

「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・所長)

「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と安定供給のための手法確立、それらの構造・基礎物性の解明を通して、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。平成14年度では、有機ナノ結晶の大量作製に関する研究及び有機・金属ハイブリッド化の研究を中心に以下の6項目について、研究を実施した。

2. 研究実施内容

① 無脈流シリンジポンプやマイクロウェーブ照射装置を使用した有機ナノ結晶の作製

本年度は、設備品で購入した無脈流シリンジポンプにより、サイズ制御された有機ナノ結晶の作製の自動化と大量化を検討した。同装置を用いて、従来のサイズ制御条件を適用し、作製したポリジアセチレンナノ結晶のSEM写真を図1に示す。サイズの分布幅が非常に狭く、且つ30 nm、50 nm、100 nmというきめ細やかなサイズ制御が実現されていることが分かる。加えて、再現性が極めて高い点も同手法の長所であると同時に、100 nmのポリジアセチレンナノ結晶を1.2 g/hourという高効率で作製可能であることも判明し、ナノ結晶の大量化にも成功しつつあると言える。

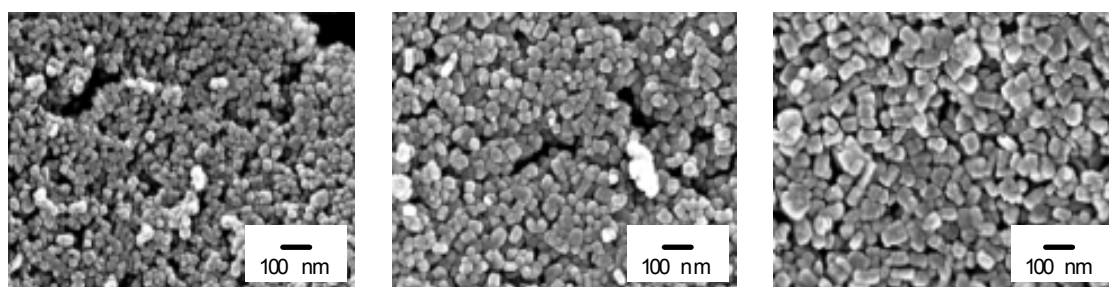


図1 無脈流シリンジポンプにより作製された有機ナノ結晶

ナノ結晶の作製装置関連の手法としては、系内の圧力制御可能なマイクロウェーブ照射装置の使用も検討中である。本装置において、系内の温度・圧力を測定しつつ、生成する有機ナノ結晶のサイズ・形態との相関性を調査した結果、1. 通常の再沈法に比較して、短時間でサイズが単分散化された有機ナノ結晶の作製が可能であること、2. 高圧下では、低濃度溶液の使用した時、結晶サイズが大きくなる傾向にあり、その傾向は系内の温度が上昇するときに顕著に観測されるという無圧力下での結果と全く逆になることなどが明らかになった。

これらの知見は、マイクロウェーブ照射装置でしか作製できない有機ナノ結晶を見出す可能性があることを示唆するものであり、今後の更なる進展が期待できる。

② 単一ナノ結晶分光・形状測定による光学特性・光反応の解析

ペリレンナノ結晶一粒ごとのサイズ・形状と蛍光スペクトルの同時測定から、結晶サイズが300 nm以下のとき、サイズの減少とともにエキシマー発光のピーク位置が短波長シフトすることを明らかにし、エキシマー発光が本質的に結晶サイズと関連することを明確に示すことに成功した。さらに、蛍光の偏向異方性解析によって、再沈法で作成したペリレンナノ結晶の発光が結晶状態の分子配列を反映するものであることを確認した。一方、ジアセチレンの光固相重合反応について、反応に伴うナノ結晶の形態変化を初めて実証した。単一ナノ結晶解析から、重合反応の進行とともに結晶全体が一旦収縮その後大きくなること、ポリマー結晶はモノマー結晶に比べ長軸が数%伸び、短軸が数%収縮することを明らかにした。また、重合に伴う形態変化が元のモノマー結晶の形状に依存することが示唆された。これらは、ポリジアセチレンナノ結晶一個の物性に関する世界でも初めての知見である。

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

金属とポリジアセチレンのハイブリッドナノ結晶に関する前年度の研究に引き続き、共沈法を用いて金属と色素からなるCore-shell型複合ナノ結晶を作製し、その光学特性評価を行った。具体的には、銀ナノ粒子とメロシアニン色素や銅フタロシアニンを用いた系において、メロシアニン色素のJ会合化やナノ結晶化に伴い、銀のプラズモン吸収ピークの減少が見られ、金属と色素とのハイブリッド化ナノ結晶の生成が確認された。

さらに、銀ナノ粒子とPoly(DCHD)を用いたハイブリッドナノ結晶累積多層膜についてZ-scan法による非線形光学感受率の測定を行った。その結果、3次非線形光学感受率がPoly(DCHD)ナノ結晶累積多層膜と同程度のオーダーを示すことが明らかとなった。面白いことには、異なる $\chi^{(3)}$ 値分散を示す波長領域が存在することが判明した。これは、金属—有機物質間で電子状態の混成した影響である可能性が高い。

また、ポリジアセチレンナノ結晶をシードとするポリスチレンの懸濁重合を行った結果、ポリスチレンがポリジアセチレンナノ結晶を覆ったナノ粒子が生成した。これは、有機ナノ結晶のカプセル化の成功を意味しており、今後、フォトニック結晶のためのサンプルに好適であると考えられる。

④ 有機ナノ結晶分散系「液・晶」系の磁場配向効果

有機ナノ結晶分散系の磁場配向を磁場下における分光学的手法により観測することを試みた。再沈法で作製されたDASTナノ結晶分散液を2テスラの磁場下に置くと、磁場の向きに対して平行に光を入射するFaraday配置では、磁場の強度の増加に伴い分散液の吸光度が減少することが観測された。また、磁場の向きに対して垂直方向から光を入射するVoigt配置では、光電界が磁場と垂直する偏光条件の場合、吸光度の減少が観測されたが、平行する偏光条件の場合では逆に吸光度が増加し、有機ナノ結晶分散系には、異方性磁場配向が誘起されることが明らかとなった。印加磁場を停止するとDASTナノ結晶分散系の吸光度の大きさは、印加磁場前に戻るといふ磁場印加的スイッチング効果も観測された。これらの磁場配向挙動は、熱運動の揺らぎに同程度の反磁気エネルギーをもつナノ結晶と磁場との反磁性相互作用によるものと結論づけられた。同現象は、ペリレン、チタニルフタロシアニン、poly(DCHD)の各ナノ結晶分散系においても同様に観測された。有機材料への応用として、これら有機ナノ結晶分散系の異方性磁場配向を利用した偏光カラーフィルターの作製を試みている。

⑤ 材料化に向けたフッ化ポリイミドナノ粒子堆積膜の作製

これまでの研究成果において、実用性の高いフッ化ポリイミドナノ粒子の作製とそのサイズ制御に成功している。そこで、本年度は、材料化に向けたフッ化ポリイミドナノ粒子堆積膜の作製が試みられた。具体的な手法としては、ポリイミド微粒子の表面が分散媒中でマイナスに帯電していることを利用して、プラス電極上に静電的に吸引する電着法を用いた。その結果、分散液濃度一定下において、膜厚が印加電圧の増加と共に増加することが明らかとなった。さらに、電着膜中のクラックを埋めるために、その上から微粒子分散液をスピコートを実施することにより、クラックフリーで、且つ微粒子間に空隙を有した積層膜が作製できることが判明した。今後、絶縁特性等の基礎特性評価を行う予定である。

また、多孔型ポリイミド微粒子の作製にも成功しており、現在そのサイズ制御についても、検討中である。

⑥ 超臨界再沈法による難溶性有機系赤色顔料のナノ結晶の作製

本年度の対象化合物には、難溶性赤色顔料としてよく知られるキナクリドンを選出し、超臨界再沈法により、サイズ・結晶型の制御されたナノ結晶の作製を試みた。その結果、50 nm程度という微小サイズで且つ結晶型が制御されたキナクリドンナノ結晶の作製に成功した。これは、フタロシアニン以外の系にも超臨界再沈法が有効であることを示した結果であり、その汎用性が高いことが確認されたと言える。キナクリドンナノ結晶に関しては、現在、インク顔料などへの実用化に向けて、大量に生産できる手法の確立を検討中である。

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、所長・教授)

② 研究項目

- 1) 様々な装置を使用した有機ナノ結晶の作製
- 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. 主な研究成果の発表 (論文発表および特許出願)

(1) 論文発表

- "Scanning Near-Field Optical Microspectroscopy of Single Perylene Microcrystals", J. Nitsuma, T. Fujimura, T. Itoh, H. Kasai, S. Okada, and H.

- Nakanishi, *International journal of modern physics. B*, **15**, 3901-3903 (2002).
- "STM Observation of Single Molecular Chains of p-Conjugated Polymers", H. Kasai, H. Tanaka, S. Okada, H. Oikawa, T. Kawai, and H. Nakanishi, *Chem. Lett.*, 696-697 (2002).
 - "Fabrications of Polyimide Nanoparticles", M. Suzuki, H. Kasai, S. Okada, H. Oikawa, T. Nihira, H. Fukuro, and H. Nakanishi, *Nanotechnology toward the Organic Photonics*, ed. by H. Sasabe, Goo Tech, p. 237-241 (2002).
 - "Improvements of Reprecipitation Method for Fabrication of Organic Nanocrystals", K. Baba, E. Sarashina, H. Kasai, S. Okada, H. Oikawa, and H. Nakanishi, *Nanotechnology toward the Organic Photonics*, ed. by H. Sasabe, Goo Tech, p. 223-228 (2002).
 - "Preparation of Organic and Hybridized Nanocrystals for Photonics", A. Masuhara, H. Kasai, S. Okada, H. Oikawa, and H. Nakanishi, *Nanotechnology toward the Organic Photonics*, ed. by H. Sasabe, Goo Tech, p. 229-236 (2002).
 - "Single-Crystal-to-Single-Crystal Transformation of Diolefin Derivatives in Nanocrystals", S. Tahakashi, H. Miura, H. Kasai, S. Okada, H. Oikawa, and H. Nakanishi, *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 10944-10945 (2002).
 - "Temperature- and Size-Effects on Optical Properties of Perylene Microcrystals", T. Onodera, H. Kasai, S. Okada, H. Oikawa, K. Mizuno, M. Fujitsuka, O. Ito, and H. Nakanishi, *Optical Materials*, **21**, 595-598 (2002).
 - "Fabrication of Organic Nanocrystals Using Microwave Irradiation and Their Optical Properties", K. Baba, H. Kasai, S. Okada, H. Oikawa, and H. Nakanishi, *Optical Materials*, **21**, 591-594 (2002).
 - "再沈法によるポリアミック酸ナノ粒子の作製とそのイミド化", 鈴木正郎, 笠井 均, 三浦啓彦, 岡田修司, 及川英俊, 仁平貴康, 袋 裕善, 中西八郎, *高分子論文集*, **59**, 637-641 (2002).

(2) 特許出願

- H13年度特許出願件数 5件
- CREST研究期間累積件数 9件