Osaka University Knowledge Archive

Title	STM発光分光法を用いたキラルペリレン誘導体の光学活性評価に関する研究
Author(s)	藤喜, 彩
Citation	大阪大学, 2013, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/34439
rights	
Note	やむを得ない事由があると学位審査研究科が承認したため、全文に代えてその内容の要約を公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

様式3

論　文　内　容　の　要　旨

氏　名　（　藤喜　彩　）	
論文題名	STM発光分光法を用いたキラルペリレン誘導体の光学活性評価に関する研究

論文内容の要旨

自然に存在する生体分子は、全てキラリティーを有しておりどちらか一方のエナンチオマーである。この現象はホモキラリティーと呼ばれ、その起源は生命科学の謎の1 つである。エナンチオマーは、分子量や原子構造などの物理的・化学的性質が同じであるため、光学活性、すなわち、円偏光に対する光学応答でしか区別できない。これまでその光学活性評価は、旋光計測や円二色性などマクロスケールでの計測手法に限られていた。本論文では、分子のキラリティーによる光学活性の発現メカニズムを明らかにすべく、走査型トンネル顕微鏡（Scanning tunneling microscopy; STM）をベースにした単分子発光計測システムを構築し、単分子レベルにおけるキラルペリレン誘導体（Chiral binaphtylene-perylenebiscarboxydiimide dimer; Chiral-PTCDI）の光学活性評価を行った結果についてまとめた。

第1章では、本研究の背景、目的及び本論文の構成について述べた。

第2章では、本研究で用いたSTM発光分光法の動作原理と発光メカニズムについて説明した後、微弱光増幅に用いたプラズモン発光増強効果について解説した。また、探針誘起プラズモン（Tip induced plasmon; TIP）を利用したSTM発光分光法の過去の研究例についても紹介している。そして、本論文の中心となるキラリティーと光学活性について理論的考察を行った結果について述べた。

第3章では、単分子発光計測を目的として構築した、微弱発光検出機構を組み込んだ極低温超高真空STMについて解説した。表面形状・電子状態計測機能に加えて、STM観察領域における発光強度分布を測定するフォトンマッピングと、発光のエネルギー分析を行うためのスペクトル分析の計4種類の計測機能について記述した。

第4章では、chiral-PTCDI分子におけるトンネル電流誘起発光メカニズムを解明するため、その予備研究として、PTCDI-C7薄膜からの発光特性を評価した結果について述べた。さらに、グラファイトとAu基板上におけるPTCDI-C7薄膜の発光特性を比較し、TIPによる発光増強効果のメカニズムについて考察した。

第5章では、単分子レベルにおけるchiral-PTCDIの光学活性評価について説明した。基板上での高次構造形成に伴って発現する新奇なキラリティーを検出し、このキラリティー発展のメカニズムに関して、分子構造の安定性や分子間相互作用などの観点から考察を行った。

第6章では、局在表面プラズモンによる高効率有機電界発光素子（Organic light emitting diode; OLED）開発に関する研究について記述した。本実験では、現状の低発光効率に悩むOLEDの効率改善に局在表面プラズモンによる発光増強効果を適用し、その量子効率の大幅な増強に成功した。またその結果から素子の量子効率と発光増強効果の関係について考察し、増強メカニズムを推定した。

第7章では、本論文の結論を記した。

様式 7

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏　名　（　藤喜　彩　）		
論文審査担当者	（職）	氏　名
	主 査　教 授	桑原　裕司
	副 査　教 授	安武　潔
	副 査　教 授	森田　瑞穂
	副 査　教 授	山内　和人
	副 査　教 授	森川　良忠
	副 査　教 授	渡部　平司
	副 査　教 授	遠藤　勝義
	副 査　准教授	有馬　健太

論文審査の結果の要旨

自然に存在する生体分子は、全てキラリティーを有しておりどちらか一方のエナンチオマーである。この現象はホモキラリティーと呼ばれ、その起源は生命科学の謎の 1 つである。エナンチオマーは、分子量や原子構造などの物理的・化学的性質が同じであるため、光学活性、すなわち、円偏光に対する光学応答でしか区別できない。これまでその光学活性評価は、旋光計測や円二色性などマクロスケールでの計測手法に限られていた。本論文では、分子のキラリティーによる光学活性の発現メカニズムを明らかにすべく、走査型トンネル顕微鏡（Scanning tunneling microscopy; STM）をベースにした単分子発光計測システムを構築し、単分子レベルにおけるキラルペリレン誘導体（Chiral binaphtylene- perylenebiscarboxydiimide dimer; Chiral-PTCDI）の光学活性評価を行った結果についてまとめている。第 1 章では、本研究の背景、目的及び本論文の構成について述べている。第 2 章では、本研究で用いた STM 発光分光法の動作原理と発光メカニズムについて説明した後、微弱光増幅に用いたプラズモン発光増強効果について解説する。また、探針誘起プラズモン（Tip induced plasmon; TIP）を利用した STM 発光分光法の過去の研究例についても紹介している。そして、本論文の中心となるキラリティーと光学活性について理論的考察を行った結果について記述している。第 3 章では、単分子発光計測を目的として構築した、微弱発光検出機構を組み込んだ極低温超高真空 STM について解説した。表面形状・電子状態計測機能に加えて、STM 観察領域における発光強度分布を測定するフォトンマッピングと、発光のエネルギー分析を行うためのスペクトル分析の計 4 種類の計測機能について述べている。第 4 章では、chiral-PTCDI 分子におけるトンネル電流誘起発光メカニズムを解明するため、その予備研究として、PTCDI-C7 薄膜からの発光特性を評価した結果について述べ、さらに、グラファイトと Au 基板上における PTCDI-C7 薄膜の発光特性を比較し、TIP による発光増強効果のメカニズムについて考察している。第 5 章では、単分子レベルにおける chiral-PTCDI の光学活性評価について説明している。基板上での高次構造形成に伴って発現する新奇なキラリティーを検出し、このキラリティー発展のメカニズムに関して、分子構造の安定性や分子間相互作用などの観点から考察を行っている。第 6 章では、局在表面プラズモンによる高効率有機電界発光素子（Organic light emitting diode; OLED）開発に関する研究について解説している。本実験では、現状の低発光効率に悩む OLED の効率改善に局在表面プラズモンによる発光増強効果を適用し、その量子効率の大幅な増強に成功し、またその結果から素子の量子効率と発光増強効果の関係について考察し、増強メカニズムを推定しているものである。第 7 章では、本論文の結論を述べている。

以上のように、本論文は、局所領域からの微弱発光を効率よく検出し、目的とするナノ構造の電子状態・分子構造・光学特性・対掌性に基づく円偏光発光分離検出を世界で初めて実証したものである。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。