

平成 21 年 6 月 26 日現在

研究種目：基盤研究（C）
 研究期間：2007～2008
 課題番号：19559003
 研究課題名（和文）光応答性有機・無機ハイブリッド液晶の開発と無機ナノ微粒子の組織化
 研究課題名（英文）Development of Photoresponsive Organic-Inorganic Hybrid Liquid Crystals: Spontaneous Organization of Inorganic Nanoparticles with Organic Molecules

研究代表者
 堤 治（TSUTSUMI OSAMU）
 立命館大学・生命科学部・准教授
 研究者番号：00313370

研究成果の概要：

金属や半導体などの無機材料をナノメートルサイズの微粒子にすると量子効果によりバルク材料とは全く異なる優れた性質を発現する。このため、ナノ微粒子のデバイス化を目指した研究が近年活発に行われている。これらの材料をデバイスへと展開するためには、ナノ微粒子をいかに効率よく組織化するかが鍵となる。本研究では、光応答性液晶を利用して金属ナノ微粒子を自己組織化し、その組織構造を光で制御することを検討した。本研究では金属ナノ微粒子として合成が比較的容易な金のナノ微粒子を用い、液晶性アゾベンゼンを結合した金ナノ微粒子の合成とその液晶挙動および光応答挙動を検討した。合成した金ナノ微粒子の吸収スペクトル測定の結果、アゾベンゼンに由来する吸収帯の他に 510 nm 付近に金ナノ微粒子のプラズモン共鳴に起因すると考えられるブロードな吸収が観察された。また、紫外光照射を行って吸収スペクトルを測定し、金ナノ微粒子上でもアゾベンゼン部位の光化学反応が可逆的に起こることを確認した。さらに、偏光顕微鏡観察および DSC 測定の結果、合成した微粒子は液晶性を示すことが分かった。アゾベンゼンがトランス体の状態では、金ナノ微粒子が一次元的に組織化されることが分かった。一方、アゾベンゼンがシス体に異性化すると金ナノ微粒子はランダムに凝集することを確認した。すなわち、本研究では、ナノ微粒子表面に結合したアゾベンゼンの光異性化により、ナノ微粒子集合体の構造を光で制御できることを見いだした。

交付額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2007 年度	1,700,000	0	1,700,000
2008 年度	900,000	270,000	1,170,000
総計	2,600,000	270,000	2,870,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料化学・機能材料・デバイス

キーワード：アゾベンゼン，液晶，ナノ微粒子，フォトクロミズム，有機・無機ハイブリッド，ナノ構造制御

1. 研究開始当初の背景

金属や半導体などのナノメートルサイズ(< 10 nm)の微粒子は量子効果によりバルク材料とは全く異なる性質を発現することが知られている。近年、種々の無機ナノ微粒子を均一なサイズで簡便に合成する方法が開発され、ナノ微粒子のデバイス化を目指した研究も活発に行われている。例えば、金のナノ微粒子を一次的に組織化してナノメートル幅の配線として利用することが提案されており、半導体集積回路の配線を飛躍的に微細化できると期待されている。他にも、半導体の微粒子が量子ドットとして機能するため、ナノオーダーで秩序高く配置することで量子コンピュータ等への応用が期待されている。しかしながら、このようなナノ微細構造を高いスループットで作成することは現状では非常に困難であり、材料・デバイスとして利用するためにはナノ微粒子をいかに効率よく組織化することが鍵となる。

機能性有機化合物の一つである液晶は、自発的に配向(分子の方向を一方向に揃える)し、その配向状態を外場(電場、磁場、光など)によって容易に変えることができる。例えば、二枚の電極で液晶を挟み込み電場を印加すると液晶分子の配向方向を変えることができ、この現象は液晶ディスプレイの基本作動原理としてすでに実用的に利用されている。

また、これまで報告者らは光応答性液晶の開発に関する研究を行ってきた。液晶分子と同様の分子形状(棒状)をもつトランス・アゾベンゼンを導入した液晶系に光を照射し、光化学反応(トランス・シス異性化:分子形状の変化を伴う反応)により屈曲型の分子形状をもつシス・アゾベンゼンを生成させると、液晶相・等方相相転移(光相転移)を高速・高効率に誘起できることを見いだした(*Science*, **268**, 1873 (1995); *JACS*, **128**, 15368 (2007)など)。さらに、光相転移の過程で液晶相と等方相の相分離状態が出現(光相分離)し、光異性化で生じたシス体が等方相に凝集し局在化することも発見した(*Chem. Mater.*, **14**, 385 (2002); *SPIE*, **4463**, 173 (2001))。

われわれは、これまでに得られた知見に基づいて、有機液晶と無機ナノ微粒子とを組み合わせることで、ナノメートルスケールで無機微粒子の秩序構造や凝集状態を制御できる“有機・無機ハイブリッドナノ微粒子”という

新しい材料を着想するに至った。本材料では液晶分子の自発的な配向秩序形成により、ナノ微粒子も自発的に組織化(自己組織化)して秩序構造を形成することが期待でき、従来の“トップダウン”的手法とは異なる大面積/体積の材料のナノ構造制御が非常に容易となる。また、液晶の外場応答性を利用して、外場、特に光によりナノスケールの秩序構造や凝集状態を制御できれば、パターン露光法や光描画法により無機微粒子のナノ構造を任意のパターンで形成できる可能性がある。無機微粒子としては金属、金属酸化物、半導体など様々なものを利用できるため、電子材料、光学材料、磁性材料、エネルギー材料など様々な機能材料へ展開でき、IT分野や新エネルギー分野などへの応用が期待できる。

2. 研究の目的

上述のような発想に基づいて、本研究では、有機液晶と無機ナノ微粒子のハイブリッド材料を合成して、ナノスケールで秩序構造を示す多機能・高性能材料の創製を目的とする。さらに、ナノ微粒子の秩序構造や凝集状態を外場によって精密に制御することによる材料の物性制御ならびに新規機能の発現を検討するとともに、ナノ構造を精密制御したハイブリッド材料を電子材料や光学材料などへ応用展開することも本研究の目的である。

3. 研究の方法

本研究では、金属ナノ微粒子として合成法が確立されており、粒径・粒度分布を制御した微粒子を容易に得ることが可能な金の微粒子を用いた。

液晶で金ナノ微粒子の集合状態を制御するためには、ナノ微粒子と液晶を化学的に結合し液晶分子の運動とカップリングする必要があると考えた。そこで、液晶分子の末端に金と共有結合を形成することができるメルカプト基を導入したアゾベンゼン液晶を分子設計・合成し、Au-S共有結合を介して金ナノ微粒子表面にこの分子を化学結合した。本研究で合成した化合物の構造を図1に示す。

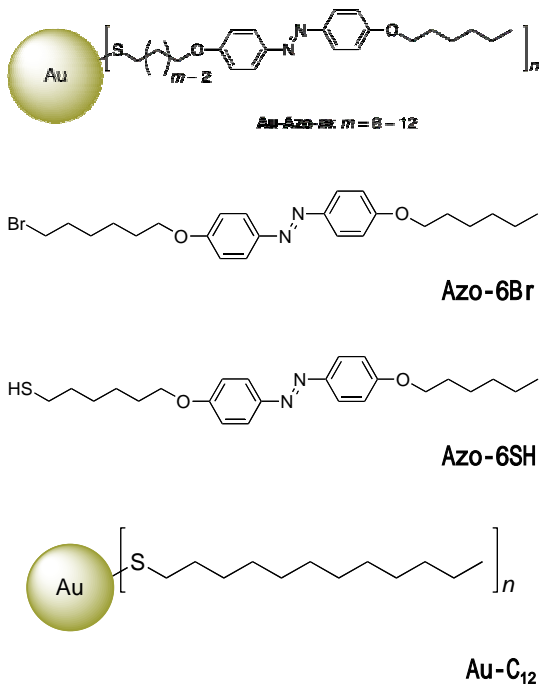


図 1 本研究で合成した金ナノ粒子およびモデル化合物の構造

ナノ粒子の構造は核磁気共鳴分光法 (NMR) および透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察により確認した。光異性化挙動は紫外・可視分光法により観察した。また、液晶性の評価は偏光顕微鏡観察と示差走査熱量測定 (DSC) により行った。

4. 研究成果

図 2 に本研究で合成した微粒子 (Au-Azo-6) の TEM 像を示す。TEM 観察によりナノ粒子の存在が確認できた。高分解能像および電子線回折像より観察された微粒子の結晶構造を調べた結果、得られた格子定数が金の結晶格子と一致した。すなわち、観察された微粒子は金のナノ粒子であることが分かった。また、NMR 測定の結果から、リガンドであるアゾベンゼン液晶が金ナノ粒子の表面に化学結合したことが示唆された。以上の結果から、表面にアゾベンゼン液晶が結合した金ナノ粒子を合成できたと判断した。

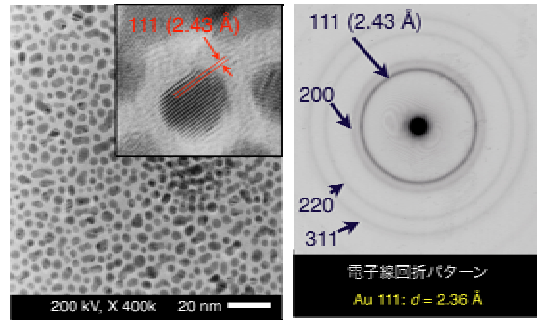


図 2 Au-Azo-6 の TEM 像

TEM 像より、合成した微粒子の粒径を求めた結果、得られた微粒子の直径は比較的単分散であり 3.5 ± 1.1 nm の平均直径をもつことが分かった。

金ナノ粒子のトルエン中における紫外・可視吸収スペクトル測定の結果、アゾベンゼンの *trans* 体の $n \rightarrow \pi^*$ 遷移に由来する吸収が 350 nm 付近に、 $\pi \rightarrow \pi^*$ 遷移に起因する吸収が 430 nm 付近および金ナノ粒子の表面プラズモン共鳴によるブロードな吸収が 510 nm 付近にそれぞれ観察された (図 3)。この溶液に 366 nm の紫外光を照射すると $n \rightarrow \pi^*$ 吸収が減少し $\pi \rightarrow \pi^*$ 吸収が増大したことから、アゾベンゼンの *trans/cis* 光異性化反応が起こることが分かった。フリーのアゾベンゼンと同様に、この異性化反応は可逆的であり、紫外光を照射した溶液を暗所に放置すると熱的にもとの *trans* 体へ逆異性化することも確認した。

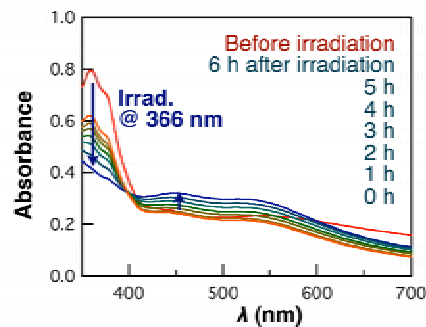


図 3 Au-Azo-6 のトルエン中における吸収スペクトル ($[\text{Au-Azo-6}] = 9.6 \text{ mg / L}$)

アゾベンゼン部位の光異性化に伴って、金ナノ粒子のプラズモン吸収もわずかにシフトすることが図 3 より明らかになった。曲線合致法によりプラズモン吸収の極大吸収波長 (λ_{max}) を求めた結果、アゾベンゼン部位が *trans* 体の時は $\lambda_{\text{max}} = 513 \text{ nm}$ であるの

に対して, *cis* 体に異性化すると λ_{max} は 518 nm にシフトした。ジクロロメタンのようなトルエンよりも極性の高い溶媒中では, このようなシフトは観察できないことから, プラズモン吸収のシフトがアゾベンゼンの異性化に伴うナノ微粒子周りの極性変化に起因することは考えにくい。この現象についての詳細は明らかになっていないが, トルエンのような無極性溶媒中では微粒子表面のアゾベンゼンが *cis* 体に異性化することで, 溶液中で微粒子の会合が起こり, その結果 λ_{max} シフトが観察されると現段階では考えている。

偏光顕微鏡観察と DSC 測定により, アゾベンゼン液晶はナノ微粒子表面に結合していても液晶性を示すことを見いだした。液晶相系列を表 1 にまとめた。Au-Azo-6 はモデルとして用いたフリーのアゾベンゼン (Au-6Br, Au-6SH) と近い温度範囲で液晶相を発現した。また, アゾベンゼン部位をもたない金ナノ微粒子である Au-C₁₂ は液晶性を示さないことから, Au-Azo-6 はメソゲンであるアゾベンゼン部位によるものであると考えることが可能である。

表 1 Au-Azo-6 およびモデル化合物の液晶相系列

試料	相系列 ¹⁾
Azo-6Br	K 90 SmA 99 N 114 I
Azo-6SH	K 82 N 108 I
Au-Azo-6	Solid 107 LC 118 I
Au-C ₁₂	K 27 I

¹⁾ 略号: K, 結晶相; N, ネマチック相; I, 立方相

希薄溶液 (0.01 mg / mL) から調製した試料の TEM 像を図 4 に示す。TEM 試料を希薄溶液から調製しても微粒子は完全に分散せず, 凝集構造を示した。また, このとき, 一次的に凝集することを見いだした。一次元凝集体において, 各微粒子は約 4 nm のほぼ等間隔で整列していた。アゾベンゼンの最安定構造を B3LYP / 6-31G(d,p) レベルの理論計算により求め分子長を見積もった結果, 用いたアゾベンゼン液晶の分子長は 2.7 nm であることが分かった。すなわち, 一次元凝集体中におけるナノ微粒子間の間隔はアゾベンゼン液晶分子のサイズとほぼ一致しており, 隣り合った微粒子に結合したアゾベンゼン液晶分子が 2 / 3 程度重なり合った構造であることが分かった。以上のことから, ナノ微粒子の一次元凝集体はアゾベンゼン液晶の自己組織化によって構築されると結論づけた。

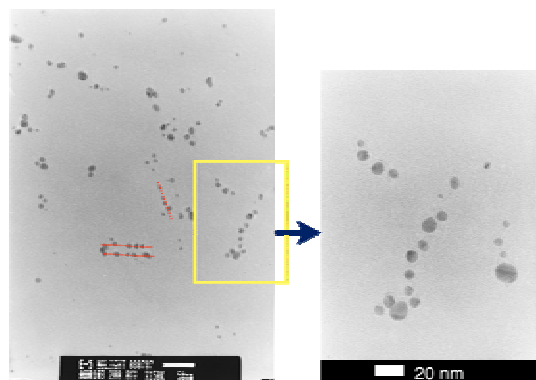


図 4 希薄容器 (0.01 mg / mL) から調製した Au-Azo-6 試料の TEM 像

ナノ微粒子の一次元凝集構造がアゾベンゼン液晶の自己組織化により構築されるなら, アゾベンゼンの光異性化により凝集構造を制御できると期待できる。そこで, 光照射を行った溶液で TEM 試料を作成して凝集構造の観察を行った (図 5)。光照射前の溶液から作成した試料は一次元的な凝集構造を示すが, 紫外光照射した溶液から作成した場合にはランダムな凝集体しか観察されなかった。すなわち, 本研究では, ナノ微粒子の表面に結合した液晶分子により一次元組織体を形成し, またこの組織体の構造を液晶分子の光化学反応により制御できることを明らかにした。

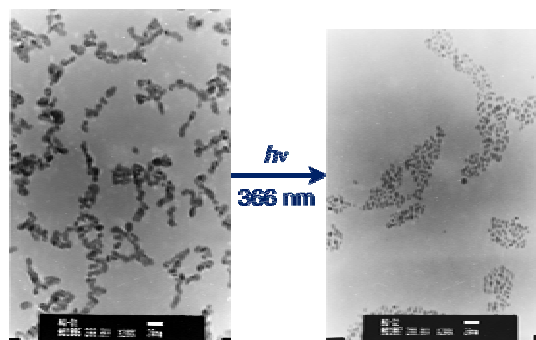


図 5 Au-Azo-6 の凝集構造の光制御

5. 主な発表論文等
(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 2 件)

- 1) Osamu Tsutsumi, Fumiko Suzuki, Mai Oowaki, Yoshie Okazaki, Kazuyoshi Takeda, Yasuhiro Mazaki, Gaku Yamamoto, "Stimulus Responsive Molecular Rotors: Control of Rotary Motion in Triptycene Ionophore Systems with s-Block Metal Cations", Thin Solid Films, 517, 1428-1433 (2008). 査読有
- 2) Osamu Tsutsumi, Keitarou Yamamoto, Yohei Yamamoto, Takeshi Hashishin, Hirokazu Sato, "Synthesis, Photoisomerization Behavior and Liquid Crystalline Properties of Azobenzenes Attached on the Surface of Gold Nanoparticles", Proc. SPIE, 7050, 70500D1-70500D9 (2008). 査読有

[学会発表](計 6 件)

- 1) Osamu Tsutsumi, "Photoresponsive Behavior of Azobenzene Liquid Crystals Containing Metal Nanoparticles", SPIE, Optics+Photonics 2008, San Diego, USA, August 11, 2008.
- 2) Osamu Tsutsumi, Keitaro Yamamoto, Yohei Yamamoto, "Synthesis and Characterization of Metal Nanoparticles Coated with a Monolayer of Photoresponsive Liquid Crystals", The 4th Japanese-Italian Workshop on Liquid Crystals, Nara, Japan, 2008.
- 3) Osamu Tsutsumi, Fumiko Suzuki, Mai Oowaki, Yoshie Okazaki, Kazuyoshi Takeda, Yasuhiro Mazaki, Gaku Yamamoto, "Stimulus Responsive Molecular Rotors: Control of Rotary Motion in Triptycene Ionophore Systems with Metal Cations", 2nd International Symposium on the Manipulation of Advanced Smart Materials, Hyogo, Japan, 2008.
- 4) Osamu Tsutsumi, Keitarou Yamamoto, Yohei Yamamoto, Takeshi Hashishin,

Hirokazu Sato, "Synthesis, Photoisomerization Behavior and Liquid Crystalline Properties of Azobenzenes Attached on the Surface of Gold Nanoparticles", Innovation and Application of Novel Functional Materials II, Kusatsu, Japan, December, 2008

- 5) 堤治, 山本洋平, "フォトクロミック液晶で被覆した金ナノ微粒子の合成と光応答性", 高分子学会年次大会, 2008年5月, 横浜
- 6) 山本洋平・堤治, "液晶性アゾベンゼンを結合した金ナノ微粒子の合成と物性", 日本化学会第88春期年会, 2008年3月27日, 東京

6. 研究組織

(1) 研究代表者

堤 治 (TSUTSUMI OSAMU)

立命館大学・生命科学部・准教授

研究者番号: 00313370