

# 液晶結合金ナノロッドの配列構造変化の時間分解 SAXS 測定

## Time-resolved SAXS study on the structural change of LC-capped gold nanorods induced by electric field

日野和之<sup>1,\*</sup>, 河内恵理佳<sup>1</sup>, 畠山義清<sup>2</sup>, 森田剛<sup>3</sup>

<sup>1</sup>愛知教育大学教育学部, 〒448-8542 刈谷市井ヶ谷町広沢 1

<sup>2</sup>日本大学文理学部, 〒156-8550 世田谷区桜上水 3-25-40

<sup>3</sup>千葉大学大学院融合科学研究科, 〒263-8522 千葉市稲毛区弥生町 1-33

Kazuyuki Hino<sup>1,\*</sup>, Erika Kouchi<sup>1</sup>, Yoshikiyo Hatakeyama<sup>2</sup> and Takeshi Morita<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Faculty of Education, Aichi University of Education, 1 Hiroosawa, Igaya, Kariya, 448-8542, Japan

<sup>2</sup>College of Humanities and Sciences, Nihon University, 3-25-40 Sakurajosui, Setagaya-ku, Tokyo, 156-8550, Japan

<sup>3</sup>Graduate School of Advanced Integration Sciences, Chiba University, 1-33 Yayoi, Inage-ku, Chiba, 263-8522, Japan

### 1 はじめに

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ュタルク効果により波長シフトを実現した。

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）。

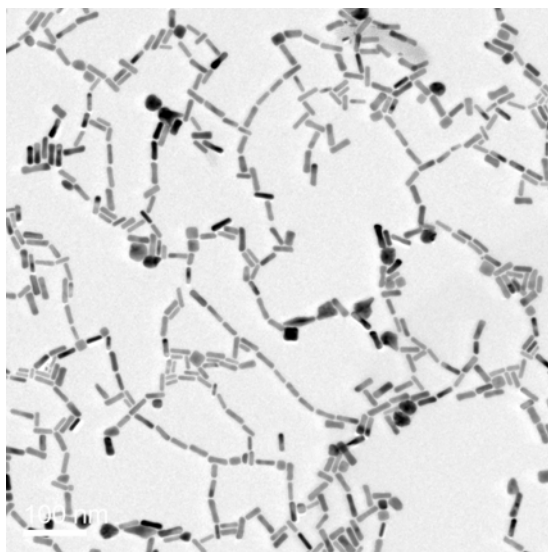


図1 金ナノロッドのTEM像

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。

研究の目的は次の通りである。(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。

研究の方法は次の通りである。(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。

### 2 実験

SAXS 測定は、PF ビームライン BL-15A と BL-6A で行った。電場測定は、2枚の ITO 透明電極で溶液層 (300 μm) をはさんで電圧をかける形の電場セルで行った。

### 3 結果および考察

(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 にショルダーが確認された。

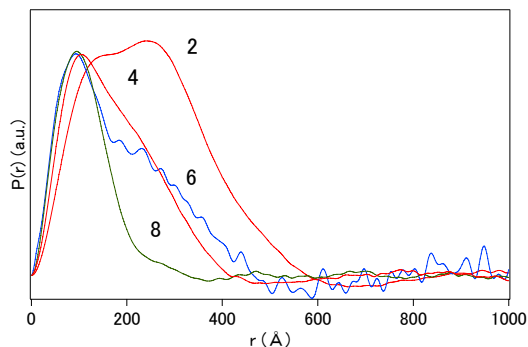


図 2 ナノロッド溶液の距離分布関数

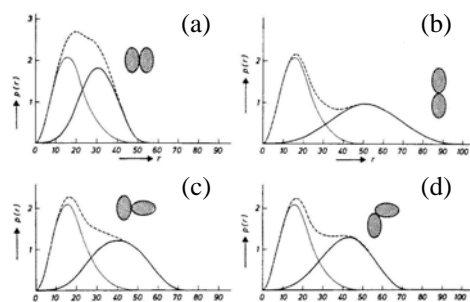


FIG. 9. Distance distribution function  $p(r)$  from dimer models built from prolate ellipsoids. — monomers, - - - dimers, — difference between dimers and monomers. (a) parallel formation, (b) linear formation, (c) T-type, (d) L-type.

図 3 ロッド間の相対配置と距離分布関数 [1]

(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ョ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ーに対して示す。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。

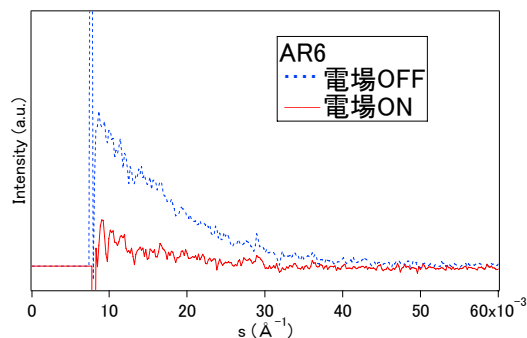


図 4 AR6 の金ナノロッド溶液の SAXS 強度

(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。

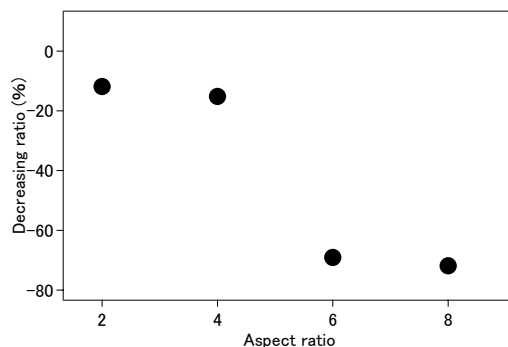


図 5 電場 ON の場合の SAXS 強度の減少率

(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)。

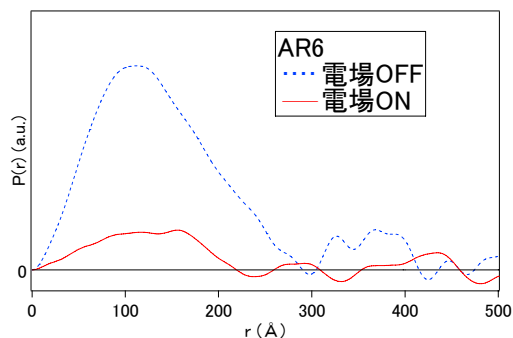


図 6 AR6 の金ナノロッド溶液の DDF

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が確認されている。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)。

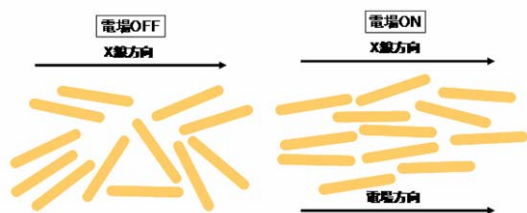


図 7 電場印加による配向度の変化

(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。

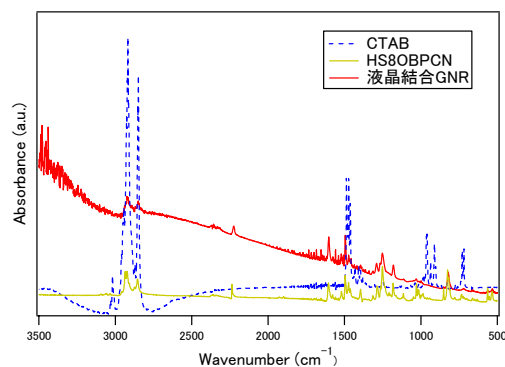


図 8 AR4 金ナノロッドの FT-IR スペクトル

(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、SAXS 測定を行った。試料の DMF 溶液を 2 枚の ITO 透明電極 (厚み  $150 \mu\text{m} \times 2$ ) で作製したセルの中に加えた。溶液層の厚みは  $300 \mu\text{m}$ 、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 [2, 3]。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 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)。

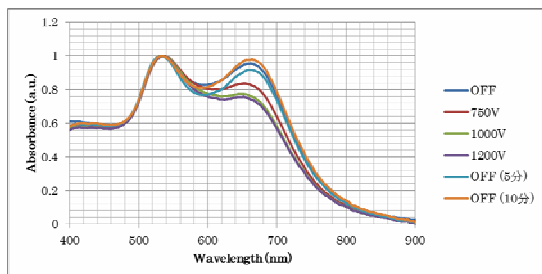


図 9 ポリマーチオール結合 AR2 金ナノロッドの吸収スペクトル

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 nm 間隔で配列していることが分かった (図 10)。

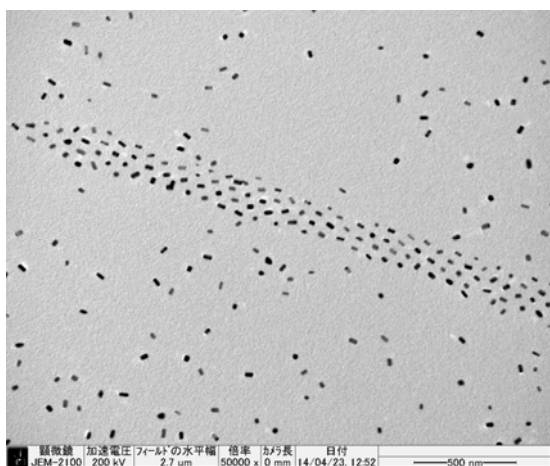


図 10 ポリマーチオール結合 AR2 金ナノロッドの TEM 像

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。

#### 4 まとめ

本研究では、液晶結合金ナノロッドの溶液中での配列構造について SAXS 測定により明らかにした。特に、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。しかしながら、外部電場による配列構造の変化については、部分的にしか追跡できなかった。これは、液晶結合金ナノロッドが高極性溶媒にしか溶解せず、高極性溶媒中では電場を印加すると反電場が誘起されてしまい、実効的な電場強度を稼げないからであると考えられる。一方、ポリマーチオール結合金ナ

ノロッドは低極性溶媒にも溶解し、吸収スペクトルに対する外部電場効果も顕著に観測されている。次回の PF 実験課題ではこの系の時間分解 SAXS 測定を行い、配列構造変化の実時間観測を追究することを計画している。

#### 参考文献

- [1] O. Glatter and O. Kratky (Eds.) *Small Angle X-ray Scattering*; Academic Press: London, 1982.
- [2] J. Fontana, PhD Thesis, Chemical Physics Interdisciplinary Program. Kent State University, Kent, OH (2010).
- [3] X. Zheng, J. Fontana, M. Pevnyi, M. Ignatenko, S. Wang, R. Vaia, P. Palfy-Muhoray, *J. Mater. Sci.* **47**, 4914 (2012).

\* khino@aecc.aichi-edu.ac.jp