

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 5 月 8 日現在

機関番号：13902

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2011～2013

課題番号：23710127

研究課題名(和文)金ナノロッドをナノメートル間隔で整列させた新しい光学機能材料の創製

研究課題名(英文)Creation of optical functional materials using gold nanorods aligned every a nanometer by an electric field

研究代表者

日野 和之(HINO, Kazuyuki)

愛知教育大学・教育学部・准教授

研究者番号：60362307

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,600,000円、(間接経費) 1,080,000円

研究成果の概要(和文)：チオール化した液晶分子が結合した金ナノロッドを創製した。TEM観察の結果、ナノロッド間に配列相互作用が働くことを確認した。表面の影響を除いて配列相互作用を調べるために、小角X線散乱(SAXS)測定を行った。散乱プロファイルを距離分布関数によって解析すると、ナノロッドのアスペクト比が増大するにつれて、側面間よりも末端間の相互作用が強くなることが分かった。ナノロッド末端に優先的に結合した液晶のシアノビフェニル基同士が静電的に相互作用して並び合っていると考えられる。外部電場を印加するとSAXS強度が減少した。以上により、電場方向にナノロッドを整列させることを実現できた。

研究成果の概要(英文)：We have substituted thiol-terminated LC molecules for the surfactant used to stabilize gold nanorods in order to add LC character to the nanorods. TEM observation of the nanorods indicates inter-rod interactions are seen on the arrangement of the nanorods. SAXS experiments were carried out for the nanorods in a solution to investigate orientational interaction between them without the influence of TEM grid surface. Distance distribution functions obtained from SAXS profiles show end-to-end interactions are more predominant than side-by-side as the aspect ratio of a nanorod increases. Cyanobiphenyl groups in the LC molecules preferably substituted at both ends of nanorods can interact electrostatically to arrange them.

On the basis of inter-rod interactions, we have applied an electric field to LC-capped nanorods in order to align them along the field. We have observed that SAXS intensities decrease with increasing AR, when an electric field is applied to nanorods in a solution cell.

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：ナノ・マイクロ科学、ナノ材料・ナノバイオサイエンス

キーワード：金ナノロッド 液晶分子 外部電場 光学機能材料

1. 研究開始当初の背景

(1) 我々はこれまで、金属ナノ粒子の光学特性(吸収・発光・散乱)を外部電場を利用して制御する取り組みを進めてきた。このために、電場応答性が高い液晶分子に着目し、そのアルキル末端をチオール化して金ナノ粒子に結合させた。金ナノ粒子は、優れた光学特性を示し、外部電場を利用してその散乱強度を制御した。プラズモン吸収についてもシユタルク効果により波長シフトを実現した。

(2) 一方、液晶の光学異方性の性質を活かして、同様に構造異方性が高い金ナノロッドの外部電場によるバルクの構造制御と光学特性の制御を試みてきた。この研究の中で、チオール化した液晶分子が金ナノロッドの末端部分に優先的に結合し、液晶分子の分子間相互作用でナノロッド同士が長軸方向に数珠つなぎ状に配列することを見出した(図1)。

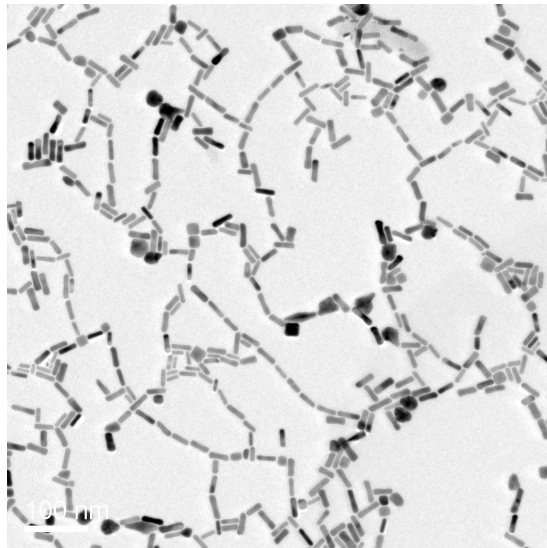


図1 金ナノロッドのTEM像

ロッド同士の間隔は約 2 nm であり、その間隙に局在する電場によって増強されるラマン散乱をはじめ非線形光学効果が期待される。ここで、ロッドの1次元配列を2次元や3次元に整列させることができれば、この散乱効果を増幅させ、方向性をそろえることができるのではないかと着想した。

2. 研究の目的

(1) TEM グリッド表面の影響を取り除いて、ナノロッド間の配列相互作用だけを調べるために、試料溶液の小角 X 線散乱 (SAXS) 測定を行う。SAXS 信号からは、試料のサイズや形状だけでなく、試料の相対配向に関する情報が得られる。

(2) 液晶分子を結合させた金ナノロッドを液晶中にドーブし、薄いガラス電極に挟んで外部電場を印加すると、電場の向きに対応した配列に誘導できる。ここで、融点以下に冷却して配列を固定することで、新しいフォト

ニック材料を創製することが本研究の目的である。

3. 研究の方法

(1) 液晶分子が結合した金ナノロッド溶液に電場をかけて光吸収スペクトルや SAXS 測定が行えるセルを作製し、電場強度に対してロッドの配向度がどのように変化するかを調べる。

(2) ナノロッドを液晶中にドーブして電場をかけ、融点以下に冷却して配列を固定した複合材料のラマン散乱強度の増幅率、3 次の非線形感受率を求める。アスペクト比やチオール分子長を変えて、ロッド間隔を制御し、非線形光学効果のロッド間隔依存性を調べる。

4. 研究成果

(1) 図2に、アスペクト比 (AR = 長軸の長さ / 短軸の長さ) を変えて調製した液晶結合金ナノロッド溶液の SAXS 測定から得られる距離分布関数 (DDF) を示す。もし、溶液中に相互作用のないナノロッドが独立に存在するならば、その DDF は一つの極大ピークを示す。しかし、試料溶液ではすべての DDF にシヨルダーが確認された。

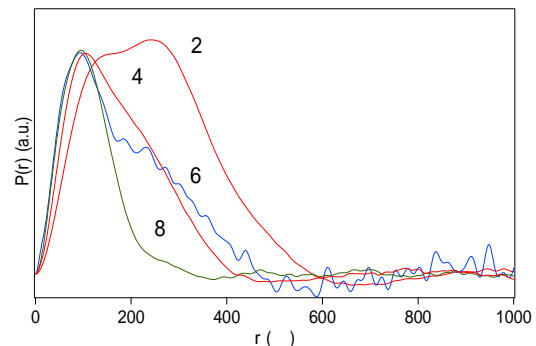


図2 ナノロッド溶液の距離分布関数

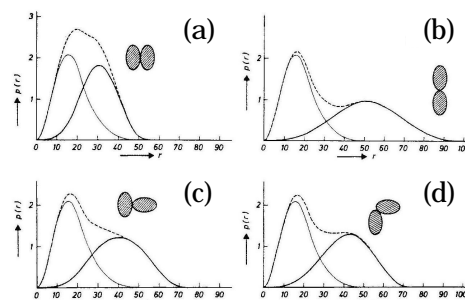


FIG. 9. Distance distribution function  $P(r)$  from dimer models built from prolate ellipsoids. — monomers, - - - dimers, — difference between dimers and monomers. (a) parallel formation, (b) linear formation, (c) T-type, (d) L-type.

図3 ロッド間の相対配置と距離分布関数

(2) また、AR が 2, 4, 6, 8 と大きくなるにしたがって長距離側のシヨルダーの強度が減少し、メインピークとの間隔が広がっていくことが分かる。図3に、ロッド間の相対配置と距離分布関数の関係を示す。図2と図3を比較すると、AR=2 ではロッド同士が側面で結合し(a)、AR=4 では T 字型(c)、AR=6

ではL字型(d)、AR = 8 では長軸方向に結合する(b)と考えられる。すなわち、AR が大きくなるにしたがってロッドが長軸方向に並び合う相互作用が強くなることが分かった。

(3) 図 4 に、液晶分子が結合した AR6 の金ナノロッド溶液の SAXS 強度を散乱パラメータに対して示す。電場 OFF の場合に対して、電場 ON の場合に、SAXS 強度が大きく減少した。この変化は、今回測定したすべてのナノロッド溶液に対して確認された。さらに、再び電場 OFF にしたときに SAXS 強度が元に戻ることを確認した。これは、電場変化が凝集によるものではなく、集合構造の変化によるものであることを示している。

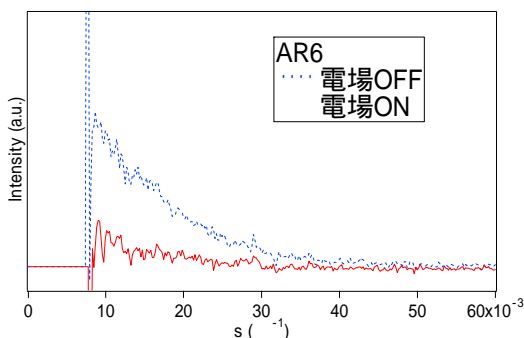


図 4 AR6 の金ナノロッド溶液の SAXS 強度

(4) 図 5 に、電場 OFF に対する電場 ON の場合の SAXS 強度の減少率をナノロッドの AR に対して示す。AR が 2, 4, 6, 8 と大きくなるにしたがって、減少率が大きくなることが分かる。

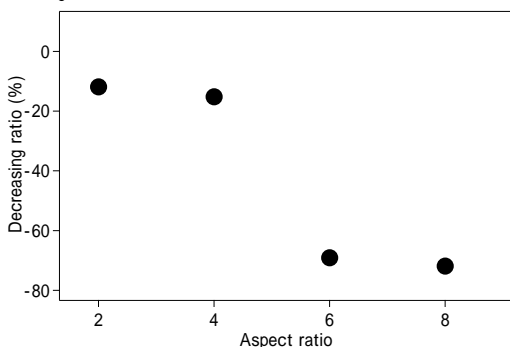


図 5 電場 ON の場合の SAXS 強度の減少率

(5) この現象が、ナノロッドの集合構造の変化によるものかどうかを調べるために、散乱プロファイルから距離分布関数を求めた(図 6)。ITO ガラス窓を用いているため散乱光強度が弱く、S/N が悪いが、短距離部分について電場 OFF のバンドの形状は非対称的であるのに対して、電場 ON のそれは対称的に変化したことが分かる。距離分布関数の形状は、測定対象の形状が等方的であれば対称的に、異方的であれば非対称的に現れる。電場を印加してもナノロッド自身の形状は変化しないので、バンド形状の変化はナノロッドの集合構造の変化によるものと考えられる。ここで、電場方向と入射 X 線の方向は一致してい

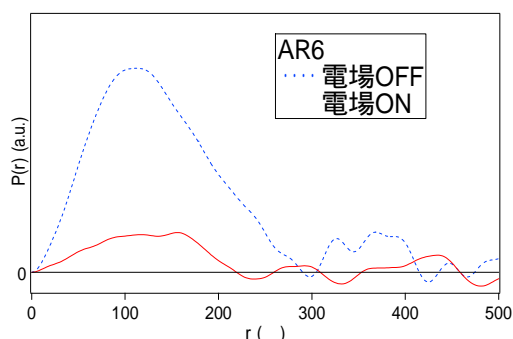


図 6 AR6 の金ナノロッド溶液の DDF

る。これまでの実験から、アスペクト比が大きくなるにしたがって、液晶結合金ナノロッドが長軸方向に並び合う相互作用が強くなることを確認されている。そのため、電場を印加すると液晶分子の電場応答性によって、電場方向への配向度がより向上するのではないかと考えている(図 7)。

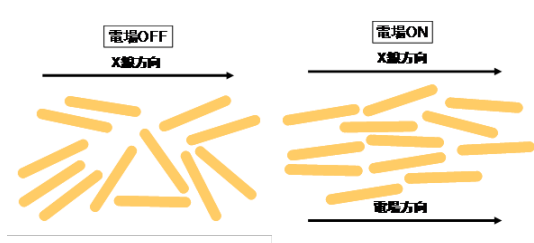


図 7 電場印加による配向度の変化

(6) 距離分布関数のバンド形状の変化は、電場 OFF の場合には溶液中のナノロッド試料の緩やかな配向構造を反映して、異方性が現れるのに対して、電場 ON の場合には、ナノロッドが電場方向に並び合い、電極方向から見るとまるで等方的な分布をもつ試料のように振る舞うことを示している。

一方、SAXS 強度の減少は、次のように考えられる。散乱強度は、X 線散乱に寄与する試料の実効体積に依存する。電場を印加すると、集合全体として異方的な構造から等方的な構造へ変化する。このとき、ナノロッドのアスペクト比すなわち異方性が大きいほど、実効体積の減少が著しい。このため、アスペクト比が増大するにつれて、SAXS 強度がより減少したと考えられる。

(7) 電場印加による配列構造の変化を検討する新たな手法として、偏光異方性測定を行った。偏光角が  $0^\circ$  および  $90^\circ$  の場合の吸光度を  $A_V$  および  $A_H$  とすると、吸光異方性  $r_A$  は、 $r_A = [A_V - A_H] / [A_V + 2A_H]$  として定義される。電場 OFF または ON の場合の吸光異方性  $r_A$  を測定すると、液晶結合金ナノロッドの DMF 溶液では、電場 ON の場合の  $r_A$  値が電場 OFF の場合に比べて増加していた。一方、界面活性剤保護金ナノロッドの水溶液では電場印加による  $r_A$  値の変化はほとんど見られなかった。この違いは、電場印加によって液晶結合金ナノロッドの集合構造がより異方的に変化すること

を示している。

(8) 液晶結合金ナノロッドの DMF 溶液に対して SERS 測定を行った。液晶分子の C-N 伸縮振動に対応する  $2223\text{ cm}^{-1}$  のピークを確認したことから、ナノロッドに液晶分子が結合していることが分かる。しかしながら、この溶液に対して電場を印加しても、印加の前後で SERS 強度の増強やピークのシフトといった変化は見られなかった。

SERS 測定を補完するために、液晶結合金ナノロッドの固体試料に対して FT-IR 測定を行った(図 8)。液晶分子のスペクトルに見られる  $2236.7\text{ cm}^{-1}$  のピークが C-N 伸縮振動に帰属でき、これが金ナノロッドのスペクトルにも見られることから、金ナノロッドに十分に液晶分子が結合していることが分かる。ここで、配位子置換法によって回収された金ナノロッド試料の重量から、液晶分子が結合した金ナノロッドには CTAB が残存していることが明らかである。ところが、CTAB の IR スペクトルに見られる  $2917, 1480, 938, 730\text{ cm}^{-1}$  付近に見られるピークは、金ナノロッドに結合すると強度が減少してブロード化することが分かった。

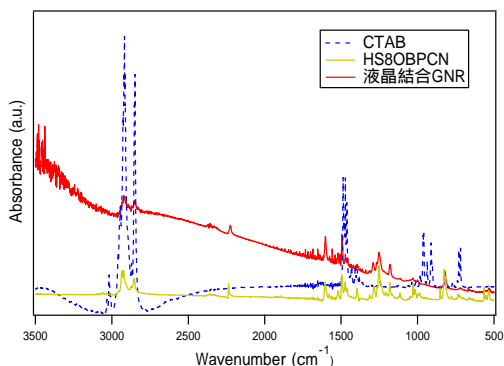


図 8 AR4 金ナノロッドの FT-IR スペクトル

(9) 最終年度は、これまでに引き続き液晶分子が結合した金ナノロッドのアスペクト比を変えて、物質構造科学研究所フotonファクトリーで SAXS 測定を行った。試料の DMF 溶液を 2 枚の ITO 透明電極 (厚み  $150\text{ }\mu\text{m} \times 2$ ) で作製したセルの中に加えた。溶液層の厚みは  $300\text{ }\mu\text{m}$ 、印加電圧は最大  $1200\text{ V}$  とした。これは液晶の配向電場強度に対応する ( $\sim$  数  $\text{V}/\mu\text{m}$ )。SAXS 強度の電場変化の再現性が十分に確認できない理由を、i) 電場セルの絶縁度、ii) 溶媒の極性にあると考え、溶液を高分子薄膜に封じること、および、非極性溶媒のトルエンに溶解させることを試みた。その結果、液晶チオールが結合した金ナノロッドは DMF にしか十分に溶解せず、トルエン分散液では、高分子薄膜が耐性を示さないことが分かった。また、ドープ媒体として液晶自身に分散させたが、電場を印加すると凝集してしまった。

(10) これらの問題を解決するために、液晶

と同様にソフトな分子間相互作用を示すポリマーチオールを結合させた金ナノロッドを創製した。このナノロッドはトルエンに十分に溶解した。溶液を電場セルに入れ、電圧を徐々に上げていくと、ナノロッドの短軸に対応するプラズモン吸収に対して、長軸に対応するプラズモン吸収の相対強度が減少した。 $1200\text{ V}$  ではじめの強度よりも約  $30\%$  減少した。電場を OFF にすると、しだいに長軸のプラズモン吸収の相対強度が回復していき、約 10 分後に電場印加する前の強度にまで回復した(図 9)。

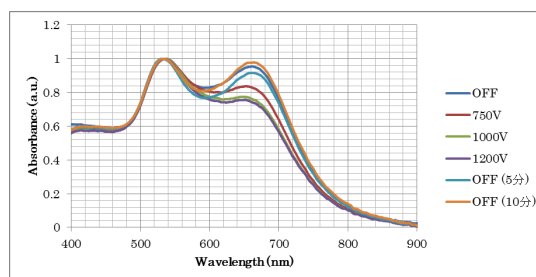


図 9 ポリマーチオール結合 AR2 金ナノロッドの吸収スペクトル

一方、試料溶液をコロジオン膜付銅グリッドに滴下して、TEM 観察すると部分的にナノロッドが方向性をもって約  $30\text{ nm}$  間隔で配列していることが分かった(図 10)。

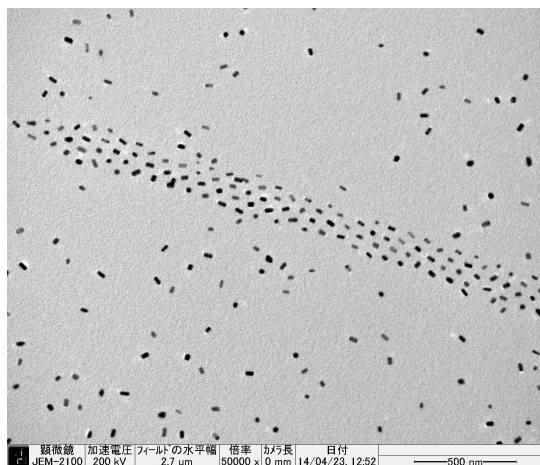


図 10 ポリマーチオール結合 AR2 金ナノロッドの TEM 像

以上により、外部電場を印加して、金ナノロッドをナノメートル間隔で電場方向に整列させることを実現できた。

## 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)

K. Hino, K. Nakajima, M. Kawahara, K. Furukawa, and H. Sekiya, Polymorphism of 4'-Diethylamino-3-hydroxyflavone, Bull. Chem. Soc. Jpn., 査読有, 86 巻, 2013, 721-723.

DOI:10.1246/bcsj.20130012

K. Hino, K. Nakajima, M. Kawahara, I. Kiyota, and H. Sekiya, Polymorphism of 4'-Dimethylamino-3-hydroxyflavone, Bull. Chem. Soc. Jpn., 査読有, 84 巻, 2011, 1234-1236.

DOI:10.1246/bcsj.20110135

T. Nakabayashi, K. Hino, Y. Ohta, S. Ito, H. Nakano, and N. Ohta, Electric-Field-Induced Changes in Absorption and Fluorescence of the Green Fluorescent Protein Chromophore in a PMMA Film, J. Phys. Chem. B, 査読有, 115 巻, 2011, 8622-8626.

DOI:10.1021/jp203090e

〔学会発表〕(計 12 件)

日野和之、伊田智洋、伊藤巧、遠藤良祐、河合奈瑠美、中野博文、三浦浩治、硫酸基を導入した両親媒性フラレン誘導体の合成とその界面化学的性質、第 7 回分子科学討論会、2013 年 9 月 26 日、京都テルサ

古川一輝、日野和之、山本典史、中林孝和、太田信廣、関谷博、アセトニトリルの固相/固相相転移に伴う環境変化の蛍光プローブ、第 7 回分子科学討論会、2013 年 9 月 25 日、京都テルサ

河内恵理佳、堀田裕康、森田剛、畠山義清、西川恵子、日野和之、外部電場によって配列する液晶結合金ナノロッドの小角 X 線散乱および表面増強ラマン散乱測定、第 7 回分子科学討論会、2013 年 9 月 24 日、京都テルサ

畠山義清、日野和之、佐々木昂、森田剛、十代健、西川恵子、時間分解 X 線吸収分光法による金ナノロッドの成長過程追跡、第 7 回分子科学討論会、2013 年 9 月 24 日、京都テルサ

日野和之、伊田智洋、伊藤巧、遠藤良祐、河合奈瑠美、中野博文、三浦浩治、両親媒性フラレン誘導体の合成とその界面化学的性質、ナノ学会第 11 回大会、2013 年 6 月 8 日、東京工業大学百年記念館

清田一穂、古川一輝、日野和之、中野博文、中島清彦、中島謙一、関谷博、3-ヒドロキシフラボン誘導体結晶の特異な発光スペクトルの起源、第 6 回分子科学討論会、2012 年 9 月 21 日、東京大学本郷キャンパス

河内恵理佳、堀田裕康、森田剛、畠山義清、西川恵子、日野和之、外部電場によって配列する液晶結合金ナノロッドの小角 X 線散乱および偏光異方性測定、第 6 回分子科学討論会、2012 年 9 月 20 日、東京大学本郷キャンパス

日野和之、佐々木雄亮、中野博文、中島清彦、関谷博、パラ位を置換した 3-ヒドロキシフラボン類の結晶構造と分子内プロトン移動、第 6 回分子科学討論会、2012 年 9 月 19 日、東京大学本郷キャンパス

清田一穂、日野和之、中野博文、中島清彦、中林孝和、太田信廣、関谷博、4'-N,N-dimethylamino-3-hydroxyflavone

の電荷移動と分子内プロトン移動の環境依存性と電場効果、第 5 回分子科学討論会、2011 年 9 月 21 日、札幌コンベンションセンター

伊田智洋、伊藤巧、三浦浩治、中野博文、日野和之、新奇な両親媒性化合物としての硫酸化フラレン誘導体の合成とその界面化学的性質、第 5 回分子科学討論会、2011 年 9 月 20 日、札幌コンベンションセンター

日野和之、平野幹周、廣瀬裕惟、中野博文、中島清彦、関谷博、フェニル酢酸エステル化したジエチルアミノ-3-ヒドロキシフラボン類の分光学的性質と加水分解反応、第 5 回分子科学討論会、2011 年 9 月 20 日、札幌コンベンションセンター

中林孝和、日野和之、太田有香、伊藤沙由里、中野博文、太田信廣、ポリマー中に分散された GFP 発色団のモデル化合物の構造と光学過程の外部電場効果、第 5 回分子科学討論会、2011 年 9 月 20 日、札幌コンベンションセンター

〔その他〕

ホームページ等

<http://www2.chem.aichi-edu.ac.jp/chem/hino-j.html>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

日野 和之 (HINO, Kazuyuki)

愛知教育大学・教育学部・准教授

研究者番号：60362307