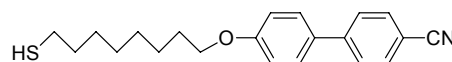


3P027

チオール化したシアノビフェニル系液晶分子を用いた金ナノ粒子の創製 —外部電場による光学特性の制御—

(愛知教育大¹, 分子研²) ○日野和之¹, 新谷理恵¹, 高木秀幸¹, 中野博文¹, 西信之²

【序】 金属ナノ粒子の光学現象を外部電場によって制御することは、他の外部刺激による制御に比べて現実的であり、その実現が強く望まれている。これまで、光学特性の制御は、主に粒子サイズのコントロールによって行われてきたが、連続的な制御が困難であった。この欠点を克服するために、電場応答性の高いチオール化した液晶分子を用いて金属ナノ粒子を創製し、その光機能を外部電場により制御することが本研究の目的である。特に、入射光の偏光方向と外部電場の相対配向を変化させることによって、3次の非線形光学効果の強度を増減させ、シュタルク効果をはじめとする様々な外部電場効果により可視領域の蛍光の波長や強度を連続的にシフトさせることを実現したい。これまでに、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、



HS8OBPCN

光還元法により金ナノ粒子の創製に成功している。今回の実験では、1) 光還元法によって生成する金ナノ粒子を電子顕微鏡観察して、そのサイズ分布を調べ、2) きめ細かなサイズ制御ができる配位子置換法の適用の可能性を検討する。3) さらに、金ナノ粒子を適当なポリマーマトリックスにドーブし、その光学特性の外部電場効果を観測することを目的とする。

【実験】 (1) HS8OBPCNの有機合成：ジブロモオクタンにシアノビフェニルオールをカップルさせ、アルキル末端をチオアセチル化し、最後に加水分解してチオール化した。(2) 金ナノ粒子の合成は次の2つの方法で行った。(a) 光還元法：塩化金酸のエタノール溶液に、HS8OBPCNを加え、高圧水銀灯の光を照射した。(b) 配位子置換法：塩化金酸水溶液にポリビニルピロリドン (PVP) を規定量加え、ヒドリド還元することにより、あらかじめサイズを規定した金-PVPナノ粒子を調製した。続いて、そのアセトニトリル溶液にHS8OBPCNを加え、PVPを置換した。

【結果と考察】 図1に光還元法によって生成した金-HS8OBPCN ナノ粒子の電子顕微鏡像とそのサイズ分布を示す。ナノ粒子は二重のサイズ分布を示しており、それぞれの平均サイズは 1.6 ± 0.3 nm と 6.2 ± 2.4 nm であった。図2に、紫外・可視吸収スペクトルを示す。HS8OBPCNは340 nmよりも長波長領域に吸収を与えないが、光還元法で調製した金ナノ粒子は530 nm近傍に強い表面プラズモン吸収を示す。この強い吸収は、主にサイズが大きなナノ粒子によるものである。したがって、粒子サイズに基づく光学特性の違いを調べるには、GPCによってサイズ分離を行わなければならない。

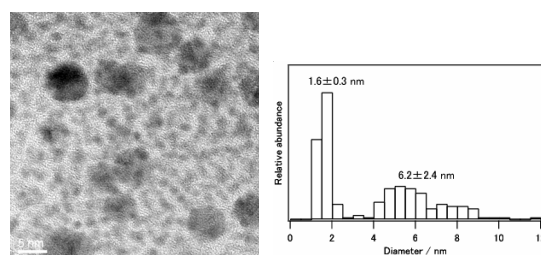


図1. 光還元法で調製した金-HS8OBPCN ナノ粒子のTEM像とそのサイズ分布

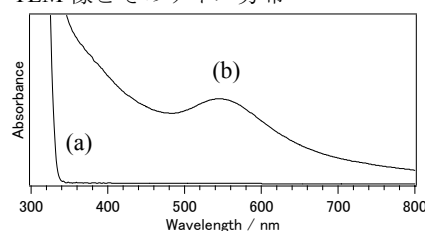


図2. (a) HS8OBPCN と (b) 光還元法で調製した金-HS8OBPCN ナノ粒子の UV-Vis スペクトル

きめ細かなサイズ制御を行うために、配位子置換法の適用を試みた。図3にPVPの化学構造と配位子置換法の反応スキームを示す。本実験では、平均サイズをあらかじめ2 nmに調製した金-PVPナノ粒子を用いた。サイズ分離や評価に極めて有用なGPC分析を行ったところ、テイルの引き方がアルカンチオールナノ粒子系（金-HSC₁₂H₂₅, 金-HSC₁₈H₃₇）と同様であることから、単分散な試料であると考えられる（図4）。また、リテンションタイムから金-HS8OBPCNナノ粒子が金-HSC₁₈H₃₇ナノ粒子とほぼ同様なサイズであることが分かる。これは、HS8OBPCNがシアノビフェニルとオクチルオキシ部位を有している、その長さを炭素鎖に換算するとC₁₈からC₁₉になることから理解できる。図5に電子顕微鏡像とサイズ分布を示す。平均サイズは1.9±0.3 nmであり、単分散な分布であった。このことから、GPC分析と電子顕微鏡観測がよく対応していることが分かる。また、粒子サイズに対応して表面プラズモン吸収の強度は光還元法で調製した場合よりも小さい（図6）。

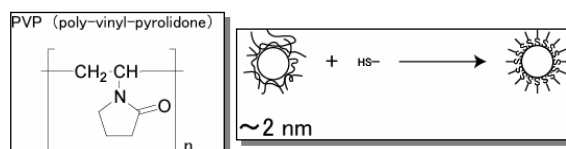


図3. PVPの化学構造と配位子置換法の反応スキーム

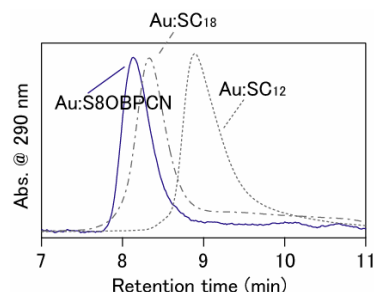


図4. 配位子置換法で調製した金-HSC₁₂H₂₅, 金-HSC₁₈H₃₇, 金-HS8OBPCNナノ粒子のGPC分析

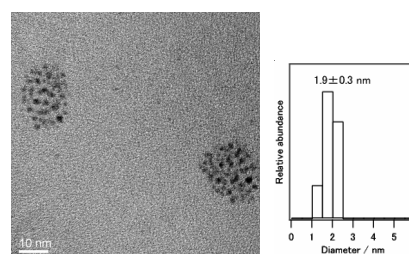


図5. 配位子置換法で調製した金-HS8OBPCNナノ粒子のTEM像とそのサイズ分布

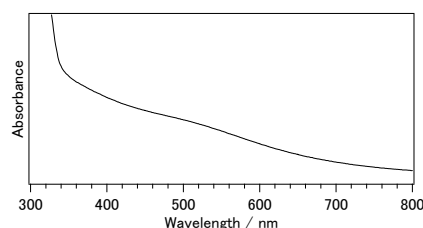


図6. 配位子置換法で調製した金-HS8OBPCNナノ粒子のUV-Visスペクトル

以上のようにして調製した液晶分子保護の金ナノ粒子をポリマーマトリックスにドープし、吸収スペクトルや蛍光スペクトルの外部電場による変化を測定する。スペクトルを解析することにより、光学遷移にともなう分極率や双極子モーメントの変化量を求めることができる。さらに、3次の非線形光学効果の感受率 $\chi^{(3)}$ を計算することができる。これらの物理量は、非線形光学効果やシュタルク効果を理解するための基本的な物理量であり、今後の研究展開にとって極めて重要な解析方法である。

今回の実験から、HS8OBPCNを用いた金ナノ粒子の合成について、光還元法では二重のサイズ分布を示すことと、配位子置換法を適用すると、きめ細かなサイズ制御が可能であることが分かった。今後の課題としては、1) 光還元法により生成したナノ粒子をGPCによってサイズ分離すること、2) 配位子置換法によって様々なサイズのナノ粒子を調製すること、3) 液晶分子の異方性の特徴を活かすために、異方性の高いナノロッドの作成を試みる事が挙げられる。以上により、サイズや形状の異なる金属ナノ粒子を作り分けたのち、再び液晶中にドープし、その光学現象の外部電場効果を追究したい。

【謝辞】 金ナノ粒子の合成・分析機器を使用させていただきました分子科学研究所佃グループに感謝いたします。本研究は文部科学省ナノテクノロジー総合支援プロジェクトの一環として行われました。