OUKA
The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	集光近赤外レーザー光の光圧による共役系高分子の集合構造形成に関する研究
Author(s)	増尾, 貞弘
Citation	大阪大学, 2002, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/2561
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

氏名	増尾貞弘（ますおさだひろ）
博士の専攻分野の名称	博士（工学）
学位記番号	第 17006 号
学位授与年月日	平成14年3月25日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当 工学研究科応用物理学専攻
学位論文名	集光近赤外レーザー光の光圧による共役系高分子の集合構造形成に関する研究
論文審査委員	（主査） 教授 増原 宏 （副査） 教授 岩崎 裕　教授 高井 義造　教授 八木 厚志 助教授 谷田 純

論文内容の要旨

現在まで、光圧による溶液中の高分子集合体形成の系統的研究が行われてきたが、形成した光圧特有の集合体を基板上に残し、解析することはほとんどなされていない。本研究においては固体基板上に滴下し、その溶媒が蒸発しつつあるπ共役系高分子溶液に集光近赤外レーザー光を照射し、その光圧により誘超される新しい現象の探索、および新しい分子集合体の形成を行った。蒸発中の照射を行うことにより、形成した集合体の固定化が容易なだけでなく、蒸発という動的な過程と光圧を組み合わせることで特異な集合体の形成が可能となった。

第1章では、本研究の背景、目的、意義についてまとめた。

第2章では、本研究で用いた試料および実験装置についてまとめた。

第3章では、本研究で用いた主鎖の重合度およびデンドリマーの世代数が異なる7種類のワイヤー型デンドリマーの光物理過程を、溶液中および固体状態において詳細に調べた。高濃度になるにつれ観測される吸収および蛍光スペクトルの変化が高分子のコンフォメーション変化または分子間相互作用に起因していることを明らかにした。また顕微蛍光分光を用い、固体状態試料においては1μmの局所領域毎に異なる集合構造を形成していることを明らかにした。

第4章では、ワイヤー型デンドリマーのテトラヒドロフラン溶液を固体基板上に滴下し、そのまま乾燥させることで形成される集合構造について述べた。重合度および世代数の違いにより異なる形状の集合構造が形成されることを見出し、集合構造形成メカニズムを分子構造と相関付け明らかにした。

第5章では、基板上に滴下したワイヤー型デンドリマー溶液の溶媒蒸発過程において、集光近赤外レーザー光を照射し、その光圧により誘起されるデンドリマー集合体に関する新規現象について述べた。溶媒蒸発過程で生成するμmサイズのデンドリマーゲル状集合体にレーザー光照射のオン、オフをくり返し行うと、それに対応して蛍光スペクトルの変化を伴うゲル状集合体の収縮膨張現象が観察された。これは光圧により、高分子が集光位置に集められ高濃度となると、高分子のコンフォメーションも変化していることを示していた。

第6章では、ポリフルオレン誘導体溶液の溶媒蒸発過程において、光圧により形成される糸状集合構造の形成について述べた。この糸状構造は溶液中の対流を利用することにより形成されるが、その高分子の配向状態はキャスト法により形成した集合構造とは全く異なっていたことから、溶媒蒸発過程において光圧特有の集合構造形成が可能であることを初めて実験的に示した。

第7章において、本研究を総括し今後の展望を述べた。

論文審査の結果の要旨

近年のナノサイエンス、ナノテクノロジーの研究においては、分子の自己組織化を巧みに駆使したボトムアップ方式が必要不可欠と言われている。そのため、外部からの摂動により自己組織化の過程をいかに制御するかがボトムアップ技術の確立への重要な鍵であると考えられる。

本論文は、固体基板上に滴下したπ共役系高分子溶液の溶媒蒸発過程において、外部摂動として光圧を用いることで、本来分子が持つ自己組織化能力を制御または利用して新たな分子集合構造の形成および新しい現象の探索を行い、さらにそれらを分子レベルで解明している。主な成果を要約すると以下の通りである。

(1)新規物質である主鎖の重合度およびデンドリマーの世代数が異なる7種類のワイヤー型デンドリマーの溶液中および固体状態での吸収および発光特性について検討している。テトラヒドロフラン溶液中および固体状態における光物理過程の変化を分子のコンフォメーションと関連づけ明らかにしている。また、固体状態試料については顕微蛍光分光を用い、同一集合構造中においても、約1μmの微小領域では場所の違いにより、分子は異なる集合状態を形成していることを示している。

(2)ワイヤー型デンドリマーのテトラヒドロフラン溶液を固体基板上に滴下し、そのまま乾燥させることで形成される集合構造について検討し、形成される集合構造の形状が、重合度および世代数に依存していることを見出し、集合構造形成メカニズムを分子構造と相関付け明らかにしている。

(3)溶媒蒸発過程において、光圧により誘起される新規現象を発見している。基板上に滴下したワイヤー型デンドリマー溶液の溶媒蒸発過程において生成するμmサイズのデンドリマーのゲル状集合体が集光レーザー照射のオン、オフに伴い、収縮、膨張する現象を見出している。蛍光スペクトル解析から、光圧により分子が集光位置に集められることが、ゲル状集合体の体積変化だけでなくデンドリマー分子のコンフォメーション変化を誘起していることを明らかにしている。

(4)溶媒蒸発過程において、光圧により誘超される新しい分子集合構造の形成および基板への固定化に成功している。基板上に滴下したポリフルオレン誘導体溶液の溶媒蒸発過程において、集光レーザー光を照射すると、その光圧により溶液中の対流の強弱に依存して、糸状および球形の集合体が形成可能であることを初めて実証している。形成された糸状集合体中において、分子の配向方向は、キャスト法を用いて形成された自己組織的な糸状集合体とは逆に、糸の長軸に村し直交方向に配向していることを明らかにしている。また、この糸状集合体の形状は、レーザーパワー、溶液の濃度、および対流の流速をコントロールすることで制御可能であることを示している。一方、球形の集合体中においては、分子の配向方向はレーザー光の偏光方向と一致しており、レーザー光の偏光方向に依存した集合体の形成が可能であることを初めて示している。

以上のように、本論文は外部摂動として光圧を駆使することで、非破壊、非接触そして局所的に、本来分子が持つ自己組織化能力を制御または利用して新しい分子集合構造の形成を行っており、これまで分子設計または基板修飾等により制御していた分子集合構造形成の研究分野に新しい手法を提案したものとして高く評価される。本論文で得られた知見は、応用物理学、特に高分子のレーザー科学に寄与するところが大さい。よって、本論文は博士論文として価値のあるものとして認める。