



Title	液中レーザーアブレーションによる蛍光性有機ナノ粒子の作製とその蛍光特性
Author(s)	安國, 良平
Citation	大阪大学, 2009, 博士論文
Version Type	VoR
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/23482">https://hdl.handle.net/11094/23482</a>
rights	
Note	

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

氏名	安國良平
博士の専攻分野の名称	博士(工学)
学位記番号	第22923号
学位授与年月日	平成21年3月24日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当 工学研究科精密科学・応用物理学専攻
学位論文名	液中レーザーアブレーションによる蛍光性有機ナノ粒子の作製とその蛍光特性
論文審査委員	(主査) 准教授 朝日 剛 (副査) 教授 民谷 栄一 教授 井上 康志 近畿大学理工学部准教授 梶山慎一郎

### 論文内容の要旨

本論文では蛍光イメージングやバイオ分析のための新規蛍光プローブの開発を目的に、液中レーザーアブレーション法による蛍光性有機ナノ粒子の作製とその蛍光特性ならびにサイズ効果を詳細に調べた。

第1章では、蛍光イメージングやバイオ分析に関する研究背景を述べ、新規蛍光材料であるナノ粒子の特性と応用例についてまとめ、本研究の目的と意義を述べた。

第2章では、代表的な蛍光色素であるペリレンジイミド化合物のナノ粒子が液中レーザーアブレーション法により作製できることを示した。レーザー照射条件を調整することにより光分解を抑制し、またナノ粒子の粒径が制御可能であることが分かった。ペリレンジイミドと、それに高いデンドロン基を導入した化合物のナノ粒子の蛍光特性を比較し、高い置換基によって発色団間の電子相互作用を抑え高輝度の有機ナノ粒子が作製できることを明らかにした。

第3章では、デンドロン基を導入したペリレンジイミドナノ粒子の吸収と蛍光の粒径依存性を議論した。ナノ粒子の吸収、蛍光スペクトルが粒径に依存せず、さらに溶液中分子のスペクトルと類似していることから、このナノ粒子では発色団間の電子相互作用が非常に小さいことが示された。一方、ナノ粒子の蛍光量子収率が粒径の減少とともに極端に低下することを見出した。その機構を、エネルギー移動によるナノ粒子内部の励起状態の拡散とナノ粒子表面での電荷移動蛍光消光によるものと考察した。粒子内部で非常に効率良く励起エネルギーの移動が起こり、その拡散長は約70 nmと見積もられた。

第4章では、単一ナノ粒子の時間分解顕微蛍光分光を行い、その蛍光特性を単一分子と比較した。単一ナノ粒子からの発光は単一分子に比べ1000倍以上強度が高く、また単一分子蛍光に特有の明滅現象が観測されないことがから、有機ナノ粒子は高輝度の安定な点光源として有効であることが示された。

第5章では、溶媒蒸発法により作製したペリレンジイミド化合物ナノ構造体の蛍光寿命イメージングの結果をまとめた。ナノ構造体の厚さの減少に伴い、蛍光寿命が短くなることを示し、表面で蛍光消光が生じていることを明らかにした。蛍光消光剤としてメチレンブルーを添加した水溶液中における消光効率の膜厚依存性から構造体内部での励起子の平均移動距離を考察した。

第6章ではレーザーアブレーションにより作製したペリレンジイミドナノ粒子の緩衝溶液中における分散安定性を吸収スペクトルの変化から評価した。さらにマウス線維芽細胞であるNIH3T3細胞の培養液を、ペリレンジ

ミドナノ粒子を分散させた生理的リン酸緩衝液に置換し、共焦点顕微蛍光イメージングを行った。その結果、ナノ粒子が細胞内部に取り込まれたことを確認し、本手法で作製した有機ナノ粒子の細胞イメージング応用への可能性を議論した。

第7章では本論文における研究の成果と展望をまとめた。

### 論文審査の結果の要旨

蛍光検出によるイメージングやセンシング技術は多岐に渡る分野で利用されているが、近年、従来の蛍光分子に代わる新しい蛍光材料としてナノ粒子に注目が集まっている。本論文では、蛍光イメージングやバイオ分析のための蛍光プローブ開発を目的に、蛍光性有機ナノ粒子の新規作製手法として液中レーザーアブレーション法を提案し、作製したナノ粒子の蛍光特性のサイズ効果に関するスペクトル・寿命測定、単一粒子分光による解析と細胞イメージングへの展開をまとめている。主な成果を以下にまとめると、

1) 高い蛍光量子収率をもつ代表的な蛍光色素であるペリレンジイミド化合物について、液中レーザーアブレーション法により、その微結晶水懸濁液から蛍光性ナノ粒子コロイド分散液を作製することに成功している。さらに、レーザー照射条件を調整することによりナノ粒子の粒径を制御できることを示している。ペリレンジイミドとそれに高いデンドロン基を導入した化合物についてナノ粒子の蛍光スペクトル、蛍光収量を比較検討し、高輝度蛍光性ナノ粒子を作製するためには、高い置換基によって発色団間の電子相互作用を抑えることが重要であることを指摘している。

2) デンドロン基を導入したペリレンジイミドナノ粒子の吸収・蛍光スペクトルが溶液中分子のスペクトルと類似していること、およびナノ粒子のサイズに依存しないことを示し、ナノ粒子内部において発色団間の電子相互作用が非常に小さいことを明らかにしている。平均粒径の異なるナノ粒子コロイドの蛍光の量子収率を正確に評価することによって、蛍光量子収率がナノ粒子の粒径の減少とともに小さくなることを見出している。このサイズ依存性の機構を、粒子内部で生成した励起状態の励起エネルギー移動による効率よい拡散と粒子表面での電荷移動蛍光消光によるものと考察し、その拡散長が約70 nmと大きな値であることを明らかにしている。

3) 顕微蛍光分光法による単一ナノ粒子の蛍光特性の解析から、作製したナノ粒子からの発光が単一分子に比べ1000倍以上明るく、さらに単一分子蛍光に特有の明滅現象が起こらないことを観測し、有機ナノ粒子が高輝度・高安定な点光源として有効であることを示している。さらに、作製したペリレンジイミドナノ粒子がマウス線維芽細胞であるNIH3T3細胞内部に取り込まれることを共焦点顕微蛍光像観察により確認し、本手法により作製した有機ナノ粒子の細胞イメージング応用の可能性を示している。

以上のように本論文は、液中レーザーアブレーション法より有機溶剤フリーの高輝度蛍光性有機ナノ粒子を作製し、その蛍光特性の詳細な解析をもとに新規蛍光プローブとしての有機ナノ粒子の有効性を見出している。その成果は、応用物理学、特に有機・バイオフォトニクス分野に寄与するところが大きい。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。