

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 5 月 29 日現在

機関番号：11301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2016

課題番号：15K13262

研究課題名(和文) 制限微小空間における有機分子の分散制御：クラスターからナノ結晶まで

研究課題名(英文) Dispersion Control of Organic Molecules in Extremely Limited Small Space: Cluster to Nanocrystals

研究代表者

及川 英俊(OIKAWA, Hidetoshi)

東北大学・多元物質科学研究所・教授

研究者番号：60134061

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：制限微小空間である高分子微粒子に内包する有機分子の相分離過程と析出・結晶化速度を精緻に最適化することで、分子～クラスター～有機ナノ結晶までの分散状態を制御し、特に、有機分子クラスターの物性-構造相関の解明を研究目的とした。ペリレン-ポリスチレン系を対象に「重合場相分離・ナノ結晶化法」の基本的な作製プロセスの確立を図った。ペリレンの分散状態について、定常励起光照射下での蛍光スペクトルおよび近接場走査型分光顕微鏡を用いて解析するとともに、高分子微粒子のナノ細孔構造を陽電子消滅法で評価した。その結果、分子分散とナノ結晶の中間状態と示唆されるペリレンの分散状態の存在が初めて示唆された。

研究成果の概要(英文)：Aiming at investigating the structural correlations for physical properties of organic molecular clusters, some dispersion states, for example, molecule state, cluster, and organic nanocrystals, could be experimentally controlled suitably by finely optimizing the rates of phase separation, segregation, and crystallization of organic molecules embedded polymer microspheres that is a so-called extremely limited small space. "Phase separation in polymerization field and subsequent nanocrystallization process" has been developed successfully in perylene and polystyrene (PS) system. Actually, the state of perylene dispersed in polymer microspheres was analyzed and evaluated by the measurements with the conventional fluorescence spectroscopy, near-field scanning optical microscopy, and positron annihilation method. As a result, the intermediate dispersion state would be strongly suggested for the first time in the case of perylene embedded in PS microspheres.

研究分野：高分子材料化学

キーワード：ナノ材料 相分離・結晶化過程 クラスター・ナノ粒子 乳化重合 高分子微粒子 ペリレン 有機ナノ結晶 蛍光発光

### 1. 研究開始当初の背景

ナノサイズ領域にある物質群は非常に特異な物性や構造相関を発現し、様々な機能の向上が報告されている。例えば、半導体量子ドット (SQD) における量子閉じ込め効果による非線形光学 (NLO) 特性の増大、金や銀ナノ粒子における局在型表面プラズモン共鳴 (LSPR) 効果、金シングルナノ粒子の触媒作用などが挙げられる。さらに、バルク状態の金属やセラミックス材料においても、その結晶粒界やドメインをナノサイズに制御することで、力学特性や耐腐食性の向上、超塑性現象の発現が報告されている。

一方、明確に定義された「有機・高分子ナノ結晶」(以下、有機ナノ結晶)の研究が研究代表者らによって先導的に展開されている。いわゆる「再沈法」で作製される「有機ナノ結晶」は単一分子と対応するバルク結晶の中間に位置する分子結晶で、そのサイズは数十ナノメートルからサブマイクロメートルの領域にあり、非常に興味深いサイズや形状に強く依存した光学特性を示す。

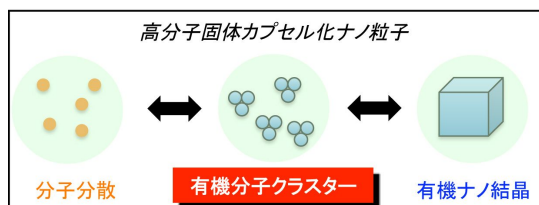
ここで、ごく自然に「有機ナノ結晶の最小サイズはどの程度か?」あるいは「ある有限温度下で熱力学的に安定に存在する分子結晶の下限サイズはどの程度か?」、さらに、「最小サイズの有機ナノ結晶と単一分子の中間状態における構造や光・電子物性はどのように理解されるのか?」と言った基礎的命題が出てくる。

これまで、超高真空中での分子線エピタキシーやナノガラス固体中に生成する無機系クラスターなどに関する研究例は数多く報告されているが、分子結晶の視点に立った「有機分子クラスター」に関しての先行する類似の研究例は国内外に殆ど無い。

### 2. 研究の目的

本研究では、「制限微小空間である高分子微粒子に内包する有機分子の相分離過程、析出・結晶化速度を精緻に最適化することで、分子~クラスター~有機ナノ結晶までの分散状態を制御し、特に、有機分子クラスターの物性-構造相関を解明する。」を主たる研究目的とした。

そのために、高分子微粒子を新たな貧溶媒・分散媒体とした。つまり、単量体から高分子微粒子が生成する重合過程における対象有機物質との溶解度差の重合度依存性に注目した。すなわち、重合過程と競争(協奏)的に進行する対象有機物質の相分離過程、析出・結晶化速度を精緻に制御し、「有機分子クラスター」や「最小サイズの有機ナノ結晶」を高分子微粒子中に生成させる。



### 3. 研究の方法

初年度は、「重合場相分離・ナノ結晶化法」を確立して、ポリスチレン (PS) 微粒子中における蛍光分子ペリレンの分散制御を行い、「ペリレン分子クラスター」の生成と特異な物性-構造相関を解明する。また、相分離過程や結晶成長の前駆現象についての考察を併せて行う。

次年度は、ジアリールエテン (DAE) 誘導体、ポリメタクリル酸メチル (PMMA) 微粒子と物質系を順次拡張する。また、PMMA とペリレン誘導体との電荷移動効果に及ぼすサイズ・分散状態の依存性を解析する。さらに、最小サイズの DAE ナノ結晶を内包する低散乱損失の高分子微粒子から構成される集積ナノ構造体を用いた光スイッチング素子などの応用例証を試みる。

以下に、具体的な研究計画を示す。

(1) ソープフリー乳化重合法の2つの初期条件 (A条件) と (B条件) を検討する。

(A条件) 予め「再沈法」で作製したペリレンナノ結晶水分散液にスチレンモノマー (SM) を分散させ、親水性重合開始剤 KPS を加えて、ラジカル重合を行う。この作製プロセスでは、重合初期段階でペリレンナノ結晶の一部は SM に膨潤・溶解すると想定される。

(B条件) ペリレンと SM の混合溶液を水媒体に分散させ、同様に KPS を用いて重合を行う。  
・ペリレンと SM の混合モル比、KPS と架橋剤 DVB の添加量の検討

・重合温度および時間の最適化、さらに AIBN と光重合開始剤を検討する。

・SEM 観察と DLS 測定から、生成した PS 微粒子のサイズ・形状の評価

・光消失スペクトルの光吸収端からの分散ペリレンのサイズを推定する。

・蛍光スペクトルおよび蛍光寿命を測定する。  
・分散ペリレンの結晶化度を粉末法 XRD から評価する。

(2) ペリレンの分散状態を偏光保持型光ファイバー搭載 NSOM (NIMS 現有) による単一分子蛍光分光測定と PS および PMMA 微粒子内部での量子収率分布から評価する。さらに、陽電子消滅法による PS および PMMA 微粒子内部のナノ細孔構造の解析を行う。

(3) DAE ナノ結晶含有 PS 微粒子の自己組織化的な集積ナノ構造体を構築し、光異性化反応に追隨した正反射角度依存回折光強度およびその回折角の測定から、光スイッチング素子としての動作確認を行う。

### 4. 研究成果

<平成 27 年度>

「制限微小空間である高分子微粒子に内包する有機分子の相分離過程、析出・結晶化速度を精緻に最適化することで、分子~クラスター~有機ナノ結晶までの分散状態を制御し、特に、有機分子クラスターの物性-構造相関を解明する。」という研究目的に即して、

本年度は「重合場相分離・ナノ結晶化法」の基本的な作製プロセスの確立を図った。対象としたのは、ペリレン-ポリスチレン (PS) 系である。

(1) ペリレン-スチレン混合溶液を用いたソープフリー乳化重合 (重合開始剤: KPS) を行った。一方、再沈法で予め作製したペリレンナノ結晶水分散液にスチレンを加えて、シード重合 (重合開始剤: KPS) を行った。重合条件 (温度および時間など) と得られた PS ナノ粒子のサイズと形状、蛍光スペクトルの相関関係を明らかにした。

(2) いずれの重合法においても SEM 観察の結果、PS ナノ粒子のみ存在し、矩形のペリレンナノ結晶は存在しなかった。このことは、ペリレンは PS ナノ粒子中に何らかの分散状態で存在すると推定される (図.1)。

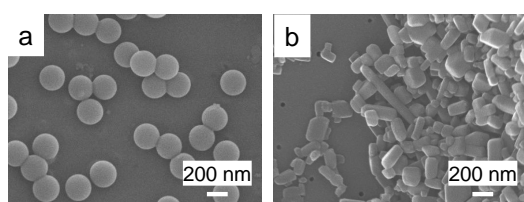


図.1 ソープフリー乳化重合 (B 条件) で作製したペリレン含有 PS ナノ粒子 (a) と再沈法で作製したペリレンナノ結晶 (b) の SEM 像

(3) 重合条件を最適化した結果、ペリレン含有 PS ナノ粒子は、溶液状態のペリレン分子からの蛍光スペクトルとペリレンナノ結晶からの自己束縛励起子準位からの蛍光スペクトルの中間の波長帯域に微細構造の無い蛍光スペクトルを与えた。さらに、その蛍光寿命は、ペリレンナノ結晶の蛍光寿命約 16 ns より大幅に減少し、約 8 ns であった (図.2)。これらの実験結果から、PS ナノ粒子中のペリレンの分散状態は、分子状態ともナノ結晶状態とも異なる「中間分散状態」であることが示唆された。通常のペリレンバルク結晶あるいはナノ結晶は  $\alpha$  型であるが、 $\beta$  型が微細構造のない蛍光スペクトルを与えることが知られている。今後は、PS ナノ粒子中にあるペリレンの分散構造を解析する予定である。

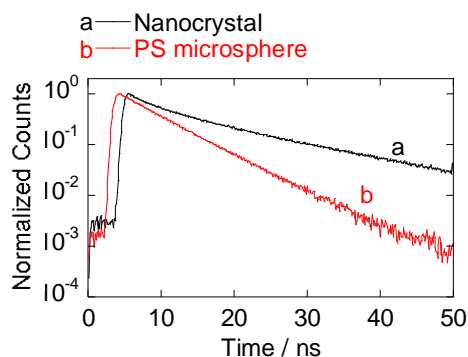


図.2 蛍光強度減衰曲線: (a) ペリレンナノ結晶、(b) ペリレン含有 PS ナノ粒子

(4) 相分離過程や結晶成長の前駆現象について、NIMS の連携研究者と検討を加えた。

<平成 28 年度>

最終年度では、ペリレンの分散状態について、近接場走査型分光顕微鏡 (NSOM) を用いて解析するとともに、高分子マトリクスのナノ細孔構造を陽電子消滅法で評価した。ペリレン含有 PS および PMMA 薄膜系との比較も踏まえて議論を進めた。さらに、光スイッチング素子としての動作確認を行った。

(1) NSOM により、単一のペリレン含有 PS および PMMA ナノ粒子からの蛍光スペクトルを測定した。その結果、540 ~ 600 nm の帯域で幅広い蛍光ピークを与えた。高分子マトリクスを PMMA に変えると、この蛍光ピークはより顕著になった。つまり、高分子種とペリレンとの親和性の違いが分散状態に大きく影響することが明らかとなった (図.3)。

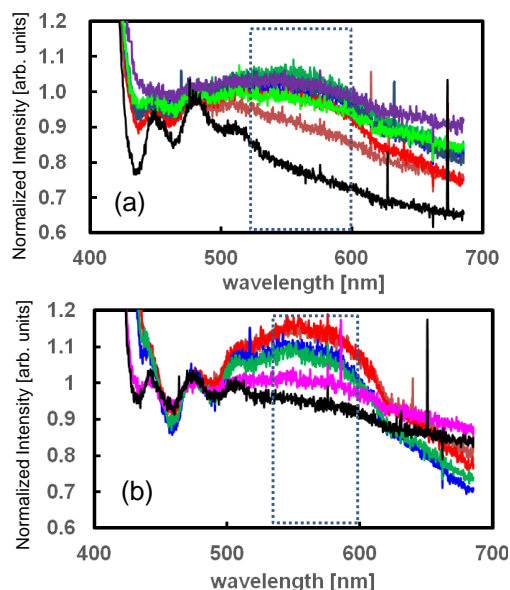


図.3 NSOM により測定された蛍光スペクトル: (a) ペリレン含有 PS ナノ粒子、(b) ペリレン含有 PMMA ナノ粒子

(2) PS および PMMA マトリクスのナノ細孔サイズを陽電子消滅法を用いて、 $o$ -ポジトロニウムの寿命から評価した (図.4)。いずれの場合も約 0.3 nm 程度で、ペリレンの分散状態との相関はないことが明らかとなった。

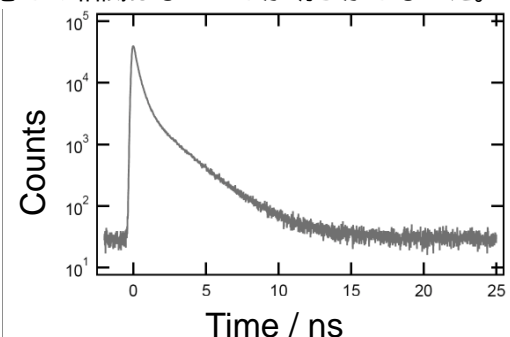


図.4 PS ナノ粒子におけるポジトロンの強度減衰曲線



(3)最終的に、高分子マトリクス中におけるペリレンの相分離・析出過程を精緻に制御して得られる分子状態ともナノ結晶とも異なる「中間分散状態」は、 $\alpha$ 型あるいは $\gamma$ 型に相当するペリレン分子の分散構造であると結論付けた。また、電荷移動効果について、連携研究者とともに考察を加えた。

(4)DAE ナノ結晶をカプセル化した PS 微粒子集積薄膜における正反射角度依存回折光強度およびその回折角を測定した結果、紫外-可視光の交互照射に基づく光異性化反応に誘起される屈折率変化によって、Bragg の回折条件から、回折角の可逆的なシフトが観測された(図.5)。このことから、この集積薄膜が光スイッチング素子としての機能を示すことが検証された。

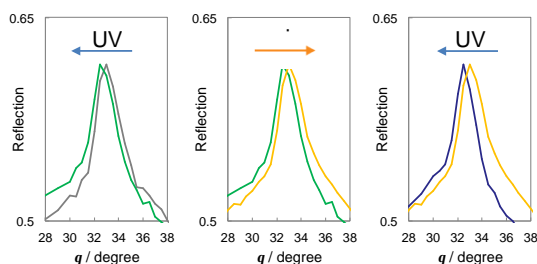


図.5 紫外・可視光の交互照射における DAE 含有 PS ナノ粒子集積薄膜に対する正反射回折光の変化

## 5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計 1件)

1. Koshiro Yoshioka, Tsunenobu Onodera, Hitoshi Kasai, Shuji Okada, Hidetoshi Oikawa, “Dispersion Control of Perylene Fluorophores in a Polystyrene Microsphere”, *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, **629**, 239-242 (2016). [査読有り], DOI:10.1080/15421406.2015.1096445

[学会発表](計 7件)

1. 吉岡甲子郎、小野寺恒信、笠井 均、岡田修司、及川英俊、「ポリマーマトリクス中における発光性色素の挙動」、*東北大学大学院理学研究科・生命科学研究科 合同シンポジウム 2017*, 2017年2月17日、東北大学青葉山北キャンパス(宮城県仙台市)
2. Koshiro Yoshioka, Tsunenobu Onodera, Tadashi Mitsui, Hitoshi Kasai, Shuji Okada, and Hidetoshi Oikawa, “Fluorescent Properties of Perylene Dispersed in Polymer Microsphere”, *KJF International Conference on Organic Materials for Electronics and Photonics (KJF-ICOMEF 2016)*, 2016年9月5日、アクロス福岡(福岡県福岡市)
3. Koshiro Yoshioka, Tsunenobu Onodera, Tadashi Mitsui, Hitoshi Kasai, and

Hidetoshi Oikawa, “Fluorescent Properties of Perylene Embedded in Poly(St-co-MMA) Microspheres: Approach to Intermediate state”, *The 7th Tohoku University's Chemistry Summer School 2016*, 2016年8月18日、東北大学青葉山北キャンパス(宮城県仙台市)

4. 吉岡甲子郎、小野寺恒信、笠井 均、岡田修司、及川英俊、「コポリマー微小球に内包されたペリレンの発光特性」、*第65回高分子学会年次大会*, 2016年5月25日、神戸国際会議場(兵庫県神戸市)
5. Koshiro Yoshioka, Tsunenobu Onodera, Hitoshi Kasai, Shuji Okada, and Hidetoshi Oikawa, “Dispersion Control of Fluorescent Molecules in a Polymer Microsphere Matrix”, *IUPAC 11th International Conference on Advanced Polymers via Macromolecular Engineering (APME2015)*, 2015年10月20日、パシフィコ横浜(神奈川県横浜市)
6. 吉岡甲子郎、小野寺恒信、笠井 均、岡田修司、及川英俊、「蛍光分子を内包したポリマーマイクロスフィアの光学特性評価」、*第64回高分子討論会*, 2015年9月15日、東北大学青葉山北キャンパス(宮城県仙台市)
7. 吉岡甲子郎、小野寺恒信、笠井 均、岡田修司、及川英俊、「高分子マトリクス中における蛍光分子の分散状態の解析」、*第64回高分子学会年次大会*, 2015年5月27日、札幌コンベンションセンター(北海道札幌市)

[その他]

ホームページ等

及川研究室ホームページ

<http://www2.tagen.tohoku.ac.jp/lab/oikawa/>

## 6. 研究組織

### (1)研究代表者

及川 英俊(OIKAWA, HIDETOSHI)

東北大学・多元物質科学研究所・教授  
研究者番号：60134061

### (2)研究分担者

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

### (3)連携研究者

三井 正(MITSUI, TADASHI)

物質・材料研究機構・先端の共通技術部門・主任研究員  
研究者番号：90343863