

「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

本研究プロジェクトのねらいは、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にある。これまでの研究では、有機・金属複合多層膜の作製やその光学特性の評価等を行い、ハイブリッド化ナノ構造による特有の物性発現が存在し得ることが分かってきた。そこで、平成 13 年度は、有機・金属ハイブリッド化の研究を中心に以下の 7 項目について、研究を実施した。

### 2. 研究実施内容

#### ① オートサンプラー等を使用した有機ナノ結晶の作製

設備品で購入したオートサンプラーをクリーンルーム内に設置し、有機ナノ結晶の自動作製を試みた。その結果、先ずナノ結晶のサイズに及ぼす因子の一つである溶液の濃度を変化させることにより、手動注入時と同様にサイズ制御が可能であることが分かった。さらに、再現性が非常に高いこと、有機ナノ結晶分散液が数百 ml/hour というハイペースで作製可能であることなども明示され、オートサンプラーが有機ナノ結晶の作製法として、非常に有力な手法であると実証できた。また、系内の温度・圧力をモニター可能なマイクロウェーブ照射装置を設備費で購入し、生成する有機ナノ結晶のサイズとの相関性を調査中である。

#### ② 単一有機ナノ結晶分光装置の開発とポリジアセチレンナノ結晶への応用

有機ナノ結晶一粒毎のサイズ・形状と発光・散乱スペクトルを同時に測定することを目的に、走査型原子間力顕微鏡と光散乱分光顕微鏡を組み合わせた走査型プローブ顕微分光装置を開発した。再沈法で作製したポリジアセチレンの単一ナノ結晶について、レイリー散乱、ラマン散乱スペクトルの測定に成功し、結晶毎に異なるサイズ・形状と分光特性を一粒ずつ直接比較することを可能とした。本装置は、有機ナノ結晶のサイズに依存した光学特性の原因・機構解明に有効であると考えられる。

#### ③ 有機ナノ結晶を用いた多元(複合型)ナノ物質科学への展開

共沈法により作製した有機・金属ナノ複合体の光学特性を評価した結果、ハイブリッド化された

物性挙動を世界で初めて観測した。具体的には、ポリジアセチレン・銀による複合ナノ結晶において、ジアセチレン部分を固相重合させる紫外光照射時に、照射時間の増大に伴い、銀微粒子のプラズモン吸収ピークが減少し、最終的に消失することが判明した。また、紫外光の照射とともに、ポリジアセチレンに由来する励起子吸収は増大していくが、そのピーク位置に関しては、通常のポリジアセチレンナノ結晶のものより長波長シフトしていることも明らかになった(図1)。また、有機ナノ結晶のカプセル化という有機ナノ結晶表面からの微細な高次構造制御手法に関する研究にも着手しており、多元ナノ物質科学への展開がなされた。

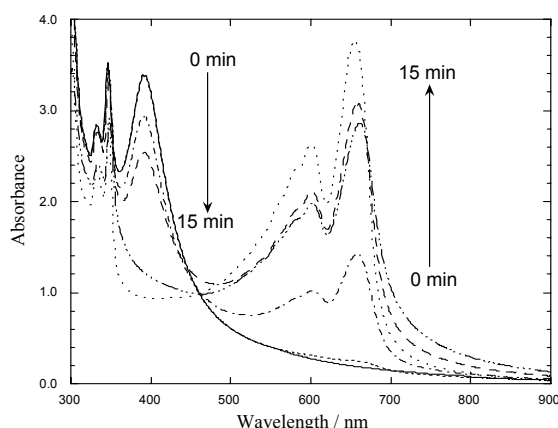


図1 ハイブリッド化ナノ構造の生成を示す光吸収スペクトル

#### ④ 「液・晶」系への交流電場印加実験と配向解析

結晶と液体の特性を兼ね備え、「液・晶」系と見なすことができる有機ナノ結晶の分散液について、交流電界印加時に、ナノ結晶一個が配向した様子を顕微鏡により直接観察に成功し、「液・晶」系の動作原理が判明した。また、周波数特性に関する詳細なデータ等が測定された。

#### ⑤ フッ化ポリアミド酸系化合物の合成・ナノ粒子化とそのイミド化

詳細な化合物データを保持可能である合成品で且つ実用性の高いフッ化ポリアミド酸系のナノ粒子化・イミド化を行った。その結果、50nm から400nm 程度までのサイズ制御や多孔型ポリイミド微粒子の作製が行うことが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

アゾベンゼン側鎖型高分子の表面に可逆的レリーフグレーティングを形成させる光源として近接場光を用い、30nm サイズのドットを縦横アレイ状に配列させる成功した(図2)。極性微結晶の磁場下における配向制御について、組み上げたファラデー効果測定装置を利用して評価検討を開始した。

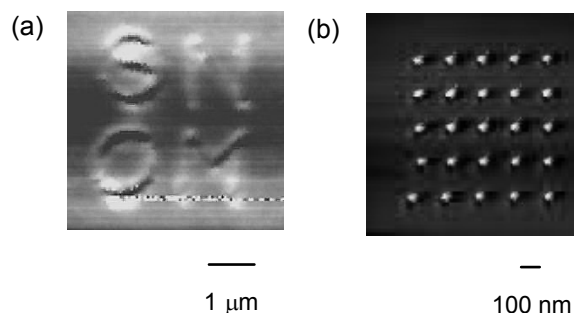


図2 ファイバー型プローブを用いた近接場露光によるPSR形成

#### ⑦ 流通式 in-situ SAXS 測定手法の開発

超臨界反応場を利用した流通式手法による難溶性色素を含む有機ナノ結晶の作製手法の確立には、反応場における核発生挙動の in-situ 解析(核発生(or 再沈)速度、生成粒子径、フラクタル次元等)が不可欠となる。そこで、先ず、粒子径既知の金コロイドおよびコロイダルシリカ粒子を用い、常圧用セルを組み込んだ流通式 SAXS 測定法によるナノ粒子測定や高温高压域での測定の妥当性を確認した後、ダイヤモンドセルを用いた in-situ 解析を行った。その結果、信号強度の減衰は極めて大きいため、長時間測定を必要とす

るが、粒子径についての情報を得られることが判明した。今後、有機ナノ結晶の作製時の in-situ SAXS 測定を行うことで、本手法の有効性を例証できると考える。

### 3. 研究実施体制

#### (1) 東北大多元研グループ

##### ① 研究分担グループ長名

中西八郎（東北大学多元物質科学研究所、副所長・教授）

##### ② 研究項目

1) 自動化された有機ナノ結晶の作製とサイズ制御

2) 多元ナノ物質科学への展開

3) 有機ナノ結晶等の分散系「液・晶」系中での配向制御を担当

#### (2) 大阪大グループ

##### ① 研究分担グループ長名

朝日 剛（大阪大学大学院工学研究科、助教授）

##### ② 研究項目

単一有機ナノ結晶の分光測定を担当

#### (3) 産総研グループ

##### ① 研究分担グループ長名

松田宏雄（独立行政法人 産業技術総合研究所、グループリーダー）

##### ② 研究項目

表面ナノ構造の生成機構解明を担当

#### (4) 日産化学グループ

##### ① 研究分担グループ長名

仁平貴康（日産化学工業電子材料研究所、主任研究員）

##### ② 研究項目

ポリイミドナノ粒子の作製とサイズ制御

#### (5) 東北大工グループ

##### ① 研究分担グループ長名

新井邦夫（東北大学大学院工学研究科、教授）

##### ② 研究項目

超臨界流体を用いた難溶性有機色素ナノ結晶の作製法の開発を担当

#### 4. 研究成果の発表

##### (1) 論文発表

- T. Onodera, T. Oshikiri, H. Kasai, H. Katagi, S. Okada, H. Oikawa, M. Terauchi, M. Tanaka, and H. Nakanishi, “Nano-Wire Crystals of  $\pi$ -Conjugated Organic Materials”, *J. Cryst. Growth*, **229**, 586–590 (2001).
- A. Masuhara, H. Kasai, S. Okada, H. Oikawa, M. Terauchi, M. Tanaka, and H. Nakanishi, “Hybridized Microcrystals Composed of Metal Fine Particles and  $\pi$ -Conjugated Organic Microcrystals” *Jpn. J. Appl. Phys.*, **40**, L1129–1131 (2001).
- A. Masuhara, H. Kasai, T. Kato, S. Okada, H. Oikawa, Y. Nozue, S. K. Tripathy, and H. Nakanishi, “Hetero-Multilayered Thin Films Made up of Polydiacetylene Microcrystals and Metal Fine Particles”, *J. Macromol. Sci.-Pure Appl. Chem.*, **A38**, 1371–1382 (2001).
- S. Okazoe, S. Fujita, H. Kasai, S. Okada, H. Oikawa, and H. Nakanishi, “Electric-Field-Induced Orientation of Polar Organic Microcrystals with Different Crystal Sizes Dispersed in Liquid as a Novel Optical Devices”, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **367**, 2799–2805 (2001).
- M. Fujitsuka, A. Masuhara, H. Kasai, H. Oikawa, H. Nakanishi, O. Ito, T. Yamashiro, Y. Aso and T. Otsubo, “Photoinduced charge separation and recombination processes in fine particles of oligothiophene-C-60 dyad molecules”, *J. Phys. Chem. B*, **105**, 9930–9934 (2001).
- H. Oikawa, H. Kasai, and H. Nakanishi, “Fabrication of Organic Microcrystals, and Their Optical Properties”, *ACS .Symp. Ser.: Anisotropic Organic Materials*, **798**, 158–168 (2001).
- H. Oikawa, H. Kasai, and H. Nakanishi, “Some Applications of Organic Microcrystals”, *ACS. Symp. Ser.: Anisotropic Organic Materials*, **798**, 169–178 (2001).
- T. Itoh, T. Asahi, H. Masuhara, T. Kadota, and Y. Shirota, “Direct demonstration of environment-sensitive surface plasmon resonance band in single gold nanoparticles”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **42**, L 76– 78 (2002)
- T. Itoh, T. Asahi, and H. Masuhara, “Femtosecond Light Scattering Spectroscopy of Single Gold Nanoparticles”, *Appl. Phys. Lett.*, **79**, 1667 (2001)
- 福田 隆史、須丸 公雄、木村 龍実、松田 宏雄, “Photofabrication of surface relief structure mechanism and application”, *J. Photochem. Photobio., A*, 145, 35–39 (2001).
- 須丸 公雄、福田 隆史、木村 龍実、松田 宏雄、山中 忠衛, “Photoinduced Surface Relief Formation on Azopolymer Films: A Driving Force and Formed Relief Profile”, *J. Appl. Phys*, 91, 3412–3430 (2002).
- 笠井均, 駒井夕子, 岡崎進, 岡田修司, 及川英俊, 阿尻雅文, 新井邦夫, 中西八郎, “超臨界流体を利用した有機・高分子ナノ結晶の作製”, *高分子論文集*, **58**, 650–660 (2001).

##### (2) 特許出願

- H13 年度特許出願件数 4件
- CREST 研究期間累積件数 4件