

1P038

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 線散乱および表面増強ラマン散乱測定

(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, 畠山義清³, 西川恵子², 日野和之¹

Small angle X-ray scattering and surface-enhanced Raman scattering 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) が金ナノロッドに対して、① ロッド末端に選択的に結合することを可視・近赤外光吸収スペクトル測定によって、② 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。これらの結果をもとに、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が本研究の目的である。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。しかしながら、十分な再現性が得られておらず、他の手法を用いて外部電場の印加前後の変化を確認することが課題であった。そこで今回は、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表面増強ラマン散乱 (SERS) 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。

また、SERS 測定を補完するために、フーリエ変換型赤外吸収 (FT-IR) 測定を行い、金ナノロッドに液晶および界面活性剤分子が結合していることを確認した。

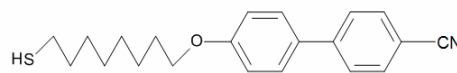


図1. HS8OBPCN の構造

【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。

(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) SERS 測定：専用セル中の液晶結合金ナノロッドの DMF 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 SERS 測定を行った。光源は励起波長 785 nm

の赤外発光ダイオードレーザーを使用し、電場強度は $\sim 8.9 \times 10^5$ V/m に設定した。

(5) FT-IR 測定 : KBr 法を用いて、液晶結合金ナノロッドの固体試料に対して FT-IR 測定を行い、検出されたスペクトルのピークから金ナノロッドに結合している分子を同定した。

【結果と考察】図 2 に、液晶分子が結合したアスペクト比 4 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 6.4 % 減少した。この減少は以前の測定結果と対応した。さらに今回、再び電場 OFF にしたときに SAXS 強度が元に戻ることを確認した。これは、電場変化が凝集によるものではなく、集合構造の変化によるものであることを示している。

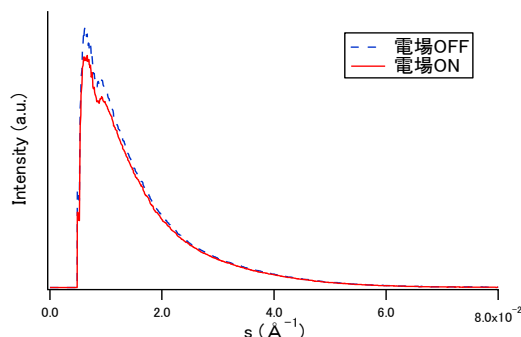


図 2. アスペクト比 4 の液晶結合金ナノロッド溶液の散乱プロファイル

次に、液晶結合金ナノロッドの DMF 溶液に対し

て SERS 測定を行った。液晶分子の C-N 伸縮振動に対応する 2223 cm^{-1} のピークを確認したことから、ナノロッドに液晶分子が結合していることが分かる。しかしながら、この溶液に対して電場を印加しても、印加の前後で SERS 強度の増強やピークのシフトといった変化は見られなかつた。

SERS 測定を補完するために、液晶結合金ナノロッドの固体試料に対して FT-IR 測定を行った (図 3)。液晶分子のスペクトルに見られる 2236.7 cm^{-1} のピークが C-N 伸縮振動に帰属でき、これが金ナノロッドのスペクトルにも見られることから、金ナノロッドに十分に液晶分子が結合していることが分かる。ここで、配位子置換法によって回収された金ナノロッド試料の重量から、液晶分子が結合した金ナノロッドには CTAB が残存して結合していることが明らかである。ところが、CTAB の IR スペクトルに見られる $2917, 1480, 938, 730 \text{ cm}^{-1}$ 付近に見られるピークは、金ナノロッドに結合すると強度が減少してブロード化することが分かった。

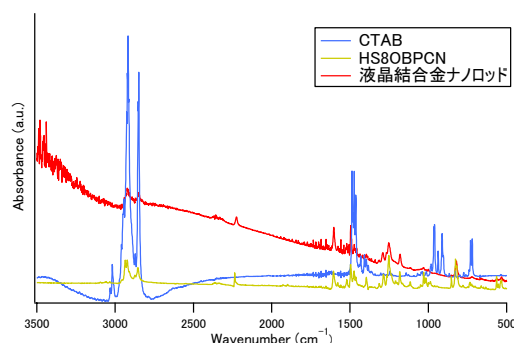


図 3. アスペクト比 4 の液晶結合金ナノロッドと結合分子の IR スペクトル

【今後の課題】今回、液晶結合金ナノロッドの DMF 溶液に対して、電場の印加による SAXS 強度の減少を確認することができた。溶液中の金ナノロッドは、電場の印加によって集合構造が変化すると考えられる。しかしながら、この測定では非常に大きな強度の電場を印加するため、試料を入れたセルの周りで通電を起こすことが多く、セルの設計には改善すべき点が残っている。また、SERS 測定では、レーザー照射プローブと電場を印加するための電極とが非常に近接しており、装置側への放電を防ぐために強い電場を印加することが困難となっている。今後の課題として、① セル幅を小さくして試料の単位体積当たりにかかる電場強度を稼ぐこと、② 通電を起こしにくい設計のセルを作製することが挙げられる。