

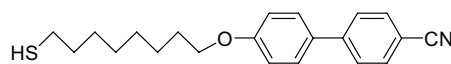
4P080

液晶分子が結合した金ナノロッド間に働く配列相互作用

(愛知教育大¹, 千葉大院融合², 早稲田大³, 分子研⁴)

○堀田裕康¹, 新谷理恵¹, 田中英一¹, 森田剛¹, 畠山義清², 西川恵子²
井村考平³, 岡本裕巳⁴, 沼尾茂悟⁴, 西信之⁴, 中野博文¹, 日野和之¹

【序】 金ナノロッドの配列を制御し、その光学現象を外部電場によって制御することが本研究の目的である。我々はこれまでに、電場応答性が高い液晶分子に着目し、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、配位子置換法によって液晶分子が結合した金ナノロッドの創製に成功している。電子顕微鏡による観察結果から、このナノロッド同士が長軸方向に並び合う現象が確認された。この性質が金ナノロッドのアスペクト比 (長軸の長さ/短軸の長さ) と関係しているかどうか調べるために、本研究では、1) アスペクト比を制御した金ナノロッドを作製すること、2) チオール化した液晶分子が結合した金ナノロッド溶液の小角 X 線散乱 (SAXS) 測定を行い、配列相互作用を調べることを目的とする。



HS8OBPCN

【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 (~ 5) は、添加する AgNO_3 の量で制御できる。より高いアスペクト比 ($5 \sim$) の金ナノロッドの調製は、CTABだけでなくベンジルジメチルヘキサデシルアンモニウムクロライド (BDAC) も加えたGrowth溶液を用意し、シード成長を繰り返すことで行った。ここで、アスペクト比は、BDAC/CTAB 濃度比やGrowth溶液の追加量で制御できる。

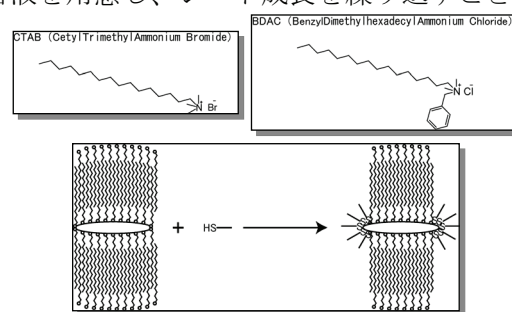


図1. CTAB と BDAC の化学構造と配位子置換法の反応スキーム

(2) 配位子置換法: 上記の方法で調製したアスペクト比が 2, 4, 6, 8 の金ナノロッド水溶液に HS8OBPCN のクロロホルム溶液を加え、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。

(3) SAXS測定: 液晶分子が結合した金ナノロッドの DMF 溶液を調製し、フォトンファクトリー BL-15A で SAXS 測定を行った。得られた散乱プロファイルを距離分布関数により解析し、ナノロッド同士の配列相互作用を調べた。

【結果と考察】 シード成長法によって生成した金ナノロッド水溶液の可視・近赤外吸収スペクトルを測定すると、すべての試料で 530 nm 近傍とそれよりも長波長領域に 2 つの吸収バンドが観測された。それぞれ、ナノロッドの短軸および長軸方向に局在するプラズモン吸収バンドである。

後者の吸収極大波長はアスペクト比が大きくなるにしたがって長波長側にシフトし、その値から本試料のアスペクト比は2, 4, 6, 8と見積もられた。これらに配位子置換法を適用して、チオール化した液晶分子が結合した金ナノロッドを得た。

図1に、液晶分子が結合した金ナノロッド試料の DMF 溶液の SAXS 測定から得られる距離分布関数を示す。もしも、DMF 溶液中に相互作用のない金ナノロッドが独立に存在するならば、その距離分布関数は一つの極大ピークを示すはずである。しかしながら、液晶分子が結合した金ナノロッドの DMF 溶液ではすべての距離分布関数にショルダーを確認できる。また、アスペクト比2は他と明らかに形状が異なり、さらにアスペクト比が4, 6, 8と大きくなるにしたがって長距離側のショルダーの強度が減少し、メインピークとの間隔が広がっていくことが分かる。

図2に、ロッド間の相対配置と距離分布関数の関係を示す。図1と図2を比較すると、ショルダーの形状からアスペクト比2ではロッド同士が側面で結合し(a)、アスペクト比4ではT字型(c)、アスペクト比6ではL字型(d)、アスペクト比8では長軸方向に結合する(b)と考えられる。以上により、アスペクト比が大きくなるにしたがってロッドが長軸方向に並び合う相互作用を示すことが分かった。

図3に、アスペクト比4の金ナノロッド 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約2 nmの間隔で数珠繋ぎ状に配列していることが分かる。この構造は、溶液中での配列相互作用を反映したものと考えられる。

ナノロッドの配列制御には、リンカーとしてジチオールを用いる方法、ビオチン-アビジンの生物親和結合を用いる方法、最近ではチオール化したポリマーをロッド末端に結合させてポリマー間の分子間相互作用を利用する方法などが報告されている。以上の方法は、はじめに界面活性剤で保護されているナノロッドの末端面{111}がその側面{100}よりもチオール分子に置換されやすいことを利用したものである。したがって、今回の系についても同様にロッドの末端面が優先的にチオール化した液晶分子に置換され、シアノビフェニル部分の分子間相互作用によって並び合っているのではないかと考えている。そのほかの金ナノロッド試料の電子顕微鏡観察から、アスペクト比が2, 4, 6, 8と大きくなるにつれて短軸の長さが~10 nm, 8 nm, 8 nm, 7 nmと減少していることが分かった。すなわち、末端面の置換分子数が減少してシアノビフェニル部分の分子間相互作用が弱くなると考えられる。この分だけ、DMF 溶液では距離分布関数のショルダー強度が減少し、配列相互作用が弱くなるため、グリッド上での配列構造は中程度のアスペクト比である4の場合に顕著に現れたと考えている。

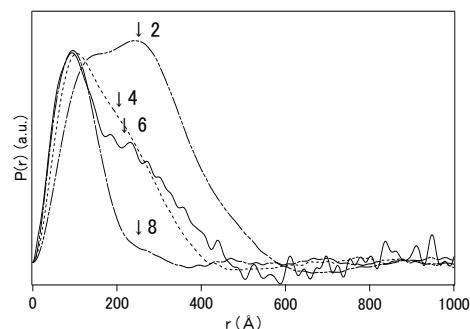


図1. 金ナノロッドの DMF 溶液の距離分布関数 (アスペクト比 2, 4, 6, 8)

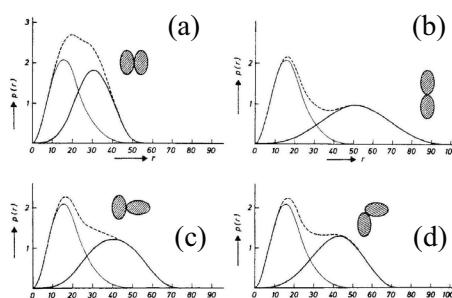


図2. ロッド間の相対配置と距離分布関数

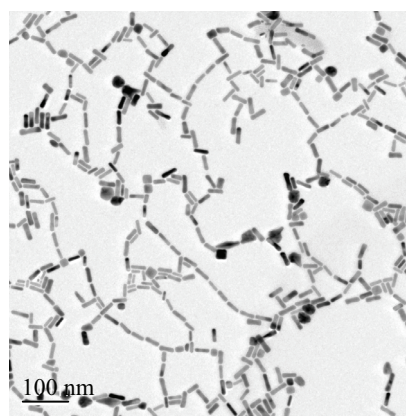


図3. アスペクト比4の金ナノロッドの電子顕微鏡像