

審査の結果の要旨

氏名 高本 篤史

「半導体ナノ粒子分散液の光照射による不安定化と蛍光振動現象」と題した本論文は、CdSe/ZnSコアシェルナノ粒子分散液に励起光を照射した場合にその分散性が不安定化する現象（光凝集）に着目し、さらに光凝集によるナノ粒子構造体の基板上への作製方法（光集積）および動的な光学特性である蛍光強度の時間振動（蛍光振動現象）を扱った研究であり、6章から構成されている。

第1章は序論であり、研究背景および研究目的を述べている。冒頭では、自己組織化現象（協同現象）、特に非平衡領域で発現するself-organizationを紹介している。本来困難なself-organizationの発現点の予測を可能にすることで安定な高機能デバイスを実現できると述べている。本研究は、self-organizationを用いたボトムアップナノテクノロジーを実現でき、協同的光学特性を示す半導体ナノ粒子に着目している。半導体ナノ粒子の特徴的物性や応用研究例を紹介するとともに、その表面化学が重要課題となっていると述べている。半導体ナノ粒子の表面化学でも最重要課題の1つである分散性に着目し、光凝集と光集積と蛍光振動現象の解明および制御を本論文の具体的な目的としている。

第2章では、CdSe/ZnSコアシェルナノ粒子の合成に関して述べている。既往の研究で開発された合成法を用いており、粒子の成長ダイナミクスが既往の研究と一致していることを確認している。成長ダイナミクスから最適合成条件を探索して本研究で用いる粒子を合成し、その基本物性をまとめている。

第3章では、CdSe/ZnSコアシェルナノ粒子分散液へ励起光照射した際のナノ粒子の凝集を扱っている。この光凝集は、一部の粒子のみが凝集してマルチモーダルな粒径分布を示す学問的に重要な現象と位置づけている。また、ナノ粒子の凝集による蛍光スペクトルのレッドシフトや散乱光強度増大といった光学特性の変化を確認している。表面修飾剤であるTOPOの過剰存在下では光凝集が抑制されるため、TOPOの光脱離が光凝集の原因であると述べている。既往の研究からその脱離過程が粒子表面の欠陥に寄与すると考えられ、それによりTOPOの被覆率の双安定性ならびにマルチモーダルな粒径分布が発現するというメカニズムを提示している。

第4章では、ナノ粒子分散液が接した基板近傍に励起光を照射して基板上にナノ粒子構造体を形成させる光集積法を提案ならびに実現している。光源を集光することで、サブミクロン程度のパターンニングを行っている。集積膜の安定性、励起波長依存性、励起強度依存性を検討し、光集積の有用性と問題点を論じている。光集積の最大の問題点は、集積速度

がインクジェット法より遅いことであるが、実験結果から分散液の濃度増加や粒子の拡散律速の解消などの改善方法を提案している。また、成長した集積膜での光吸収による温度増加を確認し、効率的な光集積の指針を提示している。

第5章では、CdSe/ZnSコアシェルナノ粒子分散液における励起光連続照射下の蛍光強度の時間振動に関して論じている。本論文では、TOPOキャップ粒子の有機溶媒分散液を用いて水溶液系よりも再現性を向上させるとともに、定量的な評価を行っている。蛍光振動は光凝集進行時のみ発現する過渡現象であることを示している。また、分散液の不均一励起が必要条件であり、励起光照射部と非照射部間の物質移動の寄与を示している。励起光照射部での分散不安定化と非照射部との物質移動のバランス欠如が蛍光振動の起源と考えられ、実際に励起光強度と溶媒粘度による相関を示している。蛍光振動の周波数が粘度のみの減少関数であることから、物質移動が律速過程であることを示している。また、散乱強度の時間変化と蛍光振動の同期から、蛍光振動は凝集体割合の時間変動に起因することを明らかにしている。以上から、最も有力なメカニズムとして、「凝集体の励起光散乱を介した自己触媒的かつ協調的凝集」と「成長した凝集体の励起光非照射部への沈降」の競合過程を提案している。凝集体割合の低下として再分散過程も考えられるが、凝集体の沈降の抑制により蛍光振動が著しく弱くなることは、前述の仮説の傍証になるとしている。

以上要するに、本論文は化学工学および物理化学の考え方に基づき、ナノ粒子の光による分散不安定化に着目し、粒子パターンニング法の開発と動的な光学特性の解明を行ったものである。現象や系の不安定要素を排除する従来の研究アプローチから脱し、その制御により得られる時空間構造という情報量の多い高機能現象の応用を狙ったものである。このように、材料の化学的特性のみならず、物質移動などの多様なプロセスを総合的に捉えており、化学システム工学への貢献は大きいと考えられる。また、一般に学術的研究対象である自己組織化現象の応用展開を狙っている点は、工学への貢献が大きいものと考えられる。

よって本論文は博士（工学）の学位請求論文として合格と認められる。