

有機ナノ粒子の結晶性向上と光機能

Improvement of Crystallinity and Optical
Function of Organic Nanoparticles

2015 年 3 月

山口大学大学院 理工学研究科 物質工学系専攻

角一 正樹

要旨

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。

目次

第一章 序論

1.1 導入

1.2 ナノ粒子

1.2.1 ナノ粒子の特徴

1.2.2 有機ナノ粒子の作製方法

1.2.3 有機結晶の相転移

1.3 非線形光学現象

1.3.1 非線形光学現象の分類

1.4 多光子吸収

1.4.1 多光子吸収の応用

1.4.2 多光子吸収の測定方法

1.5 本論文の構成

1.6 参考文献

第二章 有機ナノ粒子の結晶性向上

2.1 導入

2.2 実験

2.2.1 有機ナノ粒子の作製

2.3 結果と考察

2.3.1 作製条件の違いによる有機ナノ粒子の光学的評価

2.3.1.1 violanthrone 78 (V78) ナノ粒子の結晶性向上

2.3.1.2 quinacridone (QA) ナノ粒子の結晶性向上

2.3.1.3 3,6-diphenyl-2,5-dihydropyrrolo [3,4-c] pyrrole-1,4-dione (DPP) 誘導体ナノ粒子の結晶性の向上

2.3.1.4 violanthrone 誘導体ナノ粒子の結晶性向上

2.4 結論

2.5 参考文献

第三章 有機ナノ粒子の蛍光挙動

3.1 導入

3.2 実験

3.2.1 蛍光寿命

3.2.2 蛍光量子収率

3.3 結果と考察

3.3.1 複合ナノ粒子の蛍光特性の評価

3.3.2 J-like 会合体ナノ粒子の蛍光特性の評価

3.4 結論

3.5 参考文献

第四章 有機ナノ粒子の多光子吸収機能

4.1 導入

4.2 実験

4.2.1 Z-scan 測定

4.3 結果と考察

4.3.1 Z-scan 測定による V78 ナノ粒子の多光子吸収機能の評価

4.4 結論

4.5 参考文献

第五章 有機ナノ粒子の構造および形状の評価

5.1 導入

5.2 実験

5.2.1 粉末 X 線回折測定

5.3 結果と考察

5.3.1 粉末 X 線回折測定による熱処理前後の V78 ナノ粒子の評価

5.3.2 粉末 X 線回折測定による熱処理前後の DPP ナノ粒子の評価

5.4 結論

5.5 参考文献

第六章 総括

謝辞

第 1 章 序論

1.1 導入

ナノ粒子は、非常に魅力的な材料である。金属および半導体のナノ粒子は、結晶または原子とは異なる特性を有する。金属または半導体ナノ粒子は量子効果に起因する電子エネルギーの粒子サイズ依存性¹⁾がある。また、無機ナノ粒子は既に応用化されており量子ドット等が商標されている。一方、有機ナノ粒子の性質はまだ完全には解明されていない。有機ナノ粒子については東北大学の中西八郎名誉教授のグループが再沈法により調製された有機化合物の微粒子の光学的性質を検討し、それを報告している²⁻¹³⁾。本研究室でも、ナフトロシアニン誘導体¹⁴⁾、いくつかの有機ナノ粒子の三次非線形光学特性¹⁵⁾、および有機ナノ粒子の蛍光挙動¹⁶⁾、ナノ粒子の 2 光子吸収断面積を報告している。だが、再沈法により作製した有機ナノ粒子の光学的性質を改変するという試みはほとんど報告されていない。その他の作製法と比較して簡便にナノ粒子を作製することができる再沈法を用いて、有機ナノ粒子の光学的性質を改変できれば、有機ナノ粒子の応用展開も期待できる。したがって、本研究では有機ナノ粒子の調製条件を検討し、有機ナノ粒子の光学的性質を変化させることを目的とした。ナノ粒子はバルク結晶と比較してその粒子径の小ささから結晶性向上に必要な歪も小さいことが期待できるため少ないエネルギーで結晶性向上を起こすことができる。また、再沈法を用いると二種類の有機化合物を含んだ複合ナノ粒子も容易に作製できる。本章では、ナノ粒子の特徴、作製方法、相転移などを説明する。また、本論文ではナノ粒子の多光子吸収機能を評価したので、非線形光学現象についてもここで記載する。

1.2 ナノ粒子

1.2.1 ナノ粒子の特徴

ナノ粒子は、一から数百 nm の粒子で、バルク結晶や原子とは異なった特異的な性質を有している。ナノ粒子化させることで、透明で高濃度の分散液を得ることができる。また、有機化合物では単分子よりも耐久性を持つ。無機物ではナノ粒子にすることによりバルク結晶や原子とは異なる機能が発現することがわかっている。無機ナノ粒子は多く研究されており¹⁷⁾、サイズ効果¹⁾や量子閉じ込め効果¹⁸⁾等が報告されている。これを応用、実用化もされている。(図 1.1 を参照)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。顔料微粒子は各種ポリマーの着色や液晶ディスプレイのカラーフィルター等に用いられている。



図 1. 1. Evident Technology 社 CdSe/ZnS コアシェルエヴィドット¹⁹⁾

1.2.1.1 有機ナノ粒子

有機材料は無機材料よりも人体に比較的無害である。したがって、有機ナノ粒子は、顔料や医薬品、農薬や洗剤などに応用できると期待されている。²⁰⁾

有機ナノ粒子の作製方法には大きく分けて、**break-down** と **build-up** という方法がある。**break-down** には機械粉碎法やレーザーアブレーション法などがあり、**build-up** では再沈法や化学合成などがある。この再沈法を用い作製した有機ナノ粒子について東北大学の中西八郎名誉教授のグループが長年研究している。このグループは、マイクロ波加熱による結晶化²⁾の促進、難溶性化合物をも対象とできる高濃度溶液調製法³⁾、再沈プロセスの自動化による量産化⁴⁾、ナノ結晶化機構の解明⁵⁾、など、種々の発展・拡充を従来の再沈法に加えることで広汎な有機化合物のナノ結晶化に有用な汎用手法として確立した。また、有機ナノ結晶が金属や半導体よりも遙かに大きなサイズ領域で、吸収や発光のサイズ依存性が現れること⁶⁾や、化学反応性が高まること、高分子化合物の単結晶転移現象が容易になること⁷⁾など、柔軟な結晶格子に起因される有機ナノ結晶の性質を見出した。フラーレンが特異なナノ結晶化をすること⁸⁾や、有機と金属との複合ナノ材料では、加成性を超えた電子状態が発現すること⁹⁾なども見出されている。¹⁰⁾なお、有機ナノ粒子関連の特許は少なくとも 3 件ある。
11-13)

有機ナノ粒子はその有害性の低さと蛍光性を応用することでバイオイメージングに展開できる。すなわち、細胞を生きた状態で染色して観察することができる。

また、今日のインターネットや地上デジタル TV の普及に代表される情報アプリケーションの多様化に従って、扱う情報容量も急増している。それに対応する記録媒体の大容量化が必然的に求められている。既存の Blu-ray Disc や DVD 等の記録媒体では、情報容量の更なる増加を行う点において限界がある。しかし、2 光子吸収を応用した次世代記録媒体を開発できれば、TB (テラバイト) 単位の容量を持つ大容量記録媒体を実現できる。2 光子吸収と

は電子が励起される際に2個の光子を同時に吸収する非線形光学現象である。2光子吸収の遷移確率は入射光強度の二乗に比例しているため、レンズを用いて集光させると入射光強度が強い焦点付近でのみ現象が観測される。すなわち、2光子吸収は1光子吸収に比べて高い空間選択性を有している。この高い空間選択性を用いると、三次元多層記録が可能となる。ナノ粒子などの固体状の材料は溶液と比較してデバイスへの応用が容易であるため2光子吸収材料としての応用も期待できる。記録の過程で分解される必要がある記録媒体などへの応用には有機材料が望ましいと考えられる。

1.2.2 有機ナノ粒子の作製方法

ナノ粒子分散液作製法には、break-down と build-up という方法がある。break-down には機械粉砕法やレーザーアブレーション法などがあり、build-up では再沈法や化学合成などがある。ナノ粒子作製の概略図を図 1.2 に示す。

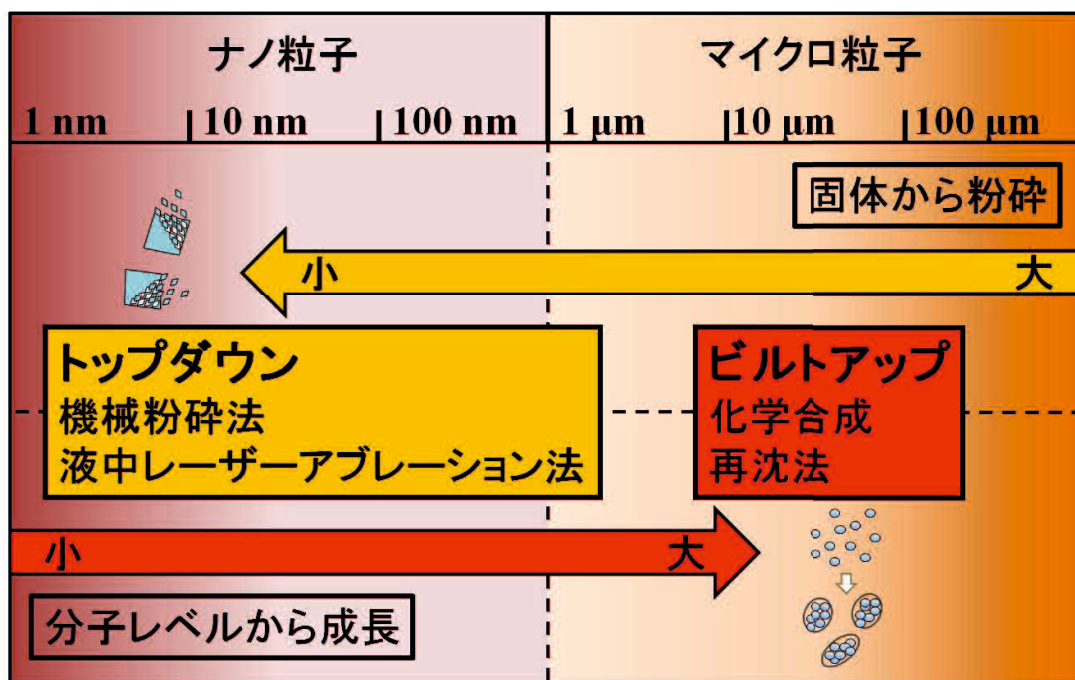


図 1.2. ナノ粒子作製の概略図²¹⁾

1.2.2.1 再沈法

目的試料を溶解できる良溶媒を目的試料が溶解しない貧溶媒に滴下する方法である。微量液滴となった良溶媒は貧溶媒に混ざるが、目的試料は溶けないのでナノ結晶粒子として混合溶液中に分散する。前出の東北大学のグループも再沈法を応用したナノ粒子の作製と物性評価を行っている。溶媒条件や注入条件、添加物などによって粒子サイズや形状が変化しやすく調製が可能である。⁵⁾溶解度の減少によって粒子を析出させる場合、ワイマルンの法則より、

$$G \left(\frac{Q-L}{L} \right)^n = K$$

が成り立つ。ただし、 G は粒子の大きさ、 Q は粒子析出直前の濃度、 L は溶解度を示す。したがって、 $(Q-L)/L$ は過飽和度に対応する。また、 n と K は定数である。¹⁹⁾ この式より、貧溶媒の試料に対する溶解性が増加すると粒子が大きくなってしまふことが分かる。また、貧溶媒の温度を低下させると、溶解度は減少するため、粒子を細かくすることができると期待できる。再沈法の概略図を図 1.3 に示す。

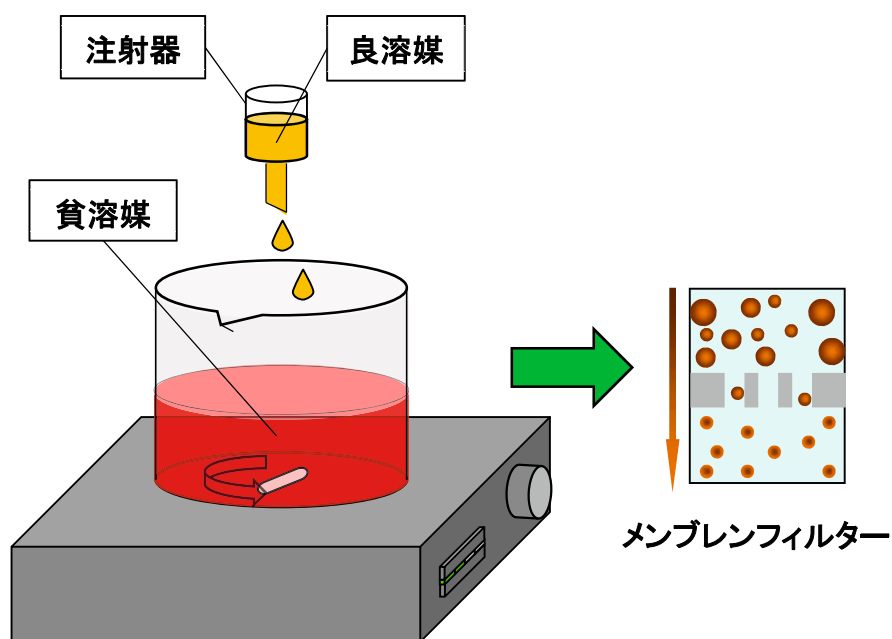


図 1.3. 再沈法の概略図²²⁾

1.2.3 有機結晶の相転移

物質系が異なる相に変化する現象を相転移という。相転移には一次相転移と二次相転移

がある。前者は、Gibbs の自由エネルギーの一次微分量すなわち、体積やエントロピーが不連続である。後者は Gibbs の自由エネルギーの二次微分量すなわち、比熱や圧縮率が不連続である。二次相転移の場合 DSC カーブがλのような形の熱容量の異常極大を示す。なお、転移には可逆的に転移するエナンチオトロピーと転移が不可逆なモノトロピーがある。すなわち、前者は相転移温度以上では相転移後の多形を示すが、相転移温度以下になると元の多形に戻る。しかし、後者は一度相転移を起こすと相転移温度以下にしても相転移後の多形を保つ。²³⁾

有機結晶の相転移の一例を以下の図 1.4～図 1.6 に示す。2,3-bis(phenylethenyl)-5,6-dicyanopyrazine の黄色結晶を相転移させると c 軸長がわずかに変化して赤色結晶に相転移する。更に、蛍光スペクトルも長波長に変化する。700 μm の単結晶を相転移させるのに必要な温度は 174.5°C であった。

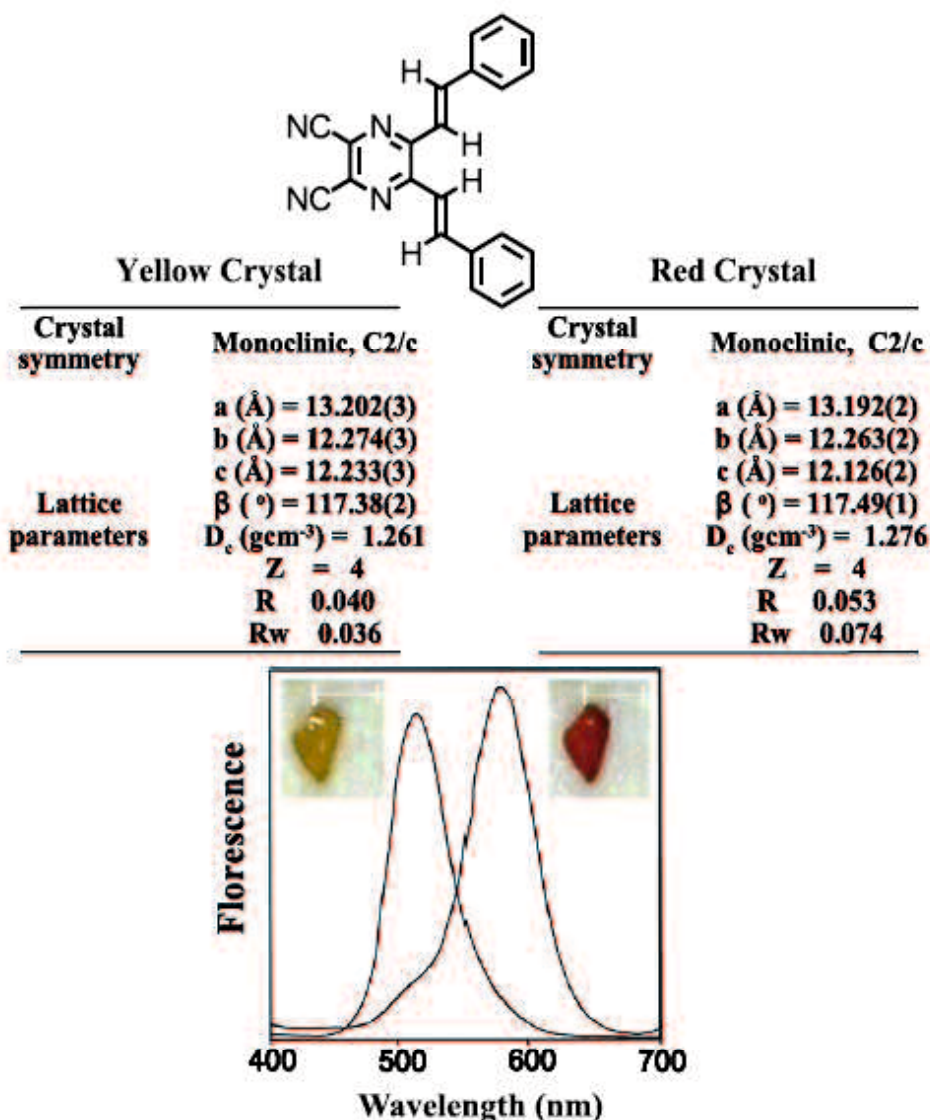


図1.4. 2,3-bis(phenylethenyl)-5,6-dicyanopyrazineの単結晶の相転移前後のX線構造解析の結果

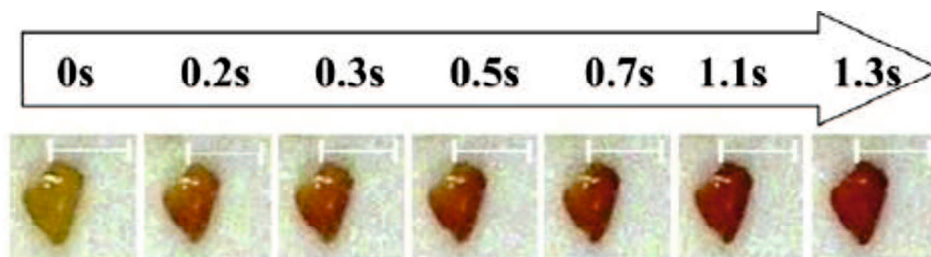


図1.5. 2,3-bis(phenylethenyl)-5,6-dicyanopyrazineの相転移(スケールバーは780 μm)²²⁾

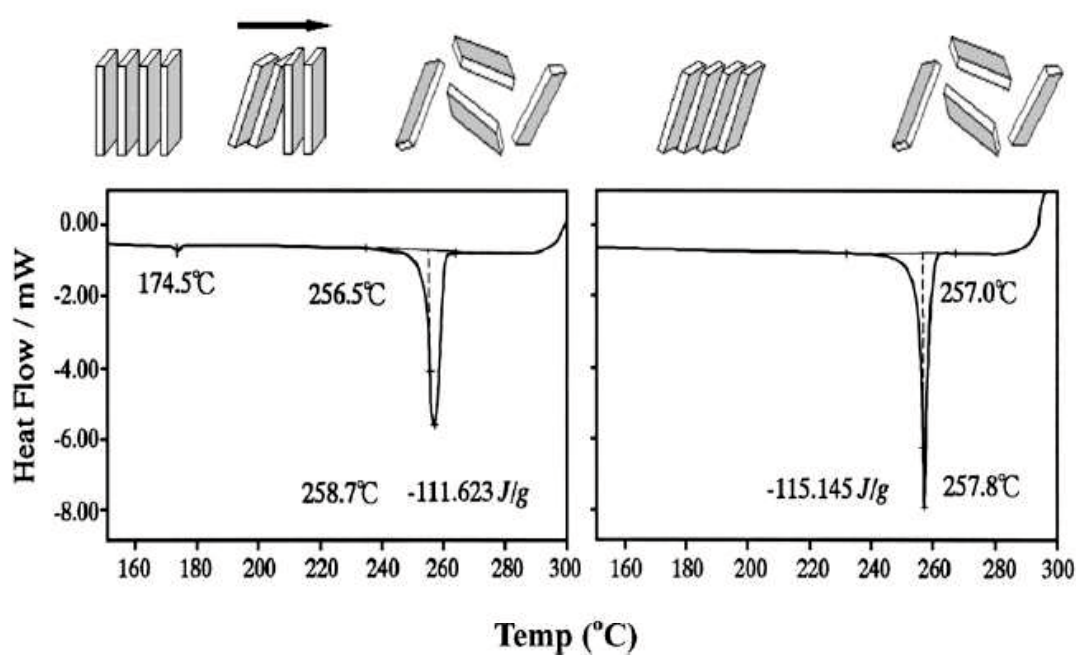


図1.6. 2,3-bis(phenylethenyl)-5,6-dicyanopyrazineのDSC結果(右:黄色結晶, 左:赤色結晶)²⁵⁾

当初、熱処理によるナノ粒子の光学特性の変化はこの相転移に起因するものと考えていたが、粉末 XRD の結果より本実験における熱処理によるナノ粒子の光学特性の変化は相転移ではなく結晶性向上に起因すると考えられる。

1.2.3.1 熱処理

系に適当な熱エネルギーを与えて、徐々に冷却することで系のエネルギーの最小値を求める方法。条件を整えると局所的な極小値に陥ることなく、最小値の状態に帰納する。ここで、結晶構造においては秩序だった規則正しい構造の方が系全体のエネルギーは小さくなるので、結晶性向上が期待できることが有ることがある。

1.2.3.2 J 会合体

簡単のため二分子間の相互作用を考える。二分子間の相互作用である励起子相互作用は、一方の分子が励起状態から基底状態、他方の分子が基底状態から励起状態に遷移する現象なので、遷移モーメント間の相互作用であると考えられる。したがって、二分子の配列に依存することになる。二つの遷移モーメントの配列が並進非等価な場合はベクトルの和と差に対応する二つの遷移が許容である。これを **Davydov 分裂** という。一方、二つの遷移モーメントが並進等価な場合は、遷移モーメントの相殺により一方の遷移は禁制になる。²⁶⁾これを図 1.7 に示す。このうち分子が **head-to-tail** に配列した形態を有する会合体である **J 会合体** は、紫外可視吸収帯のレッドシフト、モル吸光係数の増大を示す。また、蛍光挙動においては、ストークスシフトの減少を示す。J 会合体を形成することがある色素のひとつにシアニン色素があり古くから研究されている (図 1.8 と図 1.9 参照)。一部のシアニン色素の場合、高濃度にしたり薄膜にしたりすることで J 会合体が形成される。シアニン色素の J 会合体では、ストークスシフトがほとんどない共鳴蛍光を示すものもある。なお、分子同士の重なり角がとても小さい会合体を **H 会合体** と呼ぶ。一方、H 会合体は紫外可視吸収帯のブルーシフト、モル吸光係数の減少を示す。また、無蛍光性である。会合体のモデルを図 1.10 に示す。

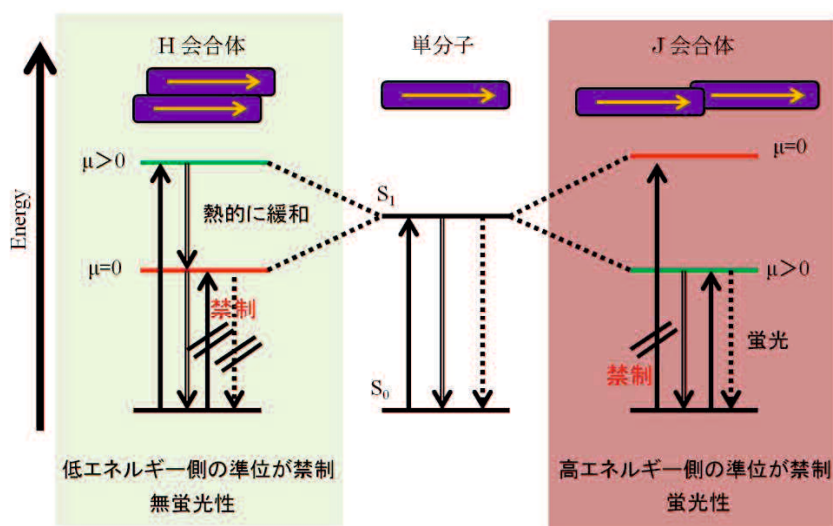


図 1.7. 並進等価な配列の遷移挙動²⁷⁾

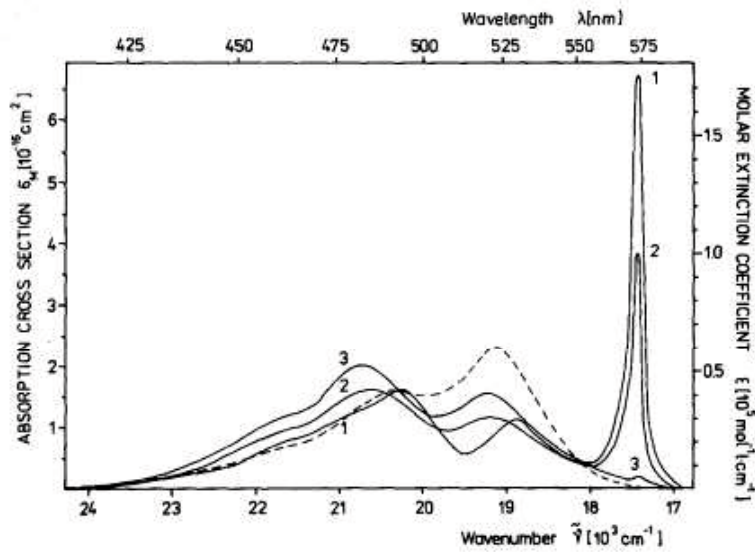


図 1.8. pseudoisocyanine 水溶液の紫外可視吸収スペクトル: 温度依存性
 (1: 濃度 1×10^{-2} M, 温度 10°C , 2: 濃度 1×10^{-2} M, 温度 20°C ,
 3: 濃度 1×10^{-2} M, 温度 36°C , 破線: 濃度 2.41×10^{-6} M, 室温) ²⁸⁾

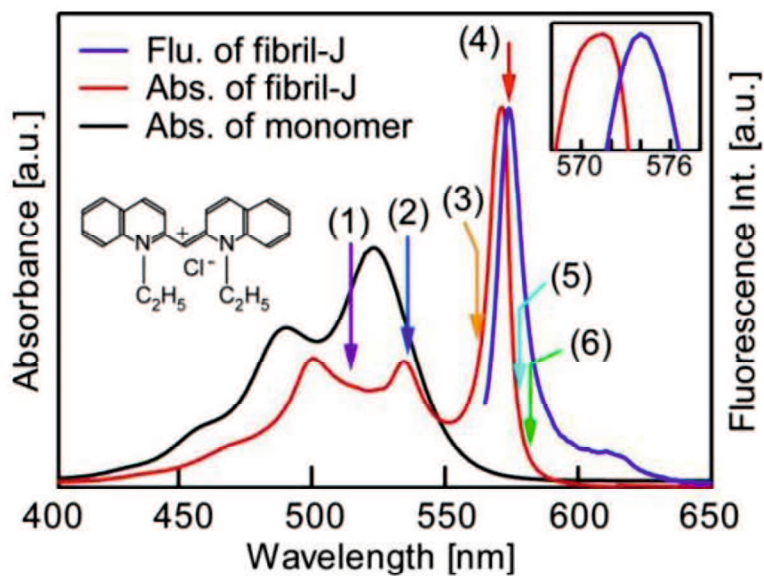


図 1.9. pseudoisocyanine chloride のポリビニル硫酸カリウム薄膜と薄膜を溶解させた水溶液
 の紫外可視吸収スペクトルと蛍光スペクトル
 (赤色: 薄膜の紫外可視吸収スペクトル
 黒色: 水溶液の紫外可視吸収スペクトル
 青色: 薄膜の蛍光スペクトル) ²⁹⁾

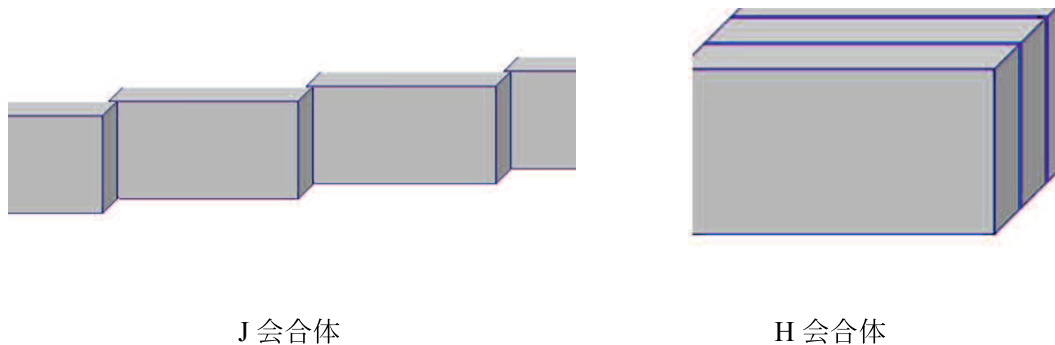


図 1.10. 会合体のモデル

1.3 非線形光学現象

1.3.1 非線形光学現象の分類

物質に光を入射させた時、物質内で誘起される分極 \mathbf{P} と入射光電場 \mathbf{E} の関係は

$$\mathbf{P} = \epsilon_0 (\alpha \mathbf{E} + \beta \mathbf{E}^2 + \gamma \mathbf{E}^3 + \dots)$$

なる、べき級数展開にて示される。ただし、 ϵ_0 は真空中の誘電率である。式中で第二項以降の項から非線形光学効果が生じ、第二項から生じる非線形光学効果を二次非線形光学効果、第三項から生じる非線形光学効果を三次非線形光学効果という。

このような非線形光学現象には光高調波発生や光混合、多光子遷移などがある。光波長発生には $1/2$ の波長の光が発生する第二高調波発生 (SHG) や、 $1/3$ の波長の光が発生する第三高調波発生などがあり、光混合では二つの光の周波数の和を持つ光が発生する光和周波発生などがある。これらは共にレーザーの波長交換などに利用されている。

ここで、入射光電場 \mathbf{E} が Nd:YAG レーザーなどの強力なレーザーの光源などではない場合は、第二項以降が無視でき、

$$\mathbf{P} = \epsilon_0 \alpha \mathbf{E}$$

と示すことができる。なお、 α は電気感受率である。

1.4 多光子吸収

1.4.1 多光子吸収の応用

多光子吸収の応用例として **Optical limiter** が考えられる。**Optical limiter** の概略図を図 1.11 に示す。多光子吸収は強いレーザー光強度でのみ発現する。そのため、多光子吸収材料にレーザー光を透過させると、弱いレーザー光強度ではそのままレーザー光を透過させるが、強いレーザー光では多光子吸収を起こし、レーザー光強度を低減できる。これにより、センサー等の光学機器を突然の強いレーザー光による損傷から保護できる。

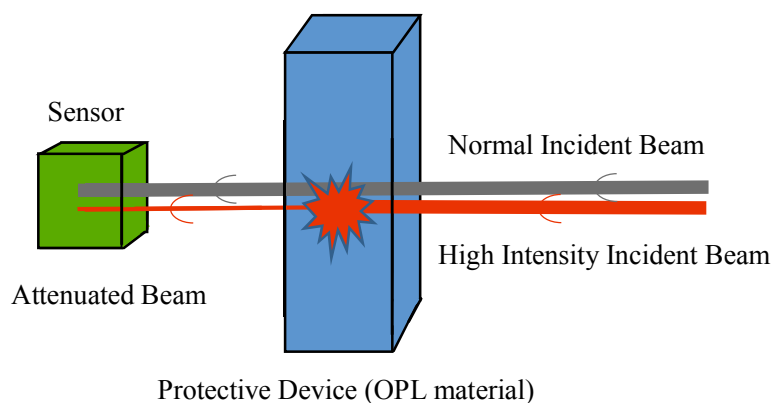


図 1.11. Optical limiter の概略図³⁰⁾

1.4.2 多光子吸収の測定方法

1.4.2.1 Z-scan 法

Z-scan 法は、Z 軸上に置いた試料の位置を移動させながら透過してきた光強度を位置の関数として測定する手法である。このとき、レーザー光を凸レンズで集光させることで Z 軸に沿った光強度の変化を作ることができる。すなわち、焦点での光強度が最大で、焦点からの距離が離れると、光強度が小さくなるという軸に沿った光強度の変化を作ることができる。ここで、レーザー光の焦点を 0 とし、レンズ側をマイナス、センサー側をプラスとする。前述の通り、焦点ではレーザー光が最も細くなり光強度が最大になるので、多光子吸収効果が発現すれば焦点で光吸収率が減少し、透過光強度の増大が観測される。

1.5 本研究の目的

本研究の目的は、再沈法を用いて光学特性の高いナノ粒子材料を作製することである。光学材料への応用の観点からナノ粒子は注目を集めている。したがって、ナノ粒子の光学的特性を容易に改変できれば、ナノ粒子を用いた光学材料への応用に大きく寄与できると考えられる。再沈法は簡便にナノ粒子を作製できる手法であるが、作製されたナノ粒子の光特性をコントロールする明瞭な指針は示されていない。したがって、本研究では、再沈法におけるナノ粒子の作製条件とその光特性の変化を入念に検討し、所望の光学機能の高いナノ粒子材料の創生を目的とした。

第 2 章では有機ナノ粒子を熱処理による結晶性向上を報告する。ナノ粒子はバルク結晶と比較してその粒子径の小ささから結晶性向上に必要な歪も小さいことが期待できるため少ないエネルギーで結晶性向上を起こすことができる。また、再沈法により作製したナノ粒子はコロイド状であり、ナノ粒子内に有機溶媒分子を含むと考えられる。この有機溶媒分子が潤滑剤のような役割を果たすことで更に結晶性向上を起こしやすくなる。また、この手法により作製した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、温度、攪拌速度、熱処理の温度と時間の観点から入念に検討した結果を説明する。

第 3 章では蛍光特性の高いナノ粒子の作製について報告する。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。一方、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。したがって、本章ではホストとなるナノ粒子に蛍光性のドーパント分子をドーブすることにより蛍光性の複合ナノ粒子の作製を目的とした。また、第 2 章の結晶性向上したナノ粒子の蛍光挙動についても説明する。熱処理により蛍光特性を改変し蛍光量子収率の高いナノ粒子を得ることができれば、バイオイメージングなどへの応用も広がると考えられる。

第 4 章では **J-like** 会合体ナノ粒子の多光子吸収機能を **Z-scan** 法を用いて評価した。**J-like** 会合体の性質を持つ材料はモル吸光係数の観点から多光子吸収機能が向上することが期待される。だが、**J-like** 会合体有機ナノ粒子の多光子吸収機能は報告されていない。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。

第 5 章では粉末 X 線回折測定により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。前章では熱処理前後のナノ粒子は、それぞれ異なる性質を有しており、熱処理後のナノ粒子の方がより **J-like** 会合体の性質を強く持っていることが分かった。だが、これまでの章ではナノ粒子を熱処理することにより生じる光学的性質の変化が何に起因するかについては十分な知見は得られていない。したがって本章ではこの知見を得ることを目的とした。

第 6 章では本研究で得られた知見を総括した。

1.6 参考文献

- 1) M. Cini and P. Ascarelli, *J Phys F Met Phys.* **1974**, 4, 1998-2008.
- 2) Koichi Baba, Hitoshi Kasai, Shuji Okada, Hidetoshi Oikawa, and Hachiro Nakanishi, *Jpn. J. Appl. Phys.* **2000**, 39, 1256-1258.
- 3) Hitoshi Kasai, Susumu Okazaki, Takeshi Hanada, Shuji Okada, Hidetoshi Oikawa, Tadafumi Adschiri, Kunio Arai, Kiyoshi Yase, Hachiro Nakanishi, *Chem. Lett.* **2000**, 1392-1393.
- 4) Sue Kiwamu, Usami Toshihiko, Arai Kunio, Kasai Hitoshi, Nakanishi Hachiro, Hiaki Toshihiko, *Jpn. J. Appl. Phys.* **2006**, 45, 1B, 375.
- 5) Junichi Mori, Yousuke Miyashita, Daniel Oliveira, Hitoshi Kasai, Hidetoshi Oikawa, and Hachiro Nakanishi, *J Cryst Growth.* **2009**, 311,553-555.
- 6) Hitoshi Kasai, Hirokazu Kamatani, Shuji Okada, Hidetoshi Oikawa, Hiro Matsuda and Hachiro Nakanishi, *Jpn. J. Appl. Phys.* **1996**, 35, 221-223.
- 7) Shu Takahashi, Hirohiko Miura, Hitoshi Kasai, Shuji Okada, Hidetoshi Oikawa, and Hachiro Nakanishi, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**,124, 10944.
- 8) Mamoru Fujitsuka, Akito Masuhara, Hitoshi Kasai, Hidetoshi Oikawa, Hachiro Nakanishi, Osamu Ito, Takashi Yamashiro, Yoshio Aso, and Tetsuo Otsubo, *J. Phys. Chem. B.* **2001**, 105, 9930-9934
- 9) Akito Masuhara, Hitoshi Kasai, Shuji Okada, Hidetoshi Oikawa, Masami Terauchi, Michiyoshi Tanaka and Hachiro Nakanishi, *Jpn. J. Appl. Phys.* **2001**,40, 1129-1131.
- 10) <http://ckido8.yz.yamagata-u.ac.jp/j/ods/ods090422.html>
- 11) 笠井 均, 及川 英俊, 小野 勝道, 中西 八郎, 岡田 修司, 松田 宏雄, 南 信次, ハリ シング ナルワ, 角田 敦向, 尾 昭夫, 有機超微粒子の製法 (公開番号:平 06 79168)
- 12) 中西八郎, 馬場耕一, 笠井均, 及川英俊, 岡田修司, 顔料ナノ粒子の新規な製造方法 (公開番号:2004-091560)
- 13) 松田 宏雄, 福田 隆史, 馬場 耕一, 笠井 均, 岡田 修司, 及川 英俊, 中西 八郎, 光電子機能用有機微結晶の製造方法 (公開番号:2001-262137)
- 14) K. Takemura, K. Kasatani, Y. Morita, H. Okamoto, and J. Kawamata, *Trans. Mater. Res. Soc. Japan.*, 33, 931-934 (2008).
- 15) K. Kasatani, H.Hanabusa, Y. Morita, and H. Okamoto, *Trans. Mater. Res. Soc. Japan.*, 34, 451-454 (2009).
- 16) K. Kasatani, Y. Fujikake, Y. Morita, H. Okamoto, Y. Suzuki and J. Kawamata, *Trans. Mater. Res. Soc. Japan.*, 36, 421-424 (2011).
- 17) 一例として http://www.fujikura.co.jp/00/gihou/gihou107/pdf107/107_14.pdf
- 18) Toshihide Takagahara and Kyozauro Takeda, *Phys. Rev. B.* **1992**, 46, 15578-15581.

- 19) http://www.oceanphotonics.com/products_et_p001.html
- 20) <http://ir.library.tohoku.ac.jp/re/.../1/Masuhara-Akito-20080716.pdf>
- 21) <http://app2.infoc.nedo.go.jp/kaisetsu/nan/nan06/index.html>
- 22) コロナ化学の基礎, 日本化学会, 佐久間祐三, 大日本図書株式会社, 2, 31(1987).
- 23) <http://jstshingi.jp/bunya/pdf/102602.pdf>
- 24) 固体有機化学,(株)化学同人, 小林啓二, 林直人,創栄図書印刷 (株),7,120(2009).
- 25) Kwang-Soon Ahn, Do Kyung Lee, Jae Hong Kim, and Sung Hoon Kim, *Dyes and Pigments*. **2011**, 89, 93-95.
- 26) 固体有機化学,(株)化学同人, 小林啓二, 林直人,創栄図書印刷 (株),7,129-131(2009).
- 27) <http://nathan.instras.com/projects/optical-switch/index.html>
- 28) H. Stiel, S. Daehne and K. Teuchner, *Journal of Luminescence*. **1988**, 39, 351-357.
- 29) Yuki Obara, Keita Saitoh, Masaru Oda, and Toshiro Tani, *Int. J. Mol. Sci.* **2012**, 13, 5851-5865.
- 30) Abhijit Sarkar, Salma Rahman, and George Rayfield, SPIE Newsroom, 2009, DOI: 10.1117/2.1200907.1718.

第2章 有機ナノ粒子の結晶性向上

2.1 導入

本章では有機ナノ粒子の調製条件を検討し、有機ナノ粒子の光学的性質を変化させることを目的とする。具体的にはナノ粒子を熱処理することによる結晶性向上にて光学的性質の改変を試みた。ナノ粒子はバルク結晶と比較してその粒子径の小ささから結晶性向上に必要な歪も小さいことが期待できるため少ないエネルギーで結晶性向上を起こすことができる。また、再沈法により作製したナノ粒子はコロイド状であり、ナノ粒子内に有機溶媒分子を含むことができると考えられる。この有機溶媒分子が潤滑剤のような役割を果たすことで更に結晶性向上を起こしやすくなる。すなわち、有機顔料を再沈法を用いてナノ粒子化し、この作製したナノ粒子を熱処理することで、結晶性向上を起こすかどうかを検討する。その際に、貧溶媒に低分子の有機分子であるエタノールを加えることを検討する。すなわち、貧溶媒に水とエタノールの混合溶媒を用いることでナノ粒子中にエタノール分子が取り込まれ、それが潤滑材の役割をして結晶性向上を起こしやすくなると予想した。また、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、温度、攪拌速度の観点から入念に検討し、結晶性向上に関与する因子を模索した。また、熱処理の温度と時間も検討した。

2.2 実験

2.2.1 有機ナノ粒子の作製

2.2.1.1 試料

(1) 試薬

- violanthrone 78 (V78) アルドリッチ
- violanthrone 79 (V79) アルドリッチ
- quinacridone (QA) 東京化成工業株式会社
- 3,6-diphenyl-2,5-dihydropyrrolo [3,4-*c*] pyrrole-1,4-dione (DPP) >98% 東京化成工業株式会社
- 3,6-bis(4-chlorophenyl)-2,5-dihydropyrrolo[3,4*c*]pyrrole-1,4-dione (DPP-Cl) 東京化成工業株式会社
- 3,6-bis(4-bromophenyl)-2,5-dihydropyrrolo[3,4*c*]pyrrole-1,4-dione (DPP-Br) 合成
- 16,17-dihydroxyviolanthrone (Hydvio) 合成
- 16,17-dioctanoyloxyviolanthrone (C8vio) 合成
- 16,17-diethyloxyviolanthrone (C3vio) 合成
- polyvinyl alcohol (PVA) SAJ 一級 n=1700 シグマアルドリッチ

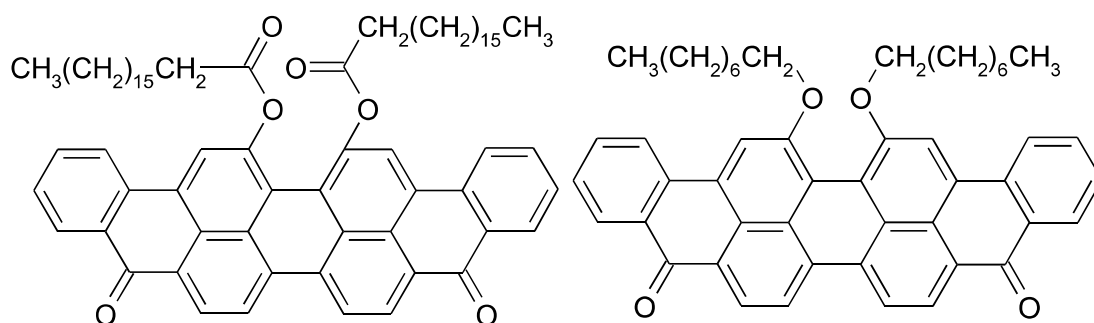
(2) 溶媒

- tetrahydrofuran (THF) min 99.5% 和光純薬工業株式会社
- N-methylpyrrolidone (NMP) >99% 東京化成工業株式会社
- ethanol 特級 キシダ化学株式会社

2.2.1.2 試料調製

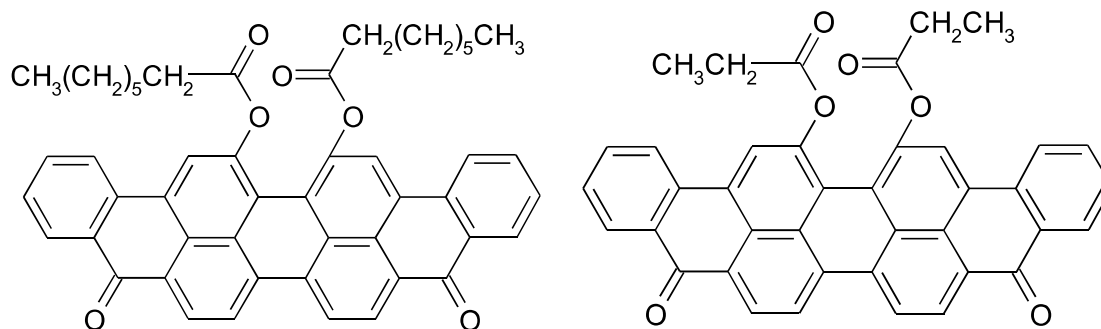
試料の構造式を図 2.1 に示す。violanthrone 78 (V78) には tetrahydrofuran (THF) を quinacridone (QA) もしくは 3,6-diphenyl-2,5-dihydropyrrolo [3,4-*c*] pyrrole-1,4-dione (DPP)、3,6-bis(4-chlorophenyl)-2,5-dihydropyrrolo[3,4*c*]pyrrole-1,4-dione (DPP-Cl) 、 3,6-bis(4-bromophenyl)-2,5-dihydropyrrolo[3,4*c*]pyrrole-1,4-dione (DPP-Br) には N-methylpyrrolidone (NMP) を設定濃度例えば 1mM になるように入れて超音波洗浄機で 10 分処理し試料溶液を作製した。また、純水 100 mL に分散安定剤として PVA 0.5 g を加え、70~80°C に加熱し約 30 分攪拌して溶解させた溶液(5000 ppm)を PVA 溶液とする。さらに、実験に対して適当な濃度例えば 1000 ppm や 100 ppm に水を用いて希釈する。これを水とエタノールを用いて希

積することにより、目的の濃度の PVA 溶液を調製した。例えば、水 5.0 ml、エタノール 4.0 ml、100 ppm の PVA 溶液 1.0 ml で、10 ppm の PVA 含有水エタノール混合溶媒を得た。



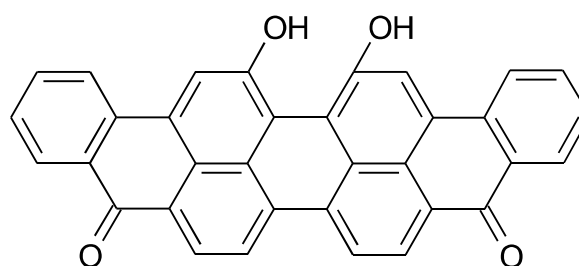
V78

V79

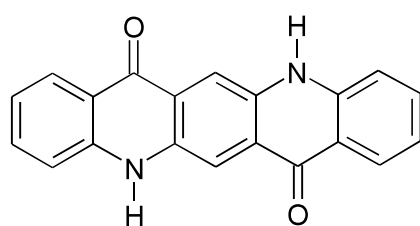


C8vio

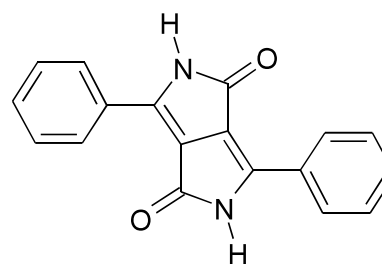
C3vio



Hydvio



QA



DPP

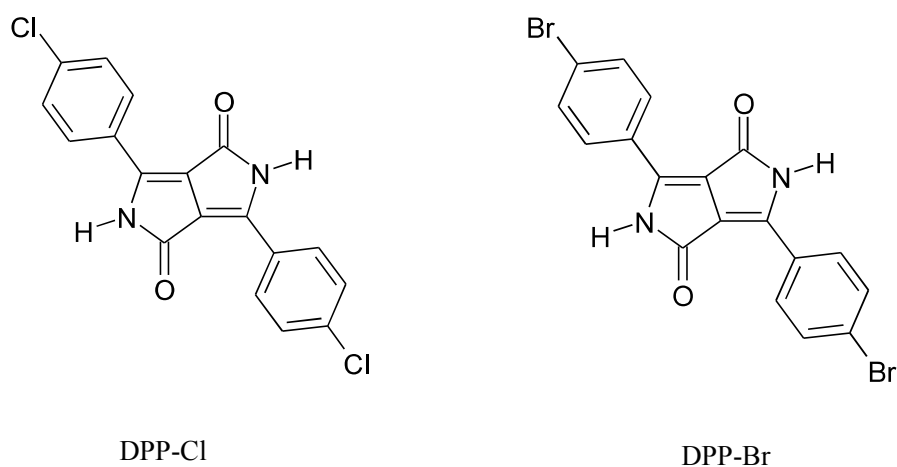


図 2.1. 試料の構造式

2.2.1.3 有機合成

3,6-bis(4-bromophenyl)-2,5-dihydropyrrolo[3,4c]pyrrole-1,4-dione (DPP-Br) の合成¹⁾

DPP (4.95 g; 0.0172 mol) をペトリ皿に置きデシケーターに入れた。臭素 (25 g) をデシケーターの底に加え室温で 13 日にてブロモ化した。ペトリ皿の反応物と吸着した臭素をドラフト内で 19 h 放置した。生成物を 42 ml のシクロヘキセンと 20 ml の四塩化炭素の冷たい混合物に入れてその混合液をゆっくり加熱し沸騰させ 30 min 還流した。暖かい懸濁液をろ過しろ過ケーキを 265 ml メタノールに入れて、短時間還流した。その暖かい懸濁液をろ過し、ろ過ケーキをメタノールと熱水で洗った。ジエチルエーテル 100 mL を用いて粗生成物を洗浄した。(収率: 88.8%)

16,17-dihydroxyisoviolanthrone (Hydvio) の合成²⁾

violanthrone 513 mg に 6 mL 80% H₂SO₄ を加え 55 °C で 4 h 加熱攪拌した。混合物を氷浴にて冷却し 833 mg の活性二酸化マンガンを加え、その後窒素雰囲気下 35°C で 16.5 h 加熱した。反応終了後、反応液に氷水 30 mL を加えた。得られた沈殿をろ過し、15 mL の脱イオン水と 299 mg の無水亜硫酸ナトリウムを加え、スラリーを 60 °C で 1 h 保った。スラリーを室温放冷後、沈殿をろ過により分離して、pH が 7 になるまで水で洗浄し、乾燥させた。(生成物 296 mg)

16,17-dioctanoyloxyviolanthrone (C8vio) の合成³⁾

16,17-dihydroxyisoviolanthrone 106 mg をピリジン 1.75 ml に溶解させ塩化オクタノイルを 0.09 ml を加え 40°C で 2 h 攪拌した。これにエタノール 20 mL を加え再沈殿させ、沈殿をエタノールで洗浄した。(生成物 47.8 mg)

16,17-diethyloxyviolanthrone (C3vio) の合成³⁾

16,17-dihydroxyviolanthrone 44 mg をピリジン 1 ml に溶解させそれぞれの塩化プロピオニルを 0.1 ml を加え 30°C で 2 h 攪拌した。

2.2.1.4 ナノ粒子作製

調製した PVA 含有水エタノール混合溶液 10 ml を 20 ml ビーカーに入れて、マグネティックスターラーで例えば 1500 rpm にて攪拌させながら、試料溶液を 0.1 ml マイクロシリンジで例えば、0.2 ml 滴下した。作製したナノ粒子分散液を孔径 800 nm のメンブレンフィルターに通して濾過した。また、メンブレンフィルターは粒径分布を測定する場合は孔径 220 nm、450 nm、800 nm を用いた。作製したナノ粒子を各温度、例えば 60°C にて熱処理した。ここで熱処理時間は例えば、15 時間。なお、得られたナノ粒子の紫外可視吸収スペクトル測定には全て 1 cm セルを用いた。

2.3 結果と考察

2.3.1 作製条件の違いによる有機ナノ粒子の光学的評価

2.3.1.1 violanthrone 78(V78) ナノ粒子の結晶性向上

最初に V78 ナノ粒子の結晶性を変化させるために、ナノ粒子作製の際にエタノールと水の混合溶媒を用いた場合その紫外可視吸収スペクトルは貧溶媒に水を用いたものに比べてレッドシフトしていた。しかし、エタノール分率が 70 % と高すぎると粒子径が大きくなってしまいすぐに凝集してしまう。一方、貧溶媒に水を用いた場合に熱処理をすると若干ではあるが紫外可視吸収スペクトルがレッドシフトした。したがって、エタノール分率を 40 % と落とし、さらに熱処理を行うことを検討した。これにより得られたナノ粒子はレッドシフトしなおかつ紫外可視吸収帯の先鋭化がみられた。

この作製手法の最適化を行うために各パラメータを検討した。V78 ナノ粒子作製条件を表 2.1 に列記した。それぞれ黄色で示した範囲で検討を行った

表 2.1. V78 ナノ粒子作製の実験条件と図の対応関係

処理	条件		図との対応				
			2.2, 2.3	2.5	2.7	2.9	2.11
再沈法	良溶媒 (V78 の THF 溶液)	濃度 / mM	0.730	0.104 - 2.81	0.733	0.728	0.751
		滴下量 / mL	0.175	0.175	0.100 - 0.850	0.175	0.175
		滴下速度 / μLs^{-1}	2	2	2	1.5 - 15	2
	貧溶媒 (水とエタノール の混合溶液)	温度 / $^{\circ}\text{C}$	15	15	15	15	5 - 50
		組成 / vol%	40	40	40	40	40
		PVA / ppm	1	1	1	20	20
		攪拌速度 / rpm	1500	1500	1500	1500	1200
	熱処理	温度 / $^{\circ}\text{C}$		60	60	60	60
時間 / h		15	15	15	15	15	

処理	条件		図との対応				
			2.13	2.15	2.17	2.19	2.21
再沈法	良溶媒	濃度 / mM	0.775	0.728	0.751	0.775	0.775

	(V78 の THF 溶液)	滴下量 / mL	0.175	0.175	0.175	0.175	0.175
		滴下速度 / μLs^{-1}	2	2	2	2	2
	貧溶媒 (水とエタノールの混合溶液) 攪拌速度 / rpm	温度 / $^{\circ}\text{C}$	15	15	15	15	15
		組成 / vol%	0 - 55	40	40	40	40
		PVA / ppm	0	0.1 - 100	20	1	1
			1500	1500	300 - 1500	1500	1500
	熱処理	温度 / $^{\circ}\text{C}$	60	60	60	25 - 70	60
時間 / h		15	15	15	15	0 - 38	

最適な条件にて作製したナノ粒子分散液の紫外可視吸収スペクトルを図 2.2 に示す。紫外可視吸収スペクトルにおいては、熱処理を行ったナノ粒子分散液は溶液のスペクトルと比較して、極大吸収波長のレッドシフトとモル吸光係数の増加が見られた。これは熱処理を行ったナノ粒子分散液が J-like 会合体の性質を有したことに起因していると考えられる。すなわち、溶液にて観測された第一励起吸収帯がダイマー形成に伴うダビドフ分裂により分裂し、エネルギーの低い許容準位が形成されることでスペクトルの長波長シフトが観測された。また、熱処理前後のナノ粒子においては熱処理によりナノ粒子内の分子配列の規則性が向上しモル吸光係数が増加した。以降のモル吸光定数や absorbance が縦軸のスペクトルはすべて紫外可視吸収スペクトルを示す。また、全てのプロットで示している波長及び absorbance は極大波長とその時の absorbance を示す。貧溶媒に水のみを用いた場合、いずれの試料においてもスペクトルの変化はほとんどなかった。

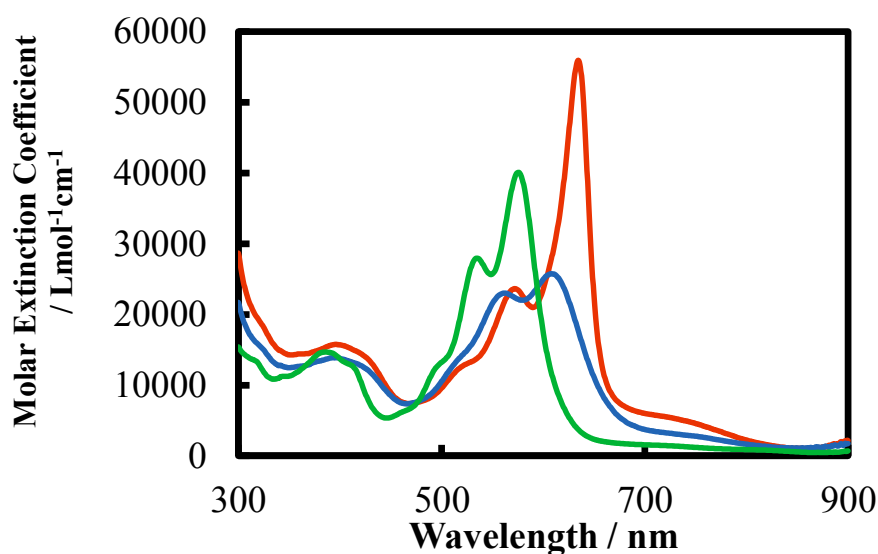


図 2.2. V78 の紫外可視吸収スペクトル

(緑色: THF 溶液, 青色: 熱処理前のナノ粒子分散液, 赤色: 熱処理後のナノ粒子分散液)

これらの結果から、熱処理を加えることによるナノ粒子の結晶性向上によって J-like 会合体の性質を強く持ったナノ粒子分散液を得たと解釈した。

また、メンブレンフィルターを用いて粒径分布を測定した。これを図 2.3 に示す。熱処理前の V78 ナノ粒子の粒径は 220 nm 以下であり、熱処理後の V78 ナノ粒子の粒径の大部分は 300 ~ 450 nm の間であると推測される。一方、動的光散乱法により求めた粒径分布では体積分布において、熱処理前の V78 ナノ粒子の平均粒径が 78.1 nm、標準偏差が 36.3 nm であった。一方、熱処理後の V78 ナノ粒子の平均粒径は 103.7 nm で標準偏差が 34.2 nm であった。熱処理前の V78 ナノ粒子の解析においては粘度を純水であると仮定した。また、熱処理後の V78 ナノ粒子の解析においては粘度を 40 vol%エタノール水溶液であると仮定した。それぞれ、実際には良溶媒の THF が約 2 %混合した溶液ではあるが、THF 水溶液の粘度から概算するとこの仮定による誤差は約 6 %程度であった。メンブレンフィルターを用いた結果と動的光散乱法により求めた粒径分布において違いがある理由として、メンブレンフィルターにナノ粒子が吸着してしまったことが考えられる。

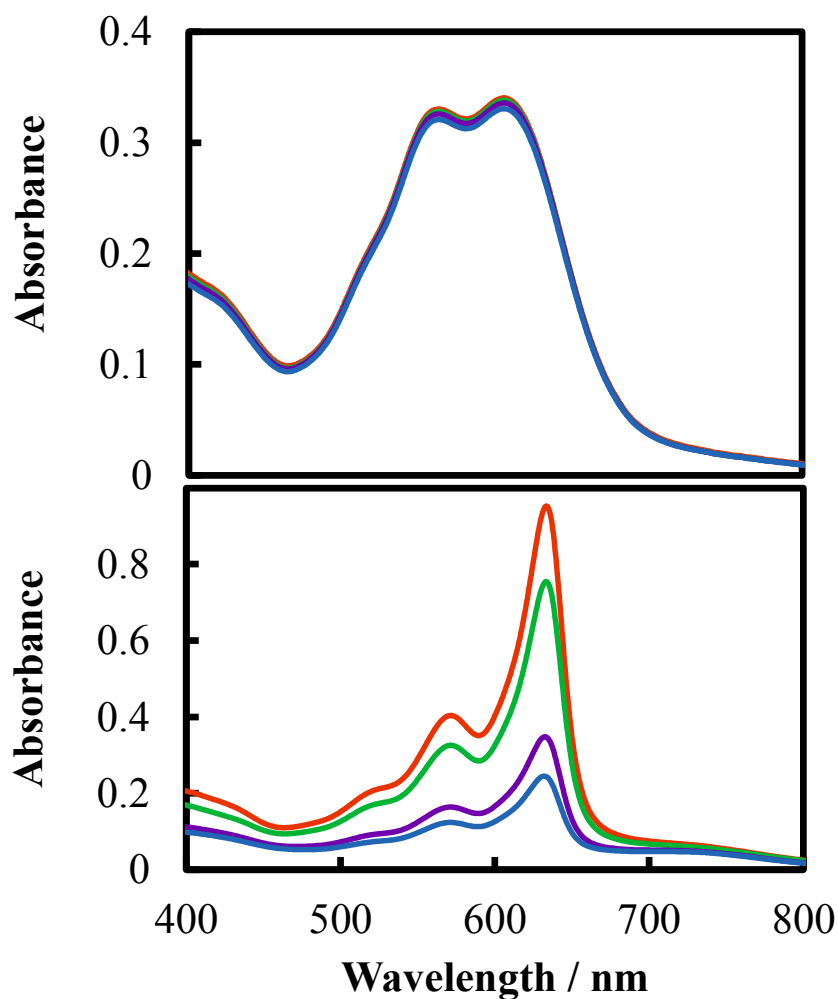


図 2.3. V78 ナノ粒子の紫外可視吸収スペクトル:
 メンブレンフィルターのポアサイズ依存性 (上: 熱処理前, 下: 熱処理後,
 赤色: MF 800 nm, 緑色: MF 450 nm, 紫色: MF 300 nm, 青色: MF 200 nm)

J-like 会合体の性質を強く持ったナノ粒子分散液の作製条件のどの因子が重要な要素であるかの検討も行った。まず、V78 の THF 溶液の最適濃度を検討した。この結果を図 2.4 に示す。スペクトルの形が濃度に依存していないため、V78 の THF 溶液の濃度はこの測定領域では結晶性向上に関与していないことがわかる。また、濃度と極大吸光度のプロットは 3 mM 程度まで直線に乗ることを確認した。これを図 2.5 に示す。

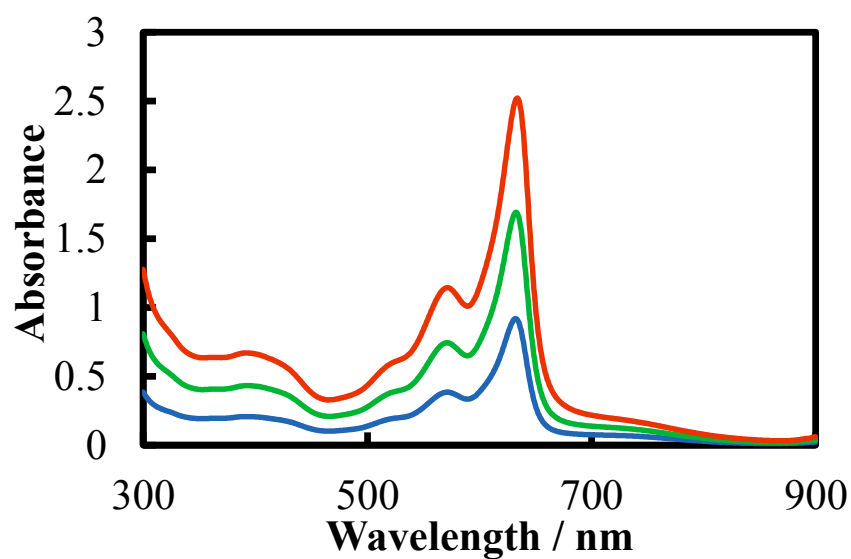


図 2.4. V78 のナノ粒子の紫外可視吸収スペクトル: THF 溶液の濃度依存性
(青色:1 mM, 緑色: 2 mM, 赤色: 3 mM)

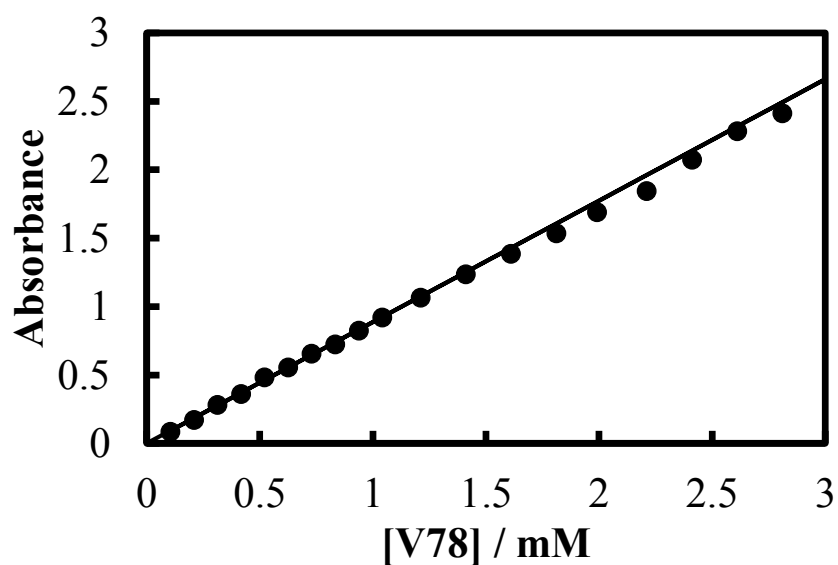


図 2.5. 極大吸収での absorbance に対する THF 溶液の濃度依存性

V78 の THF 溶液の滴下量も検討した。これを、図 2.6 と図 2.7 に示す。貧溶媒 10 mL に対して滴下量 0.5 mL 以上になるとプロットが直線に乗らなくなった。この理由は、滴下量を増やすことで、ナノ粒子が凝集しメンブレンフィルターを透過するナノ粒子が減少したことに起因すると考えられる。

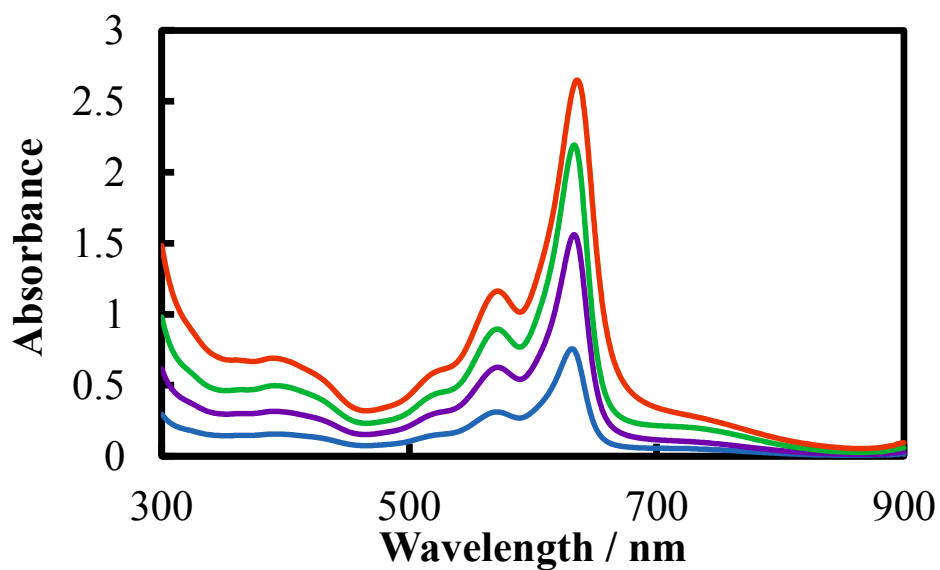


図 2.6. V78 のナノ粒子の紫外可視吸収スペクトル: THF 溶液の滴下量依存性
(青色: 0.2 mL, 紫色: 0.4 mL, 緑色: 0.6 mL, 赤色: 0.8 mL)

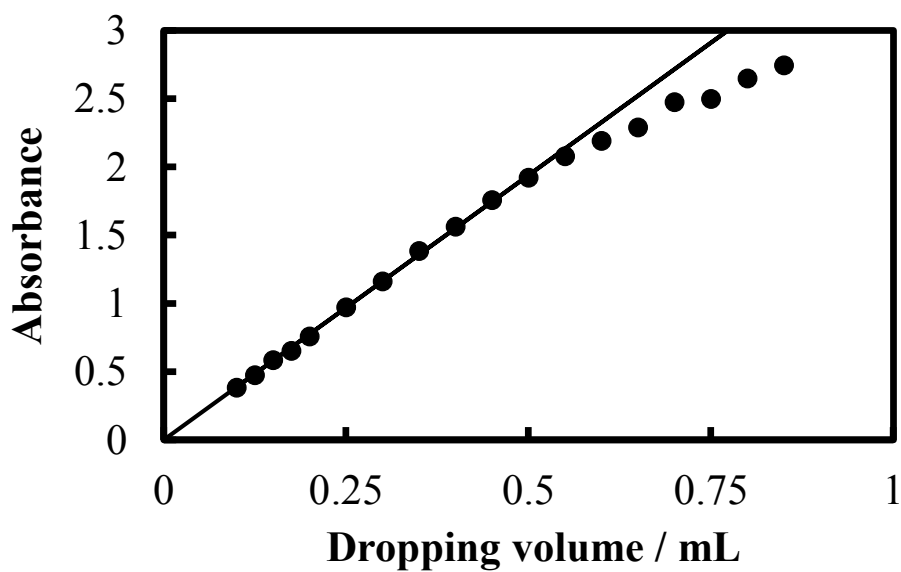


図 2.7. 極大吸収での absorbance に対する THF 溶液の滴下量依存性

V78 の THF 溶液の滴下速度においては、図 2.8 と図 2.9 にまとめた。滴下速度が遅いほうが望ましいことは確認できたが、滴下速度と吸光度の依存性はほとんど見られなかった。これは、攪拌速度が十分に早いからであると考えられる。また、この因子は結晶性向上に影響をあまり与えない。

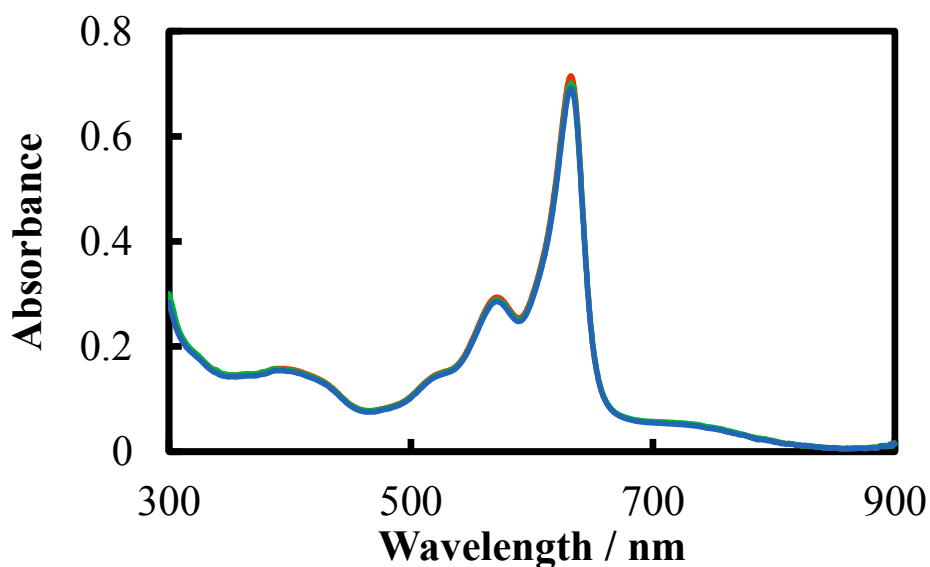


図 2.8. V78 のナノ粒子の紫外可視吸収スペクトル: THF 溶液の滴下速度依存性
(青色: 2 $\mu\text{L/s}$, 緑色: 5 $\mu\text{L/s}$, 赤色: 15 $\mu\text{L/s}$)

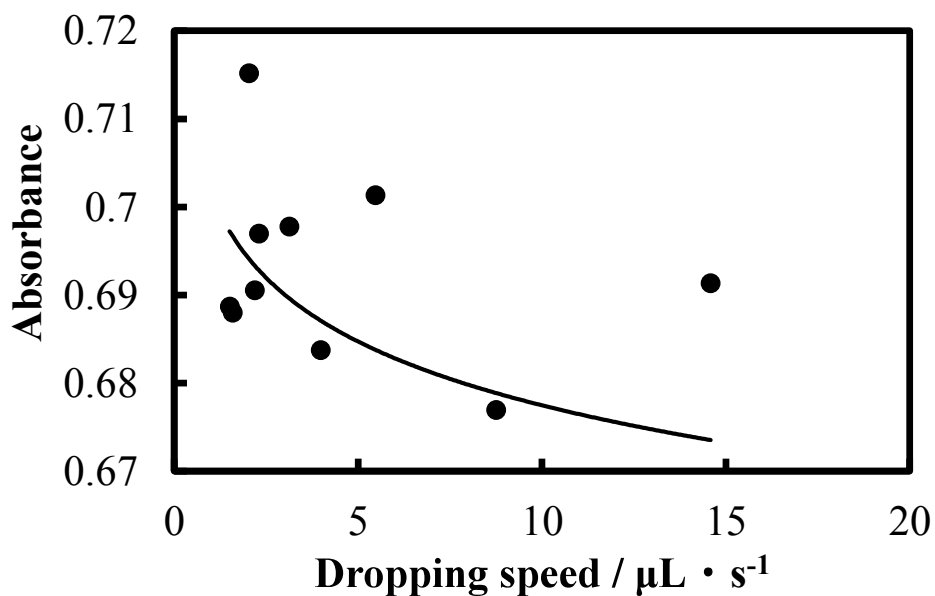


図 2.9. 極大吸収での absorbance に対する THF 溶液の滴下速度依存性

図 2.10 と図 2.11 に貧溶媒の温度の検討の結果を示す。貧溶媒の温度を高い温度にすると吸光度が低下することが分かった。これは、貧溶媒の温度を高くしておくとなノ粒子作製の際に凝集してしまいメンブレンフィルターを透過するナノ粒子が減少したことに起因すると考えられる。

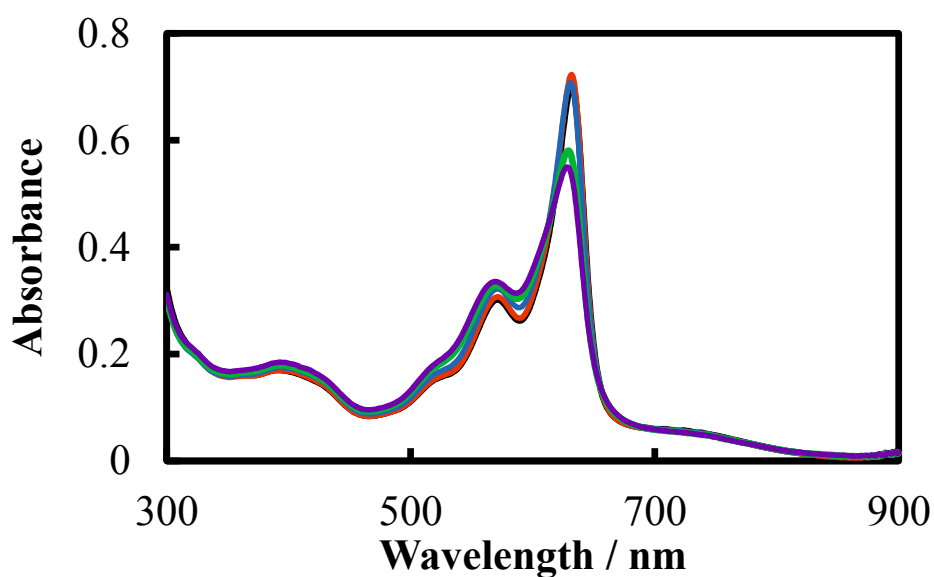


図 2.10. V78 のナノ粒子の紫外可視吸収スペクトル: 貧溶媒の温度依存性
(黒色:10°C, 赤色: 20°C, 青色: 30°C, 緑色: 40°C, 紫色: 50°C)

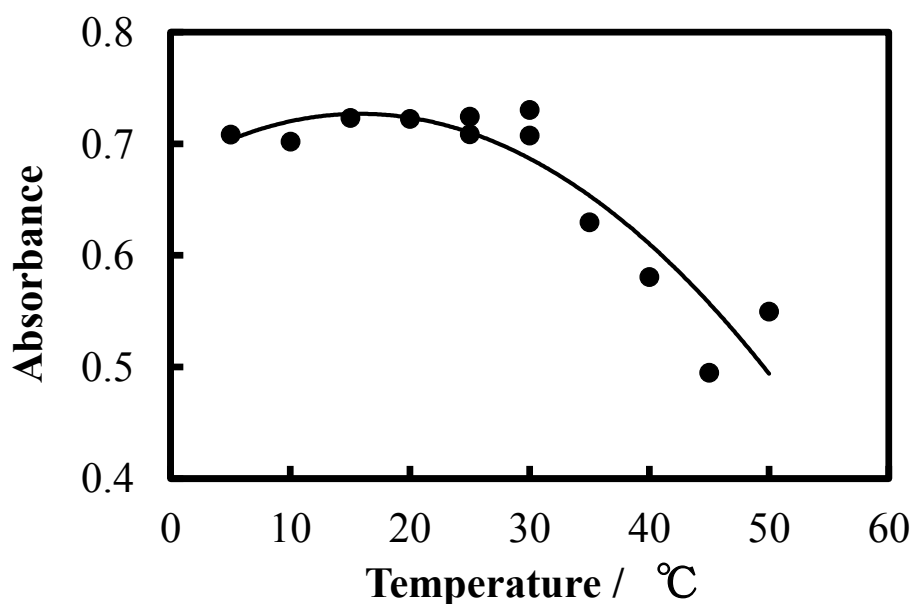


図 2.11. 極大吸収での absorbance に対する貧溶媒の温度依存性

貧溶媒中のエタノール分率を変化させた結果を図 2.12 と図 2.13 に示した。貧溶媒中のエタノール分率を変化させるとエタノールの比率が増加するごとにレッドシフトした。この中で、最も J-like 会合体の性質を強く持っているものは、吸光度よりエタノール分率が 40 vol% の場合であった。貧溶媒の組成が 35 vol% から 40 vol% で急激に変化している。この様に 40 vol% で最大値を取るようになった理由としては、エタノール分率

の増加とともに結晶性向上が起こるが、エタノールを加えすぎるとナノ粒子が凝集しメンブレンフィルターを透過するナノ粒子が減少することが考えられる。なお、貧溶媒が水のみの場合には熱処理前後でスペクトルはほとんど変化しなかった。エタノール濃度が低いと結晶性向上が起こっていないことから、貧溶媒の組成は結晶性向上に影響があると考えられる。

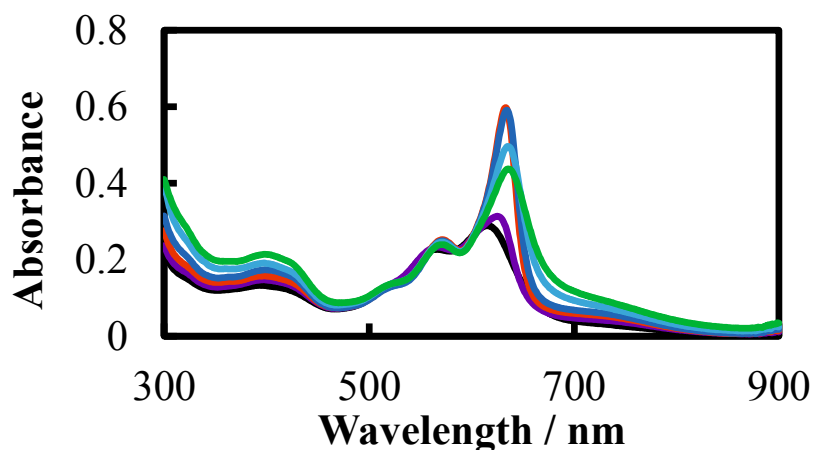


図 2.12. V78 のナノ粒子の紫外可視吸収スペクトル: 貧溶媒中のエタノール分率依存性 (黒色: 30 %, 紫色: 35 %, 赤色: 40 %, 青色: 45 %, 水色: 50 %, 緑色: 55 %)

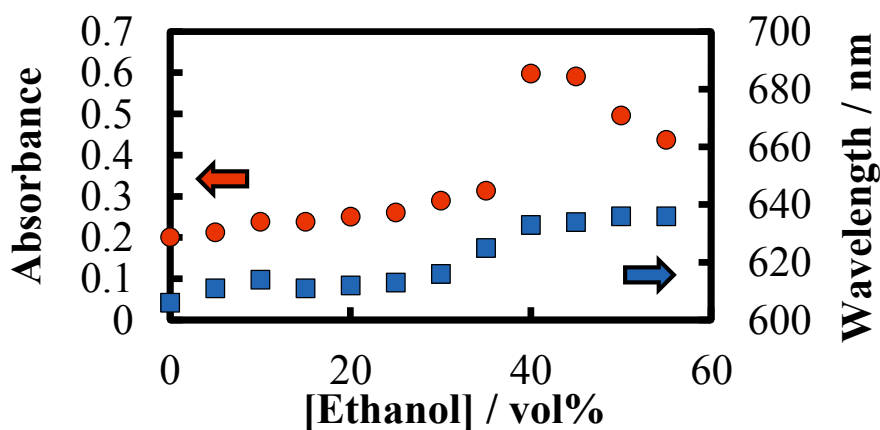


図 2.13. 極大波長および極大吸収での absorbance に対するエタノール分率依存性
分散安定剤として PVA を検討した。これを図 2.14 と図 2.15 に示す。PVA の添加量を増加させても吸光度は増加しなかった。また、PVA を多く入れすぎると吸光度は低下した。PVA 濃度を変化させてもほとんど absorbance は変化しないため、PVA 濃度は結晶性向上への影響は小さいと考えられる。なお、PVA を加えない場合でも吸光度にほぼ変化は無く J-like 会合体ナノ粒子が作製できた。

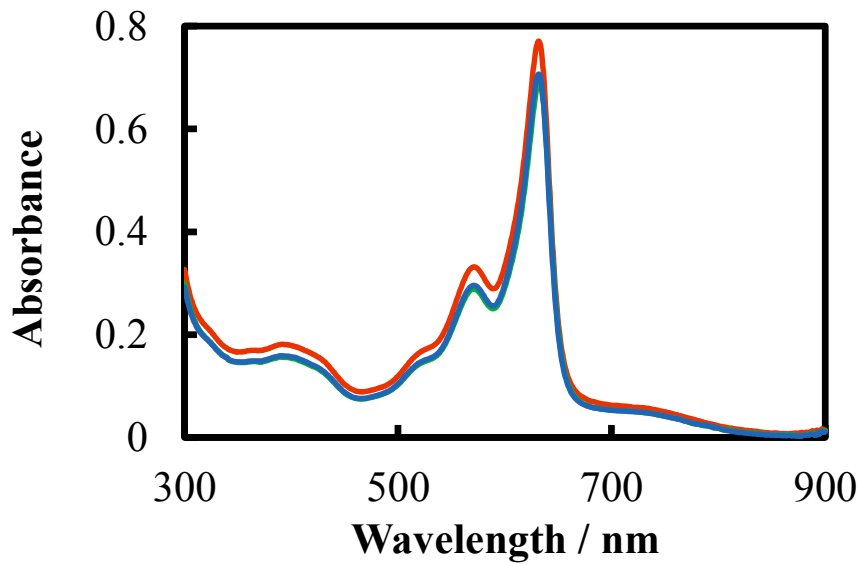


図 2.14. V78 のナノ粒子の紫外可視吸収スペクトル: PVA 添加量依存性 (赤色: 1 ppm, 緑色:10 ppm, 青色: 100 ppm)

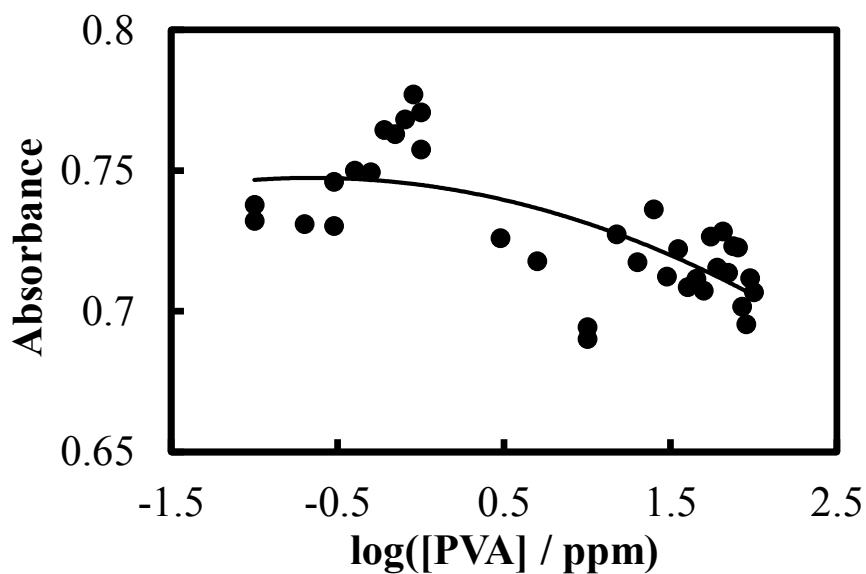


図 2.15. 極大吸収での absorbance に対する PVA 添加量依存性

攪拌速度において図 2.16 と図 2.17 に示した。攪拌速度が早ければ早いほど吸光度の増加が見られた。これは、攪拌速度を早くすることでナノ粒子作製の際の凝集が抑えられたからである。攪拌速度の増加により absorbance も少し増加しているがこれは攪拌が十分になされることによりナノ粒子がより生成されたことに起因する。

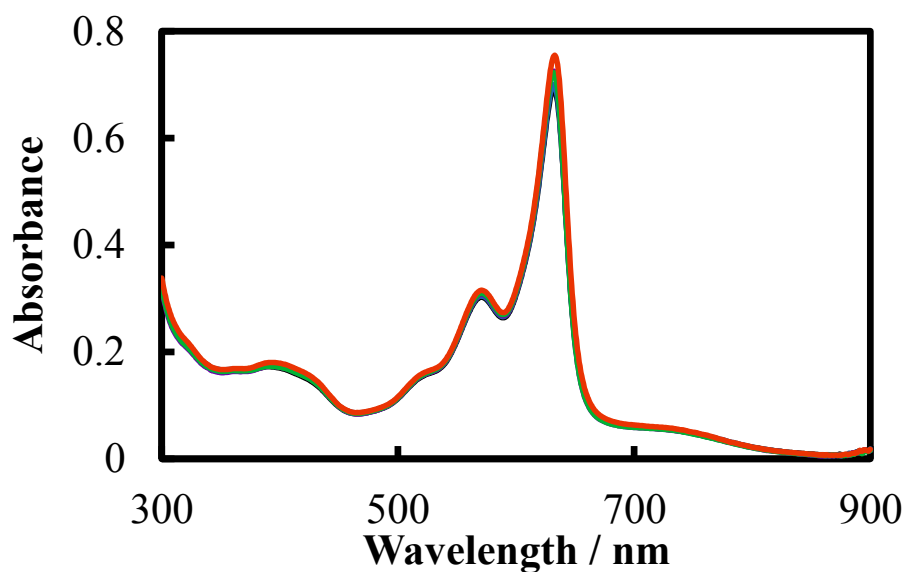


図 2.16. V78 のナノ粒子の紫外可視吸収スペクトル: 攪拌速度依存性
(黒色: 300 rpm, 青色: 600 rpm, 紫色: 900 rpm, 緑色: 1200 rpm, 赤色: 1500 rpm)

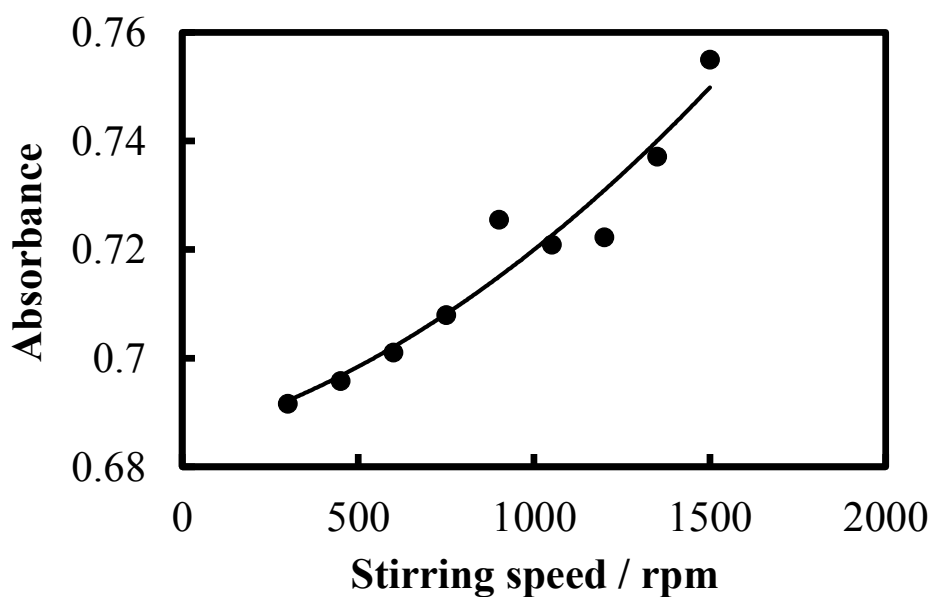


図 2.17. 極大吸収での absorbance に対する攪拌速度依存性

図 2.18 と図 2.19 に熱処理の検討結果を記載する。熱処理の温度は 60°C が適温であると分かった。温度が 50°C から 55°C の間で結晶性向上の度合いが大きく変化した。したがって、この因子は結晶性向上に大きく寄与しているといえる。また、65°C 以上ではスペクトルがブロードになった。これは高温においては J-like 会合体の生成だけでなく H 会合体の生成も起こっているからであると考えられる。

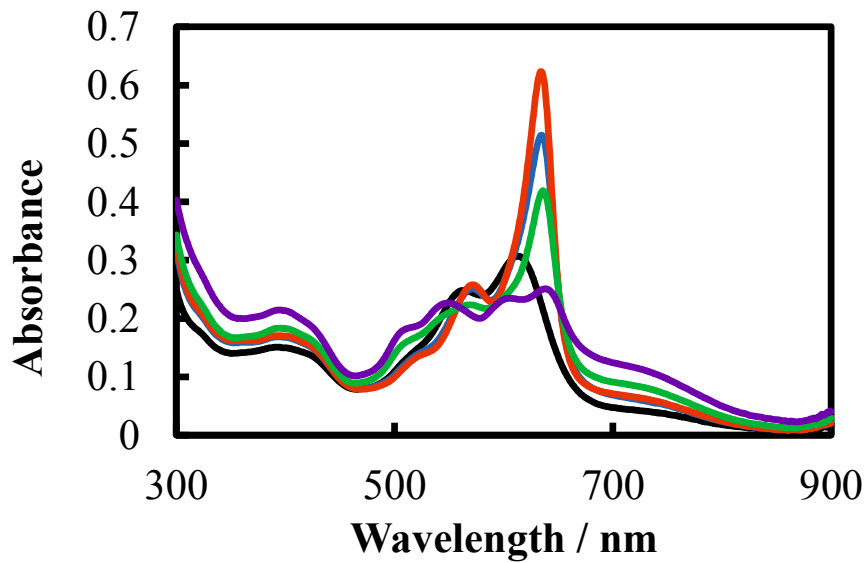


図 2.18. V78 のナノ粒子の紫外可視吸収スペクトル: 熱処理の温度依存性 (黒色: 50°C, 青色: 55°C, 赤色: 60°C, 緑色: 65°C, 紫色: 70°C)

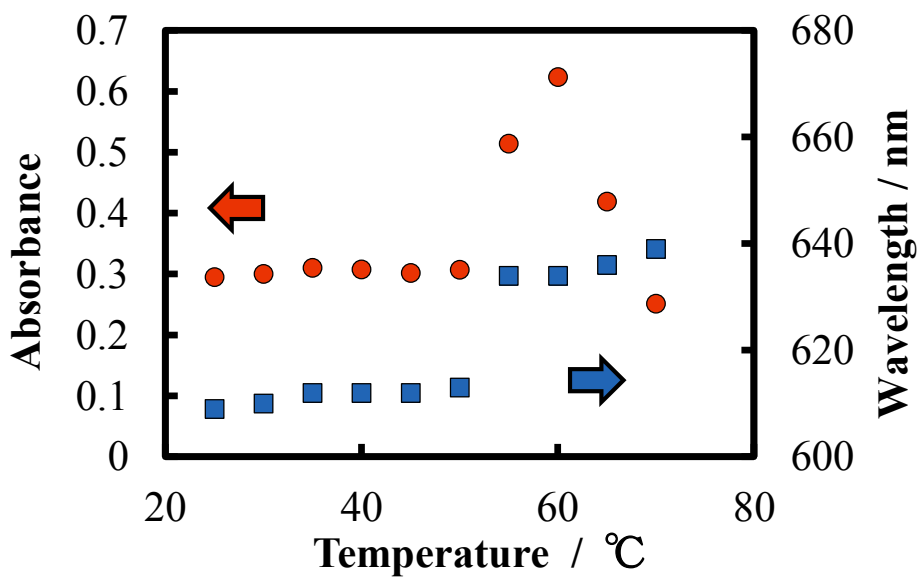


図 2.19. 極大波長および極大吸収での absorbance に対する熱処理温度依存性

熱処理の時間も結晶性向上において重要な因子である。図 2.20 と図 2.21 に結果を示す。この測定条件においては、20 時間程度で結晶性向上が終了している。しかし、これは紫外可視吸収スペクトル測定の際に一旦室温冷却させる必要があったため、連続的に熱処理した場合よりは時間が長くかかることが想定できる。したがって、連続的に熱処理をする場合はもう少し短い時間で結晶性向上が終了すると考えられる。

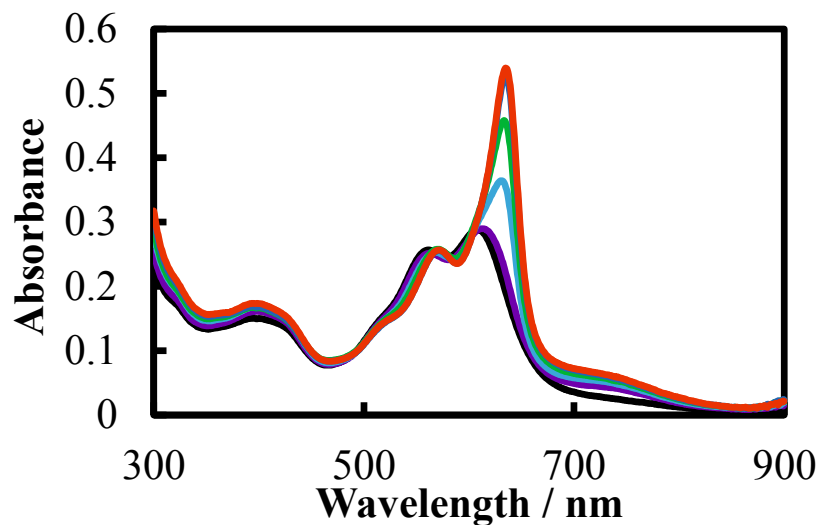


図 2.20. V78 のナノ粒子の紫外可視吸収スペクトル: 熱処理の時間依存性
(黒色: 0 h, 紫色: 6 h, 水色: 12 h, 緑色: 18 h, 青色: 24 h, 赤色: 30 h)

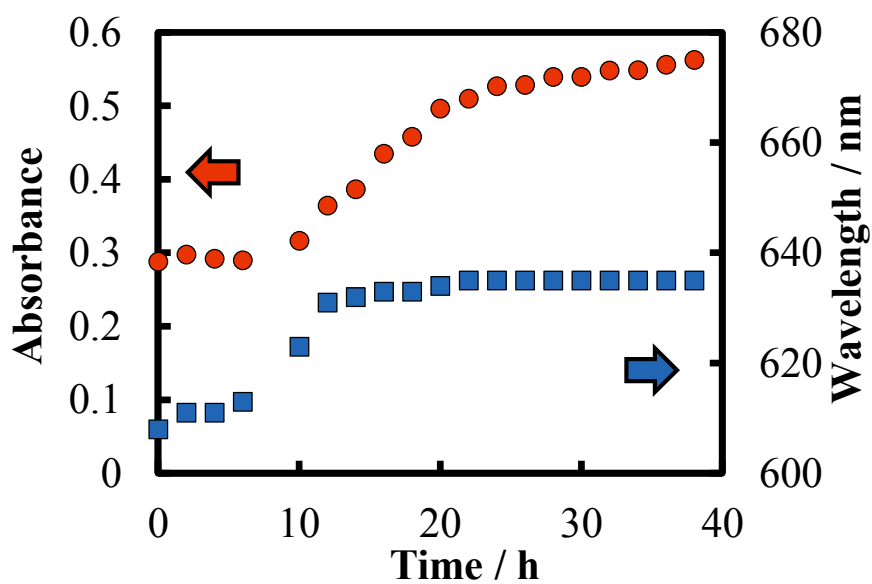


図 2.21. 極大波長および極大吸収での absorbance に対する熱処理時間依存性

以上より V78 の J-like 会合体ナノ粒子の作製条件においては、貧溶媒の温度、貧溶媒中のエタノール分率、熱処理の温度、熱処理の時間が重要な因子であることがわかった。熱処理の時間ではある時間を境に吸収スペクトル変化が終了するため多少時間を長くしてもスペクトルに大きな変化は無かった。だが、貧溶媒の温度、貧溶媒中のエタノール分率、

熱処理の温度の最適値は狭い範囲で最大値を取った。貧溶媒の温度、貧溶媒中のエタノール分率においてはともに高くしすぎるとナノ粒子の作製時に凝集が起りメンブレンフィルターを透過するナノ粒子が減少したことに起因すると考えられる。熱処理の温度は高すぎるとH会合体の生成を誘発していると考えられる。

2.3.1.2 quinacridone (QA)ナノ粒子の結晶性向上

QA ナノ粒子の結晶性を向上させる手法を検討した。その結果、再沈法の貧溶媒にエタノールと水の混合溶媒を用いてナノ粒子を作製し、そのナノ粒子分散液を熱処理することで結晶性向上を起こすことを見出した。この作製手法の最適化を行うために各パラメータを検討した。ナノ粒子作製条件は表 2.2 に列記した。それぞれ黄色で示した範囲で検討を行った。また、J-like 会合体の性質を強く持ったナノ粒子分散液の作製条件のどの因子が重要な要素であるかの検討も行った。

表 2.2. QA ナノ粒子作製の実験条件と図の対応関係

処理	条件		図との対応						
			-	2.25	2.27	2.29	2.31	2.33	
再沈法	良溶媒 (QA の NMP 溶液)	濃度 / mM	1.05	0.15 - 2.12	1.05	1.06	1.06	1.06	
		滴下量 / mL	0.5	0.5	0.05 - 1	0.5	0.5	0.5	
		滴下速度 / μLs^{-1}	2	2	2	2 - 10	2	2	
	貧溶媒 (水とエタノール の混合 溶液)	温度 / $^{\circ}\text{C}$	15	15	15	15	5 - 50	15	
		組成 / vol%	35	35	35	35	35	0 - 45	
		PVA / ppm	100	100	100	100	100	100	
		NaOH / 10^{-5} M	1.42	1.42	1.42	1.42	1.42	1.42	
		攪拌速度 / rpm	1500	1500	1500	1500	1500	1500	
	熱処理	温度 / $^{\circ}\text{C}$		75	75	75	75	75	75
		時間 / h		2	2	2	2	2	2

処理	条件		図との対応				
			2.35	2.37	2.39	2.41	2.43
再沈法	良溶媒 (QA の NMP 溶液)	濃度 / mM	1.06	1.05	1.06	0.686	1.03
		滴下量 / mL	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
		滴下速度 / μLs^{-1}	2	2	2	2	2
	貧溶媒 (水とエタノール の混合 溶液)	温度 / $^{\circ}\text{C}$	15	15	15	15	15
		組成 / vol%	35	35	35	35	35
		PVA / ppm	0 - 100	100	100	100	100
		NaOH / 10^{-5}M	1.42	0 - 2.84	1.42	1.42	1.42
		攪拌速度 / rpm	1500	1500	150 - 1500	1500	1500
	熱処理	温度 / $^{\circ}\text{C}$		75	75	75	25 - 100
時間 / h		2	2	2	1	0 - 3	

また、メンブレンフィルターを用いて粒径分布を測定した。これを図 2.22 に示す。熱処理前の QA ナノ粒子の粒径は 300 nm 程度であり、熱処理後の QA ナノ粒子の粒径の大部分は 450 - 800 nm であると推測される。一方、動的光散乱法により求めた粒径分布では体積分分布において、熱処理前の QA ナノ粒子の平均粒径が 100.9 nm、標準偏差が 30.9 nm であった。一方、熱処理後の QA ナノ粒子の平均粒径は 252.1 nm で標準偏差が 68.9 nm であった。熱処理前の QA ナノ粒子の解析においては粘度を純水であると仮定した。また、熱処理後の QA ナノ粒子の解析においては粘度を 35 vol%エタノール水溶液であると仮定した。それぞれ、実際には良溶媒の NMP が約 3%混合した溶液ではあるが、NMP 水溶液の粘度から概算するとこの仮定による誤差は約 13 %程度であった。メンブレンフィルターを用いた結果と動的光散乱法により求めた粒径分布において違いがある理由として、メンブレンフィルターにナノ粒子が吸着してしまったことが考えられる。

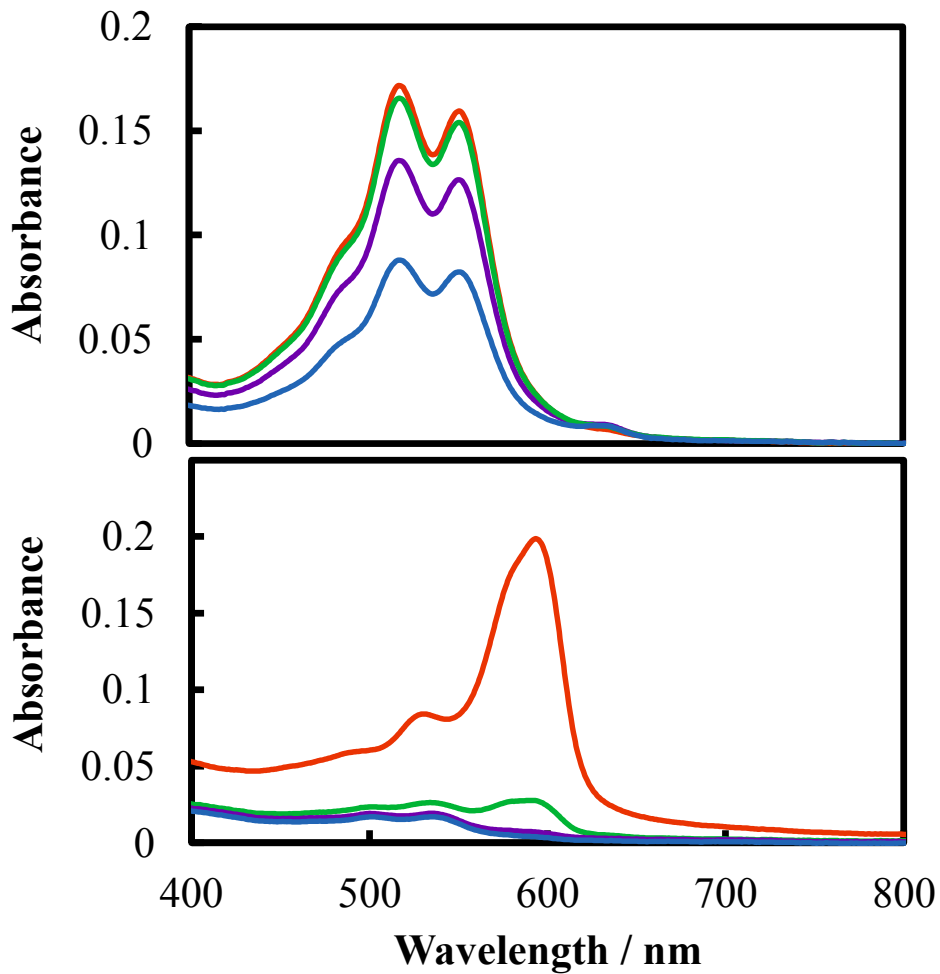


図 2.22. QA ナノ粒子の紫外可視吸収スペクトル:
 メンブレンフィルターのポアサイズ依存性 (上: 熱処理前, 下: 熱処理後,
 赤色: MF 800 nm, 緑色: MF 450 nm, 紫色: MF 300 nm, 青色: MF 200 nm)

QA の NMP 溶液の最適濃度の検討結果を、図 2.23、図 2.24、図 2.25 に示す。QA の NMP 溶液の最適濃度を検討した結果、濃度は 1 mM 程度が最適であると分かった。1 mM 以上ではブルーシフトが確認できた。この理由については不明であるが、QA-NMP 溶液の濃度が結晶性向上に関与していることが分かる。

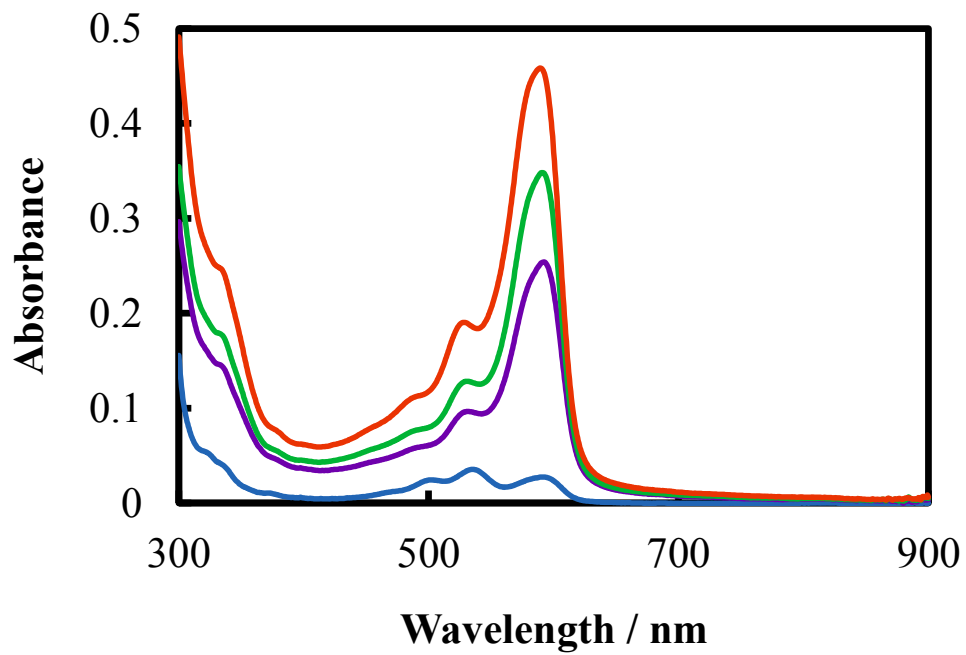


図 2.23. QA のナノ粒子の紫外可視吸収スペクトル: NMP 溶液の濃度依存性
(青色: 0.350 mM, 紫色: 0.553 mM, 緑色: 0.750 mM, 赤色: 0.995 mM)

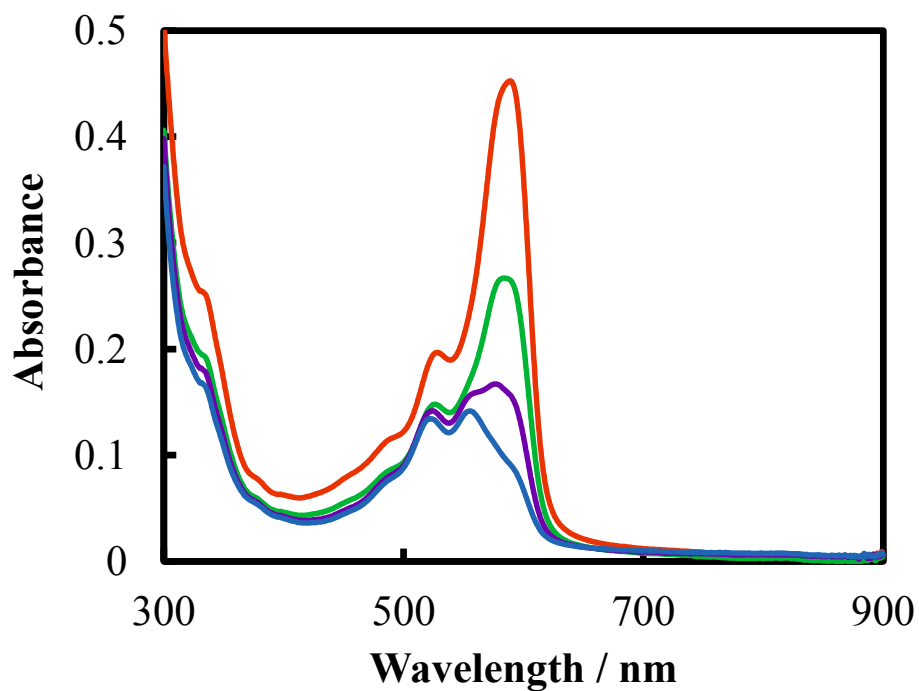


図 2.24. QA のナノ粒子の紫外可視吸収スペクトル: NMP 溶液の濃度依存性
(赤色: 1.15 mM, 緑色: 1.37 mM, 紫色: 1.57 mM, 青色: 1.77 mM)

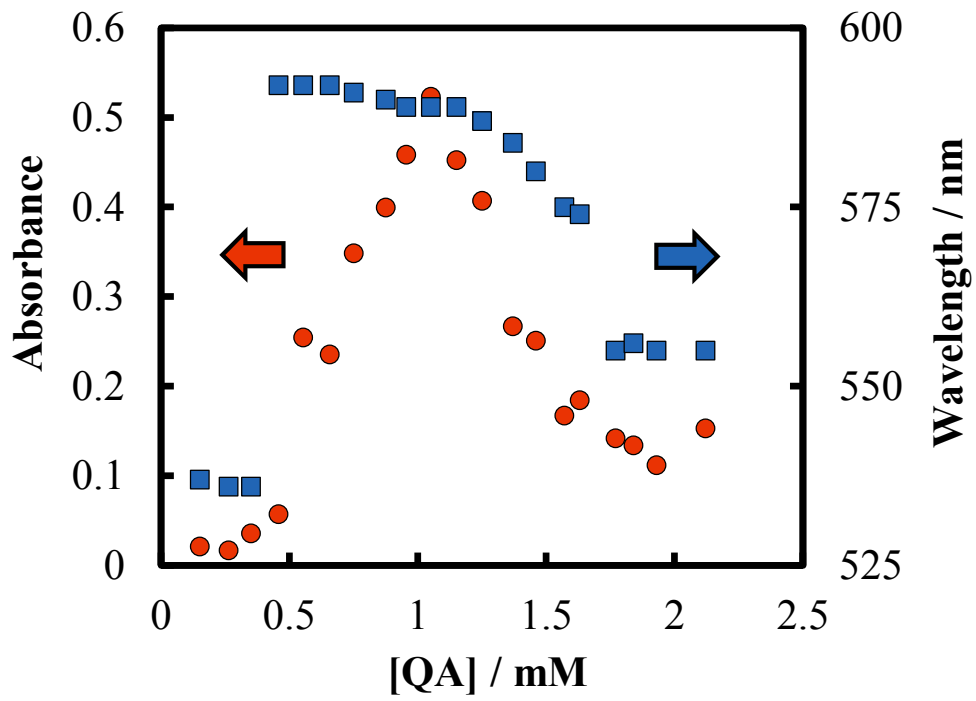


図 2.25. 極大波長および極大吸収での absorbance に対する NMP 溶液の濃度依存性

QA の NMP 溶液の滴下量も検討した。これを、図 2.26 と図 2.27 に示す。貧溶媒 10 mL に対して滴下量 0.6 mL 以上になるとプロットが直線に乗らなくなった。これは、良溶媒の量を多くすることでナノ粒子が凝集し、メンブレンフィルターを透過するナノ粒子が減少したことが関係していると考えられる。

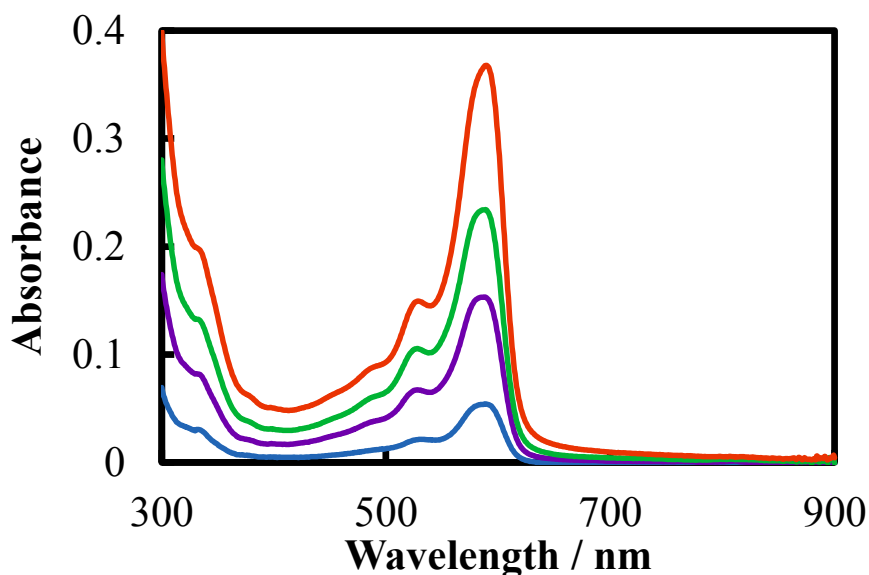


図 2.26. QA のナノ粒子の紫外可視吸収スペクトル: NMP 溶液の滴下量依存性 (青色: 0.05 mL, 紫色: 0.15 mL, 緑色: 0.25 mL, 赤色: 0.35 mL)

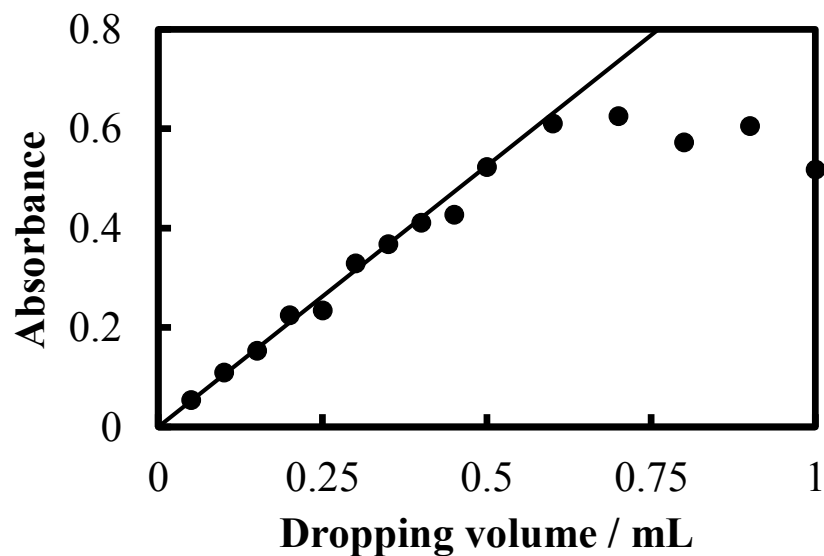


図 2.27. 極大吸収での absorbance に対する NMP 溶液の滴下量依存性

QA の NMP 溶液の滴下速度と absorbance の関係を図 2.28 と図 2.29 に示す。QA の NMP 溶液の滴下速度と absorbance にはそれ程相関がみられなかった。攪拌速度が十分に速い条件で滴下速度を変化させたため、滴下速度が速い場合でも十分に攪拌されているものと考えられる。

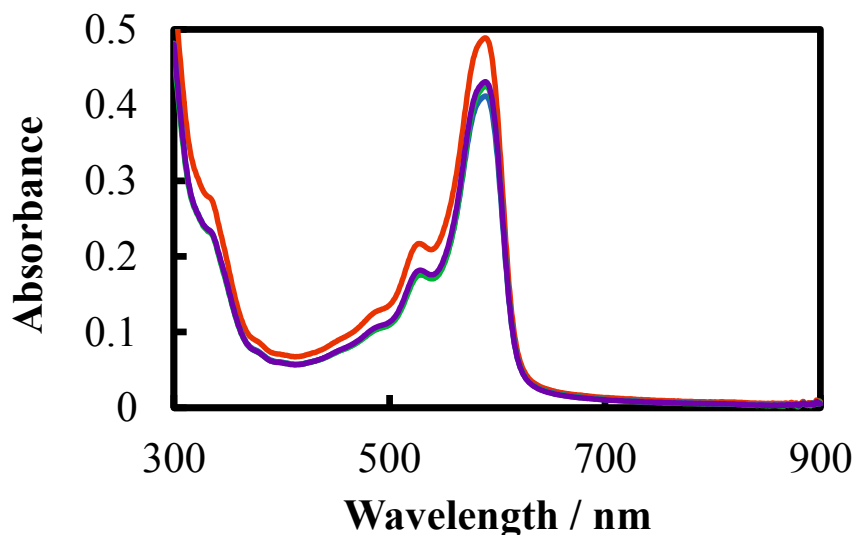


図 2.28. QA のナノ粒子の紫外可視吸収スペクトル: NMP 溶液の滴下速度依存性
(紫色: 2 $\mu\text{L/s}$, 緑色: 4 $\mu\text{L/s}$, 青色: 5 $\mu\text{L/s}$, 赤色: 10 $\mu\text{L/s}$)

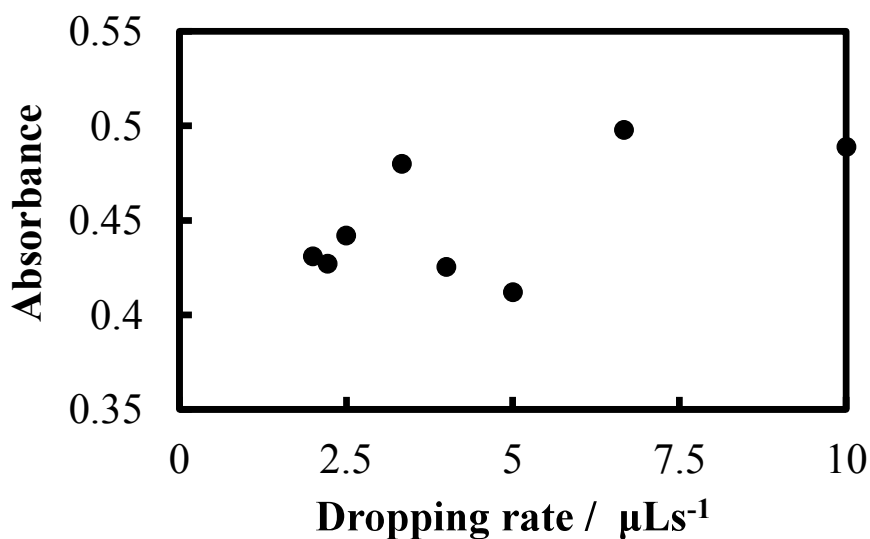


図 2.29. 極大吸収での absorbance に対する NMP 溶液の滴下速度依存性

貧溶媒の温度の検討を図 2.30 と図 2.31 に示す。貧溶媒の温度の検討では、15°Cが最適温度であると分かった。ただし、この因子は貧溶媒の組成と相関しているようなので詳しく調べた。この結果は後述する。

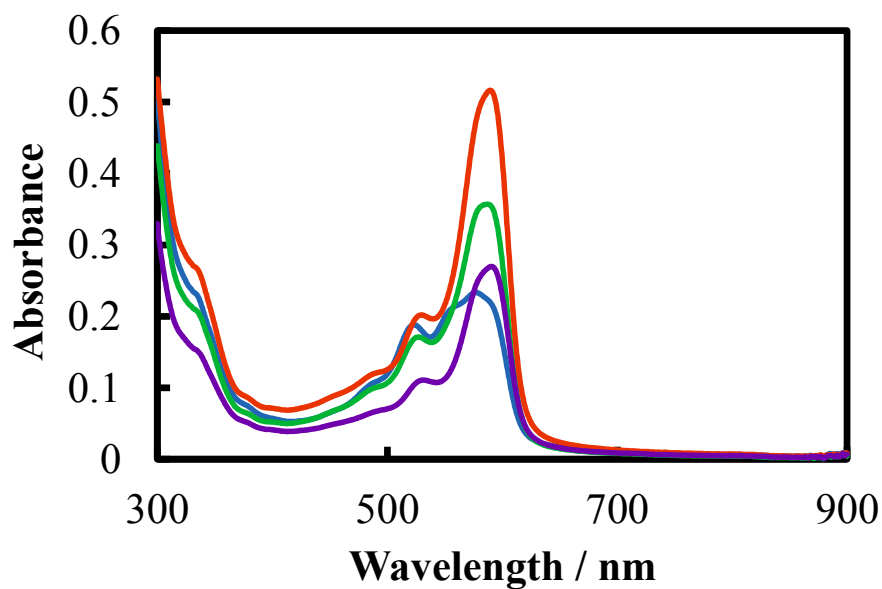


図 2.30. QA のナノ粒子の紫外可視吸収スペクトル:貧溶媒温度依存性 (青色: 5°C, 緑色: 10°C, 赤色: 15°C, 紫色: 20°C)

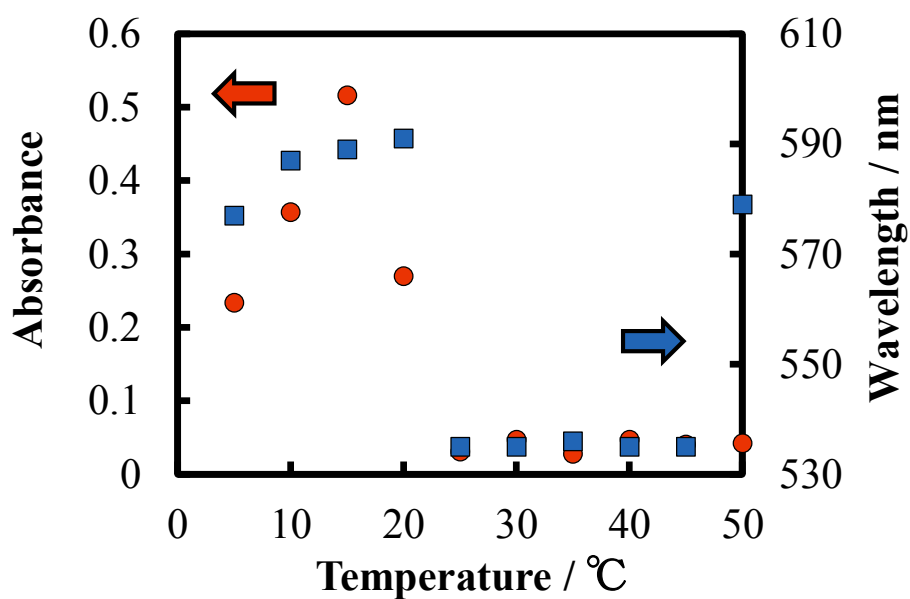


図 2.31. 極大波長および極大吸収での absorbance に対する貧溶媒温度依存性

貧溶媒中のエタノール分率を変化させるとエタノールの比率が増加するごとにレッドシフトし 35 vol %程が最適であった。(図 2.32 と図 2.33 を参照) 貧溶媒の組成が 30 vol% から 35 vol%で急激に変化している。なお、貧溶媒が水のみの場合には熱処理前後でスペクトルはほとんど変化しなかった。エタノール濃度が低いと結晶性向上が起こっていないことから、貧溶媒の組成は結晶性向上に大きく影響を与えていると考えられる。

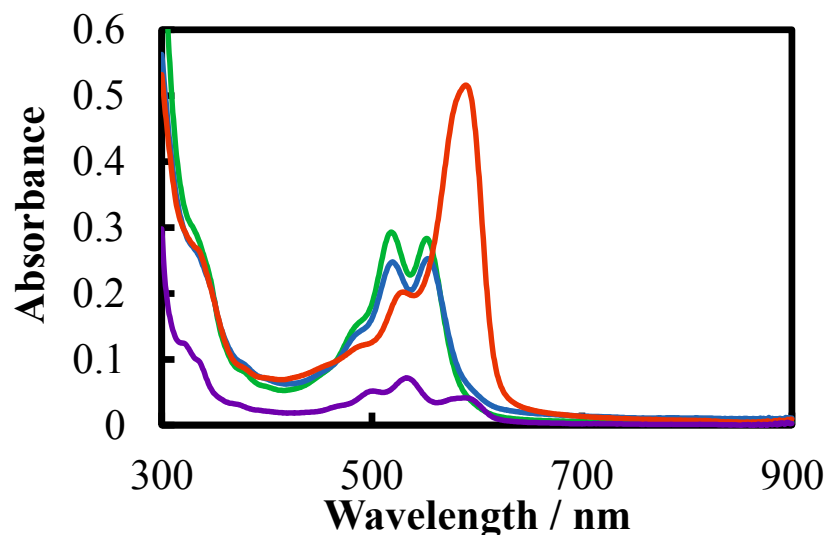


図 2.32. QA のナノ粒子の紫外可視吸収スペクトル: エタノール組成依存性
(緑色: 25 %, 青色: 30 %, 赤色: 35 %, 紫色: 40 %)

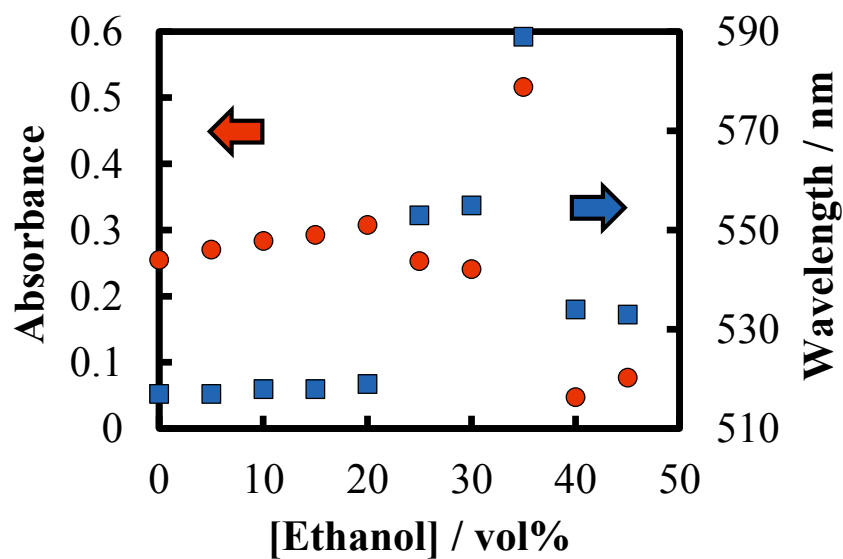


図 2.33. 極大波長および極大吸収での absorbance に対するエタノール組成依存性

分散安定剤として PVA を検討した。この結果を図 2.34 と図 2.35 に示す。PVA の添加量により吸光度が増加した。これは生成するナノ粒子が増えたためであると考えられる。PVA の濃度はナノ粒子生成の点から言うと重要な因子であるといえる。

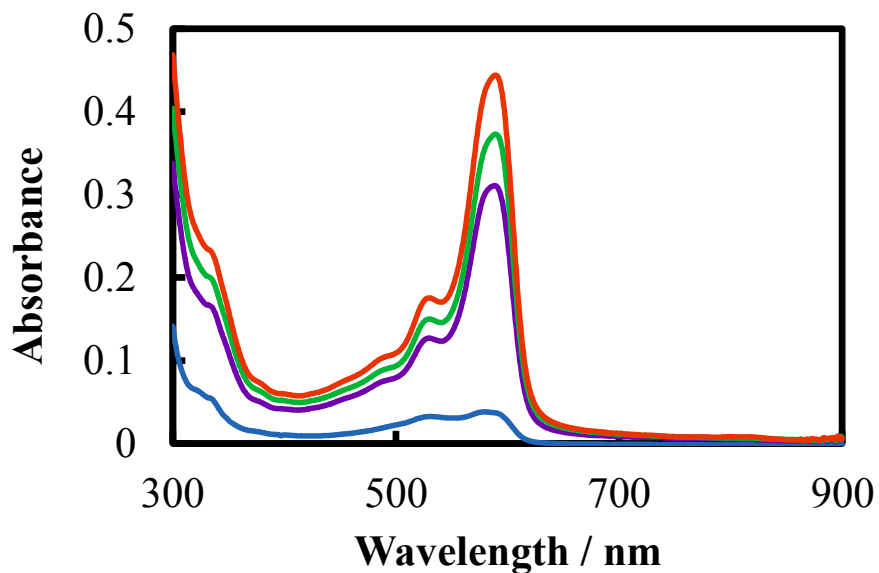


図 2.34. QA のナノ粒子の紫外可視吸収スペクトル:PVA 添加量依存性
(青色: 0 ppm, 紫色: 10 ppm, 緑色: 30 ppm, 赤色: 50 ppm)

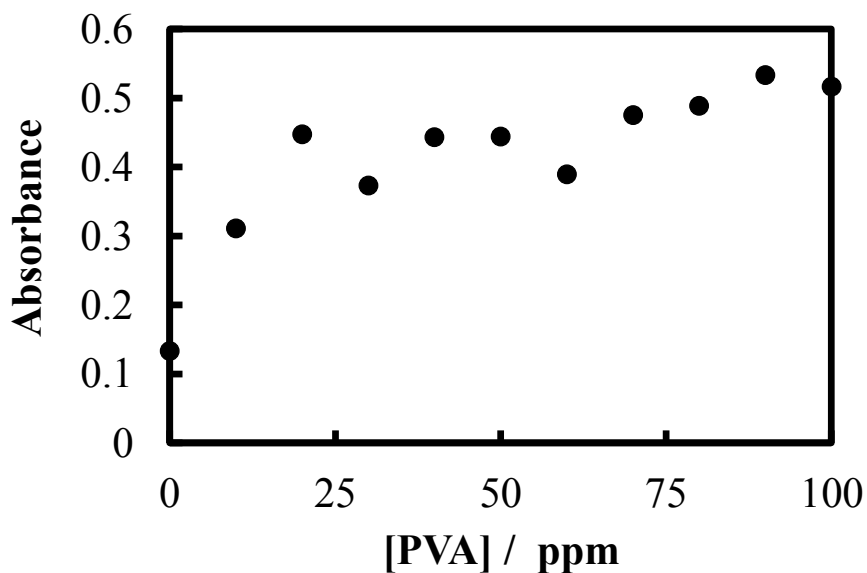


図 2.35. 極大吸収での absorbance に対する PVA 添加量依存性

分散安定剤として NaOH も検討した。この結果を図 2.36 と図 2.37 に示す。NaOH の添加量によっても吸光度の増加が確認できたが空気中の二酸化炭素により実際の濃度であるかは不明である。

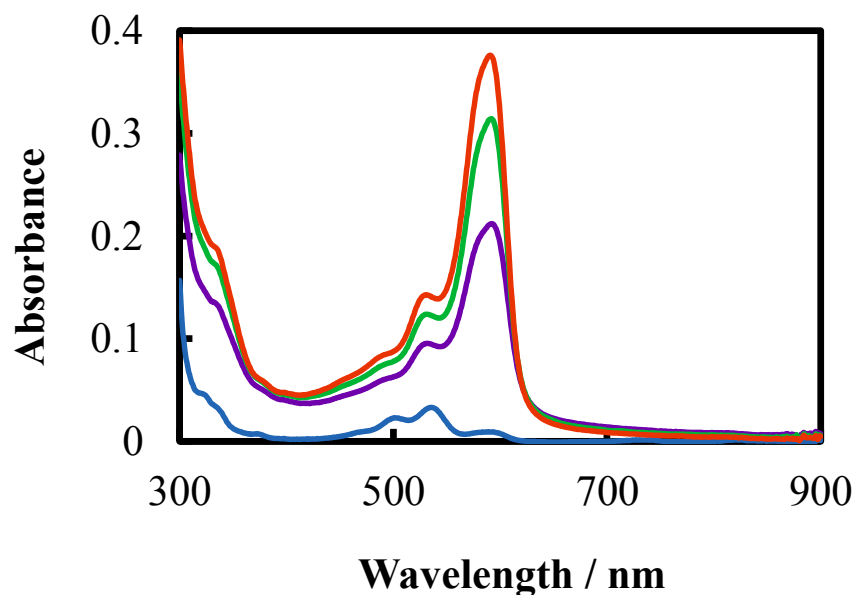


図 2.36. QA のナノ粒子の紫外可視吸収スペクトル: NaOH 添加量依存性 (青色: 0 μM , 紫色: 2.84 μM , 緑色: 5.68 μM , 赤色: 8.52 μM)

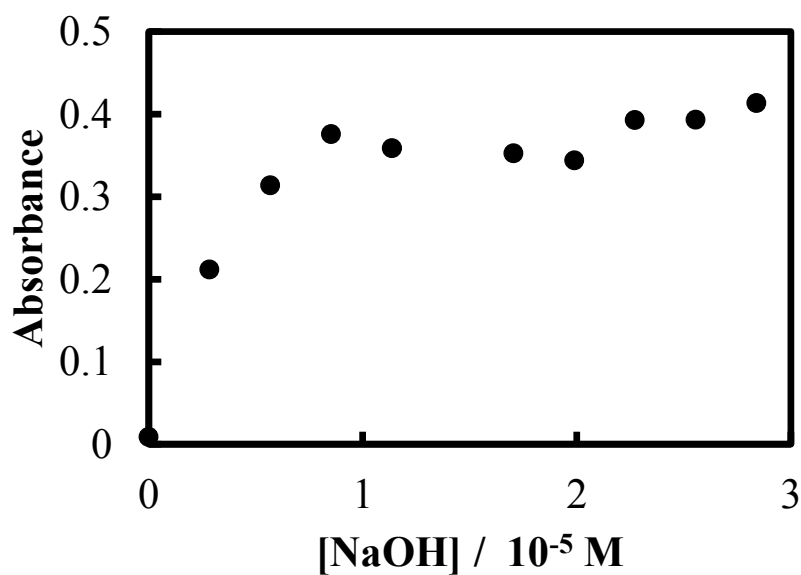


図 2.37. 極大吸収での absorbance に対する NaOH 添加量依存性

攪拌速度の結果を図 2.38 と図 2.39 に示す。攪拌速度においては、攪拌速度が遅い場合はブルーシフトが起こっていた。これは、攪拌速度が遅いとナノ粒子生成の際にエタノール分子が入り込みにくいからかもしれない。

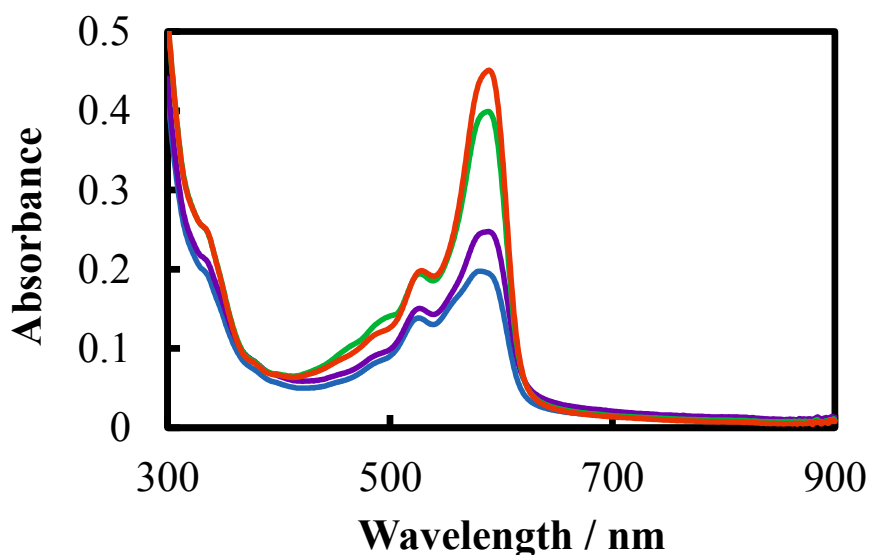


図 2.38. QA のナノ粒子の紫外可視吸収スペクトル:攪拌速度依存性
(青色: 150 rpm, 紫色: 450 rpm, 緑色: 750 rpm, 赤色: 1050 rpm)

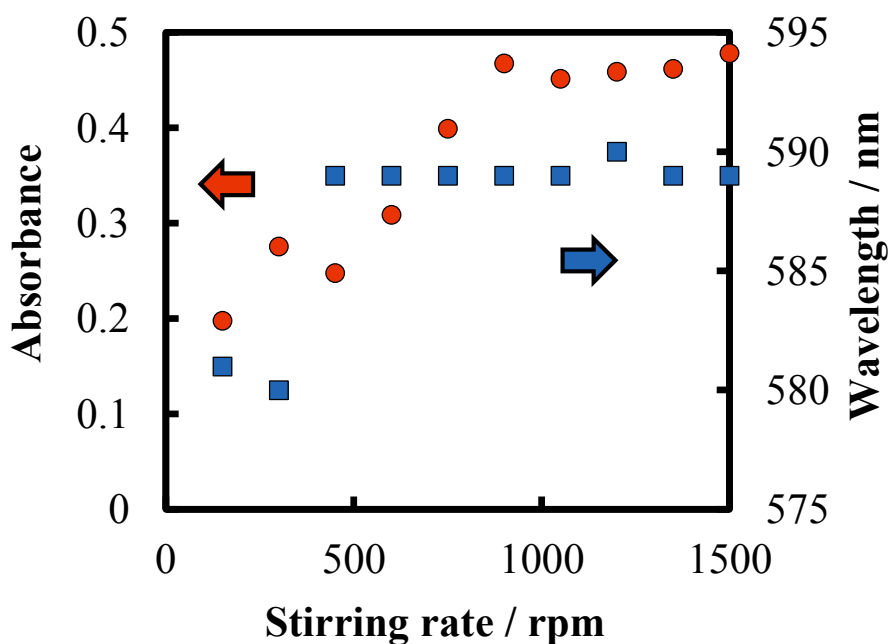


図 2.39. 極大波長および極大吸収での absorbance に対する攪拌速度依存性

熱処理の温度は結晶性向上において本来重要な因子である。だが、熱処理前の段階で結晶性向上が起きている場合にはあまり重要な因子とはならない。(図 2.40 と図 2.41 を参照)

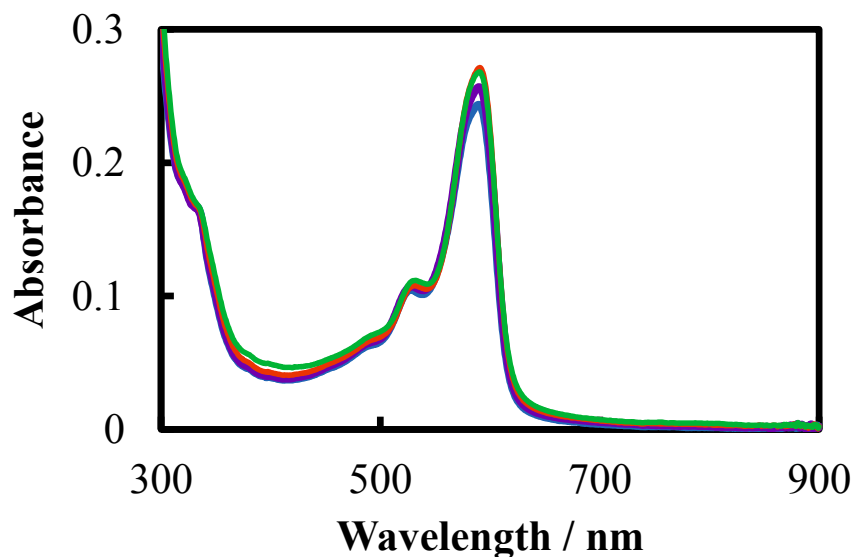


図 2.40. QA のナノ粒子の紫外可視吸収スペクトル: 熱処理温度依存性 (青色: 25°C, 紫色: 50°C, 赤色: 75°C, 緑色: 100°C)

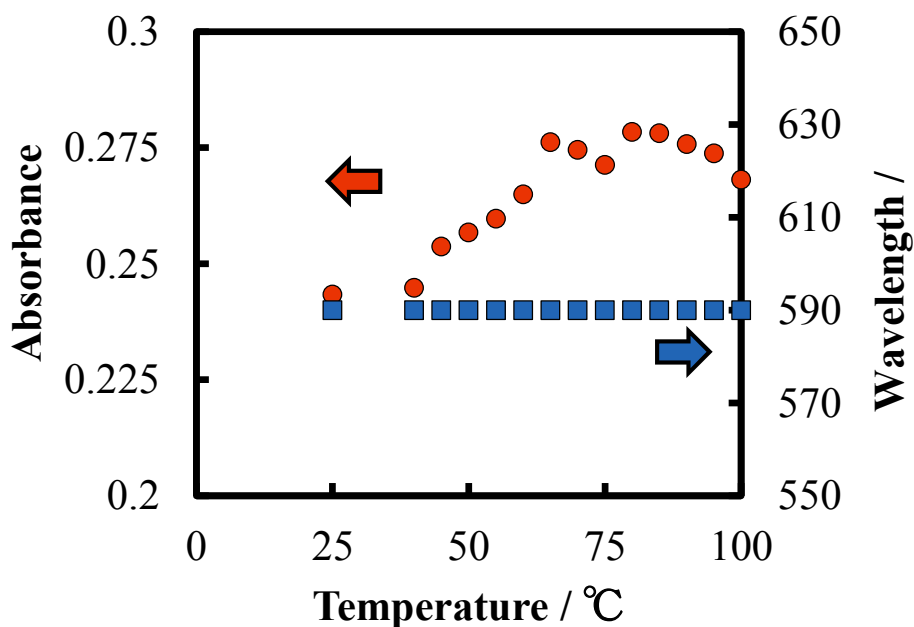


図 2.41. 極大波長および極大吸収での absorbance に対する熱処理温度依存性

熱処理の時間も結晶性向上において重要な因子である。(図 2.42 と図 2.43 を参照)この測定条件においては、120 分が最適であった。だが、熱処理後しばらく室温で放置することで吸光度の増加がみられることを確認しており、この放置時間を一定に保った測定が必要である。

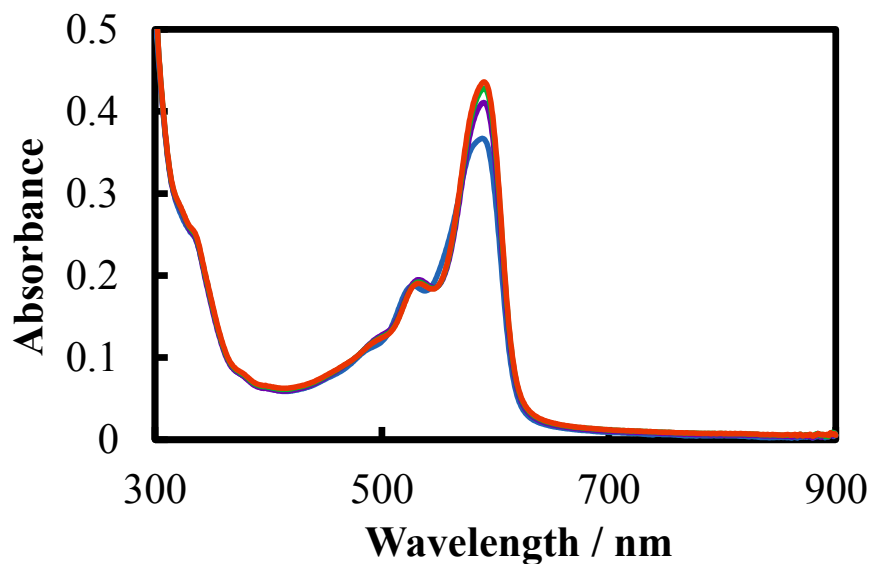


図 2.42. QA のナノ粒子の紫外可視吸収スペクトル:熱処理時間依存性
(青色: 0 min, 紫色: 30 min, 緑色: 60 min, 赤色: 90 min)

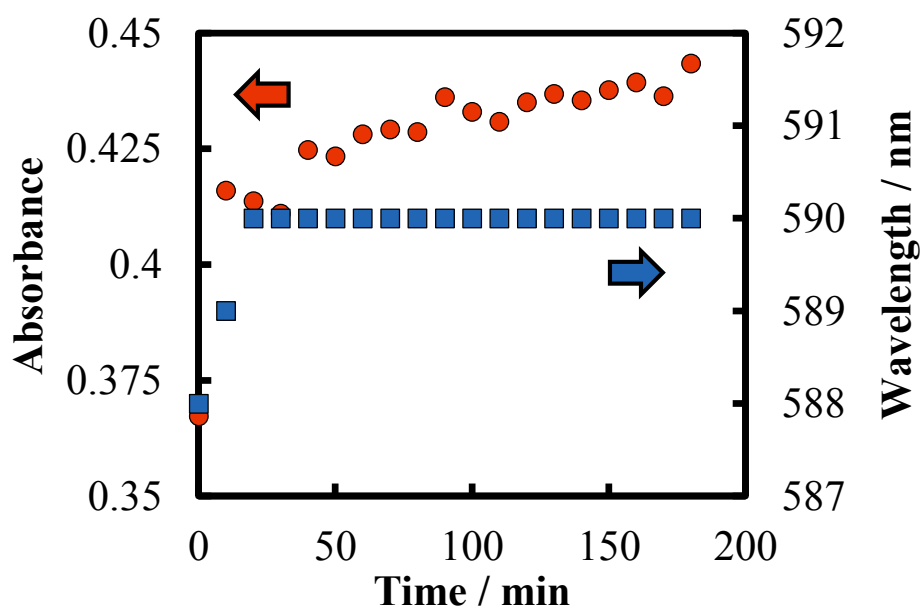


図 2.43. 極大波長および極大吸収での absorbance に対する熱処理時間依存性

貧溶媒の温度の違いとエタノール組成の関係を調べるためにパラメータを以下のように設定し検討した。ナノ粒子作製条件は表 2.3 に列記した。黄色で示した範囲で貧溶媒のエタノール分率を変化させ検討を行った。また赤色は貧溶媒の温度を記載した。

図 2.44 から図 2.48 に貧溶媒の温度の違いとエタノール組成の関係を示した。極大吸収波長での吸光度の最大値で比較すると、貧溶媒の温度を上昇させるほど必要なエタノール分率が低下した。これは、貧溶媒の温度が上昇することでエタノール分子がナノ粒子内に入り込みやすくなったことによるものと考えられる。なお、貧溶媒が水のみの場合には熱処理前後でスペクトルはほとんど変化しなかった。

表 2.3. ナノ粒子作製の実験条件

処理	条件		図との対応				
			2.44	-	2.33	-	-
再沈法	良溶媒 (QA の NMP 溶液)	濃度 / mM	1.06	1.06	1.06	1.06	1.06
		滴下量 / mL	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
		滴下速度 / μLs^{-1}	2	2	2	2	2
	貧溶媒 (水とエタノール の混合 溶液)	温度 / $^{\circ}\text{C}$	5	10	15	20	25
		組成 / vol%	0 - 45	0 - 45	0 - 45	0 - 45	0 - 45
		PVA / ppm	100	100	100	100	100
		NaOH / 10^{-5}M	1.42	1.42	1.42	1.42	1.42
		攪拌速度 / rpm	1500	1500	1500	1500	1500
	熱処理	温度 / $^{\circ}\text{C}$		75	75	75	75
時間 / h		2	2	2	2	2	

処理	条件		図との対応				
			-	-	-	2.47	-
再沈法	良溶媒 (QA の NMP 溶液)	濃度/ mM	1.06	1.06	1.06	1.06	1.06
		滴下量/ mL	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
		滴下速度/ μLs^{-1}	2	2	2	2	2

	貧溶媒 (水とエタノールの混合 溶液)	温度 / °C	30	35	40	45	50
		組成 / vol%	0 - 45	0 - 45	0 - 45	0 - 45	0 - 45
		PVA / ppm	100	100	100	100	100
		NaOH / 10 ⁻⁵ M	1.42	1.42	1.42	1.42	1.42
		攪拌速度 / rpm	1500	1500	1500	1500	1500
熱処理	温度 / °C		75	75	75	75	75
	時間 / h		2	2	2	2	2

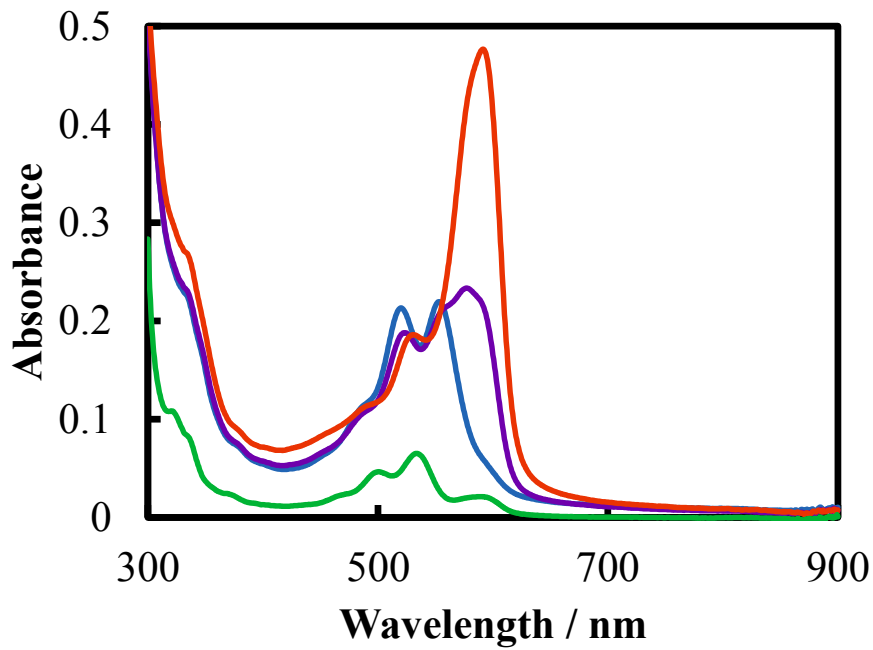


図 2.44. QA のナノ粒子の紫外可視吸収スペクトル:エタノール組成依存性(5°C)
 (青色: 30 %, 紫色: 35 %, 赤色:40 %, 緑色: 45 %)

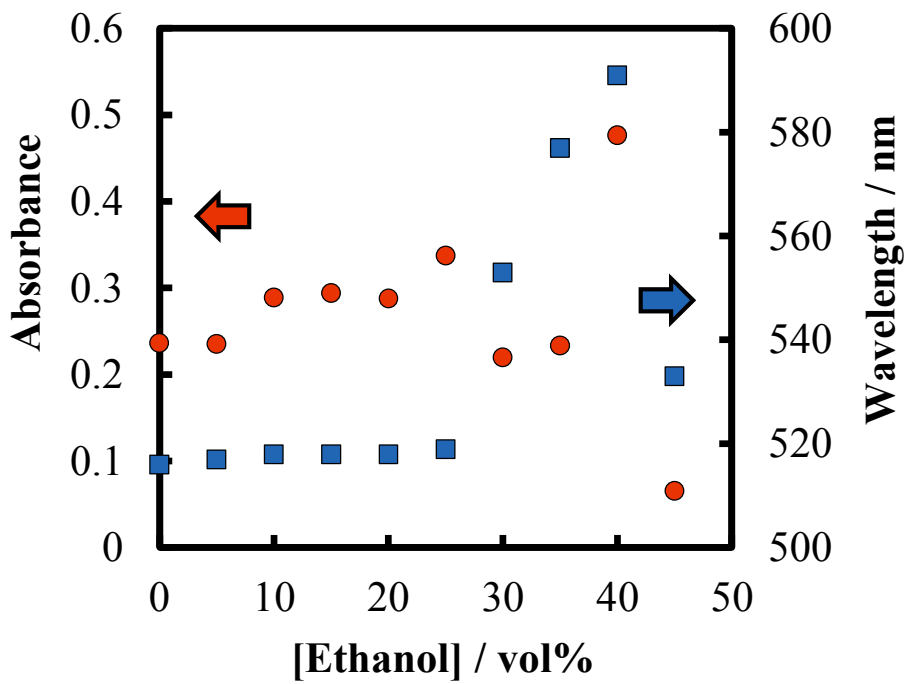


図 2.45. 極大波長および極大吸収での absorbance に対するエタノール分率依存性(5°C)

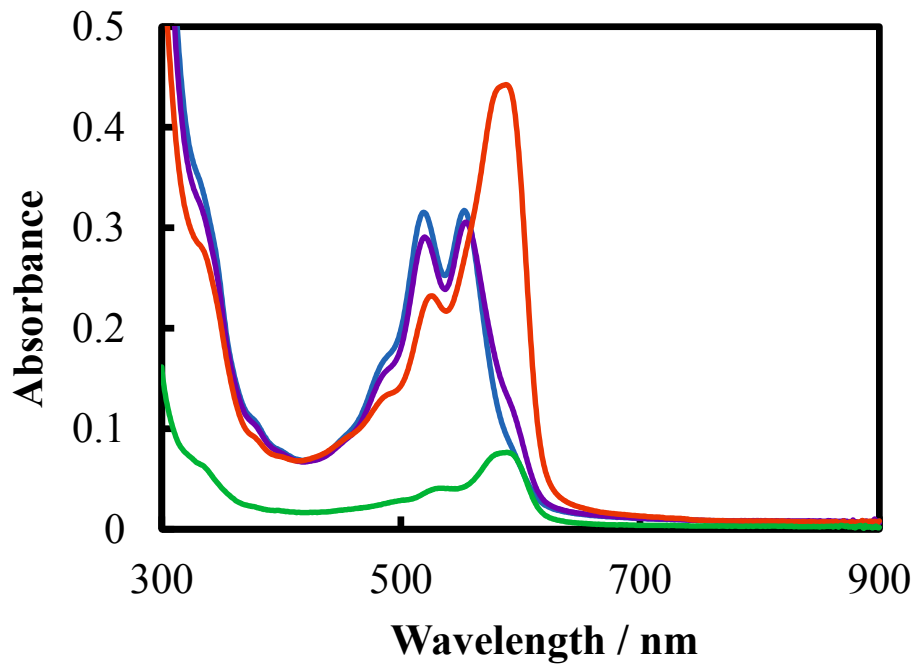


図 2.46. QA のナノ粒子の紫外可視吸収スペクトル:エタノール組成依存性(45°C)
 (青色: 15 %, 紫色: 20 %, 赤色:25 %, 緑色: 30 %)

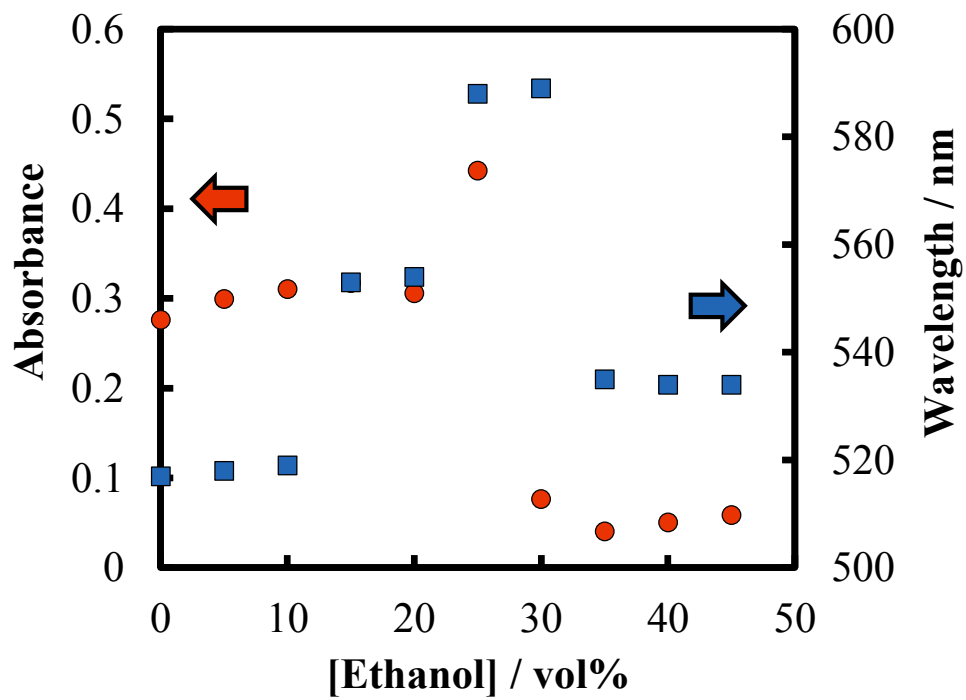


図 2.47. 極大波長および極大吸収での absorbance に対するエタノール分率依存性(45°C)

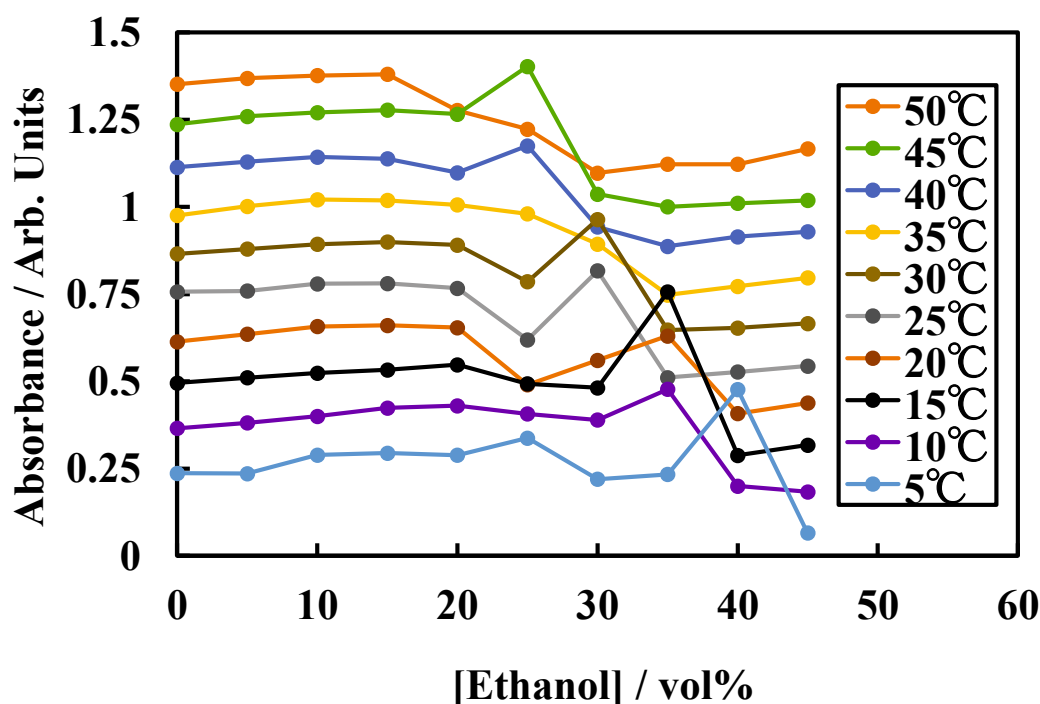


図 2.48. 極大吸収での absorbance に対する貧溶媒温度とエタノール分率依存性

以上より QA の J-like 会合体ナノ粒子の作製条件においては、良溶媒の QA 濃度、貧溶媒の攪拌速度、貧溶媒の温度、貧溶媒中のエタノール分率が重要な因子であることがわかった。熱処理により吸光度の上昇は確認できたが、QA の J-like 会合体ナノ粒子においてはナノ粒子作製の段階が熱処理よりも重要であることがわかった。特に貧溶媒の温度とエタノール分率には従属性があり極大吸収波長での吸光度の最大値と比較すると、貧溶媒の温度を上昇させるほど必要なエタノール分率が低下した。

2.3.1.3 3,6-diphenyl-2,5-dihydropyrrolo [3,4-*c*] pyrrole-1,4-dione (DPP) 誘

導体ナノ粒子の結晶性向上

DPP ナノ粒子の結晶性向上させる手法を検討した。その結果、再沈法の貧溶媒にエタノールと水の混合溶媒を用いてナノ粒子を作製し、そのナノ粒子分散液を熱処理することで結晶性向上を起こすことを見出した。この作製手法の最適化を行うために各パラメータを検討した。ナノ粒子作製条件は表 2.4 に列記した。黄色で示した範囲で検討を行った。

表 2.4. 実験条件と図の対応関係

処理	条件		図との対応				
			2.51	2.53	2.55	2.57	2.59
再沈法	良溶媒 (DPP の NMP 溶液)	濃度 / mM	0.53 - 5.32	1.20	1.15	1.19	1.18
		滴下量 / mL	0.2	0.1 - 0.95	0.2	0.2	0.2
		滴下速度 / μLs^{-1}	2	2	0.8 - 20	2	2
	貧溶媒 (水とエタ ノールの混 合溶液)	温度 / $^{\circ}\text{C}$	5	5	5	5 - 50	5
		組成 / vol%	25	25	25	25	0 - 50
		PVA / ppm	15	15	15	10	10
		攪拌速度 / rpm	1500	1500	1500	1500	1500
熱処理	温度 / $^{\circ}\text{C}$		60	60	60	60	60
	時間 / h		2	2	2	2	2

処理	条件		図との対応			
			2.61	2.63	2.65	2.67
再沈法	良溶媒 (DPP の NMP 溶液)	濃度 / mM	1.20	1.20	1.19	1.18
		滴下量 / mL	0.2	0.2	0.2	0.2
		滴下速度 / μLs^{-1}	2	2	2	2
	貧溶媒 (水とエタ ノールの混 合溶液)	温度 / $^{\circ}\text{C}$	5	5	5	5
		組成 / vol%	25	25	25	25
		PVA / ppm	0 - 50	10	10	10
		攪拌速度 / rpm	1500	0 - 1500	1500	1500
熱処理	温度 / $^{\circ}\text{C}$		60	60	25 - 80	60
	時間 / h		2	2	2	0 - 3

また、メンブレンフィルターを用いて粒径分布を測定した。これを図 2.49 に示す。熱処理前の DPP ナノ粒子の粒径はほとんどが 220 nm 以下であり、熱処理後の DPP ナノ粒子の粒径の大部分は 450 nm 程度であると推測される。一方、動的光散乱法により求めた粒径分布では体積分布において、熱処理前の DPP ナノ粒子の平均粒径が 73.2 nm、標準偏差が 28.0 nm であった。一方、熱処理後の DPP ナノ粒子の平均粒径は 154.1 nm で標準偏差が 51.9 nm であった。熱処理前の DPP ナノ粒子の解析においては粘度を純水であると仮定した。また、熱処理後の DPP ナノ粒子の解析においては粘度を 25 vol%エタノール水溶液であると仮定した。それぞれ、実際には良溶媒の NMP が約 2%混合した溶液ではあるが、NMP 水溶液の粘度から概算するとこの仮定による誤差は約 8.5%程度であった。メンブレンフィルターを用いた結果と動的光散乱法により求めた粒径分布において違いがある理由として、メンブレンフィルターにナノ粒子が吸着してしまったことが考えられる。

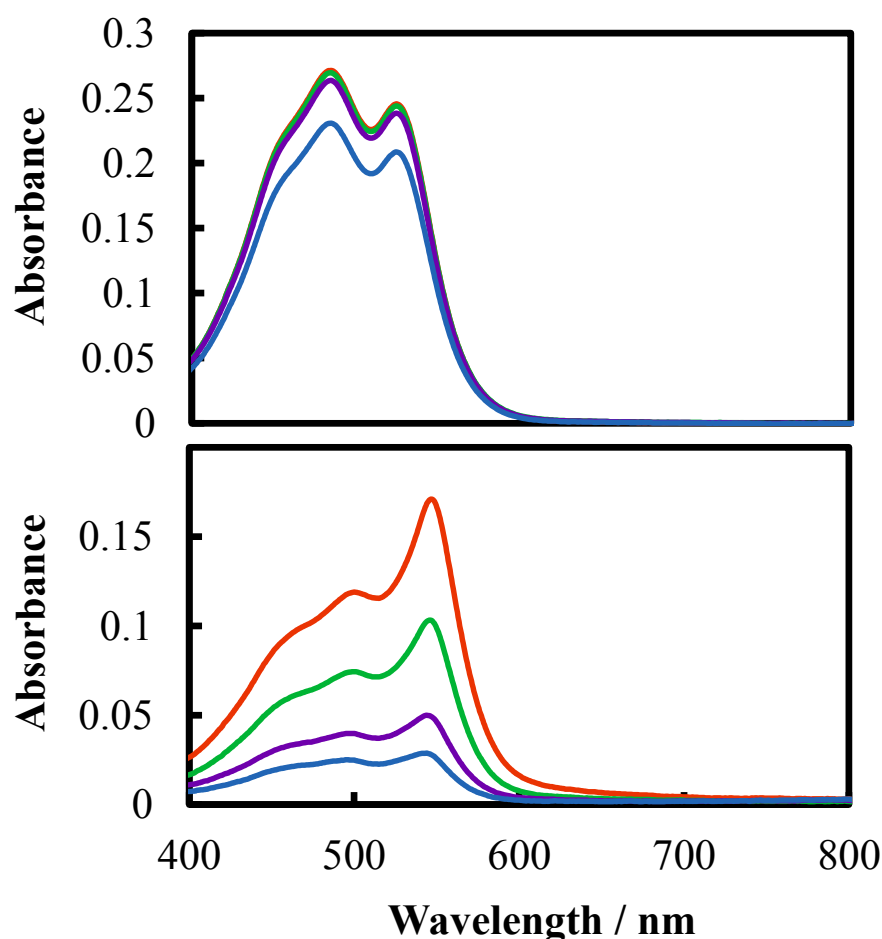


図 2.49. DPP ナノ粒子の紫外可視吸収スペクトル:
メンブレンフィルターのポアサイズ依存性 (上: 熱処理前, 下: 熱処理後,
赤色: MF 800 nm, 緑色: MF 450 nm, 紫色: MF 300 nm, 青色: MF 200 nm)

NMP 溶液の DPP 最適濃度を検討した結果を図 2.50 と図 2.51 に示す。濃度は 3 mM 以下が最適であると分かった。3 mM 以上では absorbance の増加が比例関係から外れた。これは、DPP の NMP 溶液の濃度の上昇に伴って、ナノ粒子の粒子径が増加したことに起因すると考えられる。また、PVA の濃度が一定で実験を行ったため、高濃度領域では凝集がより起こりやすくなることが予想され、これが absorbance の低下に起因している可能性もある。しかし、濃度によりスペクトルの形は変化していないのでこの濃度範囲においては DPP の NMP 溶液の濃度が結晶性向上にあまり影響しないことが分かる。

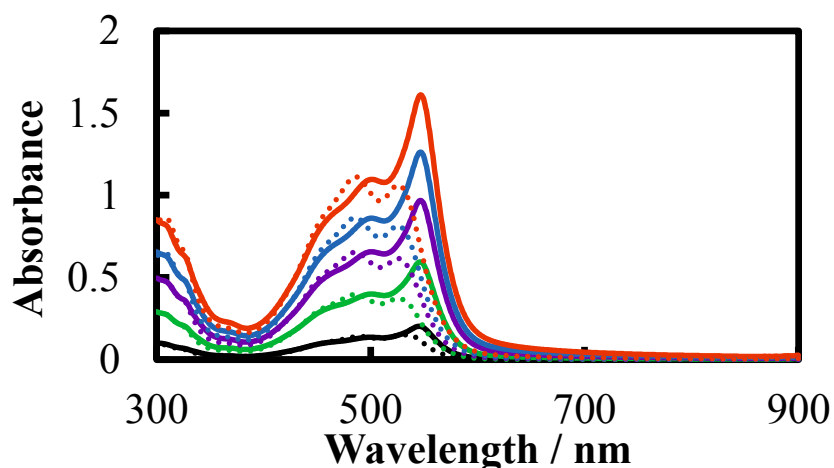


図 2.50. DPP のナノ粒子の紫外可視吸収スペクトル: NMP 溶液の濃度依存性
(破線: 熱処理前, 実線: 熱処理後,
黒色:0.532 mM, 緑色:1.60 mM, 紫色:2.66 mM, 青色:3.72 mM, 赤色:4.78 mM)

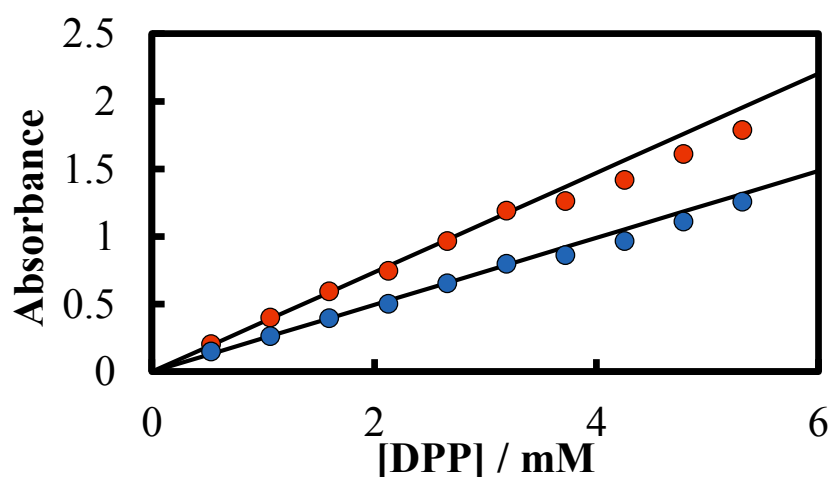


図 2.51. 極大吸収での absorbance に対する NMP 溶液の濃度依存性
(青色: 熱処理前, 赤色: 熱処理後)

DPP-NMP 溶液の滴下量も検討した。この結果を図 2.52 と図 2.53 に示す。貧溶媒が 10 mL に対して 0.7 mL 以上になるとプロットが直線に乗らなくなった。この理由は、良溶媒の量が多くなることで粒子径が大きくなったことが関係していると考えられる。

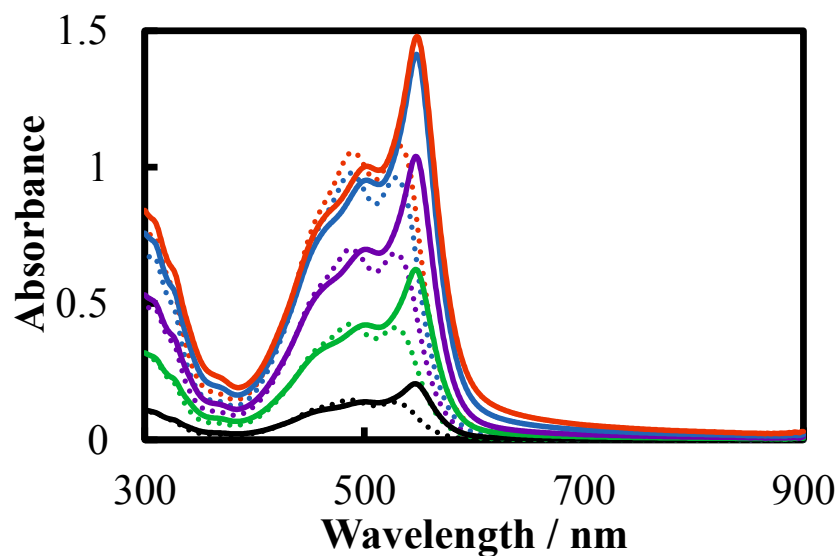


図 2.52. DPP のナノ粒子の紫外可視吸収スペクトル: NMP 溶液の滴下量依存性
(破線: 熱処理前, 実線: 熱処理後,
黒色: 0.10 mL, 緑色: 0.30 mL, 紫色: 0.50 mL, 青色: 0.70 mL, 赤色: 0.90 mL)

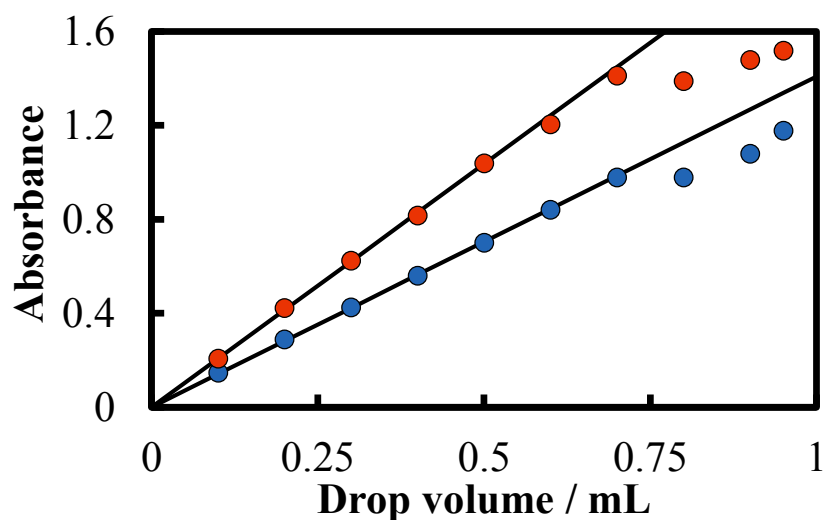


図 2.53. 極大吸収での absorbance に対する NMP 溶液の滴下量依存性
(青色:熱処理前, 赤色:熱処理後)

DPP-NMP 溶液の滴下速度と滴下速度にはそれ程相関がみられなかった。(図 2.54 と図 2.55 を参照) 滴下速度が遅い方が望ましいはずだが、攪拌速度が 1500 rpm と高速であるため、滴下速度が大きくても悪影響が出なかったと考えられる。

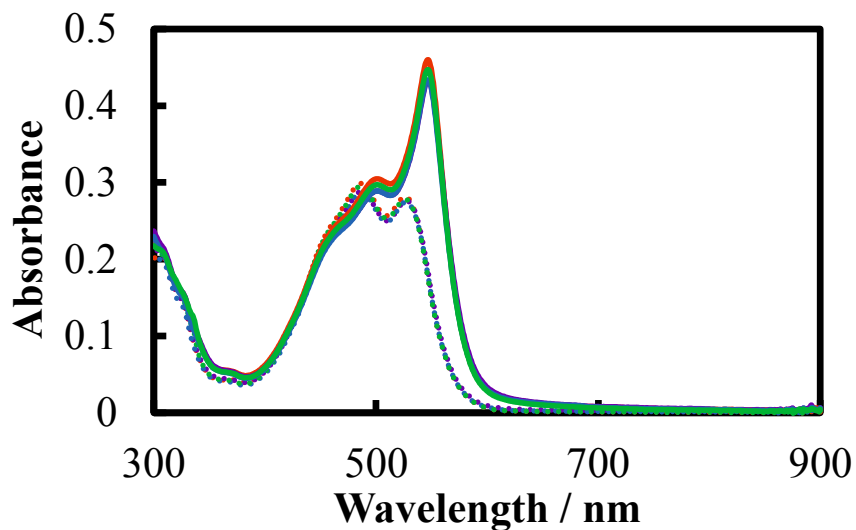


図 2.54. DPP のナノ粒子の紫外可視吸収スペクトル: 滴下速度依存性
(破線: 熱処理前, 実線: 熱処理後, 赤色: 5 $\mu\text{L/s}$, 紫色: 10 $\mu\text{L/s}$, 青色: 15 $\mu\text{L/s}$, 緑色: 20 $\mu\text{L/s}$)

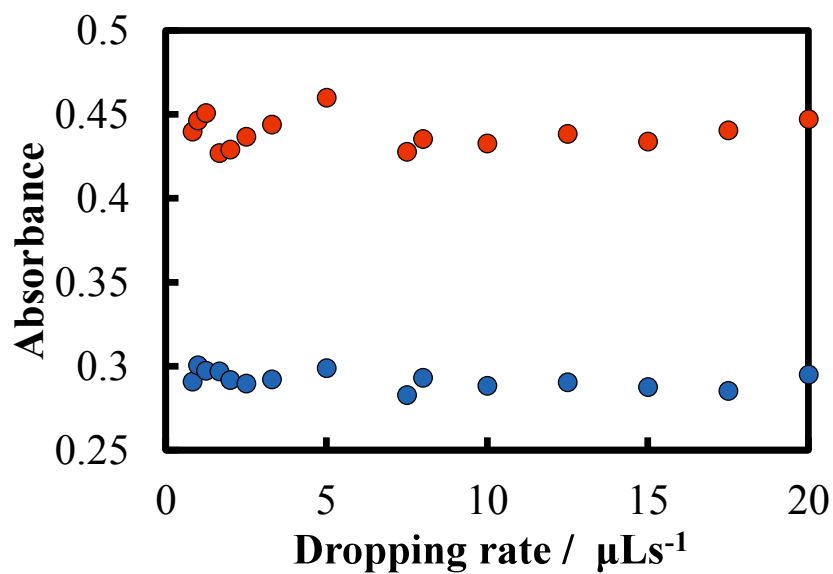


図 2.55. 極大吸収での absorbance に対する滴下速度依存性
(青色: 熱処理前, 赤色: 熱処理後)

貧溶媒の温度の検討の結果を図 2.56 と図 2.57 に示す。5℃が最適温度であると分かった。貧溶媒の温度が高すぎると absorbance が低下するが、これは、ナノ粒子生成の段階での凝集によるものと考えられる。

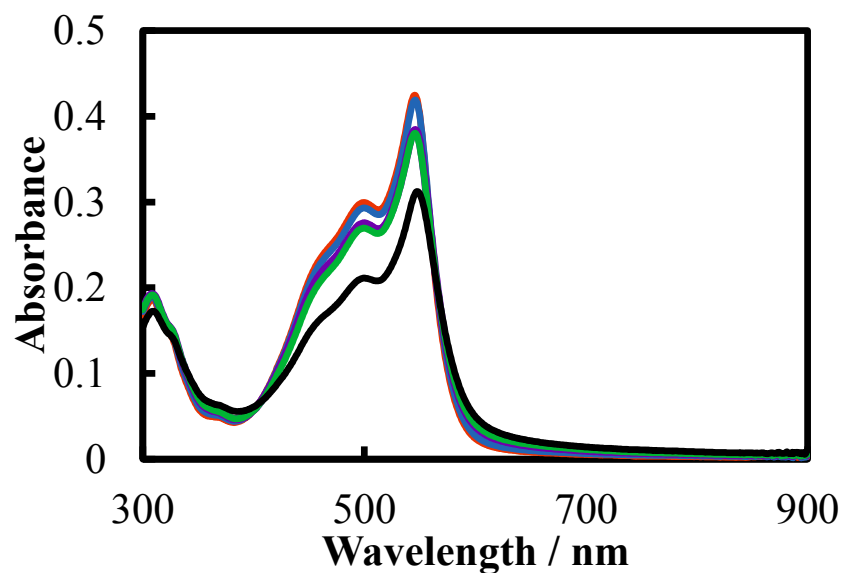


図 2.56. DPP のナノ粒子の紫外可視吸収スペクトル: 貧溶媒温度依存性 (赤色: 5℃, 青色:15℃, 紫色: 25℃, 緑色: 35℃, 黒色: 45℃)

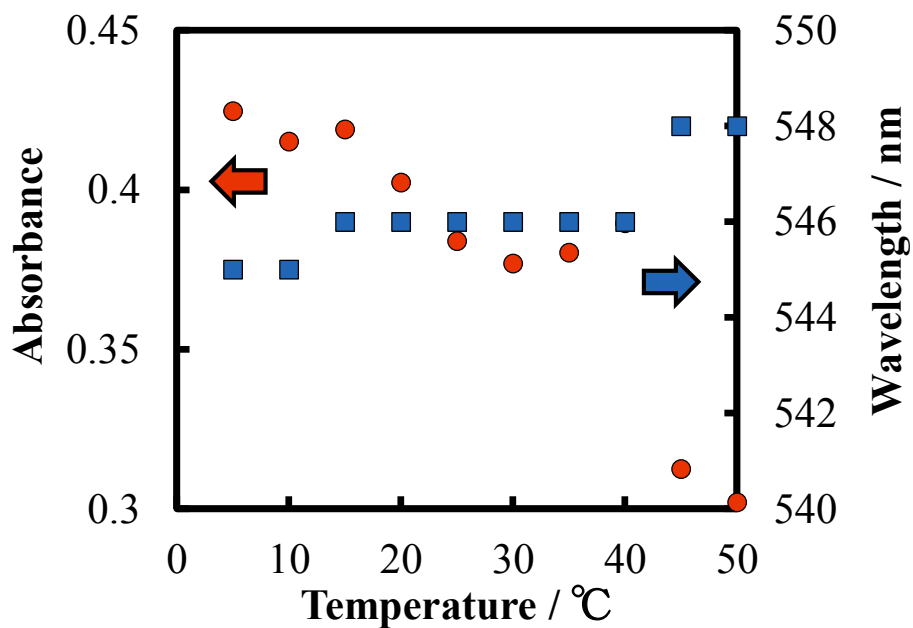


図 2.57. 極大波長および極大吸収での absorbance に対する貧溶媒温度依存性

貧溶媒中のエタノール分率を変化させるとエタノールの比率が増加するごとにレッドシフトし 25 vol %程が最適であった。(図 2.58 と図 2.59 を参照)貧溶媒が水のみの場合には熱処理前後でスペクトルはほとんど変化しなかった。エタノール濃度が低いと結晶性向上が起こっていないことから、貧溶媒の分率は結晶性向上の大きな因子であると考えられる。

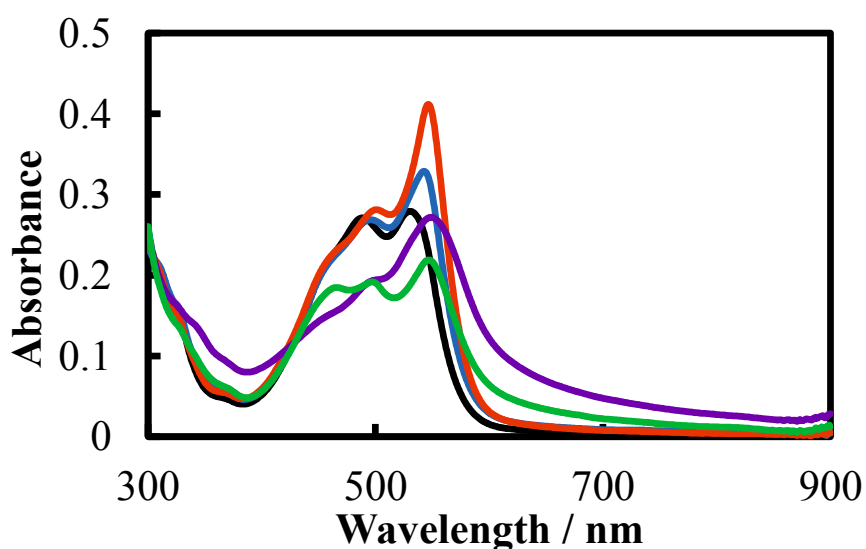


図 2.58. DPP のナノ粒子の紫外可視吸収スペクトル: エタノール分率依存性 (黒色: 5 %, 青色: 15 %, 赤色: 25 %, 紫色: 35 %, 緑色: 45 %)

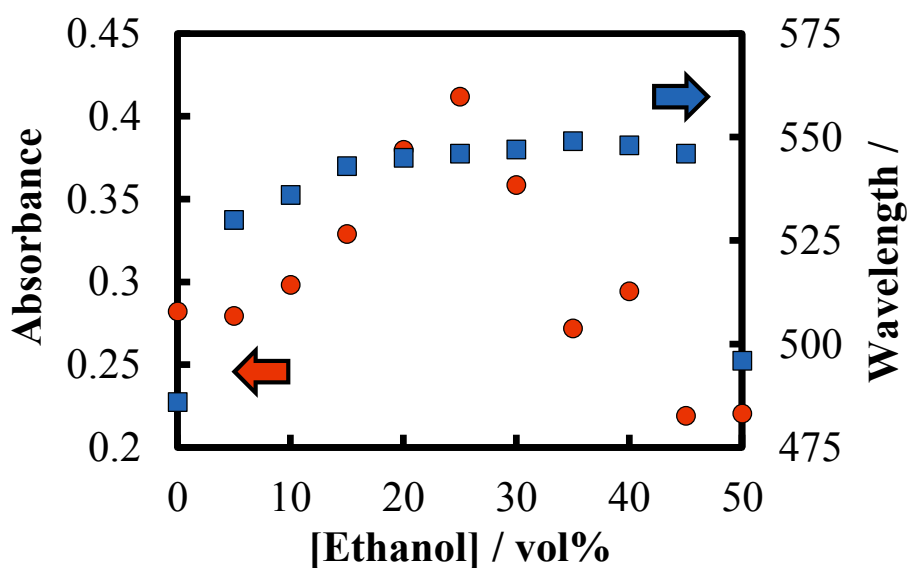


図 2.59. 極大波長および極大吸収での absorbance に対するエタノール分率依存性

分散安定剤として PVA を検討した。この結果を 2.60 と図 2.61 に示す。PVA を 1 ppm 添加するだけで PVA を添加しないものと比較して absorbance が急激に増加した。これは生成するナノ粒子が増えたためであると考えられる。また、どの PVA 濃度においても結晶性向上を確認したため、PVA 濃度は結晶性向上へ影響しない。

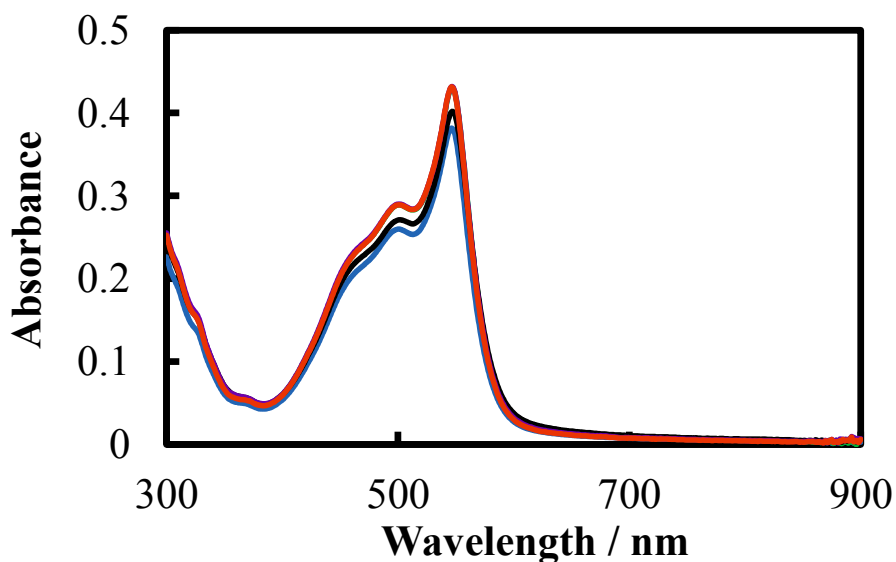


図 2.60. DPP のナノ粒子の紫外可視吸収スペクトル: PVA 添加量依存性 (黒色: 10 ppm, 緑色: 20 ppm, 青色: 30 ppm, 紫色: 40 ppm, 赤色: 50 ppm)

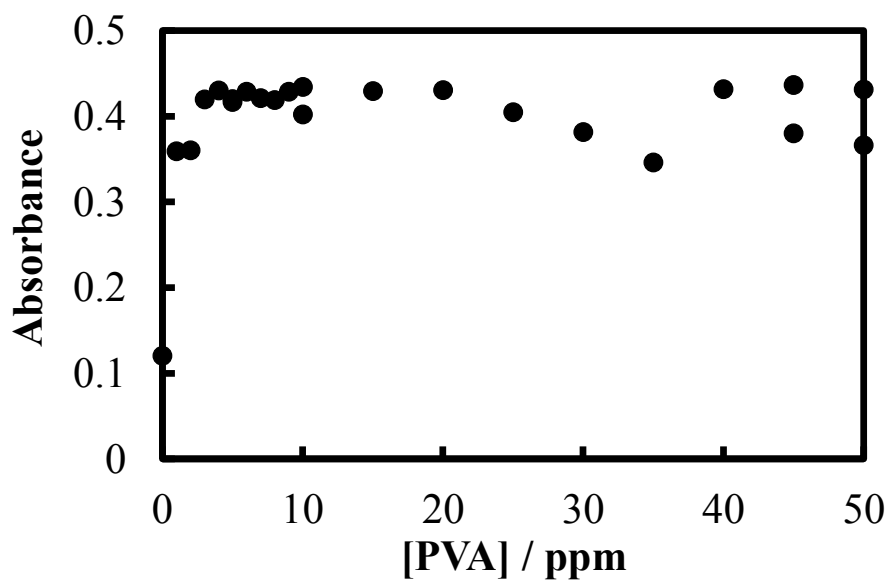


図 2.61. 極大吸収での absorbance に対する PVA 添加量依存性

攪拌速度においては、450 rpm 以下では攪拌速度の増加とともに Absorbance が増加している。450 rpm 以上であれば攪拌速度が増加しても absorbance は頭打ちになる。(図 2.62 と図 2.63 を参照) 攪拌速度が小さければ生成するナノ粒子の量が少なくなる。

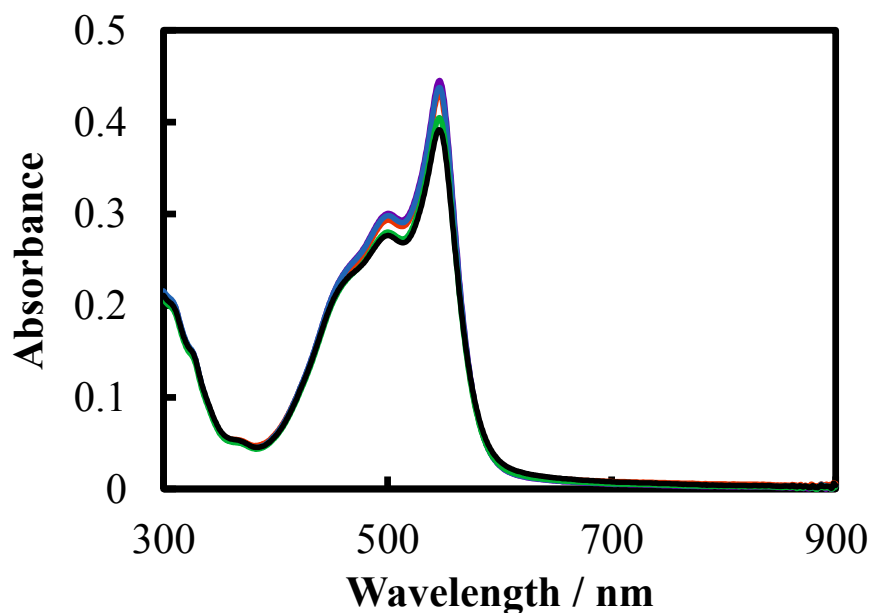


図 2.62. DPP のナノ粒子の紫外可視吸収スペクトル: 攪拌速度依存性 (黒色: 300 rpm, 緑色: 600 rpm, 青色: 900 rpm, 紫色: 1200 rpm, 赤色: 1500 rpm)

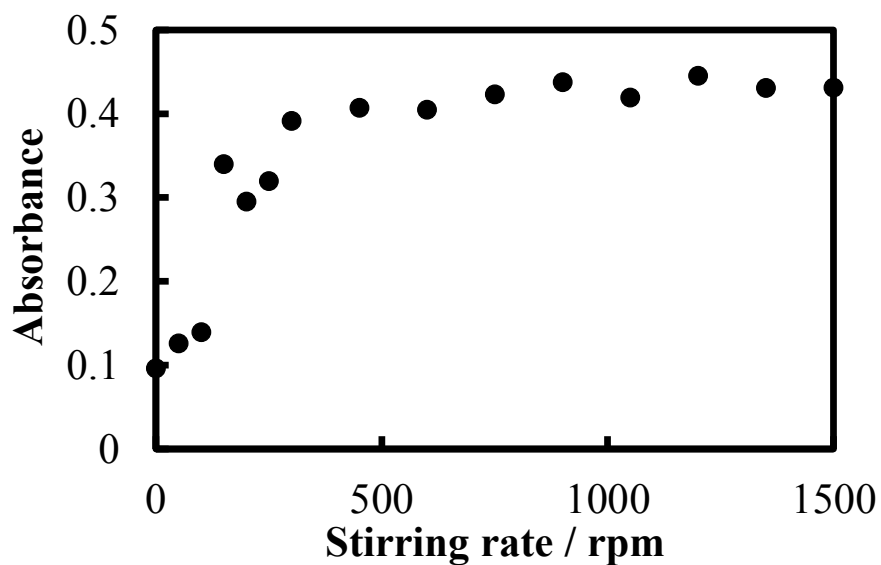


図 2.63. 極大吸収での absorbance に対する攪拌速度依存性

熱処理の温度は重要な因子である。熱処理の温度の結果を図 2.64 と図 2.65 に示す。最適条件は 60°C程度でこれより 5°C前後しても absorbance は減少する。

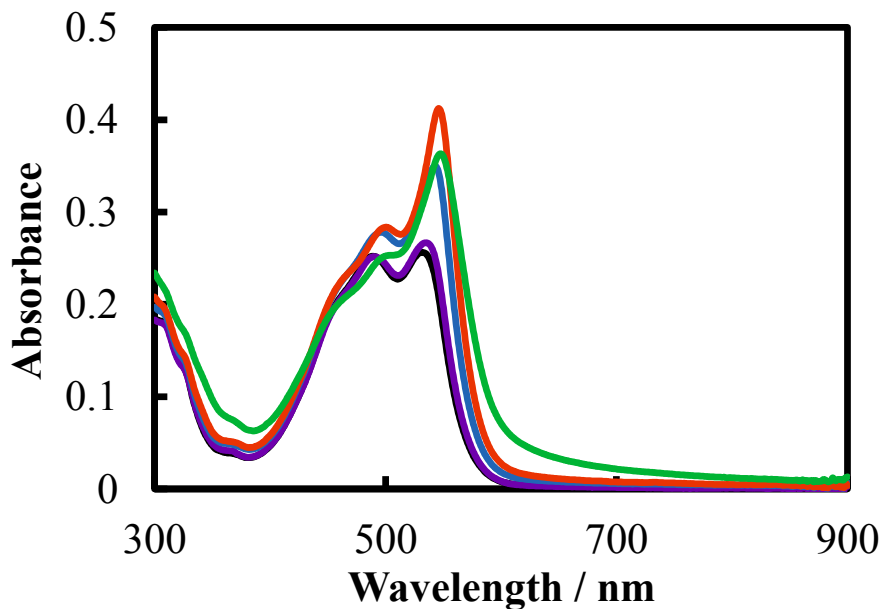


図 2.64. DPP のナノ粒子の紫外可視吸収スペクトル: 熱処理温度依存性 (黒色: 30°C, 紫色: 40°C, 青色: 50°C, 赤色: 60°C, 緑色: 70°C)

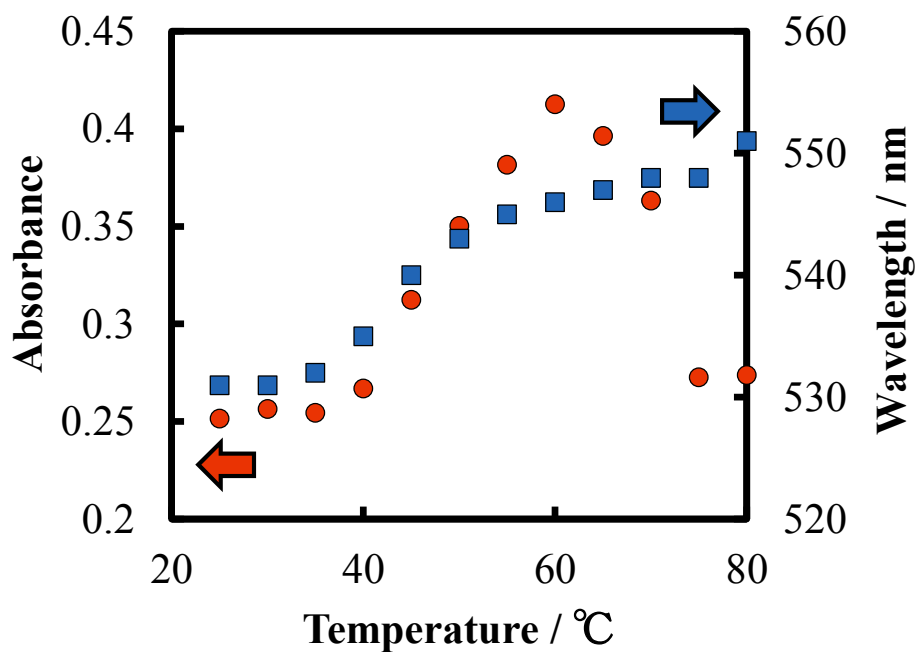


図 2.65. 極大波長および極大吸収での absorbance に対する熱処理温度依存性

熱処理の時間も結晶性向上において重要な因子である。熱処理の時間の結果を図 2.66 と図 2.67 に示す。この測定条件においては、60 分程度で absorbance の増加が頭打ちになった。

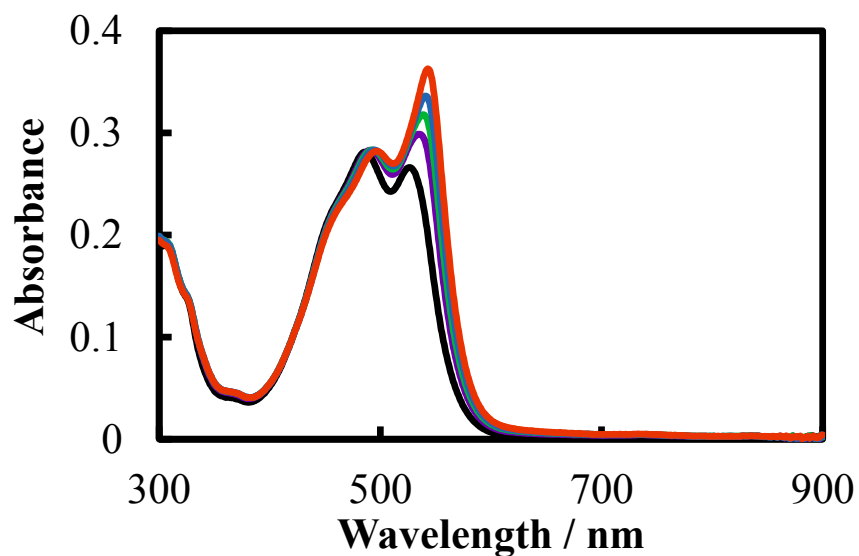


図 2.66. DPP のナノ粒子の紫外可視吸収スペクトル: 熱処理時間依存性 (黒色: 0 min, 紫色: 2.5 min, 緑色: 5 min, 青色: 7.5 min, 赤色: 10 min)

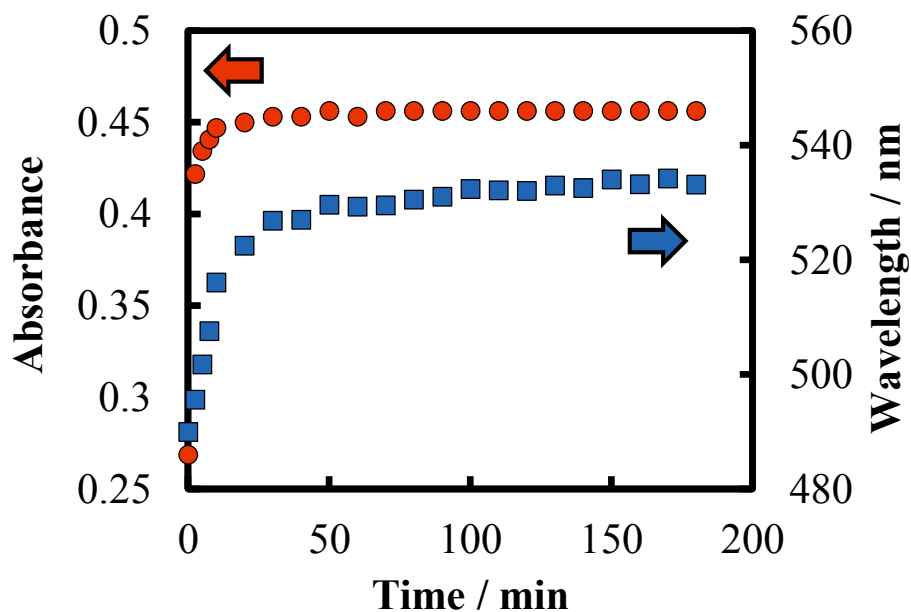


図 2.67. 極大波長および極大吸収での absorbance に対する熱処理時間依存性

図 2.68 に DPP 誘導体ナノ粒子の紫外可視吸収スペクトルを示す。ナノ粒子を熱処理すると DPP と同様に J-like 会合体の生成に起因する先鋭なスペクトルが観測された。

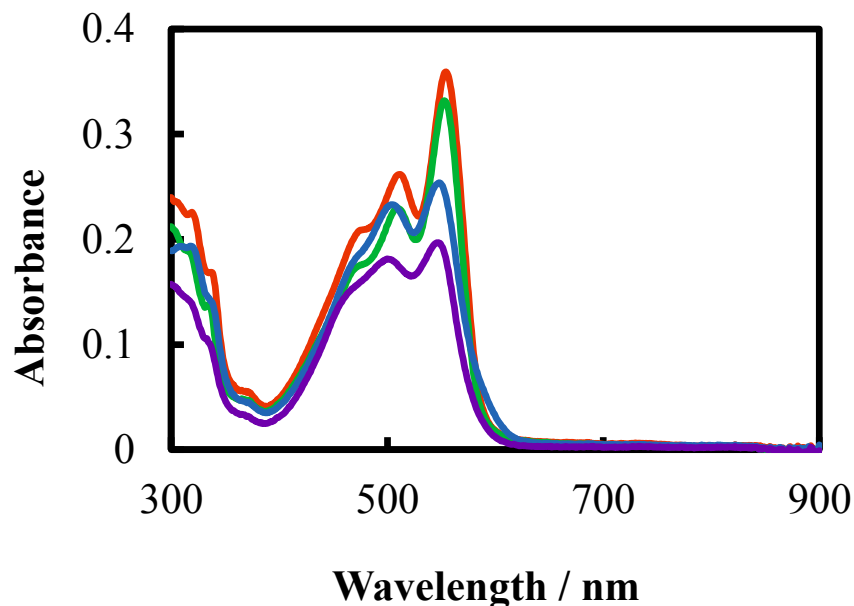


図 2.68. DPP 誘導体ナノ粒子の紫外可視吸収スペクトル
(紫色: 熱処理前の DPP-Cl ナノ粒子, 緑色: 熱処理後の DPP-Cl ナノ粒子,
青色: 熱処理前の DPP-Br ナノ粒子, 赤色: 熱処理後の DPP-Br ナノ粒子)

また、メンブレンフィルターを用いて粒径分布を測定した。これを図 2.69 に示す。熱処理前の DPP-Cl ナノ粒子の粒径は 300 nm 程度であり、熱処理後の DPP-Cl ナノ粒子の粒径は 450 nm 程度であると推測される。一方、動的光散乱法により求めた粒径分布では体積分布において、熱処理前の DPP-Cl ナノ粒子の平均粒径が 94.7 nm、標準偏差が 37.8 nm であった。一方、熱処理後の DPP-Cl ナノ粒子の平均粒径は 114.0 nm で標準偏差が 39.0 nm であった。熱処理前の DPP-Cl ナノ粒子の解析においては粘度を純水であると仮定した。また、熱処理後の DPP-Cl ナノ粒子の解析においては粘度を 30 vol%エタノール水溶液であると仮定した。それぞれ、実際には良溶媒の NMP が約 2%混合した溶液ではあるが、NMP 水溶液の粘度から概算するところの仮定による誤差は約 8.5%程度であった。メンブレンフィルターを用いた結果と動的光散乱法により求めた粒径分布において違いがある理由として、メンブレンフィルターにナノ粒子が吸着してしまったことが考えられる。

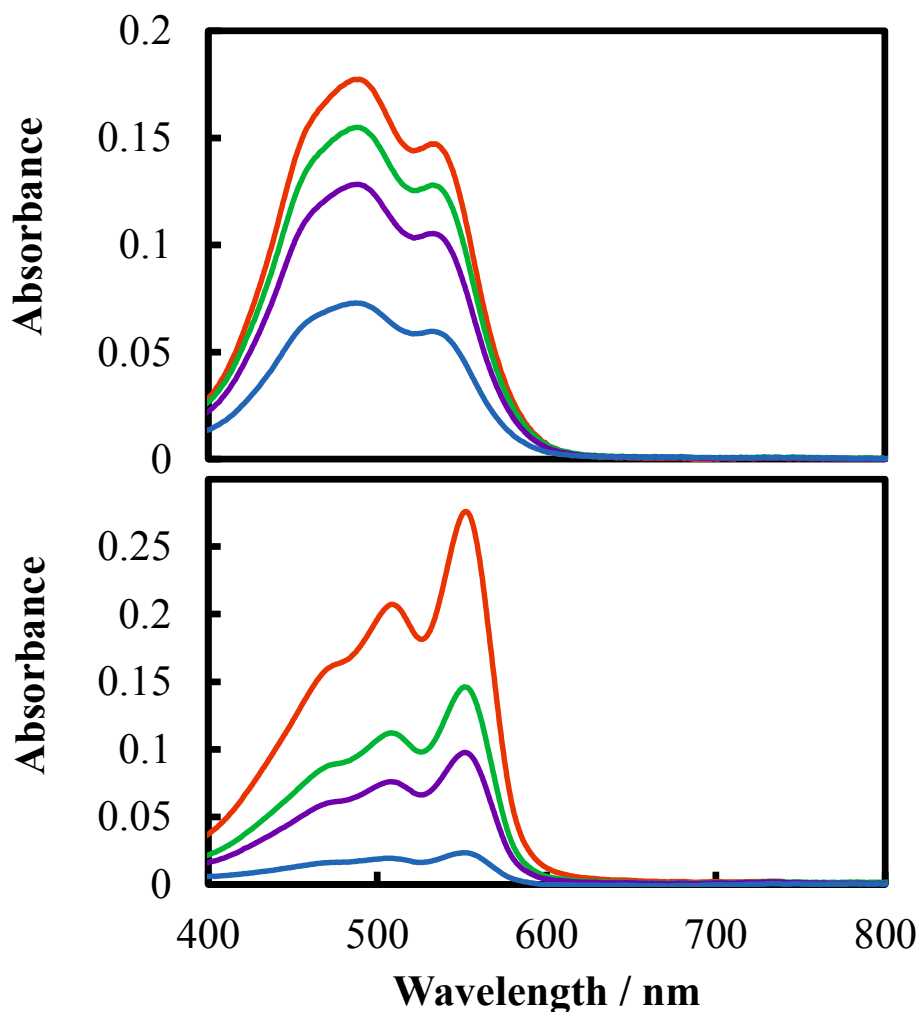


図 2.69. DPP-Cl ナノ粒子の紫外可視吸収スペクトル:
 メンブレンフィルターのポアサイズ依存性 (上: 熱処理前, 下: 熱処理後,
 赤色: MF 800 nm, 緑色: MF 450 nm, 紫色: MF 300 nm, 青色: MF 200 nm)

また、メンブレンフィルターを用いて粒径分布を測定した。これを図 2.70 に示す。熱処理前後の DPP-Br ナノ粒子の粒径は共に、ほとんどが 220 nm 以下であると推測される。一方、動的光散乱法により求めた粒径分布では体積分布において、熱処理前の DPP-Br ナノ粒子の平均粒径が 76.0 nm、標準偏差が 23.9 nm であった。一方、熱処理後の DPP-Br ナノ粒子の平均粒径は 88.1 nm で標準偏差が 32.7 nm であった。熱処理前の DPP-Br ナノ粒子の解析においては粘度を純水であると仮定した。また、熱処理後の DPP-Br ナノ粒子の解析においては粘度を 35 vol%エタノール水溶液であると仮定した。それぞれ、実際には良溶媒の NMP が約 2%混合した溶液ではあるが、NMP 水溶液の粘度から概算するとこの仮定による誤差は約 8.5%程度であった。メンブレンフィルターを用いた結果と動的光散乱法

により求めた粒径分布において違いがある理由として、メンブレンフィルターにナノ粒子が吸着してしまったことが考えられる。

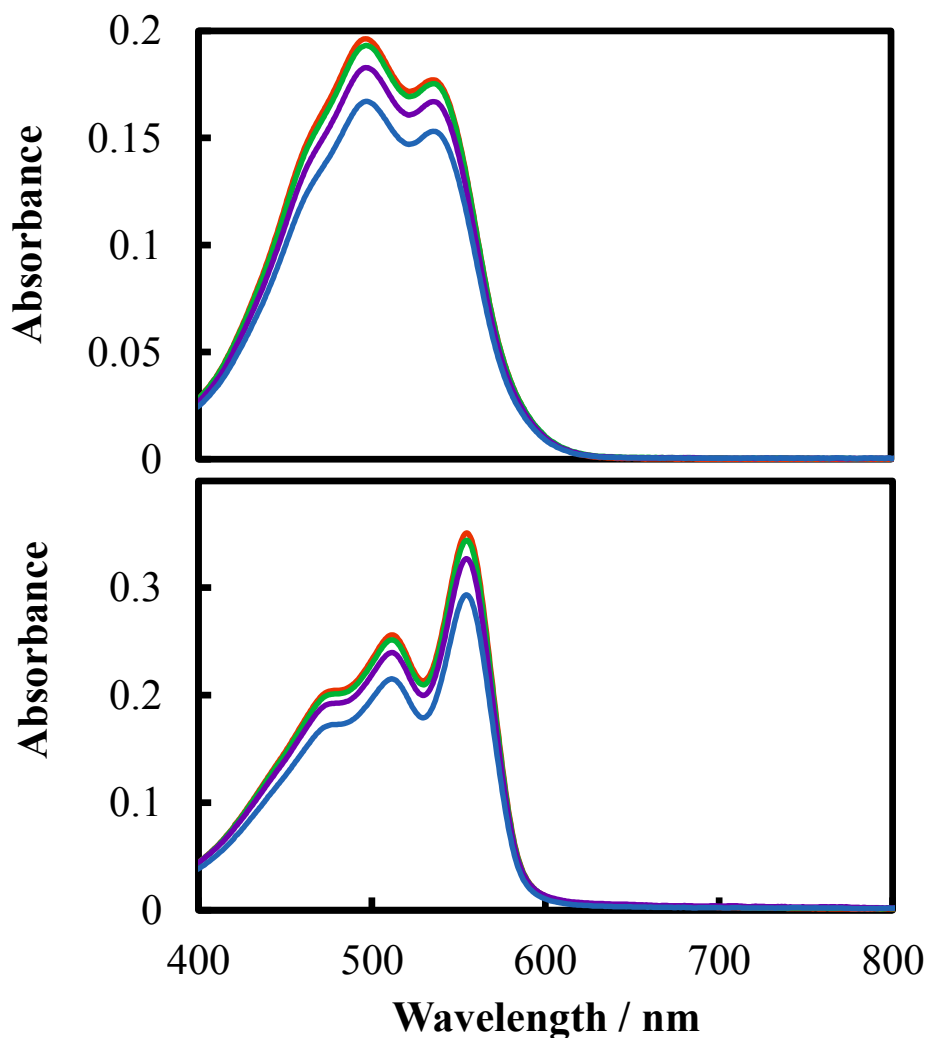


図 2.70. DPP-Br ナノ粒子の紫外可視吸収スペクトル:
メンブレンフィルターのポアサイズ依存性 (上: 熱処理前, 下: 熱処理後,
赤色: MF 800 nm, 緑色: MF 450 nm, 紫色: MF 300 nm, 青色: MF 200 nm)

以上より DPP の J-like 会合体ナノ粒子の作製条件においては、V78 と同様に貧溶媒の温度、貧溶媒中のエタノール分率、熱処理の温度、熱処理の時間が重要な因子であることがわかった。熱処理の時間ではある時間を境に吸収スペクトル変化が終了するため多少時間を長くしてもスペクトルに大きな変化は無かった。だが、貧溶媒の温度、貧溶媒中のエタノール分率、熱処理の温度の最適値は狭い範囲で最大値を取った。DPP 誘導体である DPP-Cl と DPP-Br においても DPP と同様に J-like 会合体ナノ粒子の作製に成功した。

2.3.1.4 violanthrone 誘導体ナノ粒子の結晶性向上

V78 においては再沈法後に熱処理を行うことで、J-like 会合体の性質を強く持ったナノ粒子分散液を作製できた。したがって、同様の処理を行うことで、その他の化合物においても J-like 会合体の性質を強く持ったナノ粒子分散液を作製できるかどうか確認した。検討した化合物はビオラントロン誘導体である V79 である。それぞれの実験条件を表 2.3.4.1 に示す。

表 2.5. 実験条件と図の対応関係

処理	条件		図との対応		
			2.72	2.74	2.76
再沈法	良溶媒	濃度/ mM	1.03	1.03	1.03
		滴下量/ mL	0.175	0.175	0.175
	貧溶媒	温度 / °C	rt	rt	rt
			Methanol	Ethanol	1-Propanol
		組成 / vol%	-	-	-
		PVA / ppm	0	0	0
	攪拌速度 / rpm		1500	1500	1500
熱処理	温度/ °C		60	60	60
	時間 / h		24	17	21
処理	条件		図との対応		
			2.78	2.80	2.82
再沈法	良溶媒	濃度/ mM	1.03	1.03	1.03
		滴下量/ mL	0.175	0.175	0.175
	貧溶媒	温度 / °C	rt	rt	rt
			2-Propanol	THF	Acetone
		組成 / vol%	-	-	-
		PVA / ppm	0	0	0
	攪拌速度 / rpm		1500	1500	1500
熱処理	温度/ °C		60	60	60
	時間 / h		23	20	22

処理	条件		図との対応	
			2.84	2.86
再沈法	良溶媒	濃度/ mM	1.06	0.969
		滴下量/ mL	0.175	0.175

	貧溶媒	温度 / °C	rt	rt
			Dioxane	Pyridine
		組成 / vol%	-	-
		PVA / ppm	0	0
	攪拌速度 / rpm		1500	1500
熱處理	温度 / °C		85	85
	時間 / h		18	13.5

V79 において、貧溶媒としてメタノールと水の混合溶媒を用い、組成比を変化させた場合の absorbance の関係を示す。(図 2.71 と図 2.72) 熱処理を加えることによって、極大吸収波長の逆転が起こっていることがわかる。ただし、J-like 会合体に由来する absorbance の増加は確認できなかった。

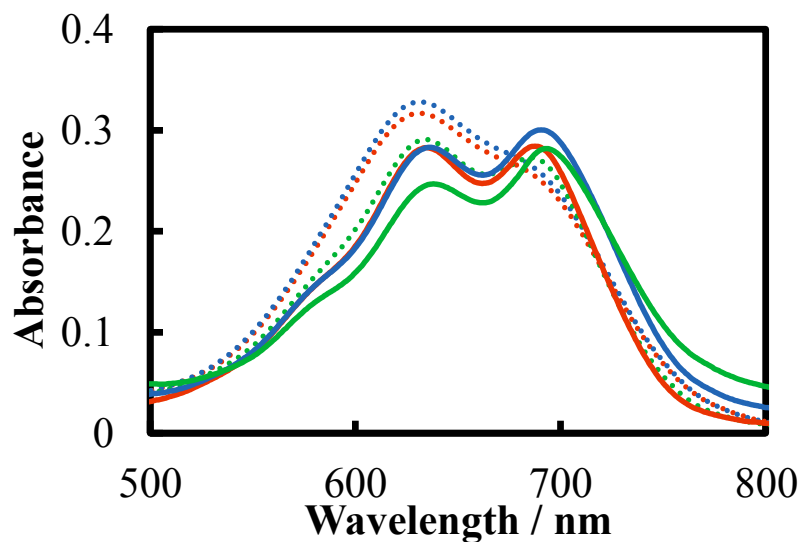


図 2.71. V79 のナノ粒子の紫外可視吸収スペクトル: メタノール分率依存性
(実線: 熱処理後, 破線: 熱処理前, 赤色: 40 %, 水色: 50 %, 緑色: 60 %)

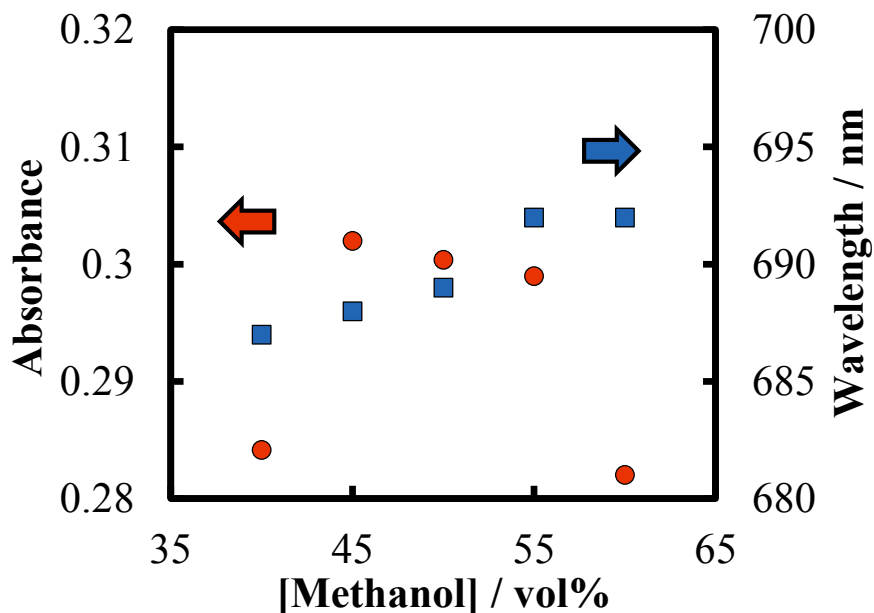


図 2.72. 極大波長および極大吸収での absorbance に対するメタノール分率依存性
また、貧溶媒としてエタノールと水の混合溶媒を用い、組成比を変化させた場合の

absorbance の関係を示す。(図 2.73 と図 2.74) エタノールの割合が 35%以上において熱処理を加えることにより、極大吸収波長の逆転が起こっていることがわかる。ただし、40%の結果より、これ以上エタノール分率を上げると、粒径が大きくなりすぎてしまうことがわかる。

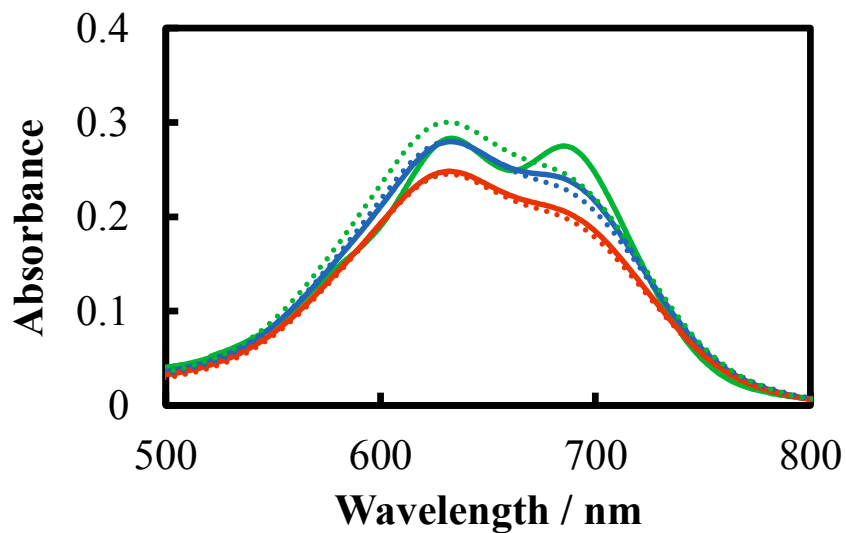


図 2.73. V79 のナノ粒子の紫外可視吸収スペクトル: エタノール分率依存性 (実線: 熱処理後, 破線: 熱処理前, 赤色: 0%, 水色: 10%, 緑色: 20%)

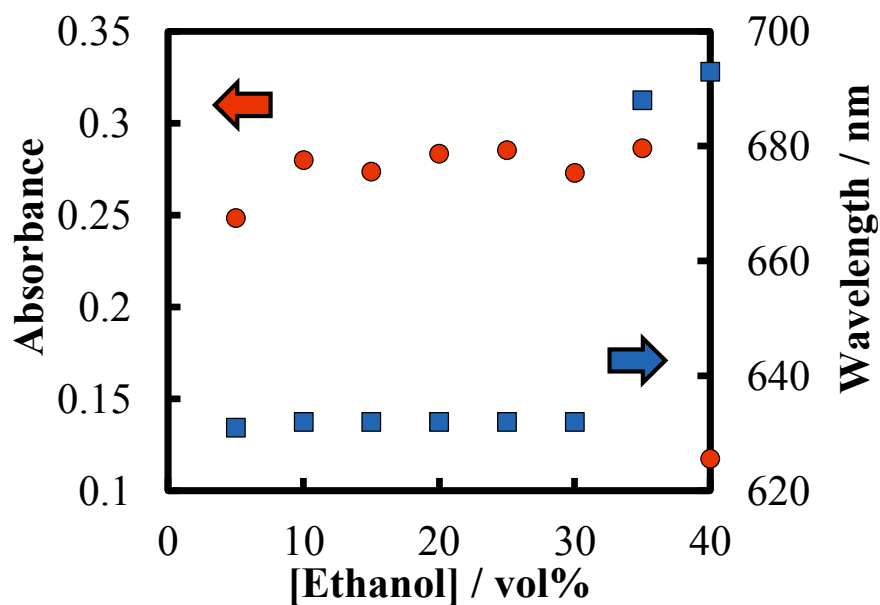


図 2.74. 極大波長および極大吸収での absorbance に対するエタノール分率依存性
貧溶媒として 1-プロパノールと水の混合溶媒を用い、組成比を変化させた場合の

absorbance の関係を示す。(図 2.75 と図 2.76) 1-プロパノールの場合には 20 %以上において熱処理を加えることにより、極大吸収波長の逆転が起こっている。ただし、25%の結果より、これ以上分率を上げると、粒径が大きくなりすぎてしまう。

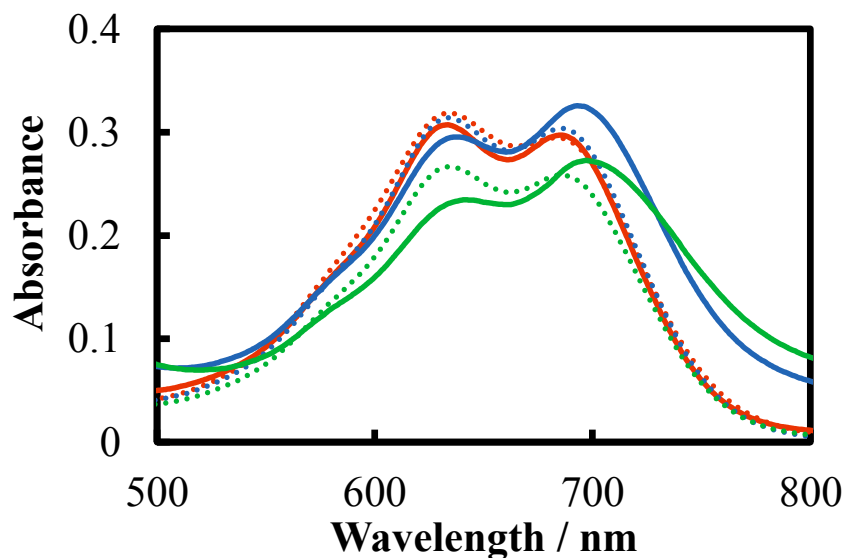


図 2.75. V79 のナノ粒子の紫外可視吸収スペクトル: 1-プロパノール分率依存性 (実線: 熱処理後, 破線: 熱処理前, 赤色: 10 %, 水色: 20 %, 緑色: 25 %)

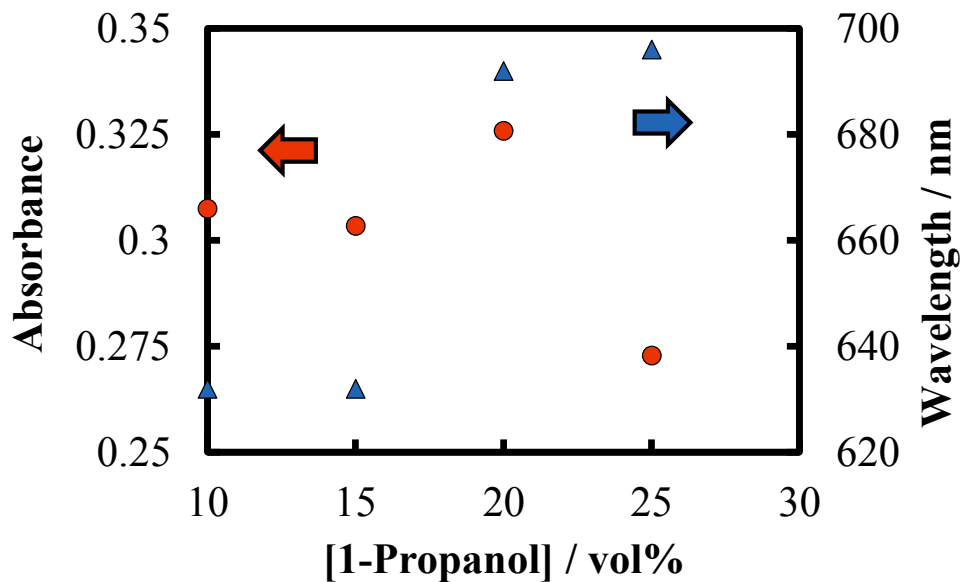


図 2.76. 極大波長および極大吸収での absorbance に対する 1-プロパノール分率依存性 2-プロパノールと水の混合溶媒を用い、組成比を変化させた場合の absorbance の関係を示

す。(図 2.77 と図 2.78) 2-プロパノールの場合には 20 % 以上において熱処理を加えることにより、極大吸収波長の逆転が起こっている。また、実験の行った組成範囲で粒径の増加は見られなかった。ただし、J-like 会合体に由来する absorbance の増加は確認できなかった。

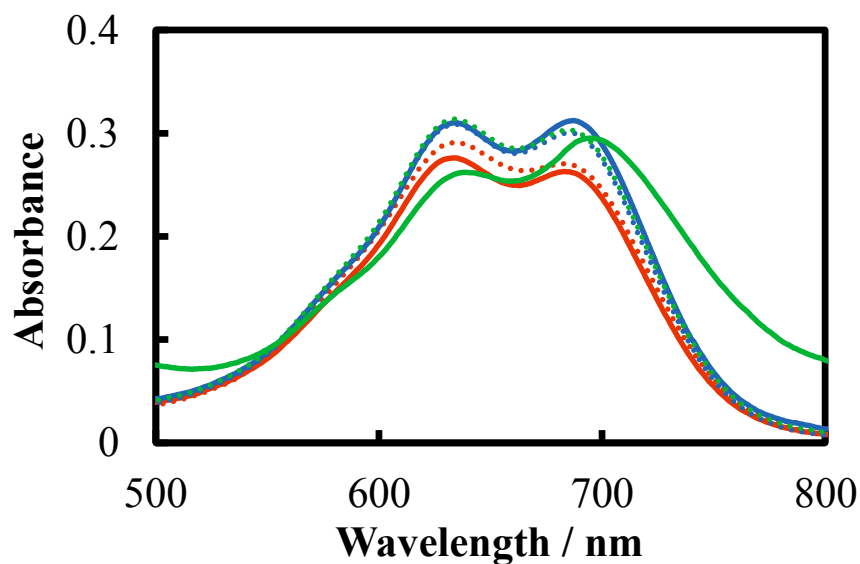


図 2.77. V79 のナノ粒子の紫外可視吸収スペクトル: 2-プロパノール分率依存性 (実線: 熱処理後, 破線: 熱処理前, 赤色: 10 %, 水色: 20 %, 緑色: 30 %)

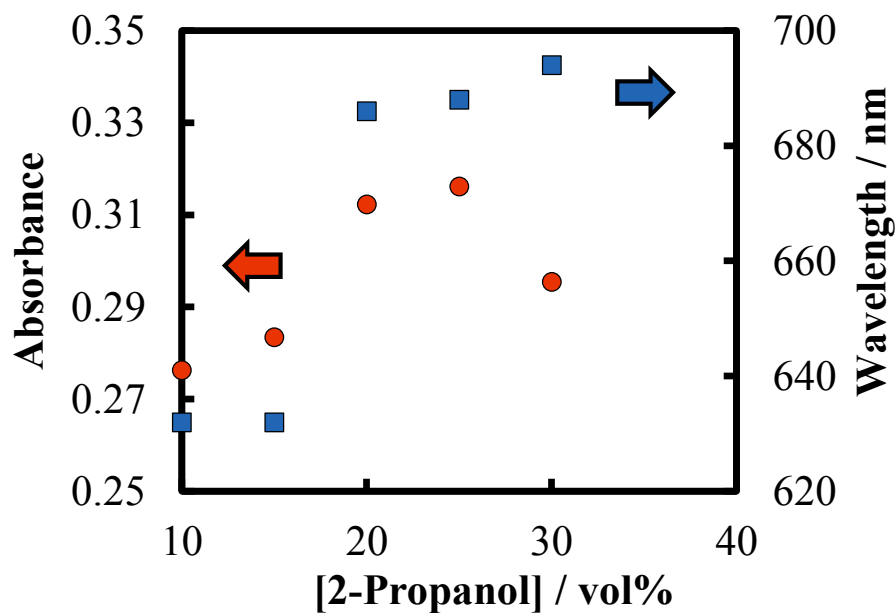


図 2.78. 極大波長および極大吸収での absorbance に対する 2-プロパノール分率依存性

THF と水の混合溶媒を用い、組成比を変化させた場合の absorbance の関係を示す。(図 2.79 と図 2.80) THF の場合はナノ粒子分散液作製後、分画 20 μm のろ紙にて濾過した。熱処理後のベースラインの上昇は散乱に起因していると考えられる。

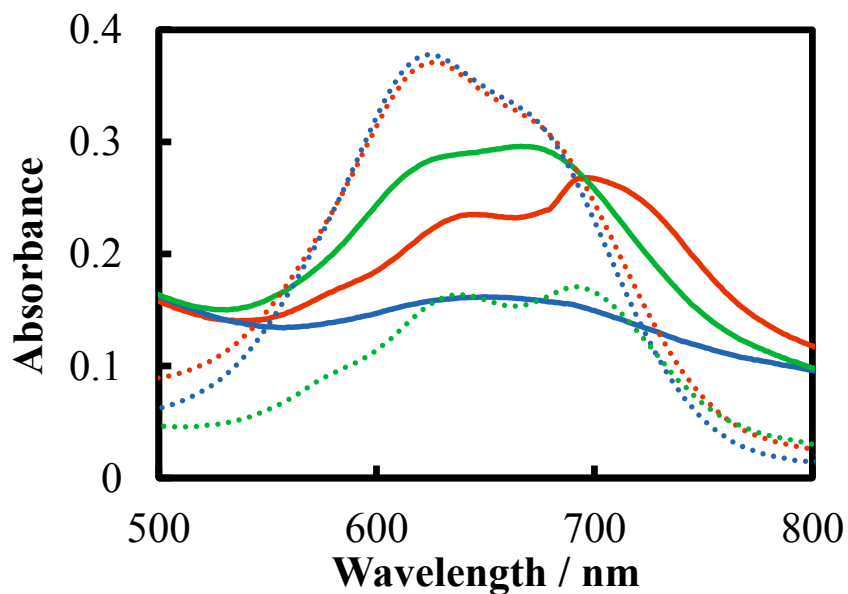


図 2.79. V79 のナノ粒子の紫外可視吸収スペクトル: THF 分率依存性 (実線: 熱処理後, 破線: 熱処理前, 赤色: 10%, 水色: 20%, 緑色: 30%)

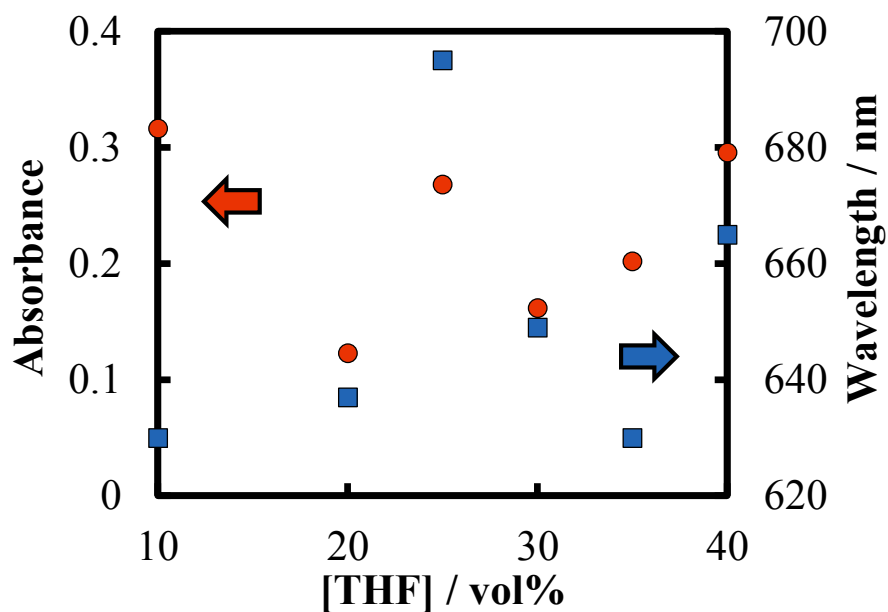


図 2.80. 極大波長および極大吸収での absorbance に対する THF 分率依存性

アセトンと水の混合溶媒を用い、組成比を変化させた場合の absorbance の関係を示す。(図 2.81 と図 2.82) アセトンの場合も同様にナノ粒子分散液作製後、分画 20 μm のろ紙にて濾過した。アセトンでは 30 %以上において熱処理を加えることにより、極大吸収波長の逆転が起こっている。また、分率 50 %の結果では、極大吸収波長が 700 nm 以上になった。

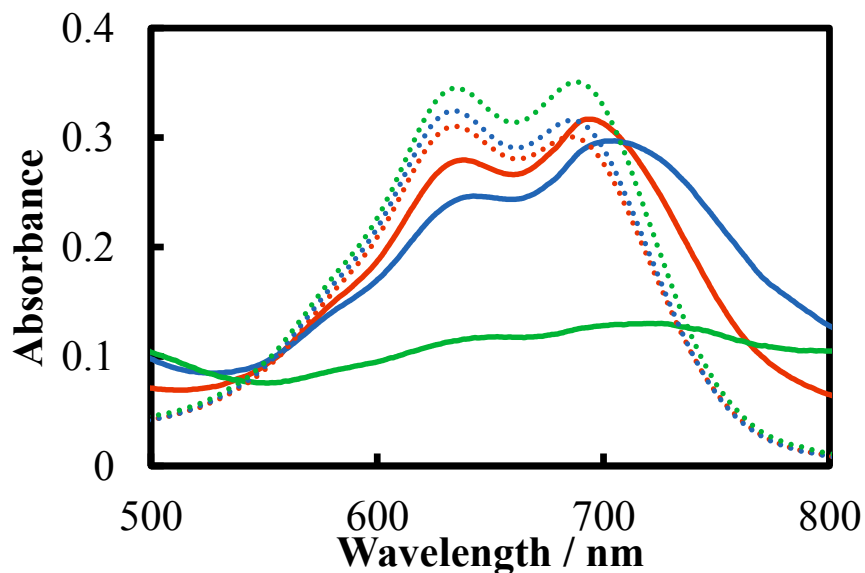


図 2.81. V79 のナノ粒子の紫外可視吸収スペクトル: アセトン分率依存性 (実線: 熱処理後, 破線: 熱処理前, 赤色: 40 %, 水色: 50 %, 緑色: 60 %)

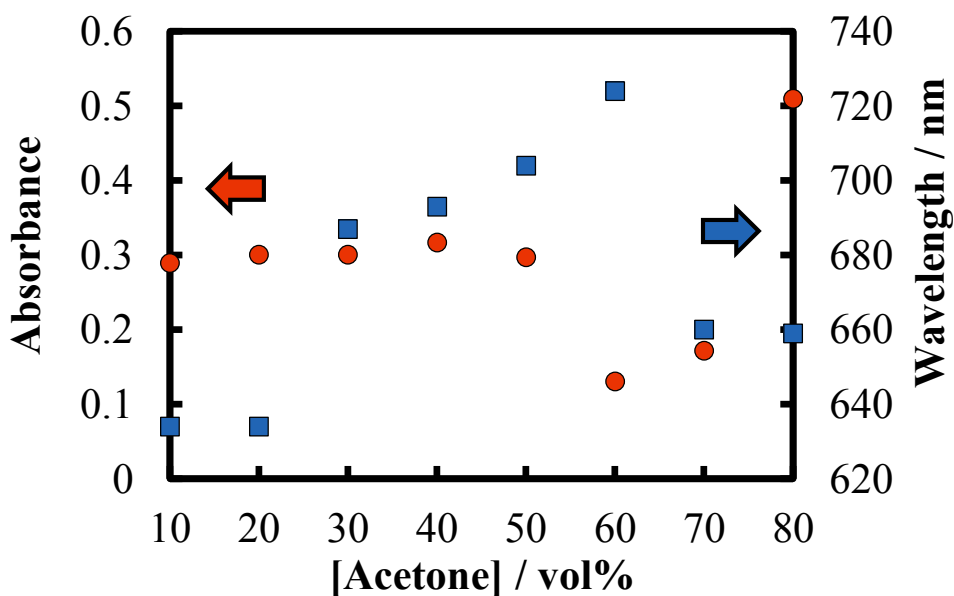


図 2.82. 極大波長および極大吸収での absorbance に対するアセトン分率依存性

1,4-ジオキサンと水の混合溶媒を用い、組成比を変化させた場合の absorbance の関係を示す。(図 2.83 と図 2.84) なおナノ粒子分散液作製後、分画 20 μm のろ紙にて濾過した。1,4-ジオキサンでは熱処理を加えることにより、検討を行った組成で極大吸収波長が 700 nm 以上になった。これは、1,4-ジオキサンの場合は、熱処理の温度を 85°C に設定したことに起因していると考えられる。高い温度で処理することにより結晶性向上が起りやすくなったといえる。ただし、アセトンの場合と同様にベースラインは高い。

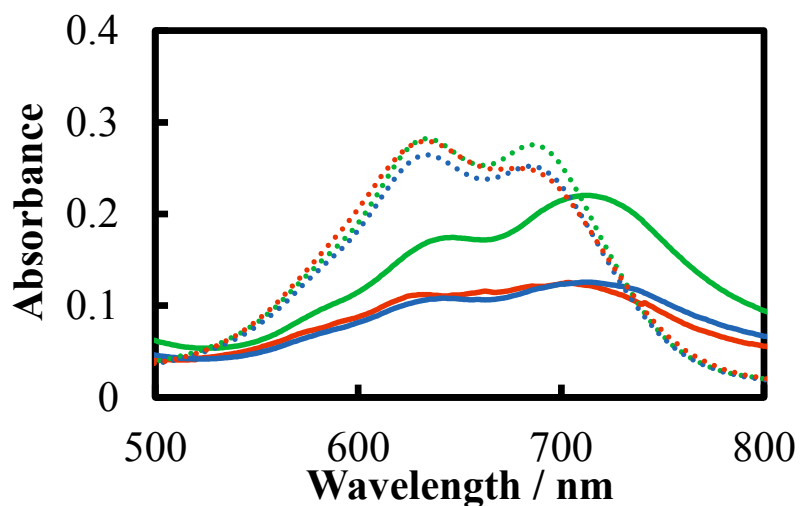


図 2.83. V79 のナノ粒子の紫外可視吸収スペクトル: 1,4-ジオキサン分率依存性
(実線: 熱処理後, 破線: 熱処理前, 赤色: 25 %, 水色: 30 %, 緑色: 35 %)

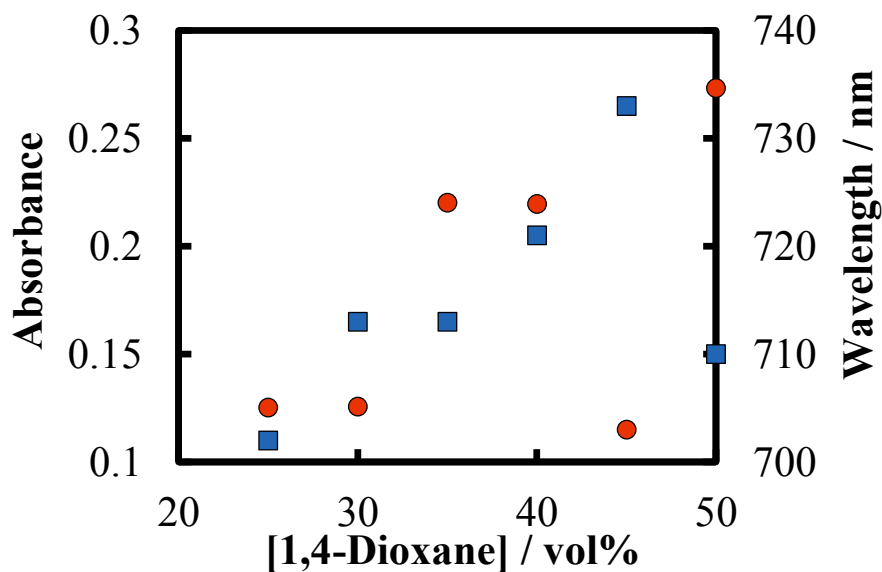


図 2.84. 極大波長および極大吸収での absorbance に対する 1,4-ジオキサン分率依存性

最後にピリジンと水の混合溶媒を用い、組成比を変化させた場合の absorbance の関係を示す。(図 2.85 と図 2.86) なおナノ粒子分散液作製後、分画 $20\ \mu\text{m}$ のろ紙にて濾過した。ピリジンも熱処理の温度を 85°C に設定したので、極大吸収波長が $700\ \text{nm}$ 以上になった。ただし、ベースラインも高い。以上より、V79 においては熱処理の温度を高くすると、結晶性向上を起しやすいたことがわかる。熱処理の温度が 60°C の場合においては貧溶媒としてアセトンと水の混合溶媒を用いたものが、最も結晶性向上を起こした。

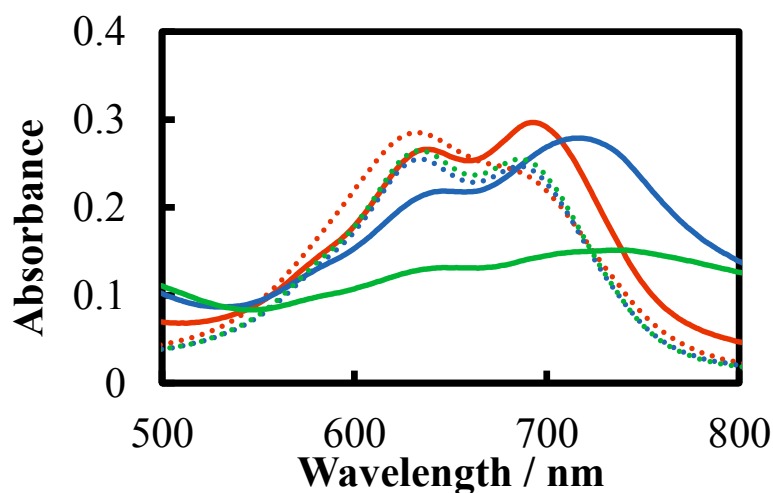


図 2.85. V79 のナノ粒子の紫外可視吸収スペクトル: ピリジン分率依存性 (実線: 熱処理後, 破線: 熱処理前, 赤色: 20 %, 水色: 30 %, 緑色: 40 %)

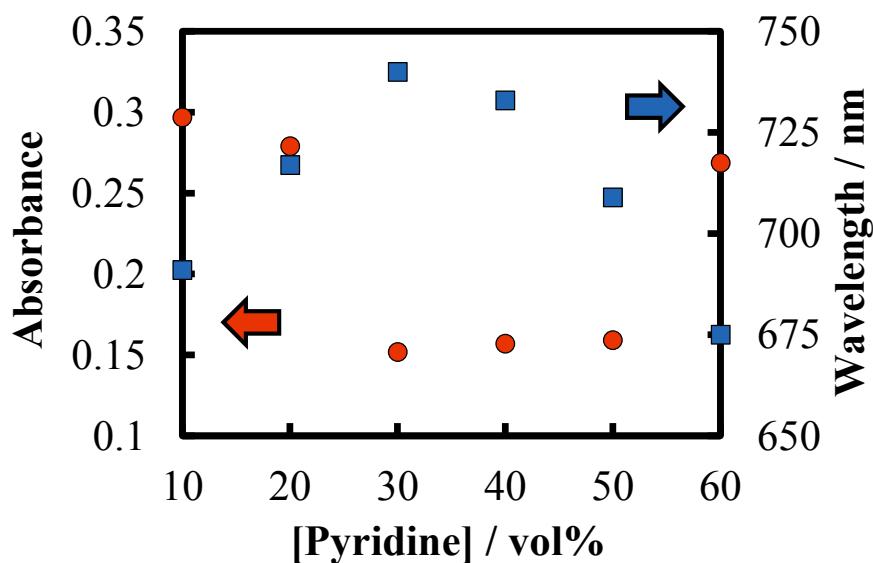


図 2.86. 極大波長および極大吸収での absorbance に対するピリジン分率依存性

以上より V79 のナノ粒子の作製において貧溶媒に種々の有機溶媒を水と混合した混合溶媒を用いると、スペクトルに変化が生じた。しかし、J-like 会合体の生成に起因する先鋭なスペクトルは観測されなかった。

また、V78 と V79 の比較としてその他のピオラントロン誘導体においてもナノ粒子を作製し、紫外可視吸収スペクトルを測定した。その結果を図 2.87 から図 2.89 に示す。いずれの化合物においても、J-like 会合体の生成に起因する先鋭なスペクトルは観測されなかった。アルキル鎖長が異なる以外は V78 とほとんど同じ構造の化合物ではあるが J-like 会合体ナノ粒子を生成しなかった理由として、ナノ粒子のパッキングが僅かな因子で変化してしまうことが考えられる。

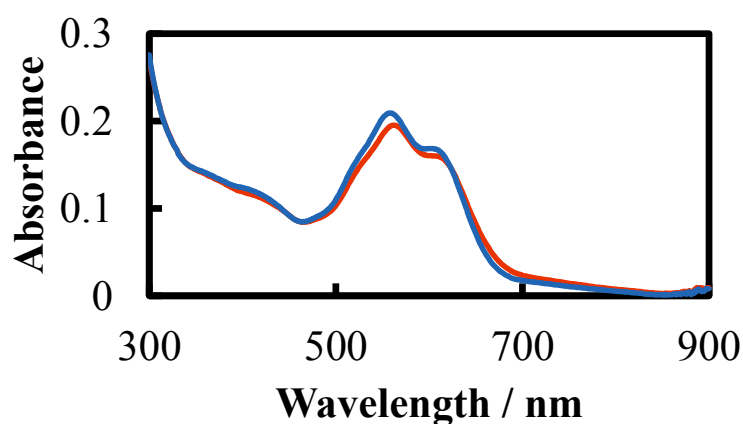


図 2.87. hyvio のナノ粒子の紫外可視吸収スペクトル
(赤色: 熱処理後, 青色: 熱処理前)

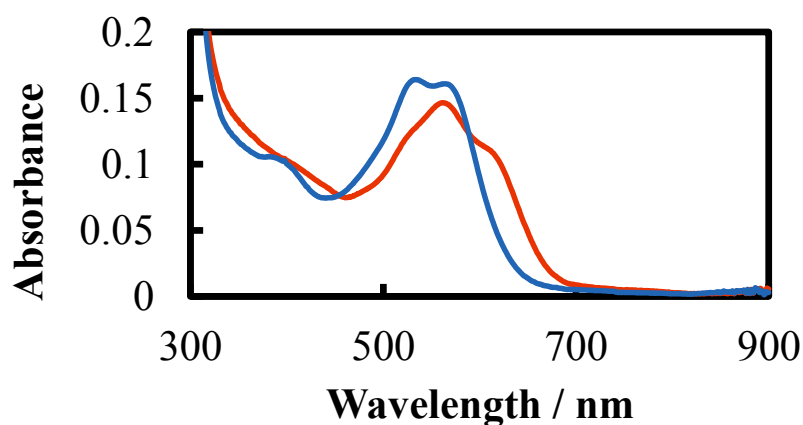


図 2.88. C2vio のナノ粒子の紫外可視吸収スペクトル
(赤色: 熱処理後, 青色: 熱処理前)

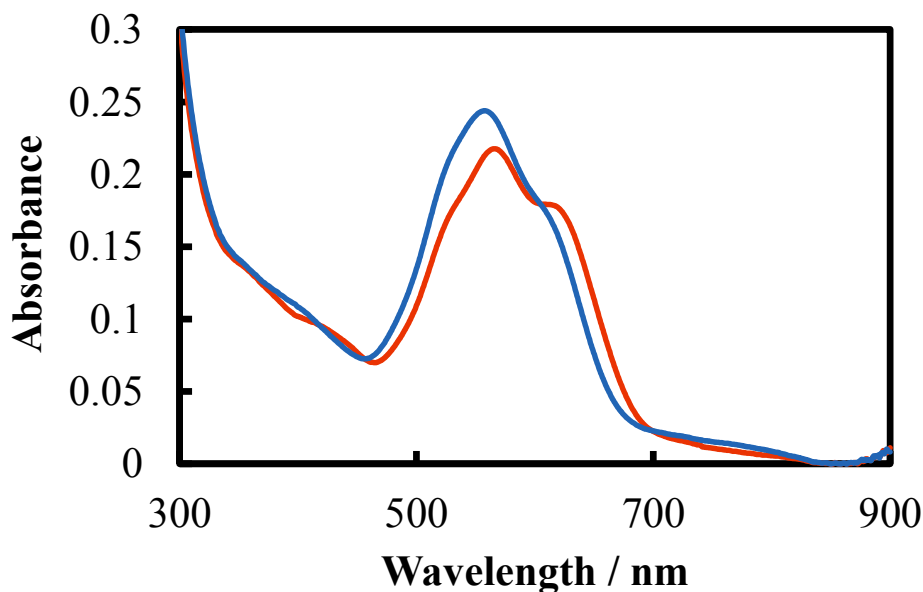


図 2.89. C8vio のナノ粒子の紫外可視吸収スペクトル
(赤色: 熱処理後, 青色: 熱処理前)

2.4 結論

- 貧溶媒にエタノールと水の混合溶媒を用いて再沈法を行い、ナノ粒子を作製しこれにより得られたナノ粒子に熱処理を加えることで結晶性向上が起こることを見出した。すなわち、紫外可視吸収スペクトルのレッドシフトと紫外可視吸収帯の先鋭化が観測された。V78、QA、DPP 誘導体においてこの現象が観測された。
- 紫外可視吸収スペクトルのレッドシフトと紫外可視吸収帯の先鋭化から、この結晶性向上は J-like 会合体の生成に起因していると判断した。
- J-like 会合体の性質を強く持つナノ粒子の作製の為に、その作製における最適条件を検討すると、V78 と DPP では、貧溶媒の温度、貧溶媒のエタノール分率、熱処理温度、熱処理時間が重要なパラメータであることが分かった。QA では、貧溶媒の温度、貧溶媒中のエタノール分率、良溶媒の QA 濃度、貧溶媒の攪拌速度が重要なパラメータであることが分かった。

2.5 参考文献

- 1) Stanislav Lunak Jr., Jan Vynuchal, Martin Vala, Lukas Havel and Radim Hrdina, *Dyes and Pigments*, **2009**, 82, 102–108
- 2) Min-Min Shi, Yi Chen, Ya-Xiong Nan, Jun Ling, Li-Jian Zuo, Wei-Ming Qiu, Mang Wang, and Hong-Zheng Chen, *J. Phys. Chem. B*, **2011**, 115, 618–623
- 3) ギュンター セイボルトバスフ, 光の平面集中法及び新規な蛍光性化合物 (公開番号: 昭 57-144889)

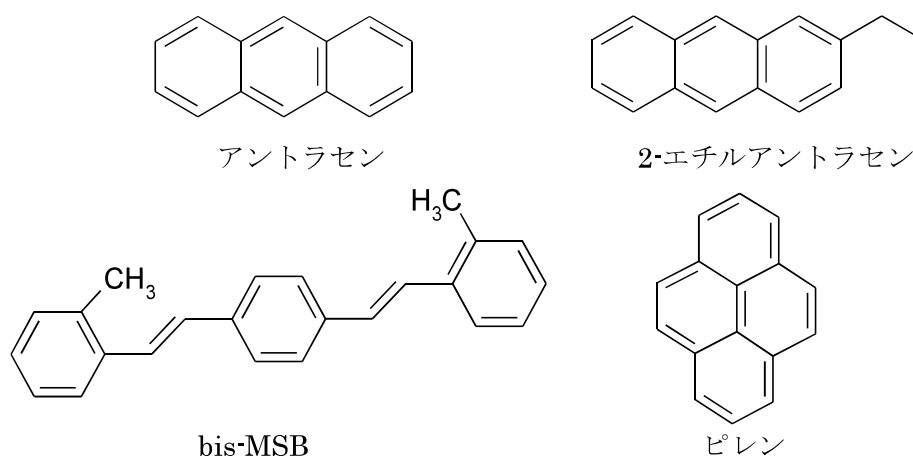
第3章 有機ナノ粒子の蛍光挙動

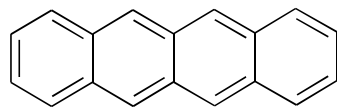
3.1 導入

前章では J-like 会合体の性質を有するナノ粒子の作製とその調製条件の検討について説明し、再沈法¹⁻⁴⁾を用いた有機ナノ粒子⁵⁻⁷⁾の作製の利点と新たな可能性を示すことができた。本章でも再沈法を用いた有機ナノ粒子の作製の利点として複合ナノ粒子について説明する。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。一方、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。したがって、本章ではホストとなるナノ粒子に蛍光性のドーパント分子をドーブすることにより蛍光性の複合ナノ粒子の作製を目的とした。また、前章の結晶性向上を起こしたナノ粒子^{8,9)}の蛍光挙動も観測した。熱処理により蛍光特性を改変し蛍光量子収率の高いナノ粒子を得ることができれば、バイオイメージングなどへの応用も広がると考えられる。

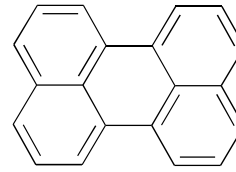
3.2 実験

図3.1 に本研究で用いた有機化合物の構造式を示す。これらの化合物においては何回か再結晶を行うことにより精製し実験に用いた。有機ナノ粒子の作製には、再沈法を用いた。その一例を示すと、約 1 ml の 2-エチルアントラセンアセトン溶液 (約 2×10^{-3} M) を激しく攪拌した 10°C の水 100 ml にシリンジを用いて滴下した。分散安定剤として PVA (100 ppm) を貧溶媒中に添加した。また、複合ナノ粒子作製においては、所定のドーブ濃度になるようにドーパントのアセトン溶液を調製し、これをホストのアセトン溶液と混合した溶液を 10°C の水 100 ml にシリンジを用いて滴下した。





ナフタセン



ペリレン

図 3.1. 試料の構造式

3.2.1 蛍光寿命

蛍光寿命測定ではフェムト秒チタンサファイヤレーザーの第二光調波 400 nm を励起光源とした。励起光を試料に照射することで試料が励起されて、これにより発生する蛍光をストリークカメラにより観測した。時間分解での蛍光強度を得ることにより、蛍光減衰曲線を得た。得られた蛍光減衰曲線を解析し、蛍光寿命を算出した。蛍光減衰曲線は、励起光源であるレーザー光の減衰項を含んでいる。レーザー光の減衰項と蛍光の減衰項は相関している為、合成積を用いる。すなわち、得られた蛍光減衰曲線を I として、レーザーパルス の時間プロファイル を L 、レーザー光を照射したときの蛍光応答を R とすると、 I は、

$$I(t) = \int_0^t L(t')R(t-t')dt'$$

と表される。蛍光応答を単一指数関数もしくは二つの単一指数関数であると仮定して蛍光減衰曲線をシミュレーションし、蛍光寿命を算出した^{10,11}。すなわち、

$$R(t) = \exp\left(-\frac{t}{t_1}\right)$$

もしくは、

$$R(t) = a_1 \exp\left(-\frac{t}{t_1}\right) + a_2 \exp\left(-\frac{t}{t_2}\right) \text{ を用いた。}$$

3.2.2 蛍光量子収率

蛍光スペクトル及び蛍光量子収率は絶対 PL 量子収率測定装置（浜松ホトニクス、C9920-03G）によって測定した。

3.3 結果と考察

3.3.1 複合ナノ粒子の蛍光特性の評価

図 3.2 から図 3.5 は、それぞれ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とピレンナノ粒子の紫外可視吸収スペクトルを示している。ナフトセンやペリレンなどのドーパントの濃度は非常に低いのでドーブしたホストナノ粒子の紫外可視吸収スペクトルは変化しなかった。

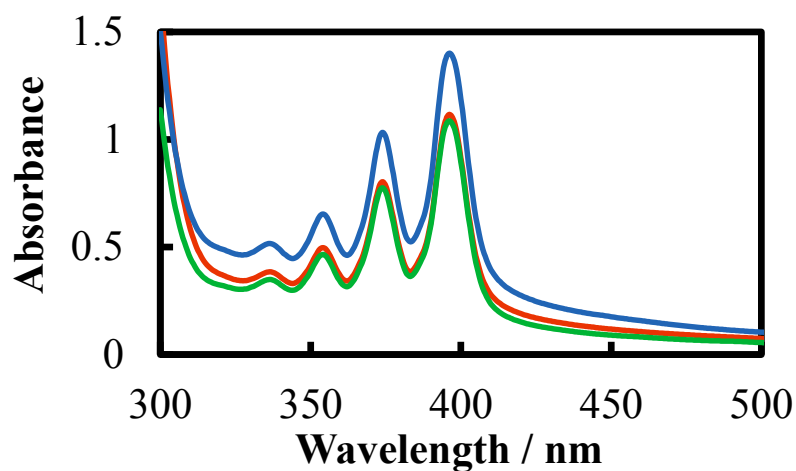


図 3.2. アントラセンナノ粒子の紫外可視吸収スペクトル (赤色: 単体ナノ粒子, 青色: ペリレンをドーブした複合ナノ粒子, 緑色: ナフトセンをドーブした複合ナノ粒子)

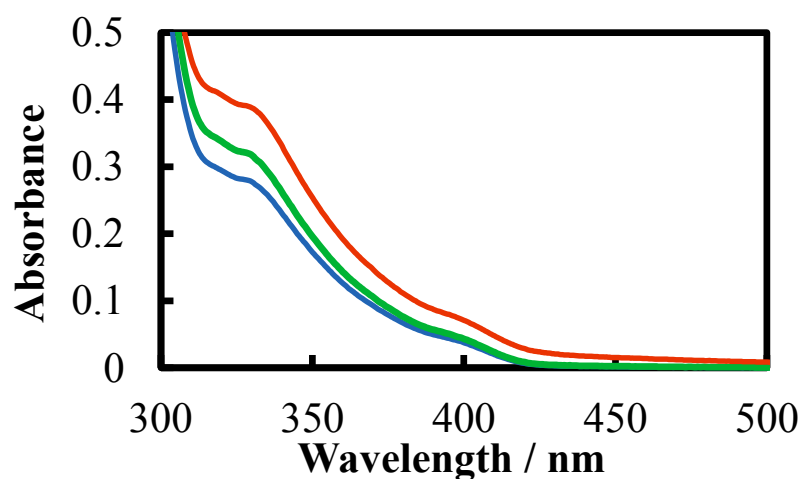


図 3.3. bis-MSB ナノ粒子の紫外可視吸収スペクトル (赤色: 単体ナノ粒子, 青色: ペリレンをドーブした複合ナノ粒子, 緑色: ナフトセンをドーブした複合ナノ粒子)

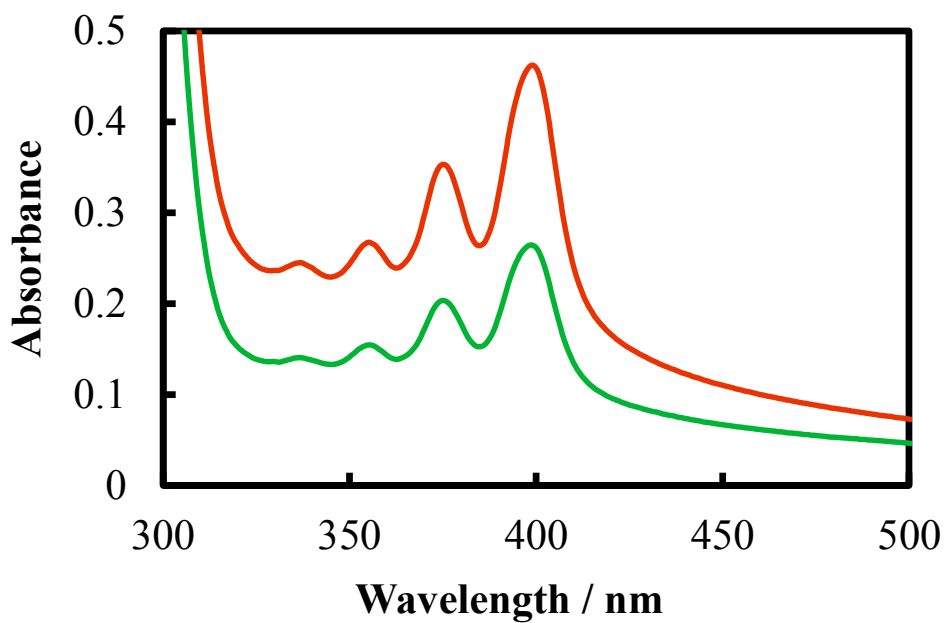


図 3.4. 2-エチルアントラセンナノ粒子の紫外可視吸収スペクトル
 (赤色: 単体ナノ粒子, 緑色: ナフタセンをドーピングした複合ナノ粒子)

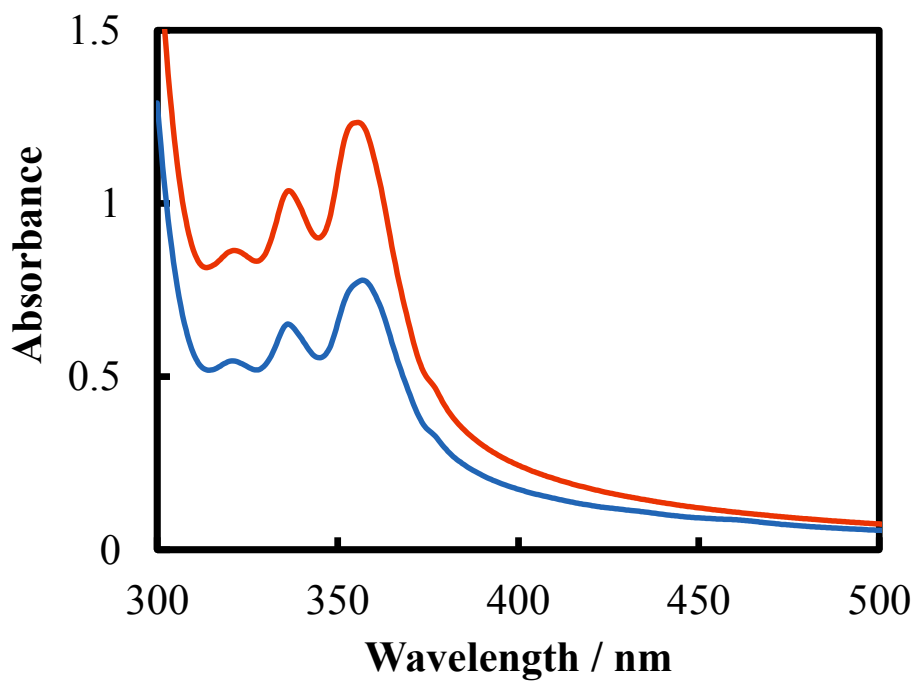


図 3.5. ピレンナノ粒子の紫外可視吸収スペクトル
 (赤色: 単体ナノ粒子, 青色: ペリレンをドーピングした複合ナノ粒子)

単体ナノ粒子および複合ナノ粒子の蛍光スペクトルおよび蛍光量子収率を測定した。蛍光スペクトルおよび蛍光量子収率測定では、すべての場合において励起波長は 375 nm を用いた。まず、図 3.6 にナフタセンをドーピングしたアントラセンナノ粒子の蛍光スペクトルを示す。アントラセン単体ナノ粒子の蛍光スペクトルは振電構造を有し、蛍光は弱かった。しかし、ナフタセンをドーピングするとアントラセン単体ナノ粒子に由来する蛍光が弱くなり、ドーパントであるナフタセンに由来する強い蛍光が現れた。この、アントラセン単体ナノ粒子に由来する蛍光は約 0.1 mol% のナフタセンをドーピングすることによって消失した。また、図 3.7 にペリレンをドーピングしたアントラセンナノ粒子の蛍光スペクトルを示す。ドーパントとしてペリレンを用いた場合においても、ドーピングするとアントラセンナノ粒子の蛍光は減少し、ペリレンの強い蛍光の蛍光が現れた。またナフタセンの場合と同様に、アントラセン単体ナノ粒子に由来する蛍光は約 0.1 mol% のペリレンをドーピングすることによって消失した。

アントラセンと同様に、**bis-MSB** においても複合ナノ粒子の蛍光スペクトルおよび蛍光量子収率を測定した。これを図 3.8 と図 3.9 に示した。**bis-MSB** 単体ナノ粒子の蛍光は弱かったが、ナフタセンやペリレンをドーピングすることによりドーパント由来の強い蛍光を観測した。しかし、**bis-MSB** にナフタセンをドーピングするには高いドーピング濃度が必要であった。これは、**bis-MSB** ナノ粒子にナフタセンが取り込まれにくかったことに起因すると考えられる。

図 3.10 にナフタセンをドーピングした 2-エチルアントラセンナノ粒子の蛍光スペクトルを示す。2-エチルアントラセン単体ナノ粒子の蛍光は弱かったが、ナフタセンをドーピングすることによりドーパント由来の強い蛍光を観測した。また、2-エチルアントラセン単体ナノ粒子に由来する蛍光は約 0.5 mol% のナフタセンをドーピングすることによって消失した。アントラセンと比較すると、2-エチルアントラセンでは多くのドーパントをドーピングしないと宿主単体ナノ粒子由来の蛍光は消失しなかった。これは、アントラセンナノ粒子に比べて、2-エチルアントラセンナノ粒子にナフタセンをドーピングすることはより困難であることを示している。なお、2-エチルアントラセンナノ粒子にはペリレンをドーピングすることはできなかった。

図 3.11 にペリレンをドーピングしたピレンナノ粒子の蛍光スペクトルを示す。ピレン単体ナノ粒子の蛍光スペクトルは振電構造ではなくブロードな蛍光バンドであり蛍光も弱かった。しかし、ペリレンをドーピングすることによりドーパント由来の強い蛍光を観測した。また、ピレン単体ナノ粒子に由来する蛍光は約 0.1 mol% のペリレンをドーピングすることによって消失した。なお、ピレンナノ粒子にはナフタセンをドーピングすることはできなかった。

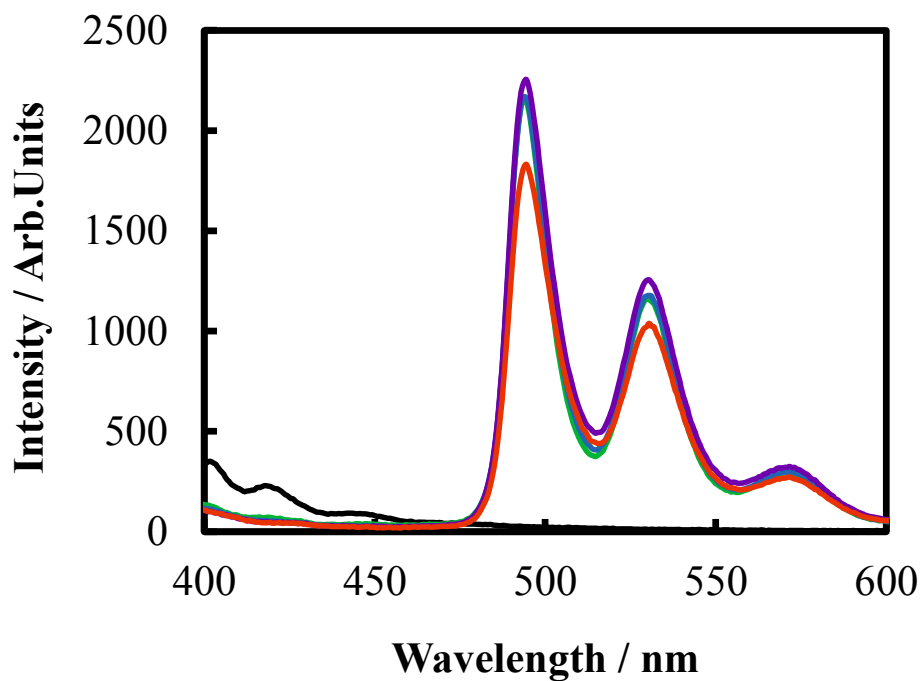


図 3.6. ナフタセンをドーブしたアントラセンナノ粒子の蛍光スペクトル
 (黒色: 0 mol%, 緑色: 0.1 mol%, 青色: 0.3 mol%, 紫色: 0.5 mol%, 赤色: 0.7 mol%)

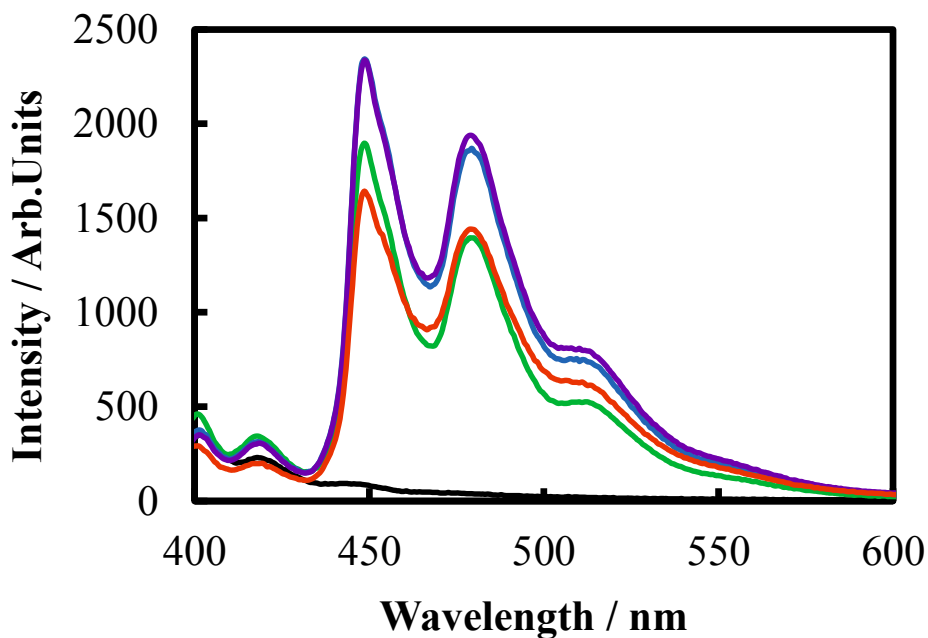


図 3.7. ペリレンをドーブしたアントラセンナノ粒子の蛍光スペクトル
 (黒色: 0 mol%, 緑色: 0.1 mol%, 青色: 0.3 mol%, 紫色: 0.5 mol%, 赤色: 0.7 mol%)

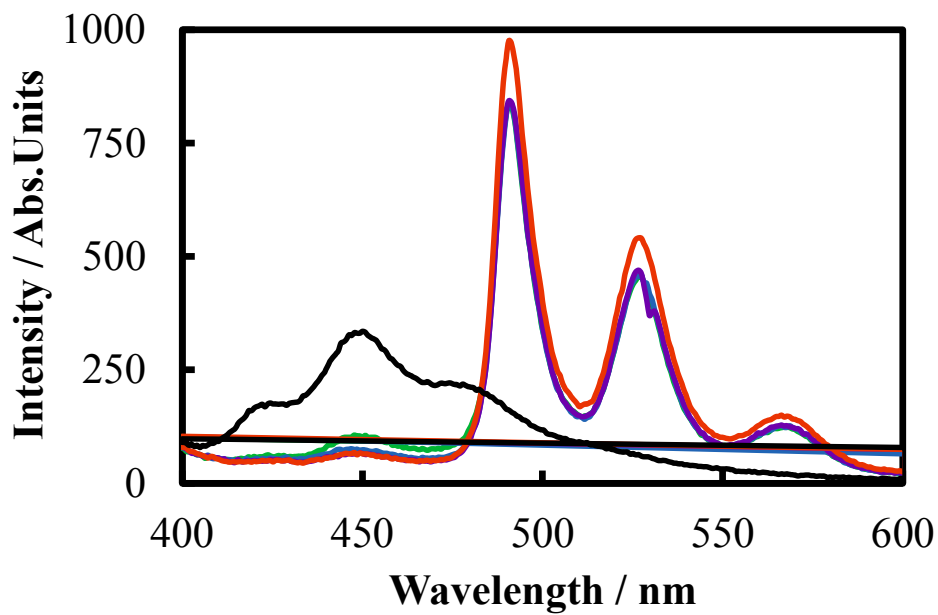


図 3.8. ナフタセンをドーピングした bis-MSB ナノ粒子の蛍光スペクトル
(黒色: 0 mol%, 緑色: 4 mol%, 青色: 6 mol%, 紫色: 8 mol%, 赤色: 10 mol%)

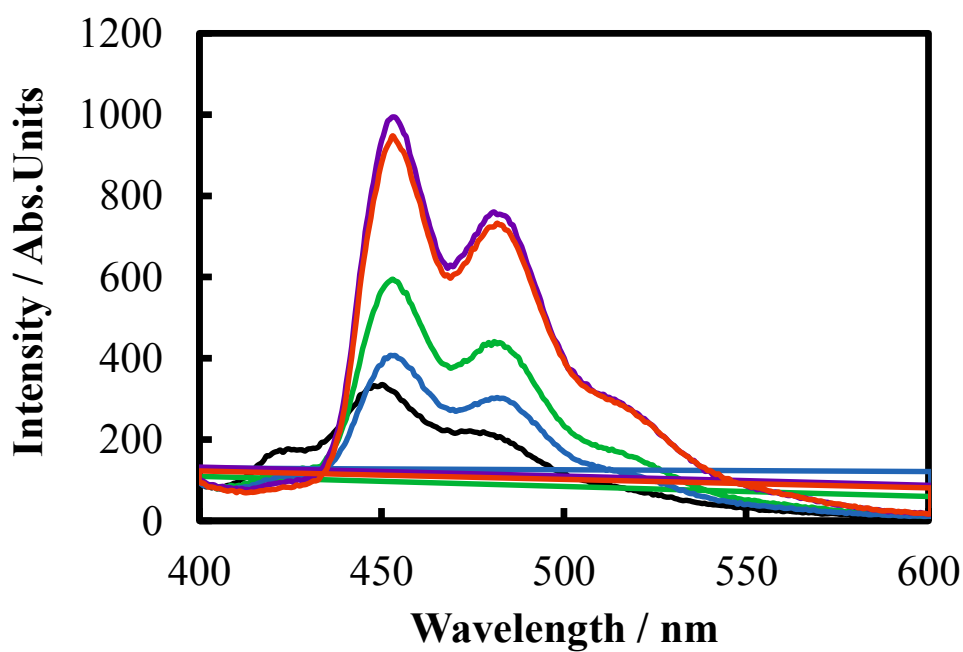


図 3.9. ペリレンをドーピングした bis-MSB ナノ粒子の蛍光スペクトル
(黒色: 0 mol%, 緑色: 0.5 mol%, 青色: 1.0 mol%, 紫色: 1.5 mol%, 赤色: 2.0 mol%)

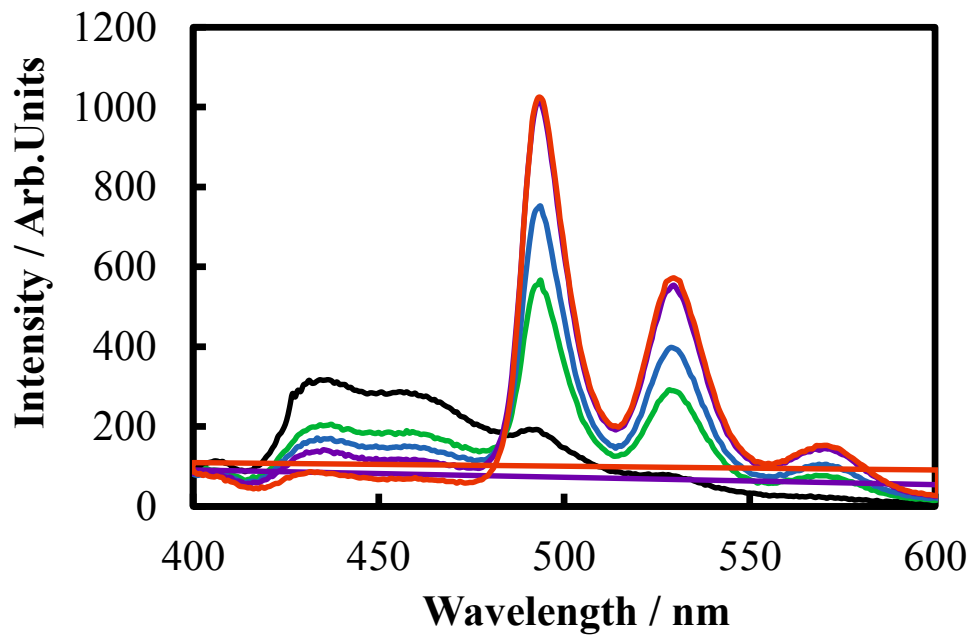


図 3.10. ナフタセンをドーピングした 2-エチルアントラセンナノ粒子の蛍光スペクトル (黒色: 0 mol%, 緑色: 0.05 mol%, 青色: 0.1 mol%, 紫色: 0.25 mol%, 赤色: 0.5 mol%)

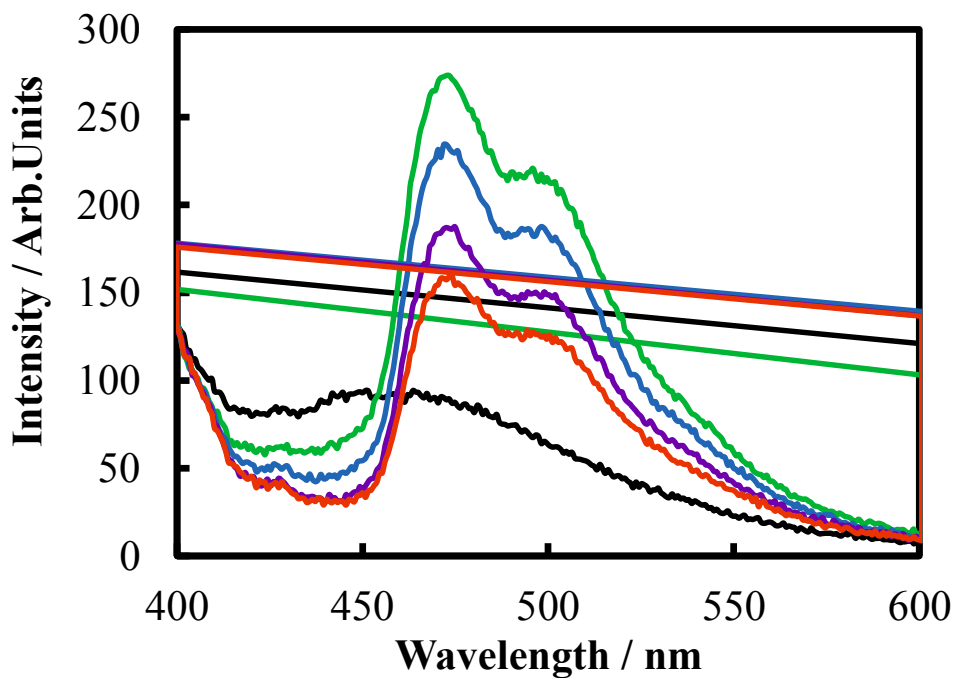


図 3.11. ペリレンをドーピングしたピレンナノ粒子の蛍光スペクトル (黒色: 0 mol%, 緑色: 0.05 mol%, 青色: 0.1 mol%, 紫色: 0.5 mol%, 赤色: 0.75 mol%)

図 3.12 にナフタセンをドーブしたアントラセンナノ粒子のドーブ濃度の蛍光量子収率依存性を示した。アントラセン単体ナノ粒子の蛍光量子収率は、約 0.10 と低いのに対し、ナフタセンをドーブしたアントラセンナノ粒子では蛍光量子収率が劇的に向上し、0.5 mol% のドーパント濃度で約 0.75 となった。これはホストであるアントラセンナノ粒子からドーパントであるナフタセンへのエネルギー移動が効率的に起こったことに起因すると考えられる。

同様に、ペリレンをドーブしたアントラセンナノ粒子のドーブ濃度の蛍光量子収率依存性を図 3.13 に示した。ペリレンをドーブしたアントラセンナノ粒子も 0.25 mol% のドーパント濃度で約 0.75 と劇的に高くなった。

bis-MSB ナノ粒子においても同様に蛍光量子収率を測定した。これを図 3.14 と図 3.15 に示した。bis-MSB 単体ナノ粒子の蛍光量子収率は約 0.15 であったのに対し、ナフタセンを 7.5 mol% ドーブした場合の蛍光量子収率は約 0.35 で、ペリレンを 2.0 mol% ドーブした場合の蛍光量子収率は約 0.55 とそれぞれ改善された。

図 3.16 にナフタセンをドーブした 2-エチルアントラセンナノ粒子の蛍光量子収率のドーブ濃度依存性を示した。2-エチルアントラセン単体ナノ粒子の蛍光量子収率は、約 0.23 となった。一方、ナフタセンをドーブした 2-エチルアントラセンナノ粒子では蛍光量子収率が向上し、1.0 mol% のドーパント濃度で約 0.52 となった。しかし、2-エチルアントラセンにおいてはナフタセンのドーブ濃度が高い条件では蛍光量子収率の低下が確認された。これはドーブ濃度が高い条件においてはドーパントであるナフタセンが蛍光を出しにくいダイマーを形成し、この準位にエネルギー移動が起こることで消光を起こしたものと考えられる。

図 3.17 にペリレンをドーブしたピレンナノ粒子の蛍光量子収率のドーブ濃度依存性を示した。ピレン単体ナノ粒子の蛍光量子収率は、約 0.2 となった。一方、ペリレンをドーブしたピレンナノ粒子では蛍光量子収率が向上し、0.1 mol% のドーパント濃度で約 0.58 となった。2-エチルアントラセンの場合と同様に、ピレンにおいてもドーブ濃度が高い条件では蛍光量子収率の低下が確認された。この原因は 2-エチルアントラセンの場合と同様であると考えられる。

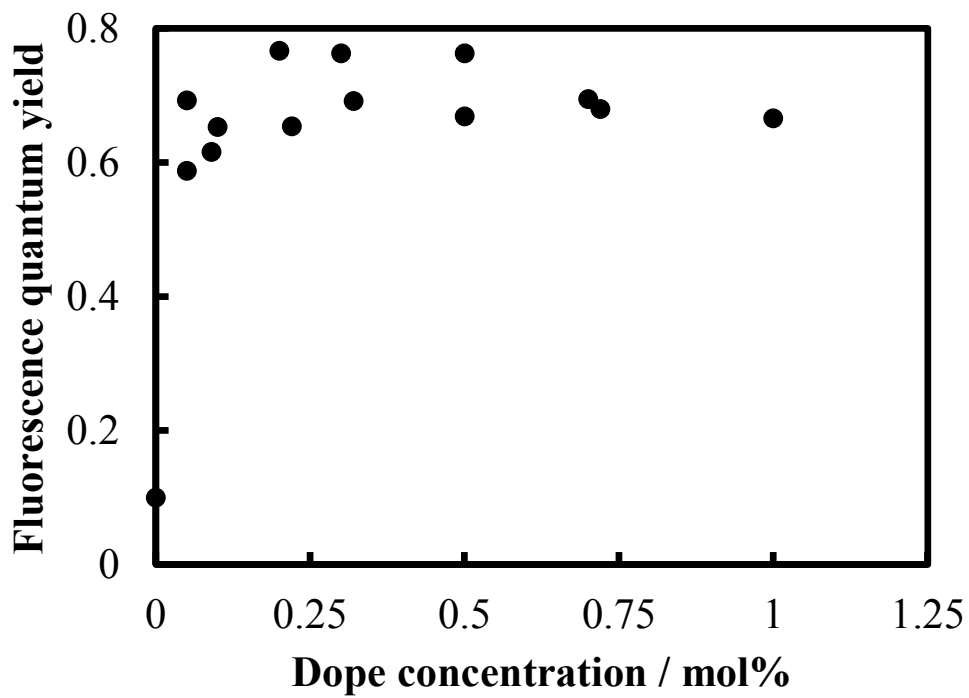


図 3.12. アントラセン複合ナノ粒子の蛍光量子収率に対するナフタセンのドーブ濃度依存性

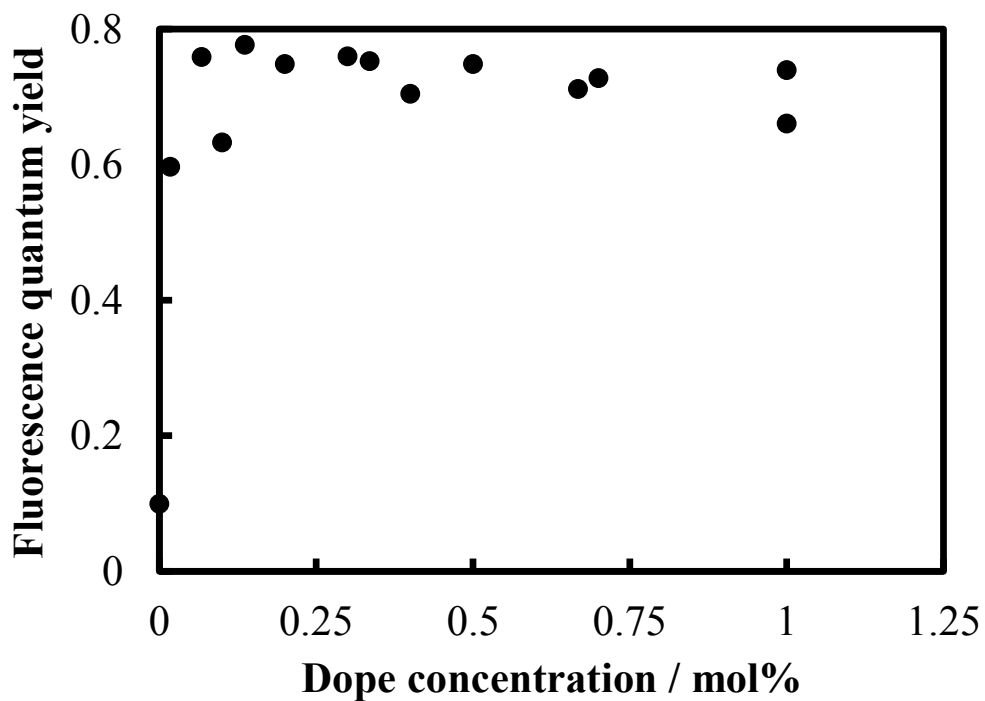


図 3.13. アントラセン複合ナノ粒子の蛍光量子収率に対するペリレンのドーブ濃度依存性

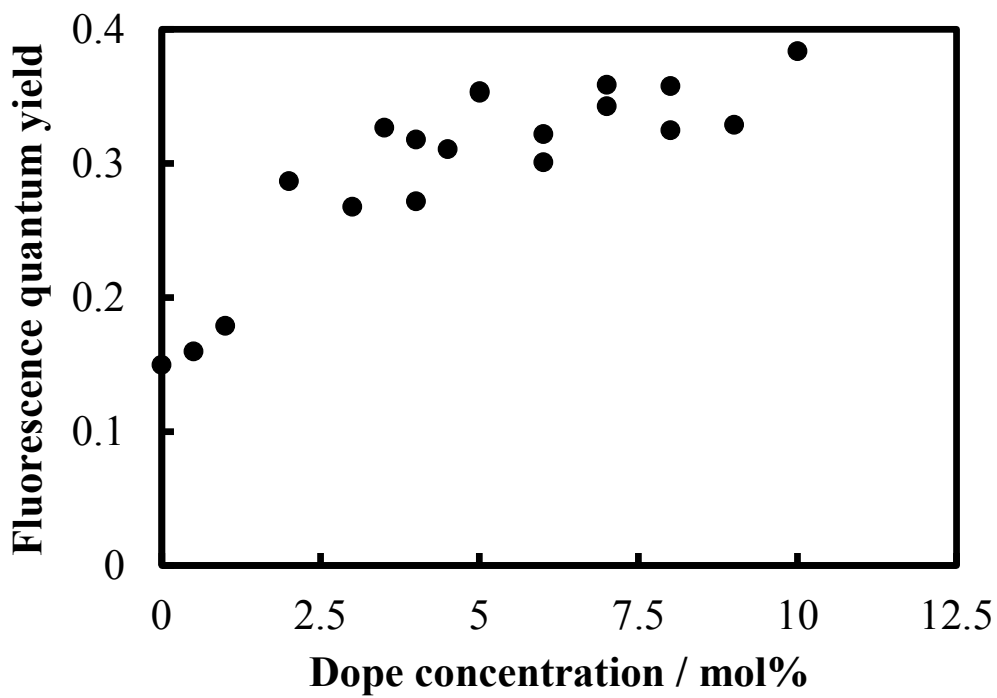


図 3.14. bis-MSB 複合ナノ粒子の蛍光量子収率に対するナフタセンのドーブ濃度依存性

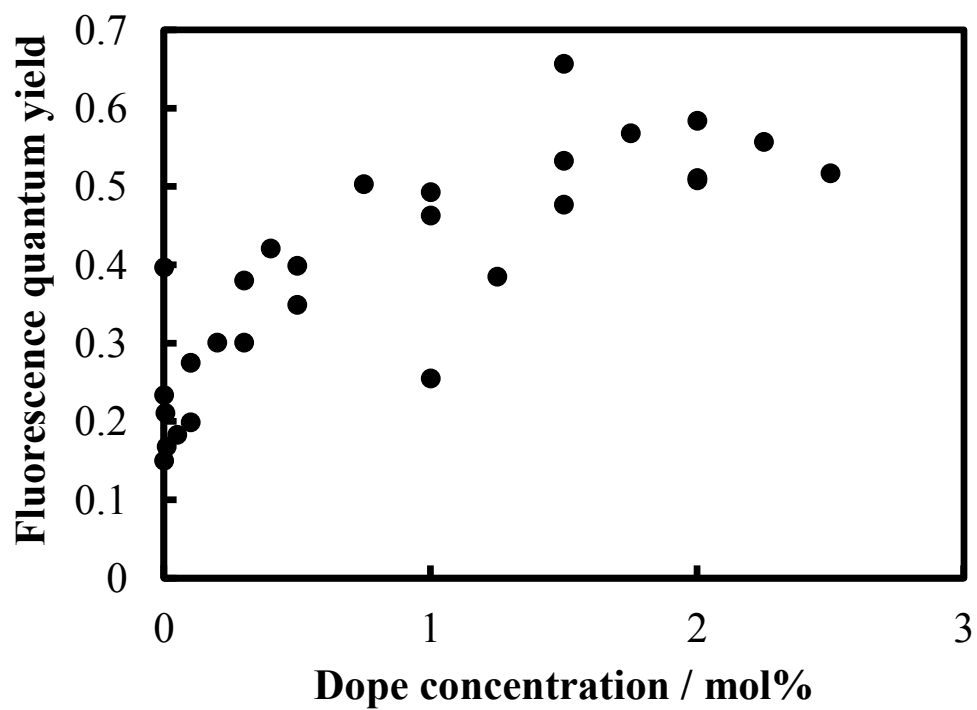


図 3.15. bis-MSB 複合ナノ粒子の蛍光量子収率に対するペリレンのドーブ濃度依存性

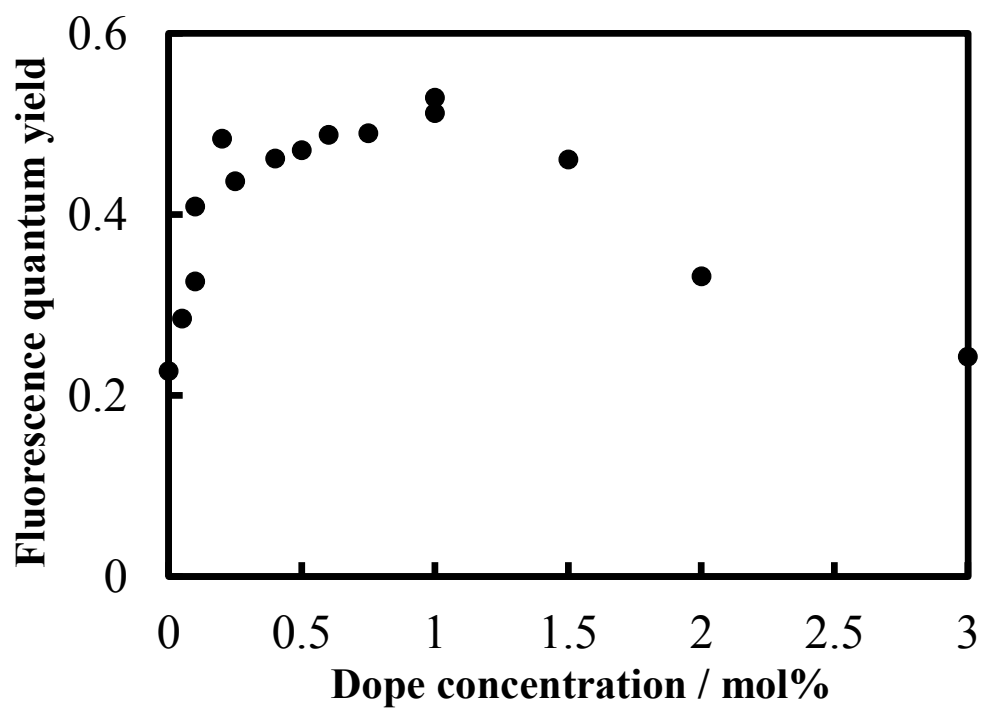


図 3.16. 2-エチルアントラセン複合ナノ粒子の蛍光量子収率に対するナフタセンのドーブ濃度依存性

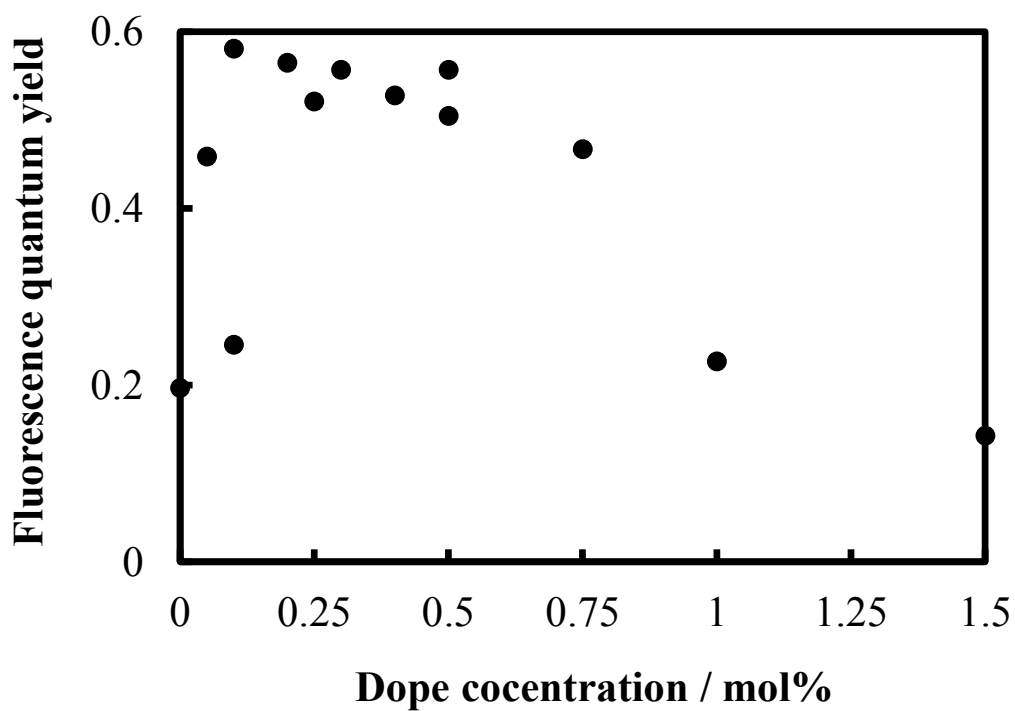


図 3.17. ピレン複合ナノ粒子の蛍光量子収率に対するペリレンのドーブ濃度依存性

ストリークカメラにより、複合ナノ粒子の蛍光減衰を測定し、それを解析した。0.5 mol%のナフタセンをドープしたアントラセンナノ粒子と 0.5 mol%のペリレンをドープしたアントラセンナノ粒子の蛍光減衰曲線とその解析結果を図 3.18 に示した。ナフタセンをドープしたアントラセンナノ粒子の蛍光減衰曲線は単一指数関数で解析できたが、ペリレンをドープしたアントラセンナノ粒子の蛍光減衰曲線は単一指数関数で解析できなかつたため、2つの指数関数を用いて解析した。

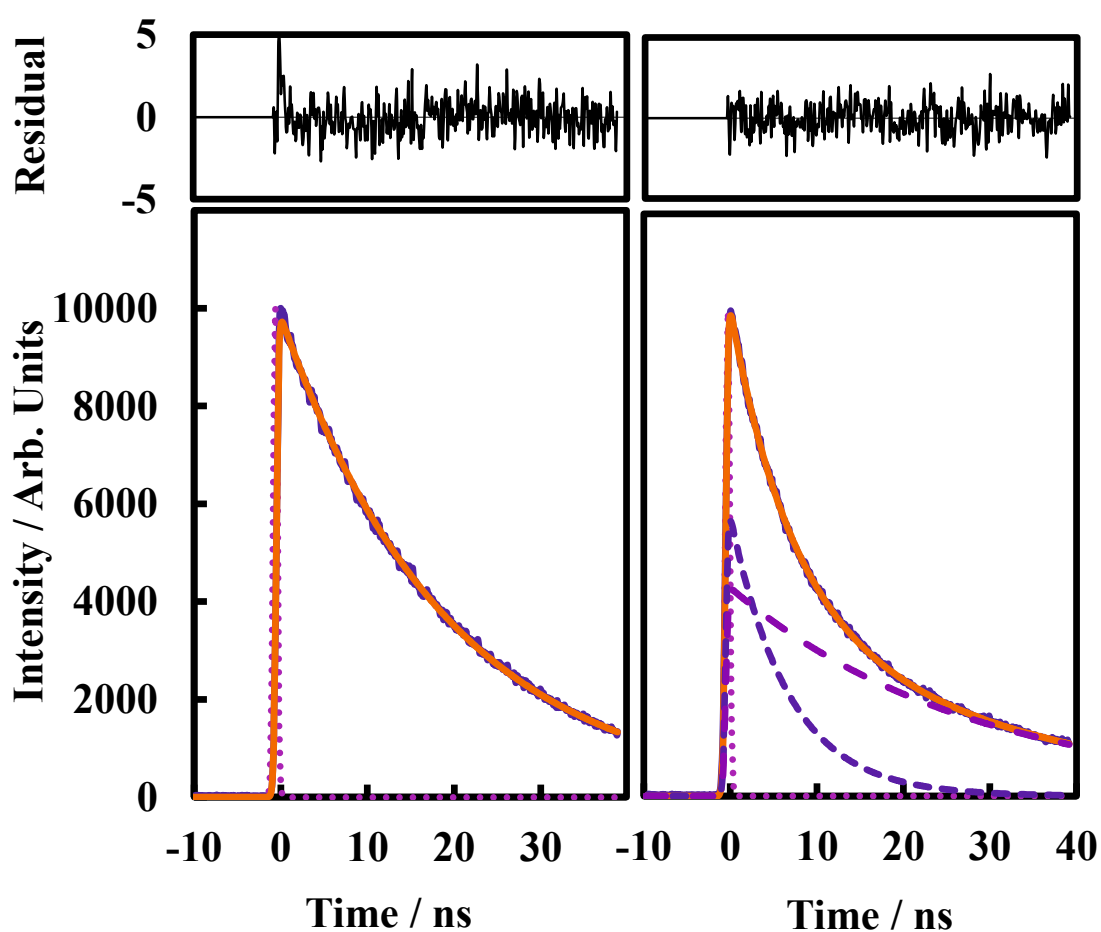


図 3.18. アントラセンの複合ナノ粒子の蛍光減衰曲線

(左図: 0.5 mol%ナフタセンドープ, 右図: 0.5 mol%ペリレンドープ,
濃青色実線: 試料の蛍光減衰曲線の測定結果, 薄赤色点線: レーザーの蛍光減衰曲線, 橙色
実線: 試料の蛍光減衰曲線の解析結果, 青色破線: 解析結果の指数関数の第 1 成分, 紫色破
線: 解析結果の指数関数の第 2 成分)

同様に、5 mol%のナフタセンをドーピングした bis-MSB ナノ粒子と 1.0 mol%のペリレンをドーピングした bis-MSB ナノ粒子の蛍光減衰曲線とその解析結果を図 3.19 に示した。bis-MSB ナノ粒子ではどちらの場合も単一指数関数で解析できなかつたため、2つの指数関数を用いて解析した。

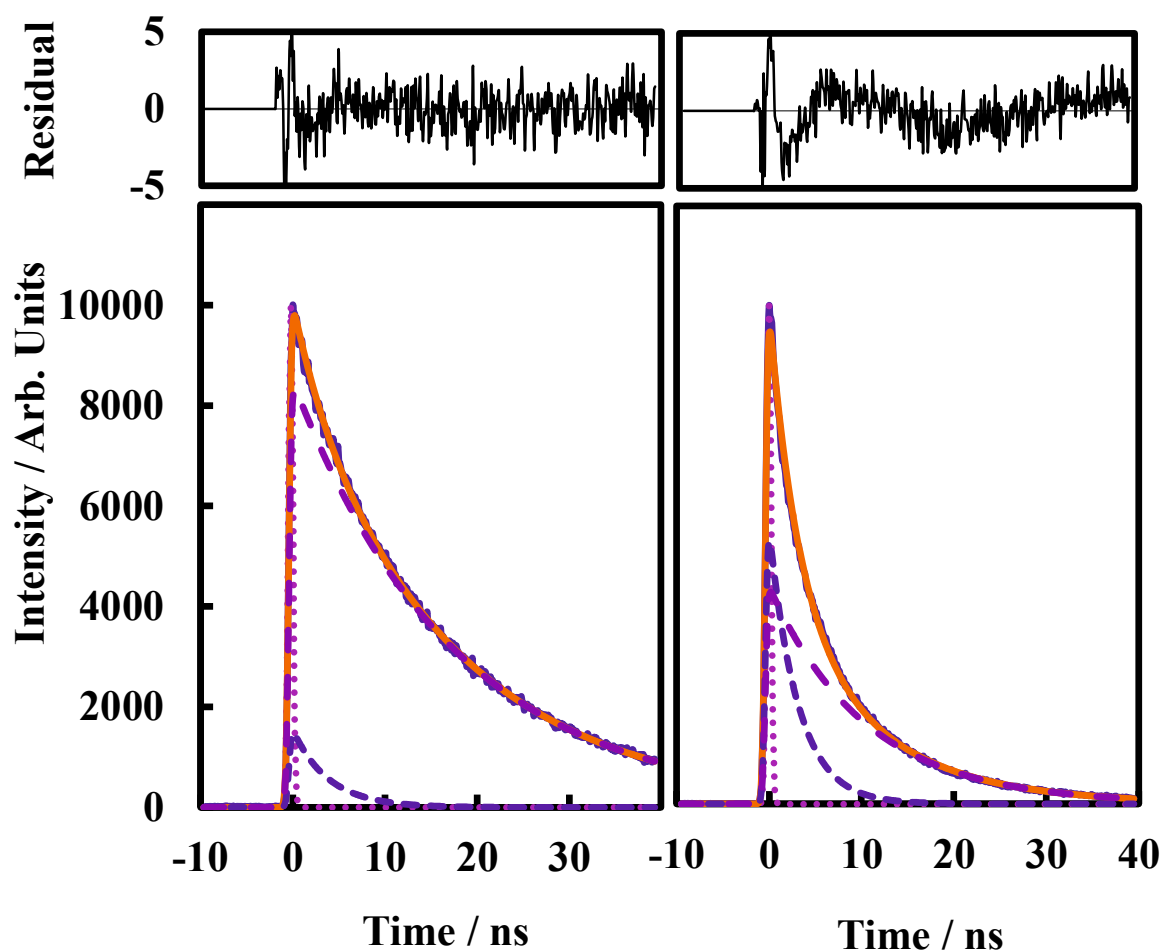


図 3.19. bis-MSB の複合ナノ粒子の蛍光減衰曲線

(左図: 5 mol%ナフタセンドーピング, 右図: 1.0 mol%ペリレンドーピング,
 濃青色実線: 試料の蛍光減衰曲線の測定結果, 薄赤色点線: レーザーの蛍光減衰曲線, 橙色
 実線: 試料の蛍光減衰曲線の解析結果, 青色破線: 解析結果の指数関数の第 1 成分, 紫色破
 線: 解析結果の指数関数の第 2 成分)

図 3.20 に 0.5 mol% のナフタセンをドーピングした 2-エチルアントラセンナノ粒子の蛍光減衰曲線とその解析結果を示した。2-エチルアントラセンナノ粒子でもどちらの場合においても単一指数関数で解析できなかつたため、2 つの指数関数を用いて解析した。

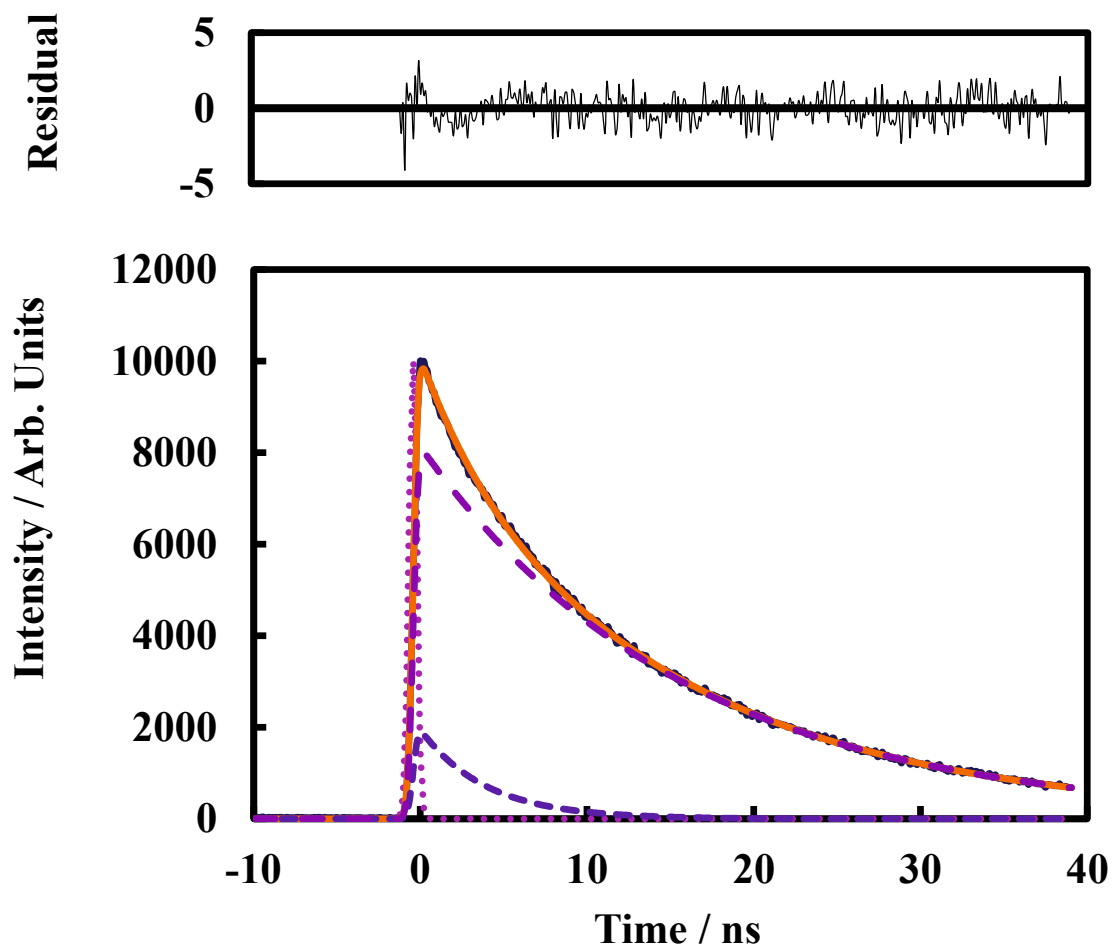


図 3.20. 0.5 mol% のナフタセンをドーピングした 2-エチルアントラセンナノ粒子の蛍光減衰曲線

(濃青色実線: 試料の蛍光減衰曲線の測定結果, 薄赤色点線: レーザーの蛍光減衰曲線, 橙色実線: 試料の蛍光減衰曲線の解析結果, 青色破線: 解析結果の指数関数の第 1 成分, 紫色破線: 解析結果の指数関数の第 2 成分)

図 3.21 に 0.5 mol% のペリレンをドーブしたピレンナノ粒子の蛍光減衰曲線とその解析結果を示した。ピレンナノ粒子でもどちらの場合においても単一指数関数で解析できなかったため、2つの指数関数を用いて解析した。

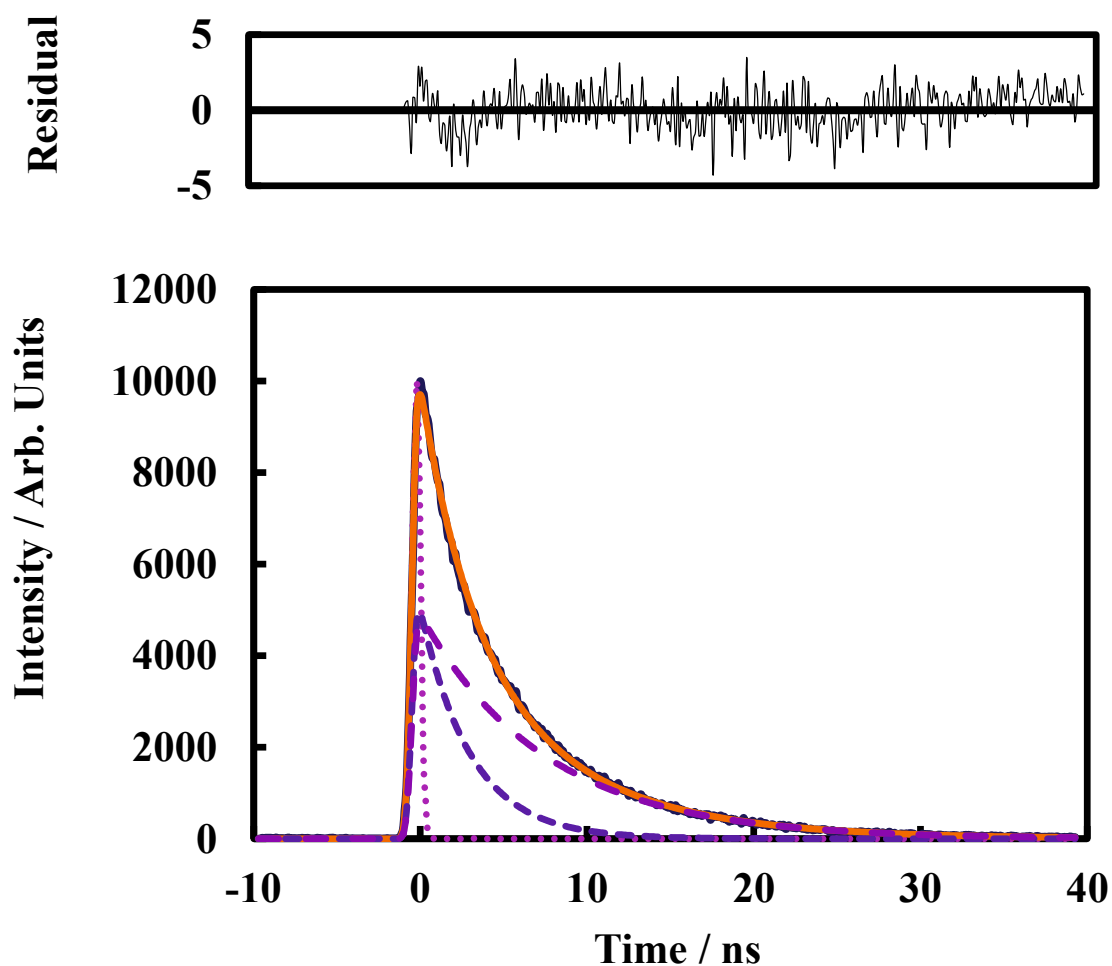


図 3.21. 0.5 mol% のペリレンをドーブしたピレンナノ粒子の蛍光減衰曲線
(濃青色実線: 試料の蛍光減衰曲線の測定結果, 薄赤色点線: レーザーの蛍光減衰曲線, 橙色
実線: 試料の蛍光減衰曲線の解析結果, 青色破線: 解析結果の指数関数の第 1 成分, 紫色破
線: 解析結果の指数関数の第 2 成分)

ナフタセンをドーブしたアントラセンナノ粒子および、ペリレンをドーブしたアントラセンナノ粒子の蛍光減衰曲線を解析することにより蛍光寿命を算出した。これを、表 3.1 と表 3.2 に記載した。単体ナノ粒子では蛍光寿命は短かったが、ナフタセンやペリレンをドーブすることにより蛍光寿命が長くなった。これは、ドーパントであるナフタセンやペリレンに由来する蛍光に起因していると考えられる。また、ドーブ濃度を高くすると蛍光寿命が徐々に短くなっているのは、ドーパント同士がダイマーを形成していることに起因していると考えられる。

表 3.1. ナフタセンをドーブしたアントラセンナノ粒子の蛍光寿命

Concentration of naphthacene / mol%	Fluorescence lifetime / ns	
	Fast(Weight)	Slow(Weight)
0	1.83 (94.1 %)	15.3 (5.9 %)
0.25	21.1(-)	-(-)
0.50	19.3(-)	-(-)
1.00	0.44 (15.8 %)	17.3 (84.2 %)

表 3.2. ペリレンをドーブしたアントラセンナノ粒子の蛍光寿命

Concentration of perylene / mol%	Fluorescence lifetime / ns	
	Fast(Weight)	Slow(Weight)
0	1.83 (94.1 %)	15.3 (5.9 %)
0.25	8.71 (61.8 %)	33.7 (38.2 %)
0.50	6.68 (58.7 %)	28.0 (41.3 %)
1.00	5.77 (56.8 %)	22.2 (43.2 %)

表 3.3 と表 3.4 にナフタセンをドーブした bis-MSB ナノ粒子および、ペリレンをドーブした bis-MSB ナノ粒子の蛍光寿命を記載した。アントラセンナノ粒子の結果と同様に、単体ナノ粒子では蛍光寿命は短かったが、ナフタセンやペリレンをドーブすることにより蛍光寿命が長くなった。

表 3.3. ナフタセンをドーブした bis-MSB ナノ粒子の蛍光寿命

Concentration of naphthacene / mol%	Fluorescence lifetime / ns	
	Fast(Weight)	Slow(Weight)
0	1.23 (81.9 %)	5.72 (18.1 %)
2.00	1.01 (25.3 %)	17.5 (74.7 %)
5.00	3.87 (16.4 %)	17.6 (83.6 %)
8.00	3.55 (18.6 %)	17.0 (81.4 %)

表 3.4. ペリレンをドーブした bis-MSB ナノ粒子の蛍光寿命

Concentration of perylene / mol%	Fluorescence lifetime / ns	
	Fast(Weight)	Slow(Weight)
0	1.23 (81.9 %)	5.72 (18.1 %)
0.10	3.49 (56.1 %)	11.1 (43.9 %)
1.00	3.07 (57.9 %)	10.5 (42.1 %)
2.00	3.79 (58.4 %)	11.7 (41.6 %)

表 3.5 にナフタセンをドーブした 2-エチルアントラセンナノ粒子の蛍光寿命を記載した。2-エチルアントラセンにおいても単体ナノ粒子では蛍光寿命は短かったが、ナフタセンやペリレンをドーブすることにより蛍光寿命が長くなった。

表 3.5. ナフタセンをドーブした 2-エチルアントラセンナノ粒子の蛍光寿命

Concentration of naphthacene / mol%	Fluorescence lifetime / ns	
	Fast(Weight)	Slow(Weight)
0	1.51 (86.3 %)	9.46 (13.7 %)
0.25	3.75 (11.2 %)	16.7 (88.8 %)
0.50	3.92 (20.5 %)	15.7 (79.5 %)
1.00	6.28 (12.5 %)	15.6 (87.5 %)

表 3.6 にペリレンをドーブしたピレンナノ粒子の蛍光寿命を記載した。ドーブ濃度を高くすると蛍光寿命が徐々に短くなっているのは、ドーパント同士がダイマーを形成していることに起因していると考えられる。

表 3.6. ペリレンをドーブしたピレンナノ粒子の蛍光寿命

Concentration of perylene / mol%	Fluorescence lifetime / ns	
	Fast(Weight)	Slow(Weight)
0	- (-)	- (-)
0.25	4.21 (52.1 %)	9.39 (47.9 %)
0.50	3.00 (53.0 %)	7.51 (47.0 %)
1.00	2.70 (60.4 %)	6.84 (39.6 %)

2-エチルアントラセンとピレンにおいては多結晶の蛍光スペクトルと蛍光量子収率を測定した。これをそれぞれ、図 3.22 と表 3.7 に記載した。2-エチルアントラセンナノ粒子の蛍光量子収率の値は多結晶とほぼ同じであったが、ピレンでは多結晶と比較するとナノ粒子は低い蛍光量子収率を有していた。多結晶とナノ粒子との間の蛍光量子収率の差は、ナノ粒子の結晶性に起因すると考えられる。

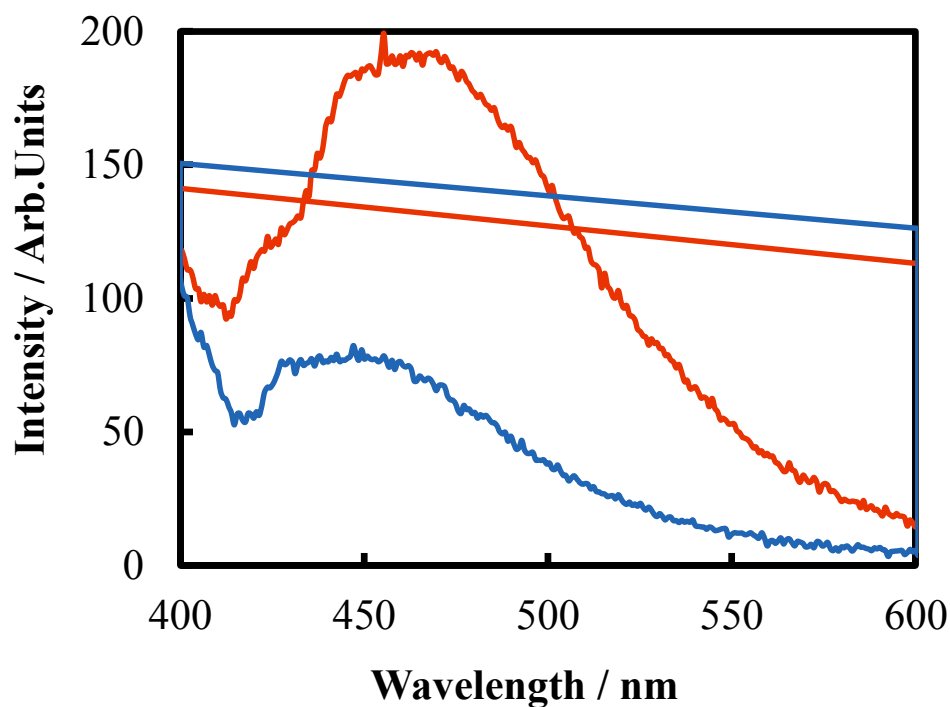


図 3.22. 2-エチルアントラセン多結晶とピレン多結晶の蛍光スペクトル
(赤色: 2-エチルアントラセン多結晶, 青色: ピレン多結晶)

表 3.7. ナノ粒子と多結晶の蛍光量子収率

Sample		Fluorescence quantum yields
2-ethylanthracene	polycrystals	0.19
	nanoparticles	0.23
pyrene	polycrystals	0.38
	nanoparticles	0.20

表 3.8 に 2-エチルアントラセンとピレンの多結晶の蛍光寿命を記載した。2-エチルアントラセンの多結晶は、ナノ粒子よりも短い蛍光寿命を有していた。

表 3.8. 多結晶の蛍光寿命

sample	Fluorescence lifetime / ns	
	Fast(Weight)	Slow(Weight)
2-ethylanthracene	0.70 (91.1 %)	6.67(8.9 %)
pyrene	2.76 (33.1 %)	22.1 (66.9 %)

3.3.2 J-like 会合体ナノ粒子の蛍光特性の評価

V78 と QA のナノ粒子の蛍光特性を評価した。まず、V78 ナノ粒子と溶液の吸収スペクトルと蛍光スペクトルを図 3.23 に示す。熱処理を行っていないナノ粒子分散液はほとんど蛍光性を有していなかった。しかし、熱処理を行ったナノ粒子分散液は弱い蛍光が観測された。この蛍光はモノマーのストークスシフトよりも更に、小さいストークスシフトを有していた。これは J 会合体の生成に起因する共鳴蛍光であると考えられる。

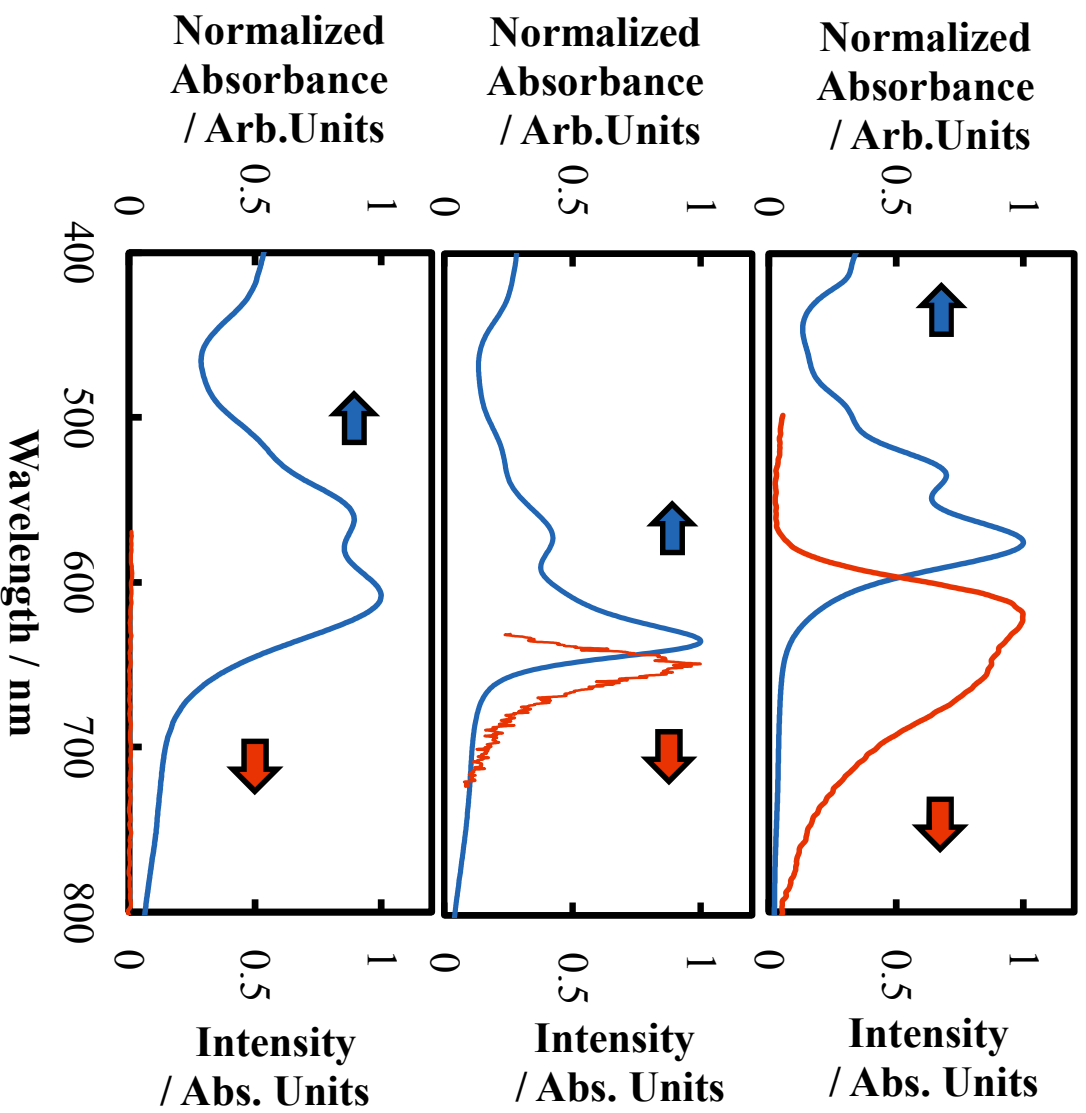


図 3.23. V78 ナノ粒子と溶液の吸収スペクトルと蛍光スペクトル
(上図: V78 の THF 溶液, 中央図: 熱処理後のナノ粒子, 下図: 熱処理前のナノ粒子,
青色: 吸収スペクトル, 赤色: 蛍光スペクトル)

V78 の蛍光寿命測定の結果を図 3.24 と図 3.25 に示す。蛍光寿命測定でも熱処理の前後で蛍光減衰曲線の変化が確認できた。1 成分解析により求めた熱処理前のナノ粒子の蛍光寿命は 2.83 ns であった。一方、熱処理後のナノ粒子は 2 成分解析を用いて計算した結果、蛍光寿命が 0.0204 ns (重率: 97 %)と 1.87 ns (重率: 3 %) になった。また、V78 の THF 溶液の蛍光寿命は 5.58 ns であった。

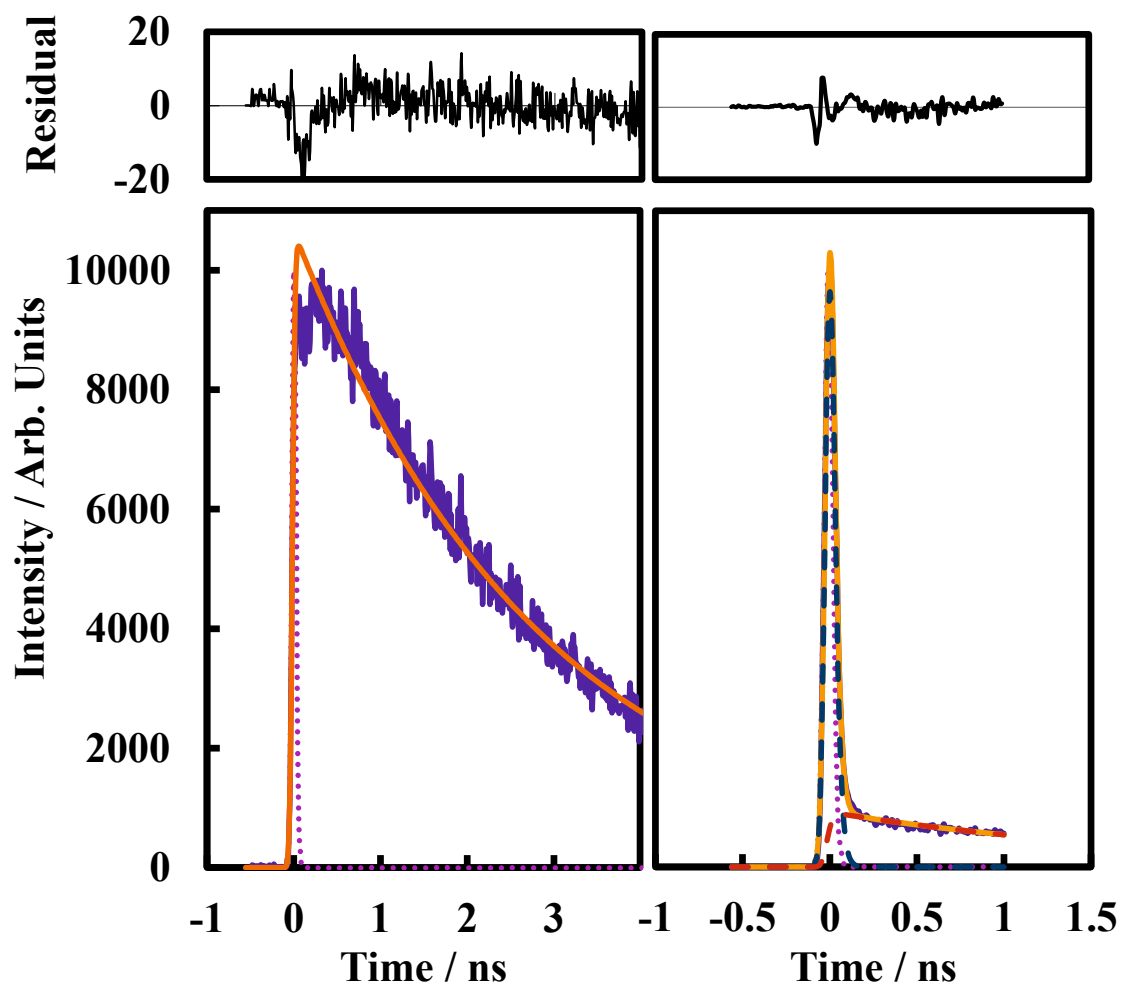


図 3.24 V78 ナノ粒子の蛍光減衰曲線およびそのシミュレーション

(左図: 熱処理前のナノ粒子, 右図: 熱処理後のナノ粒子,
 濃青色実線: 試料の蛍光減衰曲線の測定結果, 薄赤色点線: レーザーの蛍光減衰曲線, 橙色
 実線: 試料の蛍光減衰曲線の解析結果, 青色破線: 解析結果の指数関数の第 1 成分, 紫色破
 線: 解析結果の指数関数の第 2 成分)

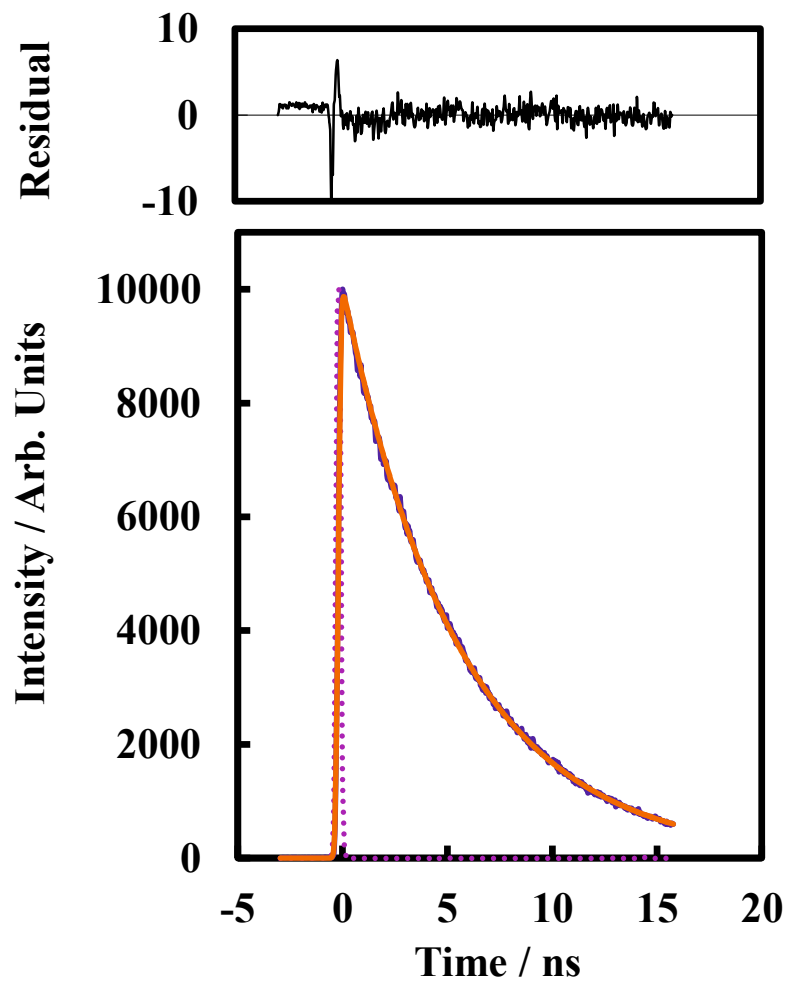


図 3.25 V78 の THF 溶液の蛍光減衰曲線およびそのシミュレーション
 (濃青色実線: 試料の蛍光減衰曲線の測定結果, 薄赤色点線: レーザーの蛍光減衰曲線, 橙色
 実線: 試料の蛍光減衰曲線の解析結果)

QA の NMP 溶液とナノ粒子分散液の蛍光スペクトル、蛍光寿命を測定した。QA の蛍光スペクトルを図 3.26 に示す。熱処理を行っていないナノ粒子分散液はほとんど蛍光性を有していなかったが、熱処理を行ったナノ粒子分散液は弱いながらも蛍光が観測された。この蛍光は溶液状態のものよりも小さいストークスシフトを有していた。

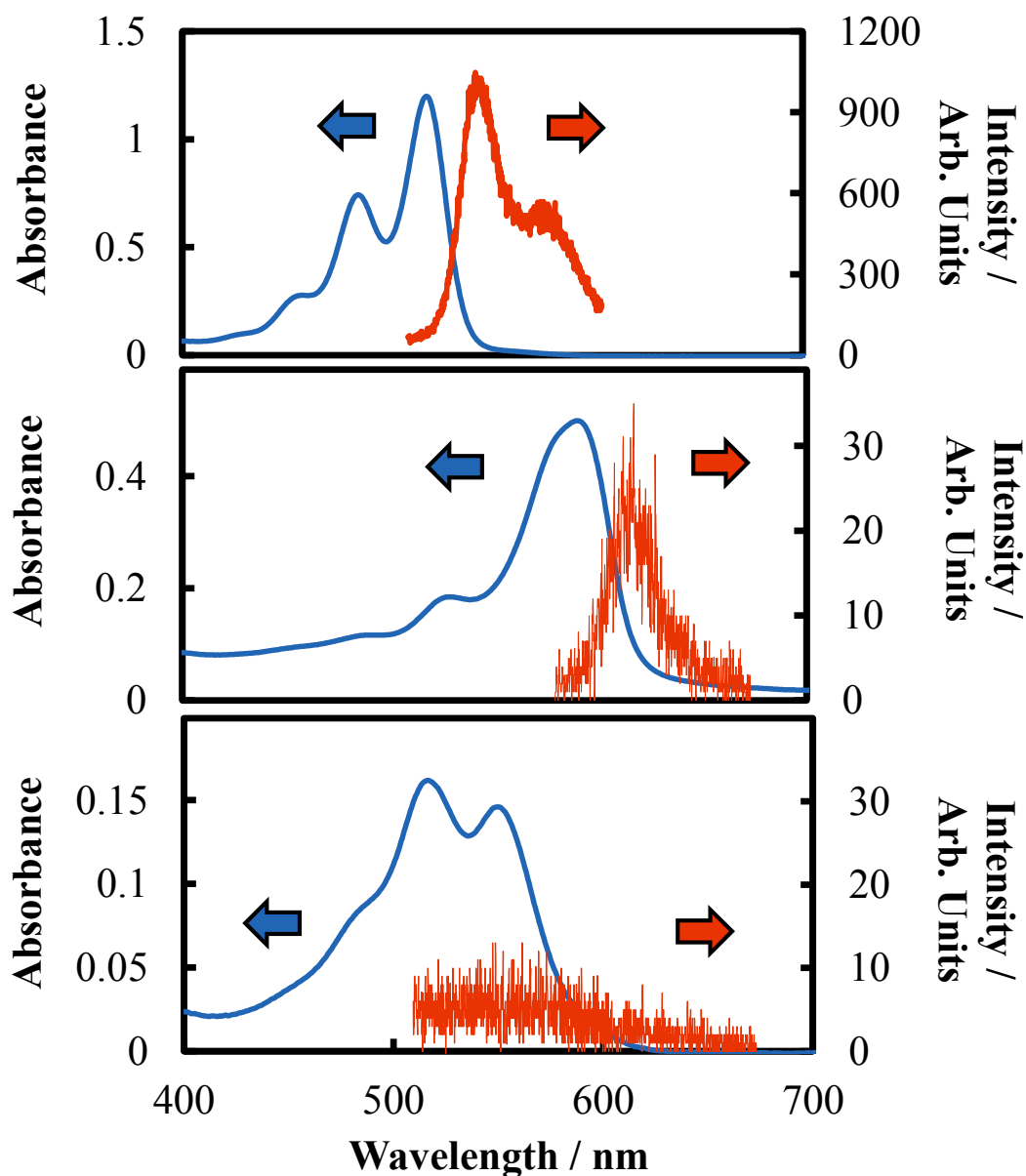


図 3.26. QA の吸収スペクトルと蛍光スペクトル
 (上図: QA の NMP 溶液, 中央図: 熱処理後のナノ粒子, 下図: 熱処理前のナノ粒子,
 青色: 吸収スペクトル, 赤色: 蛍光スペクトル)

また、蛍光寿命測定でも熱処理の前後で蛍光減衰曲線の変化が確認できた。図 3.27 と図 3.28 に QA の蛍光減衰曲線を示した。1 成分解析により求めた熱処理前のナノ粒子の蛍光寿命は 2.91 ns であった。一方、熱処理後のナノ粒子は 2 成分解析を用いて計算した結果、蛍光寿命が 0.0077 ns (重率: 99.6%) と 5.21 ns (重率: 0.04%) になった。また、QA の NMP 溶液の蛍光寿命は 18.7 ns であった。

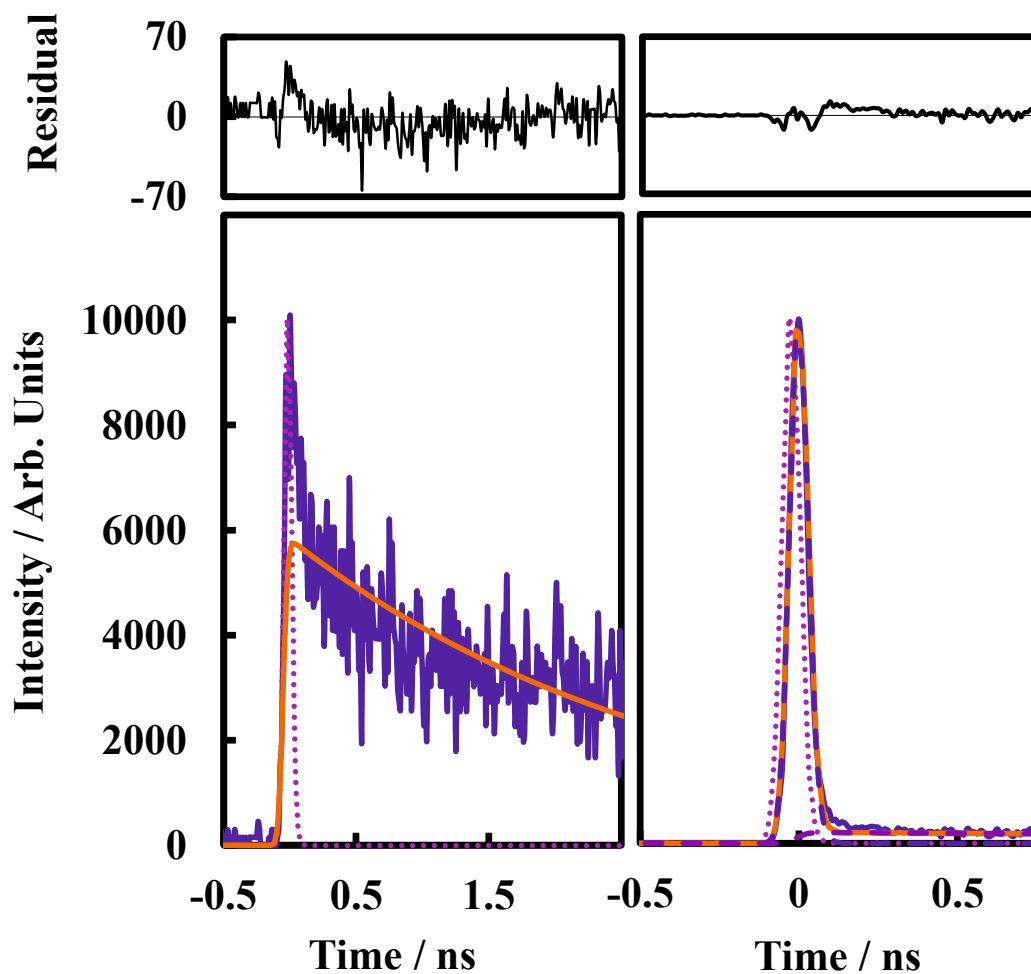


図 3.27 QA ナノ粒子の蛍光減衰曲線およびそのシミュレーション

(左図: 熱処理前のナノ粒子, 右図: 熱処理後のナノ粒子,
濃青色実線: 試料の蛍光減衰曲線の測定結果, 薄赤色点線: レーザーの蛍光減衰曲線, 橙色
実線: 試料の蛍光減衰曲線の解析結果, 青色破線: 解析結果の指数関数の第 1 成分, 紫色破
線: 解析結果の指数関数の第 2 成分)

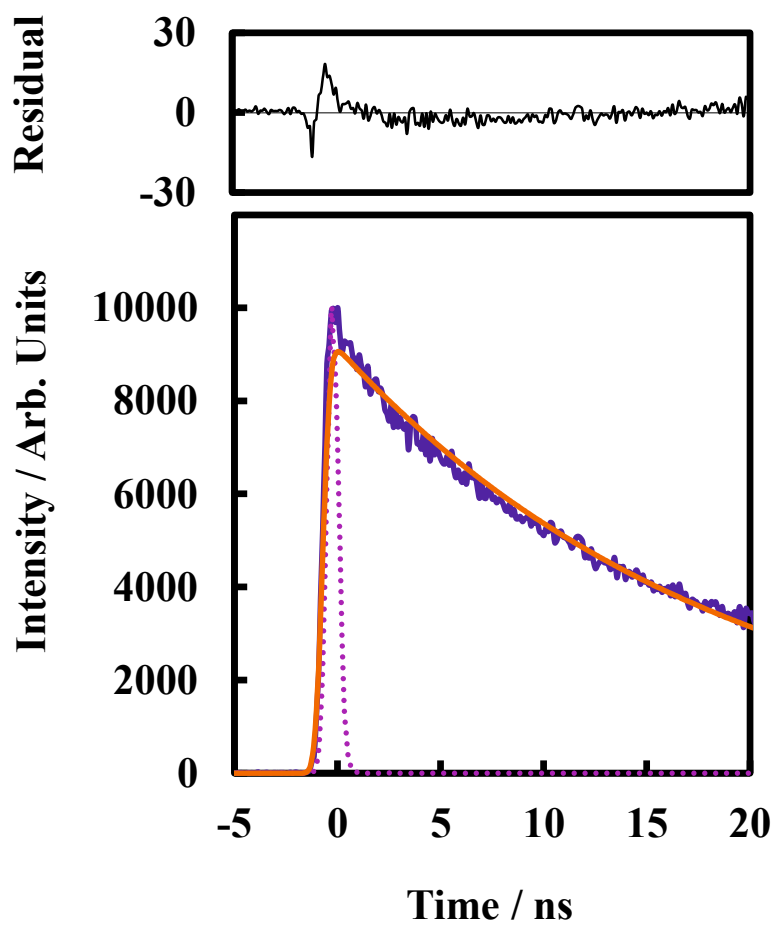


図 3.28 QA の NMP 溶液の蛍光減衰曲線およびそのシミュレーション
 (濃青色実線: 試料の蛍光減衰曲線の測定結果, 薄赤色点線: レーザーの蛍光減衰曲線, 橙色
 実線: 試料の蛍光減衰曲線の解析結果)

3.4 結論

- 単体ナノ粒子を複合ナノ粒子にすると蛍光量子収率が劇的に向上した。
- ナノ粒子にドーパントをドーブするとホストナノ粒子の蛍光は消光されドーパントの強い蛍光が観察された。ナノ粒子からドーパント分子へのエネルギー伝達は迅速かつ効率的であった。
- 熱処理前後のナノ粒子で蛍光挙動、すなわち、熱処理前には無蛍光性であったが、熱処理後は蛍光性を有していた点と、モノマーよりもストークスシフトの小さい蛍光が得られた点に変化していることが分かった。

3.5 参考文献

- 1) H. Kasai, H. S. Nalwa, H. Oikawa, S. Okada, H. Matsuda, N. Minami, A. Kakuta, K. Ono, A. Mukoh, and H. Nakanishi, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 31, L1132-L1134 (1992).
- 2) H. Kasai, H. Kanbara, R. Iida, S. Okada, H. Matsuda, H. Oikawa, and H. Nakanishi, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 34, L1208-L1210(1995).
- 3) H. Kasai, H. Kamatani, S. Okada, H. Oikawa, H. Matsuda, and H. Nakanishi, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 35, L221-L223 (1996).
- 4) H. Katagi, H. Kasai, S. Okada, H. Oikawa, K. Komatsu, H. Matsuda, Z. Liu, and H. Nakanishi, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 35, L1364-L1366 (1996).
- 5) K. Takemura, K. Kasatani, Y. Morita, H. Okamoto, and J. Kawamata, *Trans. Mater. Res. Soc. Japan.*, 33, 931-934 (2008).
- 6) K. Kasatani, H. Hanabusa, Y. Morita, and H. Okamoto, *Trans. Mater. Res. Soc. Japan.*, 34, 451-454 (2009).
- 7) K. Kasatani, Y. Fujikake, Y. Morita, H. Okamoto, Y. Suzuki and J. Kawamata, *Trans. Mater. Res. Soc. Japan.*, 36, 421-424 (2011).
- 8) M. Kakuichi, K. Kasatani, and Y. Morita, *Nano Studies* 2013, 8, 95-102.
- 9) M. Kakuichi, K. Kasatani, and Y. Morita, *Trans. Mater. Res. Soc. Japan* 2012, 37, 471-474.
- 10) D. W. Marquardt, *J. Soc. Ind. Appl. Math.*, 11, 431 (1963).
- 11) D. V. O'Connor, W. R. Ware, and J. C. Andre, *J. Phys. Chem.*, 83, 1333 (1979).

第4章 有機ナノ粒子の多光子吸収機能

4.1 導入

非線形光学現象には光高調波発生や光混合、多光子遷移などがある。光波長発生には1/2の波長の光が発生する第二高調波発生 (SHG) や、1/3の波長の光が発生する第三高調波発生などがあり、光混合では二つの光の周波数の和を持つ光が発生する光和周波発生などがある。これらは共にレーザーの波長交換などに利用されている。多光子遷移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応用される。また、多光子吸収材料は optical limiter への応用が期待できる。¹⁾ 本章では、前章で作製した V78 ナノ粒子の非線形光学特性を評価した。具体的には、J-like 会合体 V78 ナノ粒子の多光子吸収機能を Z-scan 法を用いて評価した。多光子吸収については既に多くの報告がある。²⁾ シアニン色素の J 会合体の3光子吸収も報告されており、これによると J 会合体による3光子吸収機能の増強が確認された。³⁾ J-like 会合体の性質を持つ材料もモル吸光係数の観点から多光子吸収機能が向上することが期待される。だが、J-like 会合体有機ナノ粒子^{4,5)}の多光子吸収機能は報告されていない。

4.2 実験

4.2.1 Z-scan 測定

多光子吸収の測定ではこのナノ粒子分散液を熱処理後のナノ粒子は 0.34 mM、熱処理前のナノ粒子は 0.75 mM に濃縮して用いた。多光子吸収の測定は、Z-scan 法により行った。図 4.1 に Z-scan 法装置の概略図を示す。測定波長 780-840 nm においては Spectra-Physics 社の Ti:sapphire レーザーを用いた (繰り返し周波数 1 kHz, パルス幅 150-200 fs)。また、測定波長 860-1000 nm においては Spectra-Physics 社の Ti:sapphire レーザーからのレーザー光を Spectra-Physics 社の光パラメトリック増幅器で変化させ用いた。X-stage 走査距離ごとにレーザー光を通した後の photodiode で検出した光強度と照射する前にある photodiode で検出した光強度を記録した。また、ND フィルターを変えることでレーザー光強度の異なる点で測定を複数回行った。これらのデータを用い、解析用ソフトで透過率のフィッティングを行った。なお、Z-scan 法には 2 mm セルを用いた。

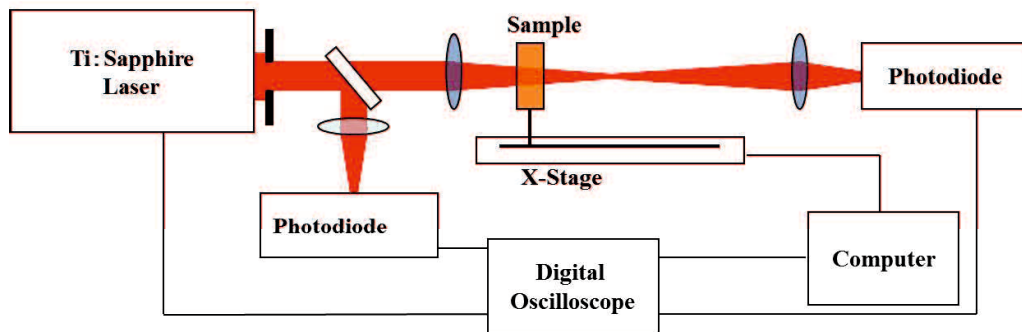


図 4.1. Z-scan 法装置の概略図

4.2.2 解析

図 4.1 にある X-stage 走査距離ごとにレーザー光を通した後の Photodiode で検出した光強度と照射する前にある Photodiode で検出した光強度を記録した。また、ND フィルターを変えることでレーザー光強度の異なる点で測定を複数回行った。これらのデータを用い、解析用ソフトで透過率のフィッティングを行った。解析は測定に用いたレーザー光がガウシアンビームであると仮定している。なお、このフィッティング関数は、

$$T(\zeta) = \frac{(1-R)^2 \exp(-\alpha L)}{\sqrt{\pi} q(\zeta)} \int_{-\infty}^{\infty} \ln[1 + q(\zeta) \exp(-x^2)] dx$$

である。反射と一光子吸収を無視すると、焦点から離れた点での透過率はほぼ 1 になる。フィッティング関数の積分値は台形則で求めた。ここで、

$$q(\zeta) = \frac{q_0}{1 + \zeta^2}$$

$$\zeta = \frac{z - z_0}{z_r}$$

$$q(z) = \frac{q_0}{1 + \left(\frac{z - z_0}{z_r}\right)^2}$$

である。これを用いて q_0 プロットのパワー依存における傾きとレイリー長を算出した。ビームウエストはレイリー長を用いて、

$$\omega_0 = \sqrt{\frac{\lambda z_r}{\pi}}$$

とおける。また、単位エネルギーあたりのレーザー光強度は、

$$I_0 = \frac{4\sqrt{\ln 2}}{\pi^{1.5} \omega^2} / t_p$$

となる。2光子吸光係数は、

$$q_0 = \beta^{(2)}(1 - R)I_0L_{eff}$$

$$\beta^{(2)} = \frac{q_0}{(1 - R)I_0L_{eff}}$$

で与えられる。ただし、

$$L_{eff} = \frac{1 - \exp(-\alpha L)}{\alpha}$$

である。故に、2光子吸収断面積は、

$$\sigma^{(2)} = \frac{hc}{\lambda} N\beta^{(2)}$$

4.3 結果と考察

4.3.1 Z-scan 測定による V78 ナノ粒子の多光子吸収機能の評価

最適な条件にて作製したナノ粒子分散液の紫外可視吸収スペクトルを図 4.2 に示す。紫外可視吸収スペクトルにおいては、熱処理を行ったナノ粒子分散液はモノマーのスペクトルと比較して、極大吸収波長のレッドシフトとモル吸光係数の増加が見られた。これらの結果から、熱処理によりナノ粒子の結晶性が向上し、**J-like** 会合体の性質を強く持ったナノ粒子分散液を得たと解釈した。

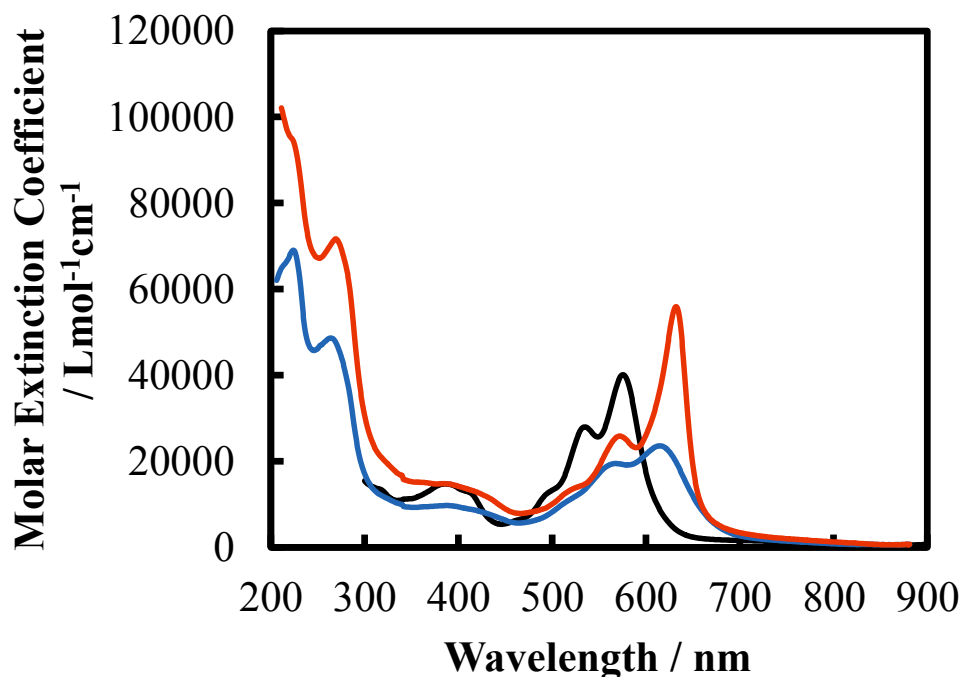


図 4.2. V78 ナノ粒子および THF 溶液の紫外可視吸収スペクトル
 赤色:熱処理後の V78 ナノ粒子(1.02×10^{-5} M),
 青色:熱処理前の V78 ナノ粒子(1.32×10^{-5} M),
 黒色:THF 溶液(4.35×10^{-5} M)

Z 軸の透過光強度依存性の結果を図 4.3 に示す。一例として、熱処理後の V78 ナノ粒子における測定波長 840 nm での結果を記載した。レーザー光強度が増大するごとに焦点付近の透過率の減少が確認された。これは多光子吸収が起こっていることに起因している。Z 軸の透過光強度依存性の結果を用いて、焦点での最大吸収量とレーザー光強度の関係性を求めた。これを図 4.4 に記載した。一例として、測定波長 780 nm での結果を記載した。これより、熱処理後のナノ粒子の方が、熱処理前と比較してより効率的に吸収を起こしていることがわかる。また、 q_0 プロットが直線に乗らず曲線になることより、2 光子吸収以上の多光子吸収がおきていることが示唆された。

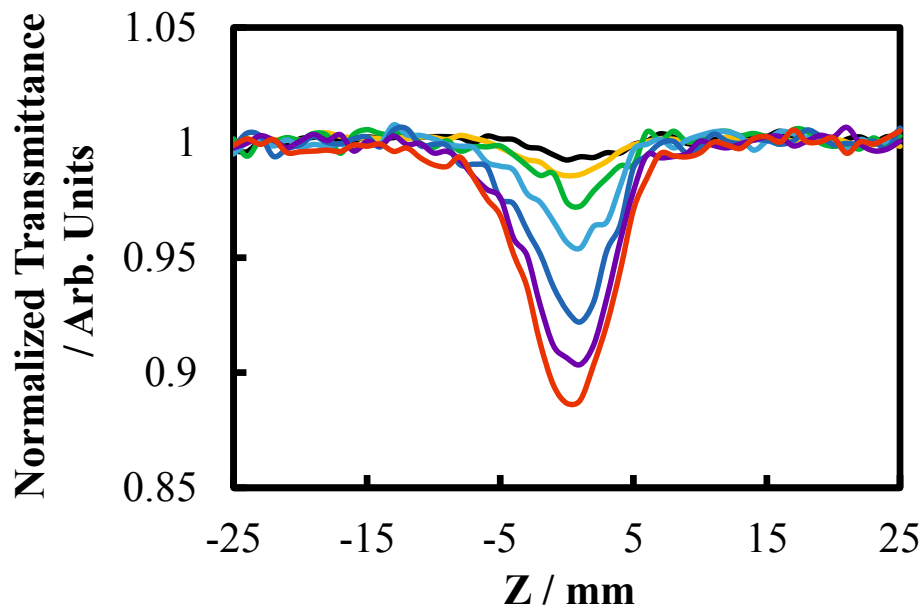


図 4.3. 透過光強度に対する Z 軸依存性 (測定試料: 熱処理後の V78 ナノ粒子, 測定波長: 840 nm, 黒色: 0.16 mW, 黄色: 0.20 mW, 緑色: 0.28 mW, 水色: 0.43 mW, 青色: 0.47 mW, 紫色: 0.54 mW, 赤色: 0.60 mW)

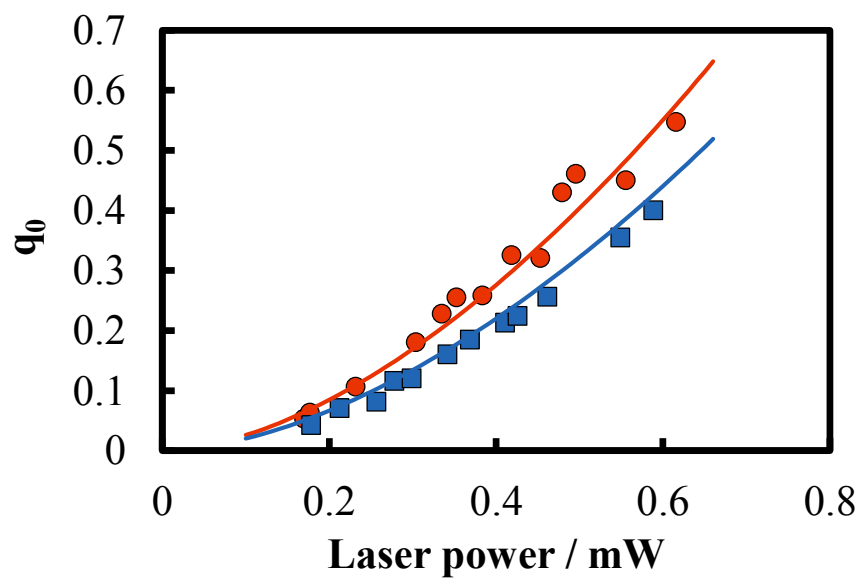


図 4.4. 最大吸収量 q_0 に対するレーザー光強度依存性 (測定波長: 780 nm, 赤色:熱処理後の V78 ナノ粒子, 青色:熱処理前の V78 ナノ粒子)

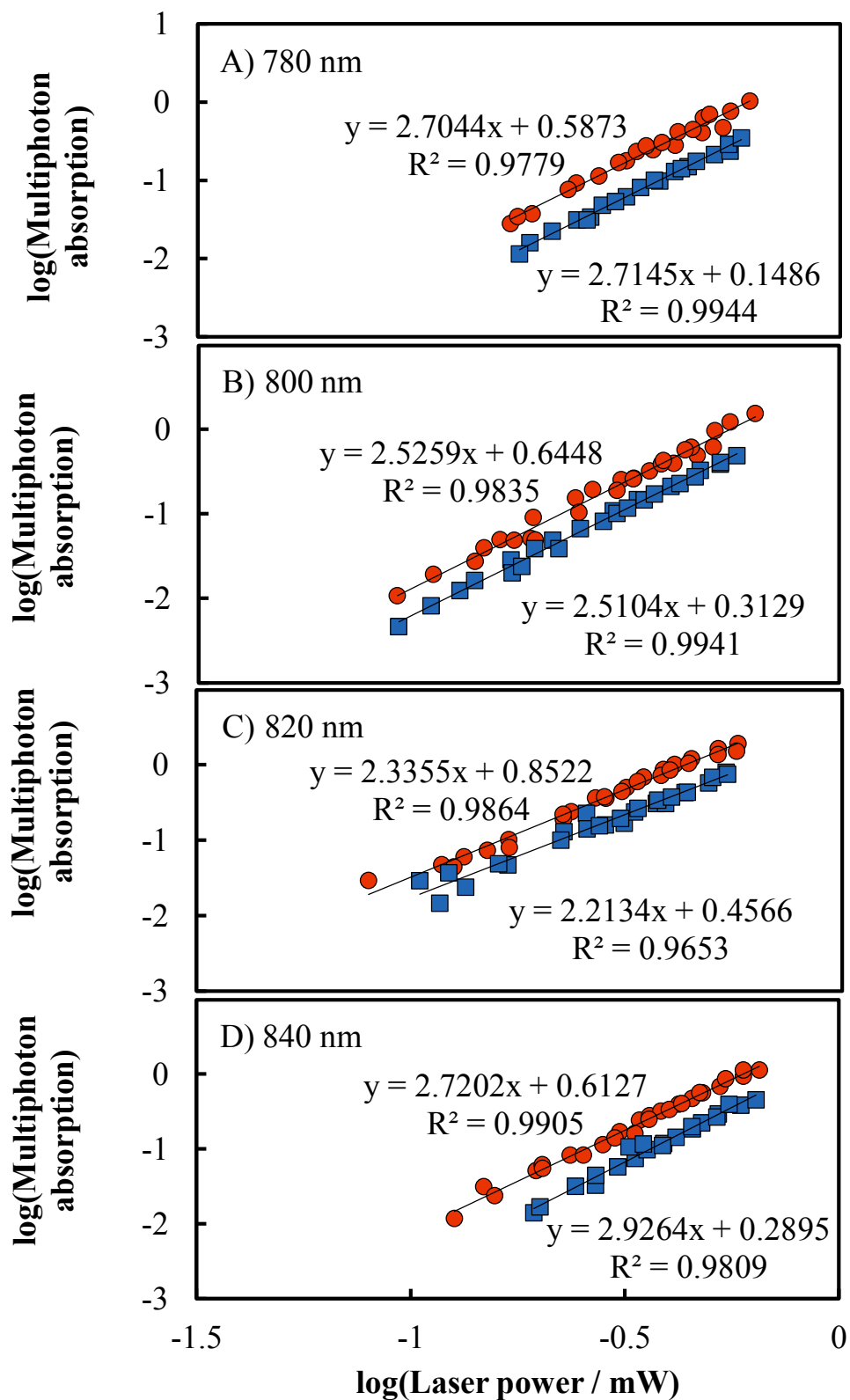


図 4.5. 各波長における最大吸収量とレーザーパワーの $\log \cdot \log$ プロット
(赤色:熱処理後の V78 ナノ粒子, 青色:熱処理前の V78 ナノ粒子)

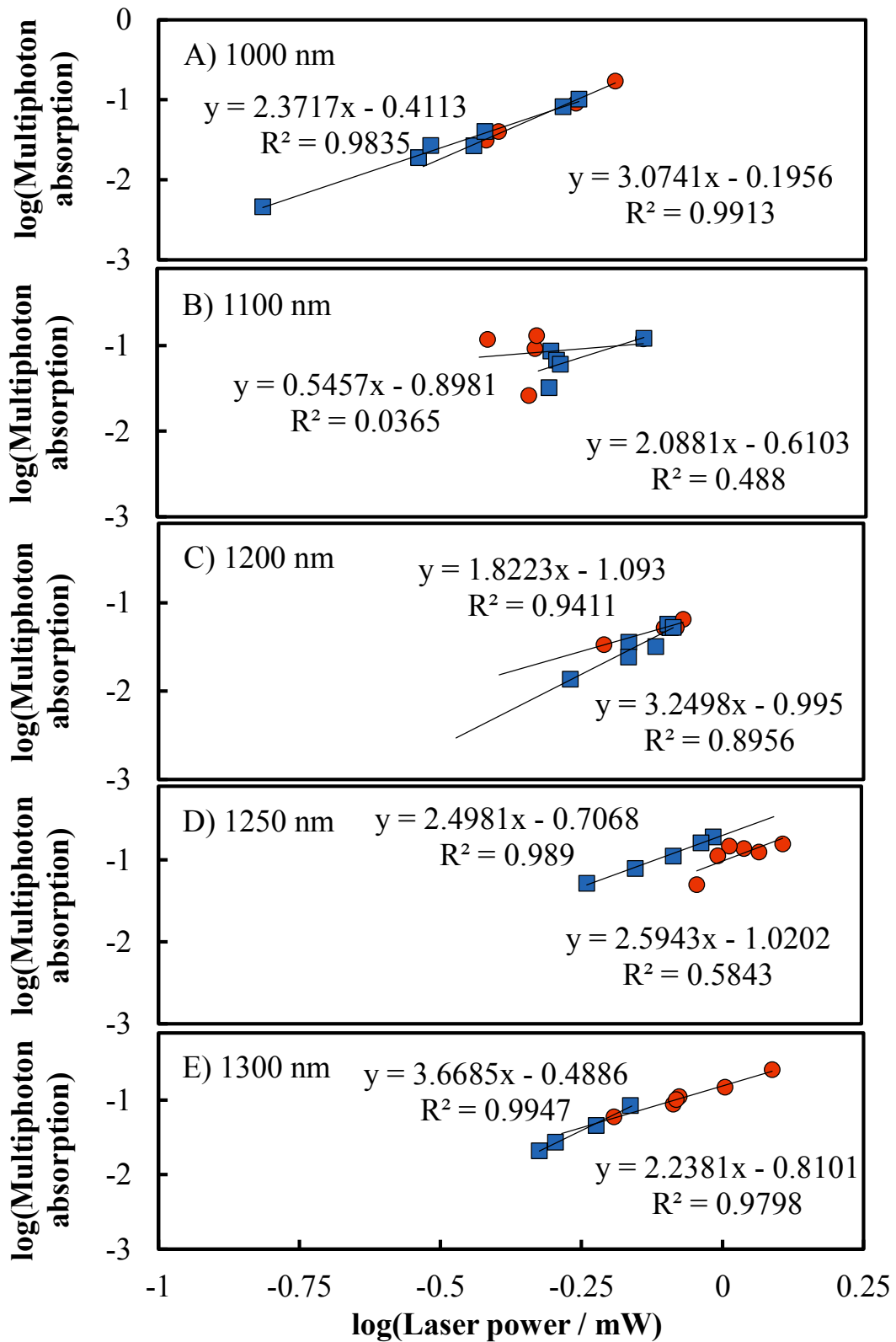


図 4.6. 各波長における最大吸収量とレーザーパワーの $\log\text{-}\log$ プロット
(赤色:熱処理後の V78 ナノ粒子, 青色:熱処理前の V78 ナノ粒子)

図 4.5 に各波長における最大吸収量とレーザーパワーの **log-log** プロットを記載した。測定波長 780 nm においては熱処理前後のナノ粒子のパワー依存の次数はともに 2.7 次であった。熱処理前後のナノ粒子の多光子吸収機能を比較すると熱処理後のナノ粒子の方が熱処理前のナノ粒子と比べて 2.9 倍多光子吸収量が多いことが分かった。測定波長 800 nm においては熱処理前後のナノ粒子のパワー依存の次数はともに 2.5 次であった。熱処理前後のナノ粒子の多光子吸収機能を比較すると熱処理後のナノ粒子の方が熱処理前のナノ粒子と比べて 2.6 倍多光子吸収量が多いことが分かった。測定波長 820 nm においては熱処理後のナノ粒子のパワー依存の次数は 2.3 次、熱処理前のナノ粒子のパワー依存の次数は 2.2 次であった。熱処理前後のナノ粒子の多光子吸収機能を比較すると熱処理後のナノ粒子の方が熱処理前のナノ粒子と比べて 2.1 倍多光子吸収量が多いことが分かった。測定波長 840 nm においては熱処理後のナノ粒子のパワー依存の次数は 2.7 次、熱処理前のナノ粒子のパワー依存の次数は 2.9 次であった。熱処理前後のナノ粒子の多光子吸収機能を比較すると熱処理後のナノ粒子の方が熱処理前のナノ粒子と比べて 2.6 倍多光子吸収量が多いことが分かった。

図 4.6 に各波長における最大吸収量とレーザーパワーの **log-log** プロットを記載した。波長 1000 nm においては熱処理後の V78 ナノ粒子ではパワー依存の次数が 3.1 次、熱処理前の V78 ナノ粒子ではパワー依存の次数が 2.4 次となった。波長 1100 nm においては熱処理後の V78 ナノ粒子ではパワー依存の次数が 0.5 次、熱処理前の V78 ナノ粒子ではパワー依存の次数が 2.1 次となった。波長 1100 nm においては Z-scan 測定が難しく正しくパワー依存の次数を得られなかったと考えられる。波長 1200 nm においては熱処理後の V78 ナノ粒子ではパワー依存の次数が 1.8 次、熱処理前の V78 ナノ粒子ではパワー依存の次数が 3.2 次となった。波長 1250 nm においては熱処理後の V78 ナノ粒子ではパワー依存の次数が 2.5 次、熱処理前の V78 ナノ粒子ではパワー依存の次数が 2.6 次となった。波長 1300 nm においては熱処理後の V78 ナノ粒子ではパワー依存の次数が 2.2 次、熱処理前の V78 ナノ粒子ではパワー依存の次数が 3.7 次となった。波長 1000 nm から 1300 nm においては熱処理前後のナノ粒子の多光子吸収量には有意の差が無かった。

図 4.7 に熱処理前の V78 ナノ粒子における最大吸収量とレーザーパワーの **log-log** プロットの波長依存性を記載した。熱処理後の V78 ナノ粒子の結果と同様に波長 1000 nm から 1200 nm では多光子吸収量が低下していくが、1200 nm から 1300 nm では若干多光子吸収量が上昇した。

図 4.8 に熱処理後の V78 ナノ粒子における最大吸収量とレーザーパワーの **log-log** プロットの波長依存性の再現性を記載した。前回測定分である測定波長 860 nm では power 依存が 3.4 次、測定波長 900 nm では power 依存が 3.0 次、測定波長 1000 nm では power 依存が 1.9 次であった。だが、1000 nm においては低いレーザー光強度での測定結果である 5 点から算出した power 依存は 2.6 次であった。これは 1000 nm においては高いレーザー光強度で測定しているため吸収が飽和し power 依存の次数が低くなったことに起因してい

ると考えられる。前回測定分である 860 nm, 900 nm, 1000 nm の結果と比較すると波長が長波長になるにつれ多光子吸収量が低下していく傾向が見られることが分かった。1000 nm では前回の結果を完全には再現しなかったが、パワー依存の次数は前回は 2.6 次であり今回は 3.1 次でありどちらも 3 光子吸収を起こしていることは再現した。

図 4.9 にパワー依存の次数の波長依存性を記載した。熱処理後の V78 ナノ粒子においては 860 nm からパワー依存の次数が低下する傾向が確認できた。熱処理前の V78 ナノ粒子においては 1200 nm からパワー依存の次数が上昇している傾向が見られた。どちらも広い波長範囲で 3 光子吸収を示すということが示唆された。

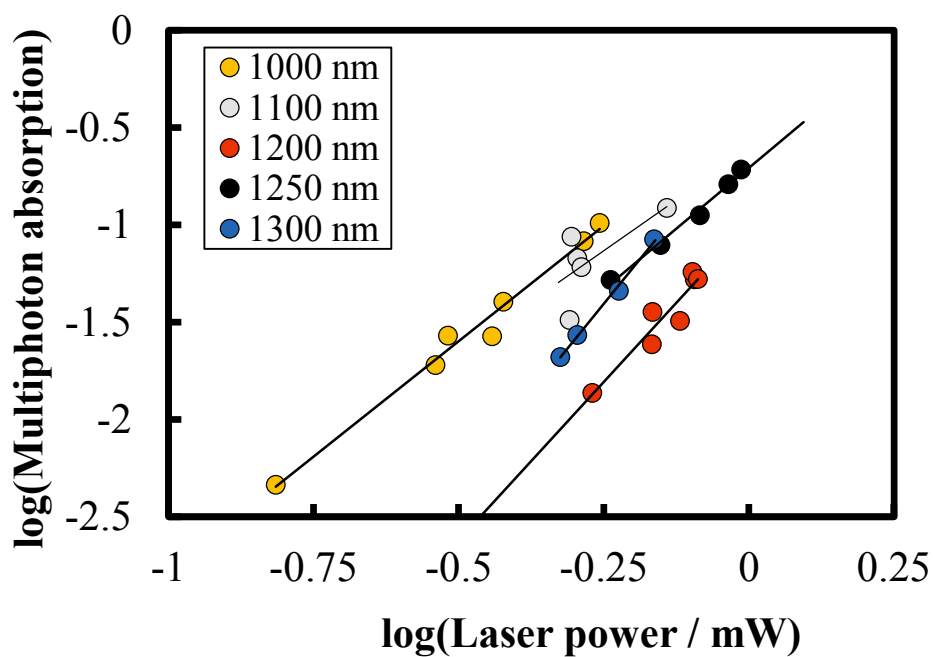


図 4.7. 熱処理前の V78 ナノ粒子の各波長における最大吸収量とレーザーパワーの log-log プロット

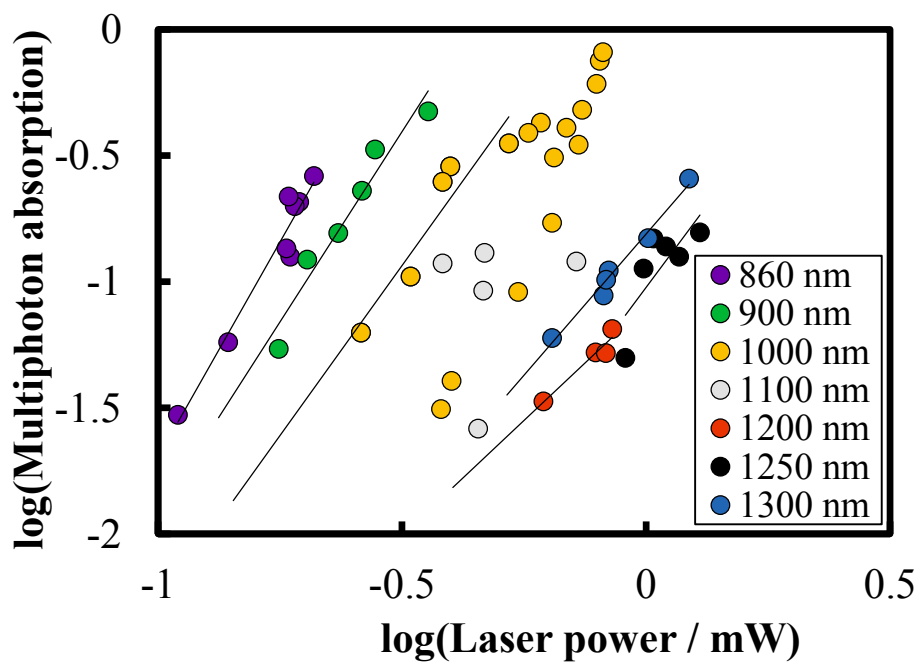


図 4.8. 熱処理前の V78 ナノ粒子の各波長における最大吸収量とレーザーパワーの log-log プロット(再現性)

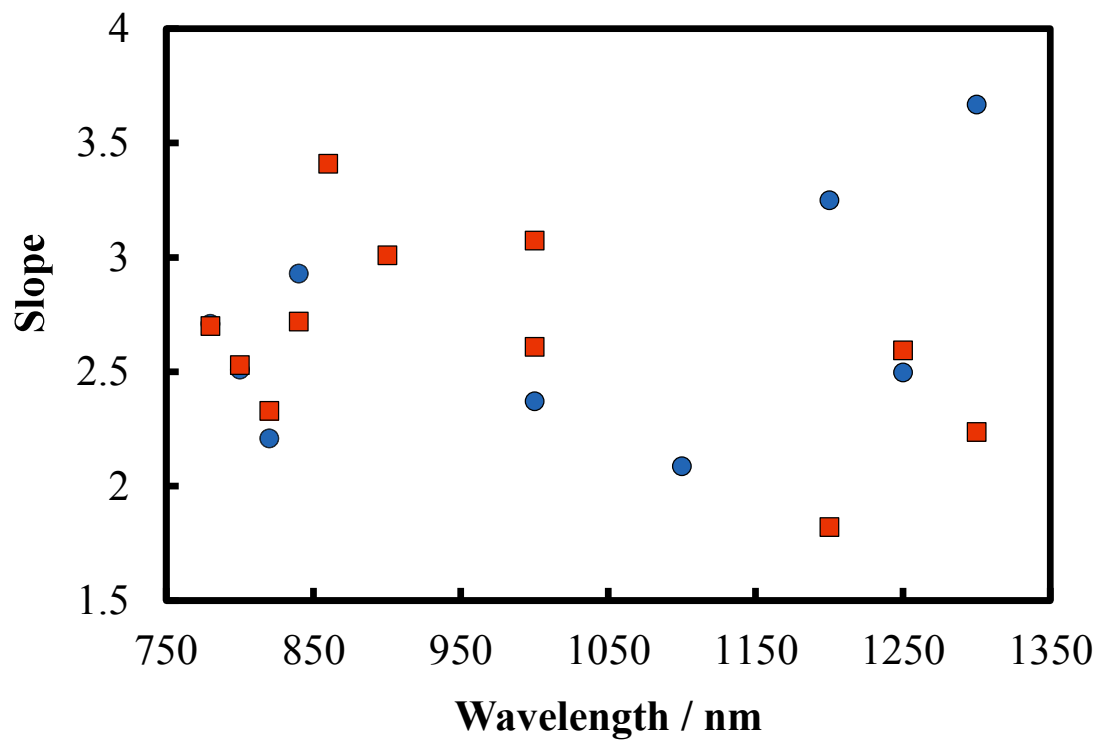


図 4.9. パワー依存の次数に対する波長依存性
 (赤色: 熱処理後の V78 ナノ粒子, 青色: 熱処理前の V78 ナノ粒子)

4.4 結論

- J-like 会合体 V78 ナノ粒子の多光子吸収機能を Z-scan 法を用いて評価した。
- 今回測定した 780-840 nm において、J-like 会合体を有するナノ粒子はそうでないものと比べて多光子吸収機能が向上した。特に 780 nm において、熱処理前後のナノ粒子の多光子吸収機能を比較すると熱処理後のナノ粒子の方が熱処理前のナノ粒子と比べて 2.9 倍多光子吸収量が多いことが分かった。
- power 依存の傾きから概算すると J-like 会合体 V78 ナノ粒子 780-1000 nm において 3 光子吸収を起こしていることが示唆された。

4.5 参考文献

- 1) I. Cohanoschi, A. Barbot, K. D. Belfield, S. Yao, and F. E. Hernandez, Jpn. J. Chem. Phys. 2005, 123, 231104.
- 2) 一例として K. Naseema, K. V. Sujith, K. B. Manjunatha, B. Kalluraya, G. Umesh, and V. Rao, Optics & Laser Technology 2010, 42, 741-748.
- 3) 一例として P. Hanczyc, M. Samoc, and B. Norden, Nature Photonics 2013, 7, 969-972.
- 4) M. Kakuichi, K. Kasatani, and Y. Morita, Nano Studies 2013, 8, 95-102.
- 5) M. Kakuichi, K. Kasatani, and Y. Morita, Trans. Mater. Res. Soc. Japan 2012, 37, 471-474.

第5章 有機ナノ粒子の構造および形状の評価

5.1 導入

これまでの章では有機ナノ粒子の光学的な機能について説明した。光学的な知見に基づけば、熱処理前後のナノ粒子は、それぞれ異なる性質を有しており、熱処理後のナノ粒子の方がより J-like 会合体の性質を強く持っていることが分かった。だが、これまでの章ではナノ粒子を熱処理することにより生じる光学的性質の変化が何に起因するかについては十分な知見は得られていない。したがって、これを検討するために、粉末 X 線回折測定を行いその知見を得ることを試みた。すなわち、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。この章では有機ナノ粒子の熱処理と結晶性および構造変化の関係性について述べる。

5.2 実験

5.2.1 V78 ナノ粒子粉末の作製

189 mg の V78 に 65 mL の THF を加え溶解させ 2.89 mM の V78-THF 溶液を調製した。純水 1.6 L に V78-THF 溶液を 32 mL 滴下しナノ粒子分散液を得た。得られたナノ粒子分散液をろ紙でろ過後、エバポレーターで濃縮した (49 mg, 収率: 53%)。以降このナノ粒子粉末を熱処理前ナノ粒子と表記する。

同様にエタノール 0.48 L と純水 0.72 L を混合した溶媒に V78-THF 溶液を 24 mL 滴下しナノ粒子分散液を得た。得られたナノ粒子分散液をろ紙でろ過後、60°C で 15 時間熱処理した。得られたナノ粒子分散液をエバポレーターで濃縮した (51 mg, 収率: 71%)。以降このナノ粒子粉末を熱処理後ナノ粒子と表記する。

なお、粉末 X 線回折測定においては市販の V78 も同様に測定した。以降この粉末を多結晶と表記する。

5.2.1 DPP ナノ粒子粉末の作製

183.6 mg の DPP に 100 mL の NMP を加え溶解させ 6.37 mM の DPP-NMP 溶液を調製した。純水 2.0 L に DPP-NMP 溶液を 40 mL 滴下しナノ粒子分散液を得た。得られたナ

ノ粒子分散液をろ紙でろ過後、エバポレーターで 100 mL に濃縮した。この濃縮液を遠心分離し、得られた固体を純水で洗浄した。この固体を乾燥させた(31.6 mg)。以降このナノ粒子粉末を熱処理前ナノ粒子と表記する。

同様にエタノール 0.50 L と純水 1.50 L を混合した溶媒に DPP-NMP 溶液を 40 mL 滴下しナノ粒子分散液を得た。得られたナノ粒子分散液をろ紙でろ過後、60°C で 2 時間熱処理した。得られたナノ粒子分散液をろ紙でろ過後、エバポレーターで 100 mL に濃縮した。この濃縮液を遠心分離し、得られた固体を純水で洗浄した。この固体を乾燥させた(21.0 mg)。以降このナノ粒子粉末を熱処理後ナノ粒子と表記する。

なお、粉末 X 線回折測定においては市販の DPP も同様に測定した。以降この粉末を多結晶と表記する。

5.2.1 粉末 X 線回折測定

熱処理前ナノ粒子、熱処理後ナノ粒子、多結晶の粉末をそれぞれ測定角度 5~90° にて測定した。サンプルホルダーにはシリコン無反射試料ホルダーを用いた。得られたデータはスムージング後、ホルダーの結果を差分したものを記載した。二項分布による重み付けを用いスムージングを行った。

5.3 結果と考察

5.3.1 粉末 X 線回折測定による熱処理前後の V78 ナノ粒子の評価

図.5.1 に V78 の熱処理前後のナノ粒子の粉末 X 線パターンを示した。多結晶の V78 粉末の結果も同様に記載した。多結晶の V78 粉末は結晶性の高さに起因する先鋭なパターンを示すと推測していたが 15~30° においてブロードなピークが得られた。これは V78 が長いアルキル鎖を有することにより規則性の高い結晶構造を有していないことに起因すると考えられる。熱処理後のナノ粒子では多結晶の粉末と比べて、低角側のピークがほとんど確認できなかった。これは多結晶の粉末よりも更に結晶性が低いこと示している。一方で、31° 45° には多結晶の粉末では確認できないピークを有していることから熱処理後のナノ粒子は多結晶の粉末とは異なる構造を有している可能性がある。熱処理前のナノ粒子では熱処理後のナノ粒子と比べ、更にピークが確認できなかった。熱処理前のナノ粒子が最もアモルファスであると考えられる。

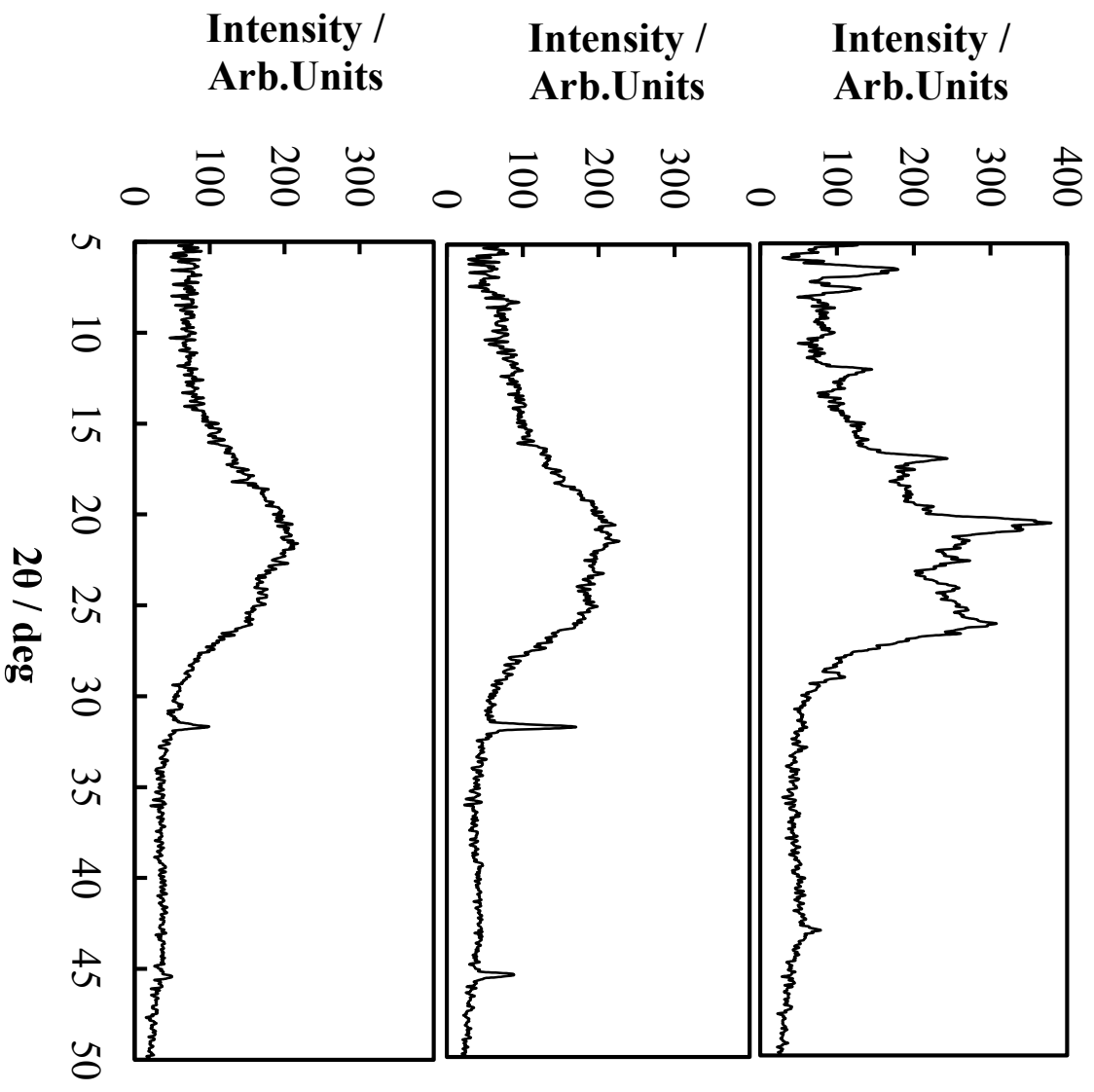


図.5.1. V78 の粉末 X 線パターン

(A: 多結晶, B: 熱処理後のナノ粒子, C: 熱処理前のナノ粒子)

表.5. 1. V78 の回折角と面間隔

多結晶		熱処理後ナノ粒子	
2 θ	d / Å	2 θ	d / Å
6.76	13.1	31.26	2.86
7.68	11.5	45.6	1.99
12.08	7.33		
16.98	5.22		
20.48	4.34		
22.44	3.96		
26.42	3.37		
29.10	3.07		
43.08	2.10		

表.5. 1 に V78 の熱処理後のナノ粒子の回折角と面間隔を示した。多結晶の V78 粉末の結果も同様に記載した。多結晶の粉末では多くの回折角にてパターンが観測できた。これらの面間隔を比較するために分子軌道計算を用いて分子の大きさを求めた。図.5.2 に分子軌道計算により計算した V78 の分子構造を記載した。簡単のため V78 のアルキル鎖の部分を除いて計算した。ビオラントロン骨格の一方の末端水素原子の中心から他方の末端水素原子の中心の距離は 17.8 Å であった。これを分子の長軸の長さと考えた。また、ペリレン骨格の末端水素原子の中心からペリレン骨格に結合している酸素原子の中心の距離は 7.1 Å であった。これを分子の短軸の長さと考えた。最後に、エステル結合のカルボニル基の酸素原子の中心からアルキル鎖の最初の炭素原子の中心の距離は 2.4 Å であった。これを分子厚と考えた。長軸、短軸、分子厚ともにアルキル鎖の長さを考慮していないため孤立分子状態においてはこれらの値より大きいと考えられる。多結晶の粉末にて 7° 付近に観測されたピークは長軸方向に関与するものと思われる。分子の長軸長である 18 Å よりも小さい 12 Å 程度であるので末部にて π スタッキングが起こっていると考えられる。

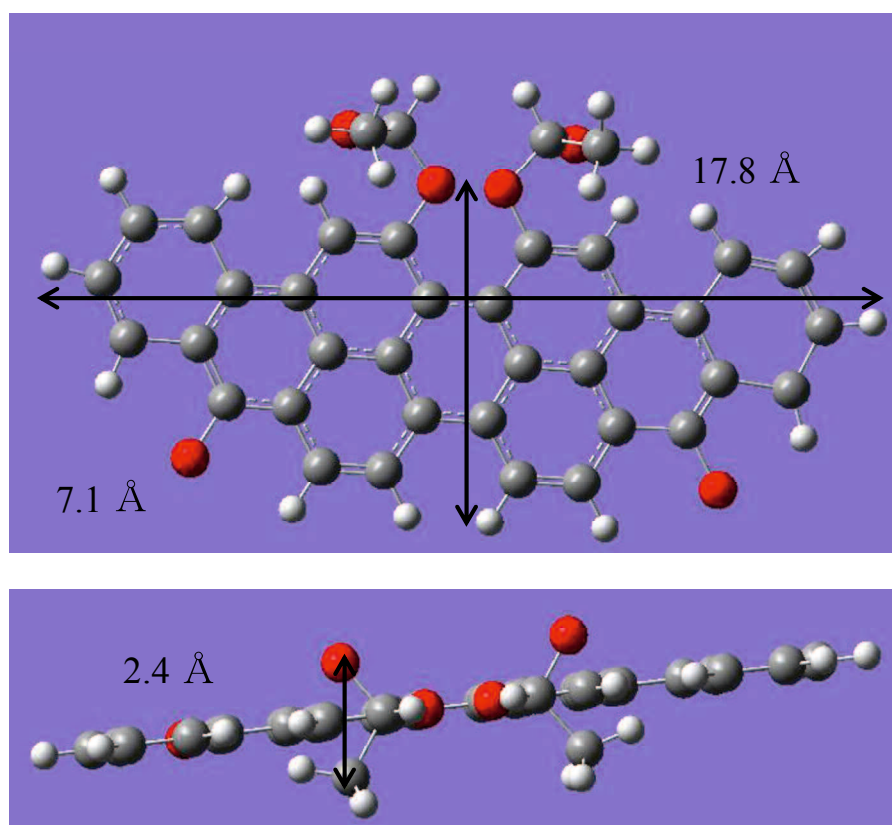


図.5.2 分子軌道計算により計算した V78 の分子構造
(分子長軸: 17.8 Å, 分子短軸: 7.1Å, 分子厚: 2.4Å)

一方、 12° 付近に観測されたピークは短軸方向に関与するものと思われる。これは分子の短軸長である 7 Å とほぼ同程度であるので短軸方向には π スタッキングが起こっていないと推測される。これはアルキル鎖の存在に起因していると考えられる。また、 22° 付近に観測されたピークは π スタッキングに帰属されると考えられる。 36° 付近には分子厚に対応するピークも観測されたが、 20° 付近の二次回折かもしれない。熱処理後のナノ粒子では長軸、短軸に帰属されるような明瞭なピークは観測できなかった。だが、高角側に多結晶の粉末のパターンとは異なるピークが出現した。熱処理後のナノ粒子は多結晶の粉末とは異なった構造体を有していることが示唆される。分子厚に対応すると思われる 31° 付近のピークは存在していることから分子厚方向には一定の規則性が存在すると考えられる。しかし、長軸と短軸には規則性が無いため、分子厚方向に一定の規則性を有する一次元的な構造体なのかもしれない。以下の構造に関する考察を模式図に纏めたものを図.5.3 に記載した。

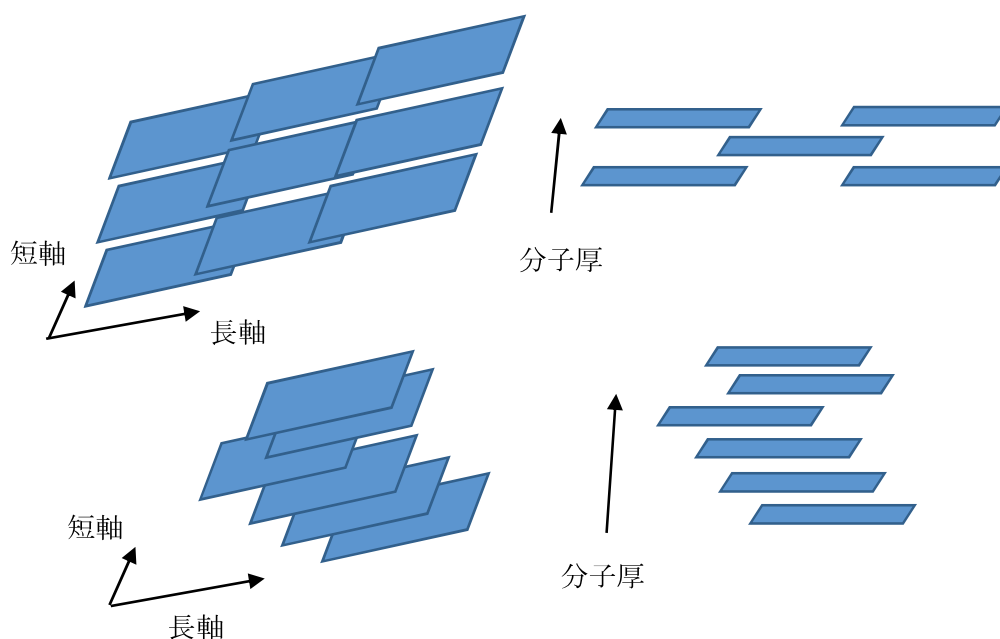


図.5. 3. V78 の構造の模式図
 (上図: 多結晶の粉末, 下図: 熱処理後ナノ粒子)

5.3.2 粉末 X 線回折測定による熱処理前後の DPP ナノ粒子の評価

図.5.4 に DPP の熱処理前後のナノ粒子の粉末 X 線パターンを示した。多結晶の DPP 粉末の結果も同様に記載した。多結晶の DPP 粉末は結晶性の高さに起因する先鋭なパターンを示した。熱処理後のナノ粒子においても多結晶の DPP 粉末比べるとピークが若干ブロードになっているがいくつかのピークが観測された。このピークの回折角は多結晶の DPP 粉末と類似しており、ナノ粒子と DPP 粉末は同じ結晶相であると考えられる。

なお、DPP 結晶においてはその結晶構造と粉末 X 線回折パターンは既に報告されている (図.5.5 と図.5.6 参照)。¹⁾この結果と今回測定した粉末 X 線回折パターンは類似しており、既に報告されている結晶構造と同様の構造であると考えられる。

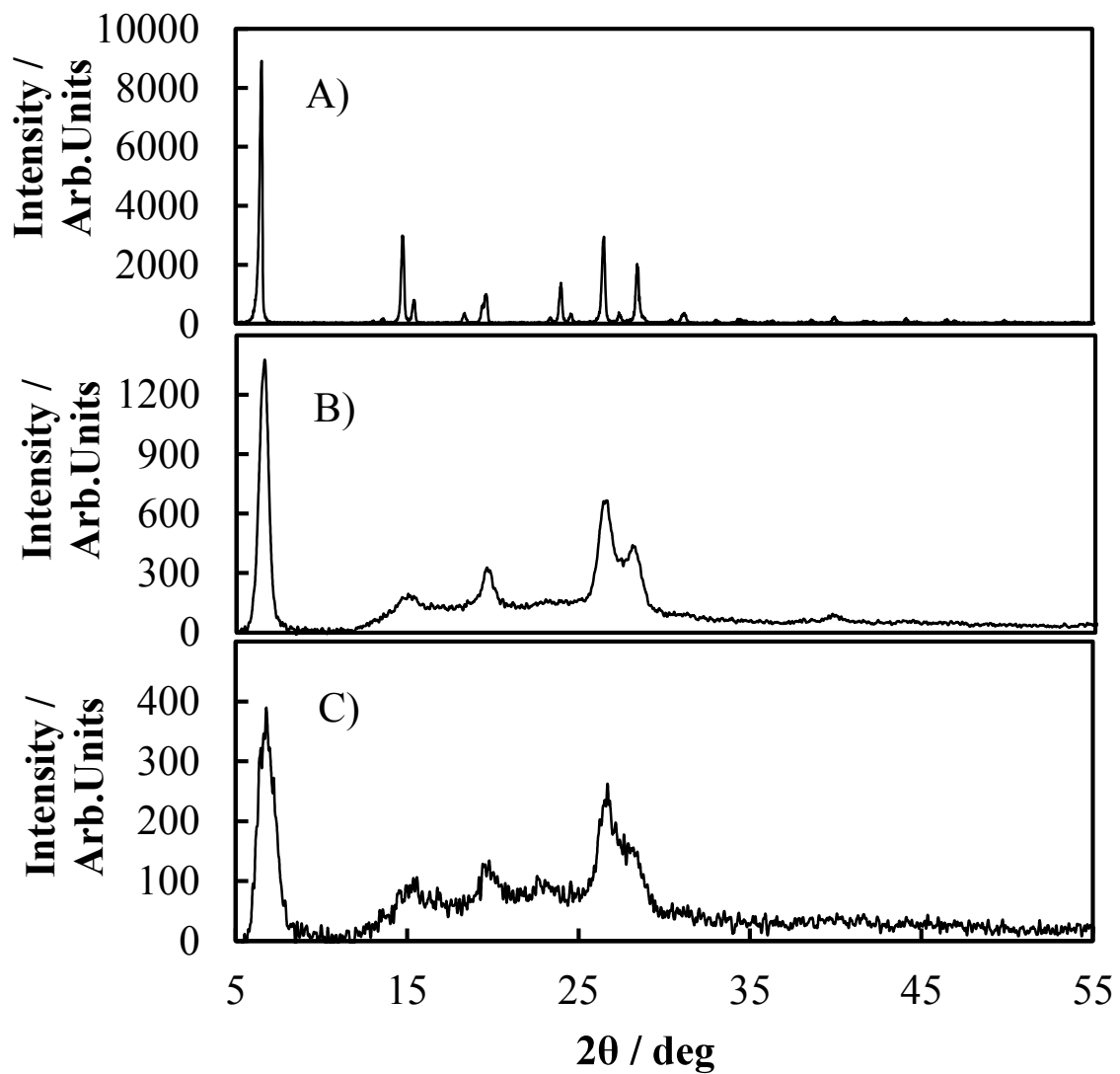


図.5.4. DPP の粉末 X 線パターン

(A: 多結晶, B: 熱処理後のナノ粒子, C: 熱処理前のナノ粒子)

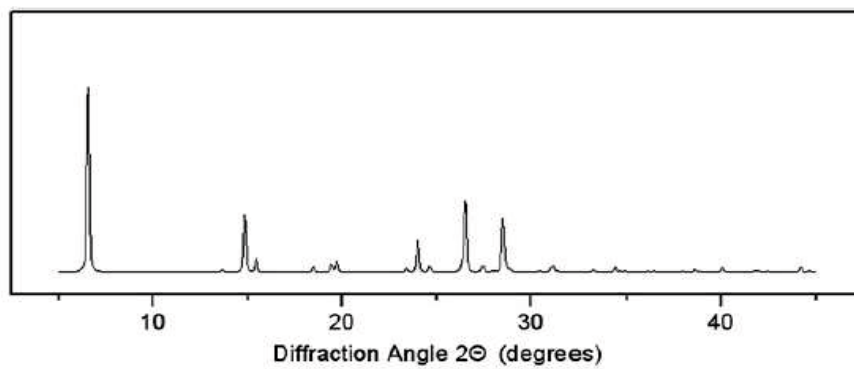


図.5.5. DPP の粉末 X 線パターン¹⁾

Space Group	Pi
Z	1
a	3.817
b	6.516
c	13.531
α	93.11
β	86.97
γ	95.02
Cell V/Z[Å ³]	334.4
ρ [g/cm ³]	1.425

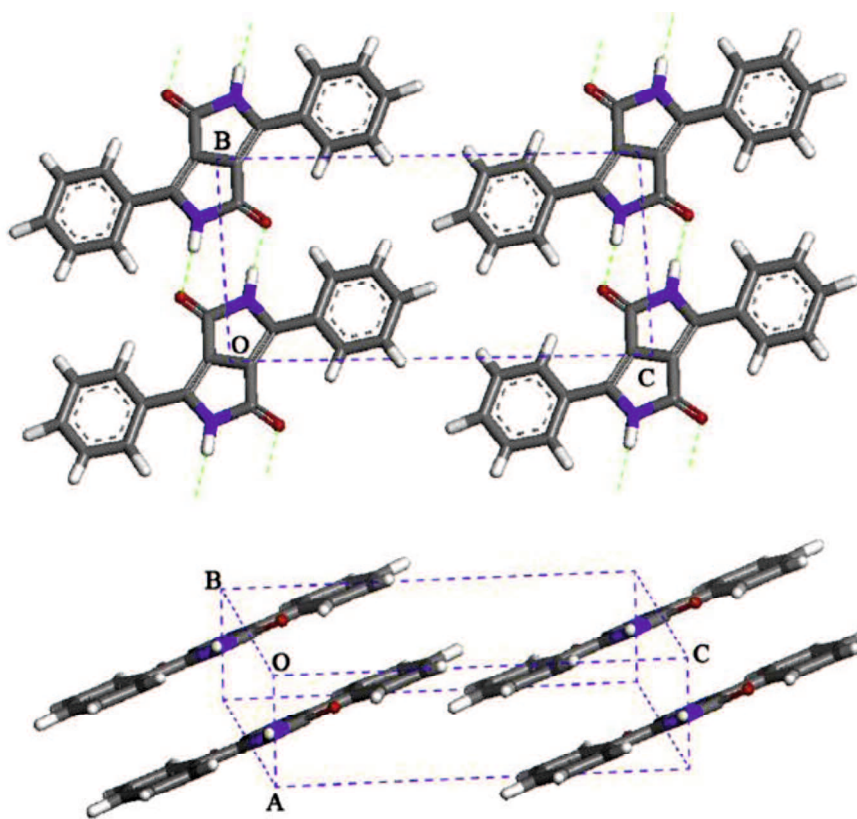


図.5.6. DPP の結晶構造データと結晶構造の模式図¹⁾

図.5.7 に DPP ナノ粒子の結晶性を評価するために DPP の熱処理前後のナノ粒子と多結晶の粉末 X 線パターンを規格化したものを示した。熱処理前のナノ粒子は熱処理後のナノ粒子よりもピークが更にブロードになっているため熱処理を行うとナノ粒子の結晶性が増加することが示唆された。V78 においてはアモルファスに起因するパターンが見られたが、DPP においてはナノ粒子においても比較的結晶性が高かった。これは、DPP が V78 と比べて低分子であり、アルキル鎖などの柔軟な構造を含まないことによると考えられる。また、ナノ粒子においては 15° 付近のピークが比較的小さくなっていた。これは、 6° 付近のピークに対応する(001)や、 26° 付近のピークに対応する(100)と比べると 15° 付近のピークに対応する(010)の反射が弱いことによると考えられる。すなわち、ナノ粒子においては a 軸と c 軸の配列と比べると b 軸は比較的不規則な構造を有した構造体であることが示唆される。

また、熱処理前後のナノ粒子の結晶子をシェラーの式により算出した。その結果、熱処理前後のナノ粒子の結晶子サイズはそれぞれ 295 nm と 133 nm となった。一方、動的光散乱法により得られた熱処理前後のナノ粒子の平均粒径はそれぞれ 154 nm と 73 nm であった。動的光散乱法のほうが小さい粒径となった理由として、粉末 XRD 測定のための試料作製の際に遠心分離を行ったことが考えられる。すなわち、遠心分離により大きな粒子を沈殿させ、それを測定したため算出された結晶子サイズが大きくなったと考えられる。

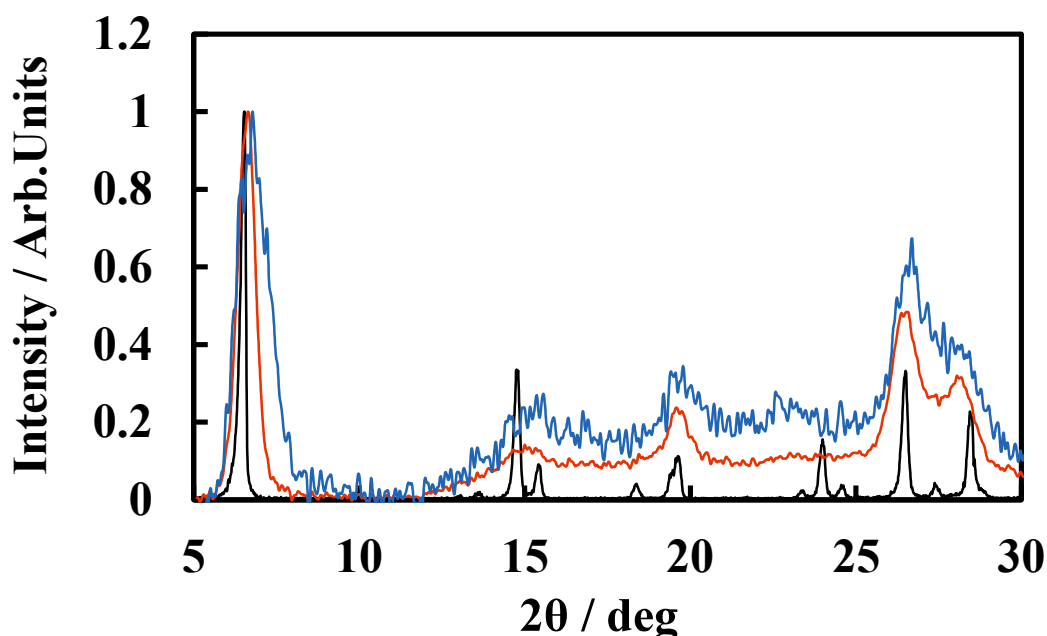


図.5.7. DPP の低角側での粉末 X 線パターン
(黒色: 多結晶, 赤色: 熱処理後のナノ粒子, 青色: 熱処理前のナノ粒子)

5.4 結論

- V78 においては最も結晶性が高いと期待される多結晶の粉末においても、アモルファスな部分が多いことが示唆された。これは V78 が長いアルキル鎖を有することにより規則性の高い結晶構造を有していないことに起因すると考えられる。
- 熱処理後の V78 ナノ粒子では多結晶の粉末と比べて、低角側のピークがほとんど確認できなかった。これは多結晶の粉末よりも更に結晶性が低いこと示している。
- 熱処理後の V78 ナノ粒子は 31° と 45° に多結晶の粉末では確認できないピークを有していることから多結晶の粉末とは異なる構造を有している可能性がある。
- DPP においては多結晶の粉末が明瞭なパターンが得られた。熱処理後のナノ粒子においてもいくつかのパターンが得られた。
- DPP ナノ粒子は熱処理することにより結晶性が増加する。

5.5 参考文献

- 1) Kyung-Hyun Kim, Dong Hyun Jung, Daejin Kim, Areum Lee, Kihang Choi, Yongho Kim and Seung-Hoon Choi, *Dyes and Pigments*. 2011, 89, 37-43

第6章 総括

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。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を用い、再沈法による有機ナノ粒子の新たな可能性を示した。

まずは、有機ナノ粒子はバルク結晶よりも結晶性向上を起こしやすい可能性があるということを見出した。数例の化合物においてナノ粒子の結晶性向上を観測できた。なお、このナノ粒子は結晶性向上により **J-like** 会合体を生成した。5例の化合物において **J-like** 会合体を有するナノ粒子を作製する際の主要な条件を明らかにした。

次に、再沈法により作製した **J-like** 会合体ナノ粒子の多光子吸収機能の評価を行った。**J-like** 会合体ナノ粒子と通常の方法で作製したナノ粒子の多光子吸収機能を **Z-scan** 法を用い 780 ~ 1350 nm の波長範囲で測定した。短波長側の波長範囲ではほぼ全て前者のナノ粒子の方が高い多光子吸収機能を有していることが分かった。また、今回測定した波長範囲の多くで 3 光子吸収を起こしていることも分かった。このように有機ナノ粒子に結晶性向上を起こすことで多光子吸収機能が高い試料を作製することに成功した。

また、再沈法を用い複合ナノ粒子を作製し複合ナノ粒子の蛍光を測定した。ホストからドープメントへエネルギー移動が起こり、複合ナノ粒子の蛍光量子収率はホストナノ粒子単体のものと比較して劇的に大きくなった。また、有機ナノ粒子と有機結晶では蛍光量子収率や蛍光スペクトルが異なった。今後、有機ナノ粒子の結晶性向上、あるいは有機ナノ粒子の調製方法により有機ナノ粒子の蛍光機能を向上できる可能性がある。

最後に、粉末 X 線解析の結果では、ナノ粒子はバルク結晶とは異なる構造体を有していることが明らかになった。

以上のことから、再沈法を用いて作製したナノ粒子材料は 2 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の開発に貢献できると考える。

謝辞

本研究を遂行しまとめるにあたり、山口大学大学院理工学研究科の笠谷和男教授には、研究方針、実験方法、実験結果の解釈等につきまして多くのご指導とご教鞭を賜りました。心より厚くお礼申し上げます。

審査を引き受けていただき、また、論文内容について多くの有意義なご意見と助言をいただきました、山口大学大学院理工学研究科の小松隆一教授、鬼村謙二郎教授、酒多喜久准教授、岡本浩明准教授には、厚くお礼申し上げます。

本研究の遂行にあたりご協力やご助言を頂きました山口大学大学院医学系研究科の川俣純教授に厚くお礼申し上げます。

研究を行っていく間でお世話になりました研究室の朋輩諸氏にお礼申し上げます。最後に、山口大学で勉学に励むにあたり多くの支援をくださった両親にお礼申し上げます。