

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 25 日現在

機関番号：34315

研究種目：若手研究 (B)

研究期間：2009 ~ 2011

課題番号：21710094

研究課題名 (和文) 液晶を用いた金属ナノ微粒子の自己組織化と規則構造の
光マニピュレーション研究課題名 (英文) Self-organization of gold nanoparticles and photochemical manipulation
of their organized structures by means of liquid-crystalline 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 (和文):

本研究は、液晶の自己組織性を利用して金ナノ微粒子の凝集構造を制御することおよび、液晶分子の外場応答性を利用してナノ微粒子の凝集構造を外部刺激(光)により制御することを検討した。グラファイト基板上で金ナノ微粒子の凝集構造を観察した結果、直鎖状配列構造を示すことが分かった。また、配向処理を施した基板を用いて特定の方向にナノ微粒子を一次元配列させることに成功した。光応答性液晶を導入した金ナノ微粒子は、光照射により露光部から非露光部へ微粒子が移動することを見いだした。

研究成果の概要 (英文):

In this study, we demonstrated that aggregation structures of gold nanoparticles can be controlled with liquid crystal (LC) molecules. AFM topographical images of gold nanoparticles on a polyimide alignment layer showed that the nanoparticles were arranged in lines, and those one-dimensional aggregations were oriented toward the rubbing direction. We consider that due to the surface anchoring effect the LC molecules are aligned to one direction on the polyimide alignment layer and this induced the one-directional alignments of the linear aggregations of nanoparticles.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	1,300,000	390,000	1,690,000
2010年度	1,100,000	330,000	1,430,000
2011年度	1,000,000	300,000	1,300,000
総計	3,400,000	1,020,000	4,420,000

研究分野：材料化学

科研費の分科・細目：ナノ・マイクロ科学・ナノ構造科学

キーワード：金ナノ微粒子, 液晶, アゾベンゼン, フォトクロミズム, 界面配向規制力

1. 研究開始当初の背景

ナノサイズの金属微粒子は量子効果に基づく特異な物性を示すことから、近年これらを機能材料、特にナノスケールで機能するエレクトロニクス・フォトンクス材料へ応用することが期待されている。金属ナノ微粒子をこのような材料として利用する場合、ナノ微粒子の凝集構造を制御することが要求されており、これまでに種々の高分子やナノ構造体をテンプレートとした凝集構造制御が達成されている。また、ナノ微粒子表面に液晶のような自己組織性材料を化学結合により導入することで、1次元～3次元の規則構造が自発的に発現することも報告されている。

われわれはこれまで、光応答部位（フォトクロミック部位）を基本骨格に組み込んだ液晶（フォトクロミック液晶）の開発に従事し、フォトクロミック部位の光化学反応により液晶の分子配向を可逆的に制御できることを明らかにしてきた。例えば、フォトクロミック分子であるアゾベンゼンを基本骨格に用いると、光照射によるアゾベンゼン部位の光反応（トランス・シス異性化）にともなって液晶相から等方相への相転移を誘起できること（分子配向の秩序・無秩序制御）や直線偏光を用いて配向方向を自在に操作できること（分子配向の秩序・秩序制御）を見いだした（*Science*, **268**, 1873 (1995); *JACS*, **128**, 15368 (2007)など）。

2. 研究の目的

上記の知見に基づいて、本研究ではフォトクロミック液晶と金属ナノ微粒子を組み合わせた新しいタイプの材料を開発しナノ構造制御を行った。フォトクロミック液晶・金属ナノ微粒子複合体では、液晶分子の自己組織性により微粒子が自発的に組織化されることに加えて、その組織構造を光で操作できる可能性がある。

液晶を用いたナノ微粒子の規則構造の構築についてはこれまでにいくつかの報告例（例えば、Shenet *et al.*, *JACS* **2007**, *129*, 14271）があるが、光応答性液晶を用いて微粒子集合体の規則構造を制御したのは初めての例である。本研究では、より精密にナノ微粒子構造体を形成させ、光でそのナノ構造をより高度に操作することを目的とする。特に、フォトクロミック液晶は秩序・無秩序変化だけでなくいろいろなモードの光応答を示すため、微粒子集合体のナノ構造制御に利用することで秩序・無秩序制御以外のナノ構造制御も可能であると期待できる。そこで、本研究ではフォトクロミック液晶の多様な光応答性を利用して、いろいろなモードで微粒子の集合体のナノ構造制御を目指す。たとえば、直線偏光による液晶分子の配向方向制御を利

用して、微粒子の1次元配列の方向を自在に制御することなどが期待できる。

3. 研究の方法

本研究で合成した金ナノ微粒子の構造を図1に示す。本研究では、フォトクロミック液晶であるアゾベンゼン誘導体を導入したナノ微粒子（Au-Azo）、光応答性のない液晶分子を導入したナノ微粒子（Au-LC）、および液晶性を示さない有機分子であるアルカンチオールを導入したナノ微粒子（Au-C₁₂）を合成した。

合成した金ナノ微粒子の粒径は透過型電子顕微鏡（TEM）観察により求めた。また、固体基板表面上での凝集構造は、原子間力顕微鏡（AFM）により観察した。液晶挙動は偏光顕微鏡観察と示差走査熱量分析（DSC）法により確認した。

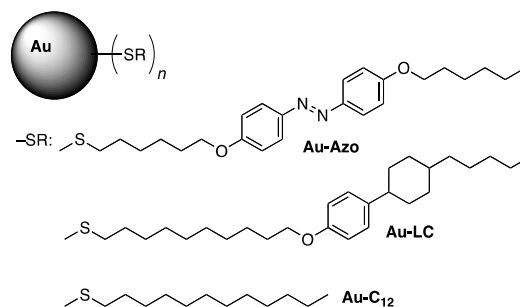


図1 合成したナノ微粒子の構造

4. 研究成果

4.1. キャラクターリゼーション

Au-Azo と Au-LC に導入した有機分子はどちらも、有機分子単体で液晶性を示すことを確認した。しかしながら、金ナノ微粒子に導入した場合、Au-Azo は固体状態（室温）から加熱しても溶融せず、80 °C 程度まで加熱することで微粒子同士が融合することが分かった。一方、Au-LC は金ナノ微粒子が液晶性を示すことを明らかにした。Au-LC の偏光顕微鏡観察およびDSC測定結果を図2に示す。図2(A)に示すように、偏光顕微鏡による観察ではネマチック相特有の光学組織が観察された。また、DSC 測定の結果、昇温・降温の両過程で可逆的な吸熱・発熱ピークがそれぞれ観察された。これらの結果から、Au-LC は85 °C から 81 °C の範囲（降温過程）でネマチック相を示すと判断した。Au-Azo および Au-LC の相転移挙動を表1にまとめた。

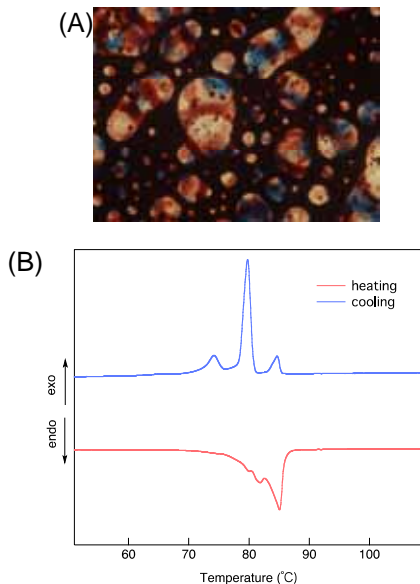


図2 Au-LCの偏光顕微鏡写真とDSC測定結果。(A), 偏光顕微鏡写真 (78 °C, 冷却過程); (B), DSC 曲線 (rate = 10 °C/min)

表1 金ナノ微粒子の相転移挙動

サンプル	相転移温度 ^a
Au-Azo	融合 (昇温過程)
Au-LC	Solid 81 N 85 I (降温過程)
Au-C ₁₂	Solid 27 I (昇温過程)

^aAbbreviations: N, nematic; I, isotropic.

合成した金ナノ微粒子の粒径を求めるためにTEM観察を行った。Au-AzoのTEM観察結果を図3に示す。TEM観察より、合成した微粒子の粒径が3~5 nmであることを確認した。

非常に興味深いことに、液晶分子を導入した金ナノ微粒子をTEM観察すると、TEM試料調製溶媒に依存する凝集構造を示すことが分かった。例えば、TEM試料をトルエンから調製した場合(図3(A))には1次元的に金ナノ微粒子が凝集した構造が観察され、ジクロロメタンから調製した場合(図3(B))には2次元的な凝集構造が観察された。TEM試料は、金ナノ微粒子の溶液をTEMグリッド上にキャストして調製した。この試料調製時に溶媒が蒸発する過程で、導入した有機分子の液晶性に基づいてこのような凝集構造を形成したと考えた。このとき、用いた溶媒と有機分子の親和性が変わることで、1次元構造や2次元構造のような異なる凝集構造を示したと推察した。

金ナノ微粒子の吸収スペクトルを図4に示す。金ナノ微粒子は500 nm付近に局在プラズモン共鳴に起因する吸収を示すことが知られている。実際に、本研究で合成した金ナノ微粒子においてもプラズモン吸収が観察

された。アゾベンゼンを導入したAu-Azoはプラズモン吸収に加えてアゾベンゼン部位のn-π*吸収およびπ-π*吸収がそれぞれ450 nm付近と350 nm付近に観察された。Au-Azoのジクロロメタン溶液に366 nmの紫外光を照射した結果、π-π*吸収が減少しn-π*吸収は増大した。これはアゾベンゼンのtrans-cis光異性化に基づく変化である。すなわち、アゾベンゼンは金ナノ微粒子表面にあっても光異性化反応が進行することを確認した。さらに、光照射後の溶液を暗所で放置すると、吸収スペクトルは元の形状へ変化したことから、cis-trans熱異性化も進行することが分かった。cis-trans約18時間でほぼ完了した。

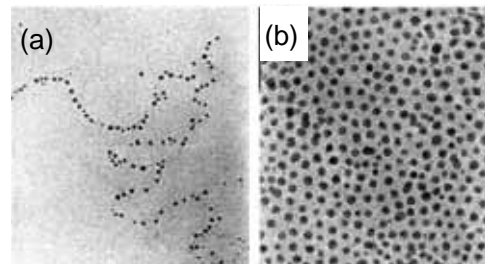


図3 Au-AzoのTEM観察結果: (a) トルエンから調整(直鎖状1次元構造), (b) ジクロロメタンから調製(2次元凝集構造)

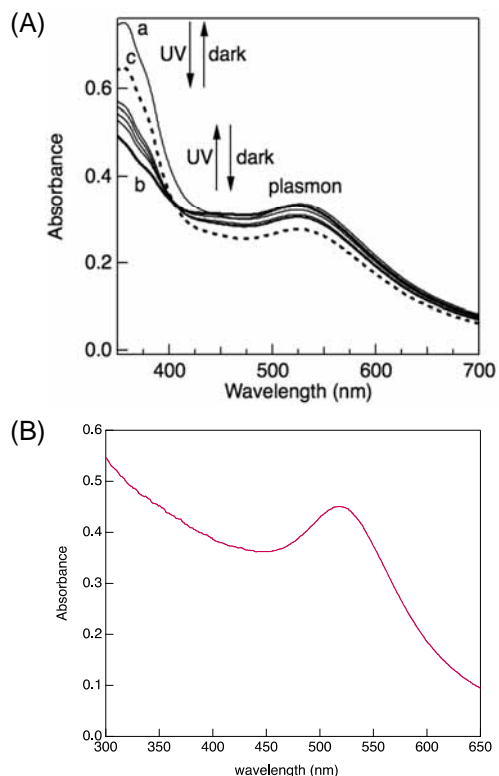


図4 金ナノ微粒子のジクロロメタン中における吸収スペクトル: (A), Au-Azo (38 mg L⁻¹); (B), Au-LC (100 mg L⁻¹)

4・2．固体基板上での凝集構造

次に、金ナノ微粒子の固体基板上での凝集構造を観察した。基板として高配向焼結グラファイト（HOPG）を用いて観察した結果を図5に示す。図5(A)に示すように、液晶分子を導入した Au-Azo は HOPG 上で1次元的に直鎖状に配列した。また、この構造体の高さは平均 9 nm であることが分かった。アゾベンゼン液晶の分子長（3 nm）と金ナノ微粒子の直径（3 nm）およびアゾベンゼン分子は底面と上面に結合していることを考えると、観察された 9 nm の高さは微粒子1個分に相当する。従って、Au-Azo は HOPG 上で単微粒子層を形成し、1次元配列すると結論づけることができる。

一方、非液晶分子を導入した Au-C₁₂ はランダムな凝集構造を示した（図 5(B)）。この構造体の高さは 40 ~ 60 nm であった。Au-C₁₂ に導入した有機分子の分子長は 1.5 nm であるので、金ナノ微粒子の直径が 3 nm であることを考慮しても、微粒子サイズよりはるかに大きな凝集体を形成した。この結果は、基板表面上における金ナノ微粒子の配列構造が微粒子に導入した分子の液晶性に強く依存することを示している。

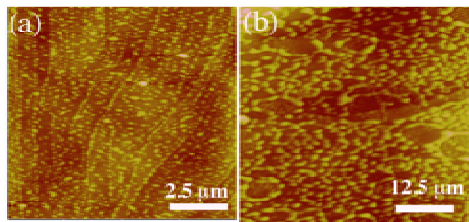


図 5 グラファイト基板（HOPG）上における金ナノ微粒子の凝集構造（AFM 像）：(a), Au-Azo; (b), Au-C₁₂

ポリイミド配向膜を塗布しラビング処理を施したガラス基板表面では、ラビング方向にナノ微粒子を一次元配列させることに成功した（図 6）。配向膜を塗布した基板上で、Au-LC の as-cast 試料を観察すると各微粒子が比較的ランダムに分散した構造が確認できた。この試料を Au-LC の液晶温度で 120 分間アニーリングすると、金ナノ微粒子がラビング方向に一次元配列した（図 6(a-d)）。すなわち、液晶分子と基板表面の間に働く界面配向規制力を利用してメソゲン（液晶分子）を一軸配向させることで金ナノ微粒子の1次元的な配列方向も規制でき、凝集構造の自在な制御が可能であることを明らかにした。

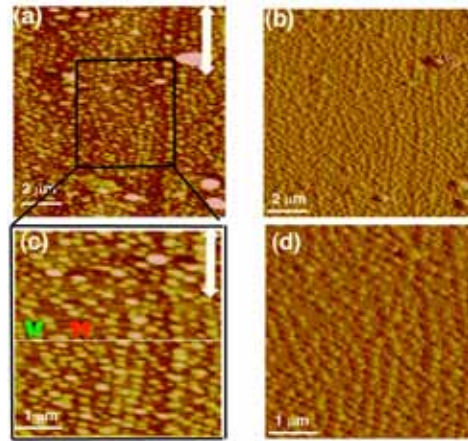


図 6 ポリイミド配向膜を塗布したガラス基板上における Au-LC の AFM 像: (a), 高さ像 (8 μm × 8 μm); (b), (a) の微分像; (c), (a) の高倍率像 (4 μm × 4 μm); (d), (c) の微分像。(a) および (c) の矢印はラビング方向を示す

4・3．凝集構造の光制御

光応答性液晶を導入した Au-Azo に HOPG 基板やポリイミド配向膜上で紫外光照射を行ったが、凝集構造変化は観察されなかった。これは、Au-Azo が液晶性を示さず室温では固体であるのに加え、基板界面と強くアンカリングする結果、微粒子に流動性がないためであると考えた。そこで、基板上に Au-Azo の溶液を滴下し、溶媒を蒸発させる過程でフォトマスクをとおして光照射を行った。光照射を行いながら調製した試料の AFM 像を図 8 に示す。非露光部では高さ 50 nm 程度の大きな凝集体が存在した（図 8(A)）。しかし、露光部には凝集体は観察されず、孤立した微粒子が疎に分散していた（図 8(B)）。この結果は、Au-Azo が露光部から非露光部へ光を避けるように移動したことを示している（図 8(C)）。アゾベンゼンを導入した高分子系では、光照射により、露光部から非露光部へ物質移動が起こることがすでに報告されている。しかしながら、本研究はアゾベンゼンを導入した金ナノ微粒子においても光による物質移動が起こることを観察した初めての例である。本研究で得られた成果を利用すると、金ナノ微粒子薄膜（単微粒子膜）に光パターニングを行うことが可能となり、金ナノ微粒子を高性能・高機能材料、デバイスなどへ展開できる可能性がある。

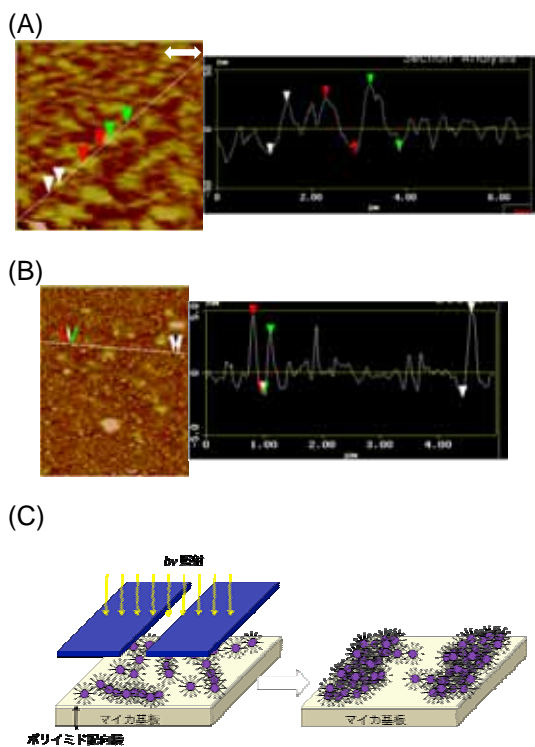


図8 光照射による Au-Azo の凝集構造変化:
 (A), 非露光部の AFM 高さ像と断面解析結果;
 (B), 露光部の AFM 高さ像と断面解析結果;
 光による凝集構造変化の概念図

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 3 件)

- 1) Crystal Structure and Phase Transition Behavior of Dioctadecyldimethylammonium Chloride Monohydrate, Kenjiro Uno, Osamu Tsutsumi, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, in press.
- 2) Liquid-Crystalline Behavior and Photoluminescence Properties of Gold(I) Complex with Isocyanide Ligand: Relationship between Aggregation Structure and Properties, Kaori Fujisawa, Yuichi Izumi, Akira Nagamatsu, Kenjiro Uno, and Osamu Tsutsumi, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, in press.
- 3) Self-Organization of Gold Nanoparticles Coated with a Monolayer of Azobenzene Liquid Crystals, Osamu Tsutsumi, Keitarou Yamamoto, Koji Ohta, Kaori Fujisawa, Kenjiro Uno, Takeshi Hashishin, Chihiro Yogi, Kazuo Kojima, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **550**, 105-111 (2011).

〔学会発表〕(計 71 件)

- 1) 液晶分子を用いた金ナノ材料の凝集構

造制御, 倉成亜沙, 永松彰, 堤治, 日本化学会第 92 春季年会, 慶應義塾大学日吉キャンパス(神奈川県), 2012 年 3 月 25 日 ~ 3 月 28 日, 3PB-105

- 2) 液晶性金ナノ微粒子の固体基板上における凝集構造の観察, 倉成亜沙, 吉岡靖典, 太田浩司, 堤治, 2011 年日本液晶学会討論会, 東京都市大学世田谷キャンパス(東京都), 2011 年 9 月 11 日 ~ 9 月 13 日
- 3) Aggregation Structures of Gold Nanoparticles Controlled by Surface Anchoring Effects of Liquid Crystal Molecules on Solid Surfaces, Asuna KURANARI, Koji OTA, Yasunori YOSHIOKA, Keitarou YAMAMOTO, Osamu TSUTSUMI, 7th International Workshop on Supramolecular Nanoscience of Chemically Programed Pigments (SNCP11), 立命館大学(滋賀県), June 10 ~ 12, 2011.
- 4) 液晶分子を結合した金ナノ微粒子の固体基板上における凝集構造, 倉成亜沙, 太田浩司, 吉岡靖典, 山本景太郎, 堤治, 第 60 回高分子学会年次大会, 大阪国際会議場(大阪府), 2011 年 5 月 25 ~ 27 日, 1Pa087
- 5) 液晶の界面配向規制力を利用する金ナノ微粒子の凝集構造制御, 倉成亜沙, 太田浩司, 吉岡靖典, 山本景太郎, 堤治, *日本化学会第 91 春期年会*, 日本化学会第 91 春季年会(2011)講演予稿集, 2011 年 3 月 11 日、神奈川大学(神奈川県)
- 6) Self-Organization of Gold Nanoparticles with Liquid Crystals on Solid Substrates: Effects of Structures of Liquid-Crystalline Molecules, Asuna Kuranari, Koji Ota, Yasunori Yoshioka, Keitarou Yamamoto, Osamu Tsutsumi, 2011 French-Japanese Workshop on Advanced Functional Liquid Crystalline Materials, Strasbourg, France, January 31, 2011.
- 7) Self-organization of gold nanoparticles by means of liquid crystals, O. Tsutsumi, K. Yamamoto, K. Ota, K. Fujisawa, T. Hashishin, C. Yogi, K. Kojima, The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (PACIFICHEM2010), Honolulu, USA, December 20, 2010
- 8) Self-organization of inorganic nano-materials by means of organic liquid crystal molecules, Osamu Tsutsumi, Japanese-French Day Meeting 2010: Innovation and Application of Novel Functional Materials IV, 立命館大学(滋賀県), December 13, 2010.

- 9) アゾベンゼン液晶を結合した金ナノ微粒子の自己組織化と組織構造制御, 山本景太郎, 倉成亜沙, 太田浩司, 藤澤香織, 橋新剛, 与儀千尋, 小島一男, 堤治, 第59回高分子討論会, 北海道大学高等教育機能開発総合センター(北海道), 2010年9月15日~17日
- 10) 液晶を結合した金ナノ微粒子の基板上での自己組織化と配列制御, 太田浩司, 堤治, 2010年日本液晶学会討論会, 博多, 2010年9月6日~8日
- 11) Self-organization of gold nanoparticles by means of azobenzene liquid crystals, Osamu Tsutsumi, Keitarou Yamamoto, Koji Ota, 14th International Symposium on Advanced Display Materials and Devices (ADMD2010), Daegu, Korea, June 25, 2010.
- 12) 液晶を利用した自己組織性金ナノ微粒子の構築と配列制御, 堤治, 太田浩司, 山本景太郎, 藤澤香織, 橋新剛, 与儀千尋, 小島一男, 第59回高分子学会年次大会, パシフィコ横浜(神奈川県), 2010年5月26日~28日
- 13) 光応答性液晶を利用した金ナノ微粒子の凝集構造制御, 山本景太郎, 倉成亜沙, 藤澤香織, 橋新剛, 与儀千尋, 小島一男, 堤治, 日本化学会第90春季年会, 近畿大学(大阪府), 2010年3月26日~29日
- 14) 液晶の界面配向規制を利用した金ナノ微粒子の配列制御, 太田浩司, 有坂拓, 堤治, 日本化学会第90春季年会, 近畿大学(大阪府), 2010年3月26日~29日
- 15) Control of Alignment of Gold Nanoparticles by Surface Anchoring of Liquid Crystals, Koji Ota, Keitarou Yamamoto, Osamu Tsutsumi, *Advanced Functional Liquid-Crystalline Materials: French-Japanese Meeting on Function Materials*, Strasbourg, France, January 22, 2010.
- 16) アゾベンゼン液晶を利用した無機ナノ材料の構造制御, 堤治, 日本液晶学会4フォーラム合同講演会: アゾベンゼン光異性化を用いた液晶科学への誘い, 立命館大学(滋賀県), 2009年11月25日
- 17) Development of Gold Nanoparticles Carrying Azobenzene Liquid Crystals: Self-Organization of Nanoparticles and Photochemical Control of Its Structure, Keitarou Yamamoto, Kaori Fujisawa, Takeshi Hashishin, Chihiro Yogi, Kazuo Kojima, Osamu Tsutsumi, 10th Japanese-French Day Meeting on Function Materials, 立命館大学(滋賀県), December 7, 2009.
- 18) ナノ構造制御された光応答性ハイブリッド材料の開発, 山本景太郎, 藤澤香織, 堤治, 橋新剛, 与儀千尋, 小島一男, 第18回ポリマー材料フォーラム, タワーホール舟橋(東京都), 2009年11月26~27日
- 19) アゾベンゼン液晶/金ナノ微粒子複合体の凝集構造と光応答挙動, 山本景太郎, 藤澤香織, 堤治, 橋新剛, 与儀千尋, 小島一男, 第58回高分子討論会, 熊本大学(熊本県), 2009年9月16日~18日
- 20) 金ナノ微粒子に結合したアゾベンゼン液晶の液晶挙動と凝集構造, 山本景太郎, 藤澤香織, 堤治, 橋新剛, 与儀千尋, 小島一男, 2009年日本液晶学会討論会, 東京農工大学小金井キャンパス(東京都), 2009年9月13日~15日
- 21) Photochemical Control of Spontaneous Arrangements of Gold Nanoparticles with Azobenzene Liquid Crystals, Osamu Tsutsumi, Keitarou Yamamoto, Yohei Yamamoto, Takeshi Hashishin, Chihiro Yogi, Kazuo Kojima, 10th European Conference on Liquid Crystals (ECLC 2009), Colmar, France, April, 2009.
- 22) アゾベンゼン液晶を結合した金ナノ微粒子集合体のナノ構造, 山本景太郎, 堤治, 橋新剛, 与儀千尋, 小島一男, 第58回高分子学会年次大会, 神戸, 2009年5月27日~29日(中止・発表成立)

他49件

【その他】

ホームページ等

http://www.ritsumei.ac.jp/lifescience/achem/tsutsumi/Tsutsumi_Group/

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

(3) 連携研究者

藤澤 香織 (FUJISAWA, KAORI)

立命館大学・立命館グローバル・イノベーション研究機構・ポスドクトラルフェロー

研究者番号: 00548737