

論文内容の要旨

博士論文題目 Chirality Controlled Energy Transfer on Supramolecular Assembly
(超分子組織構造における励起エネルギー移動とキラル制御に関する研究)
氏名 Sethy Ramarani

(論文内容の要旨)

本論文は、Sethy Ramarani が本学物質創成科学研究科博士後期課程において実施した上記の論文題目にかかる博士論文研究の成果についてまとめられている。全5章より構成されており、第1章では本論文の背景となる π 共役系分子を中心とする分子の自己組織化により構成されるナノ構造に関するこれまでの研究を概観したうえで、自己組織構造の光学特性の特異性と特に光学活性の関係に関する従来の研究を総括し、さらにキラルな超分子組織構造における特異なエネルギー移動現象とキラル分子認識の相関の解明を目指す本研究の目的を明らかにしている。第2章では水素結合を駆動力とする自己組織化によるナノワイヤー構造形成に関するこれまでの研究の知見に基づき、キラルな発光性ナフタレンビスイミドユニットを有する新規の発光性ナノワイヤーにおける励起エネルギー輸送と特異なキラル分子認識能について検討している。ナフタレンビスイミドの発光波長に対して共鳴励起エネルギー移動に有効な吸収波長を有するキラルペリレンビスイミド分子を励起エネルギーアクセプターとしてドーピングした系において、99%以上の高い選択性を有するキラル分子認識能を見出している。1.5mol%という微量のアクセプターの添加で高効率のエネルギー移動が可能であることや、このエネルギー移動発光において円偏光発光性の光学反転が起こることなどが示されている。第3章では第2章で取り上げたキラルな発光性ナフタレンビスイミドについてキラル分率に依存した自己組織現象を調べた結果をまとめている。キラル分率が高い場合にはほぼ直線状のナノワイヤーが形成するのに対して、キラル分率が低下するとカールした構造を有するナノワイヤーが形成することを見出している。さらに時間分解蛍光偏光消滅計測の結果から、ナノワイヤー内における励起エネルギー輸送速度とそのキラル分率依存性を明らかにしている。分子動力学計算などの結果とも合わせて、光学純度が高い場合と低い場合において形成されるナノワイヤーの構造の違いを推定し、光学特性の違いを矛盾なく説明することに成功している。第4章では石英基板上に形成されたナノワイヤー構造における高分解能蛍光顕微鏡観察と原子間力顕微鏡観察を同一試料に対して実施し、ナノワイヤーの形態と発光強度や発光波長に関する相関を解明している。特に溶液中の計測では見出されない、アクセプターの自己会合構造が偏在する特異な現象を見出している。第5章では本研究の内容を総括するとともに、キラルな超分子組織構造における特異な発光特性に関するこれまでの研究成果と比較し、本研究成果の意義を論じている。さらに今後の研究課題について展望し本論文の総括としている。

氏名	Sethy Ramarani
----	----------------

(論文審査結果の要旨)

分子材料の光学特性は、その集合や会合構造によって大きく異なることが知られており、分子材料を太陽電池、センサー、発光素子などのバルク材料として利用する場合には多分子間にわたる励起エネルギー輸送や分子間エネルギー移動を理解し、さらにこれを制御することが必要となる。一方で分子固体材料においては分子の配向や相対配置における規則性に大きな多様性が介在することが知られている。このような分子固体の構造多様性は分子間相互作用に基づく熱力学的あるいは動力学的な因子により支配されており、いわゆる分子間相互作用に基づく自己組織現象の理解と制御が分子固体の巨視的なふるまいを理解する上では不可欠となっている。本研究で取り扱われている、発光性キラルナフタレンビスイミド2量体は水素結合を起源とする自己組織化によりナノワイヤー構造を形成するように分子設計されており、分子凝集構造における光学特性を特徴づけるモデルシステムとして極めて興味深い特性を有している。本論文において、候補者は水素結合を駆動力とする自己組織化によるナノワイヤー構造形成に関するこれまでの研究の知見に基づき、キラルな発光性ナフタレンビスイミド2量体を新規に設計、合成し、高い規則性を有するナノワイヤー構造の形成と発光性および円偏光発光性を両立することに成功している。さらにこのナフタレンビスイミド2量体の発光波長に対して共鳴励起エネルギー移動に有効な吸収波長を有するキラルペリレンビスイミド分子を励起エネルギーアクセプターとしてドーピングした複合系を構築し、両者のキラル構造が反転している場合において特異的な高効率エネルギー移動を見出している。分子ナノワイヤー内における高効率励起エネルギー輸送の結果、1.5mol%という微量のアクセプターの添加で高効率のエネルギー移動が可能であることや、発光の円偏光反転が起こることなどが示されている。さらにこのキラル発光性ナフタレンビスイミドのナノワイヤーの組織構造において直線状やカール構造などの構造多様性が光学純度によって制御されることを見出し、分子動力学計算などからその起源を明らかにしている。直線状構造のナノワイヤー内において高効率の励起エネルギー輸送が進行することやアクセプターへのエネルギー移動が高効率化することなどを、時間分解蛍光偏光解消実験などから明らかにしている。さらに石英基板上に形成されたナノワイヤー構造における光学特性と組織構造の相関について高分解能蛍光顕微鏡観察と原子間力顕微鏡観察から検討し、組織構造の形態に依存した発光特性を見出し、アクセプターの自己会合構造が偏在する特異な現象を見出している。本候補者は本研究の成果をこれまでの研究成果と比較しつつ本研究の意義を論じたうえで、今後の研究課題について展望し本論文の総括を提示している。

以上のように本論文で示されている超分子組織構造における励起エネルギー移動とキラル制御に関する研究の成果は、分子構造と自己組織構造および異種分子との会合構造さらにその発光現象との相関を明確に提示しており、関連分野の学理の深化に顕著な貢献が認められる。よって審査委員一同は、本論文が博士(理学)の学位論文として価値あるものと認めた。