

平成 30 年 5 月 25 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K05618

研究課題名(和文) ジアセチレンナノ結晶の構造相転移ダイナミクスの制御と高性能光・電子材料の創出

研究課題名(英文) Control of structural phase transition in diacetylene nanocrystal and fabrication of high-performance optoelectronic materials

研究代表者

小野寺 恒信 (ONODERA, Tsunenobu)

東北大学・多元物質科学研究所・助教

研究者番号：10533466

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、ジアセチレン(DA)ナノ結晶における構造相転移型固相重合反応のサイズ効果を解明し、ポリジアセチレン(PDA)ナノ結晶の三次非線形光学特性との構造相関を明らかにした。固相重合反応におけるサイズ効果は、ナノ結晶で少しずつ重合が進行するのに対し、ナノファイバー(NF)では相転移的な重合挙動が観測された。NFでは重合に伴う応力-歪み挙動が固相重合を良好に進めるのに適当であり、励起子吸収ピークがバルク結晶より長波長側に観測された。さらに、PDA NFの三次非線形光学感受率がバルク結晶を凌駕することを初めて明らかにし、当初目的としたバルク結晶を凌駕するナノ結晶材料を創出することにも成功した。

研究成果の概要(英文)：We have successfully fabricated well-defined diacetylene (DA) nanocrystals, and clarified size-dependence of structural phase transition in solid-state polymerization of the DA nanocrystals. In particular, solid-state polymerization of DA nanofibers quantitatively proceeded due to suitable stress-strain behavior, compared with both nanocrystal and bulk crystal. In addition, we found that third-order nonlinear optical susceptibility of polydiacetylene nanofiber was superior to that of bulk crystal.

研究分野：有機材料科学

キーワード：ポリジアセチレン ナノ結晶 構造相転移 応力-歪み挙動 三次非線形光学特性

1. 研究開始当初の背景

隣接分子間の相対配置や電子的相互作用に異方性を有する結晶中では、分子運動が制限された結果、分子は溶液中とは著しく異なる反応性を示すことが報告されている。多数の分子が関与する協同的光反応もその例に含まれるが、ジオレフィンやジアセチレン (DA) では、モノマー単結晶からポリマー単結晶への固相重合反応が結晶構造相転移を伴って進行する (M. Hasegawa, *Chem. Rev.*, 1982 や G. Wegner, *Makromol. Chem.*, 1972)。代表者らは長年有機ナノ結晶化学に従事してきた成果として、sub- μm 領域の有機ナノ結晶では結晶格子のソフト化によって、結晶格子の弾性的性質や結晶格子歪みの蓄積/解消挙動がバルク結晶とは異なることを報告している。例えば、固相重合前後で結晶格子定数が大きく変化するジオレフィン結晶では、反応途中でバルク結晶は粉碎してしまうものの、ナノ結晶化することで粉碎せずに固相重合が進行する。また、DA 誘導体ナノ結晶の励起子吸収 (EA) ピーク波長について結晶サイズ依存性を議論していたところ、興味深いことにポリジアセチレン (PDA) ナノ結晶ファイバー (NFs) の EA ピーク ($\lambda = 670 \text{ nm}$) がバルク単結晶 ($\lambda = 655 \text{ nm}$) よりも長波長シフトすることを見出した。これは、PDA NFs ではバルク結晶より有効 π 共役長が伸長し、格子欠損や格子歪みが少ないことを意味する。そもそも PDA 結晶は、結晶構造相転移を伴う単結晶-単結晶トポケミカル重合によって得られることから、PDA バルク結晶には潜在的に結晶格子歪みや格子欠損が残留しているものの、DA をナノ結晶化したことで歪みの蓄積/解放挙動が変化し、理想的な固相重合反応が進行したものと推測される。また、PDA NFs の EA ピークがバルク結晶より長波長シフトしたことは、三次非線形光学感受率が增大する可能性を示唆する (Seth R. Marder *et al.*, *Science*, 1997)。以上の事実は、バルク結晶の固相重合性が芳しくなくとも、ナノ結晶において固相重合性を調査したうえで、三次非線形光学特性を再検討すべきという問題提起と捉えられる。

2. 研究の目的

本研究では、DA ナノ結晶における固相重合ダイナミクスを『応力-歪み挙動の結晶サイズ依存性』と関連づけて議論することで、構造相転移を伴う固相重合反応における結晶サイズ効果を解明するとともに、PDA ナノ結晶からなる配向/無配向薄膜や擬似単結晶を作製し、PDA ナノ結晶の三次非線形光学特性のサイズ依存性を解明する。

3. 研究の方法

(1) DA ナノ結晶における固相重合ダイナミクスの解明

再沈法を用いることで、サイズ制御された DA ナノ結晶を作製する。続いて、紫外光照射

($\lambda = 254 \text{ nm}$) により固相重合反応を誘起し、PDA ナノ結晶とする。この際、紫外光照射時間に対する固相重合の進行 (紫外線照射によって生成した π 共役系高分子主鎖に由来した励起子吸収 (EA) のピーク強度 (分散液の吸光度)) を追跡する。モノマー結晶格子からポリマー結晶格子への構造相転移では、反応初期に生成するオリゴマーがモノマー結晶格子に歪みを蓄積 (誘導期) することで構造相転移をトリガーすることから、ナノ結晶サイズ・形状依存性を解明する。

(2) PDA ナノ結晶の構造評価と結晶サイズ・固相重合条件との相関

PDA ナノ結晶に関して、粉末法 X 線回折 (XRD) 測定を行い、結晶サイズ・固相重合条件との相関を明らかにする。

(3) PDA ナノ結晶の三次非線形光学特性のサイズ依存性の解明

PDA ナノ結晶からなる薄膜や擬似単結晶を作製し、フェムト秒レーザーパルスを用いた Pump-probe 分光法 (超高速過渡光学応答測定) と分光エリプソメトリーを組み合わせた解析手法により、三次非線形光学特性のサイズ依存性を明らかにする。

4. 研究成果

(1) DA ナノ結晶における固相重合ダイナミクスの解明

ジアセチレン (DA) 誘導体 1,6-(*N*-ジカルバゾリル)-2,4-ヘキサジインを対象化合物とし、再沈法によって、約 100 nm の DA ナノ結晶 (NCs) と数 μm 以上の DA ナノファイバー (NFs) を作製した。DA NCs の水分散液をシャーレに移してハンディランプで紫外線 ($\lambda = 254 \text{ nm}$) を照射し、分散液の光消失スペクトルの経時変化を重合が完了するまで測定した。励起子吸収ピークの強度 (Extinction) をポリマーへの転換率と近似して、紫外線照射時間に対して Extinction をプロットしたものを固相重合ダイナミクスとした。得られた固相重合ダイナミクスを以下のシグモイド関数でフィッティングした。 $t_{1/2}$ は重合が半分完了した時間であり、ゲイン (α) は $t = t_{1/2}$ における傾きに相当し、固相重合が相転移的に進む度合いを表わす。その他、 C_1 、 C_2 はフィッティングに必要なアジャスタブルパラメーターである。

$$y = C_1 + \frac{C_2}{1 + \exp(-\alpha(t - t_{1/2}))} \quad (\text{式 1})$$

図 1 は DA NCs (約 100 nm) および NFs (数 μm 以上) における固相重合ダイナミクスである。いずれの場合もシグモイド関数 (式 1) で良好なフィッティングが可能であり、NFs ではより急激な相転移と短い重合時間を示すことが分かった (表 1)。

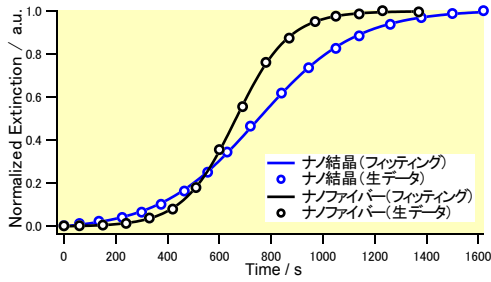


図1 DA NCs と DA NFs の固相重合ダイナミクス

表1 NCs と NFs の結晶サイズ、励起子吸収位置、ゲイン (α)、重合完了時間 ($2t_{1/2}$) の比較

サンプル名	結晶サイズ	励起子吸収位置	α / s^{-1}	$2t_{1/2} / \text{s}$
ナノ結晶	短軸: 30-50 nm 長軸: 100 nm	643 nm	5.3	1494
ナノファイバー	短軸: 30-50 nm 長軸: 数 μm 以上	657 nm	9.7	1328
バルク結晶	-	655 nm	-	-

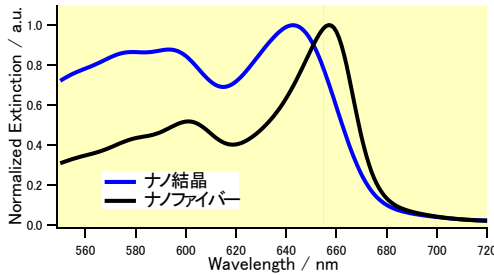


図2 PDA NCs と PDA NFs の光消失スペクトル

図2は PDA ナノ結晶の光消失スペクトルの結晶サイズ依存性であるが、PDA NFs の EA ピーク ($\lambda = 660 \text{ nm}$) はバルク結晶の値 ($\lambda = 655 \text{ nm}$) よりも長波長シフトした。これは、NFs ではバルク結晶より有効 π 共役系が長いこと、歪みが小さいことを示唆し、三次非線形光学感受率の増大が期待される結果である。DA NFs では、結晶格子歪みの蓄積/解放のバランスが理想的な固相重合反応を引き起こす条件を満たしたものと推定している。すなわち、NCs は比表面積が大きく、相対的に結晶格子が柔らかいため、モノマー格子はよく歪み、小さいドメインでの構造相転移と重合を何度も繰り返すことで重合が完了する。一方、NFs は NCs よりも結晶格子が硬いため、ナノ結晶より反応しにくいものの、歪みをため込んでより大きなドメインで一気に構造相転移する。ひとたび、ポリマーの格子定数へ変化したモノマー格子では、急速に重合が進行する。バルク結晶については結晶格子が硬すぎるため、モノマー格子に蓄積した歪みを解放する際に残留応力や欠損が生じると考えられる。これは、“有機結晶は硬いが脆い”ということに対応する。

(2) PDA ナノ結晶の構造評価と結晶サイズ・固相重合条件との相関

XRD ピークの線幅に注目すると、バルク結晶が最も狭い線幅を示し、NFs と NCs では

ロードニングした。また、結晶サイズが小さくなるにつれてハローパターンが大きくなることも分かった。以上は、ナノ結晶化すると結晶化度が低下することを示している。バルク結晶の結晶構造を見ると、側鎖であるカルバズリル基間の相互作用が強く、僅かに主鎖構造は歪んでいることがわかる。一方、ナノ結晶では比表面積が大きいこと、側鎖間の相互作用が弱められ、相対的に結晶格子が柔らかくなっていると考えられる。その結果、主鎖構造の有効 π 共役長が伸長したものと考えられる。

(3) PDA ナノ結晶の三次非線形光学特性のサイズ依存性の解明

PDA ナノ結晶からなる薄膜の作製を検討した結果、テーパードセル法と Hotplate 法を用いることで、比較的高い体積分率で PVA をマトリックスとした PDA ナノ結晶薄膜を作製できることが分かった。PDA NCs および NFs を含む薄膜を作製し、物質・材料研究機構 武田良彦 G L の協力を得て、フェムト秒レーザーパルスを用いた Pump-probe 分光法 (超高速過渡光学応答測定) と分光エリプソメトリーを組み合わせた解析手法により、三次非線形光学特性のサイズ依存性を調べた。

図3は PDA NFs と NCs の薄膜の実効的な三次非線形光学感受率 $\chi^{(3)}$ の波長分散である。 $\chi^{(3)}$ の波長分散の形状はいずれも光消失スペクトルに対応した変化が観測された。また、明らかに NFs の $\chi^{(3)}$ が NCs の $\chi^{(3)}$ より大きいことが分かる。

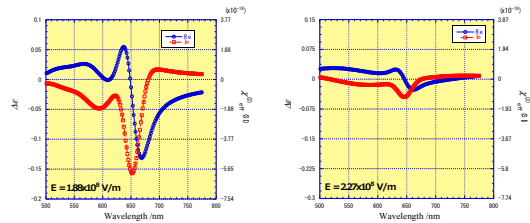


図3 PDA NFs (左) と NCs (右) の薄膜の実効的な三次非線形光学感受率 $\chi^{(3)}$ の波長分散

続いて、NFs/PVA コンポジット薄膜を EMA モデル (Bruggeman の式) で解析することで、バルク結晶と比較した (図4)。その結果、PDA NFs の $\chi^{(3)}$ はバルク結晶の $\chi^{(3)}$ より大きいことが初めて明らかとなった。

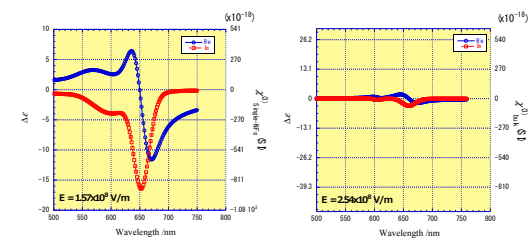


図4 (左) EMA モデルを用いて解析した NF の $\chi^{(3)}$ と (右) ガンマ線重合で得られたバルク結晶の $\chi^{(3)}$

以上より、本申請研究では DA ナノ結晶における構造相転移型固相重合反応のサイズ効果を解明するとともに、PDA ナノ結晶の三次非線形光学特性との構造相関を明らかにすることで、有機結晶の相転移現象に特有のサイズ効果の解明とバルク結晶を凌駕するナノ結晶材料を創出することに成功した。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計1件)

①Yuki Iimori, Tsunenobu Onodera*, Hitoshi Kasai, Masaya Mitsuishi, Tokuji Miyashita, Hidetoshi Oikawa, Fabrication of pseudo single crystalline thin films composed polydiacetylene nanofibers and their optical properties, Optical Materials Express, 査読有, Vol. 7, 2017, 2218-2223 DOI: 10.1364/OME.7.002218

[学会発表] (計27件)

① Wakana Ito, Rodrigo Sato, Tsunenobu Onodera, Yoshihiko Takeda, Hidetoshi Oikawa, Structural control of polydiacetylene nanomaterials and their optical response, The 8th International Symposium on Surface Science, 2017

② Tsunenobu Onodera, Yoshihiko Takeda, Hitoshi Kasai, Nonlinear optical response of polydiacetylene hybridized nanofibers, KJF-ICOMEF 2017, 2017,

③伊藤稚菜、加藤聡、小野寺恒信、武田良彦、及川英俊、ポリジアセチレン誘導体のナノ構造制御と光学特性、第64回応用物理学会春季学術講演会、2017年

④伊藤稚菜、小野寺恒信、及川英俊、ポリジアセチレン誘導体のナノ構造・形態制御、2016 高分子学会東北支部研究発表会、2016年

⑤ Tsunenobu Onodera, Yoshihiko Takeda, Hidetoshi Oikawa, Recent Progress on Conjugated Polymer Nanofibers: Hybridization and Nonlinear Optical Response, 14th International Conference on Frontiers of Polymers and Advanced Materials (ICFPAM2016), 2016

⑥和田康佑、小野寺恒信、Rodrigo Sato、武田良彦、及川英俊、Third-order Nonlinear Optical Property of Polydiacetylene Hybrid Thin Films、平成28年度化学系学協会東北大会、2016年

⑦Tsunenobu Onodera, Haruki Maki, Rodrigo Sato, Yoshihiko Takeda, Hitoshi Kasai, Hidetoshi Oikawa, Nonlinear Optical Properties of Polydiacetylene Nanofibers, KJF International Conference on Organic Materials for Electronics and Photonics (KJF-ICOMEF 2016), 2016

⑧和田康佑、小野寺恒信、笠井均、及川英俊、ポリジアセチレンナノ結晶における固相重合挙動と光学特性の結晶サイズ効果、第65

回高分子学会年次大会、2016年

⑨Tsunenobu Onodera, Haruki Maki, Rodrigo Sato, Yoshihiko Takeda, Hitoshi Kasai, Hidetoshi Oikawa, SOLID-STATE POLYMERIZATION IN POLYDIACETYLENE NANOCRYSTALS AND THEIR NONLINEAR OPTICAL PROPERTIES, 26th IUPAC & KJFP2016, 2016

⑩ Yoshihiko Takeda, Rodrigo Sato, Tsunenobu Onodera, Hidetoshi Oikawa, Nonlinear optical response of nanomaterials, EMN Hong Kong Meeting | Energy Materials and Nanotechnology, 2017

⑪真木晴季、小野寺恒信、Rodrigo Sato、武田良彦、笠井均、及川英俊、ポリジアセチレンナノ結晶の三次非線形光学特性におけるサイズ依存性の評価、2015 高分子学会東北支部研究発表会、2015年

⑫Haruki Maki, Tsunenobu Onodera, Hitoshi Kasai, Rodrigo Sato, Yoshihiko Takeda, Hidetoshi Oikawa, Size-Dependence of Nonlinear Optical Properties of PolyDCHD Nanocrystals, The 29th International Microprocesses and nanotechnology Conference (MNC2015), 2015

⑬真木晴季、小野寺恒信、Rodrigo Sato、武田良彦、笠井均、及川英俊、ポリジアセチレンナノ結晶の非線形光学応答におけるサイズ依存性、第64回高分子討論会、2015年

⑭小野寺恒信、千葉理絵、武田良彦、笠井均、及川英俊、共役高分子における固相重合ダイナミクスとハイブリッド化プロセス、第64回高分子討論会、2015年

⑮Chanon Pornrungrroj, Tsunenobu Onodera, Hitoshi Kasai, Hidetoshi Oikawa, Fabrication of pi-conjugated polymer nanofibers and their formation processes, 第64回高分子討論会、2015年

⑯ Tsunenobu Onodera, Hitoshi Kasai, Hidetoshi Oikawa, Topochemical Polymerization in Diacetylene Nanocrystals and Their Optical Properties, The 11th Korea-Japan Symposium on Frontier Photoscience-2015 (KJFP-2015), 2015

6. 研究組織

(1) 研究代表者

小野寺 恒信 (ONODERA, TSUNENOBU)
東北大学・多元物質科学研究所・助教
研究者番号：10533466