

「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その安定供給のための手法確立にある。さらに、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、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、金属や希土類元素などと有機ナノ結晶との複合ナノ構造体の作製やそれら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16年度では、実用化に向けた顔料ナノ結晶の大量作製法に関する研究および多元ナノ構造体の作製と評価に関する研究を中心に実施した。

2. 研究実施内容

①多元ナノ物質科学への展開

CoreとShellの構成成分が逆転した逆構造型のCore-Shell型複合ナノ結晶 (Core: 有機物、Shell: 金属) を作製し、その線形光学特性の評価を行った。具体的には、アニオン性界面活性剤をバインダーとすることで、有機ナノ結晶 (ポリジアセチレン、 C_{60} : 非線形光学媒質) の表面に銀クラスターが吸着した複合ナノ結晶を作製することに成功した。逆構造型では、順構造型で消失した銀の局在プラズモンピークが顕著に現れ、さらに複合化を支持する「有機ナノ結晶表面での銀クラスター間の双極子相互作用」や「誘電環境の変化に基づく励起子吸収ピークの長波長シフト」が観測された。現在、非線形光学特性の評価を検討中である。

②単一ペリレンナノ結晶の分光測定

単一粒子分光・形状測定装置を用いて、ペリレンナノ結晶の蛍光スペクトルのサイズ依存性を定量的に検討した。特に、同一単一ナノ結晶に対して大気中と水中のスペクトルの比較により、微小サイズのナノ結晶ではエキシマー発光ピークが水中では長波長シフトすることを見出し、スペクトルがナノ粒子界面の状態に敏感であることを明らかにした。また、ナノ結晶コロイド分散液の光透過率と光散乱効率スペクトルの測定から、ペリレンナ

ノ結晶の水分散液の中での吸収スペクトルのサイズ依存性を再検討した。これまで報告されていた、サイズが50nm程度～数100nmの範囲での吸収スペクトルのサイズ依存性は、光散乱の影響を無視したための“見かけの変化”であり、真の吸収バンド(電子状態)変化は非常に小さいことが強く示唆された。

③「液・晶」系における電場配向固定化

16年度は、「液・晶」系であるDASTナノ結晶分散系について電場配向固定化に関する詳細な検討を行なった。その結果、磁場下で成功したDASTナノ結晶分散系の異方的固定化の時と同様に、ACおよびDC電場下においても異方的固定化できることを明らかにした。また、DASTナノ結晶分散系以外でも、カルボン酸セシウム塩が修飾されたアントラセン誘導体においては、同様に、アクリル樹脂を分散媒として磁場下で異方的配向固定化できることを示した。

④多孔性ポリイミドナノ粒子の粒子サイズと孔径制御とユウロピウムイオン含有ポリイミドナノ粒子の発光機構の解明

これまでの研究成果においてリチウム塩を空孔源として、多孔性ポリイミド粒子の作製と孔径制御に成功しているが、全体の粒子サイズ、孔径を小さくすることが困難であった。本年度は、ポリマーを空孔源として用い、粒子サイズがnmオーダーの多孔性ポリイミド粒子の作製と孔径制御を試みた。空孔源として様々なポリマーを検討したところ、ポリアクリル酸が最適であることを見出した。また、ポリアクリル酸の添加量を変えることで40～100nmの範囲で孔径を、貧溶媒の組成を変えることで粒子サイズを100～500nmの範囲で変化させることに成功した。更に、様々なポリイミドに対しても多孔性ナノ粒子の作製に、本手法が有効であることが確認された。これらの多孔性ポリイミドナノ粒子の積層膜化に成功しつつあり、今後、絶縁特性等の評価を行う予定である。

一方、有機・無機複合体であるユウロピウムイオン含有ポリイミドナノ粒子の系では、その蛍光発光強度が、光や温度に依存して、増加・減少するという興味深い発光挙動を示すことをこれまでに見出したが、本年度はこの発光機構の原因を調査した。その結果、マトリックス自体も弱い発光を示し、ユウロピウムイオンに帰属される発光と同様な挙動を示すことが確認された。また、マトリックスからユウロピウムイオンへのエネルギー移動を経て発光を示すことも分かった。以上より、発光機構はマトリックスの発光強度の変化が、エネルギー移動を通じて、希土類イオンの発光強度の変化として敏感に反映されたと考えられる。今後、マトリックスが紫外線照射や熱処理によってどのように(構造)変化しているかを詳細に検討する。

⑤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

ナノサイズ有機微結晶合成手法としての超臨界再沈法の実用化を視野に入れ、大量作製を目標とし、これまで超臨界流体にこれらの有機結晶を急速に飽和溶解させるための装置開発を行ってきた。その結果、高温高压用オートクレーブを設計・作製し、底部に設けた電磁誘導回転式の攪拌ユニットにより超臨界流体と結晶の接触効率(抽出速度)の向上が可能であることが分かった。本年度は本装置をキナクリドン微結晶の作製に適用し、長時間、

連続してナノサイズのキナクリドン微結晶を作製できることを確認した。また、貧溶媒である常温水の流量や実験温度を操作変数とすることで、粒径および結晶形が制御できることが明らかとなり、平均粒径35nm程度のキナクリドンナノ微結晶が作製可能であることを確認した。本装置はきわめて汎用性が高く、他のナノサイズ有機微結晶の作製に関しても今後の展開が期待できる。

⑥再沈法によるキナクリドン微細粒子の結晶型の制御

溶解溶媒としてNMP、貧溶媒として水を用いた再沈法により、キナクリドンの微細粒子を得ることができたが、その結晶型を評価したところ準安定の結晶型である α 型が多いことがわかった。キナクリドンの α 型は耐候性が悪いため顔料としては実用性が低いために、安定な結晶型である γ 型キナクリドンの微細粒子作成法を確立することを目的に、再沈条件を種々に変化させることを試みた。その結果、NMP溶解液のキナクリドン濃度を高くして再沈すること、もしくは溶解溶剤をNMPからDMSOに代えることで、 γ 型キナクリドンを安定して作成できることがわかった。これにより得られる微粒子の色材特性については、現在検討中である。

⑦光機能性顔料ナノ結晶の作製とその応用展開に関する研究

購入させて頂いた有機ナノ粒子自動調製装置を用いて有機ナノ顔料を大量調製し、性能評価が行えるようになった。また、同装置において、本法(ボトムアップ法)で調製したナノ顔料は、従来顔料(ブレイクダウン法)より性能が優れていることが確認できた。

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

有機ナノ結晶の方位制御と固定化
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

(6) 大日本インキグループ

① 研究分担グループ長名

堀米 操 (総合研究所R&D本部 材料評価センター)

② 研究項目

再沈法による微細キナクリドンの結晶型の制御
を担当

(7) 富士写真フィルムグループ

① 研究分担グループ長名

宮下陽介 (R&D統括 先進コア技術研究所 解析技術センター 研究員)

② 研究項目

光機能性顔料ナノ結晶の作製とその応用展開に関する研究
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

- “Intensity-Controllable Luminescence of Eu^{3+} -Doped Polyimide Nanoparticles by UV Irradiation and Heat-Treatment”, Takayuki Ishizaka, Hitoshi Kasai, and Hachiro Nakanishi, *Japanese Journal of Applied Physics*, **43(4B)**, L516-L518 (2004).
- “Size-Dependent Optical Properties of Polydiacetylene Nanocrystal”, Victor V. Volkov, Tsuyoshi Asahi, Hiroshi Masuhara, Akito Masuhara, Hitoshi Kasai, Hidetoshi Oikawa, and Hachiro Nakanishi, *The Journal of Physical Chemistry B*, **108(23)**, 7674-7680 (2004).

- “Control of Luminescence Intensity from Eu³⁺-doped Polyimide Nanoparticles by UV-irradiation and Thermal Treatment” , Takayuki Ishizaka, Hitoshi Kasai, and Hachiro Nakanishi, *Transactions of the Materials Research Society of Japan*, **29(5)**, 2117-2119 (2004).
- “Fabrication and Optical Properties of Nanocomplexes Composed of Metal Nanoparticles and Organic Dyes” , Akito Masuhara, Satoshi Ohhashi, Hitoshi Kasai, Shuji Okada, Hidetoshi Oikawa, and Hachiro Nakanishi, *Journal of Nonlinear Optical Physics & Materials*, **13(3&4)**, 587-592 (2004).
- “Titanyl phthalocyanine solubility in supercritical acetone” , Kiwamu Sue, Takakazu Mizutani, Toshihiko Usami, Kunio Arai, Hitoshi Kasai, and Hachiro Nakanishi, *The Journal of Supercritical Fluids*, **30(3)**, 281-285(2004).
- “Reversible and efficient anisotropic orientation of dispersed aromatic hydrocarbon nanocrystals in a magnetic field” , Yuji Kaneko, Tsunenobu Onodera, Hitoshi Kasai, Shuji Okada, Hidetoshi Oikawa, Hachiro Nakanishi, Takashi Fukuda, and Hiro Matsuda, *Journal of Materials Chemistry*, **15**, 253-255 (2005).
- “A Novel Method for Fixing the Anisotropic Orientation of Dispersed Organic Nanocrystals in a Magnetic Field” Yuji Kaneko, Satoru Shimada, Takashi Fukuda, Tatsumi Kimura, Hiroyuki Yokoi, Hiro Matsuda, Tsunenobu Onodera, Hitoshi Kasai, Shuji Okada, Hidetoshi Oikawa, and Hachiro Nakanishi, *Advanced Materials*, **17(2)**, 160-163 (2005) and Cover.
- “可視光領域で透明な高分子二次非線形光学材料の開発” , 木村龍実, 福田隆史, 松田宏雄, 加藤政雄, 中西八郎, *高分子論文集*, **60(12)**, 682-692 (2003).
- “ハイブリッド系有機-金属ナノ結晶における光・電子界面相互作用” , 及川英俊, 増原陽人, 大橋諭*, 笠井均, 岡田修司, 中西八郎, *表面科学*, **25(3)**, 48-54 (2004)

(2) 特許出願

H16年度特許出願件数：3件（CREST研究期間累積件数：16件）