

外部電場によって配列する液晶結合金ナノロッドの 小角 X 線散乱および偏光異方性測定

(愛知教育大¹, 千葉大院融合², 日大文理³)

河内 恵理佳¹, 堀田 裕康¹, 森田 剛², 島山 義清³, 西川 恵子², 日野 和之¹

Small angle X-ray scattering and polarization anisotropy measurements of liquid-crystal-capped gold nanorods aligned by an external electric field

(Aichi Univ. of Edu.¹, Grad. Sch. of Adv. Integ. Sci., Chiba Univ.², Col. of Hum. and Sci., Nihon Univ.³)

Erika Kochi¹, Hiroyasu Hotta¹, Takeshi Morita², Yoshikiyo Hatakeyama³,
Keiko Nishikawa², Kazuyuki Hino¹

【序】我々は、電場応答性の高いシアノビフェニル系液晶のアルキル末端をチオール化した分子 (HS8OBPCN, 図1) を金ナノロッドに結合させることで、ナノロッド間に配列相互作用がはたらくことを小角 X 線散乱 (SAXS) 測定によって確認している。本研究では、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およびその光学特性を制御することを目的としている。これまでに、液晶結合金ナノロッドの DMF 溶液に対して、外部電場を印加する前後で SAXS 強度が大きく変化することを確認したが、S/N 比が悪く十分な再現性が得られていなかった。今回は、電場印加前後での SAXS 強度の変化について再現性を確認するとともに、別の測定手法として偏光異方性測定を行い、電場印加による配列構造の変化について検討した。

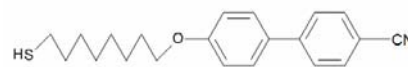


図1. HS8OBPCN の構造

【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 水溶液を加え、さらにアスコルビン酸水溶液を加えて Au(I)に還元した (Growth 溶液)。続いて、Growth 溶液に少量の Seed 溶液を加え、攪拌後静置するとシード粒子が一次元方向に成長し、長さ数十 nm の金ナノロッドが生成した。金ナノロッドのアスペクト比 (~5) は、添加する AgNO₃ の量で制御することができる。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、シード成長法を繰り返すことで行った。

(2) 配位子置換法：調製した金ナノロッド水溶液に HS8OBPCN のクロロホルム溶液を加え攪拌し、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-6A で SAXS 測定を行った。専用セル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、 $\sim 1.1 \times 10^6$ V/m に設定した。

(4) 偏光異方性測定：液晶結合金ナノロッドのプラズモン吸収に対する偏光異方性測定を行った。専用セル中の溶液に対して、2つの偏光角 (0°, 90°) の場合の吸光度を、それぞれ電場 OFF

と電場 ON の場合で測定し、電場印加の効果調べた。各偏光角における吸光度は、3 秒間隔で 400 カウント測定した平均値を使用した。電場強度は、 $\sim 1.1 \times 10^6 \text{ V/m}$ に設定した。

【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 に対して、電場 ON の場合に SAXS 強度が大きく減少した（減少率 60.5 %）。これは以前の測定結果と一致した。また、アスペクト比 4 のナノロッドの場合も同様に、電場印加による SAXS 強度の減少が確認できた（減少率 20.4 %）。

この減少が、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（DDF）を求めた（図 3）。DDF 強度は SAXS 強度に依存するので、電場 ON の場合に DDF バンド強度は減少する。ここではバンド形状の変化から電場印加による配列構造の変化を議論するために、短距離部分（ $\sim 100 \text{ \AA}$ ）のバンドピークを規格化した。電場 OFF に比べて電場 ON の場合に、長距離側（ $\sim 400 \text{ \AA}$ ）のバンドの相対強度が増加している（増加率 30.0 %）。

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 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ロッド末端面がまるで等方的な分布をもつ試料のように振る舞う。その結果、実効体積が減少し、SAXS 強度が減少する（図 4）。

DDF の長距離側のバンドは、液晶分子を結合させていないナノロッドでは観測されない。このバンドは、液晶分子が結合することによってナノロッド間に緩やかな配列相互作用がはたらくことを示す。DDF の形状変化は、電場 ON の場合にこの相互作用が強くなり、配列構造が電場方向にそろい合うことに対応している。

電場印加による配列構造の変化を検討する新たな手法として、偏光異方性測定を行った。偏光角が 0° および 90° の場合の吸光度を A_V および A_H とすると、吸光異方性 r_A は、 $r_A = [A_V - A_H] / [A_V + 2A_H]$ として定義される。電場 OFF または ON の場合の吸光異方性 r_A を測定すると、液晶結合金ナノロッドの DMF 溶液では、電場 ON の場合の r_A 値が電場 OFF の場合に比べて増加していた。一方、界面活性剤保護金ナノロッドの水溶液では電場印加による r_A 値の変化はほとんど見られなかった。この違いは、電場印加によって液晶結合金ナノロッドの集合構造がより異方的に変化することを示している。

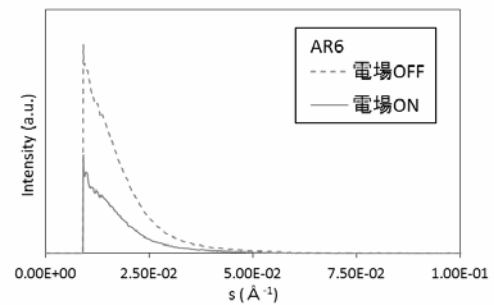


図 2. アスペクト比 6 の金ナノロッド溶液の SAXS 強度

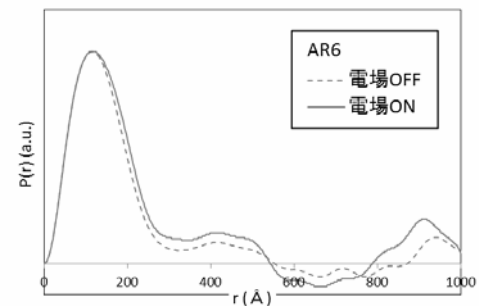


図 3. アスペクト比 6 の金ナノロッド溶液の距離分布関数

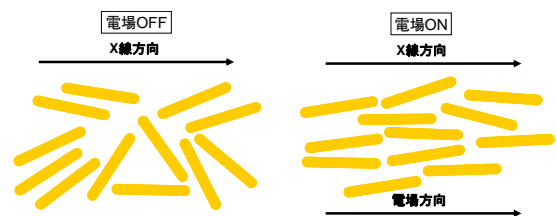


図 4. 電場印加による配向度の変化