9,10-ビス (フェニルエチニル) アントラセン・ナノ粒子の分光特性

八木田良実*・橋本 晃**・島田和宏***・松井和則*†

* 関東学院大学工学部物質生命科学科 神奈川県横浜市金沢区六浦東1-50-1 (〒236-8501)

** 関東学院大学工学総合研究所 神奈川県横浜市金沢区六浦東1-50-1 (〒236-8501)

*** 関東学院大学工学部電気電子情報工学科 神奈川県横浜市金沢区六浦東1-50-1 (〒236-8501)

† Corresponding Author, E-mail: matsui@kanto-gakuin.ac.jp

(2012年2月23日受付; 2012年6月21日受理)

要 旨

9,10-ビス (フェニルエチニル) アントラセン (BPEA) の微粒子を, BPEA アセトン溶液を水に注入する再沈法を用いて作製し, その光学特性について研究した。作製したBPEA分散液は黄色の均一な溶液で, 動的光散乱法により得られた平均粒子径は83 ~ 122 nmであった。BPEA分散溶液は, BPEA アセトン溶液とBPEA バルク結晶の間のスペクトル領域に吸収ピークがあり, ナノ粒子固有の吸収を示した。蛍光スペクトルは, 525 nmと600 nm付近にピークを示した。前者は0.2 ns程度の蛍光寿命が主成分で, BPEA分散液をろ過して粒子サイズが小さくなると強度が増加するので, ナノ粒子固有の蛍光に帰属した。後者は50 ns程度の蛍光寿命が主成分で, バルク結晶と同一のピークをもっていることからバルク結晶と同一の起源の蛍光に帰属した。

キーワード: 9,10-ビス-(フェニルエチニル) アントラセン, ナノ粒子, 吸収スペクトル, 蛍光スペクトル, 蛍光寿命

1. 諸 言

笠井ら¹⁾によって開発された再沈法による有機ナノ粒子の作製方法を契機として, 有機ナノ粒子, あるいは有機ナノ結晶といわれる有機化合物のナノメートル・オーダーの粒子の研究が大きく進展している²⁻⁹⁾。再沈法は, 対象化合物の高濃度溶液を貧溶媒に注入して, ナノ粒子の分散状態を形成する方法である。

有機ナノ粒子は, 大きな比表面積による特異的な表面反応性, 難溶性物質の可溶化, サイズに依存した光学的性質などの興味深い性質を示す。そのサイズ効果は, 金属や半導体のナノ粒子に見られる「量子閉じ込め」と異なり, 表面効果, 結晶格子の変化などいくつかの説明が行われている。有機ナノ粒子特有のサイズ効果に対し「構造閉じ込め」という呼び方も提案されている⁶⁾。

もともと有機微粒子は顔料として, 塗料, インキ, 化粧品などの発色材として広く用いられている¹⁰⁾。その粒子の大きさは色調に大きな影響を与える。粒子サイズと光学特性の研究は, 発色材料の色を制御する観点からも重要である。

9,10-ビス (フェニルエチニル) アントラセン (BPEA, Fig. 1) は, 蛍光量子収率の最も高い化合物の一つとして知られ,

Fig. 1 Chemical structure of BPEA.

化学発光や分子プローブなどに用いられている^{11,12)}。またその結晶は, 有機半導体として光スイッチ特性を示すことも報告されており, そのナノ粒子の挙動は興味深いものがある¹³⁾。

本論文においては, BPEAの微粒子を再沈法により作製し, その作製条件と吸収や発光の特性, 粒子サイズなどについて研究した結果を報告する。

2. 実 験

BPEA (東京化成工業) と分光分析用アセトン (和光純薬工業) はそのまま使用した。水は蒸留水を用いた。代表的な作製条件は次のとおりである。室温にてマグネティック・スターラーで350回転/分 (rpm) で攪拌したバイアル瓶中の10 mLの水に, 0.1 ~ 1 mMのBPEAのアセトン溶液100 ~ 1,000 μ Lをマイクロピペットで注入し, そのまま1時間攪拌した。分散溶液をろ過する実験には, アドバンテック東洋社製のガラスろ紙GA-100 (保留粒子径1.0 μ m) およびGF-75 (保留粒子径0.3 μ m) を用いた。吸収スペクトル測定には日本分光の紫外-可視分光光度計 (V-570), 蛍光測定には日本分光の蛍光分光光度計 (FP-6500), 時間分解蛍光スペクトルには堀場の時間分解蛍光測定装置 (Fluorolog-TCSPC), 粒度分布には大塚電子の濃厚系粒径アナライザー (FPAR-1000) をそれぞれ使用した。

3. 結果および考察

Fig. 2に10 mLの水中に1 mMのBPEA/アセトン溶液を100 ~ 1,000 μ L注入し, 350 rpmで1時間攪拌した溶液の吸収スペクトルを示す。生成した微粒子の分散溶液は黄色く着色し, 吸収スペクトルはいずれも319 nm, 420 nm, 465 nm, 493 nm付近にピークをもち, 注入量によるピークのシフトはなかった。

また、その吸光度はアセトン溶液注入量の増加とともに増加した。破線で示す 0.01 mM アセトン溶液中の BPEA の吸収スペクトルは、435 nm と 461 nm にこれまでと同じピークを示した^{11,12)}。BPEA 結晶の拡散反射スペクトルは最長波長のピークが 568 nm にあるので¹⁴⁾、アセトン溶液中のスペクトルと BPEA 結晶のスペクトルの間に位置している BPEA 分散溶液のピークは、微粒子分散溶液固有の吸収スペクトルであると結論できる。

粒子サイズが数十 nm 以上のコロイド試料においては光散乱の影響が無視できず、吸収スペクトルは粒子の真の吸収スペクトルとは一致しないことが知られている⁶⁾。このときの吸光度 (A) は消失スペクトルと呼ばれ、

$$A = \log(I_0/I) = \sigma_{\text{ext}} Nl = (\sigma_{\text{sca}} + \sigma_{\text{abs}}) Nl \quad \dots\dots\dots (1)$$

とあらわされる⁶⁾。ここで、 I_0 ：入射光強度、 I ：透過光強度、 N ：粒子濃度、 l ：光路長、 σ_{ext} ：消失係数、 σ_{sca} ：散乱係数、 σ_{abs} ：吸収係数である。 σ_{abs} は粒子径の 3 乗に比例するのに対して、 σ_{sca} は 6 乗に比例して増大するので、大きな粒子ほど散乱の寄与が大きくなり、見かけの吸収がシフトする。今回の実験ではスペクトルのシフトがほとんど見られなかったため、スペクトルのシフトをもたらすような粒子径の変化は起きていなかったものと予測できる。

動的光散乱法により上記の条件で作製した分散溶液の粒子径を調べた。光散乱強度の時間変化から得られる二次の自己相関関数をヒストグラム法により解析した。これらの結果を Table 1 に示す。粒子径分布は、全般的に二つのブロードなピークを

Fig. 2 Absorption spectra of BPEA in acetone (10^{-2} mM) and BPEA fineparticles dispersions; BPEA/acetone solutions (1 mM) were dispersed into 10 mL of water from 100 to 1,000 μL by stirring the mixtures at 350 rpm.

示した。例を Fig. 3 および Fig. 4 に示す。注入量 400 μL では、6.0 nm に小さなピーク I と 101.2 nm に大きなピーク II を示した。600 μL では、それぞれ 4.0 nm と 95.2 nm といずれも小さくなり、800 μL では 83.2 nm に単一の分布を示し、粒子径のばらつきも最も小さかった。さらに注入量が増加すると 1,000 μL では、5.7 nm と 96.1 nm の二つの分布を再び示した。これらの粒子径の変化は 40 nm 程度であり、吸収スペクトルに顕著なピークシフトをもたらすほどではないと結論できる。

有機ナノ結晶のサイズ制御には、ナノ結晶化速度や過飽和度の制御が有効であることが報告されている^{2,15)}。過飽和度が低

Fig. 3 Size distributions of BPEA fineparticles dispersions for 400 and 600 μL injection of BPEA/acetone solutions (1 mM) into 10 mL of water measured by dynamic light scattering.

Fig. 4 Size distributions of BPEA fineparticles dispersions for 800 and 1,000 μL injection of BPEA/acetone solutions (1 mM) into 10 mL of water measured by dynamic light scattering.

Table 1 Average diameters of BPEA fineparticle dispersions injected with various volumes of BPEA/acetone solutions (1 mM) into 10 mL of water by stirring at 350 rpm for 1 h.

Injected acetone volume/ μL	Average diameter of peak I analyzed by the histogram method/nm (standard deviation $\pm$)	Average diameter of peak II analyzed by the histogram method/nm (standard deviation $\pm$)	Average diameter of all peaks analyzed by the histogram method/nm (standard deviation $\pm$)
200	8.2 (1.3)	125.5 (61.6)	121.5 (64.1)
400	6.0 (1.3)	101.2 (45.9)	94.1 (50.7)
600	4.0 (0.4)	95.2 (46.0)	92.4 (47.9)
800	—	83.2 (27.4)	83.2 (27.4)
1000	5.7 (1.5)	96.1 (45.1)	91.0 (48.4)

Fig. 5 Absorption spectra of BPEA fineparticles dispersions for different stirring time from 15 min to 5 h; a 200 μ L of BPEA/acetone solution (1 mM) was dispersed into 10 mL of water by stirring the mixtures at 350 rpm.

い場合には核発生頻度が低いため、ナノ結晶生成の起点となる核が少数しか発生せず、比較的大きなナノ結晶が成長する。一方、過飽和度が高くなると多くの核が発生し、生成するナノ結晶のサイズが小さくなると説明されている。この説に基づけばBPEA/アセトン溶液注入量が200～800 μ Lにかけて粒子径が減少しているのは、BPEA濃度が高くなって過飽和度が高くなったためと考えられる。一方、1,000 μ Lでは粒子径が増加している。これは、水中のアセトン溶液の量が多くなって溶液の溶解度が増加したためと思われる。BPEA/アセトン溶液注入量が増加することで、800 μ LまではBPEA濃度の増加がおもに効いて過飽和度が増し、それ以上になるとアセトンの増加でBPEAの溶解度が増して過飽和度が減少していると説明できる。また粒子径の小さいピークIが存在している理由、800 μ Lで単一のピークになっている理由についても過飽和度が関係しているものと思われるが、推測の域を出ず、さらなる研究を進めている。

Fig. 5に10 mLの水中に1 mMのBPEAのアセトン溶液を200 μ L注入し、350 rpmで攪拌したときの各攪拌時間における吸収スペクトルを示す。吸収スペクトルはいずれも、319 nm, 421 nm, 466 nm, 495 nmに先ほどと同様のピークを示した。分散溶液の吸光度は攪拌1時間ではほとんど変化がみられないが、3時間後には減少が顕著になり、攪拌5時間では攪拌15分後に比べ吸光度が約10%減少した。これは生成した粒子の凝集が起きたためか、あるいは反応容器などへの吸着が起きたためと思われる。

Fig. 6に攪拌回転数の効果を、1 mM BPEA アセトン溶液の注入量200, 600あるいは1,000 μ Lで調べた結果を示す。ここで攪拌時間は1時間とし、0 rpmはアセトン溶液注入後、バイアル瓶を軽く振った後に1時間静置したものである。吸光度はアセトン注入量の増加で大きくなったが、いずれの注入量においても先ほどと同様の吸収スペクトルが得られ、回転数によるスペクトルの変化はみられなかった。ここで、攪拌しなかった場合でも攪拌した場合と同様のスペクトルが得られていることは注目し値する。

二つの液を混合して、難溶性物質の微結晶粒子を作製する反

Fig. 6 Absorption spectra of BPEA fineparticles dispersions for different stirring rates from 0 to 1400 rpm; BPEA/acetone solutions (1 mM) were dispersed into 10 mL of water from 200 to 1,000 μ L by stirring the mixtures for 1 h.

応は、原料供給部付近で高い飽和状態になり微結晶が析出する過程と、微結晶が比較的低過飽和状態の溶液に移動する過程からなる¹⁶⁾。今回の結果から、BPEAアセトン溶液を注入した時点でほぼ粒子が生成しており、その後の攪拌時間や攪拌の回転数は、ほとんど粒子の生成や成長に影響を与えていないことがわかる。これはマイクロビペットからBPEAアセトン溶液を注入した時点で、高飽和状態の溶液相の形成と拡散がほぼ終了していることを示唆している。

ストップ・フローシステムによるペリレン・ナノ粒子の時間分解吸収スペクトルの結果から、ナノ粒子の生成は混合後約30 msでほぼ終了していることが笠井ら^{2,15)}によって報告されている。実験条件は異なるものの、BPEAナノ粒子の成長はペリレン・ナノ粒子と同程度の時間スケールで粒子の成長が起きると推測されるので、今回の結果はこれと矛盾していない。

Fig. 7に (a) アセトン溶液中のBPEA (10^{-2} mM), (b) 10 mLの水中に1 mMのBPEAのアセトン溶液を600 μ L注入し、1時間攪拌した分散液, (c) アセトンから再結晶したBPEAのバルク結晶、それぞれの蛍光スペクトルを示す。(a)のスペクトルは476 nmにピークをもち、既報の溶液中の蛍光スペクトルと一致した^{11,12)}。(b)のBPEA微粒子分散液では527 nmに主ピーク、596 nmに副ピークを示した。(c)の結晶では、596 nmに主ピーク、557 nmに副ピークを示した。微粒子分散液の蛍光において観測される596 nmの長波長ピークは、結晶の長波長ピークと一致していることから、バルク結晶と同一の起源による蛍光に、527 nmのピークは溶液中と結晶の中間に位置しており、ナノ粒子の蛍光にそれぞれ帰属する。ペリレンのナノ微粒子の蛍光において、バルク結晶のピーク（自己束縛励起子）とモノマーのピーク¹⁷⁾、あるいは自己束縛励起子と自由励起子のピークが観測されているので¹⁸⁾、今回のBPEA微粒子分散系でこのような蛍光が観測されたことはBPEA微粒子に特有ではない。以下の実験で蛍光の帰属の根拠を示す。

Fig. 8は、注入量200 μ Lおよび1,000 μ Lの2条件で作製した粒子分散溶液の蛍光励起スペクトルである。534 nmと605 nmの二つの蛍光ピークをモニターした蛍光励起スペクトルは、いずれも319 nm, 421 nm, 464 nm, 498 nmにピークを示し、そ

Fig. 7 Fluorescence spectra of BPEA : (a) BPEA in acetone (10^{-2} mM) ; (b) BPEA fineparticles dispersion for the injection of 600 μ L of BPEA/acetone (1 mM) into 10 mL of water by stirring the mixture at 350 rpm for 1 h ; (c) BPEA bulk crystals recrystallized from an acetone solution.

Fig. 8 Fluorescence excitation spectra of BPEA dispersions for the injection of 200 and 1,000 μ L of BPEA/acetone (0.1 mM) into 10 mL of water by stirring the mixtures at 350 rpm for 1 h : (a) monitored at 534 nm for the fluorescence of 1,000 μ L injection ; (b) monitored at 605 nm for the fluorescence of 1,000 μ L injection ; (c) monitored at 534 nm for the fluorescence of 200 μ L injection ; (d) monitored at 605 nm for the fluorescence of 200 μ L injection.

れらは分散溶液の吸収スペクトルとほぼ一致している。この結果は、二つの蛍光ピークはBPEA微粒子の同一の光励起過程から生じていることを意味している。

Fig. 9に、10 mLの水中に1 mMのBPEAのアセトン溶液を600 μ L注入し、1時間攪拌した分散液の蛍光の減衰を370 nmのパルスLEDを光源として測定した結果を示す。測定した長波長領域と短波長領域の寿命は明確な差異を示し、600 nmの寿命は526 nmの寿命よりも長いことがわかる。それらの寿命を3成分の指数関数で解析した結果を**Table 2**にまとめた。526 nmの減衰は、0.2 nsおよび1.0 nsの短寿命成分と37.3 nsの長寿命成分を示し、その主成分は0.2 ns (61.5%)であった。600 nmの減

Fig. 9 (A) Fluorescence decay profiles of BPEA fineparticles dispersion for the injection of 600 μ L of BPEA/acetone (1 mM) into 10 mL of water by stirring the mixture at 350 rpm for 1 h monitored at 526 ($\circ$) and 600 nm ($\blacklozenge$), (B) and (C) fitting residuals of 526 and 600 nm fluorescence decays, respectively. The excitation wavelength is 370 nm.

Table 2 Decay parameters of the BPEA fineparticles dispersion for the injection of 600 μ L of BPEA/acetone (1 mM) into 10 mL of water by stirring the mixture at 350 rpm for 1 h monitored at 526 and 600 nm obtained by the excitation wavelength of 370 nm : τ , decay time ; B, pre-exponential factor. The estimated errors were about 10%.

λ_f /nm	τ_1 /ns	τ_2 /ns	τ_3 /ns	B ₁ /%	B ₂ /%	B ₃ /%	χ^2
526	0.2	1.0	37.3	61.5	14.2	24.3	1.432
600	0.7	16.2	51.8	3.4	48.0	48.6	1.284

衰は、0.7 nsの短寿命成分、16.2 nsの比較的長寿命の成分、この中では最長寿命の成分51.8 nsをもち、これらの後者の二つがそれぞれ48.0%、48.6%と主たる成分であった。526 nmの減衰のフィッティングの χ^2 は、3成分解析では1.432、2成分解析では2.057、600 nmでは3成分解析では1.284、2成分解析では3.164の値をそれぞれ示したことから、3成分の解析のほうが適切であると判断した。BPEAのバルク結晶の二つの蛍光ピーク(557 nm, 596 nm)も異なった蛍光寿命を示し、長波長のピークが短波長ピークに比べて長寿命であった¹⁹⁾。これらの結果から、バルク結晶、ナノ粒子においていずれも少なくとも二種類の発光サイトが存在しており、600 nm付近のピークはバルク結晶およびナノ粒子に共通に存在していると結論できる。

Fig. 10に励起後2.5 nsごとに測定した時間分解蛍光スペクト

Fig. 10 Time-resolved fluorescence spectra of BPEA fineparticles dispersion for the injection of 600 μL of BPEA/acetone (1 mM) into 10 mL of water by stirring the mixture at 350 rpm for 1 h. The spectra were measured for each 2.5-ns duration after the excitation. Inset shows the enlarged spectra from 15 to 25 ns after the excitation.

ルを示す。図中に挿入したスペクトルは15～25 ns後の時間領域を拡大したものである。時間分解スペクトルにおいても短波長のピークが速やかに減衰している様子が確認され、蛍光の二つのピークが異なった発光サイトからの蛍光であることを示している。

分散溶液中の微粒子は分布をもっているため、粒子サイズの効果を直接観測するために、原子間力顕微鏡と蛍光顕微鏡を組み合わせ、単一ナノ粒子の蛍光を研究することが行われている^{20,21)}。今回の実験では、溶液のろ過による吸収と蛍光の変化を測定して、簡便に粒子径の効果を調べることを試みた。10 mLの水中に1 mMのBPEAのアセトン溶液を200 μL 注入した試料をガラス紙でろ過した。保留粒子径1.0 μm または0.30 μm のガラス紙でろ過した後の吸収スペクトルはろ過前と同一のピークを示すが、吸光度はろ過前に対しそれぞれ79%, 55%と減少した。前述の光散乱の結果からすると、これらの保留粒子径でおよそ100 nmサイズの粒子径の分散溶液の吸光度が減少することは考えにくい。実際にろ紙は黄色く着色し、BPEAが析出していることを示している。これはろ過の過程で粒子100 nm付近の粒子の凝集が生じたためと思われる。

これらの溶液の蛍光スペクトル変化をFig. 11に示す。597 nmのピークで規格化したこれらのスペクトルでは、蛍光ピーク波長は変化していないが、保持粒子径1.0 μm あるいは0.3 μm のガラス紙でろ過後には、短波長側の蛍光ピーク強度が増加していることがわかる。この結果は、ろ過により分散液中のBPEAのナノ粒子径が小さくなると、526 nmの短波長ピークが増加していることを示している。また微粒子の分布が10 nm以下の微粒子と約100 nmの二つの分布を示していることを先ほど述べたが、10 nm以下の微粒子は約5%程度であること、単一分布を示す800 μm の注入条件でもやはり同様の二つの蛍光ピークを示すことから、この二つの粒子径分布と二つの蛍光ピークとの直接的な関係はないものと考えている。

逆に微粒子のサイズが大きくなると蛍光スペクトルにどのような変化があらわれるかという点も興味深い。そこで10 mLの

Fig. 11 Effect of filtration on the fluorescence spectra of BPEA fineparticles dispersions for the injection of 200 μL of BPEA/acetone (1 mM) into 10 mL of water by stirring the mixtures at 350 rpm for 1 h: (a) as-prepared; (b) as-filtered through a glass filter paper with a particle-retention diameter of 1.0 μm ; (c) as-filtered through a glass filter paper with a particle-retention diameter of 0.3 μm .

水に1 mMのBPEAアセトン溶液を大過剰の10 mL注入し、微粒子の凝集を試みた。生成した微粒子をろ紙で集め、走査型電子顕微鏡により、この微粒子のサイズは1～2 μm の柱状の微粒子であることを確認した。この微粒子の蛍光スペクトルを測定したところ、バルク結晶のスペクトルとほぼ一致した。この結果は、マイクロサイズの粒子径ではバルク結晶と同様の挙動を示すことを示している。さらに微粒子の詳細なサイズ制御を行い、蛍光スペクトルとの関係を調べていく予定である。

有機ナノ粒子の蛍光スペクトルのサイズ効果についてはいくつかの系で報告がある⁶⁾。ペリレンのナノ結晶では、モノマー蛍光(自由励起子)とエキシマー蛍光(自己束縛励起子)の強度比の変化やピークシフトから、ナノ粒子の表面積の増加でナノ結晶の格子エネルギーが小さくなり分子間力が変化する「ナノ結晶格子のソフト化」と考えられている^{17,18,21)}。ピレンやペリレンなどのナノ粒子では表面と中心とで異なった発光中心があり、粒子サイズが小さくなると表面に存在する転移が増加するため、モノマー蛍光の寄与が増加するという解釈もなされている²²⁾。

今回の蛍光スペクトル、蛍光励起スペクトルおよび寿命測定の結果から、BPEA微粒子の励起発光過程は次のように整理することができる。分散溶液中のBPEA微粒子は、その吸収スペクトルに対応した光を吸収して励起される。その励起状態は、バルク結晶と同一の発光—600 nm付近の蛍光ピークと50 ns程度の長寿命の蛍光成分を有し、エキシマー型の蛍光と思われる—とナノ粒子固有の発光—525 nm付近の蛍光ピークと0.2 ns程度の短寿命の主成分を有するモノマー型の蛍光と思われる—の二種類の発光サイトを形成する。

BPEAの微粒子分散系においてバルク結晶に見られないナノ粒子固有の発光が出現する理由として、「ナノ結晶格子のソフト化」に由来するのか、「表面の転移」のような欠陥に由来するのか、あるいはその他の原因によるのかは現在のところ不明であり、さらなる検証が必要である。

4. 結 論

9,10-ビス（フェニルエチニル）アントラセン（BPEA）微粒子の分散液を、アセトン溶媒、水を貧溶媒とする再沈法により作製した。光散乱法によるBPEAの平均粒子径は83～122 nm程度であった。吸収スペクトルは、アセトン溶媒中のBPEAとBPEAバルク結晶の間に位置し、分散溶液固有の吸収ピークを319 nm, 420 nm, 465 nm, 493 nm付近に示した。蛍光スペクトルは、1) 600 nm付近にピークがあり、50 ns程度の長寿命蛍光成分を有するバルク結晶と同一の蛍光、2) 525 nm付近にピークがあり、0.2 ns程度の短寿命蛍光成分を有するナノ粒子固有の蛍光の二種類の発光を示した。

謝 辞

本研究は、文部科学省私立大学戦略的研究基盤形成支援事業の研究として実施されたものである。

蛍光寿命の測定にご協力いただいた(株)堀場製作所の馬場洋樹氏、粒子径の測定をしていただいた大塚電子(株)中道栄明氏、笹一志氏に感謝いたします。

文 献

- 1) H. Kasai, H. S. Nalwa, H. Oikawa, S. Okada, H. Matsuda, N. Minami, A. Kakuta, K. Ono, A. Mukoh, H. Nakanishi: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **31**, L1132 (1992).
- 2) 笠井 均, 馬場耕一, 中西八郎, 宮下陽介: *J. Jpn. Soc. Colour Mater.*, **82**, 411 (2009) および引用文献.
- 3) 笠井 均, 中西八郎: “ナノマテリアルハンドブック”, 国武豊喜監修, NTS, p.590 (2005).
- 4) 朝日 剛: “ナノマテリアルハンドブック”, 国武豊喜監修, NTS, p.594 (2005).
- 5) T. Asahi, T. Sugiyama, H. Masuhara: *Acc. Chem. Res.*, **41**, 1790 (2008) and references therein.
- 6) 朝日 剛: 光化学, **39**, 193 (2008) および引用文献.
- 7) H. -B. Fu, J. -N. Yao: *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 1434 (2001).
- 8) D. Xiao, L. Xi, W. Yang, H. Fu, Z. Shuai, Y. Fang, J. Yao: *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 6740 (2003).
- 9) B. -K. An, S. -K. Kwon, S. -D. Jung, S. Y. Park: *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 14410 (2002).
- 10) 伊藤征司郎 総編集: “顔料の事典”, 朝倉書店 (2000).
- 11) M. Levitus, M. A. Garcia-Garibay: *J. Phys. Chem. A*, **104**, 8632 (2000).
- 12) A. Beeby, K. S. Findlay, A. E. Goeta, L. Porrès, S. R. Rutter, A. L. Thompson: *Photochem. Photobiol. Sci.*, **6**, 982 (2007).
- 13) C. Wang, Y. Liu, Z. Wei, H. Li, W. Xu, W. Hu: *Appl. Phys. Lett.*, **96**, 143302 (2010).
- 14) K. Matsui, Y. Yagita, A. Hashimoto, H. Baba: International Conference on Nanoscopic Colloid and Surface Science, Makuhari, September 2010, Abstracts of Conference Papers, 1PB29 (2010).
- 15) J. Mori, Y. Miyashita, D. Oliveria, H. Kasai, H. Oikawa, H. Nakanishi: *J. Cryst. Growth*, **311**, 553 (2009).
- 16) 佐藤清隆 責任編集: “溶液からの結晶成長”, p.43, 共立出版 (2010).
- 17) H. Kasai, H. Kamatani, Y. Yoshikawa, S. Okada, H. Oikawa, A. Watanabe, O. Itoh, H. Nakanishi: *Chem. Lett.*, 1181 (1997).
- 18) H. Oikawa, T. Mitsui, T. Onodera, H. Kasai, H. Nakanishi, T. Sekiguchi: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **42**, L111 (2003).
- 19) K. Matsui, Y. Yagita: unpublished results.
- 20) V. V. Volkov, T. Asahi, H. Masuhara, A. Masuhara, H. Kasai, H. Oikawa, H. Nakanishi: *J. Phys. Chem. B*, **108**, 7674 (2004).
- 21) T. Asahi, H. Matsune, K. Yamashita, H. Masuhara, H. Kasai, H. Nakanishi: *Polish. J. Chem.*, **82**, 687 (2008).
- 22) T. Seko, K. Ogura, Y. Kawakami, H. Sugino, H. Toyotama, J. Tanaka: *Chem. Phys. Lett.*, **291**, 438 (1998).

Spectroscopic Properties of 9,10-Bis (Phenylethynyl) Anthracene Nanoparticles

Yoshimi YAGITA*, Akira HASHIMOTO**, Kazuhiro SHIMADA*** and Kazunori MATSUI*,†

*Department of Applied Material and Life Science, College of Engineering, Kanto Gakuin University,
1-50-1 Mutsuura-higashi, Kanazawa-ku, Yokohama, Kanagawa 236-8501, Japan

**Institute of Engineering Research, College of Engineering, Kanto Gakuin University,
1-50-1 Mutsuura-higashi, Kanazawa-ku, Yokohama, Kanagawa 236-8501, Japan

***Department of Electric, Electronics and Information Engineering, College of Engineering, Kanto Gakuin University,
1-50-1 Mutsuura-higashi, Kanazawa-ku, Yokohama, Kanagawa 236-8501, Japan

† Corresponding Author, E-mail: matsui@kanto-gakuin.ac.jp

(Received February 23, 2012; Accepted June 21, 2012)

Abstract

We prepared 9,10-bis(phenylethynyl)anthracene (BPEA) fineparticles by the reprecipitation method; an acetone solution of BPEA was injected into water. We studied the spectroscopic properties of the yellow dispersions by using dynamic light scattering, absorption and fluorescence spectra and lifetime measurements. The average diameters of the fineparticles were obtained to be 83 to 122 nm by dynamic light scattering. The absorption spectra of the dispersions showed peaks between those of BPEA in acetone and bulk crystals. The fluorescence spectra of the dispersions showed peaks at around 525 and 600 nm. The main component of the lifetimes for the former band was about 0.2 ns and the fluorescence intensity of the band increased with a decrease in the size of the nanoparticles after filtration. The fluorescence around 525 nm was thus assigned as being intrinsic to the BPEA nanoparticles. The main component of the lifetimes for the latter band was about 50 ns and the fluorescence peak agreed with that of the bulk crystals, indicating that the nanoparticles also showed the same fluorescence as the bulk crystals.

Key-words: 9,10-Bis(phenylethynyl)anthracene, Nanoparticles, Absorption spectra, Fluorescence spectra, Fluorescence lifetime