

学位論文内容の要旨

学位論文題目

有機ナノ粒子の結晶性向上と光機能

氏名

角一 正樹

ナノ粒子はモノマーにもバルク結晶にも属さずこれらとは異なる機能を持つことが期待される。ナノ粒子化すると高濃度に分散した透明な分散液を得られる為光学材料への応用が期待できる。この中でも、有機化合物の多様性などの観点から有機化合物を用いたナノ粒子に着目した。また、無機材料に比べると有機材料は比較的人体に無害であるため、医療分野にも応用が可能であると考えられる。無機ナノ粒子はよく研究されており、その実用例も存在する。しかし、有機ナノ粒子は顔料微粒子を除いて実用段階に至っていない。ナノ粒子の作製法は大きく分けると build-up 法と break-down 法の二種類がある。前者の作製法の一つである再沈法は、試料に対して溶解性の良い溶媒すなわち良溶媒を用いて試料溶液を作製し、それを試料に対して溶解性の低い溶媒すなわち貧溶媒に滴下することでナノ粒子分散液を作製する方法である。

第2章では有機ナノ粒子の熱処理による結晶性向上を報告する。バルク結晶に比べるとナノ粒子は粒径が小さいため、結晶性向上に必要な歪が小さくなり結晶性向上がしやすいと推測される。また、貧溶媒として有機溶媒を混合した溶媒を用いた再沈法を用いることでナノ粒子中にエタノール等の有機溶媒分子を取り込ませたナノ粒子を作製することが可能であると考えられる。この溶媒分子が潤滑油のような役割を果たし結晶性向上が更に容易に起こせるのではないかと考えた。このような方針に従い有機ナノ粒子を作製した結果、violanthrone 誘導体の violanthrone 78 (V78) と DPP 誘導体である 3,6-diphenyl-2,5-dihydropyrrolo [3,4-c] pyrrole-1,4-dione (DPP), 3,6-bis(4-chlorophenyl)-2,5-dihydropyrrolo[3,4c]pyrrole-1,4-dione (DPP-Cl), 3,6-bis(4-bromophenyl)-2,5-dihydropyrrolo[3,4c]pyrrole-1,4-dione (DPP-Br) の三種及び quinacridone (QA) の5つの化合物の有機ナノ粒子について J-like 会合体に起因する結晶性向上を確認した。また、有機ナノ粒子の調製条件を良溶媒の濃度、滴下量、滴下速度、貧溶媒の組成、貧溶媒の温度、攪拌速度、熱処理の温度、熱処理の時間の観点から入念に検討した結果、結晶性向上に関与する因子は貧溶媒の組成、貧溶媒の温度、熱処理の温度、熱処理の時間であることを見出した。

第3章では複合ナノ粒子の蛍光特性を報告する。多くの有機ナノ粒子は溶液状態と比べると蛍光量子収率が低下してしまうが、少量のドーパント分子をドーブした複合ナノ粒子では、単体ナノ粒子の問題点である無蛍光性のダイマーサイトへのエネルギー移動に伴う蛍光量子収率の低下を防ぐことができる。アントラセンナノ粒子、bis-MSB ナノ粒子、2-エチルアントラセンナノ粒子、ピレンナノ粒子にそれぞれペリレンやナフタセンをドーブし蛍光量子収率を評価した。特に、ペリレンをドーブしたアントラセンナノ粒子とナフタセンをドーブしたアントラセンナノ粒子の蛍光量子収率はともに0.75と高く、アントラセンナノ粒子の蛍光量子収率0.10から飛躍的に増加した。これは、アントラセンナノ粒子の無蛍光性のダイマーサイトから蛍光性のドーパントへのエネルギー移動が効率よく起こったことに起因している。

第4章では J-like 会合体 V78 ナノ粒子の多光子吸収機能を報告する。非線形光学現象の一つである多光子吸収は 1 光子吸収と比較してその空間選択性の高さから 2 光子励起顕微鏡、三次元造形、三次元多層記録等への応用が期待できる。多光子吸収機能は Z-scan 法を用いて波長 780 nm から 1350 nm の波長範囲にて評価した。波長 780 nm から 840 nm において J-like 会合体 V78 ナノ粒子の方がそうでない V78 ナノ粒子と比較して 2 倍以上多光子吸収量が向上した。特に 780 nm においては約 3 倍多光子吸収量が向上した。J-like 会合体ナノ粒子において多光子吸収機能が増加した理由としては、J-like 会合体の生成によりモル吸光係数が増加したことに起因していると考えられる。また、波長 780 nm から 840 nm の範囲では J-like 会合体 V78 ナノ粒子の方が高い多光子吸収機能を有していたが、波長 860 nm から 1350 nm の範囲では J-like 会合体 V78 ナノ粒子とそうでない V78 ナノ粒子に有意の差が無かった。これは、長波長側は溶媒である水の吸収が無視できなくなり測定が困難であることも起因していると考えられるが、近共鳴効果が小さくなることも関係しているのではないかと考えられる。

第5章では粉末 X 線回折測定による有機ナノ粒子の結晶性や結晶構造の変化を評価した。熱処理前後のナノ粒子の粉末 X 線回折パターンからその結晶性や結晶構造の変化を考察した。特に、DPP において熱処理前後ナノ粒子と多結晶は同じ結晶相であることが示唆された。熱処理を行うことで回折ピークの先鋭化が確認されたため、熱処理後の DPP ナノ粒子は熱処理前の DPP ナノ粒子と比べて結晶性が向上したと考えられる。

以上のことから、二光子吸収断面積、蛍光量子収率、蛍光スペクトル、蛍光寿命、分子超分極率等の光学機能の高い材料を結晶性向上などでナノ粒子の性質を改変させることを利用し開発することが可能であろうと考えられる。これは二光子吸収材料、蛍光材料（バイオイメージング材料）、非線形光学材料等の光学材料に応用可能な材料として期待できる。

【論文審査結果の要旨】

ナノ粒子はナノメートルサイズの粒子であり、結晶や分子・原子とは異なる性質を示す。無機材料の金属ナノ粒子や半導体ナノ粒子は既に実用化されているが、有機ナノ粒子は顔料微粒子がポリマー着色やカラーフィルターに利用されていることを除いてあまり実用化されていない。本論文では、有機ナノ粒子の調製と結晶性向上による光物性の変化を中心に研究結果をまとめた。

学位論文の第一章では、序論として有機ナノ粒子の調製方法、光機能のうち多光子吸収機能や蛍光機能について説明している。

第二章は、有機ナノ粒子の結晶性向上の条件について詳しく述べる。角一氏は、4年生の卒業論文において、大きな有機化合物であるピオラントロン誘導体でコロイド溶液状態のナノ粒子を生成し、特殊な条件下で熱処理すると紫外・可視吸収スペクトルが顕著に変化することを独力で見出した。熱処理により有機ナノ粒子は J-like 凝集体と言われる分子の並び方の異なったナノ粒子に変化しており、この変化はナノ粒子の結晶性向上に伴うと思われる。熱処理される前の有機ナノ粒子は、アモルファスに近い、欠陥の多い結晶状態であると推測される。この有機ナノ粒子の結晶性向上は、コロイド溶液の水相にエタノールなどの有機溶媒を含まないと起こらないことを見出した。またナノ粒子の結晶性向上が起こる貧溶媒中の有機溶媒の濃度範囲も温度範囲も極めて狭い範囲であった。その後、分子構造の全く異なる 3,6-diphenyl-2,5-dihydropyrrolo [3,4-clpyrrole-1,4-dione 及びその誘導体においても、有機溶媒が貧溶媒中に含まれていると、有機ナノ粒子が J-like 凝集体へ変わることを見出した。その他、キナクリドン誘導体等についても同様な現象を見出し、その詳細を述べている。この章では、それぞれのナノ粒子の粒径分布についても報告している。

第三章では、有機ナノ粒子の蛍光機能について研究結果を説明する。二つの芳香族化合物、2-エチルアントラセン及びピレン、のナノ粒子の蛍光挙動を述べ、その後、それぞれのナノ粒子にペリレン等をドーピングしたところ、ナノ粒子の蛍光が消失しドーピングした分子が蛍光を出した。蛍光量子収率は大幅に向上した。さらに、アントラセンや bis-MSB をナノ粒子のホストとし、ペリレンやナフタセンをドーパントとして蛍光スペクトルや蛍光量子収率を測定した。いずれも、ドーピングすることにより蛍光量子収率の向上が見られた。さらに、第二章で有機ナノ粒子の結晶性向上の研究を行った試料の蛍光機能についても述べている。

第四章では、有機ナノ粒子のうち、ピオラントロン 78 のナノ粒子の多光子吸収機能について述べている。熱処理による結晶性向上によりナノ粒子の多光子吸収機能の大幅な向上が見られた。多光子吸収機能による光リミッターへの応用が示唆された。

第五章では、XRD の測定結果を示し、分子軌道計算の結果と併せ、有機ナノ粒子の構造に関して述べている。

第六章は総括である。

公聴会は 20 名弱の出席があり、講演後の質問は多数出た。主要な質問内容は、複合ナノ粒子の調製方法やドーパ濃度依存性に関するもの、ナノ粒子内でエネルギー移動が効率的に起こる条件、ナノ粒子の結晶性向上のための実験条件に関するもの、などである。いずれの質問に関しても発表者からおおむね的確な回答がなされた。以上により、本研究は独創性、信頼性、有効性、実用性ともに優れ、博士（工学）の論文に十分値するものと判断した。