

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年 5月31日現在

機関番号：82401

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2009～2011

課題番号：21550175

研究課題名（和文） プラズモニック液晶材料の開発

研究課題名（英文） Development of plasmonic liquid crystals

研究代表者

城田 幸一郎 (SHIROTA KOICHIRO)

独立行政法人理化学研究所・河田ナノフォトニクス研究室・前任研究員

研究者番号：00291071

研究成果の概要（和文）：

金属ナノ粒子に液晶性を持たせたプラズモニック材料の開発を行った。研究は、(1)ランダムレーザーへの応用を目指したカラムチック液晶-金ナノ粒子複合体と、(2)自己組織化による3次元構造を目指したカラムナー液晶-金ナノ粒子複合体に大別できる。(1)では、色素ドープ液晶に複合体を添加すれば、ランダムレーザー発振の閾値を低減できることを明らかにした。(2)では、作製した複合体が、カラムナー相を示し、立方晶構造を自発的に形成させることを示した。

研究成果の概要（英文）：

We developed novel plasmonic materials, which were made of metal nanoparticles covered with liquid-crystal molecules. The results of the study can be classified into two parts: (1) Complex of columnar liquid crystals and gold nanoparticles, and (2) Complex of calamitic liquid crystals and gold nanoparticles. Study 1 aimed at the application to a random laser. With metal nanoparticles added, we have observed the random lasing properties induced by localized surface plasmons. Study 2 aimed at the spontaneous formation of the three-dimensional structure of the metal particles. The synthesized complex showed the columnar phase with a cubic structure.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	1,700,000	510,000	2,210,000
2010年度	1,200,000	360,000	1,560,000
2011年度	800,000	240,000	1,040,000
総計	3,700,000	1,110,000	4,810,000

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：局在表面プラズモン、液晶、金ナノ粒子、ナノ材料、自己組織化、ランダムレーザー

1. 研究開始当初の背景

プラズモニクスの研究は、2000年頃から活

発になり、ナノスケール領域でのフォトニクスとエレクトロニクスの融合に関連して注

目を集めている。電子回路の微小化・集積化は飛躍的に進み、ナノスケールの領域に達しているが、光回路の微小化は立ち後れている。それは、光には回折限界があり、光を波長より十分に小さく集光したり、伝送させることができないためである。局在表面プラズモンのような物質系と結合した電磁波モードは光の回折限界を打ち破ることができるので、光回路の微小化に貢献することができる。金属ナノ材料に液晶性を合わせ持たせれば、自己組織化により回路を形成させ、自由に形状を変化させられることができる。

しかし、金属ナノ構造に積極的に液晶性を持たせて進められている研究はほとんど無い状況であった。液晶-金属複合体という観点で調べていくと、2001年に金ナノ粒子液晶複合体の研究[Kanayama et al., Chem. Commun. 2640 (2001)]があり、その後、韓国のグループがこの様な粒子によるラメラ状の1次元配列を報告していた[In et al., Chem. Commun. 800 (2005)]。また、両親媒性の液晶と金クラスターが水素結合により2次元レクタングュラー格子をもつ Colr 液晶相をとることが2007年に報告され[Hao et al., J. Mater. Chem. 17, 2139 (2007)]、液晶-金属複合体により3次元周期構造を形成できることが示された。

このように、液晶分子で保護された金属ナノ粒子の研究は、ようやく構造解析が始まったところであり、その光物性については調べられていない状態であった。そこで、液晶性をもつ金属ナノ粒子を各種作製し、その局在表面プラズモンによる様々な光学特性を実験的に確認する研究に着手した。

2. 研究の目的

本研究の目的は、液晶性を有するプラズモニック材料を開発し、その光機能を見出すことである。光回路の微小化は立ち後れている原因である回折限界を打ち破れる電磁波モードとして、表面プラズモンや局在表面プラズモンがある。これらのプラズモンを応用する技術はプラズモニクスと呼ばれ、光の局所的な増強とナノ領域への閉じ込め効果から大変注目されている。プラズモニクスにおいては、金属ナノ構造が研究対象となり、金属ナノ粒子やナノロッドが広く用いられている。このような金属材料に液晶性を合わせ持たすことができれば、自己組織化により回路を形成させたり、自由に形状を変化させることが可能になる。さらに、凝集状態の変化や光異性化により金属コア間隔を変化させることで、光導波特性を制御できるといった特色を持っており、局在表面プラズモン増強による様々な光学特性が期待される。

本研究の成果により、プラズモニック液晶材料が完成すれば、金属ナノ粒子の配列を制御した光導波路ができることから、ナノスケールの光回路を作ることができ、超微細光集積回路の実現が期待される。また、光機能を持たせたプラズモニック液晶は、共鳴波長の変化を利用して、超高記録密度の光メモリーへ応用可能である。さらに、プラズモニック液晶はメタマテリアルと呼ばれる物質としても機能させることができ、物体の周りの誘電率と透磁率を変化させることで、物体を見えなくするクロッキングにも活用できる可能性も秘めている。

3. 研究の方法

(1) 保護剤用の液晶合成・金ナノ粒子の作製

金属ナノ粒子を保護する液晶(5CP10SH)をペンチルシクロヘキシルフェノールから合成した。この液晶は疎水性なので、B Brust 法により塩化金酸溶液を還元することで、所望の金ナノ粒子を作製した。金ナノ粒子の粒径は、動的光散乱(ZetasizerNano, Marvern)、透過型電子顕微鏡(JEM-2000FX, JEM-2100F, JEOL)、および、走査型電子顕微鏡(JSM-6330F, JEOL)により確認した。吸収スペクトルおよび蛍光スペクトルは、UV-2550、RF-5300PC(Shimadzu)で測定した。

(2) 金属ナノ粒子の3次元配列を可能にする液晶の合成

カラムナー液晶相を形成可能なトリアルコキシベンズアミド構造をもつメルカプタンの合成を行う。液晶は没食子酸メチルとアルキルブロマイドを塩基性条件下で反応させて長鎖アルキル基を導入し、ついでエステル部をω-ブロモアルキルアミンと反応させ、スペーサー成分であるブロモアルキル基を導入後、ブロモ基をメルカプト基に変換することで合成した。さらに、液晶存在下で、塩化金酸を還元することによってプラズモニック液晶材料とした。

(3) 粒径制御

金ナノ粒子の局在表面プラズモンによる電場増強は、粒径が20 nm程度の時に最も顕著になる。しかし、B Brust 法で得られる典型的な粒径は2nm程度であるので、プラズモン特性を活かすためには粒子を成長させる必要がある。まず、合成したメルカプト基を有する液晶を用いて、B Brust 法により粒径1.5 nm程度の金ナノ粒子を調製した。この1次粒子に対して、トリフルオロ酢酸を用いた室温成長法(*J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 1630 (2009).)を適用することで、粒径を5 nm程度まで成長させた。この方法の限界を超える10 nm以上のナノ粒子は、エタノール中で塩

化金酸を高分子分散剤の下で還元し、5CP10SH でリガンド交換することで調製した。さらに、粒径が 20 nm を越える金ナノ粒子は、同様にして C18SH を用いてリガンド交換することで得た。合成化合物の構造確認、および金ナノ粒子への 5CP10SH 導入確認は、¹H-NMR (JNM-A500, JEOL) によって行った。

(4) 基礎物性評価

作製した液晶-金ナノ粒子複合体の液晶性を調べるために示差走査熱量測定 DSC6220 (SII) を用いて行った。また、温度による相変化と構造変化を調べるために、MXP21TA-PO (Mac Science) および、SmartLab (Rigaku) を用いて X 線回折実験を行った。

(5) ランダムレーザーへの応用

ランダムレーザー発振は、利得媒質中での強力な光散乱によってもたらされる光路長増大による活性媒質との相互作用の増加、および、多重散乱によるフィードバックにより引き起こされる。近年、特別な散乱体を含まない色素ドープネマチック液晶によるランダムレーザー発振が報告されている。ランダムレーザーに金属ナノ粒子を添加すれば、金属の非常に大きな散乱断面積を活かすると共に、局在表面プラズモン共鳴による蛍光増強により、閾値の低減や発振強度の増加が期待できる。本研究で作製している金属ナノ粒子は、液晶分子によって表面を被覆されているので、液晶への分散性が高く、さらに、金属表面へのエネルギー移動による蛍光消光を避けることができる。そこで、粒径を制御した液晶-金ナノ粒子複合体を用いて、レーザー色素ドープ液晶におけるランダムレーザー発振の局在表面プラズモン増強を確認した。ランダムレーザー発振の励起光源には、フェムト秒 OPA システム (繰り返し周波数: 1 kHz, パルス幅: ~ 125 fs) を用いた。発光スペクトルはファイバマルチチャンネル分光器 (USB2000 / HR4000, Ocean optics) で測定した。

4. 研究成果

(1) 保護剤用の液晶合成・金ナノ粒子の作製
合成した 5CP10SH で保護された金ナノ粒子の粒径は、TEM 観察により約 2 nm であることが分かった。この金ナノ粒子トルエン溶液の吸収スペクトルには、プラズモン共鳴のピークがほとんど現れず、局在表面プラズモンによる電場増強を活かすには、粒子を成長させる必要であることが分かった。

(2) カラムナー液晶による金ナノ粒子複合体の作製

金属ナノ粒子を自発的に 3 次元配列させることが可能なカラムナー液晶を新規設計し、合成、評価を行った。トリドデシロキシベンゼン構造を持つチオールがカラムナー相を形成すること、さらに、このチオール存在下で塩化金酸を還元することによって得られるカラムナー液晶-金ナノ粒子複合体も室温付近でカラムナー相を取ることが確かめられた。しかし、このチオールを用いた金ナノ粒子では、粒径を大きくすることができなかつたので、新たな分子設計を行った。これまでの液晶分子は、金に対する吸着部位であるチオール (-SH) 基が片末端にあったが、トリドデシロキシベンゼン構造を両末端に持ち、スルフィド (-S-) 基で連結した構造に変えることで、金との相互作用を弱め、粒径を大きくさせることができ、さらには、カラムナー相の安定化が期待できる。実際、新規合成したトリドデシロキシベンゼン構造を持つスルフィドもカラムナー相を形成することが確認でき、金ナノ粒子の粒径も 3~10 nm にできることが確かめられた。これにより、液晶性を利用して金ナノ粒子を 3 次元的に配列させられることが可能な液晶分子の選択肢が広がることができた。

(3) 粒径制御

金ナノ粒子の局在表面プラズモンによる電場増強は、粒径が 20 nm 程度の時に最も顕著になる。しかし、Brust 法で得られる典型的な粒径は 2 nm 程度であるので、プラズモン特性を活かすためには粒子を成長させる必要がある。まず、5CP10SH を用いて、Brust 法により粒径 1.5 nm 程度の金ナノ粒子を調製した (Fig. 1)。この 1 次粒子に対して、トリフルオロ酢酸を用いた室温成長法を適用することで、粒径を 6 nm 程度まで成長させることができた。この方法の限界を超える 10 nm 以上の粒子については、高分子分散剤によって調製した金コロイドをリガンド交換する方法を検討し、15 nm 程度の粒子まで作製可能とした (Fig. 2)。

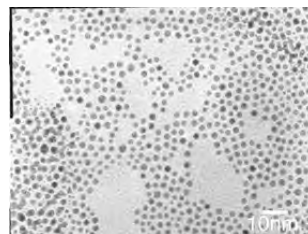


Fig. 1. TEM image of LCcapped gold nanoparticles by Brust method (scale bar: 10 nm).

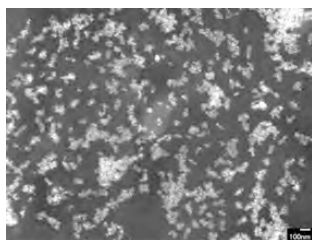


Fig. 2. SEM image of octadecanethiol capped gold nanoparticles (scale bar: 100 nm).

(4) 基礎物性評価

作製した液晶—金ナノ粒子複合体の液晶性を調べるために示差走査熱量測定を行ったところ複数の相転移を示唆するデータが得られた。特に、トリドデシロキシベンゼン構造を持つチオールがカラムナー相を形成すること、さらに、このチオール存在下で塩化金酸を還元することによって得られるカラムナー液晶—金ナノ粒子複合体も室温付近でカラムナー相を取ることが偏光顕微鏡観察で確かめられた。このカラムナー相の3次元構造は、X線構造解析により、立方晶構造(Im3m)であることが確認できた。

(5) ランダムレーザーへの応用

色素ドープ液晶ランダムレーザーに金属ナノ粒子を添加すると、金属の大きな散乱断面積を活かすと共に、局在表面プラズモン共鳴による蛍光増強により、発振閾値の低減が期待できるので、発振閾値に対する金ナノ粒子の粒径依存性を評価した。用いる金ナノ粒子は、液晶への分散性を高め、さらに金属表面へのエネルギー移動による蛍光消光を避けるために、液晶分子によって被覆しているが、このような金ナノ粒子を通常の製法で作製すると直径数 nm 以下になるため、局在表面プラズモン共鳴を活かすことはできなかった。そこで、粒子の製法および成長法を工夫することで、粒径 1.6 から 20 nm の粒子を作製し、発振閾値を求めたところ、直径 4 nm 以上の粒子を用いればランダムレーザー発振の閾値を大幅に低減できることが実験的に明らかになった(Fig. 3)。

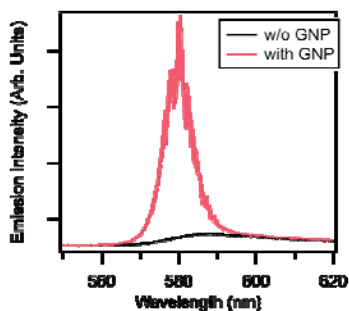


Fig. 3. Emission spectra of dye-doped liquid crystals with and without gold nanoparticles).

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 1 件)

(1) 城田 幸一郎, 「液晶を用いたランダムレーザー」、日本液晶学会誌、査読有、Vol. 16, No. 3, 印刷中。

[学会発表] (計 4 件)

(1) 城田 幸一郎, 浪越 毅, 渡辺 眞次, 河田 聡, 「金属ナノ粒子による色素ドープ液晶の蛍光増強とランダムレーザー発振」, 2011年日本液晶学会討論会, 2011年9月11日, 東京都大学 (東京都) .

(2) 城田 幸一郎, 浪越 毅, 渡辺 眞次, 河田 聡, 「金属ナノ粒子による色素ドープ液晶のランダムレーザー発振」, 2010年日本液晶学会討論会, 2010年9月8日, 九州大学医学部百年講堂 (福岡県福岡市) .

(3) Koichiro Shirota, Shinji Watanabe and Satoshi Kawata: “Random lasing in dye doped liquid crystals enhanced by mesogenic molecule-covered gold nanoparticles”, 23th International Liquid Crystal Conference, 2010年7月15日, Jagiellonian University (Poland, Kraków) .

(4) 城田 幸一郎, 河田 聡, 渡辺 眞次, 「色素ドープ液晶ランダムレーザーの利得向上」, 2009年日本液晶学会討論会, 2009年9月15日, 東京農工大学 (東京都小金井市) .

6. 研究組織

(1) 研究代表者

城田 幸一郎 (SHIROTA KOICHIRO)
独立行政法人理化学研究所・河田ナノフォトリクス研究室・前任研究員
研究者番号: 00291071

(2) 研究分担者

渡辺 眞次 (WATANABE SHINJI)
北見工業大学・工学部・教授
研究者番号: 10240491

(3) 連携研究者

武安 伸幸 (TAKEYASU NOBUYUKI)
独立行政法人理化学研究所・河田ナノフォトリクス研究室・協力研究員
研究者番号: 90373323