

Title	液中パルスレーザーアブレーション法による有機ナノ粒子の作製法の開発
Author(s)	玉城, 喜章
Citation	大阪大学, 2002, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/44253">https://hdl.handle.net/11094/44253</a>
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">＜a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"&gt;https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed</a> >大阪大学の博士論文について</a>をご参照ください。

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

氏 名	たま き よし あき 玉 城 喜 章
博士の専攻分野の名称	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	第 1 7 3 4 2 号
学 位 授 与 年 月 日	平成 14 年 11 月 25 日
学 位 授 与 の 要 件	学位規則第 4 条第 1 項該当 工学研究科応用物理学専攻
学 位 論 文 名	液中パルスレーザーアブレーション法による有機ナノ粒子の作製法の開発
論 文 審 査 委 員	(主査) 教 授 増 原 宏  (副査) 教 授 伊 東 一 良    教 授 石 井 博 昭    助教授 朝 日 剛 助教授 菅 誠一郎

### 論 文 内 容 の 要 旨

第 1 章では、これまでの代表的な有機ナノ粒子の作製法を概説し、さらに作製法の分類にそって有機ナノ粒子研究の現状を概観したうえで、簡便で、汎用性の高い新しい有機ナノ粒子作製法「液中パルスレーザーアブレーション法」を開発した、本研究の背景、目的と意義を述べた。

第 2 章では、本方法における試料液の調製法、レーザー光照射条件、ナノ粒子生成過程の解析法、作製されたナノ粒子の評価法および作製対象となった有機化合物の特徴を述べた。

第 3 章では、結晶構造と吸収スペクトルとの関係が調べられているバナジルフタロシアニンを対象化合物とし、ナノ粒子の生成機構および溶媒がナノ粒子の粒径と相に与える影響について述べた。貧溶媒である水、メタノール、エタノール、1-プロパノール、酢酸エチル中で、ナノ粒子の生成を実証し、全ての溶媒で粒径が十分小さく、分布の狭いナノ粒子を作製できることを示した。ナノ粒子生成の光強度依存性を調べ、その生成がレーザーアブレーションによることを明らかにするとともに、光照射にともなう試料液の吸収スペクトル変化を解析し、ナノ粒子の生成機構を提案した。加えて、ナノ粒子の粒径および相が溶媒に依存することを見出し、溶媒の各パラメーターとの相関を調べた。その結果、粒径および相と熱拡散係数との間に相関があることを明らかにし、提案した生成機構に基づき、ナノ粒子の溶媒依存性の原因を考察した。

第 4 章では、本研究で作製した芳香族炭化水素ナノ粒子の中から、他の一般的な方法でも作製されているペリレンをとりあげ、ナノ粒子の特徴および生成機構を詳しく述べた。ペリレンにおいても、水中で作製されたナノ粒子の粒径は十分小さく、その分布が狭いことを確かめた。光照射による分散相の平均粒径の変化を調べ、出発結晶の微細化の過程において、レーザー光のしみ込む表皮厚さが重要であることを示した。さらに、作製したナノ粒子の形状および分光特性を既存のナノ粒子作製法である再沈法による結果と比較し、本方法におけるナノ粒子の分子凝集構造および生成機構を考察した。

第 5 章では、貧溶媒に分散したナノ粒子の相と分散性の制御について述べた。レーザー光照射によりフタロシアニン類ナノ粒子の相と分散性が変化することを見出し、この変化が出发フタロシアニンの化学構造と結晶構造および溶媒に依存することを明らかにした。

## 論文審査の結果の要旨

ナノサイエンス・ナノテクノロジーの研究の流れにおいて、ナノ粒子はその中核を担ってきた物質形態の一つであり、基礎応用を問わず先進的な研究が盛んに行われている。ナノ粒子研究の基本的かつ最重要課題は粒径、内部構造、外形がよく定義された粒子を作製することであるが、本論文では、レーザー光化学の知見に立って、簡便で汎用性の高いナノ粒子作製法の開発に成功している。以下に本研究の成果を要約する。

- (1)レーザーアブレーションを液体媒質中で誘起することで、全く新しい有機ナノ粒子作製技術を開発している。本方法は、高強度レーザー光と物質の相互作用の結果誘起される一般的な現象を応用したものであり、その汎用性は高く、またこの液中プロセスにおいては、溶媒がナノ粒子の回収、蓄積、分散、再凝集抑制の役割を担っているため、ナノ粒子を高効率に回収できるなどの長所があることを示している。さらにナノ粒子生成過程を分光法により解析できるため、作製条件の最適化が迅速におこなえ、ナノ粒子化の確認が容易な作製法であることを指摘している。
- (2)新規作製法の開発にあたり、顔料、蛍光プローブなどに用いられ、その分光学的性質が詳しく調べられているフタロシアニン類3種、芳香族炭化水素4種のナノ粒子作製に成功している。
- (3)5種の貧溶媒中でVOPcナノ粒子が生成することを実証するとともに、溶媒が媒質としてだけ働くのではなく、ナノ粒子の粒径と相に影響を与えることを見出している。溶媒の各物性値とナノ粒子の粒径および相との関連性を詳細に調べ、熱拡散係数との相関を明らかにし、溶媒の選択により粒径と相を制御できることを述べている。
- (4)VOPcおよびペリレンのナノ粒子生成過程を詳細に解析し、本方法における生成機構を考察している。VOPcナノ粒子生成は光強度に対してしきい値があり、ナノ粒子生成がレーザーアブレーションによることを明らかにしている。レーザー光照射による分散相のナノ粒子の平均粒径の変化を調べ、VOPc結晶の光励起された表面だけがフラグメント化する「表面フラグメンテーション機構」を提案している。
- (5)既に作製されているフタロシアニン類ナノ粒子の相と分散性がレーザー光照射により変化することを見出し、この変化が出發フタロシアニンの化学構造と相および溶媒に依存することを明らかにしている。

本研究で開発した液中パルスレーザーアブレーションによるナノ粒子作製法は、溶媒のみならずレーザー光の波長、パルス幅、強度、繰り返し周波数、照射時間を任意に変えることによりナノ粒子化過程を制御できるため、多くの有機化合物に適用可能で、有機ナノ粒子の基礎研究およびその応用に大きく貢献するものと高く評価される。本論文で得られた知見は、応用物理学、特に有機分子固体のレーザー科学に寄与するところが大きい。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。