

令和 3 年度

修士論文

イオン会合を利用したアニオン性ピレン誘導体  
ナノ粒子の作製と発光特性

三重大学大学院 工学研究科

分子素材工学専攻 量子ナノ機能化学研究室

420M345 藤田 昭太

# 目次

## 1 序論

- 1.1 初めに . . . . . 1
- 1.2 研究背景と目的 . . . . . 2

## 2 実験方法

- 2.1 実験に用いた試薬、溶媒、測定機器 . . . . . 4
- 2.2 ナノ粒子の作製 . . . . . 6

## 3 結果・考察

- 3.1 粒子を含む分散液のチンダル現象 . . . . . 9
- 3.2 粒子の形態および粒径 . . . . . 12
- 3.3 溶液とナノ粒子に紫外光を照射した時の  
発光の様子 . . . . . 16
- 3.4 ナノ粒子の光学特性の評価 . . . . . 17

## 4 総括 . . . . . 24

## 5 参考文献 . . . . . 25

# 1 序論

## 1.1 初めに

### ① 有機ナノ粒子

ナノ粒子は、分子や原子で構成された数 nm～数百 nm の大きさを持つ粒子であり、バルクとは異なる性質を持つことから様々な研究が行われている。また、これらの材料は単体で特異的な性質を示すだけでなく、自己組織化によって様々な構造体を形成し、他のナノ材料と複合体を形成することで、多種多様な機能性を示す。

中でも、有機ナノ粒子は有機材料がもつ分子構造の多様性や、生体イメージングや光電子デバイスに利用できる分光特性を持ち合わせているため、関心が寄せられている。また有機材料をナノ粒子にすると、様々な系において分子分散状態とは異なる光学特性を持つことが明らかとなってきた。<sup>[1-2]</sup>

### ② 課題点

有機ナノ粒子は無機材料に代わる存在として期待される反面、いくつかの課題点が存在する。

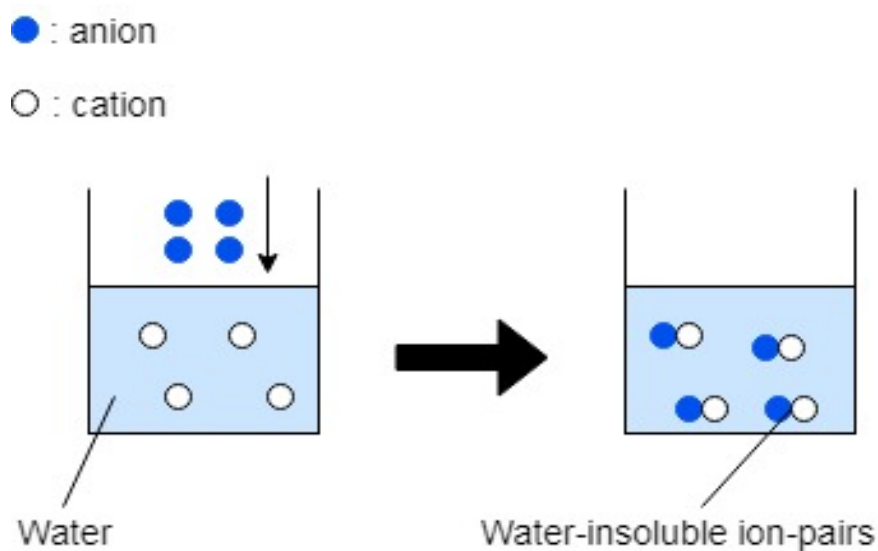
まず、有機材料の多くがもつ光化学的特性が挙げられる。例えば、固体発光特性において、有機材料をナノ粒子（ナノ固体）に加工しようとするとその多くは発光強度が大幅に下がってしまう。これは濃度消光や分子間エネルギー移動が原因であるとされている。また金属などと比べて有機物の安定性が溶媒や温度といった周辺環境に影響されやすいこと、電子が粒子を構成している各分子に局在しているためナノ特有のサイズ効果が現れにくいことなども問題点として挙げられる。

更に粒子の作製方法が限定的であり、現状では再沈殿法と呼ばれる方法に限られている。

## 1.2 研究背景と目的

### (I) 背景<sup>[3-4]</sup>

本研究室では、再沈殿法に代わる新たな有機ナノ粒子の作製方法として「イオン会合法」を提案した。この方法は発色性イオンと疎水性対イオンを水相で結合させて水不溶性イオン対ナノ凝集体を形成させる方法である。また再沈殿法に比べて低濃度で作製できるため、比較的容易にナノ粒子を作製できる。また発色分子を粒子内に単分子分散状態で固定することができる可能性が高く、消光の問題が解決できる。そして対イオンの表面吸着を利用することで粒子の電荷を変化させ、粒子径を調節できる。



当研究室では、先行研究においてアニオン性発色分子である ANS (図 1(a)) と対イオンである XTPP (図 1(b)) を用いたナノ粒子の作製に成功している。そのため、本研究では対イオンである XTPP はそのまま、他のアニオン性発色分子を用いてのナノ粒子作製を試みた。

アニオン性発色分子を利用したナノ粒子作製を研究するにあたり、複数の発光を持ち、ストークスシフトの大きな発光を有する分子である PyBA を選択した (図 1(c))。

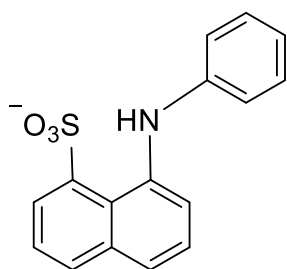


図 1(a). ANS

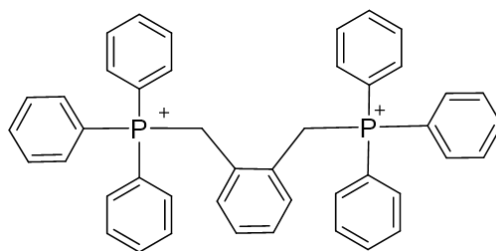


図 1(b). XTPP

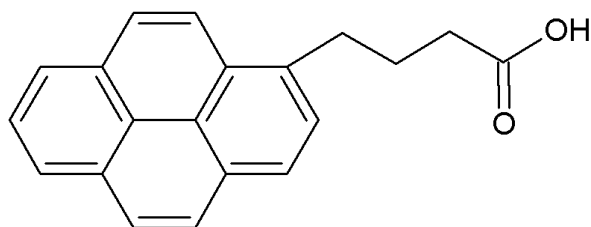


図 1(c). PyBA

## (II) 本研究の目的

本研究では、アニオン性発色分子として、ピレンに酪酸が結合した  $\pi$  共役系分子である PyBA を用いた。PyBA は、モノマー発光の他にストークスシフトの大きなエキシマー発光を有するということが知られている。この分子をアニオン性発色分子として用いてナノ粒子を作製し、ナノ構造体特有の新たな発光特性や作製条件の変化による粒子形状の変化を見出すことが本研究の目的である。

## 2 実験方法

### 2.1 実験に用いた試薬、溶媒、測定機器

#### 試薬

- ・ 1-pyrenebutyric acid

以下 PyBA と略した。分子量は 288.34 であり、黄色粉末。室温・暗所で保存した。シグマアルドリッチジャパンから購入した。

- ・ O-xylylenebis(triphenyl phosphonium dibromide)

以下 XTPP と略した。分子量は 788.5 であり、白色粉末。室温・暗所で保存した。シグマアルドリッチジャパンから購入した。

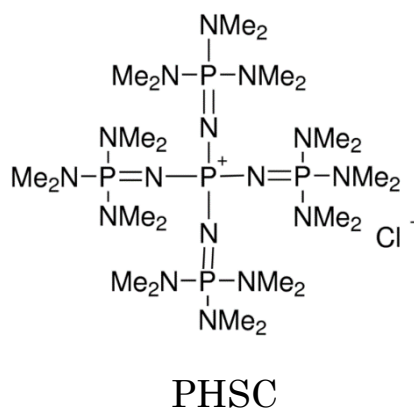
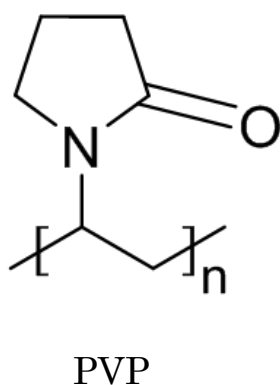
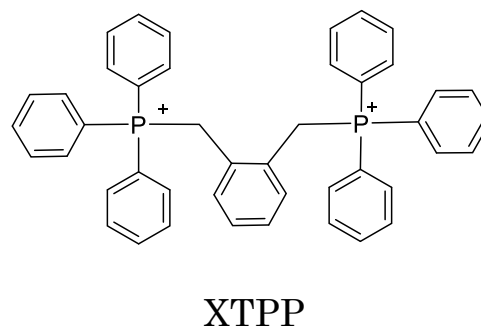
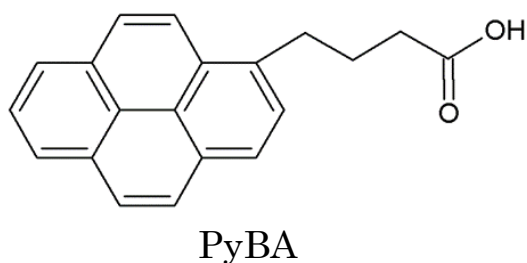
- ・ Tetrakis[tris(dimethylamino)phosphoranylideneaminol]phosphonium-chloride

以下 PHSC と略した。分子量は 775.3 であり、半透明固形（潮解性あり）。室温・暗所で保存した。シグマアルドリッチジャパンから購入した。

- ・ Poly(vinylpyrrolidone)

以下 PVP と略した。白色粉末であり、室温・暗所で保存した。シグマアルドリッチジャパンから購入した。

各試薬の分子構造を下図に示す。



## 溶媒

- ・ 蒸留水
- ・ エタノール
- ・ pH10 緩衝液

## 測定・観察機器

### —光学特性—

- ・ 紫外可視吸収スペクトル測定  
日立製作所製 U-4100 型紫外・可視分光光度計
- ・ 蛍光及び励起スペクトル  
日立製作所製 F-4500 型分光蛍光光度計

### —粒子径測定—

- ・ 動的光散乱計 (DLS)  
(株) 大塚電子製 電気泳動光散乱光度計 (ELS-800)
- ・ 透過型電子顕微鏡 (TEM)  
日本電子株式会社製 透過型電子顕微鏡 (JEM-1011)

### —測定器具—

- ・ 測定用セル  
石英ガラスセル (2 面透明、2mm)

## 2.2 ナノ粒子の作製

### —アニオン母液の作製—

0.5mM の PyBA 溶液を 20mL 作製するために、PyBA を 2.88mg 量り取り、エタノール 5mL に溶解させた。この溶液を pH10 緩衝液 15mL で希釈し、0.5mM の PyBA 溶液とした。この溶液は無色透明な水溶液になった。この母液はメスフラスコで作製したのちに、スクリー管へと移し、アルミホイルで包んで、室温・暗所で保管した。

1.5mM の PyBA 溶液を 20mL 作製するために、PyBA を 8.7mg 量り取り、エタノール 5mL に溶解させた。この溶液を pH10 緩衝液 15mL で希釈し、0.5mM の PyBA 溶液とした。この溶液は無色透明な水溶液になった。この母液はメスフラスコで作製したのちに、スクリー管へと移し、アルミホイルで包んで、室温・暗所で保管した。

PVP を加える際は、PVP 8mg を pH10 緩衝液 15mL に加え、アニオン母液 20mL が 0.4mg/mL となるようにした。

### —カチオン母液の作製—

#### (1) XTPP カチオン母液

1.5mM の XTPP 水溶液を 20mL 作製するために、XTPP を 23.7mg 量り取り、蒸留水に溶解させた。この溶液は無色透明な水溶液になった。この母液はメスフラスコで作製したのちに、スクリー管へと移し、アルミホイルで包んで、室温・暗所で保管した。

1.5mM の XTPP 母液を蒸留水で希釈し、0.5mM の母液を作製した。この溶液は無色透明な水溶液になった。この母液はメスフラスコで作製したのちに、スクリー管へと移し、アルミホイルで包んで、室温・暗所で保管した。



## (2) PHSC カチオン母液

3.0mM の PHSC 水溶液を 20mL 作製するために、PHSC を 46.5mg 量り取り、蒸留水に溶解させた。この溶液は無色透明な水溶液になった。この母液はメスフラスコで作製したのちに、スクリー管へと移し、アルミホイルで包んで、室温・暗所で保管した。

3.0mM の PHSC 母液を蒸留水で希釈し、1.0mM の母液を作製した。この溶液は無色透明な水溶液になった。この母液はメスフラスコで作製したのちに、スクリー管へと移し、アルミホイルで包んで、室温・暗所で保管した。

※PHSC 水溶液の濃度を XTPP 水溶液の濃度の 2 倍で調製した理由は、XTPP は 2 価のカチオンであるのに対し、PHSC は 1 価のカチオンであるため、粒子作製における電荷比の調整を容易にするためである。

## —PyBA ナノ粒子の作製—

空のスクリー管内で PyBA 溶液とカチオン (XTPP or PHSC) 水溶液を混合し、5 分間の超音波照射の後、2 時間静置することで、ナノ粒子分散液を作製した。XTPP を加える前と後では溶液の色の変化は見られなかった。PHSC を加えると溶液は白濁した。作製の様子を以下に模式的に表した。

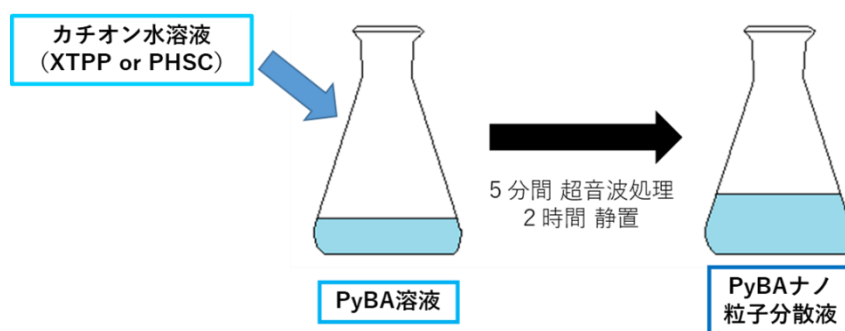


図 2. ナノ粒子の作製様式

2つの水溶液の濃度はナノ粒子分散溶液の電荷比率  $\rho$  ( $\rho = 2 \times [\text{XTPP}]/[\text{PyBA}]$ 、 $\rho = 2 \times 2[\text{PHSC}]/[\text{PyBA}]$ ) が  $\rho = 4$  となるように調整した。今回、電荷比率を  $\rho = 4$  としたのは、 $\rho = 1$  や  $\rho = 2$  では好ましい分散状態を得るのが難しかったからである。

試料は以下の表にしたがって混合して作製した。作製したナノ粒子分散液は、室温・暗所で2時間静置し、測定を行った。

<b>PyBA-XTPP</b>			
電荷比率	PyBA溶液	XTPP水溶液	PVP
$\rho = 4$	0.5mM 2mL	0.5mM 4mL	なし
$\rho = 4$	1.5mM 2mL	1.5mM 4mL	なし
$\rho = 4$	0.5mM 2mL	0.5mM 4mL	あり 0.4mg/mL(PyBA母液中濃度)
$\rho = 4$	1.5mM 2mL	1.5mM 4mL	あり 0.4mg/mL(PyBA母液中濃度)
<b>PyBA-PHSC</b>			
電荷比率	PyBA溶液	PHSC水溶液	PVP
$\rho = 4$	0.5mM 2mL	1.0mM 4mL	なし
$\rho = 4$	1.5mM 2mL	3.0mM 4mL	なし
$\rho = 4$	0.5mM 2mL	1.0mM 4mL	あり 0.4mg/mL(PyBA母液中濃度)
$\rho = 4$	1.5mM 2mL	3.0mM 4mL	あり 0.4mg/mL(PyBA母液中濃度)

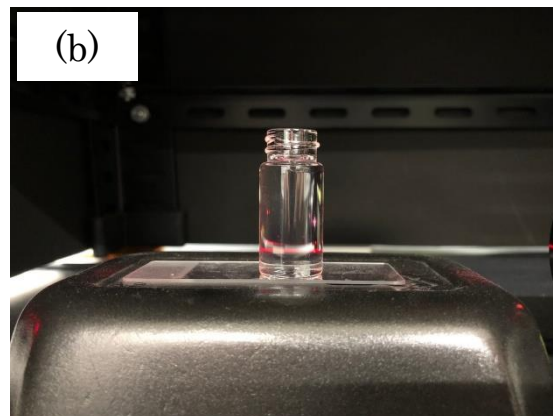
以後、例えば、PyBA-XTPP において、濃度 0.5mM のもと PVP なしで作製した試料は PyBA-XTPP (0.5)、PVP 存在下で作製した試料は PyBA-XTPP (0.5/PVP) と記すことにする。

### 3 結果・考察

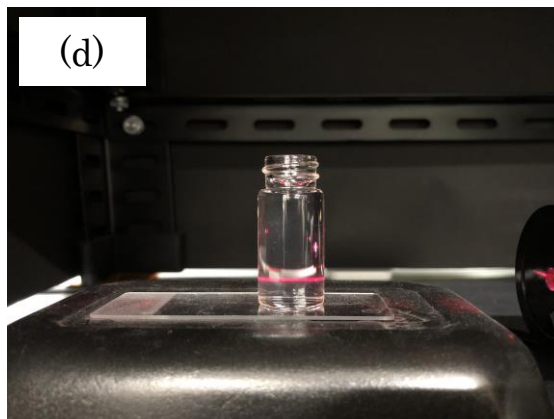
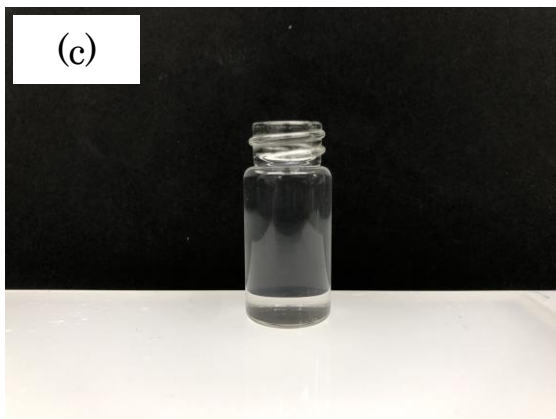
#### 3.1 粒子を含む分散液のチンダル現象

アニオンとカチオンを混合した際、PyBA-XTPP (0.5)、PyBA-XTPP (0.5/PVP) 及び PyBA-XTPP (1.5) (図 3 (a),(c),(e)) の3試料では、溶液は見かけ上、透明な状態を保っていたが、それ以外の試料では、強弱の差はあるものの、白濁が見られた。一方、全ての試料でチンダル現象を確認することができた(図 3 (b),(d),(f), (h), (j), (l), (n), (p))。特に PHSC を用いた時は、溶液の濁りは著しいが、分散状態は維持されていた。

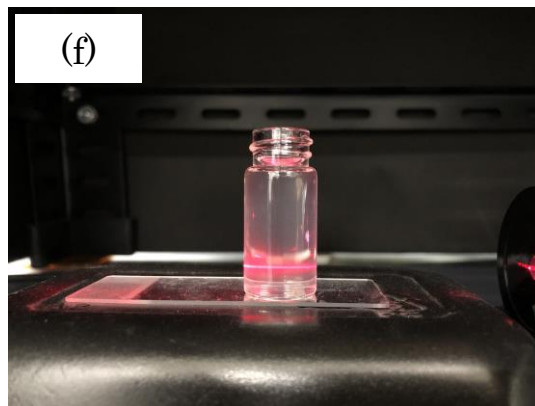
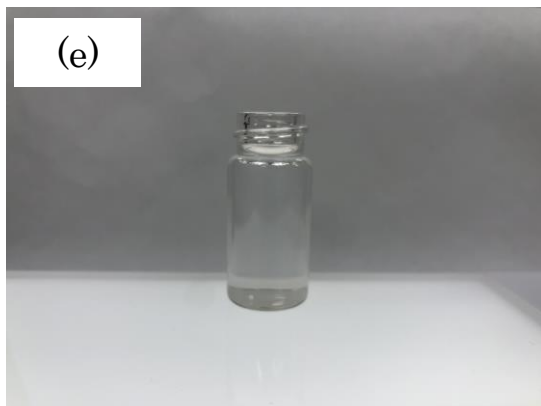
#### PyBA-XTPP (0.5)



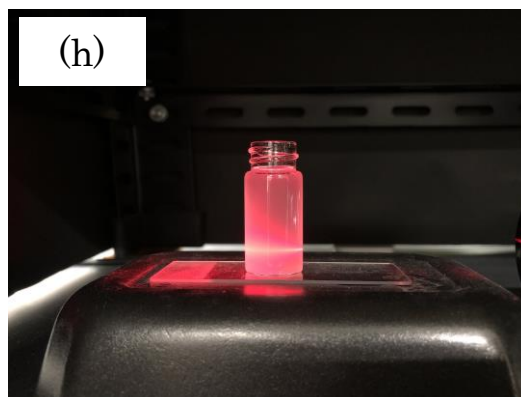
#### PyBA-XTPP (0.5/PVP)



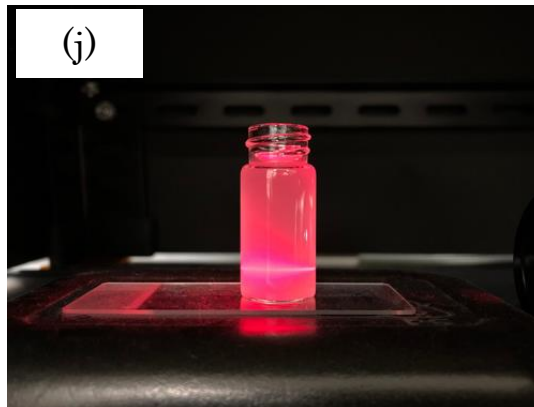
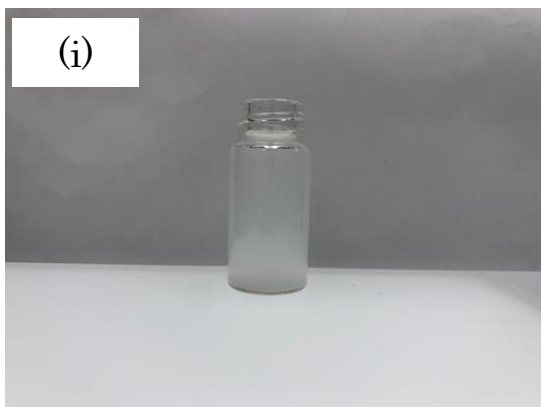
### PyBA-XTPP (1.5)



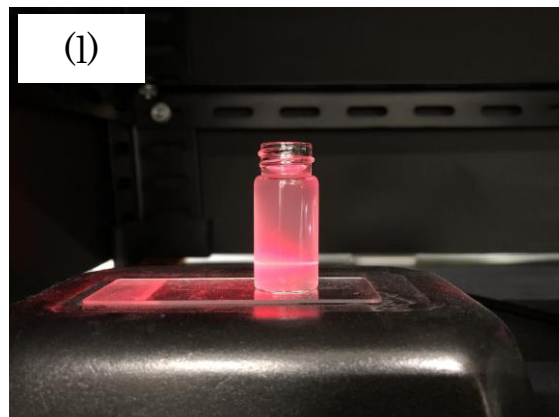
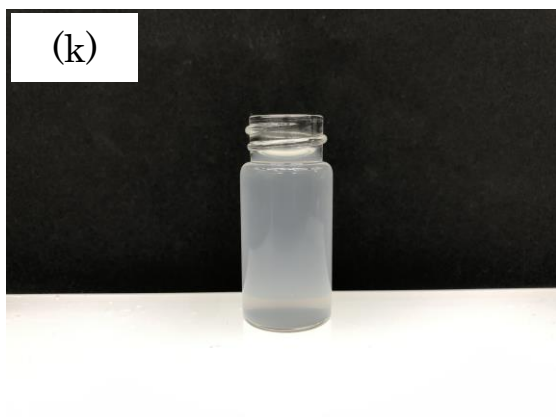
### PyBA-XTPP (1.5/PVP)



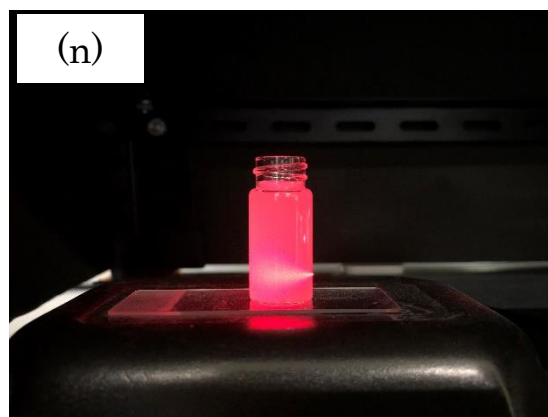
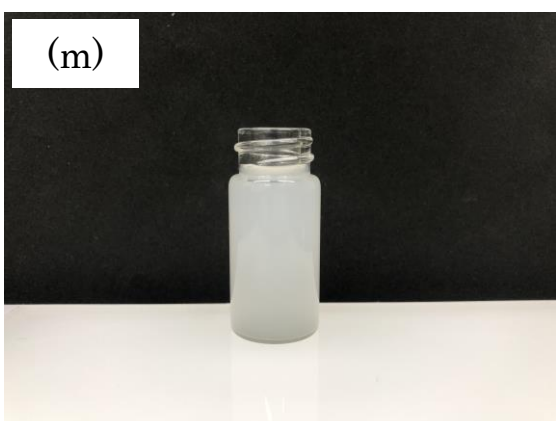
### PyBA-PHSC (0.5)



### PyBA-PHSC (0.5/PVP)



### PyBA-PHSC (1.5)



### PyBA-PHSC (1.5/PVP)

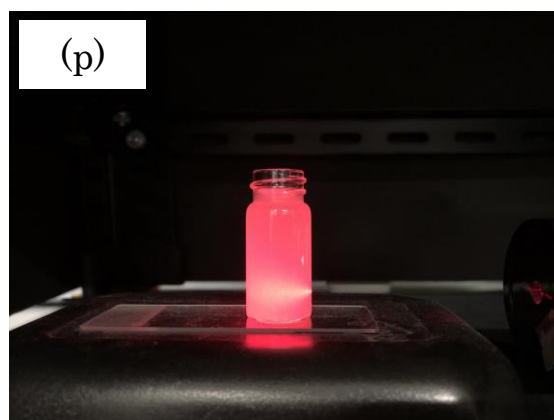
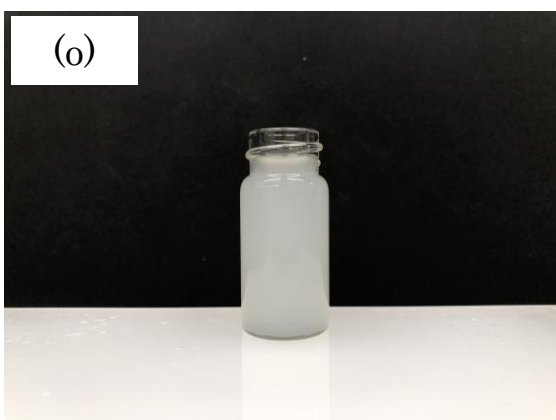


図 3 (a),(c),(e),(g), (i),(k),(m), (o). 通常時のナノ粒子分散液の様子  
(b),(d),(f), (h), (j),(l),(n),(p). レーザー光照射時のチンダル現象の様子

### 3.2 粒子の形態および粒径

作製したサンプルについて、TEM 観察を行い、粒径分布を調べた。測定結果をそれぞれ以下図 4 に示す。

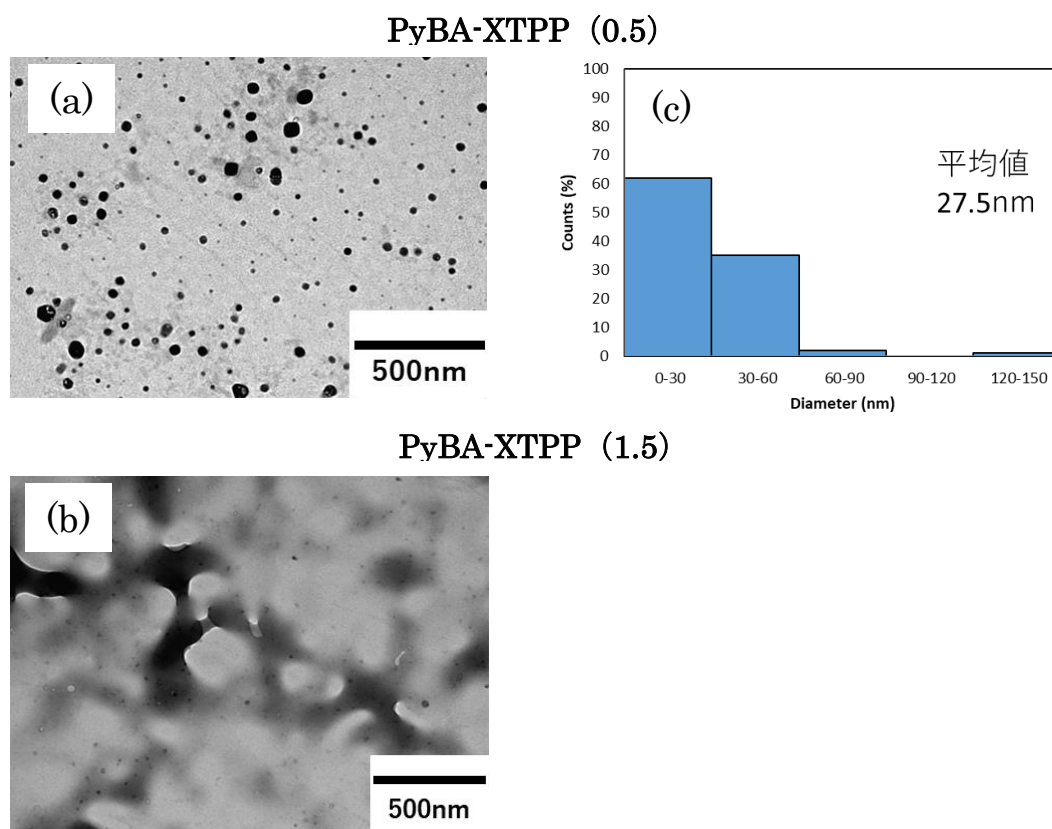


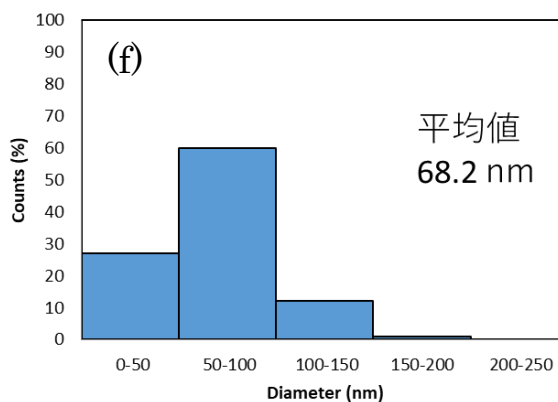
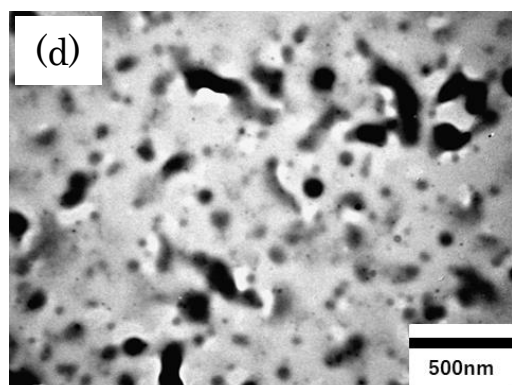
図 4 (a),(b). 各濃度における TEM 画像

図 4 (c). (a)における粒径分布

TEM 像と粒径分布の結果（図 4 a.b.c）から、PyBA-XTTP (0.5) では、サイズの小さいナノ粒子が分散して存在していることが確認できた。一方、PyBA-XTTP (1.5) では、凝集が起こり一次粒子の大きさが不明であった。これは、1 価のアニオンである PyBA と 2 価のカチオンである XTTP の価数の差により、粒子間に三次元の架橋が形成したためであると考えられる。

粒子の分散性向上のために PVP を添加して粒子を作製した。

#### PyBA-XTPP (0.5/PVP)



#### PyBA-XTPP (1.5/PVP)

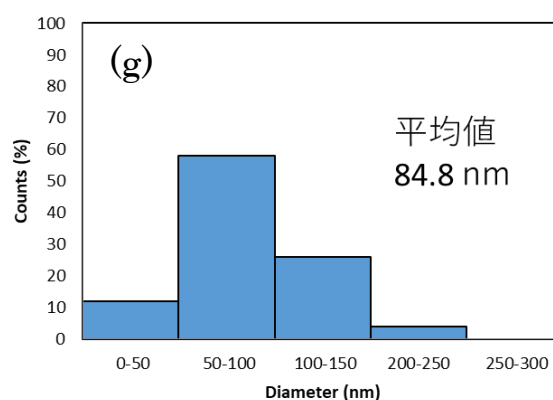
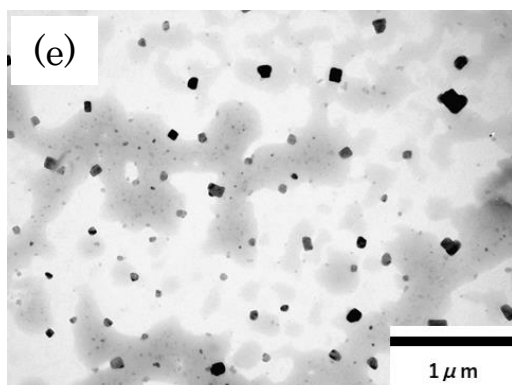


図 4 (d),(e). 各濃度における TEM 画像

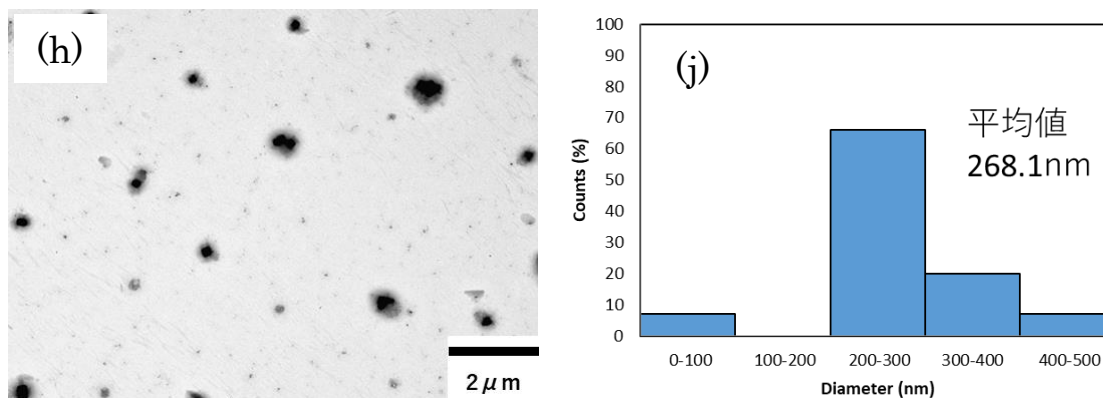
図 4 (f),(g). (d),(e)における粒径分布

TEM 像と粒径分布の結果 (図 4 d.e.f.g) から、PyBA-XTPP (0.5/PVP) と PyBA-XTPP (1.5/PVP) の双方で、ナノ粒子の分散性が向上した。また、粒子のサイズは、PyBA-XTPP (0.5/PVP) が 68.2nm、PyBA-XTPP (1.5/PVP) が 84.8nm で、PVP 添加によるサイズの変化がみられたが、PVP を加えていない試料と同様に、濃度が 0.5mM の方が粒子が小さくなるという結果になった。これは、1.5mM と比べて低濃度である 0.5mM において、PVP が粒子に与える影響が大きかったからである。



次に、XTPP が 2 価であることによる凝集を防ぐ目的で、1 価のカチオンである PHSC を用いて粒子を作製した。

### PyBA-PHSC (0.5)



### PyBA-PHSC (1.5)

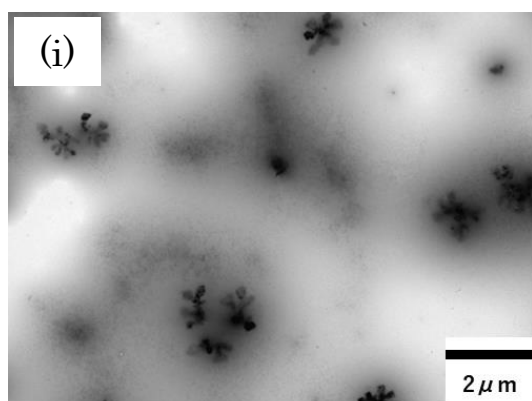


図 4 (h),(i). 各濃度における TEM 画像

図 4 (j). (h)における粒径分布

TEM 像と粒径分布の結果（図 4 a.b.c）から、PyBA-PHSC (0.5) では、小さな粒子が凝集し、大きな粒子（268nm）となって存在しており、PyBA-XTPP (0.5) と比較して、非常に大きな粒子となった。また、PyBA-PHSC (1.5) では粒子同士が集まり、大きな凝集体が形成されていたため、1 次粒子の大きさは算出できなかった。



XTPP で作製した時と同様に粒子の分散性向上のために PVP を添加して粒子を作製した。

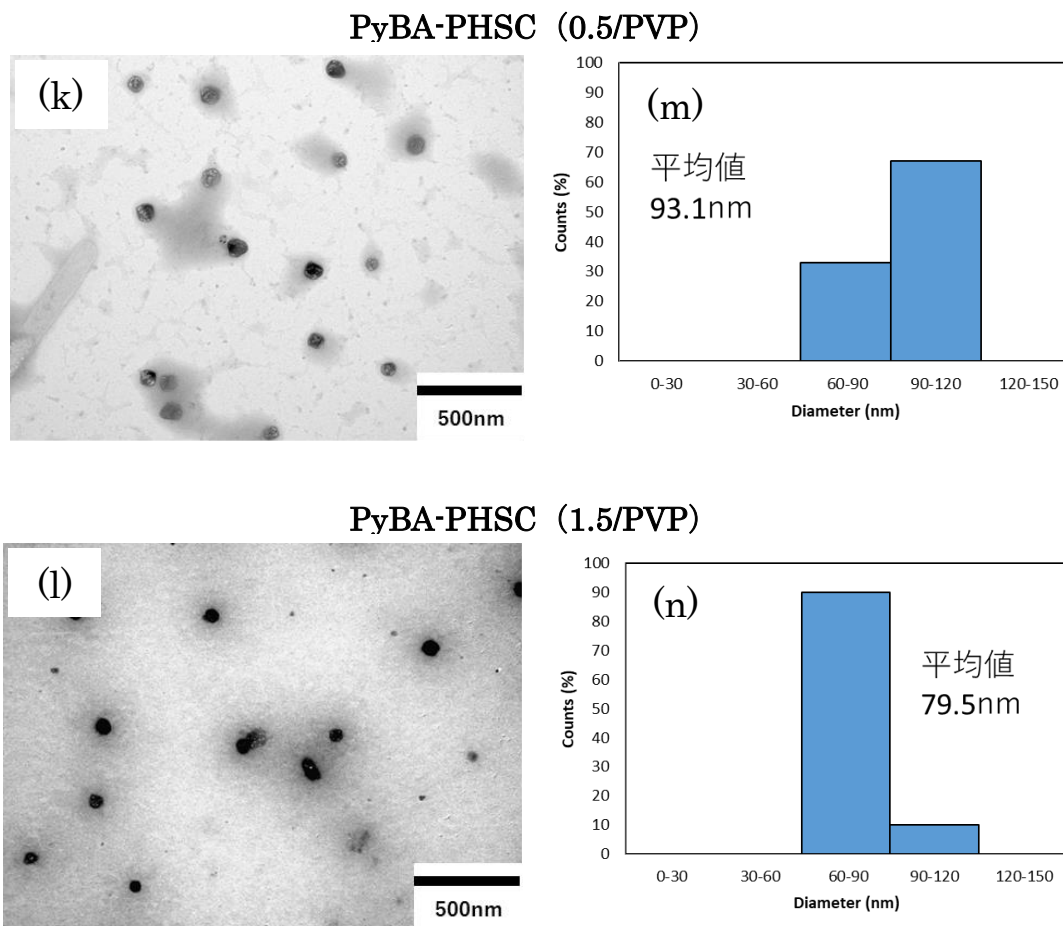


図 4 (k),(l). 各濃度における TEM 画像

図 4 (m),(n). (k),(l)における粒径分布

TEM 像と粒径分布の結果（図 4 k.l.m.n）から、PyBA-PHSC (0.5/PVP) と PyBA-PHSC (1.5/PVP) の双方で分散性の良いサイズの小さい粒子が観測された。また、XTPP で作製した時とは対照的に、0.5mM の方がサイズの大きな粒子となった。これは、XTPP で作製した粒子は、PHSC で作製した粒子に比べて、PVP の影響を受けやすいことを示している。

PVP を用いずに分散性の良いナノ粒子を作製できたのは、PyBA-XTPP (0.5) のみであった。また、XTPP と PHSC とともに、PVP 無し・1.5mM の条件下で粒子を作製すると、濃度が高いため、粒子同士が凝集してしまうことが明らかとなった。TEM グリッド上での凝集の状態は XTPP と PHSC では異なり、XTPP は三次元状、PHSC は二次元状であった。

### 3.3 溶液とナノ粒子に紫外光を照射した時の発光の様子

PyBA 溶液と PyBA ナノ粒子に紫外光（波長 365nm）を照射した際の発光の様子を図 5 に示す。全体としては青色をベースとした発光色となった。PyBA 溶液においては、この実験における濃度範囲においては発光色の変化は現れなかったが、カチオンを加えた際に、濃度、PVP の有無で発光色の変調が見られた。

これらの発光色の変調から、スペクトルの変化が期待できるため、吸収スペクトル・蛍光スペクトル・励起スペクトルを測定することにした。スペクトルを測定の結果は次の 3.4 に示す。

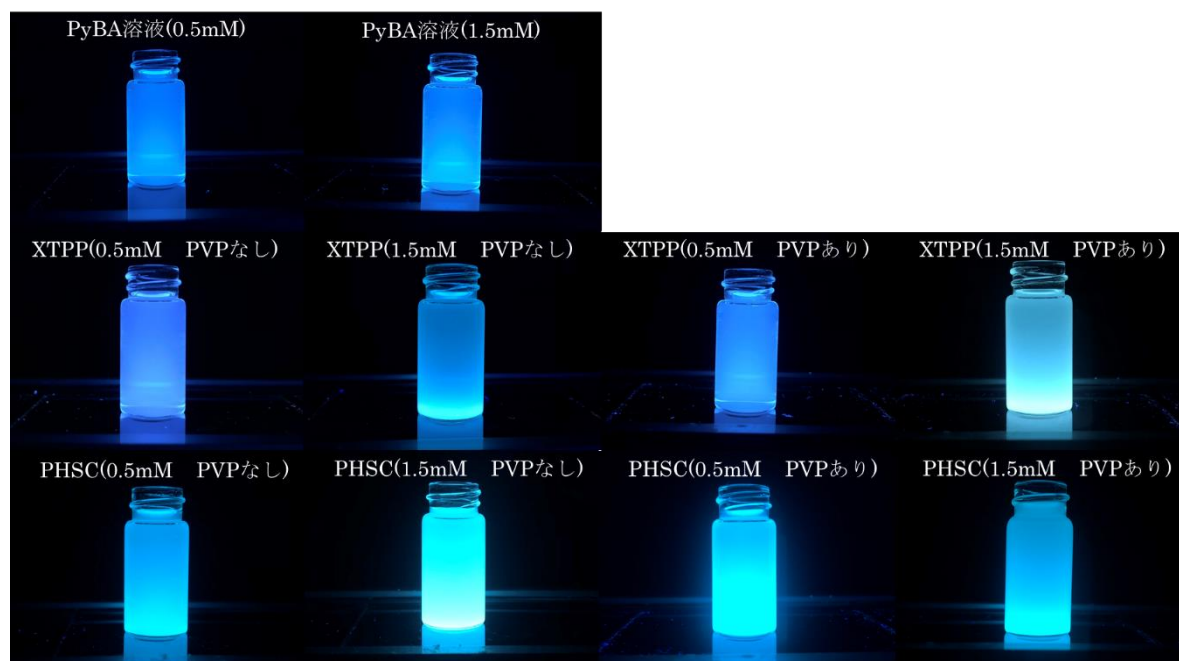


図 5 PyBA 溶液と PyBA ナノ粒子に紫外光を照射した時の発光の様子

### 3.4 ナノ粒子の光学特性の評価

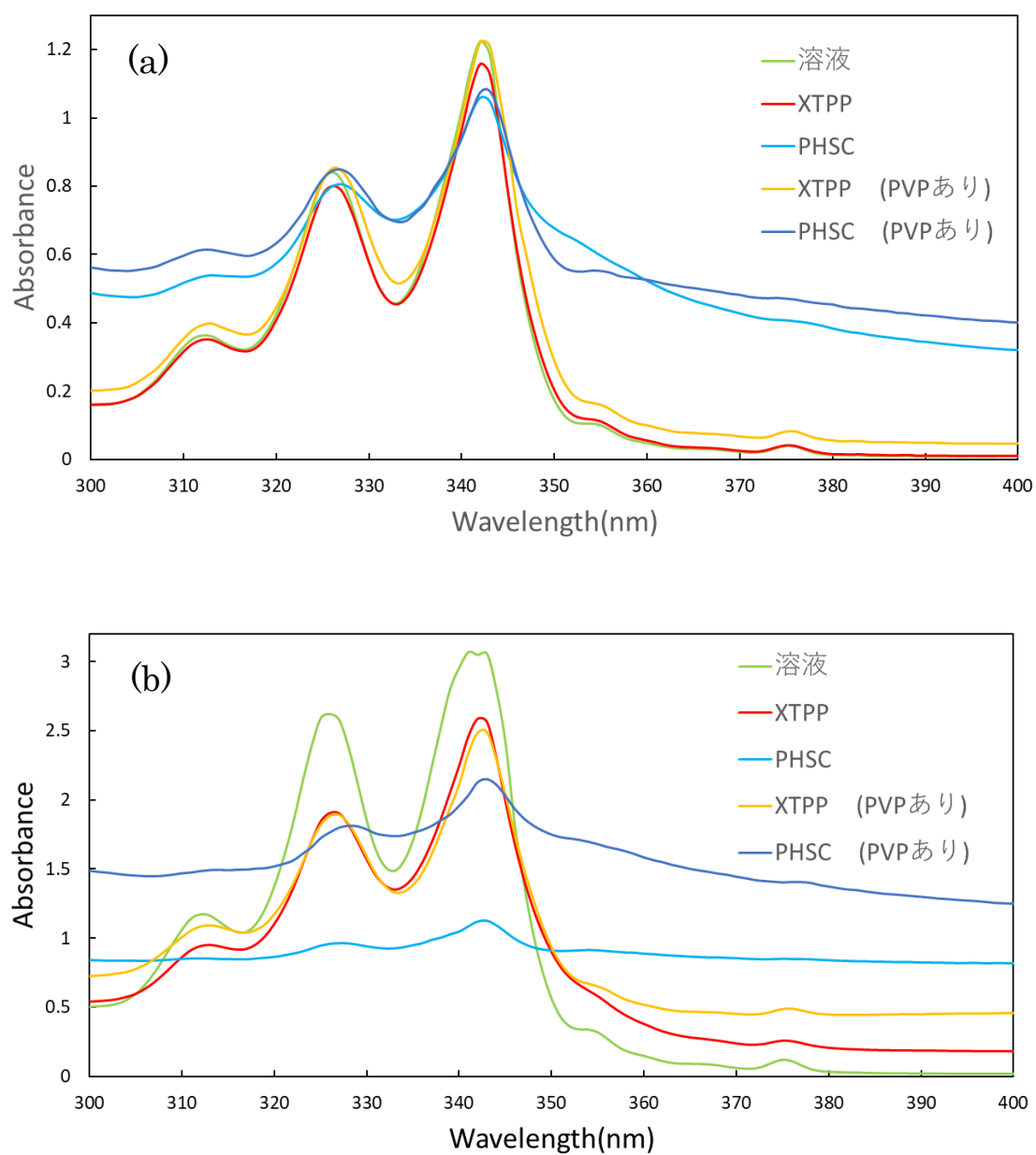


図 6 (a) PyBA ナノ粒子 (0.5mM) の吸収スペクトル  
(b) PyBA ナノ粒子 (1.5mM) の吸収スペクトル

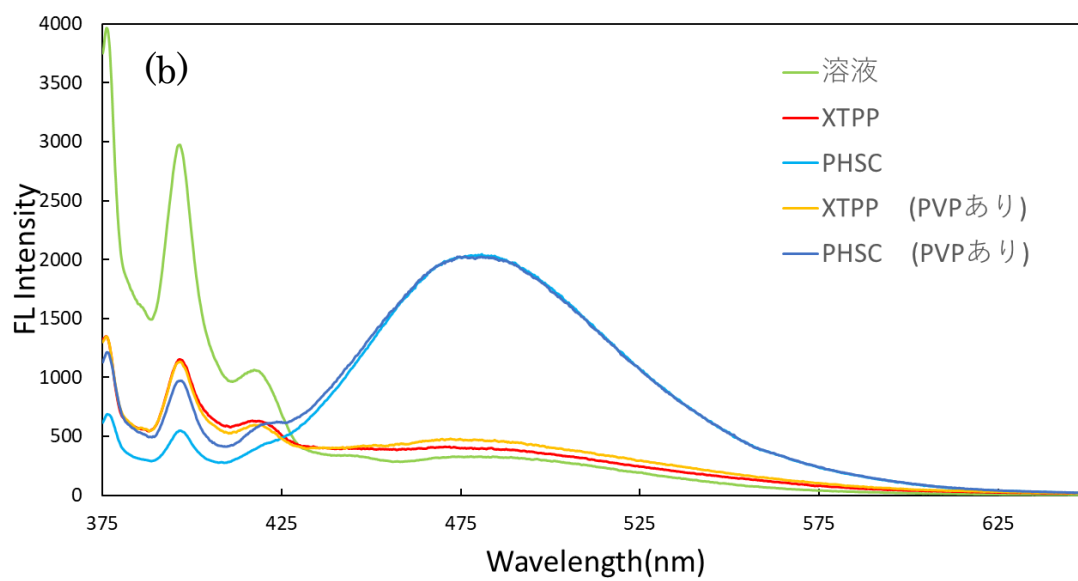
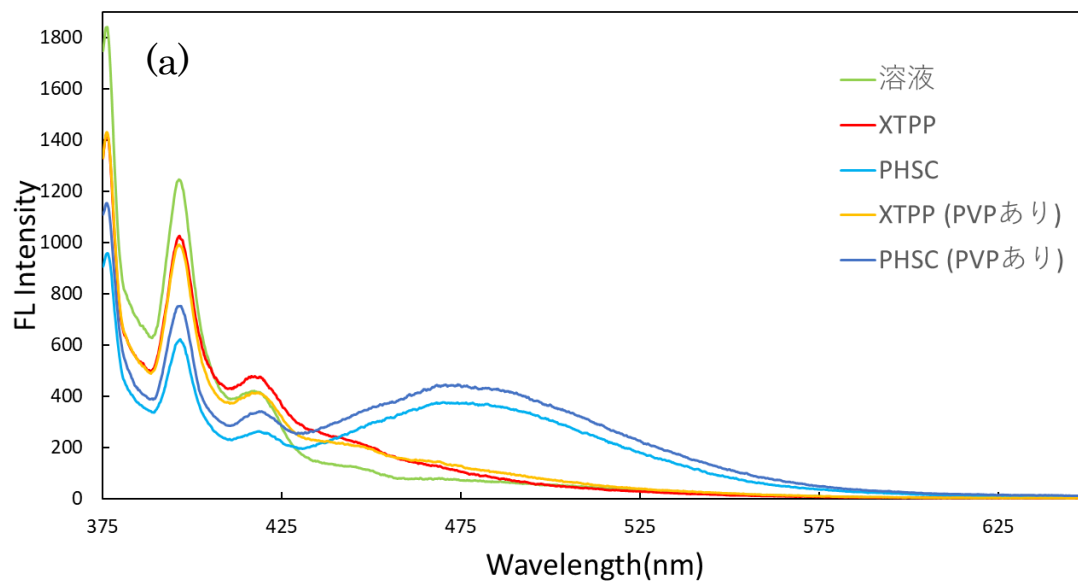


図 7 (a) PyBA ナノ粒子 (0.5mM) の蛍光スペクトル  
(b) PyBA ナノ粒子 (1.5mM) の蛍光スペクトル  
励起波長  $\lambda_{ex}=365\text{nm}$

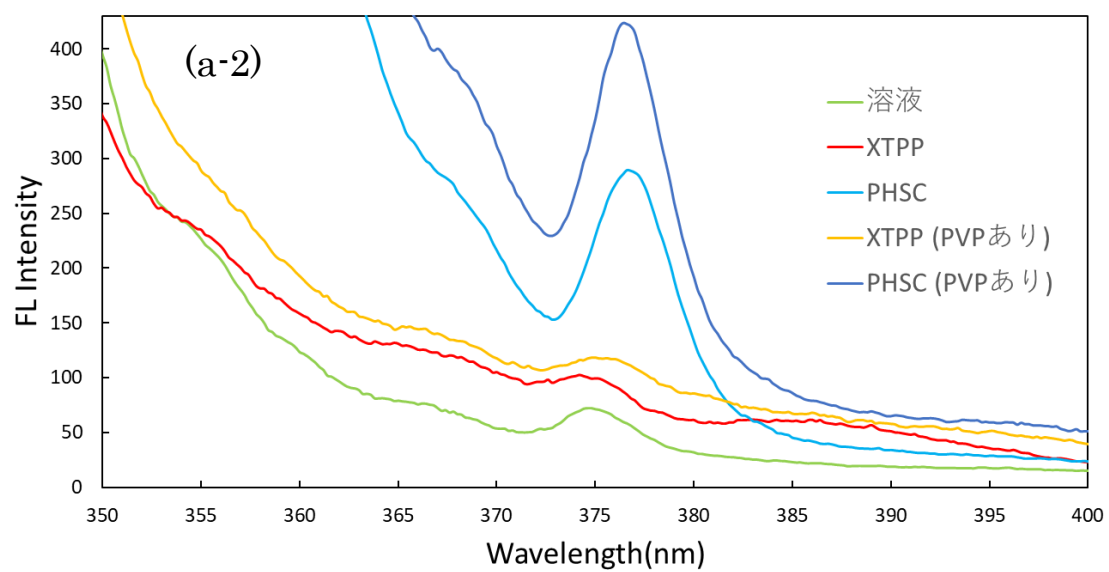
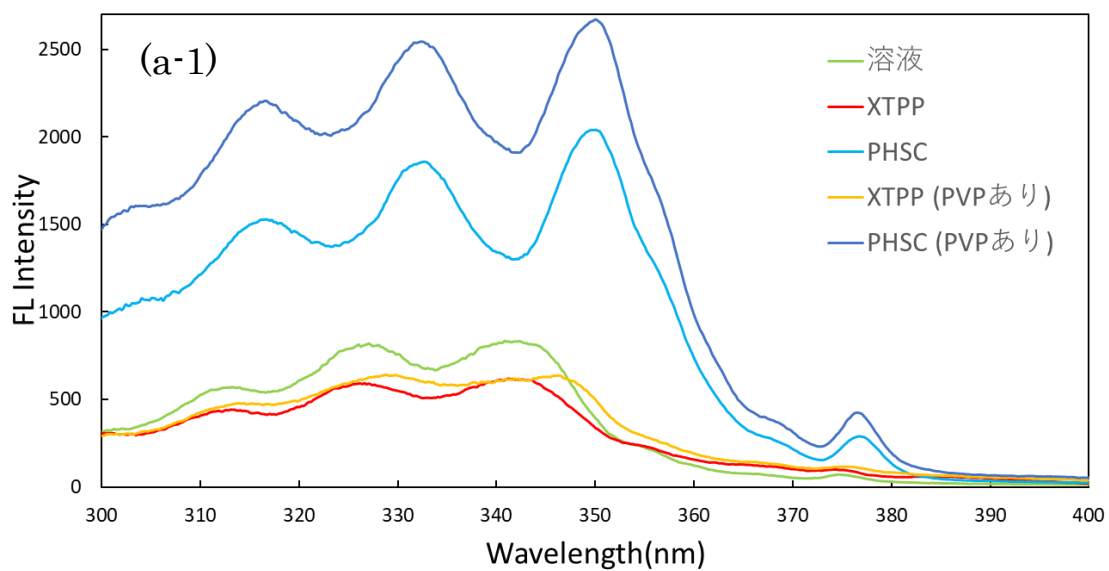


図 8 (a-1) PyBA ナノ粒子 (0.5mM) の励起スペクトル  
 (a-2) (a-1)の拡大図  
 モニター波長  $\lambda_{em}=470nm$

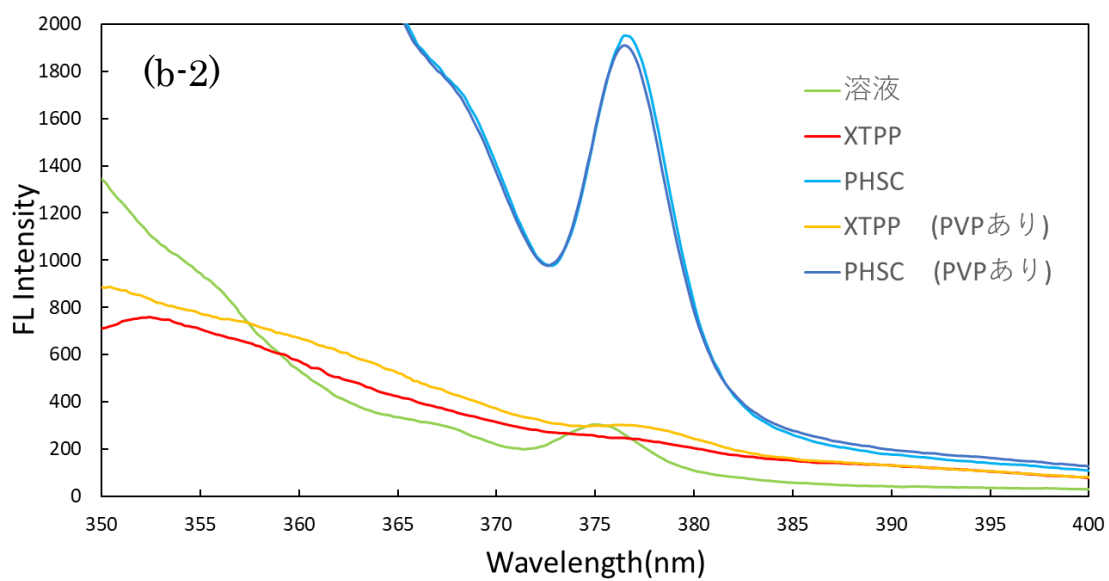
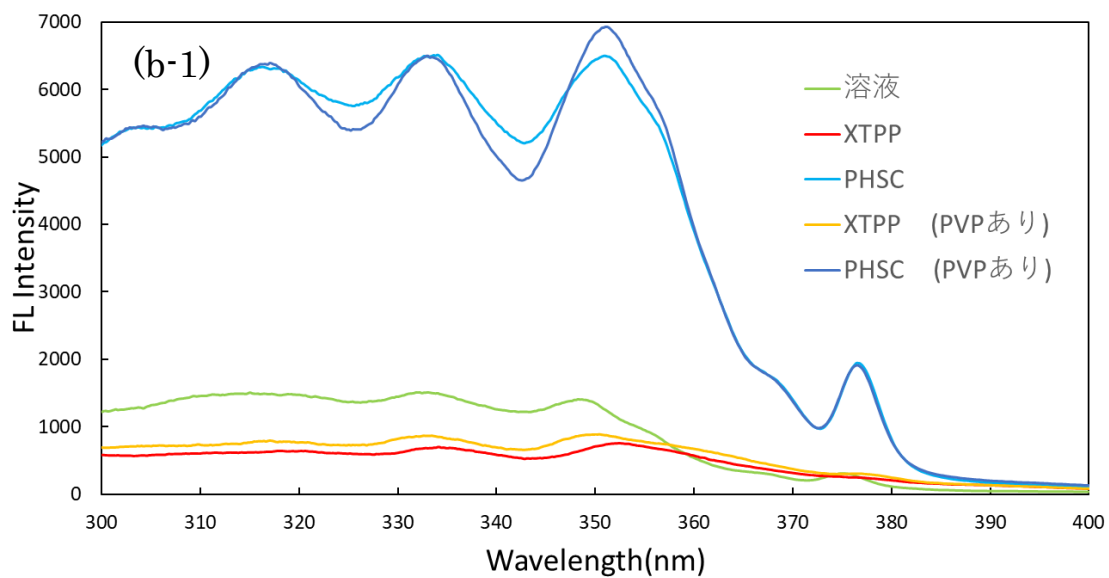


図 9(b-1) PyBA ナノ粒子 (1.5mM) の励起スペクトル  
 (b-2) (b-1)の拡大図  
 モニター波長  $\lambda_{em}=470nm$

TEM 観察により、分散性の良いナノ粒子はカチオンに XTPP を用いた時に得られる事がほとんどであったため、以下では主に PyBA-XTPP 系のナノ粒子の光学特性について議論する。

#### (a) 「PyBA- XTPP (0.5) ナノ粒子」の特徴

PyBA 溶液 (0.5mM) と比較して、ナノ粒子の吸収スペクトル (図 6(a)) にはほとんど変化は見られなかった。

$\lambda_{\text{ex}}=365\text{nm}$  でモニターした蛍光スペクトル (図 7(a)) からは、PyBA 溶液 (0.5mM) と PyBA- XTPP (0.5) で、振動構造を持ったモノマー発光 (375nm~415nm) とブロードな動的エキシマー発光 (470~480nm ピーク) の双方が観測されたが、PyBA- XTPP (0.5) では、450nm 付近に新たなエキシマー (ブルーエキシマーと呼ぶ) 蛍光の増加を観測した。

$\lambda_{\text{em}}=470\text{nm}$  でモニターした励起スペクトル (図 8(a-1)) からは、PyBA 溶液 (0.5mM) と PyBA- XTPP (0.5) で、315nm~375nm 付近までの振動構造を持ったモノマー発光を確認できたが、PyBA- XTPP (0.5) においては、377nm のピレンの第 1 励起バンドの若干のブロード化と 385nm 付近の弱いピークが現れており、これがブルーエキシマー発光に寄与していると考えられる (図 8(a-2))。

#### (b) 「PyBA- XTPP (1.5) ナノ粒子」の特徴

PyBA 溶液 (1.5mM) と比較して、ナノ粒子の吸収スペクトル (図 6(b)) にはほとんど変化は見られなかった。

$\lambda_{\text{ex}}=365\text{nm}$  でモニターした蛍光スペクトル (図 7(b)) からは、溶液と PyBA- XTPP (1.5) で、振動構造を持ったモノマー発光 (375nm~415nm) とブロードな動的エキシマー発光の双方が観測され、PyBA- XTPP (1.5) では、0.5mM の時と比べて、450nm 付近のブルーエキシマー蛍光の増加が確認できた。

$\lambda_{\text{em}}=470\text{nm}$  でモニターした励起スペクトル (図 8(a-1)) からは、溶液と PyBA- XTPP (1.5) で、315nm~375nm 付近までの振動構造を持ったモノマー発光を確認した。また、PyBA- XTPP (1.5) では第 1 励起バンドのブロード化が著しく、これがブルーエキシマーの寄与の増大化に対応する (図 8(b-2))。

### (c) PyBA- XTPP ナノ粒子の分光特性における濃度効果：0.5mM と

#### 1.5mM の比較

0.5mM の濃度で PyBA-XTPP 粒子を作製すると、動的エキシマーがほとんど見られず、1.5mM では明らかな動的エキシマーの出現が確認できた。このことから、0.5mM より 1.5mM の粒子の方が PyBA 分子が動きやすい状態にあると言える。また、どちらの濃度の粒子においても、ブルーエキシマーが増加することが明らかになった。これは、粒子の中に閉じ込められたピレン分子同士は相互作用を与えることができるほど近い距離にあり、その作用により分子の向きがずれることでブルーエキシマーが生成するのであろう。

### (d) PyBA-XTPP ナノ粒子の分光特性における PVP 添加効果

どちらの濃度においても、PVP の添加の有無による吸収スペクトル（図 6(a,b)）の変化はほとんど見られなかった。

$\lambda_{\text{ex}}=365\text{nm}$  でモニターした蛍光スペクトル（図 7(a,b)）から、0.5mM と 1.5mM のどちらの濃度においても PVP ありの方が動的エキシマーのピーク（475nm 付近）の蛍光強度が大きいことが分かった。これは、PVP の粒子表面吸着に起因する効果が原因であり、粒子の表面付近の PyBA 分子が比較的動きやすい状態にあることを示している。

$\lambda_{\text{em}}=470\text{nm}$  でモニターした励起スペクトル（図 8(a-1,b-1)）から 0.5mM のみで、PVP ありではピークがレッドシフトすることが確認できた。

以上、PyBA-XTPP 粒子において、PVP 添加による分散性の変化に起因する発光特性の変化を引き起こすことができたと言える。



#### (e) カチオンの違いによる分光特性への影響について

吸収スペクトル（図 6(a,b)）では PHSC で粒子を作製した時にはベースが大きく浮く結果となった。これは、試料が著しく懸濁していることに起因する。

$\lambda_{\text{ex}}=365\text{nm}$  でモニターした蛍光スペクトル（図 7(a,b)）においては、動的エキシマーピークが大きく出現し（475nm 付近）ブルーエキシマーは観測されなかった。

$\lambda_{\text{em}}=470\text{nm}$  でモニターした励起スペクトル（図 8(a-1,b-1)）からは、PyBA-PHSC（0.5）は XTPP で作製した粒子のピーク位置と比較して、全体的にレッドシフトしていることが分かった。また、PHSC における 375nm 付近のモノマーの第一励起バンドのピークは XTPP と比較して大きく表れた。

以上により、XTPP と PHSC では、PHSC の方が粒子内で PyBA 分子が動きやすい状態にあり、動的なエキシマー発光を発現しやすいということが分かる。

#### (f) PyBA-PHSC 粒子における PVP 添加効果

吸収スペクトル（図 6(a,b)）では PVP の有無にかかわらず、スペクトルのベースが大きく浮く結果となった。また、ピーク位置に変化は現れなかった。

また、 $\lambda_{\text{ex}}=365\text{nm}$  でモニターした蛍光スペクトル（図 7(a,b)）と  $\lambda_{\text{em}}=470\text{nm}$  でモニターした励起スペクトル（図 8(a-1,b-1)）においても同様に変化は見られなかった。

尚、PHSC を用いて粒子を作製する条件は、最適化されたとは言えず更なる検討が必要であると考ええる。

## 4 総括

イオン会合法を用いてアニオン性ピレン誘導体ナノ粒子を作製することができた。

PyBA ナノ粒子の特徴的な発光である、動的エキシマー発光とブルーエキシマー発光の強度をコントロールすることができた。また、PVP の有無の分光特性の比較から、PyBA と XTPP 由来のナノ粒子は表面近傍の PyBA 分子は動きやすい状態にあり、内部では固定されていることが分かった。ブルーエキシマーは固定されたピレン分子同士の基底状態における相互作用の結果、生じた発光種であると言える。

PyBA とのイオン会合に用いるカチオンを PHSC に変更したことにより、ナノ粒子の動的エキシマー発光を増加させることに成功した。また、PyBA と PHSC 由来のナノ粒子の分光特性は、PVP による影響を受けることがわかった。PyBA と PHSC 由来のナノ粒子は、粒子内部の密度が低く、分子がわずかでも粒子内で動くことで動的エキシマー発光を引き起こしていると考えられる。

今後、他のカチオンを用いて PyBA ナノ粒子を作製することで、さらなる PyBA ナノ粒子の光学特性の発見に役立つと考えている。

## 5 参考文献

- [1] Y. Hong, J. W. Y. Lama, B. Z. Tang, Aggregation-induced emission: phenomenon, mechanism and applications, *Chem. Commun.* 2009, 4332-4353.
- [2] Y. S. Zhao, H. Fu, A. Peng, Y. Ma, D. Xiao, J. Yao, Low-dimensional nanomaterials based on small organic molecules: Preparation and optoelectronic properties, *Adv. Mater.* 20(2008)2859-2876.
- [3] H. Yao, K. Ashiba, Highly fluorescent organic nanoparticles of thiacyanine dye: A synergetic effect of intermolecular H-aggregation and restricted intramolecular rotation, *RSC Adv.* 1(2011)834-838
- [4] T. Funada, T. Hirose, N. Tamai, H. Yao, Organic nanoparticles of malachite green with enhanced far-red emission: size-dependence of particle rigidity, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 17(2015)11006-11013.
- [5] Y. Yokoi, H. Yao, Organic nanoparticles of anion-based fluorophore 8-anilino-1-naphthalenesulfonate(ANS): Effects of ion-association and post-dilution, *J. Mol. Struct.* 1200(2020)127122
- [6] 横井 裕磨 令和 2 年度修士論文 アニオン性クロモフォアをベースとする有機ナノ粒子の作製法開発と分光機能