

「分子複合系の構築と機能」  
平成12年度採択研究代表者

中西 八郎

(東北大学多元物質科学研究所 教授)

## 「有機ナノ結晶の作製・物性評価と多元ナノ構造への展開」

### 1. 研究実施の概要

有機ナノ結晶の科学は、材料機能の発現を新物質合成に依存する従来型の科学から脱却し、サイズと構造制御による機能発現という全く新たなパラダイムに基づくものである。有機ナノ結晶製造技術とそれを利用した高機能材料開発は、21世紀の新たな基盤的産業技術となりうると考えられる。そこで、本研究プロジェクトにおいては、精密にサイズ・その分布・形状・内部構造が制御された有機ナノ結晶とそれをベースとした新規な「多元物質からなるナノ構造体」などの新物質の創製、それらの構造・基礎物性解明を通して、有機ナノ結晶の個性を明確にし、さらに有機ナノ結晶およびその多元ナノ構造体に特有の機能応用を例証することを研究のねらいとする。平成12年度は、研究体制を整えると同時に、以下の6項目について、研究を実施した。

### 2. 研究実施内容

#### 1. 有機ナノ結晶作製装置の仕様策定実験

従来の再沈法を装置化するための、基本仕様を策定するための実験を行った。主な対象化合物としてはポリジアセチレン及び有機色素を使用し、分散媒の量は10mlと現行規模に設定し、再沈法におけるナノ結晶のサイズ・形状に及ぼす1. 濃度、2. 温度、3. 保持時間、4. マイクロ波照射の諸因子の影響を調べた。その結果を図1にまとめた。ナノ結晶、またはナノファイバーが生成するメカニズムに対して、これらの因子の関与するポイントを矢印で指示したものが図2である。これらの知見を生かして、有機ナノ結晶作製装置の基本仕様の策定を行い、最終的にはサイズ・形状等が精密に制御された有機ナノ結晶の作製に結びつける予定である。

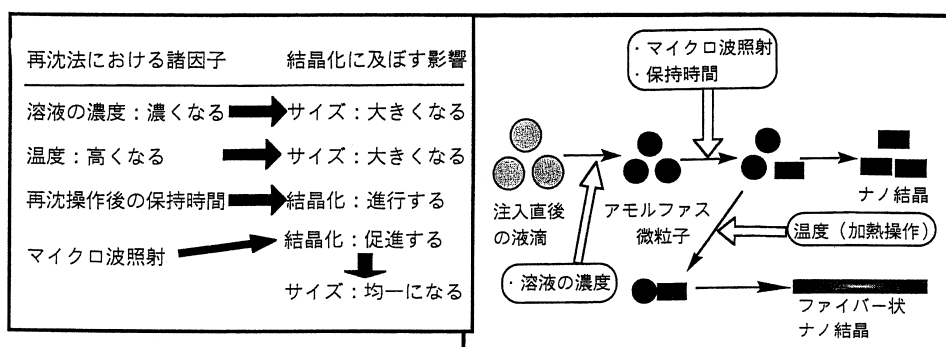


図1. 再沈法におけるナノ結晶のサイズ 2. ナノ結晶・ナノファイバーの生成機構と諸因子の影響するポイント

## 2. 単一有機ナノ結晶分光のための実験装置と解析手法の開発

12年度では、単一有機ナノ結晶分光に向けて、2つの手法を検討した。まず、吸収スペクトルに関する情報を得るための光散乱分光装置の開発である。オーセンティックサンプルとして、金微粒子を用い、その1つ粒ずつの分光測定に成功した。有機ナノ結晶一個ずつの光学特性評価にも適用可能である。次に、有機ナノ結晶一粒毎の蛍光スペクトルおよび寿命の情報を得るために、走査型近接場分光システムおよび共焦点顕微鏡分光システムを調べた。その結果、テトラフェニルブタジエンではスペクトル形状や寿命が結晶一粒ごとに異なるが、それらと結晶のサイズには相関が無いことが明らかになった。一方、テトラセンでは結晶ごとの違いは観測されなかった。

## 3. 有機ナノ結晶のハイブリッド化、薄膜・高次構造化法の探索

新たな物性発現が期待される有機 - 金属ハイブリッド材料創製の一環として、側鎖に(9 - カルバゾリル)メチルを有するポリジアセチレンpoly(DCHD)ナノ結晶と金属コロイドとのハイブリッド化について検討を行った。その結果、静電吸着法を用いて、カチオン性ポリマー電解質を仲介にし、金あるいは銀コロイドとpoly(DCHD)ナノ結晶の相対的位置を制御しつつ近接させた交互積層膜の作製に成功した。積層状態において、それぞれの層間距離は数nm以下であるが、銀コロイドに由来する426nmおよびpoly(DCHD)ナノ結晶に由来する651nmの吸収極大位置は、それぞれの単独の場合のものと変わりがなく、この種の層状積層では、現段階では金属コロイドとpoly(DCHD)ナノ結晶との相互作用に基づくような明確な吸収スペクトルの変化等は発現しないことが分かった。

そこで、貧溶媒として予め調製した金属コロイド水分散液(10ml)中に、DCHDのアセトン溶液(7.5~10mM、200 $\mu$ l)を注入するという共沈法を用いて、金属微粒子を内包したpoly(DCHD)ナノ結晶の作製実験に着手した。

## 4. 有機ナノ結晶およびハイブリッド化ナノ結晶の分散系中での配向制御

巨大電気双極子モーメントを有するイオン性色素DASTのナノ結晶の分散液「液・晶」において、電場印加下での配向応答を光透過性の測定から評価した。直流電場の場合、300V/cm程度の電圧印加で、電気泳動によりナノ結晶が凝集・沈降するのに対して、交流電場では、ナノ結晶の電気泳動効果を回避出来ることが判明した。現在、光吸光度や応答速度等の電圧・周波数・サイズ依存性を詳細に検討中である。

高電界下ならびに磁場下での配向評価法として、それぞれz - スキャン法、ファラデー回転評価のシステムを構築した。また、極性微結晶としてDASTの電場配向固定化を光硬化性樹脂中で行い、配向構造の固定を光第2高調波発生から確認した。

### 5 . ポリアミド酸ナノ粒子の作製とそのイミド化

市販のポリアミド酸を対象として、再沈法によるナノ粒子の作製を行った。その結果、分子量及び濃度が高いポリアミド酸を用いると、作製したナノ粒子のサイズが大きくなることが判明し、また、イミド化反応も可能であることが分かった。

### 6 . 表面ナノ構造の生成機構解明と有機ナノ結晶の配向化

アゾベンゼン側鎖を有する高分子表面に形成される表面レリーフグレーティングの形成機構について、高分子の粘性と関連付けて説明できることを明らかにした。光ナノプローブを用いた光回折限界を越えるナノ構造形成の検討を開始した。

### 3 . 主な研究成果の発表（論文発表）

H. Oikawa, S. Fujita, H. Kasai, S. Okada, S. K. Tripathy, and H. Nakanishi :

"Electric Field-Induced Orientation of Organic Microcrystals with Large Dipole Moment in Dispersion Liquid"

*Colloids Surf., A* , 169, 251-258 ( 2000 )

H. Kasai, S. Okazaki, T. Hanada, S. Okada, H. Oikawa, T. Adschiri, K. Arai, K. Yase, and H. Nakanishi :

"Preparation of C<sub>60</sub> Microcrystals Using High Temperature and High Pressure Liquid Crystallization Method"

*Chem. Lett.* , 2000, 1392-1393.

K. Baba, H. Kasai, S. Okada, H. Oikawa, and H. Nakanishi :

"Novel Fabrication Process of Organic Microcrystals Using Microwave-Irradiation"

*Jpn. J. Appl. Phys.* , 39, L1256-L1258 ( 2000 )

H. Kasai, S. Okazaki, S. Okada, H. Oikawa, T. Adschiri, K. Arai, and H. Nakanishi :

"Fabrication of Organic Microcrystals by Supercritical Fluid Crystallization Method and Their Optical Properties"

*Nonlinear Opt.*, 24, 83-88 ( 2000 )

H. Katagi, H. Kasai, S. Okada, H. Oikawa, H. Matsuda, and H. Nakanishi :

"Fabrication of Metal-Coated Organic Microcrystals"

*Polym. Adv. Technol.*, 11, 778-782 ( 2000 )

H. Oikawa, T. Oshikiri, H. Kasai, S. Okada, S. K. Tripathy, and H. Nakanishi :

"Various Types of Polydiacetylene Microcrystals Fabricated by Reprecipitation Technique and Some Applications"

*Polym. Adv. Technol.*, 11, 783-790 ( 2000 )

H. Kasai, S. Okada, and H. Nakanishi:

"Polydiacetylene Microcrystals and Their Third-Order Optical Nonlinearity"

Multiphoton and Light Driven Multielectron Processes in Organics : New Phenomena, Materials and Applications

( NATO Science Partnership Sub-Ser. : 3 : High Technology, 79 ) F. Kajzar and M. V. Agranovich Ed., Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, p. 345-356 ( 2000 )

Mu-Hyun Kim, Jong-Duk Kim, T. Fukuda, H. Matsuda :

"Alignment control of liquid crystals on surface relief grating",

*Liquid Crystals*, 27( 12 ) 1633-1640 ( 2000 )