに、波長800 nmのフェムト秒パルスレーザーを用いて、DCPV特有の2光子励起による傾向を観測し、本オルガノゲル化剤の電子移動特性を示し、かつTD-DFTによる最適化モデルにより、結果が支持されることを明らかにしている。これらの結果より、溶媒とゲル化速度を制御することでゲル化の自己集積特性と光物理的、電気的特性を簡便に制御することができることを示している。

第4章においては、トリオクチルホスフィンを配位子とするSe錯体とステアリン酸Cdの混合により、CdSeナノクリスタルを含有するハイブリッド型のナノファイバーを作製する方法について述べた。紫外可視吸収スペクトル及び蛍光スペクトル測定から、ナノファイバー表面あるいは内部に集積されたCdSeナノクリスタル間のFRET(Förster resonance energy transfer)が起こることを明らかにしている。また、透過型電子顕微鏡による観察により、CdSeナノクリスタル間の距離がFRETを起こしうる距離にあることを明らかにし、かつ、内包形態がCdSeナノクリスタルのサイズに依存することを明らかにした。

第5章においては、電界紡糸法を用いたナノファイバーについて述べた。電界紡糸法は、ここ10年程で急激に研究が進められた手法であり、その特徴は簡便にナノファイバーを形成できる点にある。このトップダウン型のナノ構造体形成法を用いて、有機半導体を内包し、光電変換を

志向した機能性ナノファイバーの検討を行った。具体的には、電界紡糸法による有機半導体内包ナノファイバーを作製し、それぞれに作製方法の検討と評価を行った。有機半導体として、フタロシアニン誘導体と  $C_{60}$  を用いた。有機半導体内包ナノファイバーの作製条件を最適化した結果、ファイバー径を細小かつ均一にすることができた。また、このナノファイバーの評価を紫外可視吸収スペクトル測定、蛍光スペクトル測定、X線回折、走査型電子顕微鏡観察により行った。その結果、ナノファイバーを主として構成するポリマー分子の結晶構造は電界紡糸前のそれと大きく異なり、また、有機半導体由来の紫外可視吸収スペクトルや蛍光スペクトルは2種の有機半導体間での電子移動について議論している。

第6章では、本論文の総括を行った。