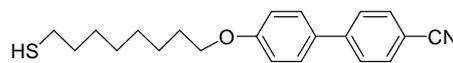


1P026

シアノビフェニル系液晶分子が結合した金ナノロッドの配列制御

(愛知教育大¹, 分子研²) ○日野和之¹, 新谷理恵¹, 中野博文¹, 西信之²

【序】金属ナノ粒子の光学現象を外部電場によって制御することは、他の外部刺激による制御に比べて現実的であり、その実現が強く望まれている。これまで、光学特性の制御は、主に粒子サイズのコントロールによって行われてきたが、連続的な制御が困難であった。この欠点を克服するために、電場応答性の高いチオール化した液晶分子を用いて金属ナノ粒子を創製し、その光機能を外部電場により制御することが本研究の目的である。これまでに、シアノビフェニル系液晶分子のアルキル末端をチオール化した、メルカプトオクチルオキシシアノビフェニル (HS8OBPCN) を有機合成し、



HS8OBPCN

光還元法および配位子置換法により金ナノ粒子の創製に

成功している。今回の実験の目的は、液晶分子の異方性の特徴を活かすために、異方性の高いナノロッドの作製を試みることである。そのために、サイズを制御したナノ粒子の合成に有効であった配位子置換法をナノロッドの調製に適用した。

【実験】(1) シード成長法：塩化金酸 (HAuCl_4) 水溶液にセチルトリメチルアンモニウムブロマイド (CTAB) 水溶液を加え、テトラヒドロホウ酸ナトリウム (NaBH_4) を加えて塩化金酸イオンを還元し、金ナノ粒子を生成させた (Seed溶液)。 HAuCl_4 と CTAB の水溶液に規定量の AgNO_3 を加え、さらにアスコルビン酸を加えて Au(I) に還元した (Growth溶液)。続いて、Growth溶液にSeed溶液を少量加え、攪拌後静置するとシード粒子が一次元方向に成長し、金ナノロッドが生成した。ここで、金ナノロッドのアスペクト比 (長軸の長さ/短軸の長さ) は、添加する AgNO_3 の量で制御できる。今回は、アスペクト比が4になる

ように調製した。(2) 配位子置換法：アスペクト比が4の金ナノロッド水溶液にHS8OBPCNを加え、CTABを置換した。それから遠心分離により沈殿物を回収した。

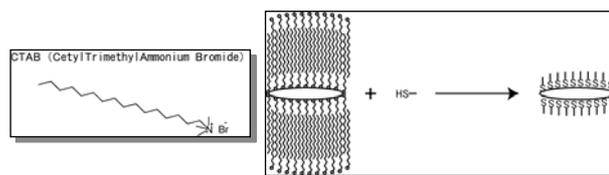


図1. CTABの化学構造と配位子置換法の反応スキーム

【結果と考察】図2に、シード成長法によって生成した金ナノロッド水溶液と配位子置換した後の金ナノロッド DMF 溶液の紫外・可視吸収スペクトルを示す。530 nm と 800 nm 近傍に、それぞれナノロッドの短軸方向と長軸方向に局在するプラズモン吸収バンドが観測されている。また、配位子がCTABからHS8OBPCNに置換されると、それぞれの吸収バンドが長波長側にシフトしていることが分かる。さらに、図2bにはHS8OBPCN由来の吸収が340 nmよりも短波長領域に観測されており、このことからCTABが置換されたことが分かる。

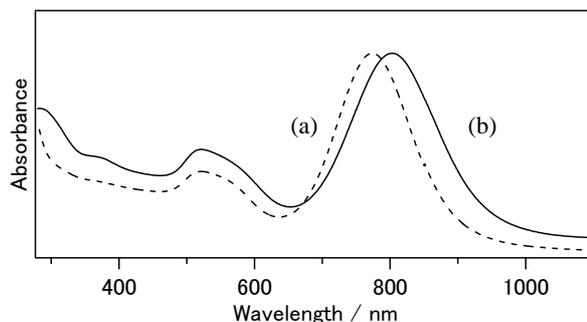


図2. (a) 金-CTAB ナノロッド水溶液および(b) 金-HS8OBPCN ナノロッド DMF 溶液の UV-Vis スペクトル

図3に金ナノロッド DMF 溶液をコロジオン支持膜付銅グリッドに塗布して観察した電子顕微鏡像を示す。ナノロッド同士が長軸方向に数珠繋ぎ状に配列している。また、途中から分岐して2次元網目状に展開している。さらに、低倍率で観察した像から、この配列が局所的なものではなく、マイクロメートルオーダーに渡って広がる秩序構造であることが分かった。CTAB 保護の金ナノロッドでは長軸方向に並び合うことはない。したがって、液晶分子 HS8OBPCN が結合することにより以上のような配列を示したと考えられる。ここで、オクチルオキシシアノビフェニル (8OBPCN) は、4つの結晶構造をもつことが明らかにされている。また、アルキル鎖長が長くなるにつれ、シアノ基が反平行に並び合って2次元ネットワークを形成する構造が支配的になることが報告されている。この分子間相互作用がナノロッドに結合した HS8OBPCN の間にも働いて、ナノロッド同士が特異な配列を示したと考えている。

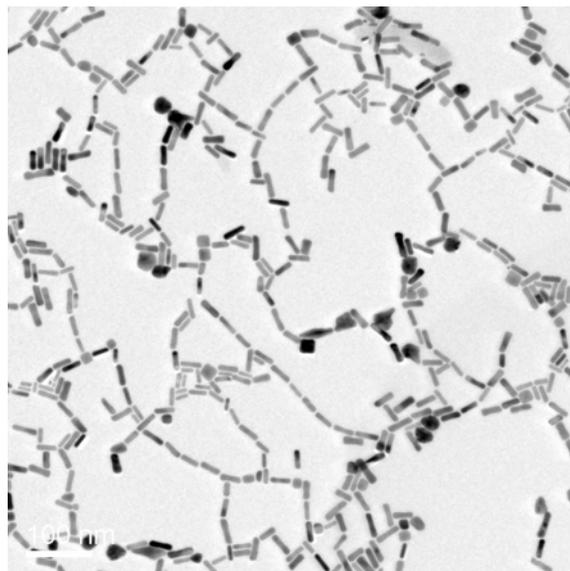


図3. 配位子置換法で調製した金-HS8OBPCN ナノロッドの TEM 像

しかしながら、今回の実験では、液晶の純液体を取り扱ったわけではなく、液晶が結合したナノロッドの DMF 溶液を用いている。そして、グリッドに塗布し溶媒を自然蒸発させて固定している。そのため、ナノロッド間の配列相互作用とグリッド表面との間の吸着相互作用（溶媒分子の濡れ特性）のバランスで、2次元配列構造が決定される。そのバランスを明らかにするために、疎水性のコロジオン支持膜付銅グリッド表面を Ion Bombardeer を用いて親水化処理した後に、ナノロッド溶液を塗布し電子顕微鏡観察した。その結果、親水化処理の時間に依存して、2次元配列構造が変化することが分かった。

今回の実験から、配位子置換法によってチオール化した液晶分子保護の金ナノロッドを合成できることが分かった。さらに、液晶分子間の配列相互作用により、ナノロッドの配列を制御できることが分かった。今後の課題としては、1) 振動分光によりナノロッドに結合した液晶分子の分子構造を調査し、分子間相互作用を議論すること、2) 基板表面との相互作用をできる限り抑えて、ナノロッド間の相互作用に基づく配列を観測するために、LB 膜を作成すること、3) LB 膜をラビング処理したガラス基板に転写し、ナノロッド配列の方向性をそろえて非線形光学特性を明らかにすることなどが挙げられる。また、液晶分子の配列相互作用はアルキル鎖長依存性が大きいので、アルキル鎖長を系統的に変えた液晶分子を用意し、金ナノロッドを調製した後、再び液晶中にドーブし、液晶中での配列がその光学現象にどのような影響を与えるのか、電場効果を中心に追究したい。

【謝辞】 金ナノロッドの合成・分析機器を使用させていただきました分子科学研究所岡本グループの井村博士に感謝いたします。本研究は文部科学省ナノテクノロジー総合支援プロジェクトの一環として行われました。