

2P080

外部電場によって整列する金ナノロッド-ポリマー 複合体の小角 X 線散乱測定

(愛知教育大¹, 千葉大院融合²) ○日野和之¹, 田中峻介¹, 森川功規¹, 鬼塚久生¹,
畠山義清², 森田剛²

Small-angle X-ray scattering measurements of gold nanorod-polymer composites aligned by an external electric field

(Aichi Univ. of Edu.¹, Grad. Sch. of Adv. Integ. Sci., Chiba Univ.²)
○Kazuyuki Hino¹, Shunsuke Tanaka¹, Kouki Morikawa¹, Hisao Oniduka¹,
Yoshikiyo Hatakeyama², Takeshi Morita²

【序】我々はこれまでに、液晶分子が結合した金ナノロッドに対して、外部電場を印加することによって、電場方向に配列させることを小角X線散乱 (SAXS) 測定により検討してきた。SAXS法は、ナノ粒子の大きさ、形、そして集合構造に関する情報を与える。外部電場を印加して、異方性のあるナノロッドを電場方向に配列させることができれば、電場方向にはロッド末端面が向くことでX線散乱に寄与する試料の実効体積が減少する。そのため、試料からのSAXS強度は減少する。液晶結合金ナノロッドの場合、電場印加によってSAXS強度が減少することを確認したが、減少率の再現性が十分に得られず、そのアスペクト比依存性などを明らかにする定量的な測定が課題であった。

そこで、電場印加の効果がもっと顕著に現れる系を探索した結果、液晶と同様にソフトな分子間相互作用を示すポリスチレンチオール (ポリマーチオールと略称, $M_n=5.3 \times 10^4$, $M_w/M_n=1.06$) を結合させた金ナノロッドを創製できた[1, 2]。本研究では、この複合体を流動性のある低分子量の標準ポリスチレンA-300 ($M_w=4.53 \times 10^2$, $M_w/M_n=1.17$) 純液体に溶解し、その電場配向を吸収スペクトルおよびSAXS測定により調べることを目的とした。

【実験】シード成長法により作製した金ナノロッドの水溶液とポリマーチオールのTHF溶液を混合し攪拌させた。金ナノロッドの周りを保護している界面活性剤CTABがポリマーチオールに置換されると、金ナノロッドの溶解度が減少し沈殿が生じた。これを回収し、過剰のポリマーチオールをTHF-水混合溶媒で洗浄した。減圧乾燥後、試料を有機溶媒またはポリスチレン純液体に溶解させた。金ナノロッドのアスペクト比 (AR, 長軸の長さ/短軸の長さ) が2および4の試料を用意した。試料の分散状態をTEM観察により確かめた。続いて、2枚のITO蒸着ガラス基板 (厚さ150 $\mu\text{m} \times 2$) をスペーサーをはさんで貼り合わせて作製した電場印加用のセル (光路長300 μm) に試料を入れ、直流電圧を0 Vから1500 Vまで印加して、吸収スペクトルおよびSAXS強度の変化を測定した。SAXS測定はPhoton Factory BL-6Aで行った。

【結果と考察】ポリマー結合金ナノロッドは様々な有機溶媒 (トルエン, クロロホルム, THF, DMF) に溶解した。ナノロッドのプラズモン吸収波長は、溶媒の屈折率に依存し、屈折率が大きくなるほどより長波長側にシフトした。ここで、金ナノロッドの外部電場による配列構造の変化を観測するためには、例えばトルエンのような極性の低い溶媒中の方が有利である。なぜならば、極性の高い溶媒中では、電場を印加すると溶媒分子が電場と逆方向に並び合うことで反電場が発

生し、印加電場を打ち消して電場強度が十分に稼げないからである。しかしながら、現在用いている電場セルは上口部が開いており、トルエン溶媒が徐々に蒸発してしまうため、試料のトルエン溶液は実験に適さない。そこで、トルエンとよく似た分子構造をもち、かつ非極性であり、不揮発性の媒体として、流動性があり比較的分子量のポリスチレンA-300を選択した。ポリマー結合金ナノロッドはA-300によく分散溶解した。図1にAR4ポリマー結合金ナノロッドポリスチレン溶液の吸収スペクトルの電場変化を示す。電場強度を上げると、短軸のプラズモン吸収ピークはわずかに増大し、長軸のプラズモン吸収ピークは大きく減少した。また、電場を切ると元の吸光度まで回復した。続いて、AR2およびAR4ポリマー結合金ナノロッドのSAXSプロファイルから求めた距離分布関数(DDF)の電場変化を示す(図2, 3)。電場強度の増加に対応してSAXS強度の系統的な減少を観測した。印加電圧が250 VのときにSAXS強度はいったん増大するが、このイレギュラーな変化は電場印加のサイクルを繰り返すうちにほとんど目立たなくなった。これは初めて電場を印加するときに生じる反電場の影響によるものかもしれない。SAXS強度の減少は確認できたが、DDFのバンド形状の変化は確認できなかった。DDFはナノ粒子の集合構造を実空間で表すものであり、ゼロの軸との交点からは試料の最大長(長軸の長さ)が求められる。ここで、電場を印加しても最大長は変化しないことが分かる。DDFの変化の様子について考察するために、試料のトルエン溶液およびポリスチレン溶液をTEMグリッドに滴下して固定し、TEM観察を行った。その結果、トルエン溶媒では金ナノロッドは溶液の流れる方向に配向し、ナノロッド間の距離は20~30 nmであること、ポリスチレン溶媒では配向性はなく、ランダムに位置しており、ロッド間距離はトルエン溶媒の場合と比べて長く、40~50 nmであることが分かった。また、どちらの溶媒の場合でもナノロッドが集団を形成しているものと孤立しているものの、2つの分散状態を確認できた。これらの結果を合わせて考えると、ポリスチレン溶媒中では、電場を印加するとSAXS強度が減少することから、電場方向に配向しているナノロッドと、全体のDDFバンド形状の変化が見られないことから、電場方向に配向しないナノロッドが存在すると考えられる。今後の課題として、ナノロッドの可動性がより高いと考えられるトルエン溶媒中の電場変化を追究することを計画している。

【参考文献】

- [1] J. Fontana, PhD Thesis, Chemical Physics Interdisciplinary Program, Kent State University, Kent, OH (2010).
 [2] X. Zheng, J. Fontana, M. Pevnyi, M. Ignatenko, S. Wang, R. Vaia, P. Palfy-Muhoray, *J. Mater. Sci.* 47, 4914 (2012).

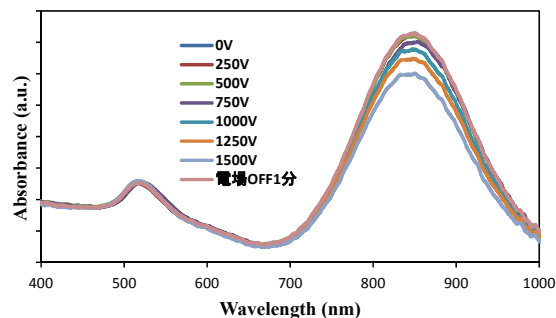


図1. AR4ポリマー結合金ナノロッドの吸収スペクトルの電場変化

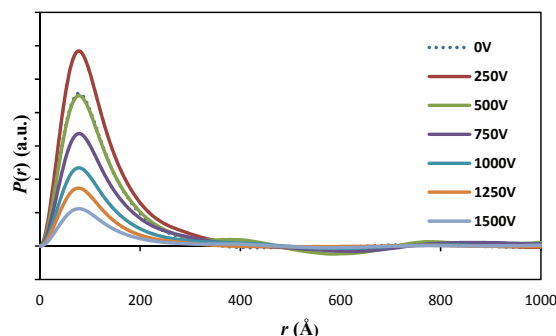


図2. AR2ポリマー結合金ナノロッドのDDFの電場変化

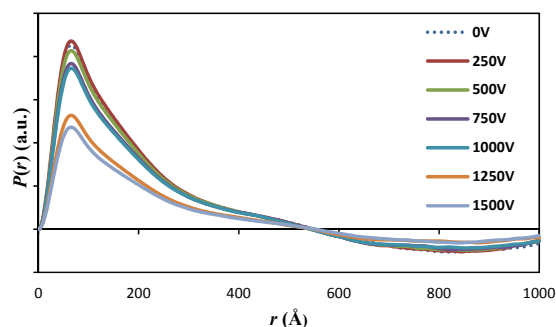


図3. AR4ポリマー結合金ナノロッドのDDFの電場変化