

東北大・多元研, 産総研 ○小野寺恒信・吉田睦・岡添聡・藤田賢志・笠井均・岡田修司・及川英俊・福田隆史・松田宏雄・中西八郎

近年, ナノ構造体のサイズに依存した物理・化学現象に注目が集まっている。我々は, 広範な $\pi$ -共役系有機化合物の簡便な微結晶化手法として再沈法を確立し, 有機微結晶の光学特性を中心とした様々な基礎物性の評価, その材料化についても検討を重ねてきた。これまで, 再沈法により得られる微結晶分散系は“全体としては光学的等方性を有するものの, 個々の微結晶は結晶の性質を示す”という特色から『液・晶』系と見なし, 外場によるスイッチング・表示素子としての応用を検討している。特に二次的非線形光学材料として応用が期待される DAST (4'-Dimethylamino-N-methylstilbazolium p-toluenesulfonate; Figure 1) に注目して, 巨大双極子モーメントを有する微結晶分散系を作製し, 低電場印加による可逆的な配向応答挙動を報告している。さらに交流電場印加により電気泳動を低減させ, 吸光度変化率の向上も達成している。

今回, 応答性の微結晶サイズ・温度依存性から結晶サイズの最適化について検討し, さらに偏光特性を考慮することにより吸光度変化率の増大を確認したので報告する。応答性への微結晶サイズ依存性は, 結晶サイズの増大にともない応答時間は遅くなるものの, 吸光度変化率は増大する傾向にあることがわかった。これは結晶サイズの増大にともない微結晶の双極子モーメントが増大したものと解釈でき, 最適な分散系作製への足がかりとなる。さらに入射光の偏光特性を考慮することで約 1.8 倍の吸光度変化率を達成することができた (Figure 2)。

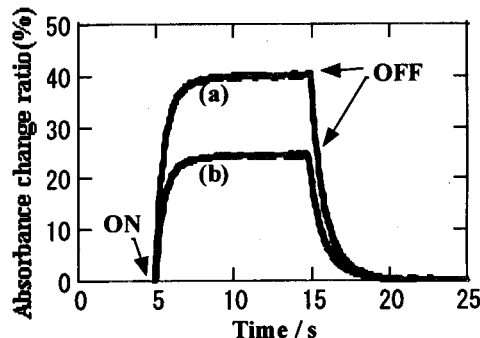
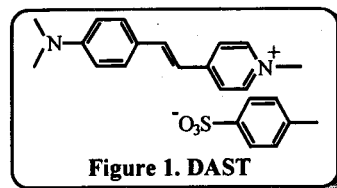


Figure 2 Absorbance changes of DAST microcrystals dispersion at  $\lambda=555$  nm with or without applied electric field: using (a) polarized incident light, (b) un-polarized incident light.

東北大・多元研 ○増原陽人・笠井均・岡田修司・及川英俊・中西八郎

近年, 複合系材料の発展はめざましく, 特に有機-無機複合系では, 物質選択の幅が広く, 相異なる性質を持つ物質のナノオーダーでの複合化によって, 新たな物性の発現が期待できる。既に我々は, 従来の再沈法における貧溶媒である水の代わりに, 予め調製した金属コロイド水分散液を用いた共沈法を開発し, 銀微粒子及び金微粒子とポリジアセチレンである poly(DCHD) 微結晶とのハイブリッド化に成功しており, ハイブリッド微結晶における相互作用の発現を確認している。

本研究では, この共沈法を用いたハイブリッド微結晶の生成機構を詳細に明らかにすると共に, その光学的相互作用と作製条件の関連性を詳細に検討した。共沈後, UV 照射時間に対するハイブリッド微結晶の吸収スペクトル変化を Fig 1. に示した。UV 照射時間の増大にともない poly(DCHD) 微結晶のピークは増大するが, 逆に銀微粒子のプラズモンピークは減少し, この場合最終的に消失した。実際, DCHD モノマー微結晶のみに UV 照射した場合, もちろんその励起子吸収ピークの増大は確認されるが, 銀微粒子のみに UV 照射しても, 吸収ピークは何の変化も示さず, さらに単に 2 つの分散液を混合した場合にも同様にそれぞれの吸収ピークには何の変化も示さなかった。また, 母液として用いた DCHD アセトン溶液の濃度が 3 mM 以上の条件下で共沈, 紫外線照射による固相重合化を行うと, Fig 1. のように銀微粒子の吸収ピークが消失し, 逆に 3 mM 以下の場合, 銀微粒子の吸収ピークが残存した。ハイブリッド微結晶作製過程における銀微粒子のプラズモンピークの減少は明らかに母液濃度に依存し, DCHD モノマー微結晶部分の固相重合と連動しており, つまり, DCHD モノマーが poly(DCHD) へと変換して, 銀微粒子との相互作用が大きく変化したことを意味する。これは逆に銀微粒子をコアとして poly(DCHD) がハイブリッド化された微結晶を形成していることの証拠であると云える。

Fig 1. で得られたハイブリッド微結晶のサイズはほとんどが 25 nm で一部凝集体の 180 nm であった。Poly(DCHD) の励起子吸収ピーク位置を同サイズの poly(DCHD) 微結晶単独の場合と比較したところ, ハイブリッド微結晶の方が, 励起子吸収ピーク位置は長波長側に位置している事が判り, この事からもハイブリッド化による何らかの相互作用が起きているものと考えられる。

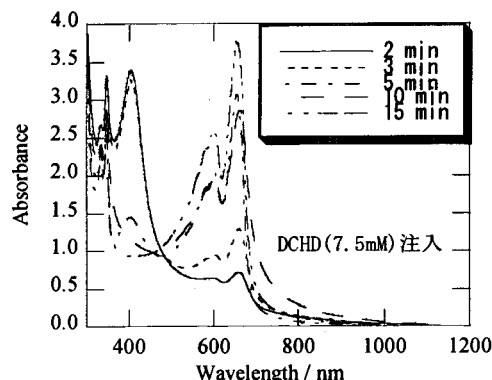


Fig 1. Absorption spectral changes with UV-irradiation in hybridized microcrystals