

(学習院大理) ○朝倉裕之、仲山英之、石井菊次郎

【序】数 nm～数百 nm の大きさの微結晶はバルク結晶とは異なる物性を示すことがあり、応用的にも注目されている。微結晶作成法の一つとして再沈法がある。再沈法は、対象化合物を溶かしやすい溶媒(良溶媒)に溶かし、これを溶かしにくい溶媒(貧溶媒)に短時間で注入し分散させることで、溶解度の差から微結晶を生成させる方法である[1]。再沈法は様々な有機化合物に用いることができるが、それにおける結晶成長過程は、未だ十分に解明されていない。本研究では、動的光散乱法とラマン散乱法により 5 種類の多環芳香族化合物の結晶成長を調べた。それらの解析結果をもとに、結晶成長過程を考察する。

【方法】良溶媒をメタノール、貧溶媒を水として、数十 nm～数百 nm の有機微結晶を再沈法で作成した。*p*-terphenyl(PTP), anthracene, perylene, pyrene, chrysene を対象化合物として 4.2×10^{-4} M メタノール溶液を作成し、攪拌しながら水に注入することで微結晶を生成させた。この微結晶分散液に Ar⁺レーザー光 (514.5 nm) を照射し、90°方向の散乱光を動的光散乱法、ラマン散乱法により測定して、微結晶成長過程を調べた。動的光散乱測定では、微結晶分散液からのレイリー散乱光を光電子増倍管で検出し、コリレーター(ALV-6000)で時間相関関数を求めた。

微結晶の粒径は、相関関数から見積もった緩和時間と溶媒の粘性率からストークスの式を仮定し算出した。また PTP については、分散液中のラマン散乱スペクトルを、CCD 付き分光器(SPEX 550)で検出した。

【結果と考察】動的光散乱測定では、粒子の熱運動による散乱光のゆらぎを相関関数 $C(t)$ に変換する。これをモデル関数

$$C(t) = \left\{ A \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \right\}^2 \quad (1)$$

にあてはめることにより、緩和時間 τ を求めることができる。微粒子の拡散モデルによれば、 τ は散乱ベクトル q 、拡散定数 D を用いて次のように表せる。

$$\tau = 1/(q^2 D) \quad (2)$$

また D は、ストークスの式により粒子半径 a と次のように関係付けられる。

$$D = kT/(6\pi\eta a) \quad (3)$$

ここで k はボルツマン定数、 T は絶対温度、 η は溶媒の粘性率である。これらの関係を用いることで緩和時間から微結晶の粒径を求めた。

Polyscience 社製、粒径 0.1 μm の球形ポリスチレンの分散液(分散媒：水)と PTP 微結晶分散液の相関関数の例を図 1 に示す。

球形ポリスチレンのように球形で粒径分布が小さい粒子では散乱光のゆらぎにノイズが

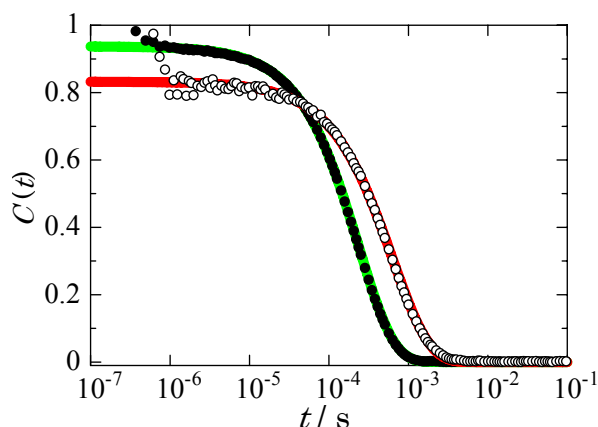


図 1 polystyrene 分散液(●印、濃度 0.01% 直径 0.1076 μm)と *p*-terphenyl(PTP)分散液(○印、メタノール溶液注入後 49 min)の動的光散乱相関関数。実線は式(1)による Fitting 結果。

少なく、またモデル関数でよく近似できる。一方、PTP 微結晶では 10^{-5} s 以下でノイズが多く、また相関値も低い。これは、実際の微結晶の形状が非球形で、さらに微結晶粒径に分布のあることが原因であると考えられる。しかし、比較的大きな粒子からの散乱光が支配すると考えられる $t > 10^{-4}$ s の相関関数は式(1)でよく近似できるので、再沈法で作成した結晶粒径の分布は、大局的には小さいといえる。

PTP 分散液の相関関数の時間変化(2 分後～208 分後)を図 2 に示す。 t は 10^{-4} s のオーダーで、これからおよそ半径 100 nm の粒径を見積もることができる。各対象化合物の結晶粒径の時間変化を図 3 に示した。微結晶の成長速度や成長が飽和したときの粒径は物質ごと

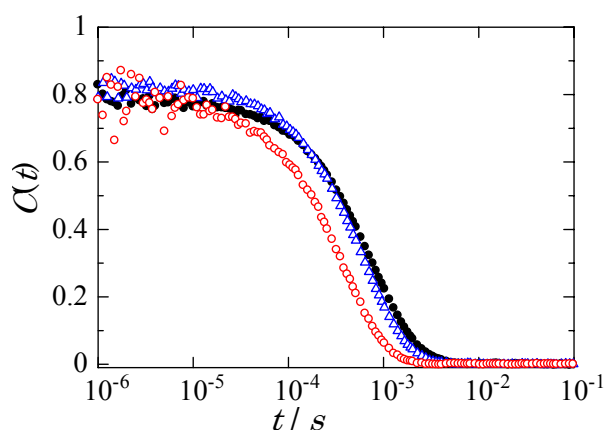


図 2 PTP 分散液の相関関数の時間変化(○：注入後 2 min, △：注入後 49 min, ●：注入後 208 min)

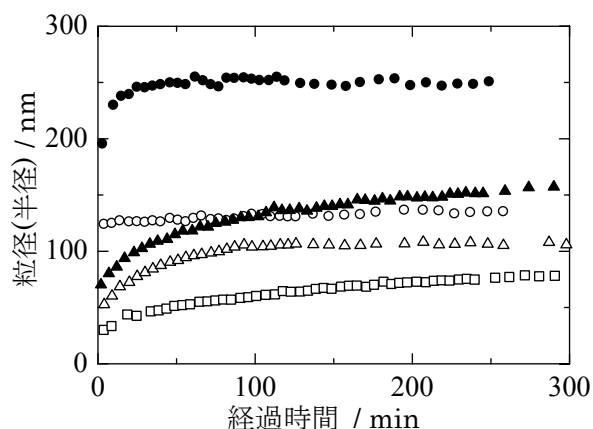


図 3 微結晶粒径の時間変化 (●：anthracene, ○：pyrene, ▲：p-terphenyl, △：chrysene, □：perylene)

に異なり、分子の大きさと形状に依存していることがわかる。

また PTP の 1280 cm^{-1} 付近の CH 面内変角バンドに注目し、微結晶分散液のラマンスペクトルを測定した。分散液のスペクトルについてメタノールのスペクトルの寄与を補正し、時間変化を調べた結果を図 4 に示す。時間経過とともに PTP のピークは低波数側にシフトし、バンド幅も狭まっている。十分成長した 20 時間経過の微結晶のバンドの位置と粉末結晶のそれとは同じであるが、バンド幅は広い。これらの結果は、溶液注入直後では溶液に近い状態やクラスターに近い状態が混在しているが、時間と共に結晶状態に収束する。しかし、半径 150 nm 程度の結晶であっても、依然としてバルクの結晶よりも乱れた分子環境であることを示唆している。

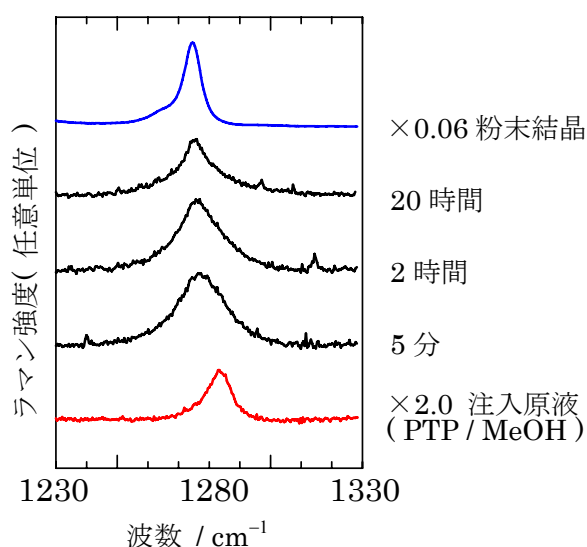


図 4 PTP の注入原液、微結晶分散液、多結晶固体の $1230 \text{ cm}^{-1} \sim 1330 \text{ cm}^{-1}$ におけるラマンスペクトル。

参考文献

[1] H.Nakanishi, *et al.*, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **71**, (1998) 2597–2601