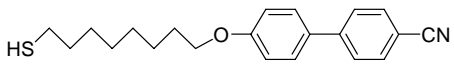


液晶分子が結合した金ナノロッドの外部電場による配列制御

(愛知教育大¹, 千葉大院融合²)

○堀田裕康¹, 新谷理恵¹, 田中英一¹, 森田剛², 畠山義清², 西川恵子²
中野博文¹, 日野和之¹

【序】 金ナノロッドの配列を制御し、その光学特性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。さらに、 HS8OBPCN 液晶分子が結合したことで、溶液中でこのナノロッド同士に配列相互作用が働くことを小角 X 線散乱 (SAXS) 測定によって確認している。この相互作用をもとに、外部電場によって金ナノロッドの配列を制御できるか、またロッドのアスペクト比 (長軸の長さ/短軸の長さ) の違いによって電場応答性に違いがあるかどうかを調べるために、本研究では、液晶分子が結合した金ナノロッド溶液に電場を印加して SAXS 測定を行い、その変化を調べることを目的とする。

【実験】 (1) シード成長法：塩化金酸 (HAuCl₄) 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 (NaBH₄) 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)。HAuCl₄とCTABの水溶液に規定量のAgNO₃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AgNO₃の量で制御できる。より高いアスペクト比 (5～) 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。

(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。専用セル (図1) 中の溶液に対して電場を印加しない場合 (OFF) と電場を印加した場合 (ON) で測定を行った。得られた散乱プロファイルを解析し、電場印加の効果を調べた。電場強度は $\sim 5 \times 10^5$ V/mに設定した。

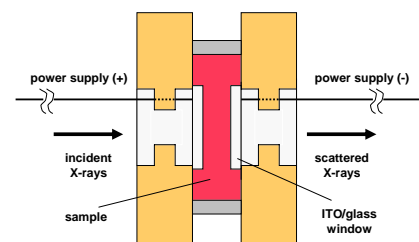


図1. 電場測定用セル

【結果と考察】 図2に、液晶分子が結合したアスペクト比6の金ナノロッド溶液の SAXS 強度を散乱パラメーターに対して示す。電場 OFF のデータは、以前の測定結果を再現した。それに対して、電場 ON の場合には、SAXS 強度が大きく減少した。この変化は、今回測定したすべてのナノロッド溶液に対して確認された。

図3に、電場 OFF に対する電場 ON の場合の SAXS 強度の減少率をナノロッドのアスペクト比に対して示す。アスペクト比が2, 4, 6, 8と大きくなるにしたがって、減少率が大きくなるのが分かる。

この現象が、ナノロッドの集合構造の変化によるものかどうかを調べるために、散乱プロファイルから距離分布関数を求めた(図4)。ITO ガラス窓を用いているため散乱光強度が弱く、S/Nが悪いが、短距離部分について電場 OFF のバンドの形状は非対称的であるのに対して、電場 ON のそれは対称的に変化したことが分かる。距離分布関数の形状は、測定対象の形状が等方的であれば対称的に、異方的であれば非対称的に現れる。電場を印加してもナノロッド自身の形状は変化しないので、バンド形状の変化はナノロッドの集合構造の変化によるものと考えられる。ここで、電場方向と入射 X 線の方向は一致している。これまでの実験から、アスペクト比が大きくなるにしたがって、液晶結合金ナノロッドが長軸方向に並び合う相互作用が強くなることが確認されている。そのため、電場を印加すると液晶分子の電場応答性によって、電場方向への配向度がより向上するのではないかと考えている(図5)。

距離分布関数のバンド形状の変化は、電場 OFF の場合には溶液中のナノロッド試料の緩やかな配向構造を反映して、異方性が現れるのに対して、電場 ON の場合には、ナノロッドが電場方向に並び合い、電極方向から見るとまるで等方的な分布をもつ試料のように振る舞うことを示している。

一方、SAXS 強度の減少は、次のように考えられる。散乱強度は、X 線散乱に寄与する試料の実効体積に依存する。電場を印加すると、集合全体として異方的な構造から等方的な構造へ変化する。

このとき、ナノロッドのアスペクト比すなわち異方性が大きいほど、実効体積の減少が著しい。このため、アスペクト比が増大するにつれて、SAXS 強度がより減少したと考えられる。

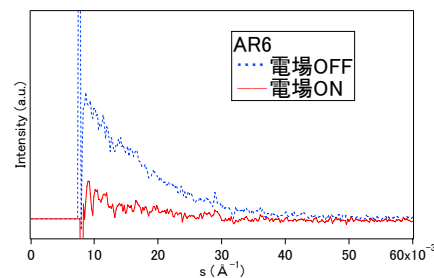


図2. アスペクト比6の金ナノロッド溶液の SAXS 強度

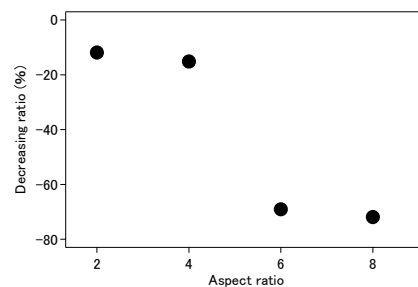


図3. 電場を印加したときの SAXS 強度の減少率

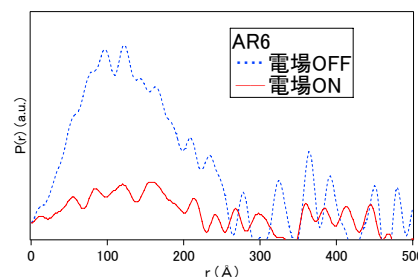


図4. アスペクト比6の金ナノロッド溶液の距離分布関数

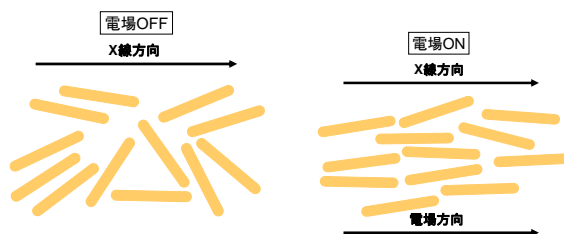


図5. 電場印加による配向度の変化