

Title	Studies on Interfacial Electron Transfer on Nanoparticles by Single-Molecule Fluorescence Spectroscopy
Author(s)	崔, 世聡
Citation	大阪大学, 2011, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/58348
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 ＜a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">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

【63】			
氏 名	崔 世 聰		
博士の専攻分野の名称	博 士（工 学）		
学 位 記 番 号	第 2 4 5 4 8 号		
学 位 授 与 年 月 日	平 成 23 年 3 月 25 日		
学 位 授 与 の 要 件	学位規則第4条第1項該当 工学研究科応用化学専攻		
学 位 論 文 名	Studies on Interfacial Electron Transfer on Nanoparticles by Single-Molecule Fluorescence Spectroscopy (単一分子蛍光分光法によるナノ粒子表面の電子移動の研究)		
論 文 審 査 委 員	(主査) 教 授 真嶋 哲朗 (副査) 教 授 井上 佳久 教 授 安蘇 芳雄 教 授 明石 満 教 授 茶谷 直人 教 授 三浦 雅博 教 授 馬場 章夫 教 授 神戸 宣明 教 授 生越 専介 教 授 関 修平 教 授 芝田 育也		

論 文 内 容 の 要 旨

Efficient photoinduced electron transfer (ET) between dye molecules to nanoparticles is of critical importance in solar cell design. The successful understanding of the photoinduced ET mechanism requires a fundamental investigation of the distinct photophysical phenomena that occur on a nanometer scale. Single-molecule fluorescence measurements have already yielded many insights into photophysical processes and are being increasingly used to study all types of molecular systems from simple dye molecules to fluorescent proteins. In this work, the interfacial ET was investigated on different nanoparticles based complex on single-molecule (particle) level.

Chapter 1. We have studied the interfacial ET processes between perylenediimide derivative (PDI) and the TiO₂ nanoparticles at the single-molecule level. The fluorescence spectra of single WS-PDIs dispersed on glass and TiO₂ surfaces was measured. For single WS-PDIs on the glass surface, two dominant distribution centered was measured. The rat of distribution and the shift of this two state suggest that PDI in state I strongly interacts with the TiO₂ surface. The

relationship between the peak wavenumber and the average fluorescence intensity for single WS-PDIs on the glass and TiO₂ surfaces imply that the interfacial ET dynamics significantly depends on the conformation of the sensitizing dyes adsorbed on the TiO₂ surface.

Chapter 2. We report a mechanistic study of the ET processes between CdTe QDs and a pyromellitimide (PI) derivative with a carboxylic acid (PI-CA) using ensemble and single-particle spectroscopies. The ET processes was investigated at the ensemble and single-particle levels. All the experimental results obtained support the fact that PI* is generated from the interfacial ET reaction. The single-particle fluorescence imaging reveals that the apparent number of luminescent QDs decreased by the conjugation with PI-CA. The blinking characteristics from individual QDs with and without PI-CA were rationalized, and it was found that on and off times became shorter and longer, respectively.

Next, we have investigated the solvent dependence of the interfacial ET between CdSe/ZnS QDs and PI. The spectral measurements revealed that the rates of ET from the excited CdSe/ZnS to the adsorbed PI-CA molecules in non-polar solvents are higher than polar solvents. The blinking kinetics of single QDs were then analyzed for the distribution of the “on” events. The results, which are qualitatively consistent with that obtained from the bulk experiments, showed that the probability of the ET events increases with the decreasing solvent polarity.

Chapter 3. Ultrafast ET within a three-component complex consisting of CdTe QDs, thiol-modified CB, and electron-accepting nitrobenzene amine (NBzA) through host-guest complexation was demonstrated by carrying out various steady-state and time-resolved spectroscopic analyses. Furthermore, fluorescence correlation spectroscopy data analysis revealed that the blinking phenomenon in the microsecond time scale was attributed to the charge separation between the QD and the guest molecule. Consequently, we employed a host-guest approach to build the assembly of QDs and electron acceptors, and demonstrated that an ultrafast ET process occurred within the supramolecular complex.

Conclusions In this thesis, the interfacial ET process from excited PDI to TiO₂ nanoparticles and from excited QDs to electron acceptor like PI and NBzA was investigated by ensemble and single-particles levels. The blinking characteristics from individual particles with and without electron acceptors can be rationalized by ET theory. Furthermore, solvent dependence of the interfacial ET between QDs and electron acceptor was investigated by ensemble and single-particles levels, the results were consistently interpreted in terms of the Marcus theory. Consequently, our findings bring new insight into the mechanism of interfacial ET reactions on nanoparticles.

論文審査の結果の要旨

ナノ粒子表面の電子移動は、ナノ材料による次世代デバイスの開発において重要である。本研究では、単一分子蛍光分光法を用いて、蛍光色素と様々のナノ粒子との間の電子的相互作用および界面電子移動を明らかにすることを目的とする。第1章 TiO₂ ナノ粒子および吸着基として四つのスルホン基を有する PDI 誘導体を合成し、ナノ複合体を構築する。TiO₂ ナノ粒子薄膜上にスピコートした WS-PDI の単一分子蛍光像を観測する。TiO₂ およびガラス上で得られた分布は共に二つの成分から形成されていることがわかる。短波長側の成分では長波長側の成分と比べ 2 倍程度大きな QY 値が得られ、短波長側の成分からの電子注入が効率的に起こることが示唆される。

第2章 QD と末端にカルボキシル基を有する PI 誘導体を合成する。QD と PI 誘導体などの電子受容体とのナノ複合体を合成し、QDs を光励起すると PI によって電子移動消光される。この複合体を用いて、多分子系での過渡吸収、時間分解蛍光測定より、PI と QD 間の電子移動を観測する。PI-CA による QDs 発光の blinking 挙動の解析から、on time は短くなり、off time は長くなる。次に、PI と QDs 間の界面電子移動における溶媒効果を調べる。極性が高い溶媒中では電子移動速度が速く、極性低い溶媒中では逆に電子移動速度が遅くなり、マーカス理論で解釈できる。単一分子蛍光測定により、極性が高い溶媒中単一量子ドット発光の on time の変化は少なく、極性が低い溶媒中の on time の変化は大きくなる。飽和率パラメーター Γ_{on} を計算すると、 Γ_{on} の変化は極性が高い溶媒中で小さく、極性が低い溶媒中で大きくなる。解析結果は、バルク系実験結果と一致している。

第3章 Cucurbit [n]uril (CB [n]) を利用して、CdTe QD と電子受容体として nitrobenzene amine (NBzA) との複合

体を合成する。三成分のホストゲスト複合体より、QDs と吸着した NBzA 間の電子移動を調べる。まず、多分子系での過渡吸収、時間分解蛍光測定より、QDs と NBzA との間の電子移動を観測する。さらに、蛍光相関分光法測定により、単一複合体の蛍光 blinking を調べる。その結果、蛍光相関分光法測定によって、界面電子移動を解明できることがわかる。本研究では、蛍光色素と様々のナノ粒子との複合体を合成して、ナノ粒子表面の電子移動を単一分子蛍光分光法によって調べる。ナノ粒子表面の電子移動が不均一性が分る。単一 QD-PI 複合体の発光の blinking 挙動の解析から、QD の PI による蛍光消光は拡散律速電子移動理論に基づいて解析することができ、この電子移動における溶媒効果を明らかにする。そして、単一粒子の蛍光測定によって、界面電子移動を観測できることがわかる。以上のように、本論文は単一分子蛍光分光法を用いて、蛍光色素と様々のナノ粒子との間の電子的相互作用および界面電子移動を観測して、界面電子移動を単一分子レベルで解明できることがわかる。

よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。