

論文審査の結果の要旨

氏名 福武 直樹

本論文は、「近接場分光による J 会合体間の励起移動の研究 (Energy transfer between J-aggregates studied by near-field spectroscopy)」を、6 章からなる英文でまとめたものである。第 1 章では、導入として J 会合体の基本的な性質が述べられている。第 2 章では、低温下で顕微分光をおこなうために製作された走査型近接場顕微鏡 (NSOM) の説明がなされている。第 3 章では、2 次元相関データ処理法の理論とその具体的な応用例が示されている。すなわち、2 次元相関データ処理法を用いて近接場顕微分光や偏光選択分光のデータを処理し、ひとつの分光スペクトルに重なって入っている 2 つの独立なスペクトル成分の抽出がなされた。第 4 章では、近接場吸収分光による微小領域の吸収スペクトルのピークシフトの測定結果から J 会合体のコヒーレントサイズ分布を評価した実験について述べられている。第 5 章では、近接場吸収発光分光の実験とカーゲート時間分解発光分光の実験に基づく 2 種類の J 会合体間の励起移動の実験的検証について述べ、さらに理論的な解釈を与えている。第 6 章では、まとめと将来展望が述べられている。

本研究で用いられた走査型近接場顕微鏡の装置は、吸収測定が可能で、高速 2 次元走査が行えるように、本人が独自に開発したものである。本装置では数千点の吸収・発光スペクトルを 5 分程度で得ることができるが、これは従来の他の装置では達成されていなかった性能である。装置の空間分解能は約 100nm で、試料を急冷し低温下で顕微計測が可能である。汎用の倒立顕微鏡と組み合わせた形になっており、目視による同時観察が可能で、さらに時間分解計測など他の測定への展開が可能な形に設計されている。2 次元相関データ処理法を走査型近接場顕微分光のデータ処理に用いたのも本研究が初めてである。カーゲート法時間分解発光測定も自作の装置によるものであり、ここで達成されている 1 ピコ秒の時間分解能の発光測定は市販の装置では行うことができないものである。これらの点で、測定手法に関わる本人の高度な技術とその物理的裏付けをうかがい知ることができる。

試料は、ポリマー膜やエチレングリコール水ガラス膜に分散されたシアニン色素の J 会合体で、スピコート法および垂直スピコート法により作製されたものである。作製手法自体は本人の開発によるものではないが、良質の均一な薄膜を得るために多大な努力が払われている。

行われた実験うち、まず、近接場吸収分光による吸収スペクトルのピークシフトの測定は、J 会合体のコヒーレントサイズの分布を評価するために行われた。結果は、測定の空間分解能程度の微小領域の平均的なサイズの分布を評価するにとどまっているが、全く過去に評価がなされていなかったサイズ分布について一定の知見を得ており、また将来の目標として掲げられた単一 J 会合体を分離する実験に向けて意欲的な取り組みと評価できる。

また、この結果は、J 会合体の吸収スペクトルの偏光依存性のフィッティング解析など、他の実験結果を解析する場合にも重要である。

次に、エチレングリコール水ガラス膜に分散されたシアニン色素の J 会合体で近接場吸収発光分光の実験において、試料に含まれる 2 種類の異なる J 会合体のスペクトル間に重なりがないこと、しかしながら高エネルギー側のピークに対応する J 会合体から低エネルギー側のピークに対応する J 会合体へ励起移動が起きていることが示された。さらに、ターゲット時間分解発光分光の実験により、高効率の励起移動が起きていることが発光の時間変化からも直接確かめられた。スペクトルに重なりがないような 2 種類の双極子間では、従来のフェルスター理論によれば、双極子—双極子相互作用による励起移動は起こり得ないとされている。そこで本研究では、J 会合体を、ポイント状の双極子ではなく、コヒーレントサイズに相当する有限の大きさをもつ 1 次元フレンケル励起子としてモデル化し、励起移動の理論を構築した。その結果、2 種類の J 会合体間の距離が励起子のコヒーレントサイズと同程度以内であれば、励起移動が有効に起こることが示され、実験結果を解釈することができた。これらの成果は、J 会合体間の励起移動について新しい機構を実験・理論の両面から提示するものであり、高く評価できる。

なお、本研究は指導教官らとの共同研究の形で行われているが、測定装置の開発、実験の遂行、結果の解析、など本人の寄与が本質的であることが認められた。

よって、論文審査委員会は全員一致で博士(理学)の学位を授与できると認めた。

1908 字 (2000 字以内)