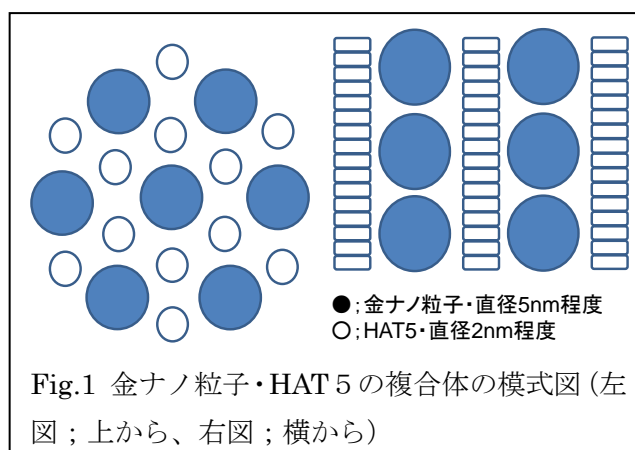


修 士 論 文 の 和 文 要 旨

研究科・専攻	大学院 情報理工学研究科 先進理工学専攻 博士前期課程		
氏 名	黒木 佳郎	学籍番号	1133033
論 文 題 目	金ナノ粒子とトリフェニレン誘導体液晶の自己組織化複合体の光機能の研究		

要旨

＜目的＞ 本研究では有機半導体であるトリフェニレン誘導体からなるディスコティック液晶の光電変換能を向上させることを目的として、ディスコティック液晶の柱状構造の隙間に、金ナノ粒子が鎖状に充填された構造を作ること、ナノレベルの大きさを持った微細な配線を有機半導体中に自己組織化によって化学的に製作することを目指した。**Fig.1** は本研究で目指している複合体の構造である。この複合体では、液晶分子が光



励起させて生じる電子は液晶分子に隣接する金ナノ粒子のフェルミ準位に捕捉されると考えられ、これにより光伝導度を大きく向上させると期待される。この際に、液晶分子から金ナノ粒子への電子移動により、金ナノ粒子の表面プラズモン振動の変化が引き起こされる。この表面プラズモン振動の変化により、金ナノ粒子の吸光波長のピークの移動を起こると予測し、研究を行った。

＜実験＞ 本研究では、この表面プラズモン振動の変化により、金ナノ粒子の吸光波長のピークの移動を確認するために、金ナノ粒子・ディスコティック液晶 **HAT5** の合成、**HAT5** の蛍光の金ナノ粒子による消光の観測、金ナノ粒子と **HAT5** の複合体薄膜試料の作製、**HAT5**・**HAT5**+金ナノ粒子の UV-Vis.吸光度スペクトルの測定、**HAT5**・**HAT5**+金ナノ粒子の示差走査熱量測定、**HAT5**・**HAT5**+金ナノ粒子の X 線回折による結晶構造の測定、**HAT5**・**HAT5**+金ナノ粒子の吸光波長のピークの測定、**HAT5**・**HAT5**+金ナノ粒子の蛍光寿命の測定、以上の 8 つの実験・操作を行った。

＜結果＞ X 線回折の結果、**HAT5** 薄膜、**HAT5**-金ナノ粒子複合体薄膜の両方でカラムナー相が維持されているとわかった。消光実験の結果、蛍光 **HAT5**-金ナノ粒子間の電子またはエネルギーの授受が確認された。**HAT5**・**HAT5**+金ナノ粒子の吸光波長のピークの測定の結果、当初は表面プラズモン振動の変化による金ナノ粒子の吸光波長の短波長シフトを予想していたが、**[HAT5-Au]***の励起子の生成と考えられる結果を得た。

平成 24 年度修士論文

題目 金ナノ粒子とトリフェニレン誘導体液晶の
自己組織化複合体の光機能の研究

電気通信大学大学院 情報理工学研究科

先進理工学専攻 生体機能システムコース

学籍番号 1133033

氏 名 黒木 佳郎

主任指導教員 曾越 宣仁 准教授

指導教員 加固 昌寛 教授

提 出 日 平成 25 年 2 月 28 日

目次

1. 序論	1
2. 先行研究の紹介	3
2.1 ディスコティック液晶母材中への金ナノ粒子のインターカレーション	
2.2 ディスコティック液晶 HAT5 薄膜の自己集積秩序構造	
2.3 金ナノ粒子で作られた液晶相	
3. 本研究の狙い	14
4. 金ナノ粒子の合成	16
4.1 金ナノ粒子の合成方法	
4.2 合成結果	
4.3 金ナノ粒子のモル質量の計算	
4.4 考察	
4.5 まとめ	
5. 有機半導体液晶 HAT5 の合成	22
5.1 有機半導体液晶 HAT5 の合成	
5.2 実験結果	
5.3 解析結果	
5.4 考察	
5.5 まとめ	
6. 金ナノ粒子によるディスコティック液晶 HAT5 の消光の観測	25
6.1 目的	
6.2 実験方法	
6.3 実験結果	
6.4 解析結果	
6.5 考察	
6.6 まとめ	
7. 示差走査熱量測定	34
7.1 目的	

7.2	実験方法	
7.3	示差走査熱量測定の結果	
7.4	解析と考察	
7.5	まとめ	
8.	X 線回折による結晶構造の測定	38
8.1	目的	
8.2	実験方法	
8.3	X 線回折の結果	
8.4	解析結果	
8.5	考察	
8.6	まとめ	
9.	UV 照射に伴う金ナノ粒子のプラズモン吸収の変化とその濃度依存性の観測	69
9.1	目的	
9.2	薄膜試料の作製	
9.2.1	液晶セルの製作	
9.2.2	純粋 HAT5 薄膜試料	
9.2.3	HAT5-金ナノ粒子複合体の薄膜試料	
9.2.4	得られた試料	
9.3	実験方法	
9.3.1	HAT5・HAT5+金ナノ粒子の UV-Vis.吸光度スペクトルの測定	
9.3.2	HAT5・HAT5+金ナノ粒子のロックインの測定結果(位相付き)の測定	
9.4	実験結果	
9.4.1	HAT5・HAT5+金ナノ粒子の UV-Vis.吸光度スペクトルの測定の結果	
9.4.2	純粋 HAT5 試料の結果	
9.4.3	HAT5:金ナノ粒子=50:1 の試料の結果	
9.4.4	HAT5:金ナノ粒子=10:1 の試料の結果	
9.4.5	HAT5:金ナノ粒子= 2:1 の試料の結果	
9.5	解析結果	
9.5.1	HAT5・HAT5+金ナノ粒子の UV-Vis.吸光度スペクトルの測定について	
9.5.2	HAT5・HAT5+金ナノ粒子のロックインの測定結果の測定について	
9.6	考察	
9.7	まとめ	
10.	蛍光寿命の測定	88

10.1	目的	
10.2	実験方法	
10.3	実験結果	
10.4	解析結果	
10.5	考察	
10.6	まとめ	

11.	総まとめ	114
-----	------	-----

参考文献

謝辞

グラフ・表の目次

1. 序論

2. 先行研究の紹介

Fig.2-1 使用した化合物

hexanethiolate-covered gold nanoparticle (1), hexahexylthiotriphenylene (2),
hexapentyloxytriphenylene (3), hexakis(4-nonylphenylethynyl)benzene (4).

Fig.2-2 複合体 2d の DSC 測定結果

Fig.2-3 複合体 2d の 85℃におけるカラムナー相の POM 画像

Fig.2-4 ドロップキャスト法によって作製した薄膜の光学顕微鏡画像すべての画像

Fig.2-5 スピンコート法によって製作した薄膜の光学顕微鏡画像。

Fig.2-6 Fig.2-5 でみられた太いロープ状構造と同様の構造の AFM 画像

Fig.2-7 中間相を形成するチオール分子の構造

Fig.2-8 左の図：スメクチック相の Au 化合物 1 の配向を持つ試料の X 線パターン

Fig.2-9 カラムナー相中のナノ粒子の配列の模式図

Table.2-1 金ナノ粒子-ディスコティック液晶複合体の DSC 測定結果

Table.2-2 バルク試料と比較した際に異なった結果を示したフィルム概要

3. 本研究の狙い

Fig.3-1 金ナノ粒子・HAT5 の複合体の模式図

4. 金ナノ粒子の合成

Fig.4-1 金ナノ粒子の TEM 画像

Fig.4-2 金ナノ粒子の構造

5. 有機半導体液晶の合成

Fig.5-1 HAT5 の合成法

Fig.5-2 HAT5 の構造

6. 金ナノ粒子による HAT5 の消光の観測

Fig.6-1 測定に用いた試料の画像

Fig.6-2-1 HAT5 溶液に金ナノ粒子を添加した際の消光実験の結果

Fig.6-2-2 HAT5 溶液に金ナノ粒子を添加した際の消光実験の結果(450nm から 500nm を切り出した)

Fig.6-3 466nm における Stern-Volmer プロット

Fig.6-4 金ナノ粒子による自己吸収を考慮した修正 Stern-Volmer プロット

Table.6-1 466nm に於ける消光の様子 (I0 は金ナノ粒子濃度 0nmol/l の値)

Table.6-2 金ナノ粒子による自己吸収を考慮した修正 Stern-Volmer プロット

7. 示差走査熱量測定

Fig.7-1 純粋 HAT5 試料の示差走査熱量測定の結果

Fig.7-2 HAT5:金ナノ粒子=10:1 の試料の示差走査熱量測定の結果

Table.7-1 純粋 HAT5 試料と HAT5:金ナノ粒子=10:1 の試料の相転移温度

8. X 線回折による結晶構造の測定

Fig.8-1 純粋 HAT5 試料の X 線回折の結果 (昇温+20℃)

Fig.8-2 純粋 HAT5 試料の X 線回折の結果 (昇温+50℃)

Fig.8-3 純粋 HAT5 試料の X 線回折の結果 (昇温+70℃)

Fig.8-4 純粋 HAT5 試料の X 線回折の結果 (昇温+90℃)

Fig.8-5 純粋 HAT5 試料の X 線回折の結果 (昇温+110℃)

Fig.8-6 純粋 HAT5 試料の X 線回折の結果 (昇温+115℃)

Fig.8-7 純粋 HAT5 試料の X 線回折の結果 (昇温+130℃)

Fig.8-8 純粋 HAT5 試料の X 線回折の結果 (降温+115℃)

Fig.8-9 純粋 HAT5 試料の X 線回折の結果 (降温+105℃)

Fig.8-10 純粋 HAT5 試料の X 線回折の結果 (降温+90℃)

Fig.8-11 純粋 HAT5 試料の X 線回折の結果 (降温+70℃)

Fig.8-12 純粋 HAT5 試料の X 線回折の結果 (降温+60℃)

Fig.8-13 純粋 HAT5 試料の X 線回折の結果 (降温+40℃)

Fig.8-14 純粋 HAT5 試料の X 線回折の結果 (降温+20℃)

Fig.8-15 HAT5:金ナノ粒子=10:1 の試料の X 線回折の結果 (昇温+20℃)

Fig.8-16 HAT5:金ナノ粒子=10:1 の試料の X 線回折の結果 (昇温+50℃)

Fig.8-17 HAT5:金ナノ粒子=10:1 の試料の X 線回折の結果 (昇温+70℃)

Fig.8-18 HAT5:金ナノ粒子=10:1 の試料の X 線回折の結果 (昇温+110℃)

Fig.8-19 HAT5:金ナノ粒子=10:1 の試料の X 線回折の結果 (昇温+115℃)

Fig.8-20 HAT5:金ナノ粒子=10:1 の試料の X 線回折の結果 (昇温+130℃)

Fig.8-21 HAT5:金ナノ粒子=10:1 の試料の X 線回折の結果 (降温+118℃)

Fig.8-22 HAT5:金ナノ粒子=10:1 の試料の X 線回折の結果 (降温+110℃)

Fig.8-23 HAT5:金ナノ粒子=10:1 の試料の X 線回折の結果 (降温+100℃)

Fig.8-24 HAT5:金ナノ粒子=10:1 の試料の X 線回折の結果 (降温+90℃)

Fig.8-25 HAT5:金ナノ粒子=10:1 の試料の X 線回折の結果 (降温+70℃)

Fig.8-26 HAT5:金ナノ粒子=10:1 の試料の X 線回折の結果 (降温+60℃)

Fig.8-27 HAT5:金ナノ粒子=10:1 の試料の X 線回折の結果 (降温+40℃)

Table.8-1 X 線回折の結果より、各試料各温度に於ける主なピークを抽出

9. UV 照射に伴う金ナノ粒子のプラズモン吸収の変化とその濃度依存性の観測

Fig.9-1 薄膜の製作方法

Fig.9-2 各金ナノ粒子濃度における薄膜試料の写真

Fig.9-3 HAT5・HAT5+金ナノ粒子のロックインの測定結果(位相付き)で使用了実験装置の概略図

Fig.9-4 紫外可視分光光度計による金ナノ粒子と HAT5 薄膜の UV-Vis.吸光度スペクトル

Fig.9-5-1 純粋 HAT5 試料の結果 (ハロゲンランプあり)

Fig.9-5-2 純粋 HAT5 試料の結果 (ハロゲンランプなし)

Fig.9-5-3 HAT5:金ナノ粒子=50:1 の試料の結果 (ハロゲンランプあり)

Fig.9-5-4 HAT5:金ナノ粒子=50:1 の試料の結果 (ハロゲンランプなし)

Fig.9-5-5 HAT5:金ナノ粒子=10:1 の試料の結果 (ハロゲンランプあり)

Fig.9-5-6 HAT5:金ナノ粒子=10:1 の試料の結果 (ハロゲンランプなし)

Fig.9-5-7 HAT5:金ナノ粒子= 2:1 の試料の結果 (ハロゲンランプあり)

Fig.9-5-8 HAT5:金ナノ粒子= 2:1 の試料の結果 (ハロゲンランプなし)

Fig.9-6 今回観測されたとみられる HAT5 から金ナノ粒子への電子移動

Table9-1.各試料の 400nm に於ける吸収強度

10. 蛍光寿命(金ナノ, 濃度, 温度を変えたもの)の測定

Fig.10-1 蛍光寿命の測定で用いた装置の概略図

Fig.10-2-1 純粋 HAT 試料の蛍光 (400nm)

Fig.10-2-2 純粋 HAT 試料の蛍光 (420nm)

Fig.10-2-3 純粋 HAT 試料の蛍光 (440nm)

Fig.10-2-4 純粋 HAT 試料の蛍光 (460nm)

Fig.10-2-5 純粋 HAT 試料の蛍光 (480nm)

Fig.10-2-6 純粋 HAT 試料の蛍光 (500nm)

Fig.10-2-7 純粋 HAT 試料の蛍光 (520nm)

Fig.10-2-8 純粋 HAT 試料の蛍光 (540nm)

Fig.10-2-9 純粋 HAT 試料の蛍光 (560nm)

Fig.10-2-10 純粋 HAT 試料の蛍光 (580nm)

Fig.10-2-11 純粋 HAT 試料の蛍光 (600nm)

Fig.10-2-12 HAT5:金ナノ粒子= 2:1 の試料の蛍光 (400nm)

Fig.10-2-13 HAT5:金ナノ粒子= 2:1 の試料の蛍光 (420nm)

Fig.10-2-14 HAT5:金ナノ粒子= 2:1 の試料の蛍光 (440nm)

Fig.10-2-15 HAT5:金ナノ粒子= 2:1 の試料の蛍光 (460nm)

Fig.10-2-16 HAT5:金ナノ粒子= 2:1 の試料の蛍光 (480nm)

Fig.10-2-17 HAT5:金ナノ粒子= 2:1 の試料の蛍光 (500nm)

Fig.10-2-18 HAT5:金ナノ粒子= 2:1 の試料の蛍光 (520nm)

Fig.10-2-19 HAT5:金ナノ粒子= 2:1 の試料の蛍光 (540nm)

Fig.10-2-20 HAT5:金ナノ粒子= 2:1 の試料の蛍光 (560nm)

Fig.10-2-21 HAT5:金ナノ粒子= 2:1 の試料の蛍光 (580nm)

Fig.10-2-22 HAT5:金ナノ粒子= 2:1 の試料の蛍光 (600nm)

Table.10-1 蛍光寿命の時定数

Table.10-2 蛍光寿命の時定数の平均と標準偏差

11. 総まとめ

1. 序論

—有機薄膜太陽電池—

近年、地球規模の環境・エネルギー問題がますます深刻化する中、有機薄膜太陽電池が新しいエネルギー源として社会から広く注目されている¹。有機薄膜太陽電池は現在最も一般的なアモルファスや結晶シリコン型太陽電池にたいして、軽量でかつ曲げられるという特徴を持ち、シリコン半導体の代わりに、安価になることが期待されている有機半導体を使うことから経済性に於いても優位性を持つと期待されている。しかしながら、光電エネルギー変換効率や耐久性、寿命に課題がある。太陽電池の普及には発電コストの低い有機薄膜太陽電池の高性能化が不可欠である。現状では、有機薄膜太陽電池の光電エネルギー変換効率は最高約 8%であり、アモルファスシリコン太陽電池の変換効率 10%や多結晶・単結晶シリコン太陽電池の 15%から 20%におよんでいない。¹また、用いる有機材料の安定性や有機薄膜太陽電池の寿命について、現在議論と改良が重ねられているところである。

—自己組織化—

自己組織化 (self-organization、self-assembly) という技法も注目を集めている。自己組織化は材料の構成要素となる分子が自分自身でパターンのある構造を作り出して、組織化していく現象のことである。この方法はボトムアップ法に分類され、ナノ材料の分野において応用が期待されている。⁶ナノ材料の研究はまだ発展段階にあり、これから多くの新機能が発見されると期待されている。現在、ナノ材料はナノリソグラフィによって製作する方法が一般的である。この方法は自己組織化の分類されるボトムアップ法に対して、トップダウン法に分類される手法である。この方法は製作に時間がかかり、得られる構造も 2 次元に限られるという問題点がある。自己組織化はナノリソグラフィ等のトップダウン法に対して、構造の構築に要する時間が少なく、3 次元構造を作ることが可能である。ナノ材料の応用範囲を一層広げるうえで、自己組織化の研究・開発は不可欠である。

—金ナノ粒子—

金のナノ粒子は通常のバルクの金とは異なった特異な性質を示す²。その、もっとも典型的な性質が、量子閉じ込め効果やクーロンブロッケードである。金ナノ粒子は可視光領域の光にプラズモン共鳴し、化学的にも安定で褪色しないことから、光デバイスへの利用が

期待されている。金ナノ粒子では自由電子が集団振動による表面プラズモンの影響が顕著に現れてくる。例えば、ロッド型の金ナノ粒子に水素化ホウ素ナトリウム等の化学還元体を加えると、ナノ粒子の電子密度の変化による表面プラズモン振動の変化により、目視可能なレベルの色彩の変化が起こる²。

バルクの金の導電率はとても高い ($4.3 \times 10^{-7} / \Omega \text{m}$)³。ところが一方、1-2nm の大きさの金ナノ粒子は半導体性しかもたない ($1.4 \times 10^{-3} / \Omega \text{m}$)³。金ナノ粒子に代表される有機安定金属微粒子は触媒作用、非線形光学、化学的、生物学的センサー、分子認識、ナノテクノロジー等の分野において応用が出来ると見込まれている。

—有機半導体系太陽電池への金ナノ粒子と自己組織化の応用—

前述のように有機半導体系太陽電池の普及のためには、エネルギー変換効率の向上が必須である。有機薄膜太陽電池のエネルギー変換効率を低下させる原因の一つが、有機半導体内の光エネルギーを吸収した電子が、電荷分離を起こす前に元の電子軌道に戻り失活してしまう、再結合の問題である。もし、この失活してしまう電子を失活する前に回収できればエネルギー変換効率が大きく向上すると考えられる。金ナノ粒子は有機薄膜太陽電池の構造中に於いてナノスケールのワイヤーとなることで電子を受容する事ができる。電子回収の為にナノスケールの世界に於いて有機半導体と金ナノ粒子の作り出す構造を操作する必要がある。自己組織化は、その構造操作を化学的に行うことによって、ナノリソグラフィよりも安価で高速に、より複雑な構造を作り出すことができる可能性がある。本研究では有機半薄膜太陽電池の光電エネルギー変換効率の高効率化を有機半導体と金ナノ粒子の構造を自己組織化の手法を用いて操作することによって実現することを目的として取り組んだ。

2. 先行研究の紹介

ここでは、本研究の基礎となった研究を紹介する。

2.1 ディスコティック液晶母材中への金ナノ粒子のインターカレーション

原題 ; Inclusion of gold nanoparticles into a discotic liquid crystalline matrix

Sandeep Kumar et al. Chem. Commun. 2004, 1600-1601.⁴

この報告では、ヘキサチオレートが保護膜として取り巻いている金ナノ粒子と 3 種類のディスコティック液晶との混合物の熱物性値を偏光顕微鏡・示差走査熱量測定・直流伝導率を用いて調べ、トリフェニレンを基礎としたディスコティック液晶の構造中に金ナノ粒子が含まれていることを確認している。

この報告で用いたディスコティック液晶は、hexahexylthiotriphenylene (HHTT) Fig.1-1 2、hexapentyloxytriphenylene (H5T、HAT5) Fig.1-1 3、hexakis(4-nonylphenylethynyl)benzene (H9B) Fig.1-1 4 の 3 種類であった。金ナノ粒子 (GNPs) とこの液晶分子を GNPs-HHTT (2a, 1:4; 2b, 1:3; 2c, 1:2 and 2d, 1:1)、GNPs-H5T (3a, 1:1)、GNPs-H9B (4a, 1:1)、のような混合比 (重量比) で調整し、示差走査熱量測定 (DSC)・偏光顕微鏡観測 (POM) を行った。

その結果、すべての金ナノ-トリフェニレン DLC 複合体 (2a, 2b, 2c & 3a) は通常的环境下では液晶状態であるとわかった。これらは等方相から冷却されると従来通りの柱状中間相の特質を示した。Table.2-1 は DSC の結果をまとめたものである。試料 2d (HHTT-GNPs 混合比 1:1) の DSC の加熱冷却の記録をまとめたものが Fig.2-2 である。

データから見られるように、金ナノ粒子を多く含む試料では中間相 (hexagonal columnar mesophase, Colh)-等方相間の温度は低下した。しかし、結晶 (Cr)-中間相 (Colh) 間と中間相 (H)-中間相 (Colh) 間の温度ははっきりとした変化は見られなかった。

HHTT と HHTT-GNP 複合体 (1:1, 2a) の伝導性は四探針法によって測定しところ、金ナノ粒子のドーピングにより HHTT の直流導電率が 250 倍向上したという結果を得た。

終わりに、DLC-GNP 混合物の POM, DSC, 伝導性の結果は層間化合物形成を示した。転移温度のマイナーシフトが観察されたが、中間相の合成物の性質は変わらなかったと著者は結んでいる。

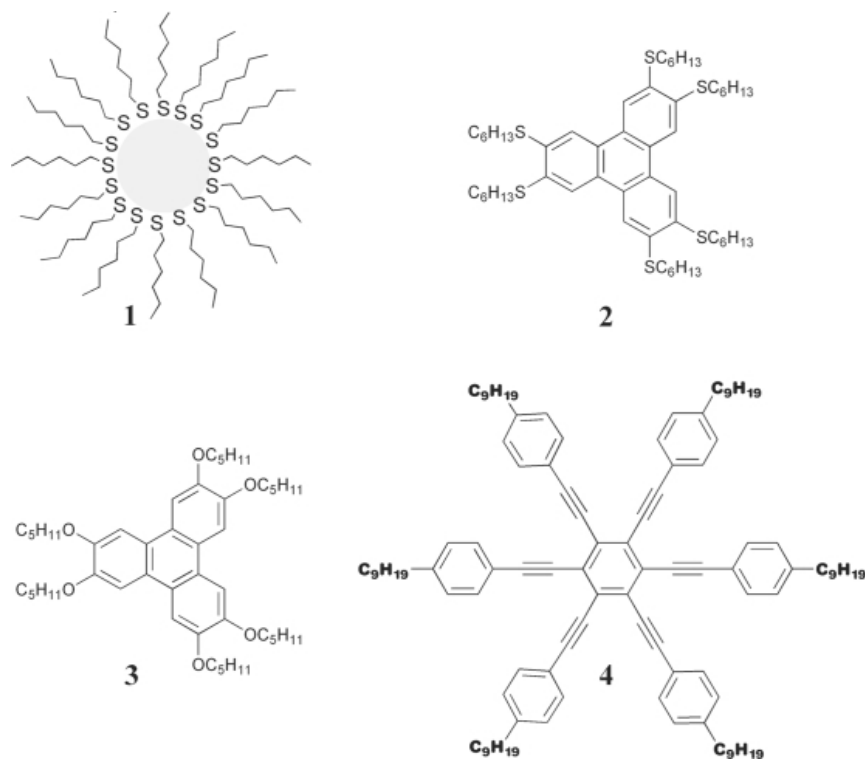


Fig.2-1 使用した化合物

hexanethiolate-covered gold nanoparticle (1),
 hexahexylthiotriphenylene (2),
 hexapentyloxytriphenylene (3)
 and hexakis(4-nonylphenylethynyl)benzene (4).

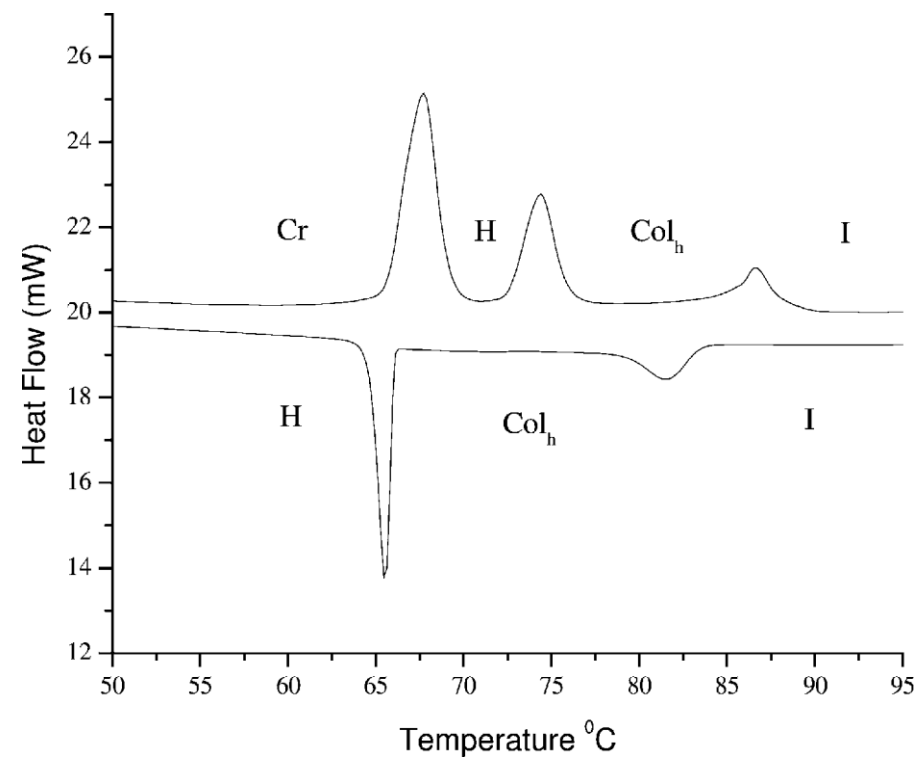


Fig.2-2 複合体 2d の DSC 測定結果(scan rate 10 °Cmin⁻¹).

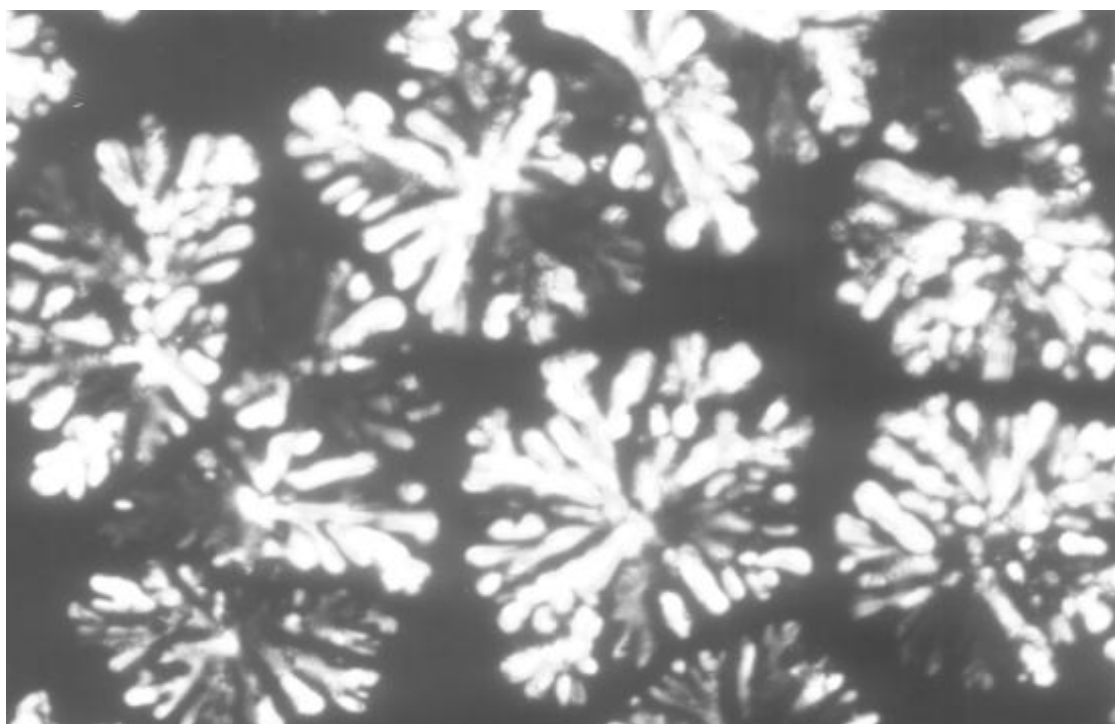


Fig.2-3 複合体 2d の 85℃におけるカラムナー相の POM 画像(crossed polarizers, magnification 3 200).

Composite	Thermal transitions/°C	
	Heating scan	Cooling scan
2	Cr 67 H 74.9 Colh 93.4 I	I 91.1 Colh 66.8 H
2a	Cr 66.4 H 74.1 Colh 90.1 I	I 86 Colh 65.7 H
2b	Cr 67 H 74.7 Colh 90.3 I	I 85.8 Colh 65.8 H
2c	Cr 66.9 H 73.9 Colh 88.3 I	I 83.6 Colh 65.7 H
2d	Cr 67.7 H 74.4 Colh 86.6 I	I 81.6 Colh 65.5 H
3	Cr 65 Colh 122.6 I	I 121.1 Colh 46.3 Cr
3a	Cr 64.4 Colh 109 I	I 106 Colh 52.2 Cr

Table.2-1 金ナノ粒子-ディスコティック液晶複合体の DSC 測定結果

Cr = crystal, H = helicalphase, Colh = hexagonal columnar mesophase, I = isotropic

2.2 ディスコティック液晶 HAT5 薄膜の自己集積秩序構造

原題; Self-assembled ordered structures in thin films of HAT5 discotic liquid crystal

Piero Morales, et al. Beilstein J. Org. Chem. 2010, 6, No.51.⁵

この報告では、ドロップキャスト法とスピンコーティング法により溶液から調整したディスコティック液晶 HAT5 薄膜を、原子間力顕微鏡と偏光顕微鏡により調査した。

薄膜の制作方法を変えれば、厚みと配向が異なる薄膜が出来る。ドロップキャスト法で得られたサンプルはスピンコーティング方に比べて分厚く、均一性が低かった。ドロップキャスト法で得られた試料は、今回のような光学顕微鏡の調査に適し、複屈折性を示すのに十分な厚さであった。Fig.2-4 に見られるように、長い繊維が一定の方向に向かって局所的に整列していて、標準試料セルの研究ではカラムナー相らしからぬ縞模様のテクスチャをもっていた。薄膜では遷移の温度がバルク状態の試料と少々ずれていることがわかった。最初の変化は 75℃付近(Fig.2-4)でおきている。これはカラムナー液晶相 (Colh) への融解に対応している。新しいテクスチャは多くの小さな領域に分裂したが、縞模様は維持していた。125℃において複屈折が消失し、等方相へと移行した。

冷却過程に於いては、約 110℃でディスコティックカラムナー相の典型的な形状(明るい樹枝状の構造)の液晶相の形成が確認された (Fig.2-4)。赤い楕円で示した場所では偏光顕微鏡画像の明るい部分と暗い部分が含まれている。検光子を取り除いて同じエリアを観察すると(Fig.2-4)、異なった様相を示し、ホメトロピック液晶配向を示唆し、非複屈折性樹枝状体制が観測できた。更に冷却が進み結晶化すると、それぞれの領域内の配向は非複屈折ホメオトロピック領域が直交偏光子の間に見えるようになって部分的に失われた。

スピンコーティング法によって作製された試料は偏光顕微鏡による観察によって、ドロップキャスト法に比べて薄い層を形成しているとわかった。幾つかの試料では、2-3 μm の幅を持つ小さなラインを検出することができた(Fig.2-5)。確実に薄いフィルムを作製することのできる方法で調製した他のサンプルは一様に黒い背景を呈していた。この黒い背景は、極僅かにしか複屈折の起こらない極度に薄い液晶膜に由来している。これらの領域の分析を原子間力顕微鏡で行ったところ、光学顕微鏡により観察できた黒色部分は、単にむき出しの基質ではないことを確認したが、これはドロップキャスト法によって作られた厚いサンプルの光学顕微鏡画像を彷彿とさせる繊維構造を示していた。これは、

液晶が平面的に配置していると考ええると合理的である。確かに、光学的に検出できたスピ
ンコートフィルムの線形構造は何らかの光軸の複屈折であった。これらはサンプルの回転
時には現れ、消えた（当該箇所は Fig.2-5 の上部と下部の写真の赤い楕円で示している）。
これは、Fig.2-6 に示すように、AFM によってこれらの構造をローカライズすることが可
能であった。この例では全体で 1.5-2nm の直径を持つ（光学的に検出された線に似てい
る）物が見られる（付随して小さな細長い凝集物もある）。

先ほどから述べている繊維構造は、拡大して観察すると直径 $0.5\ \mu\text{m}$ の細い繊維で構成さ
れたロープのようなものに見える。他の領域では、細い繊維が集合するのではなく、基板
上に別々に横たわっている様子が伺える。これらの薄い繊維の全長は少なくとも数十 μm
はある。

スピナーティング法の薄膜での相遷移の挙動は光学顕微鏡で観察されたように、太い
線状構造で考えることが出来る。興味深いことに、これはドロップキャスト法で得
られた薄膜とは抜本的な違いがみられた。スピナーコート法で作成した薄膜は室温から最大
129°Cまで加熱し等方相に変化させた時、相転移は検出されなかった。それ故に、一つの遷
移しか観測できなかった。液晶相-等方相遷移ではバルク試料よりもはるかに広い温度範囲
にわたって液晶状態が安定性している。著者らは、サンプルが低温ではガラス状態にある
ことも考えられるが、より重要な点は、大規模な配向秩序が保持されるということを強調
している。秩序だった配向状態の温度帯域の増加は非常に薄い構造に分子を閉じ込めたこ
とによる効果であると考えられる。さらに、空間の閉じ込めも同様に配向に安定を与える。
確かに、等方相にスピナーティングしたサンプルを加熱してから、液晶の状態に冷却し
た後、初期状態の配向が保たれていた。これはドロップキャスト法で作製した分厚
い試料との観察結果とは対照的であった。この様に、同じ溶液から二つの異なる作製法に
よって作った試料は、異なった分子配向の安定と温度挙動を示した。この挙動はバルクの
液晶と比較して、広い温度帯で大規模な均一な配向を可能にすることができるので、実用
化に於いて重要である。

キャストやスピナーコートした試料について得られた結果の概要は、バルク試料と比較し
て、Table.2-2 に記載されている。

異なる方法を用いて溶液から作製したディスコティック液晶 HAT5 は薄膜において、繊
維状の構造を形成する傾向を示した。ドロップキャスト法で作製した分厚いサンプ

ルは安定しない、等方相への加熱し冷却するとサンドイッチセルで見られる HAT5 の典型的な配置になった。すべての薄いサンプルは、スピンコーティング法で作った、熱処理と広い温度範囲の安定の後には永続的に繊維状の集合組織が観測された。もっとも一般的な配向では、薄い濃度から作製した薄い資料で非常に長い繊維の一つが観測された。さらなる研究では明確な分子配向を解明するために X 線散乱を採用する必要がある。しかしながら、長い繊維構造とカラムナルヘキサゴナル相を形成する設定はバルクの HAT5、この相が観察された繊維の中に存在しうることを示唆している。

著者らは、シンプルなテクニック—たとえばスピンコーティング—で均一な平面配向のマイクロメートルサイズの領域でディスコティック液晶の組織を確認した。以上のように、ディスコティック液晶の自己組織化の性質はナノメートルまたはマイクロメートルの構造を作り出すうえで前途有望な手法であると結んでいる。

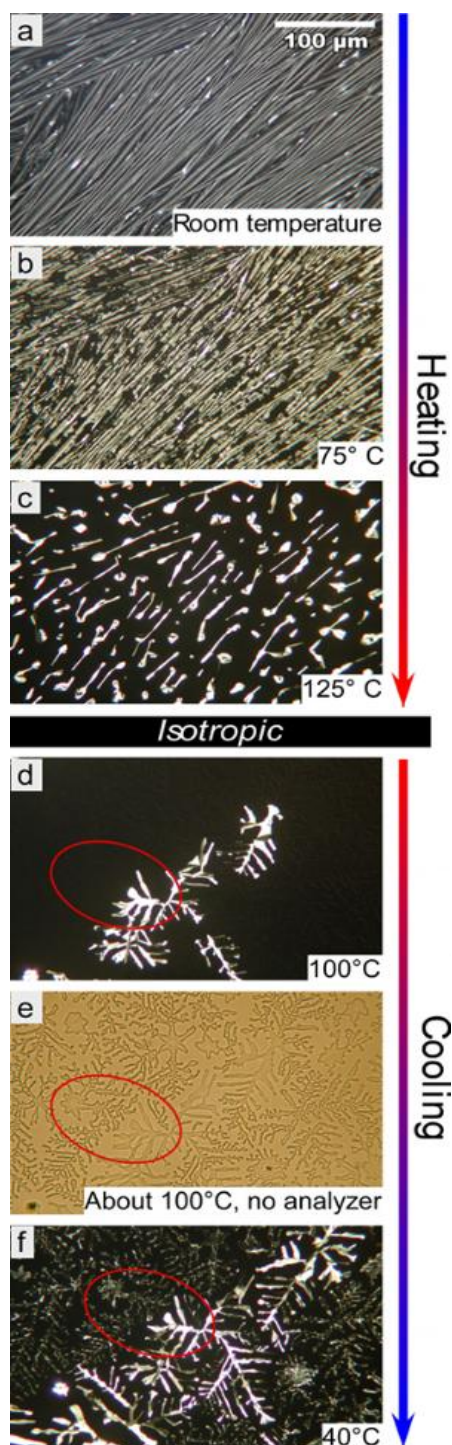


Fig.2-4 ドロップキャスト法によって作製した薄膜の光学顕微鏡画像（すべての画像は直行偏光子を使い撮影した。但し、(e)は検光子を不使用）。

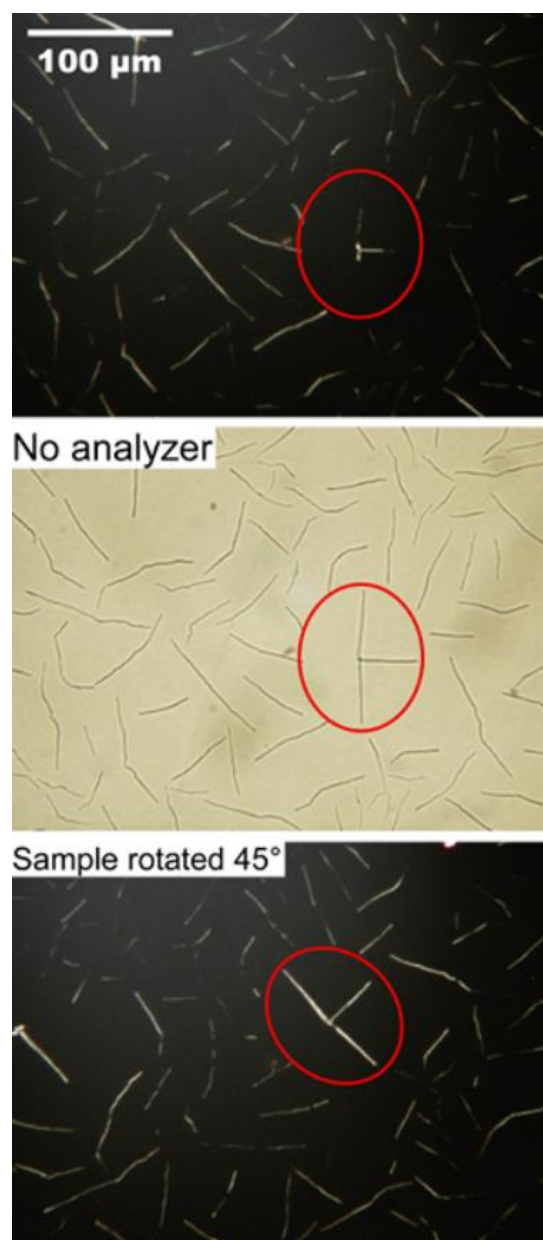


Fig.2-5 スピンコート法によって製作した薄膜の光学顕微鏡画像。

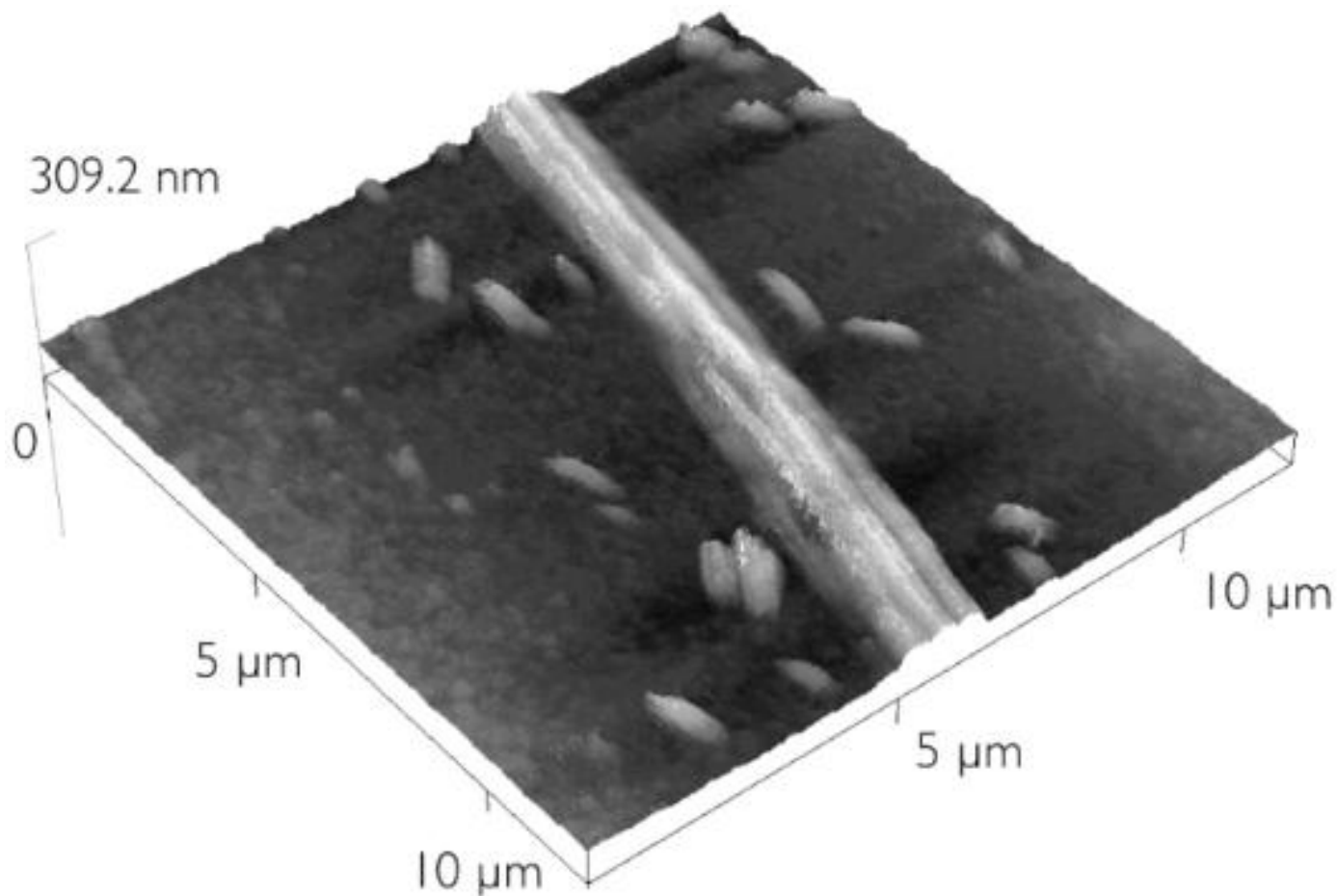


Fig2-6 Fig2-5 でみられた太いロープ状構造と同様の構造の AFM 画像

サンプル	バルク	ドロップキャスト法	スピンコート法
厚さ	一般的に数 μm	光学的複屈折をするのに十分な厚さ	5–50 nm
相転移温度	crystal 69°C Colh 122°C isotropic	crystal 75°C Colh 125°C isotropic	glass (?) 129 °C isotropic
ITO ガラススライド上の典型的な配置と構造	ホメオトロピック、カラムナー相	平面、ホメオトロピック、(準安定)繊維のような構造	平面的、安定した繊維やロープ

Table.2-2 バルク試料と比較した際に異なった結果を示したフィルムの概要

2.3 金ナノ粒子で作られた液晶相

原題 ; Liquid-crystalline phases made of gold nanoparticles

Michal Wojcik, et al. Angew Chem Int Ed Engl. 2009. ⁶

計算シミュレーションによると、金属ナノ粒子は球形にもかかわらず粒子間のポテンシャルの変化によって多様な集合を形成するとされている。これは、非常に魅力的な性質であるが、現実には金属ナノ粒子の大きさが不均一であるため無定形の凝集体しか得られない場合が多い。しかし、稀にはあるが結晶構造を形成し、大規模で複雑な構造の形成されることもあると考えられる。この構造は、金属ナノ粒子の周りの有機保護膜による粒子間の相互作用の調整の結果である著者らは考えている。

この文献で合成した金ナノ粒子の配位子は *n*-アルキルチオールを選択した。*n*-アルキルチオール分子は、棒状または湾曲した形状の核のメソゲンを持つチオールで置換した (Fig.2-7)。金属核の大きさは直接 TEM 法によって測定したところ $2\text{nm} \pm 0.2\text{nm}$ であった。NMR 分光器と元素分析より金属方面の約 65% がチオールで被覆させたと推定された。

最も興味深い結果は、長いくし型の末端を持つ棒状の被覆分子から得た。均一な配向のサンプル (基板に層波ベクトルと平行に配向) の 2 次元 X 線パターン (Fig.2-8) は鋭いブラッグ反射を縦方向に沿って、拡散した信号を赤道方向に沿って示した。これは典型的なスメクチック A 相である。得られた単一な配向のスメクチック相の厚さは約 8nm、層内の平均粒子間距離は約 3nm であった。中間膜と層内の構造は 80°C 付近であれば温度から独立していた。

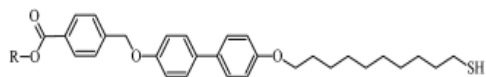
非常に薄い有機副層 (6nm) に比例して層内の粒子の距離 (3nm) は金属中心周りの中間層形成分子の再分配を意味している (Fig.2-9)。液体のような有機層は X 線パターンからも確認された。有機層内での分子の配向性の混乱はスメクチック試料の測定できない光学的な複屈折 ($\Delta n < 0.002$) と一致する。

ナノ粒子の格子の構造は有機保護膜によって操作できる。同じ金属中心を持つが、配位子 2 を持つナノ粒子 (短いフォーク型の尾を持つ) と配位子 3 (2 - オクチルエンドチェーンを持つ) は金粒子が列に配置された相を示す。この構造はいくつかの幅のある代表的な不釣り合いの X 線信号生じる (Fig.2-8)。この信号は fcc や hcp の構造のいずれにも対応していない、これは一般的に剛体球に詰め込まれた時に観測される。このパターンは体心

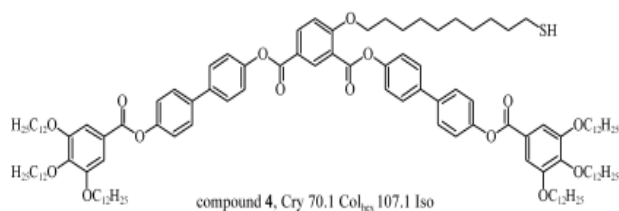
斜方晶系の単位格子を指す。この単位格子の大きさは $a \approx 83$, $b \approx 48$, $c \approx 67$ Å である。a と b の値の比は秩序だって並んだ粒子たちが六方晶系に非常に近いことを示唆している。Fig.2-8 にある信号(101)は赤道方向に沿っても子午線方向に沿っても配置してせず、円柱に沿って粒子が位置的に相関していることを証明している。体心斜方晶系の格子は、単純な六方晶のカラムナー相を変更することによって得ることができる。すなわち、単位格子を縦軸に沿って結晶の縦方向の長さの 1/2 だけ二番目の列に移動することによって得られる (Fig.2-9)。このシフトは、金属クラスターの層に欠陥を生成する。これらの欠陥は下または上の層にある有機分子が移動してくることによって埋められる。結晶格子は、約 150°C で可逆的に溶ける。一つは材料の 2 種類の構造を比較した場合、つまり Au-配位子 2・Au-配位子 3 (コラム相) と Au 配位子 1 (スメクチック相) を比較した場合、これらは密接に関係している。スメクチック相は、縦軸に沿って粒子を移動させ、得られた層から分離することによって得ることができる (Fig.2-9)。

別個に屈曲形コアの分子を金核に修飾する実験を行った (Fig.2-7 の配位子 4 を使用)。最も興味深い結果は、カラムナー相もスメクチック相も大規模な結晶が発見されなかったことである。調整法や温度に関係なく Au-配位子 4 の小角 X 線パターンでは 2 つの拡散した信号が記録された (200°C でナノ粒子は分解する)。信号位置の比 ($q_1/q_2 \approx 1.6-1.7$) はいくつかの熔融金属のために観測されたものと類似していた。Au-配位子 4 粒子の配置は、短距離の FCC または歪んだ正二十面体であることを示唆している。

最後に、化学的に異なる中間層形成分子から形成された修飾層は様々な金属ナノ粒子の集積体を生成することができる。理論的な予想によると、粒子間ポテンシャルの軟化はスメクチック相、カラムナー相、不規則相などの様々な構造の結晶を生産するのに十分な条件であり、形状異方性と配向秩序は、二次的要因にとどまるであろうと著者は結んでいる。



compound 1, R = CH(C₃H₁₃)₂, m.p. 40 °C
 compound 2, R = CH(C₃H₁₃)₂, Cry 60.0 SmI 64.1 SmC 69.7 SmA 73.4 Iso
 compound 3, R = CH(CH₃)C₆H₁₃, Cry 75.9 [SmI 74.9] SmI95.9 SmC 110.6 Iso



compound 4, Cry 70.1 Col_{hex} 107.1 Iso

Fig.2-7 中間相を形成するチオールの分子構造

Cry=crystalline, Sm=smectic, Iso=isotropic,

Col_{hex}=columnar hexagonal.

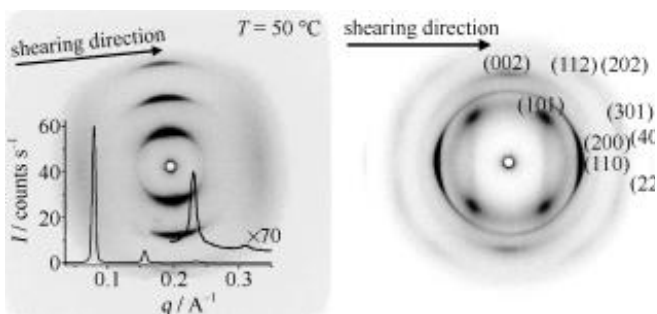


Fig.2-8 左の図：スメクチック相を示した試料の X 線パターン。(中間相は配位子 1) 右の図：コラムナー相を示した試料の X 線パターン。(中間相は配位子 2)

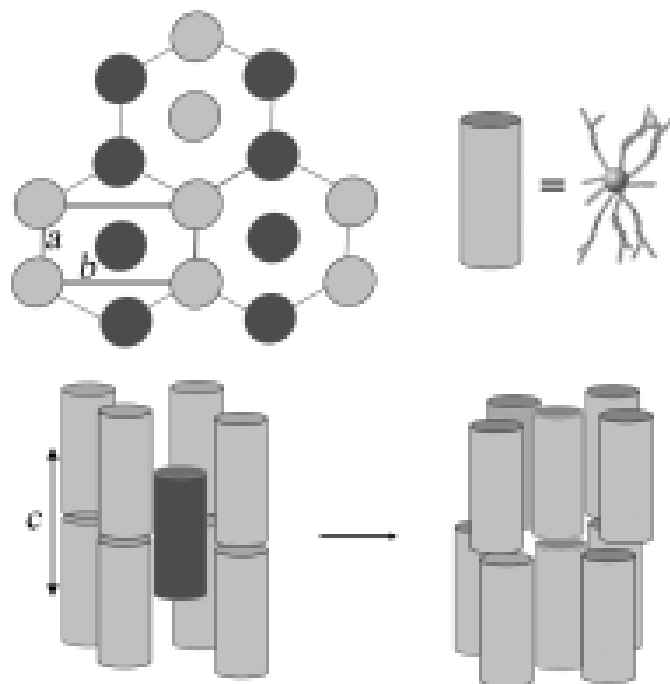


Fig.2-9 カラムナー相中のナノ粒子の配列の模式図 (上からの図と左から見た図)。a,b,c はそれぞれ結晶格子の距離を示す。金ナノ粒子は、各円筒の中心に位置している。各円筒は配向性や位置が無秩序な n-アルキルや中間相を形成するチオール分子で満たされている。

下の図について：スメクチック構造は中間の縦方向の軸に沿って層と層のデカップリングによる粒子の動きによってコラム相を得る事が出来る。

3. 本研究の狙い

本研究では有機半導体であるトリフェニレン誘導体からなるディスコチック液晶の光電変換能を向上させることを目的として、ディスコチック液晶の柱状構造の隙間に、金ナノ粒子が鎖状に充填された構造を作ること、ナノレベルの大きさを持った微細な配線を有機半導体中に自己組織化によって化学的に製作することを目指している。Fig.3-1 は本研究で目指している複合体の構造である。液晶分子の柱の所どころを金ナノ粒子が置換した構造を目指している。この複合体では、液晶分子が光励起させて生じる光キャリアは液晶分子に隣接する金ナノ粒子に捕捉されると考えられ、これにより光伝導度を大きく向上させると期待される。

この際に、液晶分子から金ナノ粒子への電子移動により、金ナノ粒子の表面プラズモン振動の変化が引き起こされる。この表面プラズモン振動の変化により、金ナノ粒子の吸光波長のピークの移動を起こると予測される。

本研究では、この表面プラズモン振動の変化により、金ナノ粒子の吸光波長のピークの移動を確認するために。

1. 金ナノ粒子、ディスコチック液晶 **HAT5** の合成。
2. ディスコチック液晶 **HAT5** の蛍光の金ナノ粒子による消光の観測。
3. 金ナノ粒子と **HAT5** の複合体薄膜試料の作製。
4. **HAT5**・**HAT5**+金ナノ粒子の UV-Vis.吸光度スペクトルの測定。
5. **HAT5**・**HAT5**+金ナノ粒子の示差走査熱量測定。
6. **HAT5**・**HAT5**+金ナノ粒子の X 線回折による結晶構造の測定。
7. **HAT5**・**HAT5**+金ナノ粒子の吸光波長のピークの測定
8. **HAT5**・**HAT5**+金ナノ粒子の蛍光寿命の測定。

以上の 8 つの実験・操作を行った。

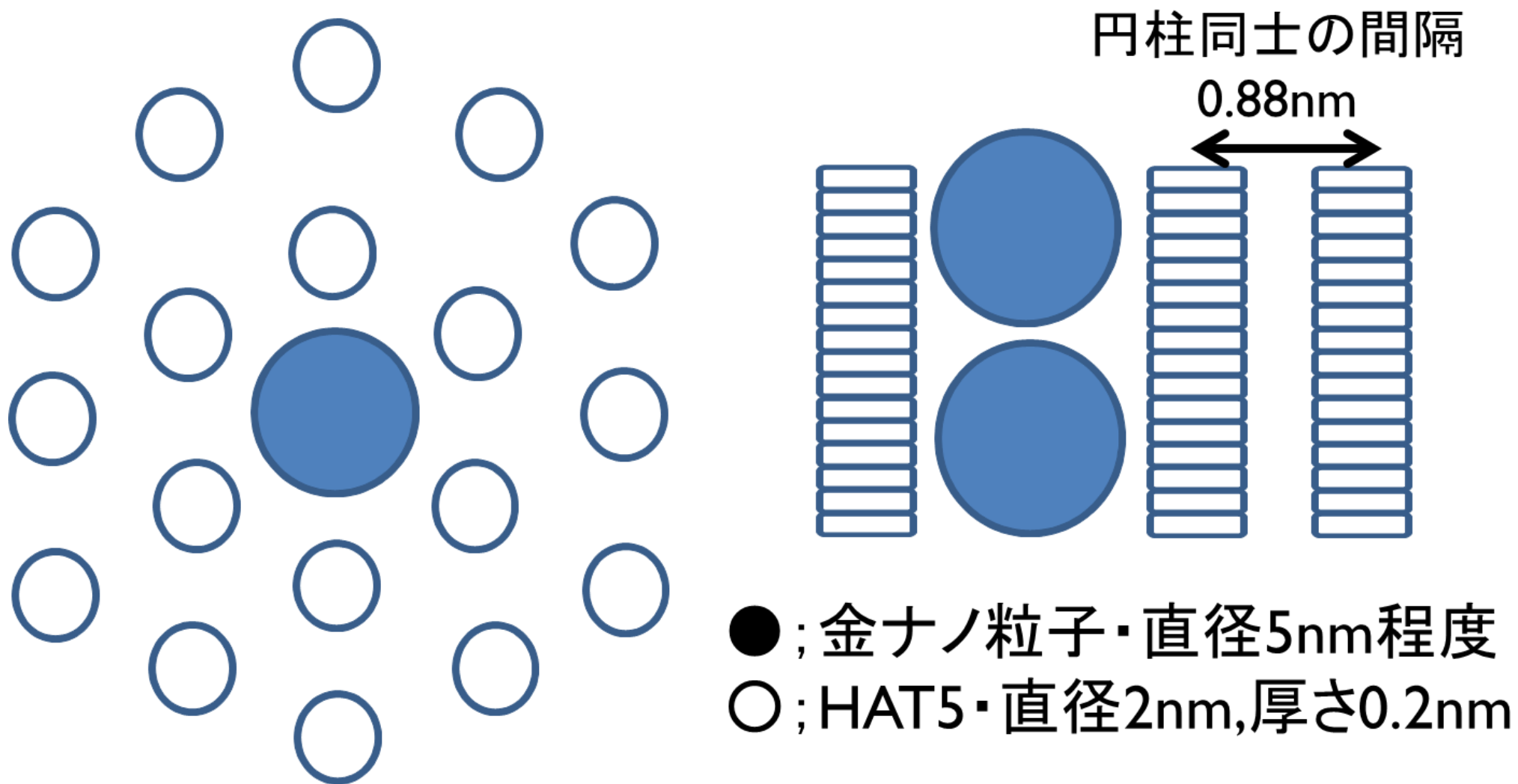


Fig.3-1 金ナノ粒子・HAT5の複合体の模式図（左図；上から、右図；横から）

4. 金ナノ粒子の合成

4.1 金ナノ粒子の合成方法

以下に本研究で用いた金ナノ粒子の合成法について記述する。

1, テトラオクチルアンモニウムブロミド (以下、TOAB) 2.184g (4mmol) とトルエン 100ml を混合し、TOAB トルエン溶液を作った。

1-1, TOAB 混合溶液に超音波を照射した。

2, 塩化金酸四水和物 0.37071g (90.01mmol) と超純水 30ml を混合し、塩化金酸水溶液を作った。

注意, この時、塩化金酸はプラスチック製スパチュラを使用した事。絶対に金属製スパチュラは使用してはいけない。

3, TOAB 混合溶液と塩化金酸水溶液を混合して、撹拌した。すぐに鮮明な赤色になった。

4, メチルベンゼンチオール 0.088g(0.0875mol)とトルエン 70ml を混合し、メチルベンゼンチオールトルエン溶液を作った。

注意, メチルベンゼンチオールは極めて強い悪臭がするので絶対にドラフト内で扱った。

冷蔵庫内に保存されている為、氷状態のメチルベンゼンチオールを溶かす必要がある。

5, 手順 3, で作った溶液とメチルベンゼンチオールトルエン溶液を混合し、しばらく激しく撹拌した。

6, 水素化硼素ナトリウム 0.359g と純水 25ml を混合し、水素化硼素ナトリウム水溶液を作った。

注意, 水素化硼素ナトリウムは大変強い還元剤なので、手につかないように注意した。手袋を使用した。

7, 手順 5, で作った混合溶液と水素化硼素ナトリウム水溶液を混合し、一晩撹拌する。

金ナノ粒子の還元用試薬の準備をする

1, 脱水用硫酸を作る。1ℓ当たり 9.81g・4.99ml の硫酸になる。

2, 炭酸ナトリウム水溶液を作る。500ml 当たり 53g

- 1, 1 日目手順 7,で作った混合溶液を分液ロートに入れ、硫酸→炭酸ナトリウム→イオン交換水の順番で洗浄を 3 から 5 回繰り返す。この手順により粒子を洗浄・脱水した。
- 2, 洗浄・脱水後、ロータリーエバポレーターによって溶媒であるトルエンを除去し、メタノールを加え、凝集させた。
- 3, メタノール中で凝集した金ナノ粒子を濾過し、トルエン中に再拡散することにより金ナノ粒子を得た。
- 4, 金ナノ粒子からロータリーエバポレーターによってトルエンを除去し、その内部に残った金ナノ粒子の質量を計量したところ、0.119g であった。
- 5, 再びトルエン中に再拡散させた。この時、今後の実験で金ナノ粒子を使用しやすい濃度になるように金ナノ粒子濃度を調整した。

使用した器具

500ml 三角フラスコ 1 個、200ml100ml ビーカー各 2 個、金属スパチュラ 1 個、プラスチックスパチュラ 1 個、パストゥールピペット 1 個、薬匙 1 個、ロータリーエバポレーター、精密電子天秤（島津製作所 TW233N）、マグネティックスターラー、ドラフトチャンバー

使用した試薬

塩化金酸四水和物、テトラオクチルアンモニウムブロミド、メチルベンゼンチオール、水素化硼素ナトリウム、硫酸、炭酸ナトリウム、メタノール、トルエン、蒸留水、イオン交換水

4.2 合成結果

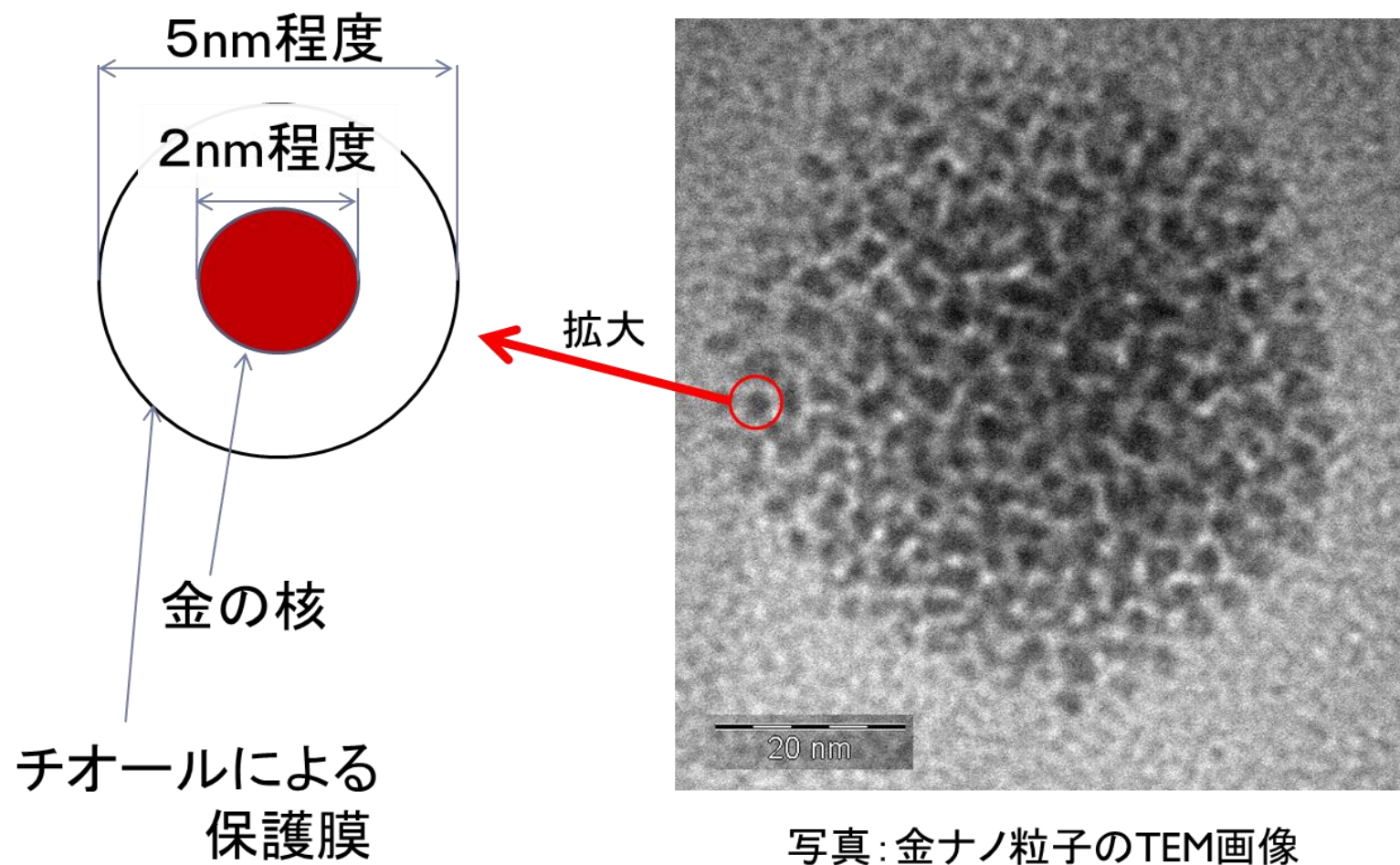


Fig4-1.金ナノ粒子の TEM 画像とその構造

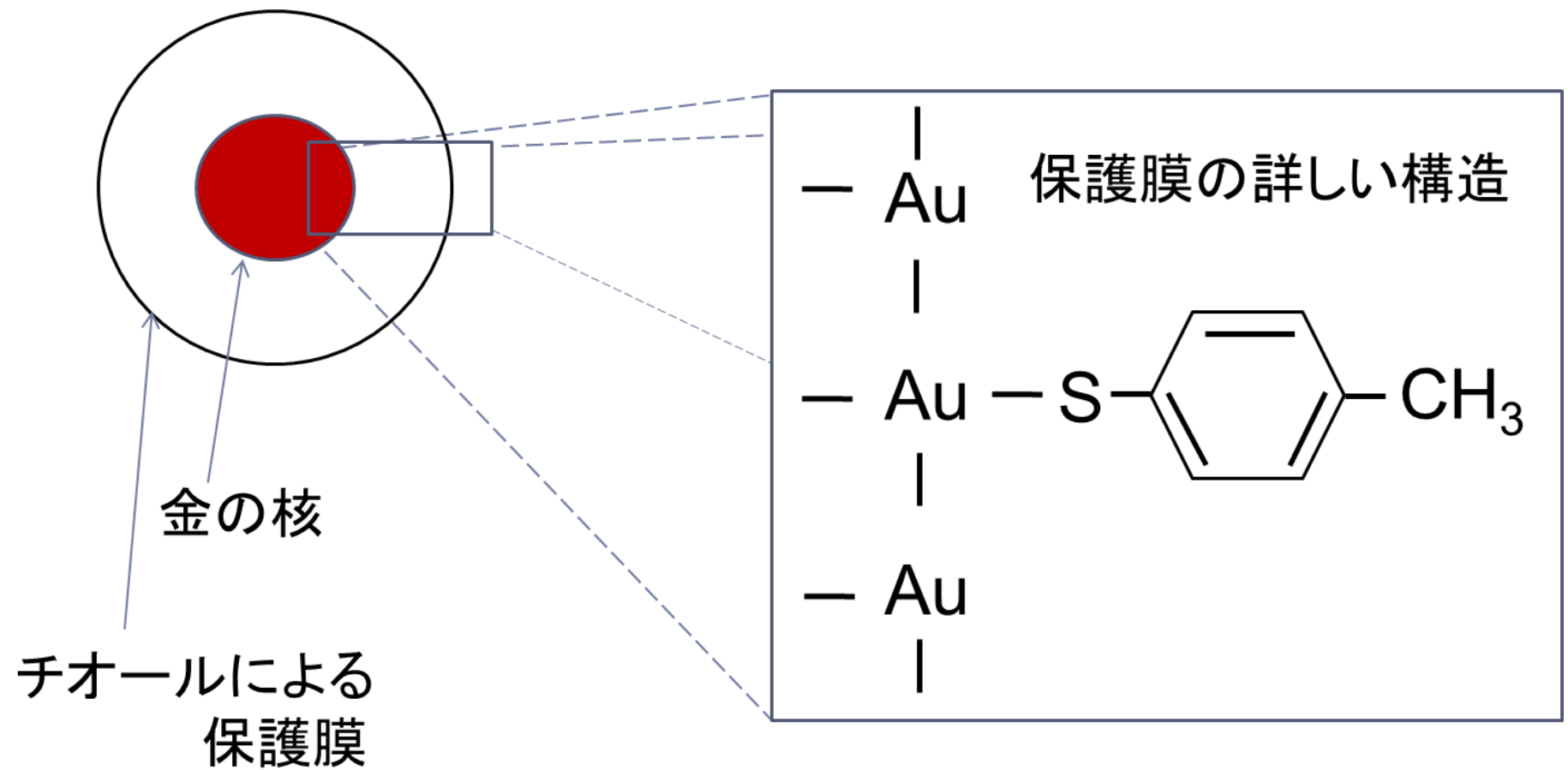


Fig4-2.金ナノ粒子の保護膜の構造

透過型電子顕微鏡 (TEM) により上記の方法により合成した粒子を観測した。Fig.4-1 に得られた TEM 画像を示す。直径は 5nm 程度であった。直径 2nm 程度の金の核の周りにチオールによる保護層が取り巻き全体では直径 5nm 程度の大きさになっている。金ナノ粒子の詳しい構造は Fig.4-2 に示す。

4.3 金ナノ粒子のモル質量の計算

金ナノ粒子 1mol 当たりの質量を計算した。

今回合成された金ナノ粒子では、核となる金粒子の直径は 2nm であった。金の格子定数は 4.0786 Å、今回は 4.08 Å として計算する。結晶構造は面心立方格子である。

一辺 2nm の立方体に含まれる結晶格子は 654 個である。一方で、この立方体表面の金原子は 302 個である。全体の金原子と表面の金原子は 654:302 になった。同一長さの辺・直径を持つ立方体と球の体積比は立方体:球=1:0.524 である。よって今回の金ナノ粒子の核にある金粒子には金原子が

$$625 \times 0.524 \cong 343 \text{ 個}$$

含まれている。

よってこの金粒子の表面には、

$$343 \times \frac{302}{654} \cong 158 \text{ 個}$$

の金原子が露出していることになる。

報告によれば、このうち 70%の金原子がチオールとの共有結合を作るとある⁶ので、

$$158 \times 0.7 \cong 111 \text{ 個}$$

の金原子がチオールとの共有結合を作っていることになる。

よって金ナノ粒子は 343 個の金原子と 111 本のチオール保護基 (C₇H₇S=123) で構成されているとわかる。よって金ナノ粒子は 1mol 当たり

$$343 \times 197 \text{ g/mol} + 111 \times 123 \text{ g/mol} = 81200 \text{ g/mol}$$

である。

今回の合成で得られた金ナノ粒子は 0.119g であったので 1.465×10^{-6} mol に相当する。

4.4 考察

投入した塩化金酸に対する収率を計算する。

今回は塩化金酸四水和物を使用した。 $\text{HAuCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ のモル質量は 411.85g/mol であるので、今回使用した塩化金酸四水和物は

$$\frac{0.37071\text{g}}{411.85\text{g/mol}} = 9.0010 \times 10^{-4}\text{mol}$$

に相当する。

金の原子量は 196.97g/mol である。今回投入した金原子は

$$9.0010\text{mol} \times 196.97\text{g/mol} = 0.17729\text{g}$$

である。

今回得られた金ナノ粒子 0.119g 中に金原子は

$$0.119\text{g} \times \frac{343 \times 197\text{g/mol}}{343 \times 197\text{g/mol} + 111 \times 123\text{g/mol}} = 0.0990\text{g}$$

含まれている。

投入した金に対する、金ナノ粒子になった金の割合は

$$\frac{0.0990\text{g}}{0.177\text{g}} = 0.559$$

であった。

今回の合成の投入した金に対する収率は 55.9% であった。金の損失は精製の過程の界面活性剤の除去の際に失われたと考えられる。

4.5 まとめ

金ナノ粒子を合成した。得られた金ナノ粒子は直径 5nm 、中心核の金の粒子は直径 2nm であった。金の核の周りにチオールによる保護層が取り巻いた構造をしている。金ナノ粒子のモル質量は $8.12 \times 10^4\text{g/mol}$ であると考えられる。

投入した金に対する収率は 55.9% であった。

5.有機半導体液晶の合成

5.1 有機半導体液晶 HAT5 の合成

以下に本研究で採用した有機半導体液晶 2,3,6,7,10,11-hexakis(pentyloxy)triphenylene (以下 HAT5) の合成法について記述する。

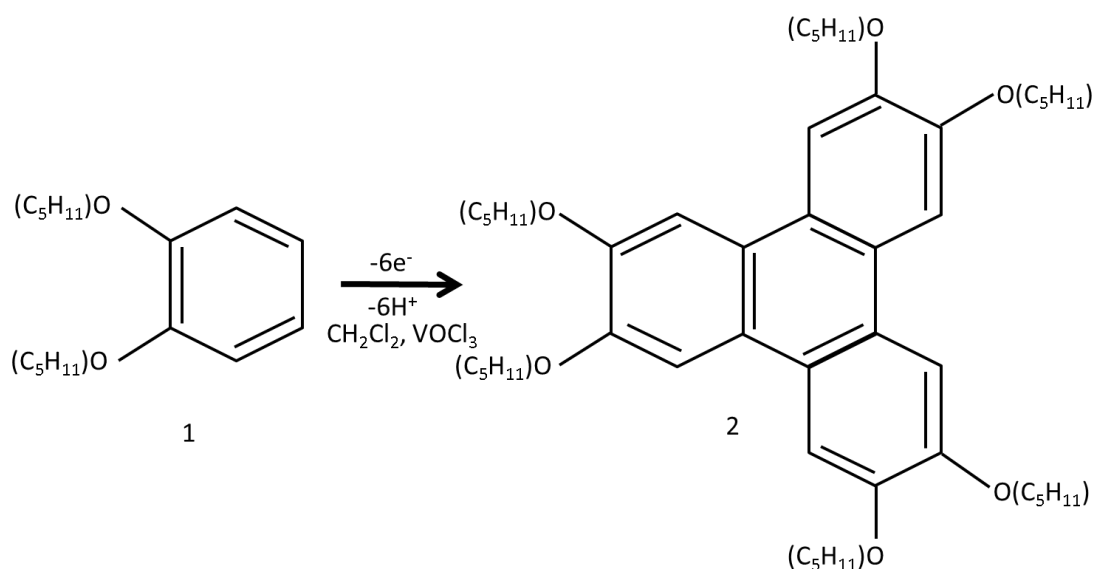


Fig.5-1 HAT5 の合成法

1 ; 1,2- dipentyloxybenzen 2 ; 2,3,6,7,10,11-hexakis(pentyloxy)triphenylene

合成の 1 段階目として、1,2- ジペンチルオキシベンゼンの合成を行った。

1、ブromoペンタン（4.650g,0.0375mol）を窒素下にてカテコール(1.1g,0.01mol)と炭酸カリウム(6.2g,0.0458mol)のエタノール(100ml)混合溶液に加え激しく撹拌した。

2、反応混合物をエタノール豊富な環境下で 16 時間還流しながらセライトで濾過した。

3、真空中で濾過し濃縮した。

4、得られた濾液をシリカでカラムクロマトグラフィーを行い 1 : 1 ジクロロメチレン : 軽油にて溶出させた。

5、淡黄色の油として 1,2- ジペンチルオキシベンゼンを得た。

合成の 2 段階目として、HAT5 の合成を行った。

6、1,2- ジペンチルオキシベンゼン(1.375g,0.0055mol)をジクロロメタン(20ml)中鉄Ⅲ塩化物(2.66g,0.0165mol)に硫酸 2 滴とともに加え、激しく撹拌する。

7、反応は、ガスの発生とともに進行した

8、45 分後にメタノール(60ml)で急冷して、反応を停止させた。

9、反応混合物を濾過した。

10、得られた黒色固体を真空中で濃縮し、ろ液をカラムクロマトグラフィーに付した。

11、溶出は 1 : 1 ジクロロメチレン : 軽油にて行い、淡黄色の固体を得た。この固体が HAT5 である。

12、得られた HAT5 をエタノール中で再結晶化した。

5.2 有機半導体 HAT5 の構造と性質

今回使用した有機半導体液晶について

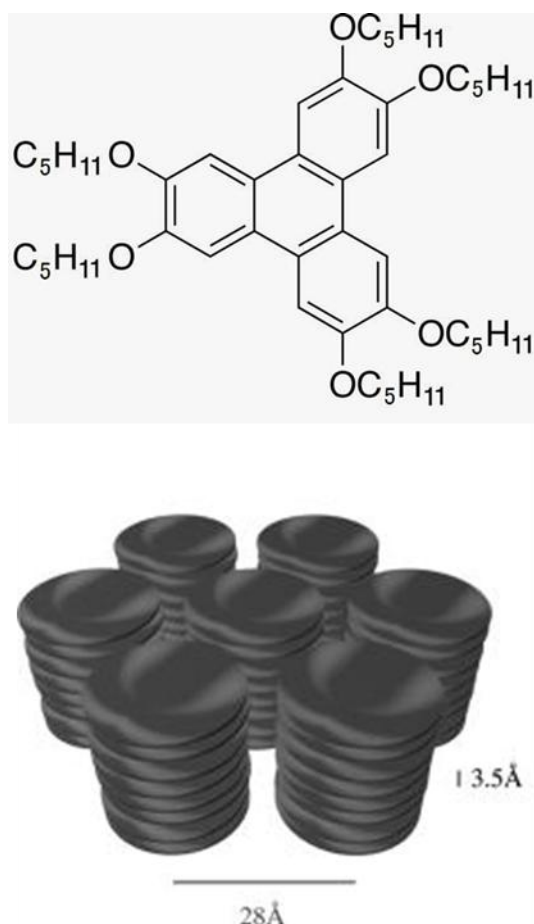


Fig5-2.HAT5 の構造

液晶点 ; 69°C

融点 ; 122°C

分子量 : 1230g/mol

この液晶は代表的なディスコティック液晶である。トリフェニレンの部分の π 電子が隣

接する分子の π 電子と相互作用して半導体性を示す。ベンゼン環の周りには炭素数5のひげ状のアルキル基が周囲に6本伸びていて、これが液晶性を発現している。

5.3 計算科学

B3LYP/6-31++G**レベルで Gaussian 09 により構造最適化を行い HAT5 の HOMO と LUMO のエネルギー準位を求めところ、HOMO は-5.08V、LUMO は-0.68eV となった。文献¹⁴によれば、バルクのバンドギャップは気体状態に比べ縮小し、価電子帯は1eV程度上昇、伝導帯は1eV程度下降するとある。今回は、バルクの液晶を使用する為、価電子帯の上限は-4.08V、伝導帯の下限は-1.68eVである。

5.4 まとめ

ディスコティック液晶 HAT5 を合成した。液晶点；69℃、融点；122℃であった。Gaussian09 を用いて HAT5 の HOMO と LUMO エネルギー準位を求めた。HOMO は-5.08V、LUMO は-0.68eV となった。バルクにおけるバンドギャップの縮小を考慮した結果、価電子帯の上限は-4.08V、伝導帯の下限は-1.68eV となった。

6. 金ナノ粒子による HAT5 の消光の観測

6.1 目的

ディスコティック液晶 HAT5 は蛍光性である。蛍光を失うとすれば、新規に別の失活過程が生じているはずである。金ナノ粒子は HAT5 の LUMO から電子を受け取る可能性がある。よって、その電子の授受は消光実験を行うことで確かめる事が出来る。本章では HAT5 溶液に金ナノ粒子を添加した場合の蛍光強度を測定することでその消光を確かめ、HAT5・金ナノ粒子間の電子またはエネルギーの授受を確認する。

6.2 実験方法

液晶分子 HAT5 から金ナノ粒子への電子の移動を確認するために HAT5 の蛍光スペクトルを測定した。蛍光分光光度計（日立 F-4500）を使用した。蛍光物質として HAT5 を $0.20 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ 含んだトルエン溶液に消光物質として金ナノ粒子を加え、各濃度における蛍光の強度を測定した。励起光の波長は 355nm を使用した 0 nmol/l、62nmol/l、120nmol/l、190nmol/l、250nmol/l、310nmol/l、370nmol/l、550nmol/l、620nmol/l、1200nmol/l の 10 種類について測定した。

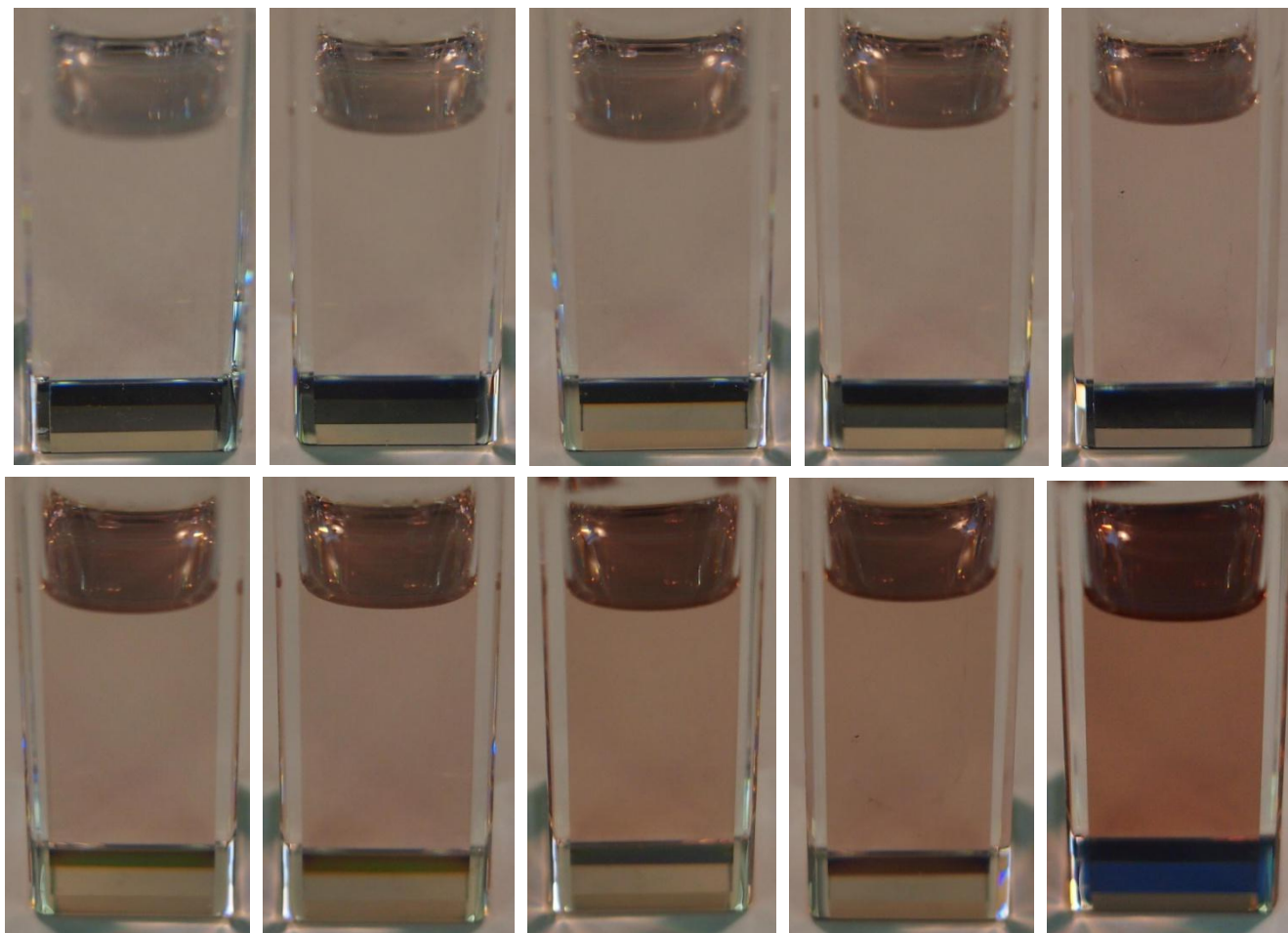


Fig.6-1 測定に用いた試料の画像

(だんだんと赤茶色になっているのは金ナノ粒子による。左上から右下に順番に

0 nmol/l、62nmol/l、120nmol/l、190nmol/l、250nmol/l、310nmol/l、370nmol/l、550nmol/l、620nmol/l、1200nmol/l)

6.3 実験結果

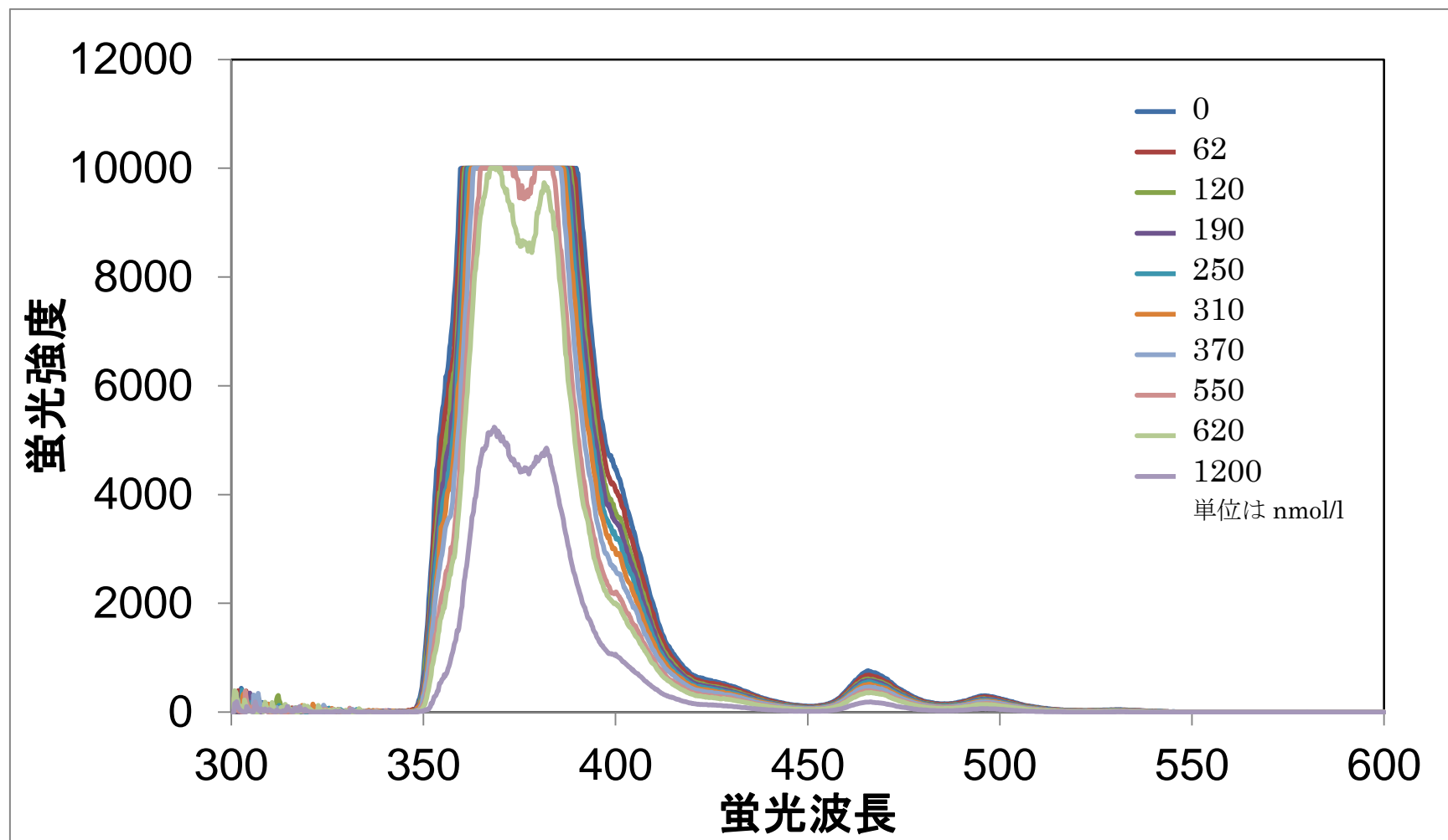


Fig.6-2-1 HAT5 溶液に金ナノ粒子を添加した際の消光実験の結果

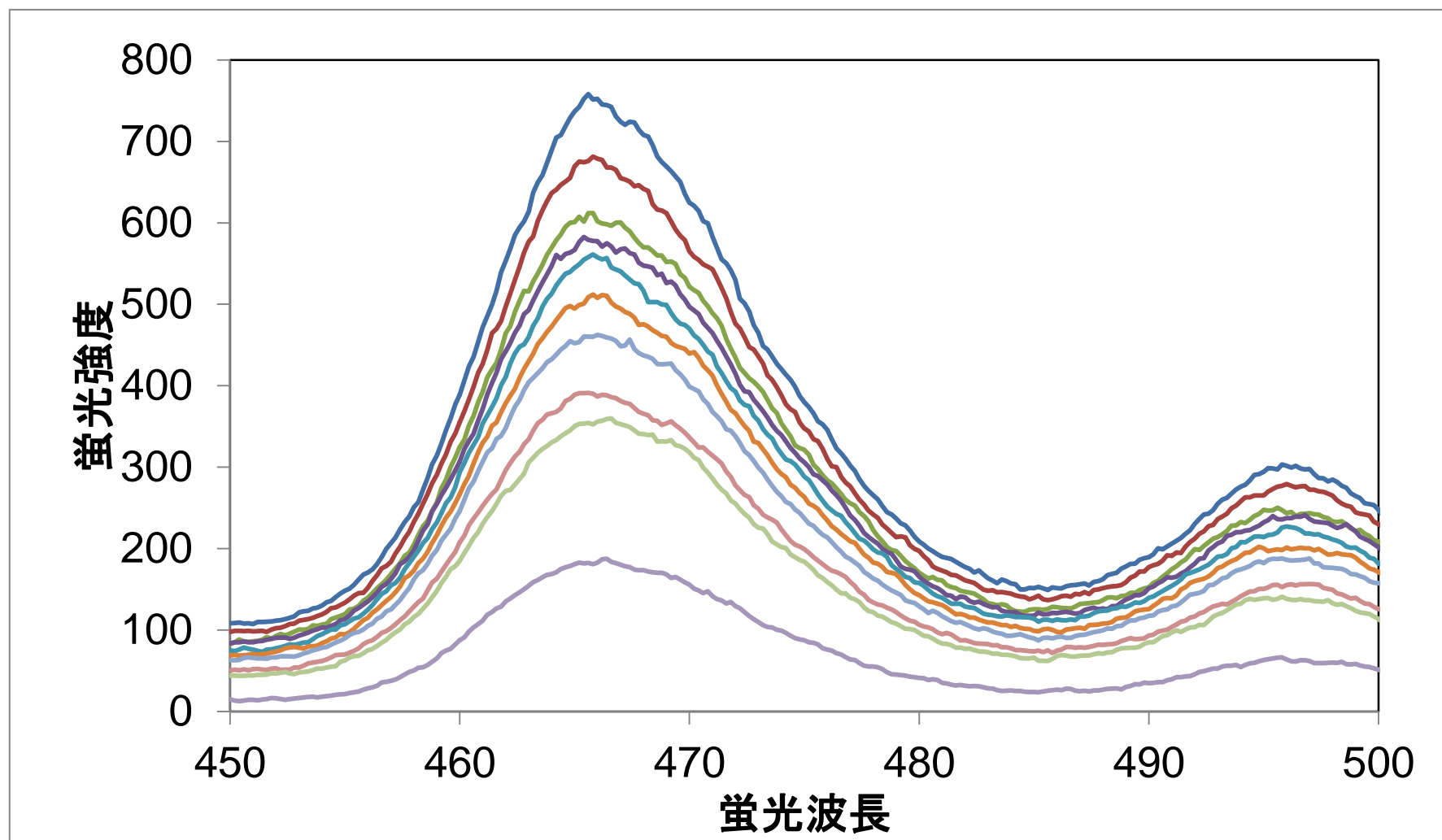


Fig.6-2-2 HAT5 溶液に金ナノ粒子を添加した際の消光実験の結果(450nm から 500nm を切り出した)

Fig.6-2-1 は今回観測された HAT5 溶液に金ナノ粒子を添加した際の消光実験の結果である。375nm にきわめて強い蛍光があるが、測定可能限界を超えている為、今回は 466nm のピークにより蛍光強度の比較を行う。Fig.6-2-2 から 466nm の値を取り出したものを Table6-1.にまとめた。

金ナノ粒子濃度 (n mol/L)	466nm	I/I ₀ (466nm)
0	750	1
62	680	1.1
120	600	1.3
190	580	1.3
250	560	1.4
310	510	1.5
370	460	1.6
550	390	2.0
620	360	2.1
1200	180	4.1

Table6-1.466nm に於ける消光の様子 (I₀は金ナノ粒子濃度 0nmol/l の値)

I/I₀は各金ナノ粒子濃度に於ける蛍光強度を金ナノ粒子濃度 0nmol/l の値に於ける蛍光強度で割ったもので、次項に示す Stern-Volmer プロットにて使用する数値である。切片は必ず 1 になる。この数値が大きければ大きいほど蛍光は弱くなっていることになる。

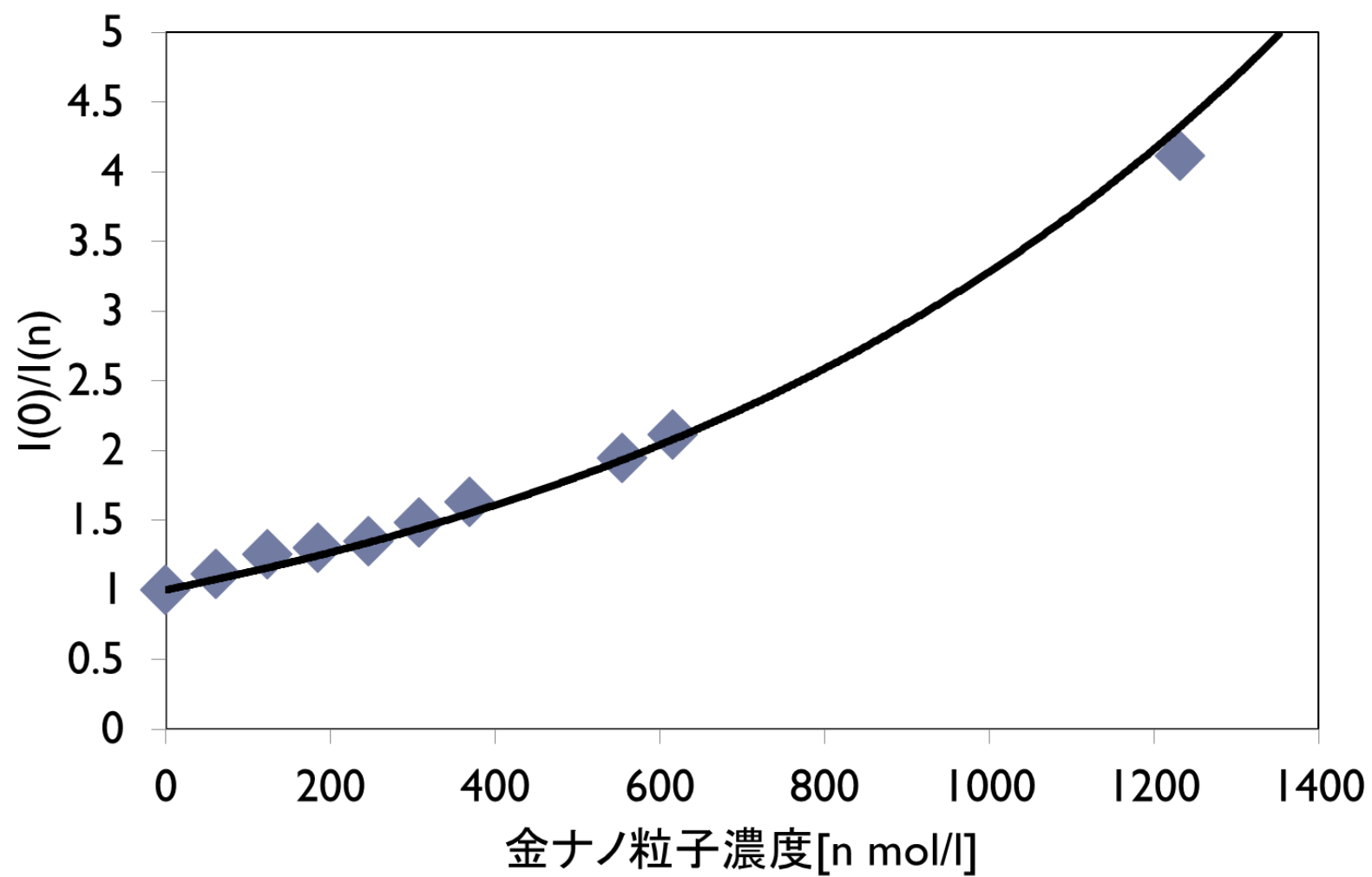


Fig.6-3 466nm における Stern-Volmer プロット (黒い線は視覚的な補助である)

6.4 解析結果

Stern-Volmer 式は以下のように知られている。

$$\frac{I_0}{I} = 1 + \frac{k_q}{k_{fl} + k_{nr}}[Q]$$

I_0 ; 消光剤を加えていない試料の蛍光強度 I ; 蛍光強度 k_q ; 消光過程の速度定数

k_{fl} ; 蛍光過程の速度定数 k_{nr} ; 無放射過程の速度定数 $[Q]$; 消光剤の濃度

上式からもわかるように、Stern-Volmer プロットは切片 1 の一次関数になるはずである。しかしながら今回の Stern-Volmer プロット (Fig.6-3) は、非線形となっている。Fig.6-1 の各金ナノ粒子濃度における溶液の様子を写した写真から、金ナノ粒子濃度が上がるにつれて、明らかに溶液の色が濃くなっているのがわかる。今回は、液晶分子 HAT5 から金ナノ粒子への電子の移動による蛍光強度の低下と、金ナノ粒子の自己吸収による蛍光強度の低下の両方を考慮に入れる必要があると考えられる。よって、今回は金ナノ粒子による自己吸収を考慮に入れた Stern-Volmer 式を考える必要がある。

金ナノ粒子による自己吸収を考慮した修正 Stern-Volmer 式

$$\frac{I_0}{I} = \left\{ 1 + \left(\frac{k_q}{k_{fl} + k_{nr}} \right) [Q] \right\} e^{(\varepsilon_{355nm} + \varepsilon_{466nm})[Q]l}$$

l : 光路長 ε_{355nm} : 355nm におけるモル吸光係数 ε_{466nm} : 466nm におけるモル吸光係数

中かっこの中身が本来の stern-volmer 式、指数関数の部分が金ナノ粒子による自己吸収を示している。この式に基づいて Table6-1.の結果から金ナノ粒子による自己吸収の影響を取り除いた。

金ナノ粒子濃度 (n mol/L)	466nm	I/I0(466nm)	変更後	
0	750	1	1	1
62	680	1.1	1.1	1.1
120	600	1.3	1.2	1.2
190	580	1.3	1.2	1.2
250	560	1.4	1.2	1.2
310	510	1.5	1.3	1.3
370	460	1.6	1.4	1.4
550	390	2.0	1.5	1.5
620	360	2.1	1.6	1.6
1200	180	4.1	2.2	2.2

Table.6-2 金ナノ粒子による自己吸収を考慮した修正 Stern-Volmer プロット

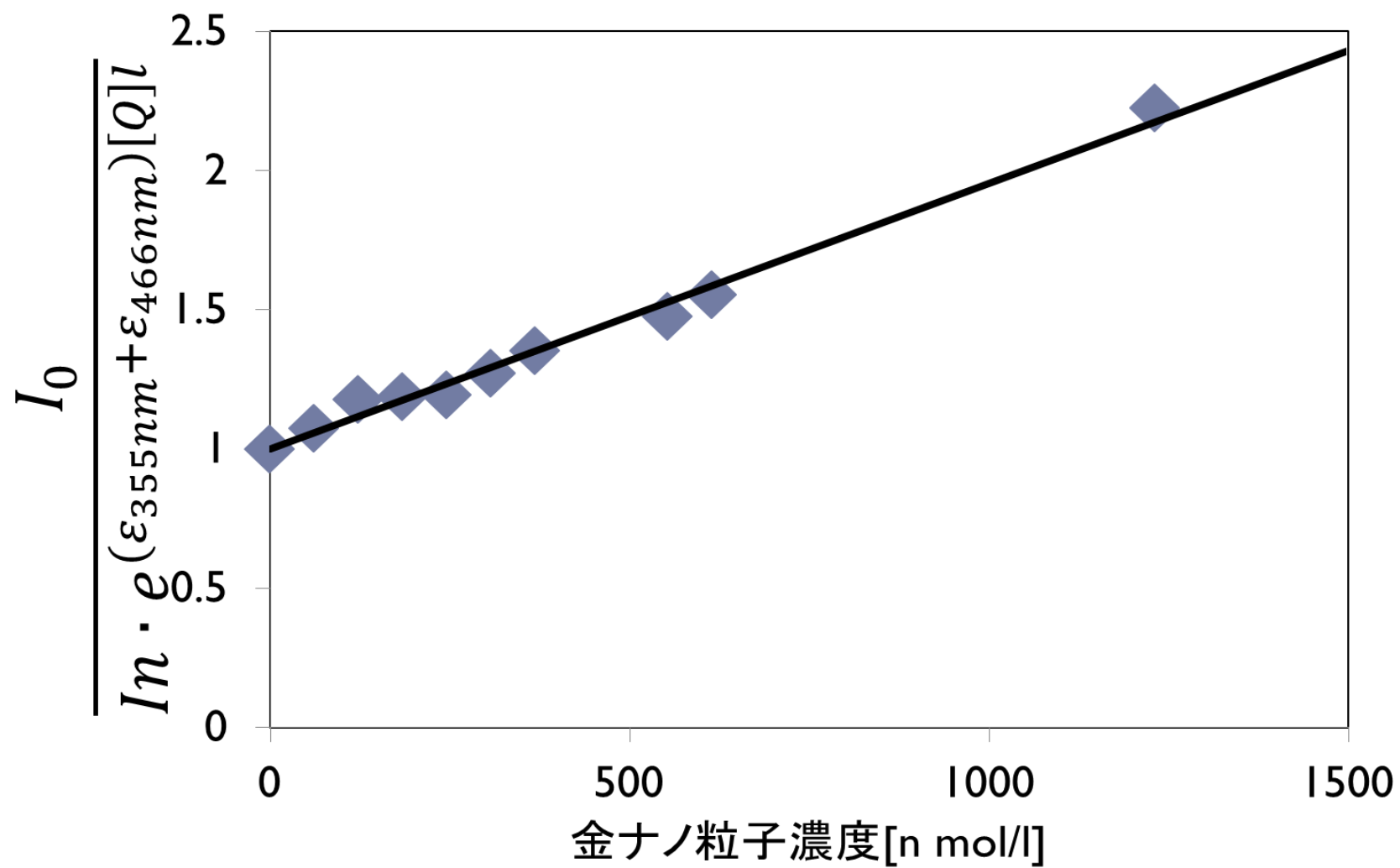


Fig.6-4 金ナノ粒子による自己吸収を考慮した修正 Stern-Volmer プロット

Table.6-2 と Fig.6-4 の結果は、ほぼ直線上に並んでおり、液晶分子 HAT5 の金ナノ粒子による消光を示した結果・グラフであると見る事が出来る。

6.5 考察

6.4にある通り、Stern-Volmer 式は以下のように知られている。

$$\frac{I_0}{I} = 1 + \frac{k_q}{k_{fl} + k_{nr}}[Q]$$

金ナノ粒子による自己吸収を考慮したところ、金ナノ粒子による HAT5 の消光の Stern-Volmer 式は、

$$\frac{I_0}{I} = 1 + 0.001[Q]$$

となった。

$$\frac{k_q}{k_{fl} + k_{nr}} = 0.001$$

である。

Table.6-2 と Fig.6-4 より、液晶分子 HAT5 の金ナノ粒子による消光が確認できた。

以上の結果により、HAT5 の励起状態が金ナノ粒子によって失活している事が確認された。このことは、励起状態の HAT5 から金ナノ粒子へのエネルギー遷移または電子移動を示していると考えられる。

6.6 まとめ

液晶分子 HAT5 から金ナノ粒子への失活を確認するために HAT5 の蛍光スペクトルを測定した。蛍光物質として HAT5 を含んだトルエン溶液に、消光物質として金ナノ粒子を段階的に加え、各濃度における蛍光の強度を測定した。

その結果、本来線形であるはずの Stern-Volmer プロット非線形となった。これは、金ナノ粒子の自己吸収による影響と HAT5 から金ナノ粒子への電子の移動の影響の両方が重なった為であると考え、金ナノ粒子による自己吸収を考慮に入れた修正 Stern-Volmer 式によって再計算を行った。その結果、Stern-Volmer プロットは線形となった。この結果は HAT5 の金ナノ粒子による消光を示した結果であると考えられる。

これにより、金ナノ粒子を加えた際の消光が確認され、液晶分子から金ナノ粒子へのエネルギー遷移もしくは電子移動が確認できた。

7. 示差走査熱量測定

7.1 目的

HAT5 薄膜・HAT5 と金ナノ粒子の複合体薄膜の状態は温度に依存する。温度による試料の状態変化を観測することを目的として示差走査熱量測定を行った。薄膜状態の HAT5 薄膜・HAT5 と金ナノ粒子の複合体薄膜はバルクのものとは数度程度相転移温度が変化するという報告がある⁴。本章では HAT5 薄膜・HAT5 と金ナノ粒子の複合体薄膜の温度に依存する状態を観測し、今後の実験時に材料の状態を把握する為に示差走査熱量測定を行った。

7.2 実験方法

純粋 HAT5 薄膜・HAT5 : 金ナノ粒子 = 10 : 1 (重量比) の薄膜の示差走査熱量測定を行った。装置は示差走査熱量測定計 (マックサイエンス DSC 3100) を使用した。(以降、HAT5 と金ナノ粒子の濃度比は重量比で表す。)

7.3 示差走査熱量測定の結果

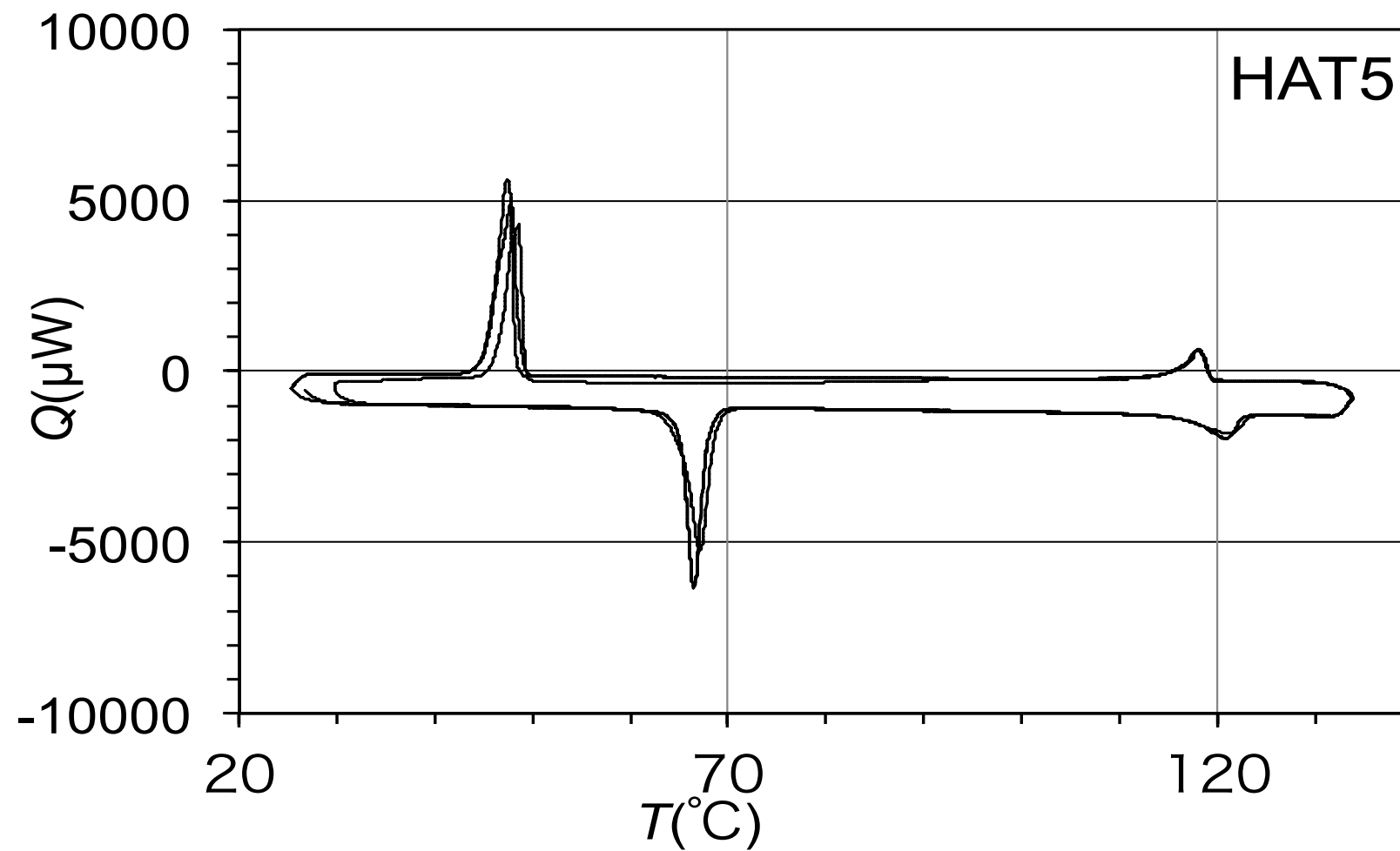


Fig.7-1 純粋 HAT5 試料の示差走査熱量測定の結果

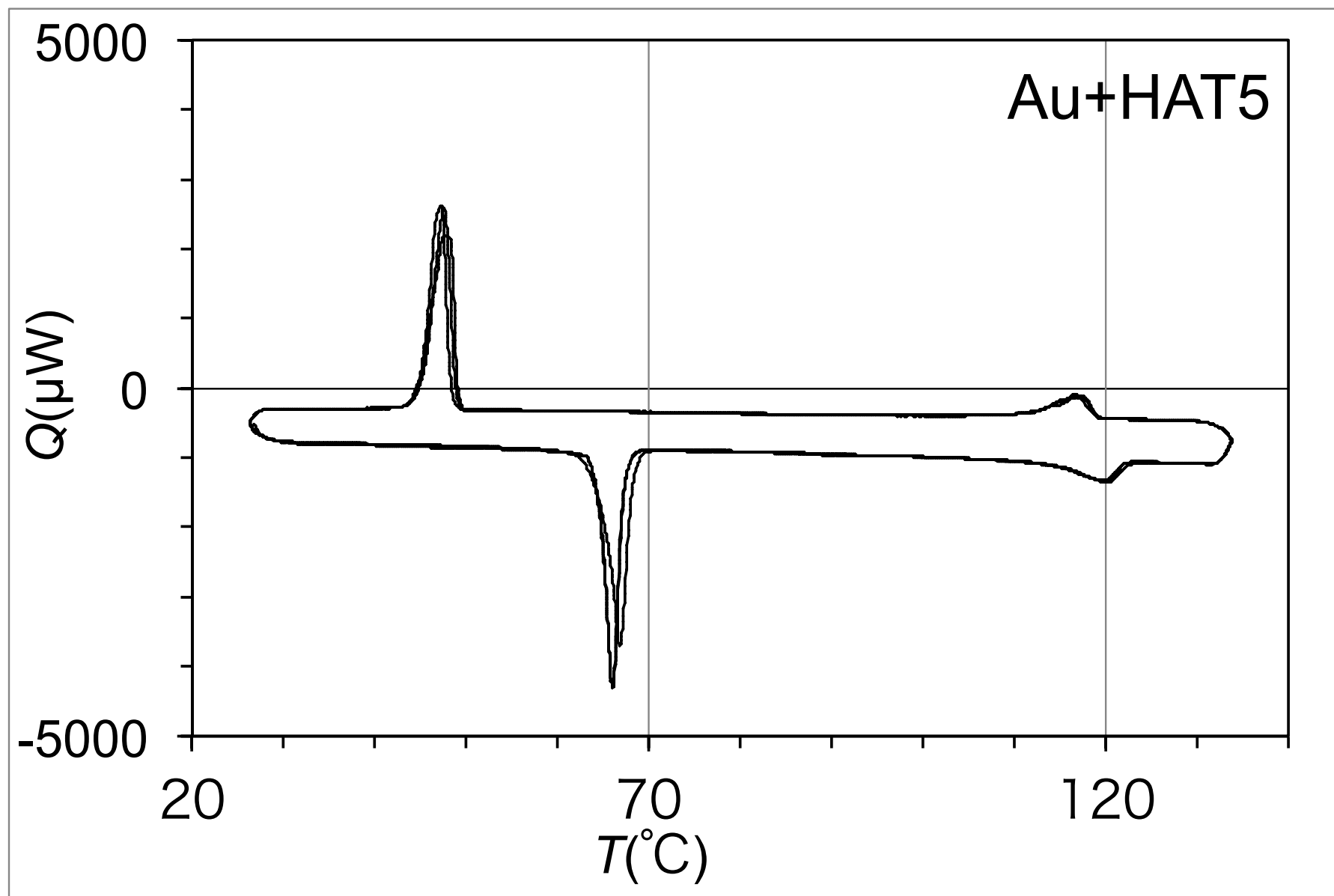


Fig.7-2 HAT5:金ナノ粒子=10:1 の試料の示差走査熱量測定の結果

7.4 解析と考察

Fig7-5-1 と Fig7-5-2 より純粋 HAT5 試料と HAT5:金ナノ粒子=10:1 の試料の相転移は以下の Table.7-1 のようにまとめられる。

Composite	Thermal transitions/°C	
	Heating scan	Cooling scan
純粋 HAT5	Cr 66 Colh 121 I	I 117 Colh 47 Cr
HAT5+Au	Cr 66 Colh 120 I	I 117 Colh 48 Cr
HAT5(バルク)	Cr 69 Colh 122 I	

Table.7-1 純粋 HAT5 試料と HAT5:金ナノ粒子=10:1 の試料の相転移温度

Cr;結晶、Colh;ヘキサゴナルカラムナー、I;等方相（HAT5(バルク)は参考値）

純粋 HAT5 試料と HAT5 と金ナノ粒子の複合体の試料の両者の間に大差はない。両者とも、HAT5 のバルクの試料より 1°Cから 3°C程度、相転移温度が低くなっている。

この結果は 2.1 ディスコティック液晶母材中への金ナノ粒子のインターカレーションでの報告と合致している。

7.5 まとめ

示差走査熱量測定を行い、純粋 HAT5、HAT5 と金ナノ粒子の複合体の融点、液晶点を調べた。純粋 HAT5 試料と HAT5 と金ナノ粒子の複合体試料の間に液晶点・融点の違いはほとんど見られなかった。両者とも、HAT5 のバルクの試料より 1°Cから 3°C程度、相転移温度が低くなっていた。

8. X線回折による結晶構造の測定

8.1 目的

HAT5 薄膜と HAT5 と金ナノ粒子の複合体薄膜の結晶構造を測定することを目的として X 線回折による結晶構造の測定を行った。

8.2 実験方法

HAT5 薄膜、HAT5 : 金ナノ粒子 = 10 : 1 の薄膜の結晶構造を X 線回折によって測定した。薄膜評価用 X 線回折装置（リガク Ultima III）を使用した。

8.3 X 線回折の結果

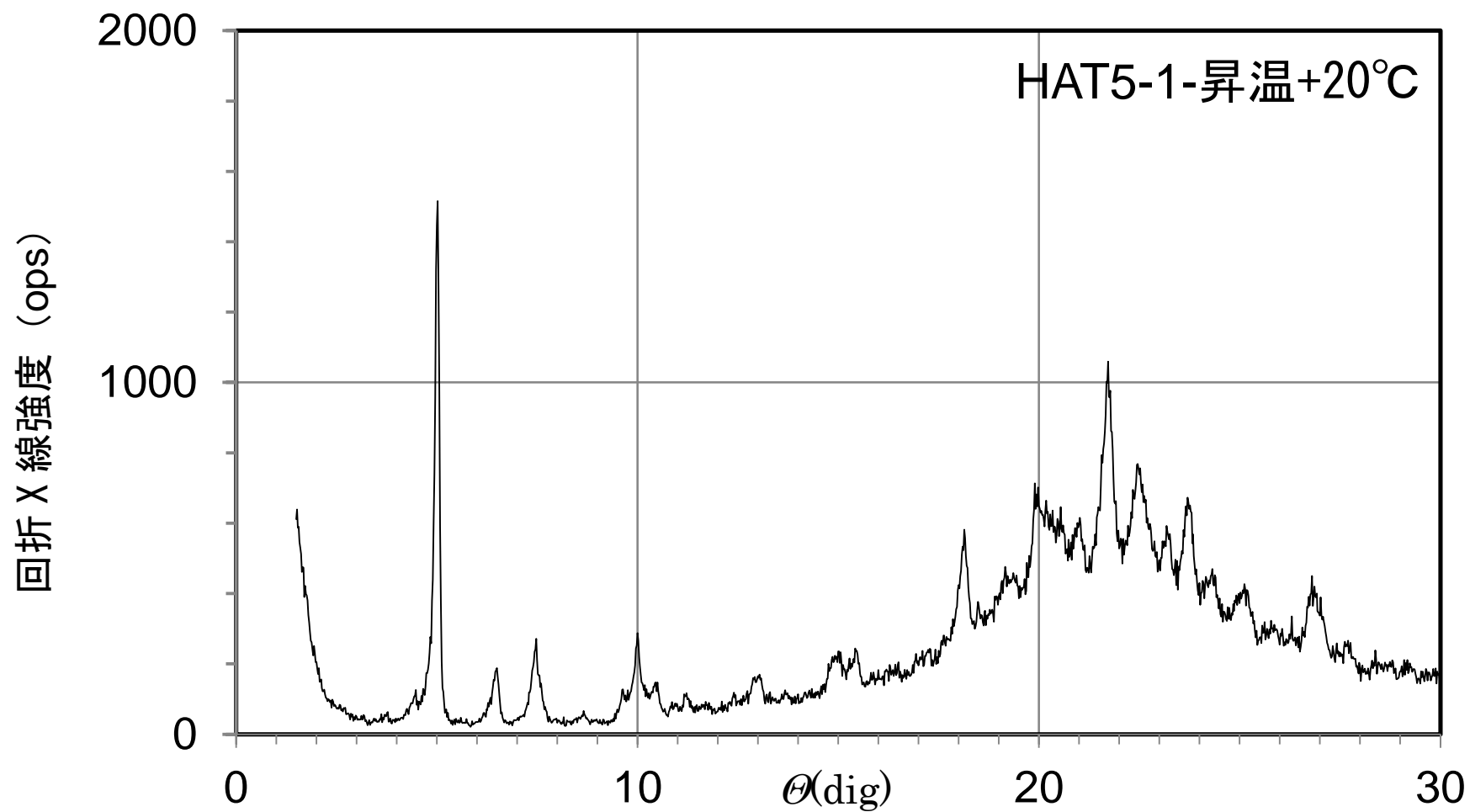


Fig.8-1 純粋 HAT5 試料の X 線回折の結果 (昇温+20°C)

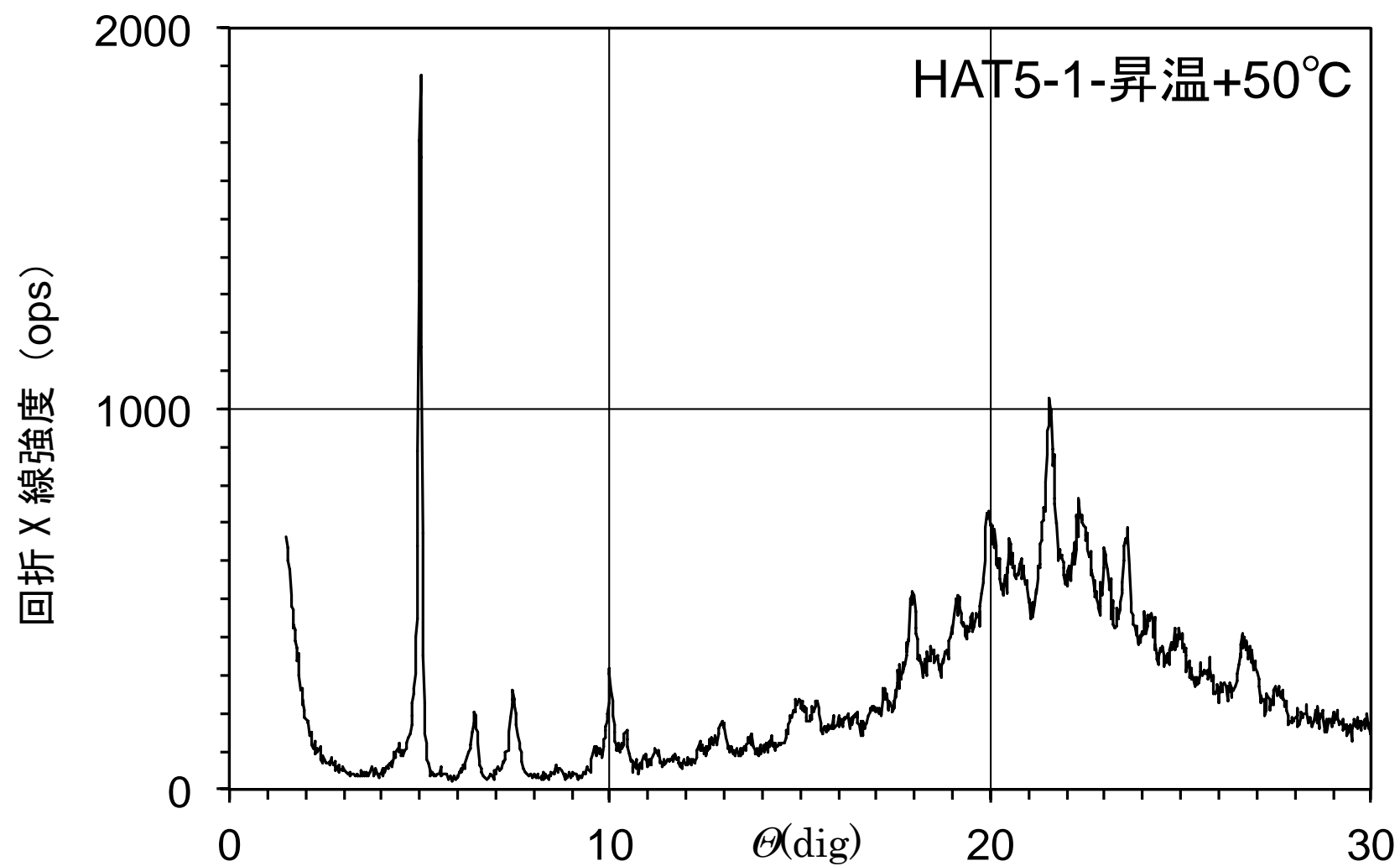


Fig.8-2 純粋 HAT5 試料の X 線回折の結果 (昇温+50°C)

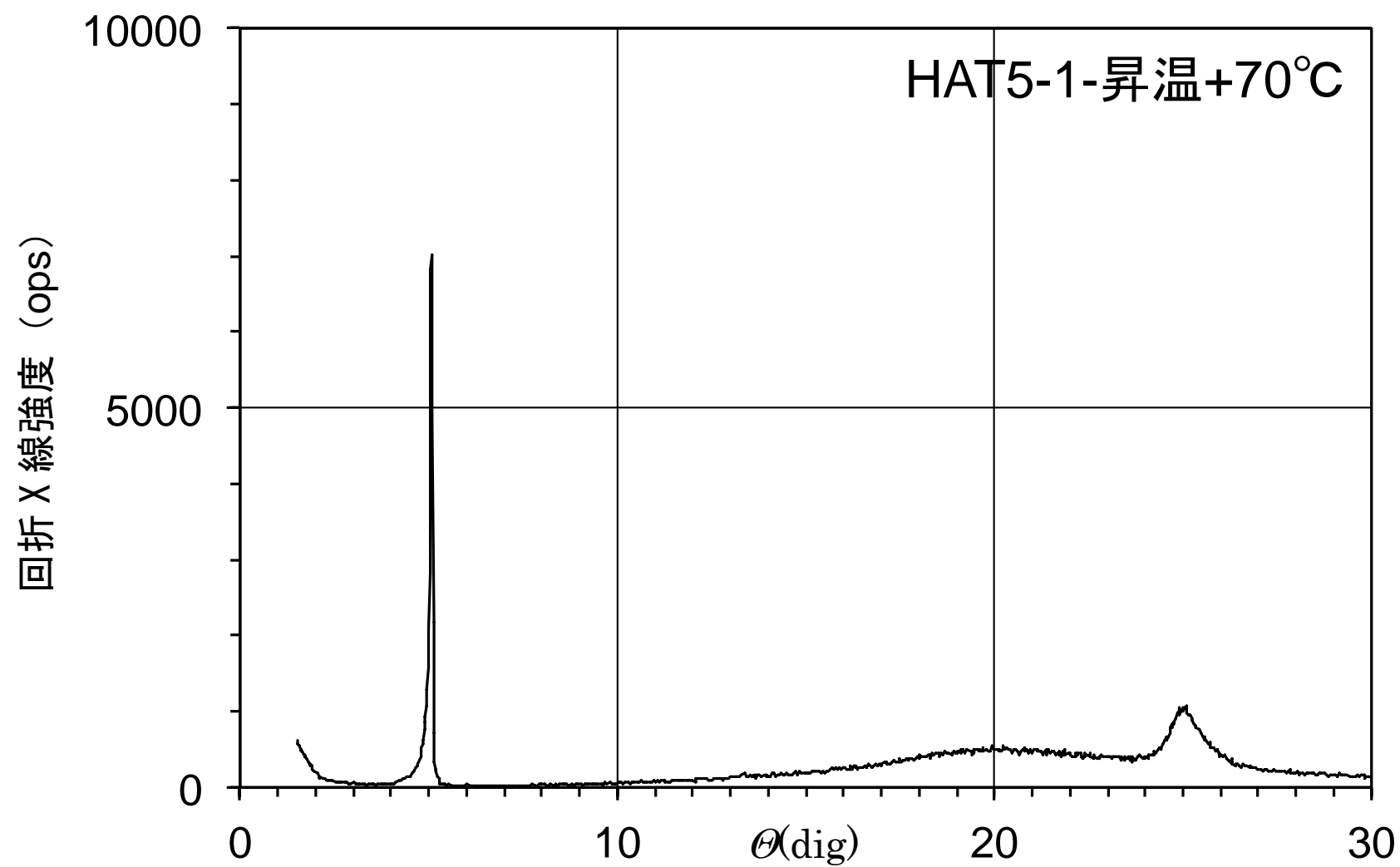


Fig.8-3 純粋 HAT5 試料の X 線回折の結果 (昇温+70°C)

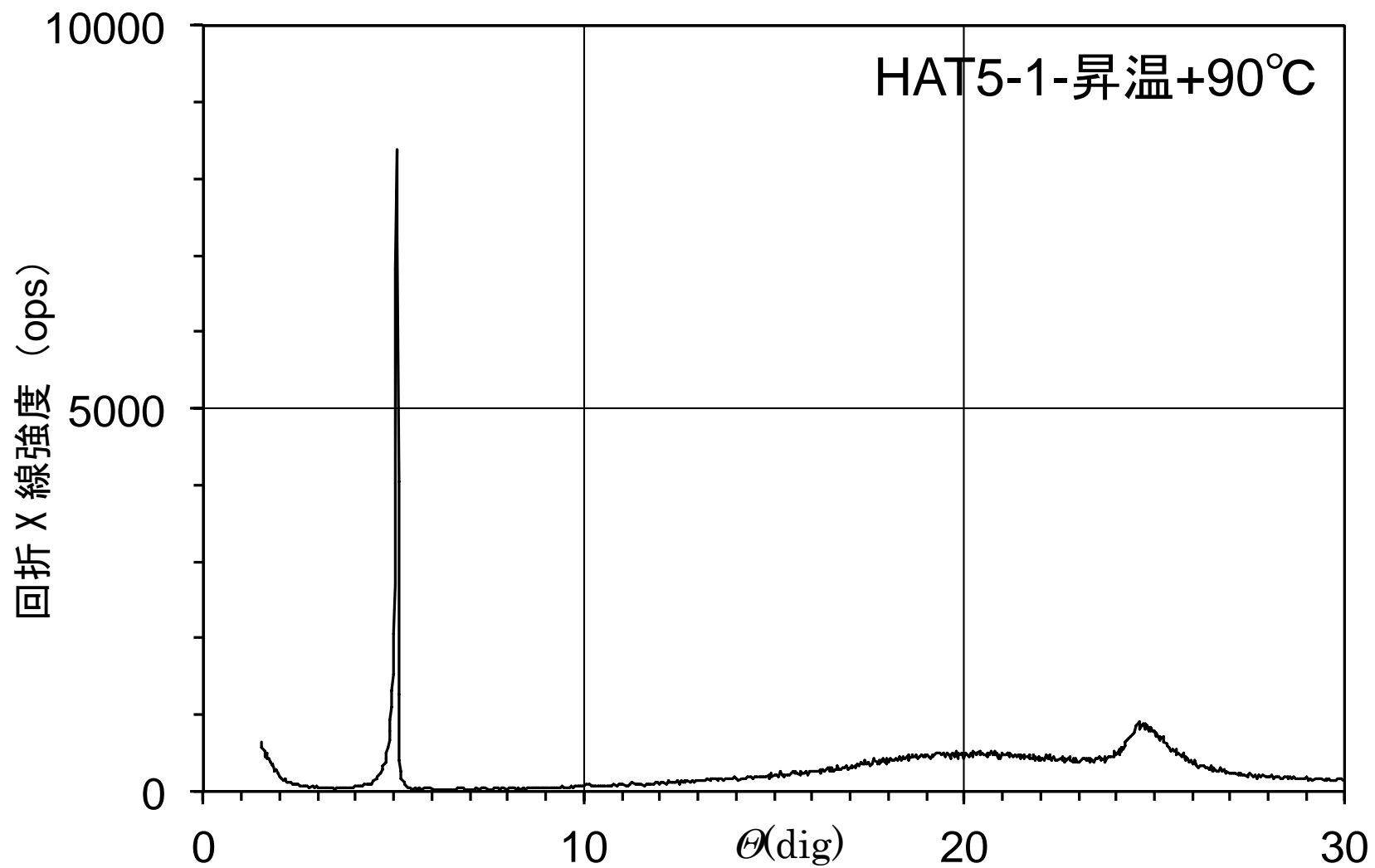


Fig.8-4 純粋 HAT5 試料の X 線回折の結果 (昇温+90°C)

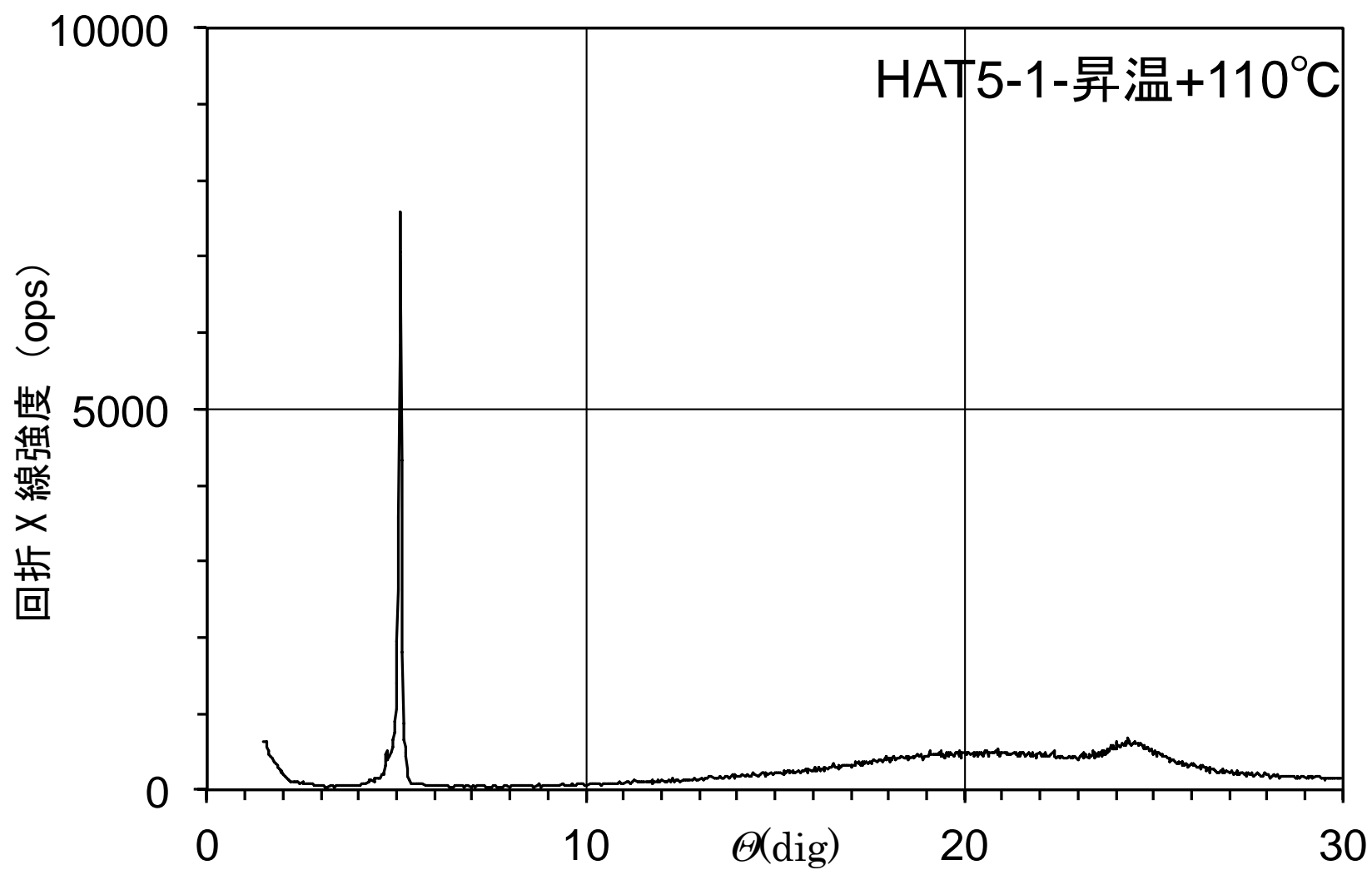


Fig.8-5 純粋 HAT5 試料の X 線回折の結果 (昇温+110°C)

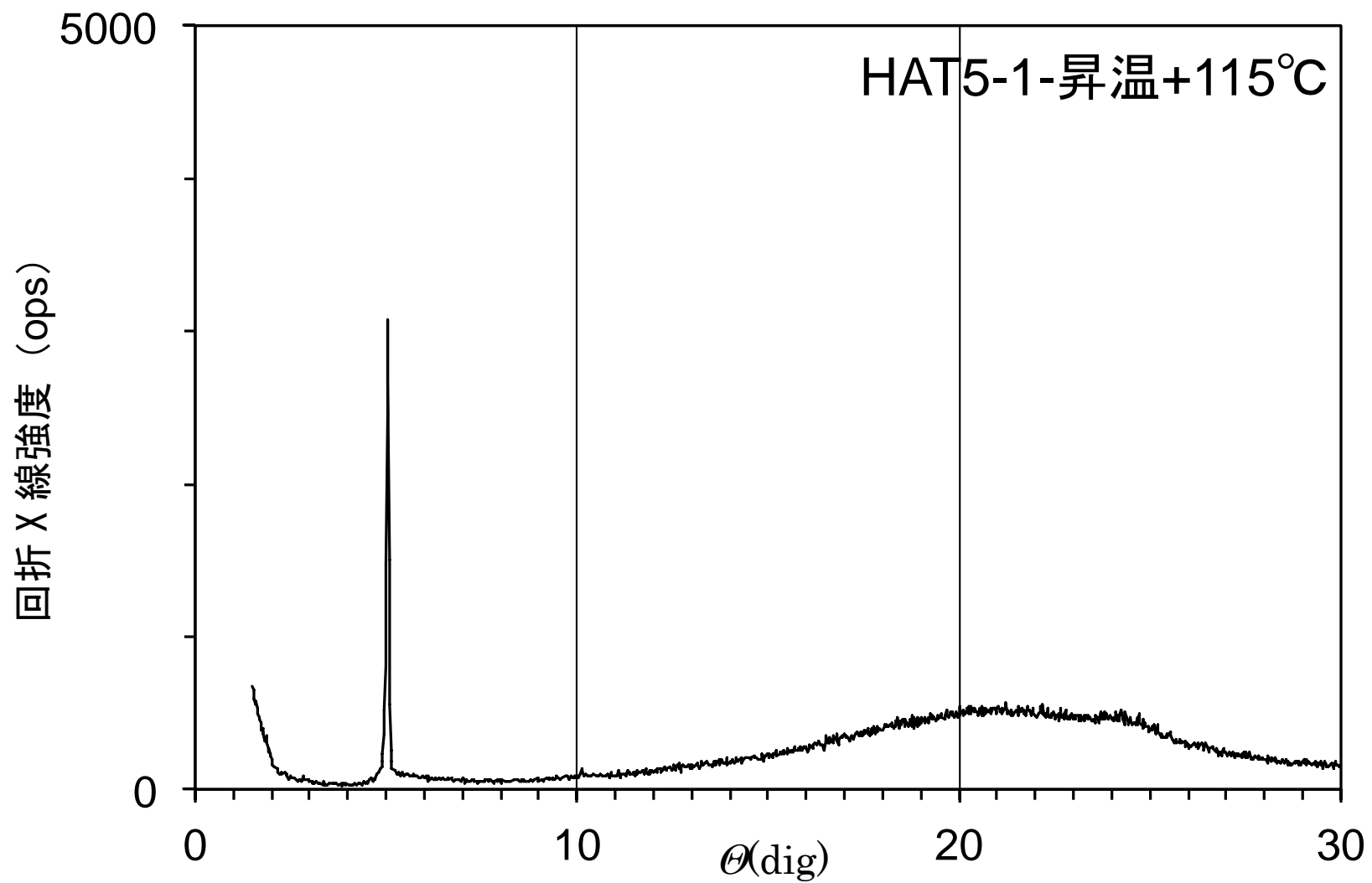


Fig.8-6 純粋 HAT5 試料の X 線回折の結果 (昇温+115°C)

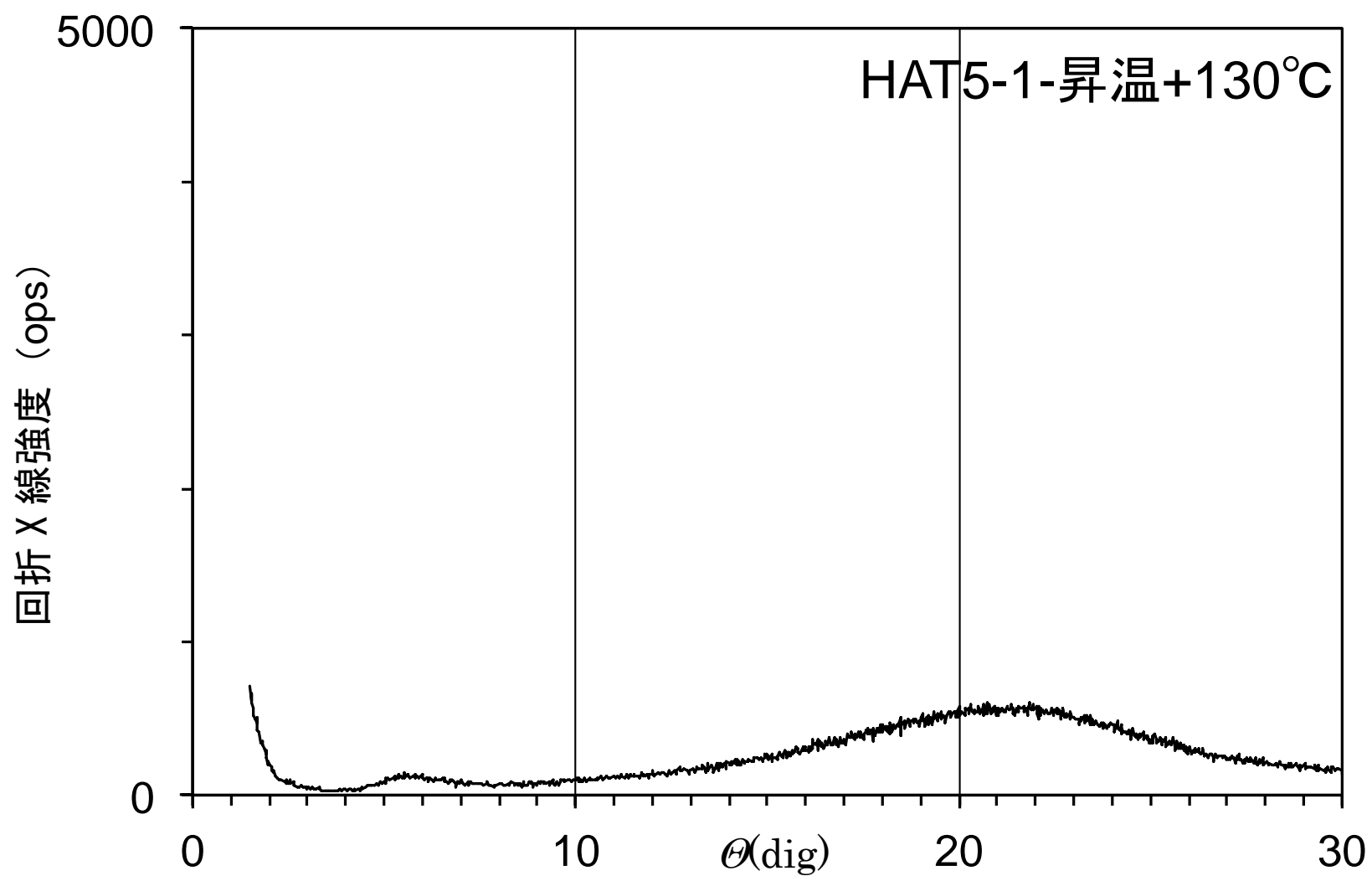


Fig.8-7 純粋 HAT5 試料の X 線回折の結果 (昇温+130°C)

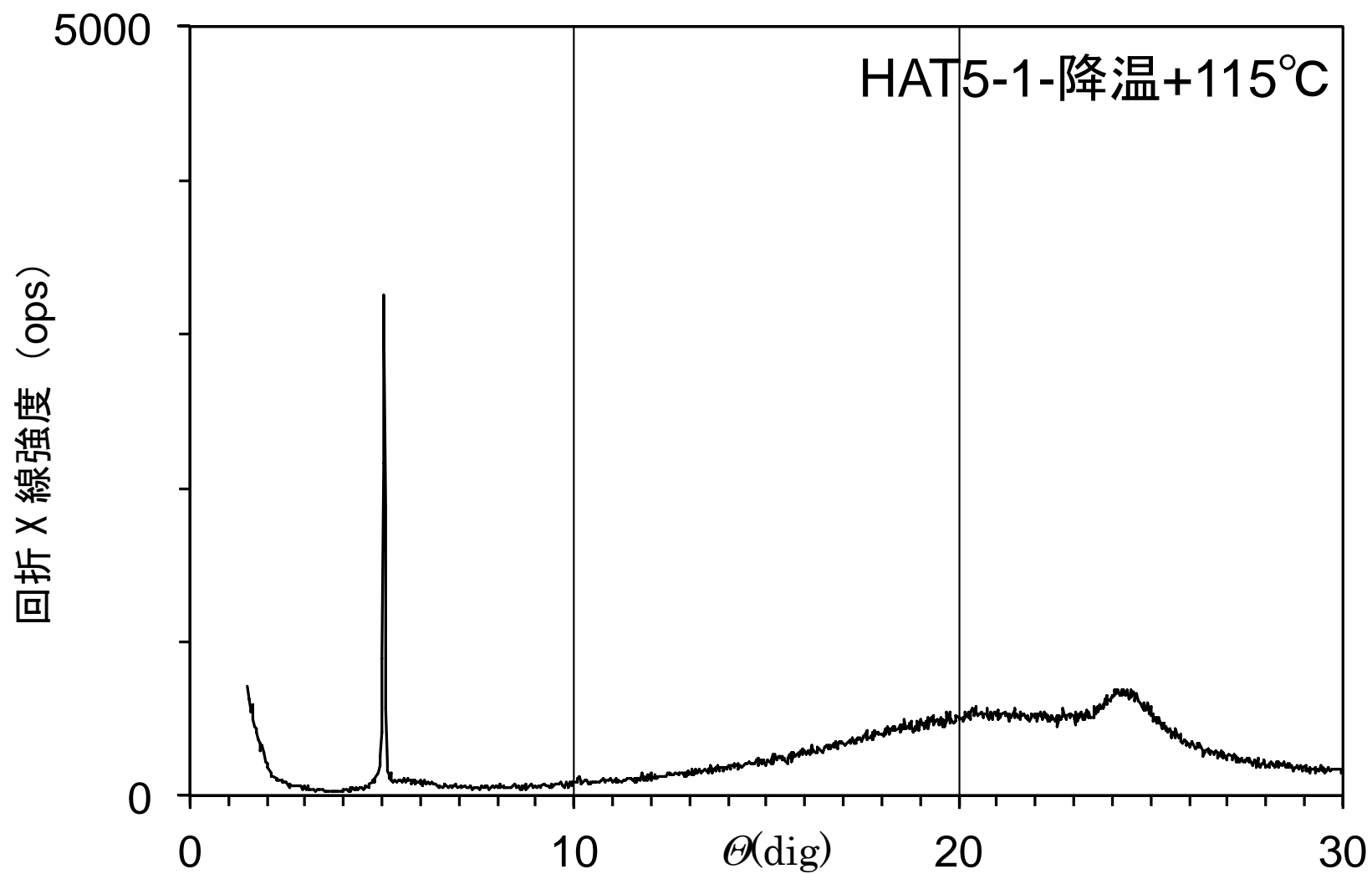


Fig.8-8 純粋 HAT5 試料の X 線回折の結果 (降温+115°C)

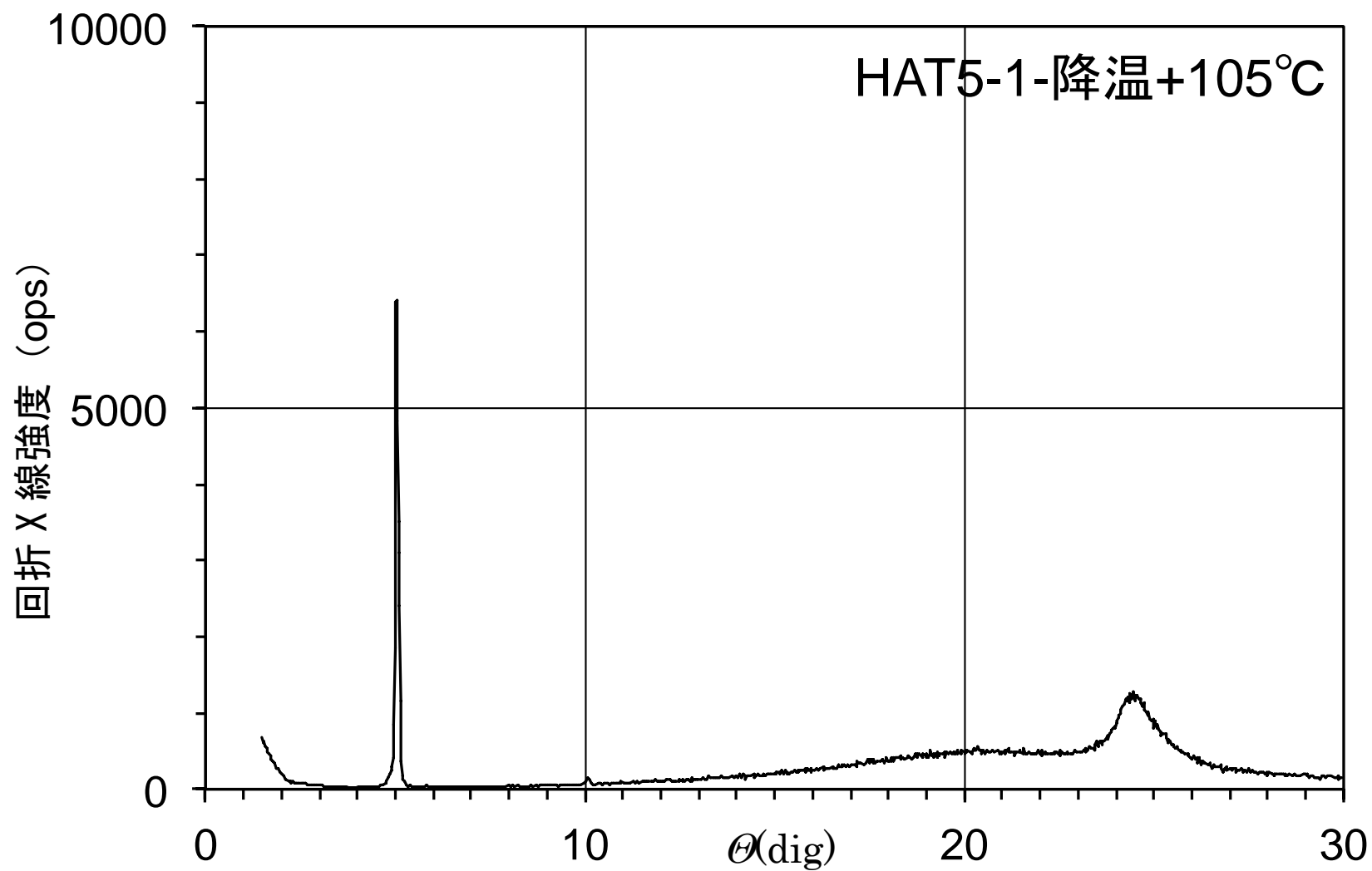


Fig.8-9 純粋 HAT5 試料の X 線回折の結果 (降温+105°C)

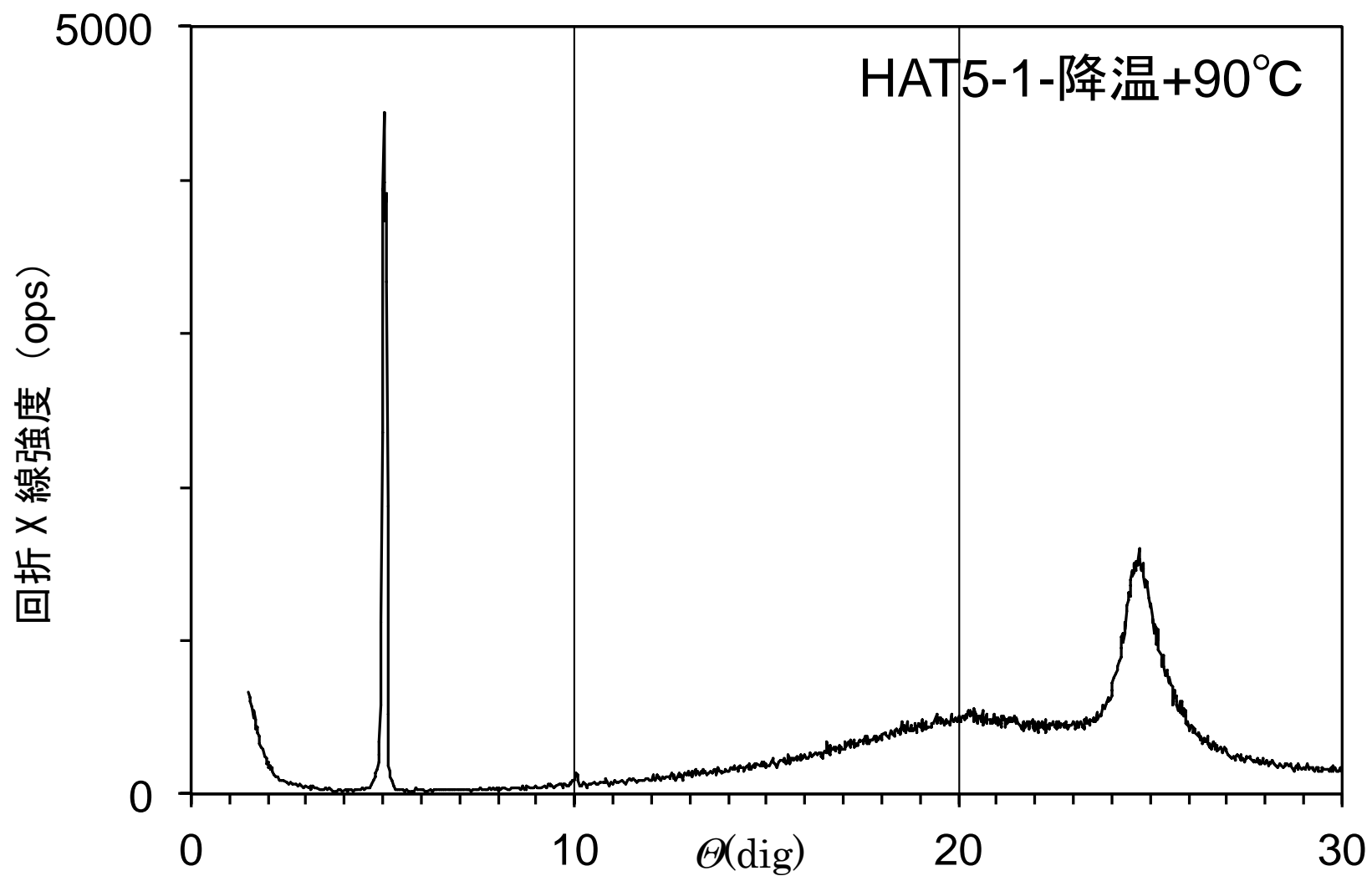


Fig.8-10 純粋 HAT5 試料の X 線回折の結果 (降温+90°C)

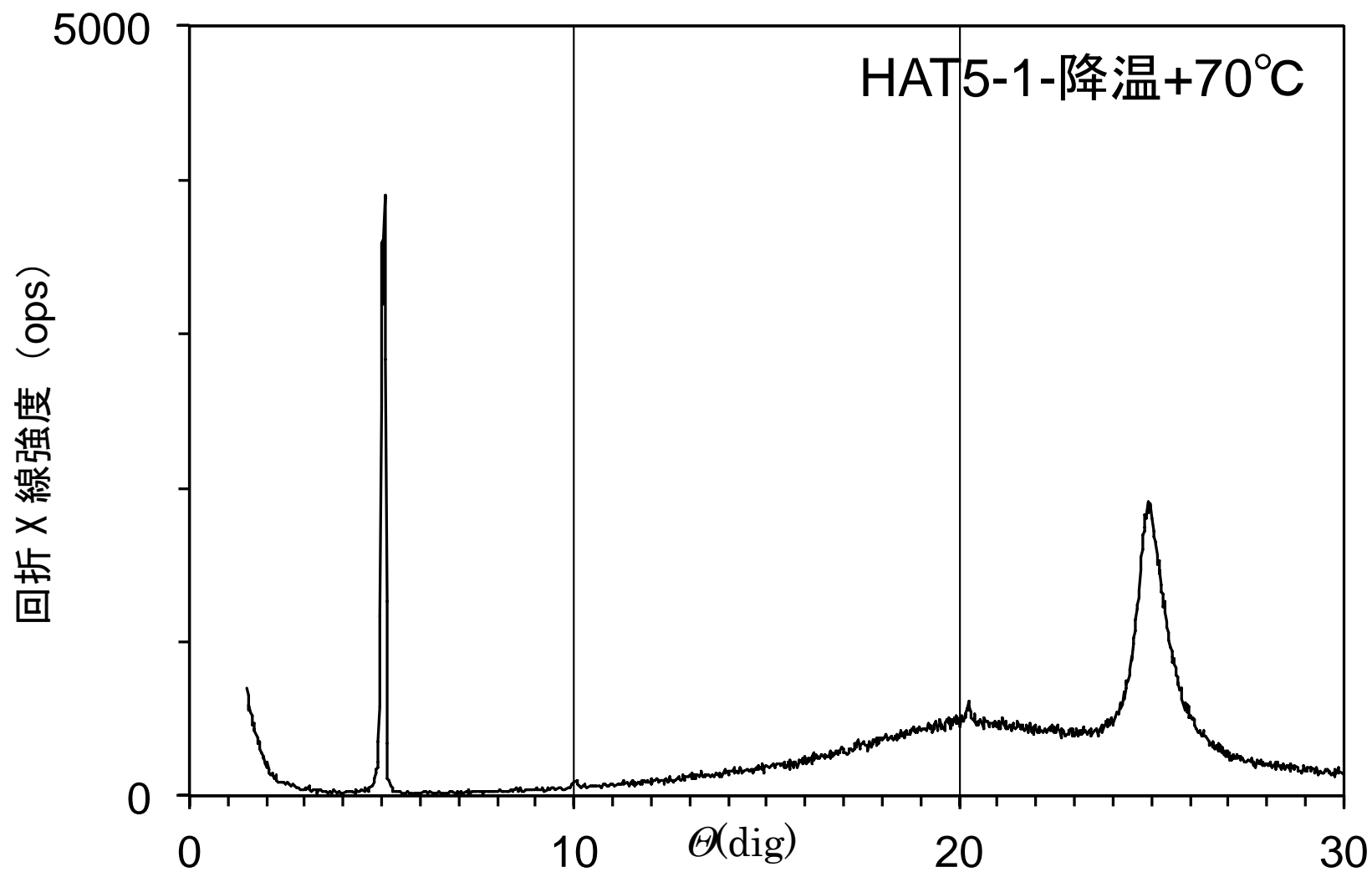


Fig.8-11 純粋 HAT5 試料の X 線回折の結果 (降温+70°C)

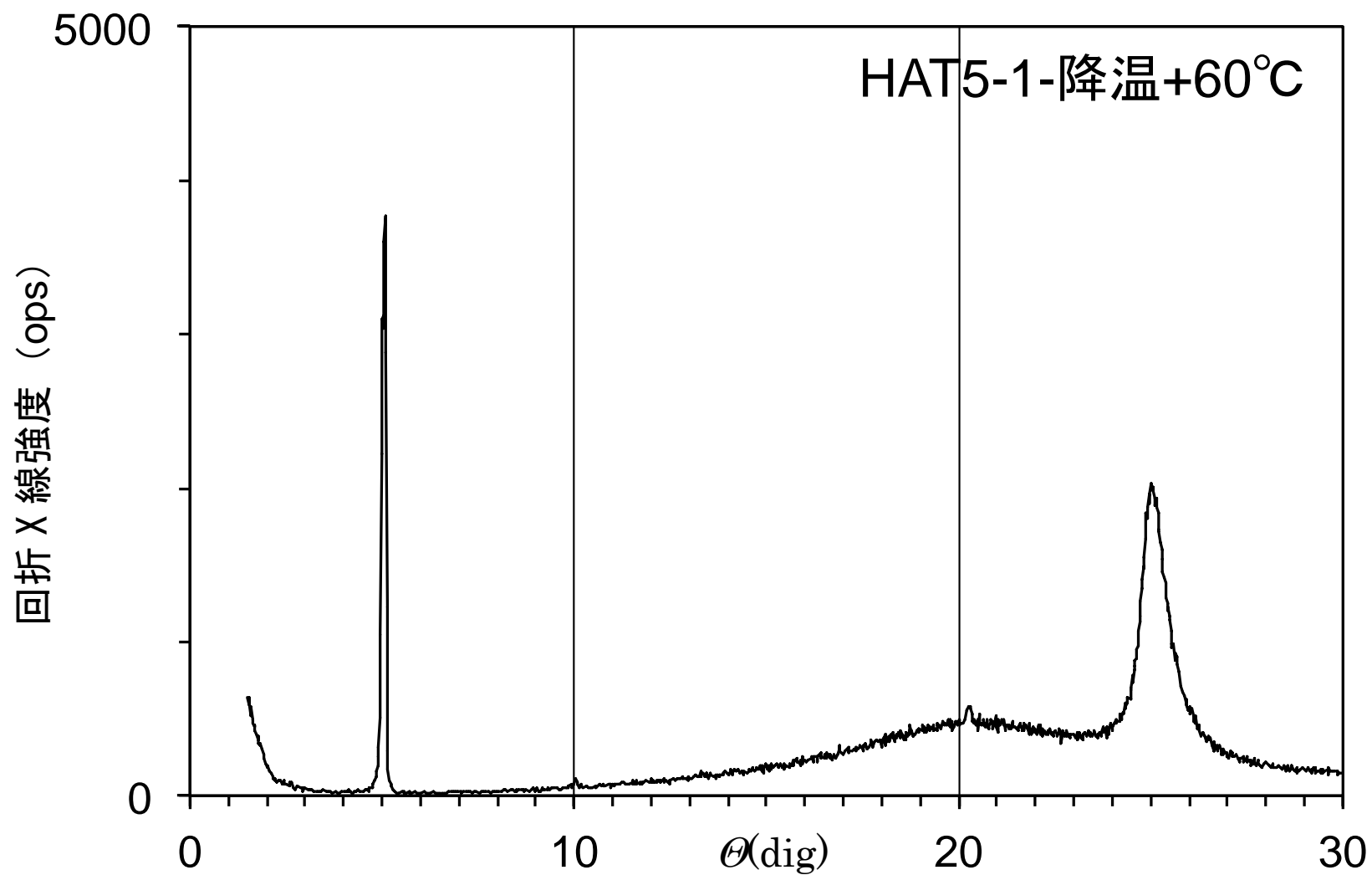


Fig.8-12 純粹 HAT5 試料の X 線回折の結果 (降温+60°C)

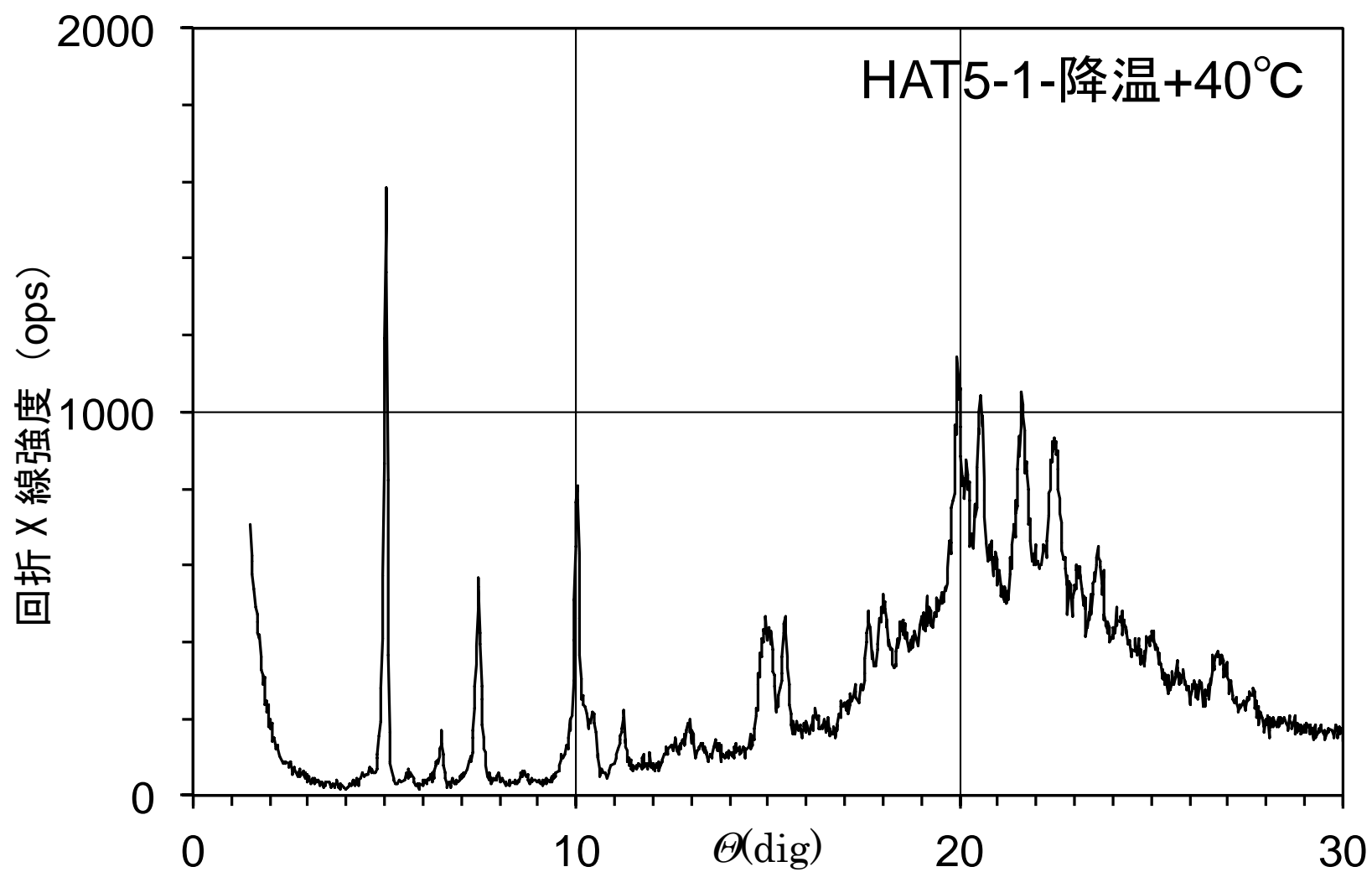


Fig.8-13 純粋 HAT5 試料の X 線回折の結果 (降温+40°C)

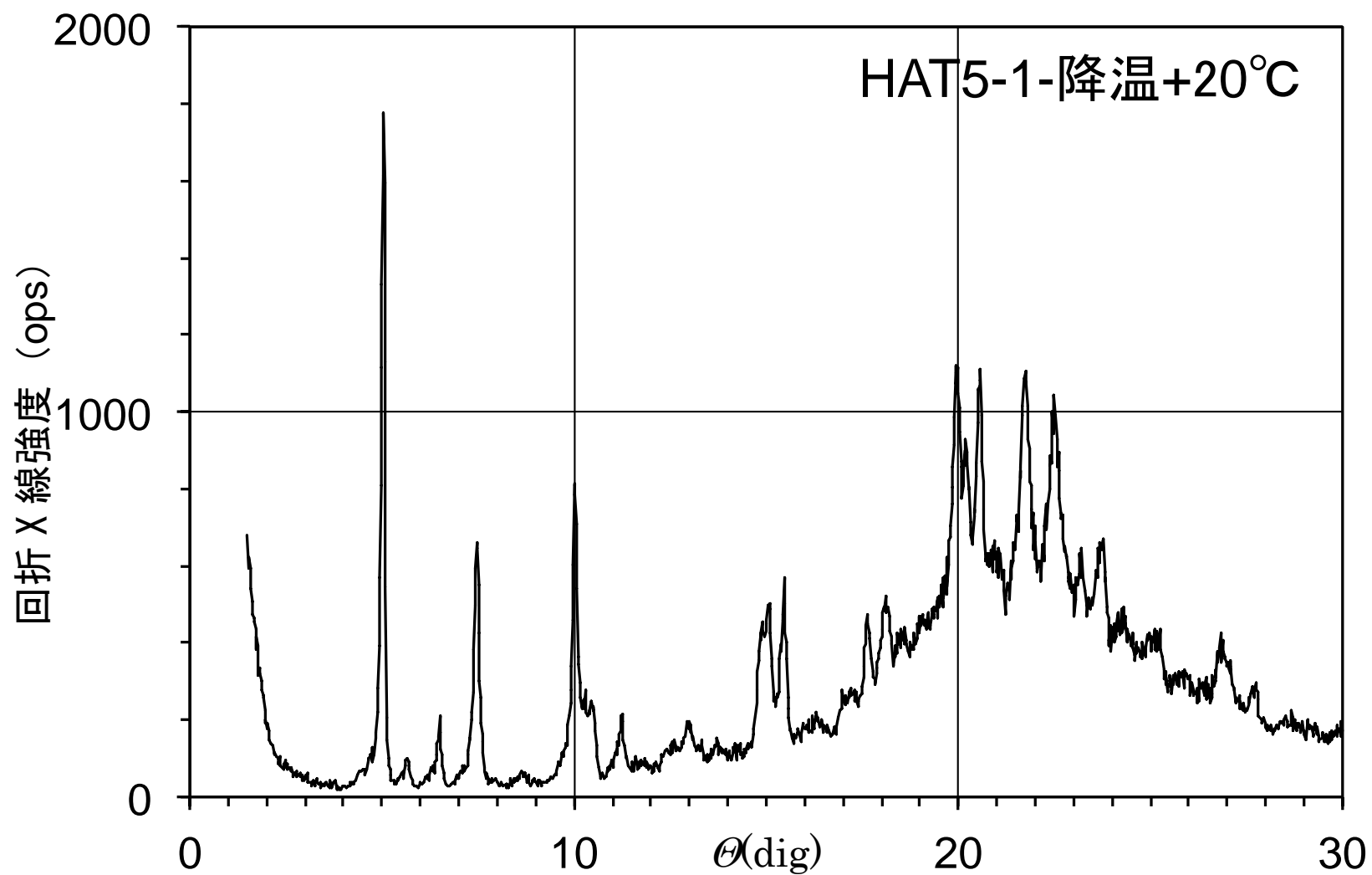


Fig.8-14 純粋 HAT5 試料の X 線回折の結果 (降温+20°C)

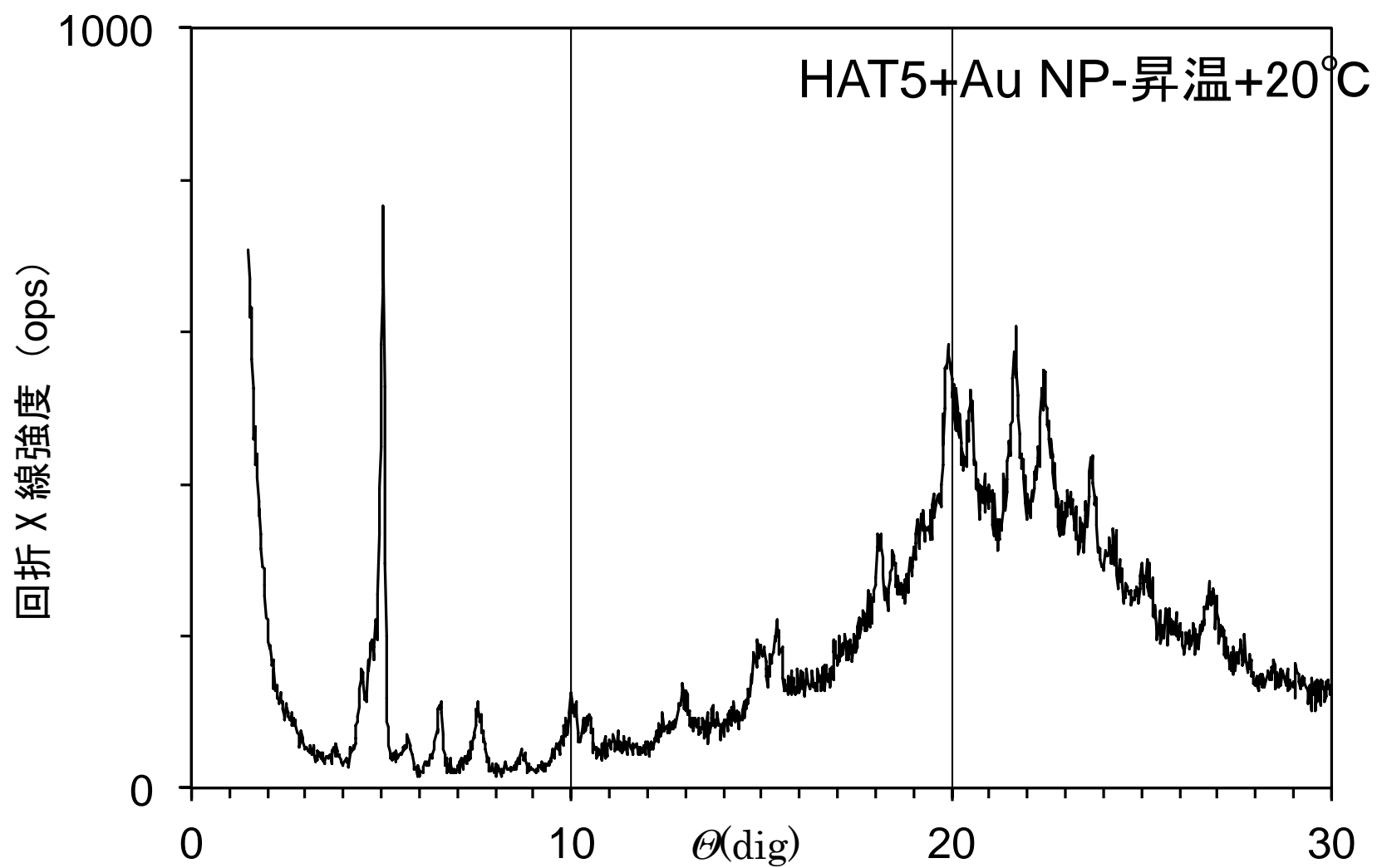


Fig.8-15 HAT5:金ナノ粒子=10:1 の試料の X 線回折の結果 (昇温+20°C)

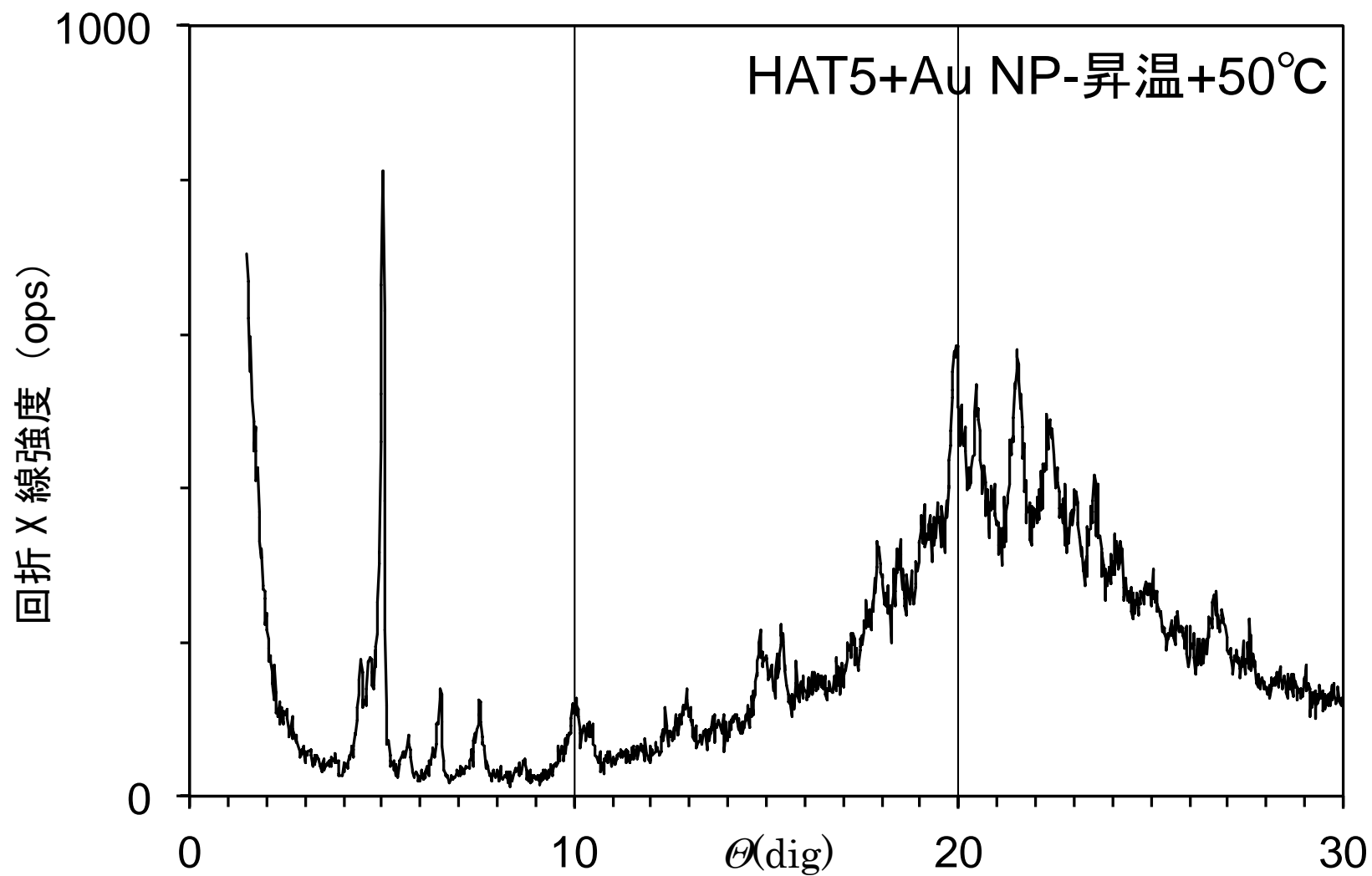


Fig.8-16 HAT5:金ナノ粒子=10:1 の試料の X 線回折の結果 (昇温+50°C)

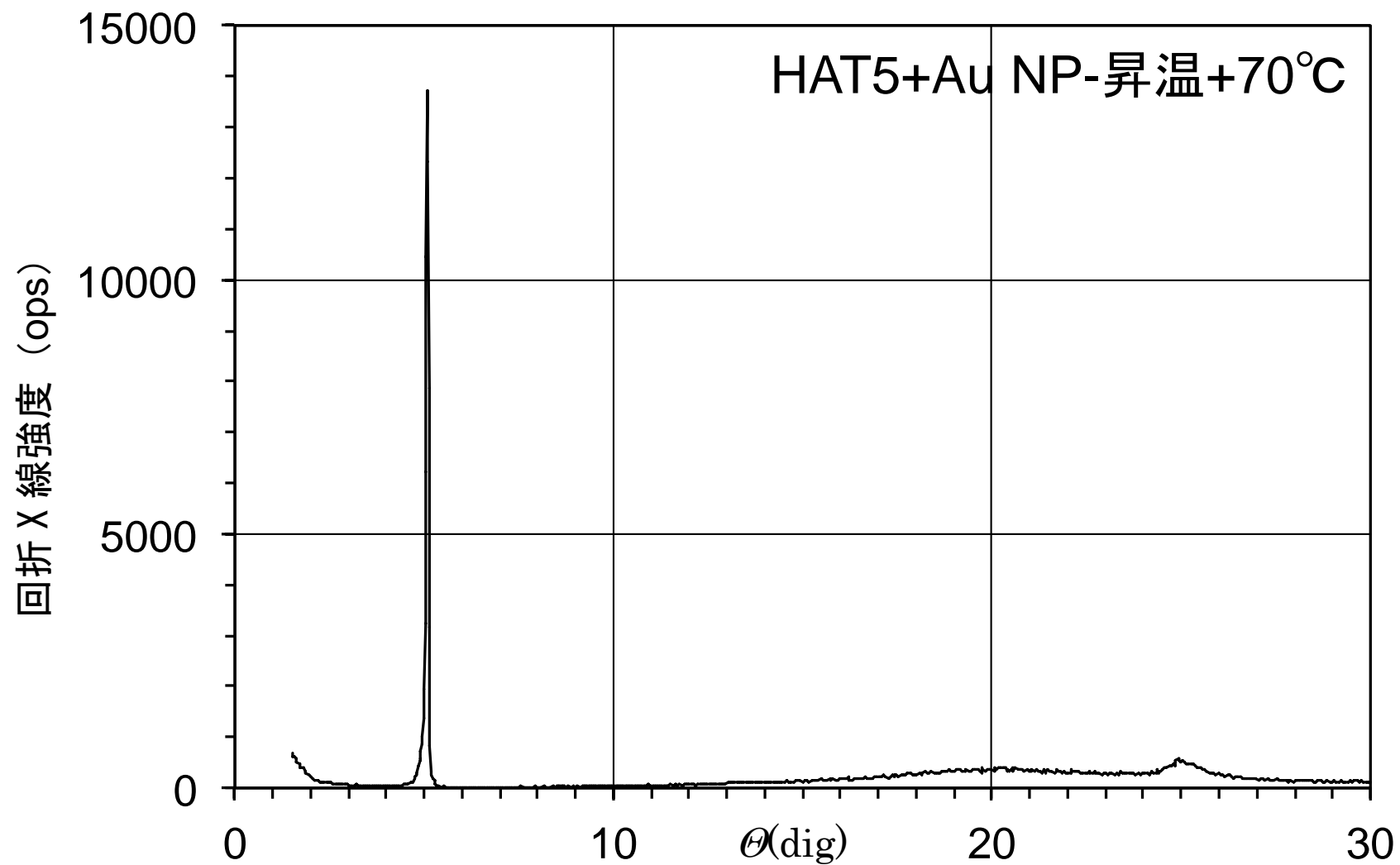


Fig.8-17 HAT5:金ナノ粒子=10:1 の試料の X 線回折の結果 (昇温+70℃)

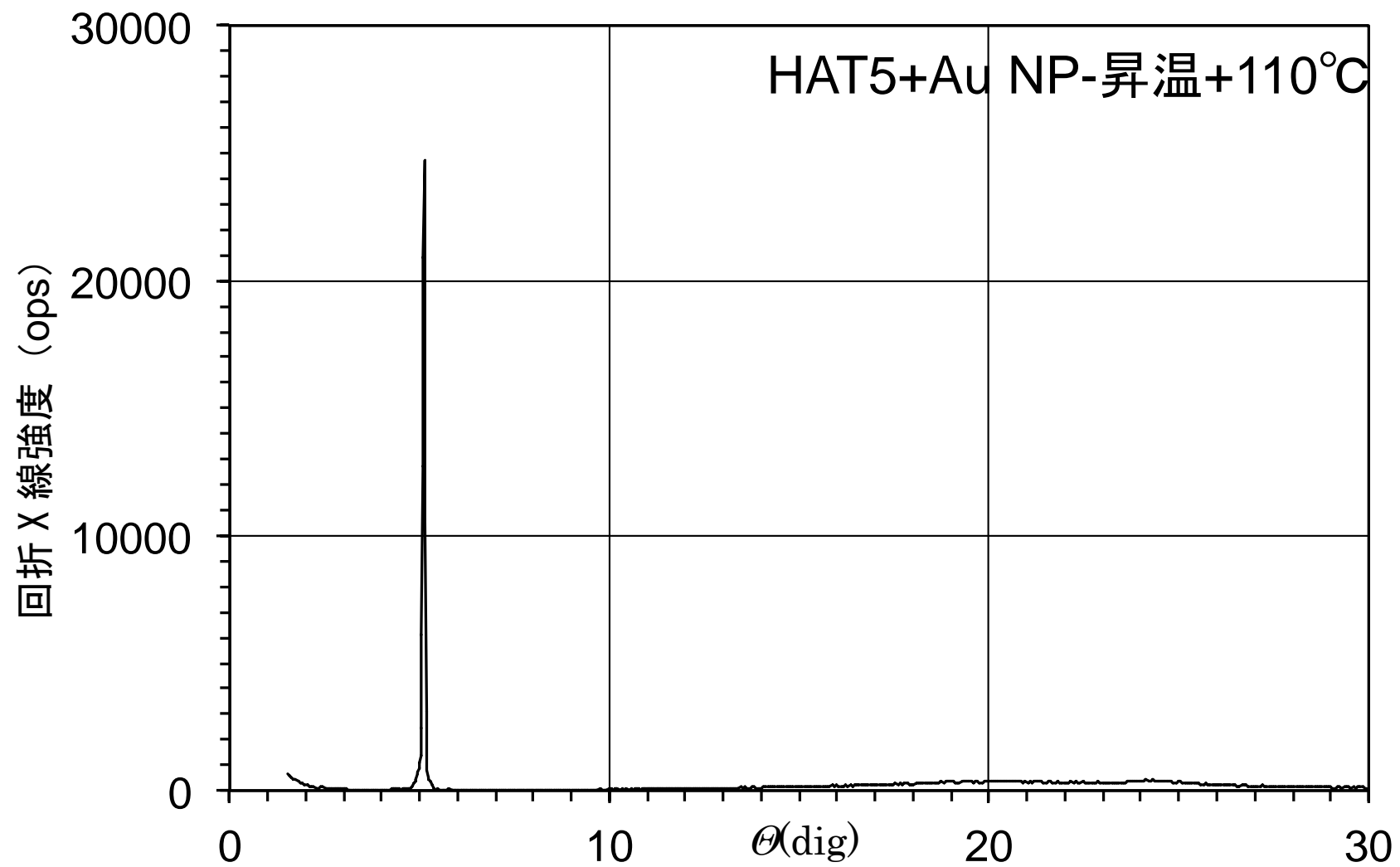


Fig.8-18 HAT5:金ナノ粒子=10:1 の試料の X 線回折の結果（昇温+110°C）

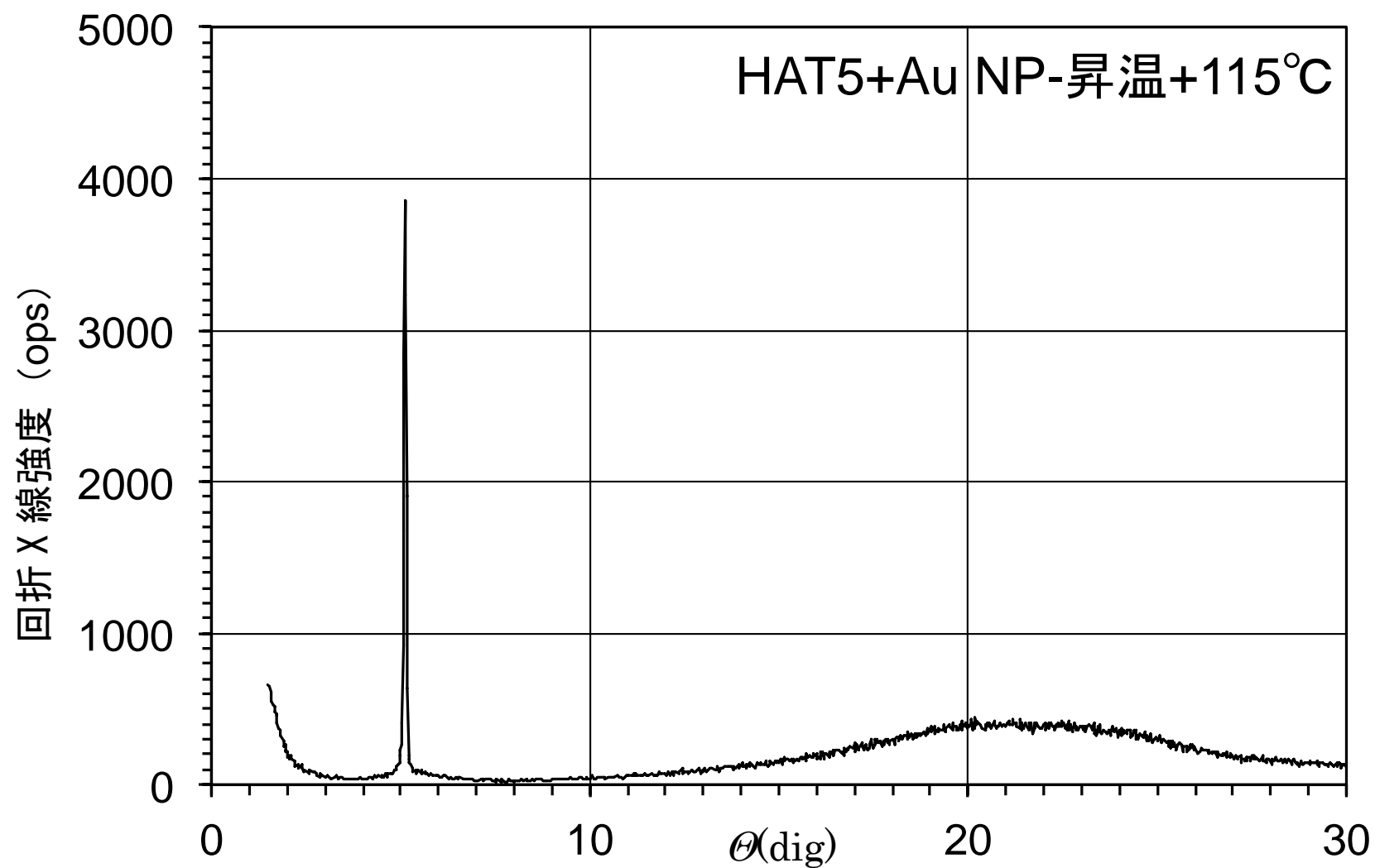


Fig.8-19 HAT5:金ナノ粒子=10:1 の試料の X 線回折の結果 (昇温+115°C)

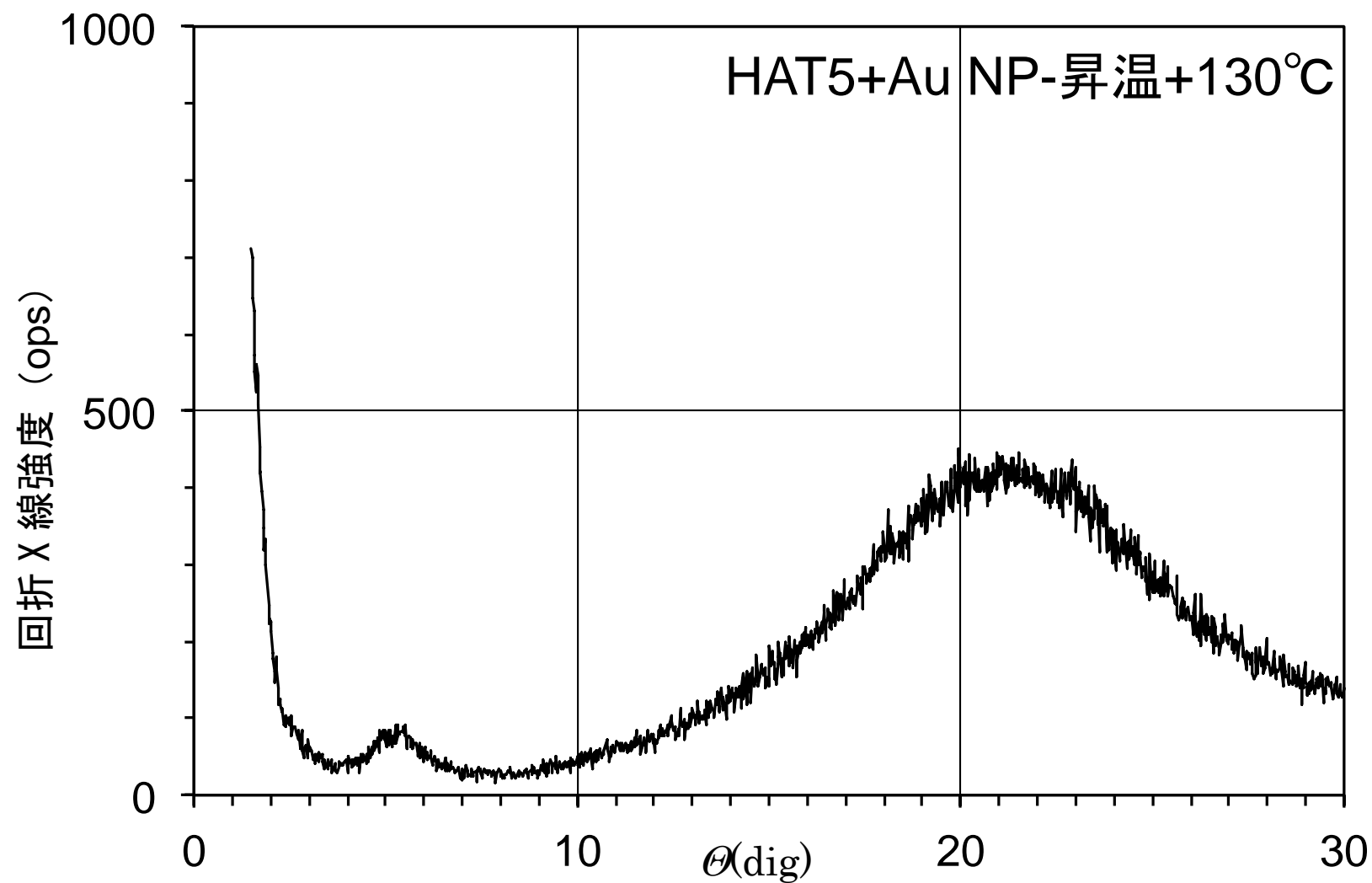


Fig.8-20 HAT5:金ナノ粒子=10:1 の試料の X 線回折の結果 (昇温+130°C)

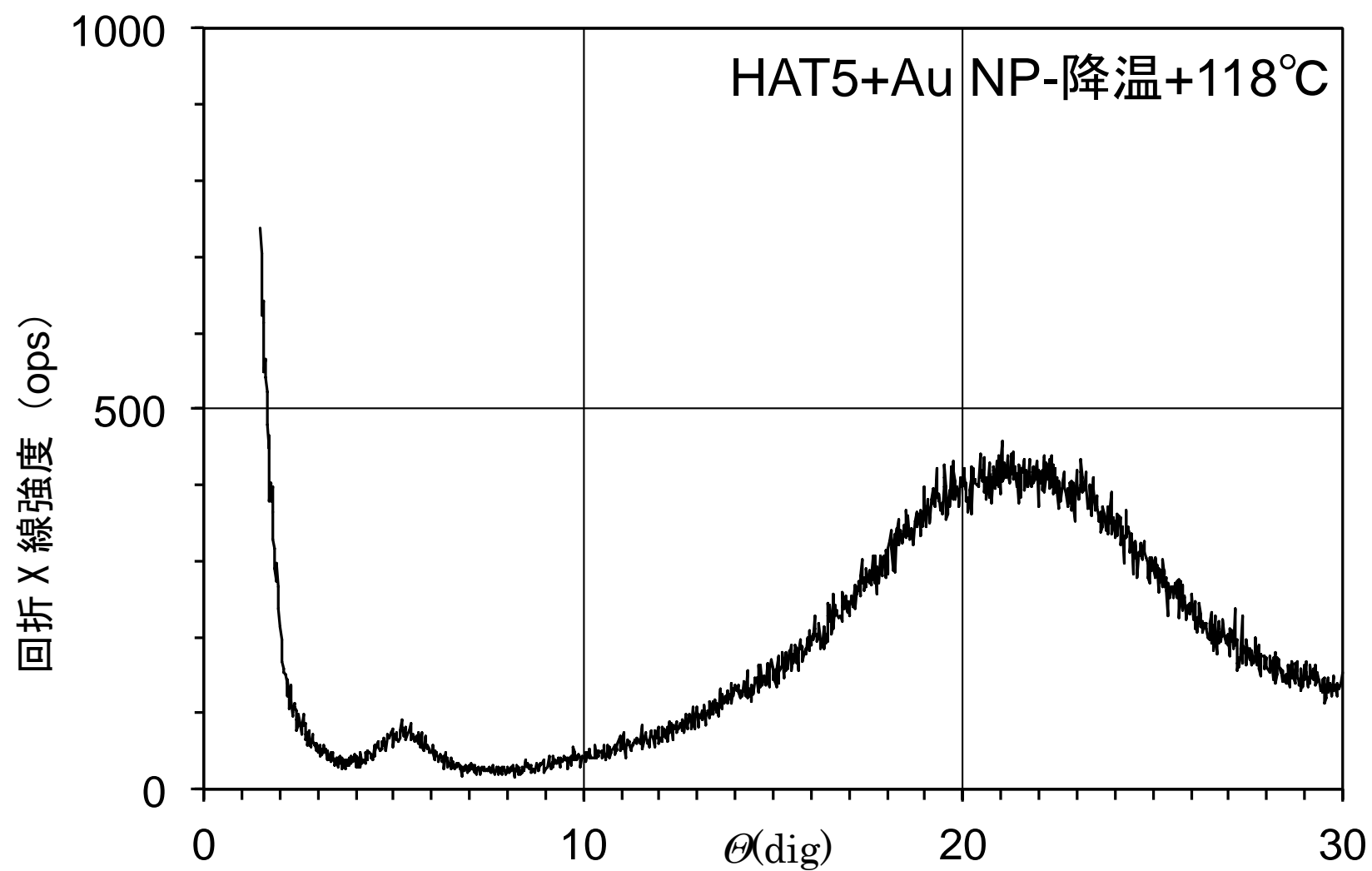


Fig.8-21 HAT5:金ナノ粒子=10:1 の試料の X 線回折の結果 (降温+118°C)

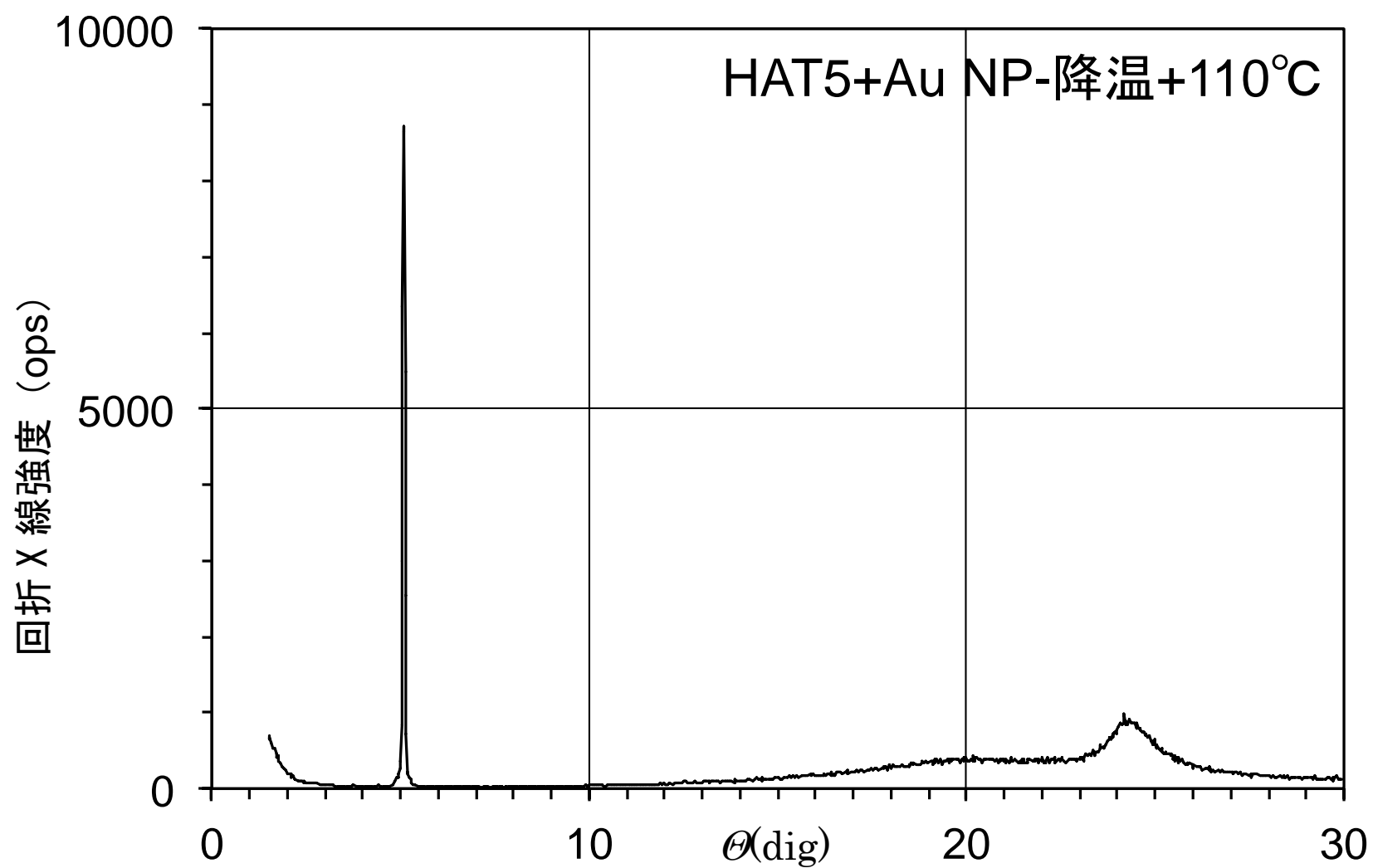


Fig.8-22 HAT5:金ナノ粒子=10:1 の試料の X 線回折の結果 (降温+110°C)

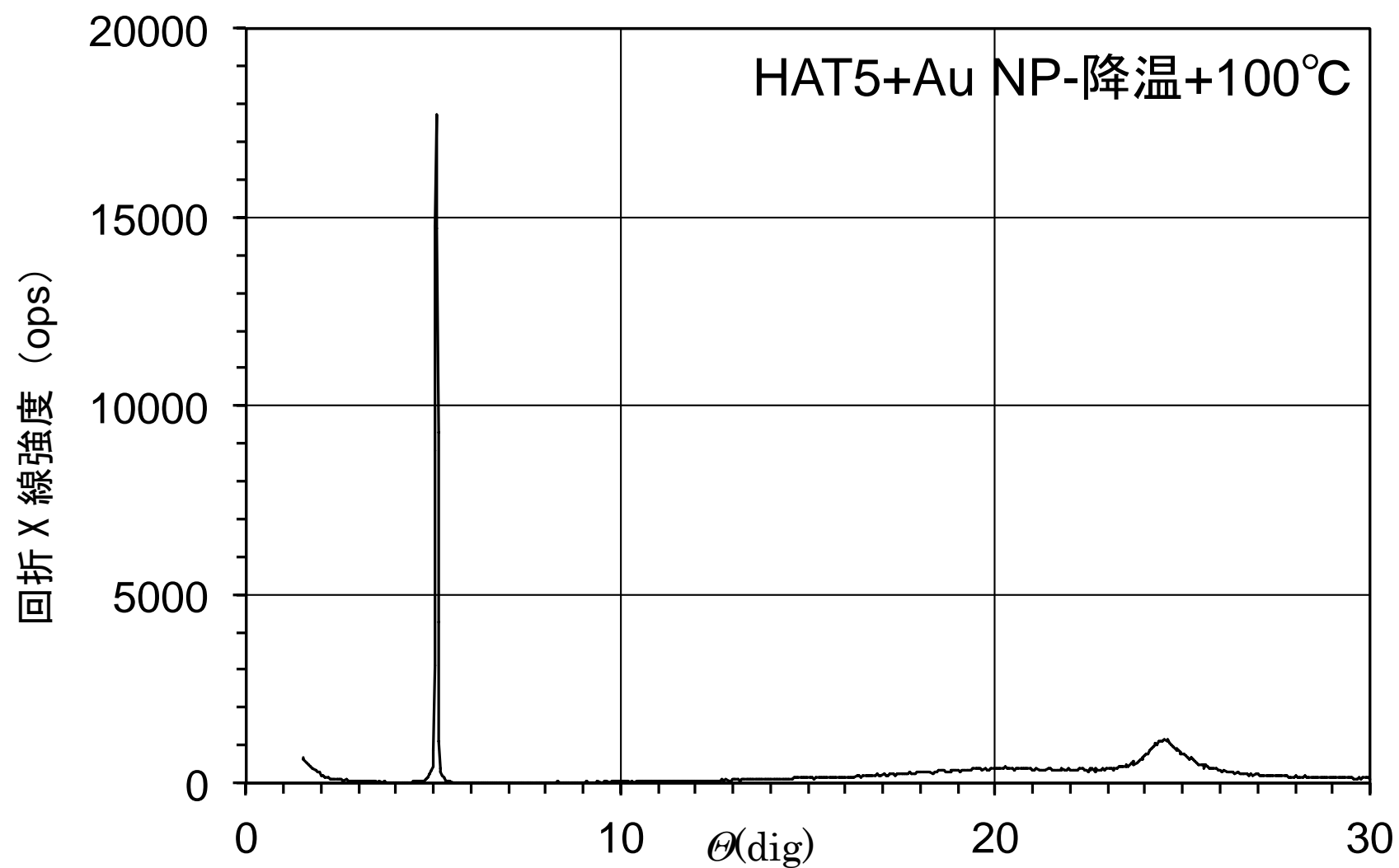


Fig.8-23 HAT5:金ナノ粒子=10:1 の試料の X 線回折の結果 (降温+100°C)

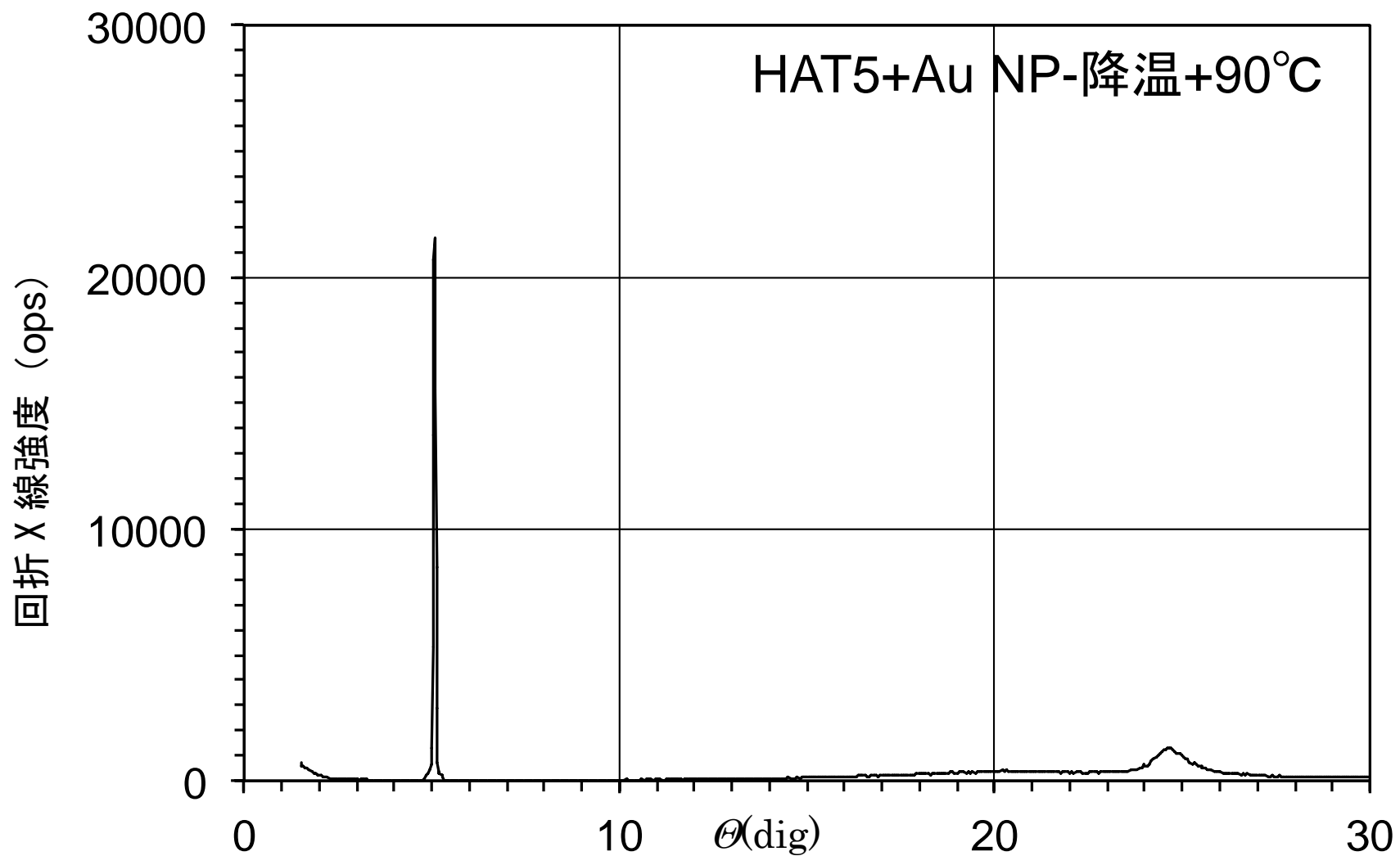


Fig.8-24 HAT5:金ナノ粒子=10:1 の試料の X 線回折の結果 (降温+90°C)

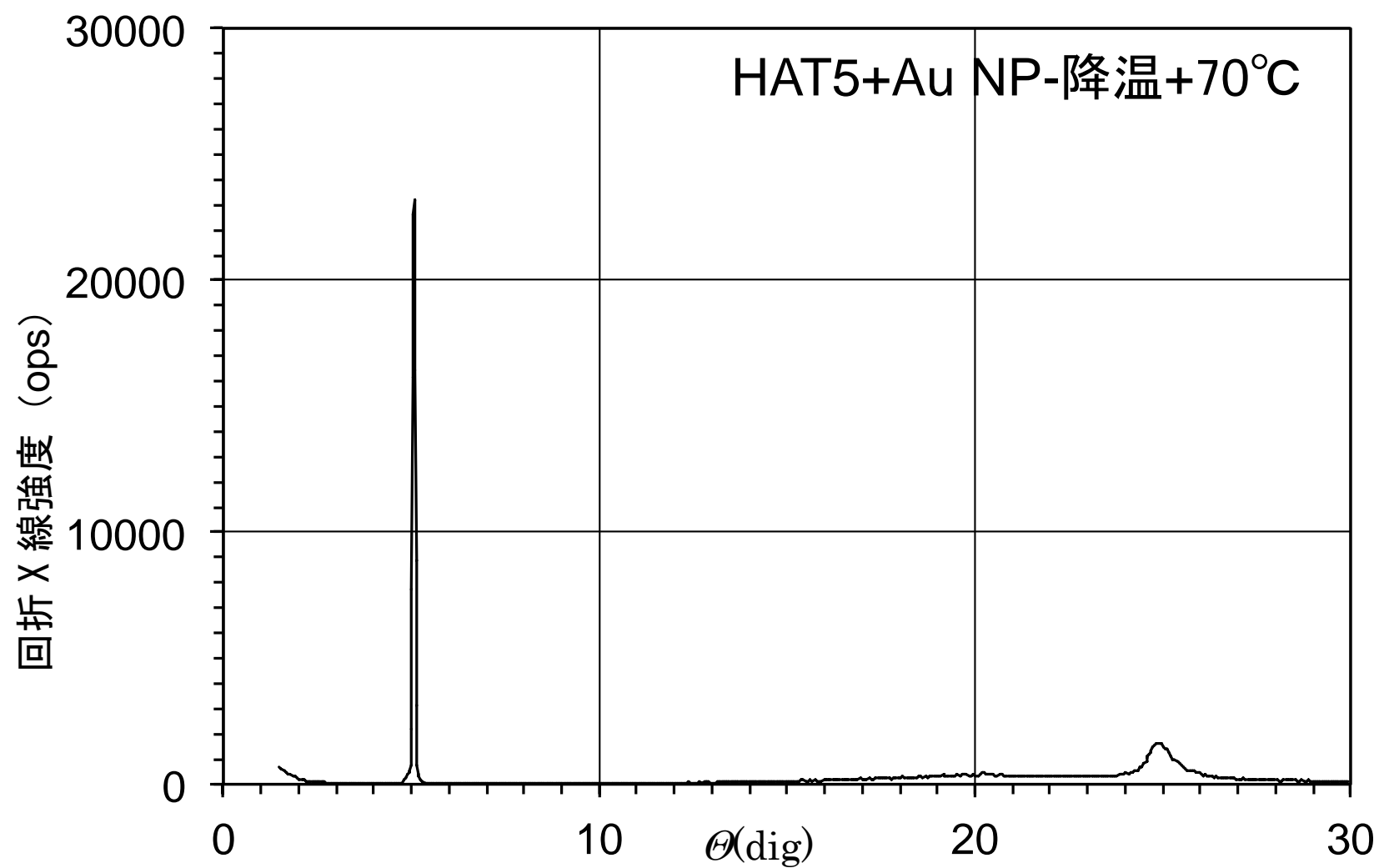


Fig.8-25 HAT5:金ナノ粒子=10:1 の試料の X 線回折の結果 (降温+70°C)

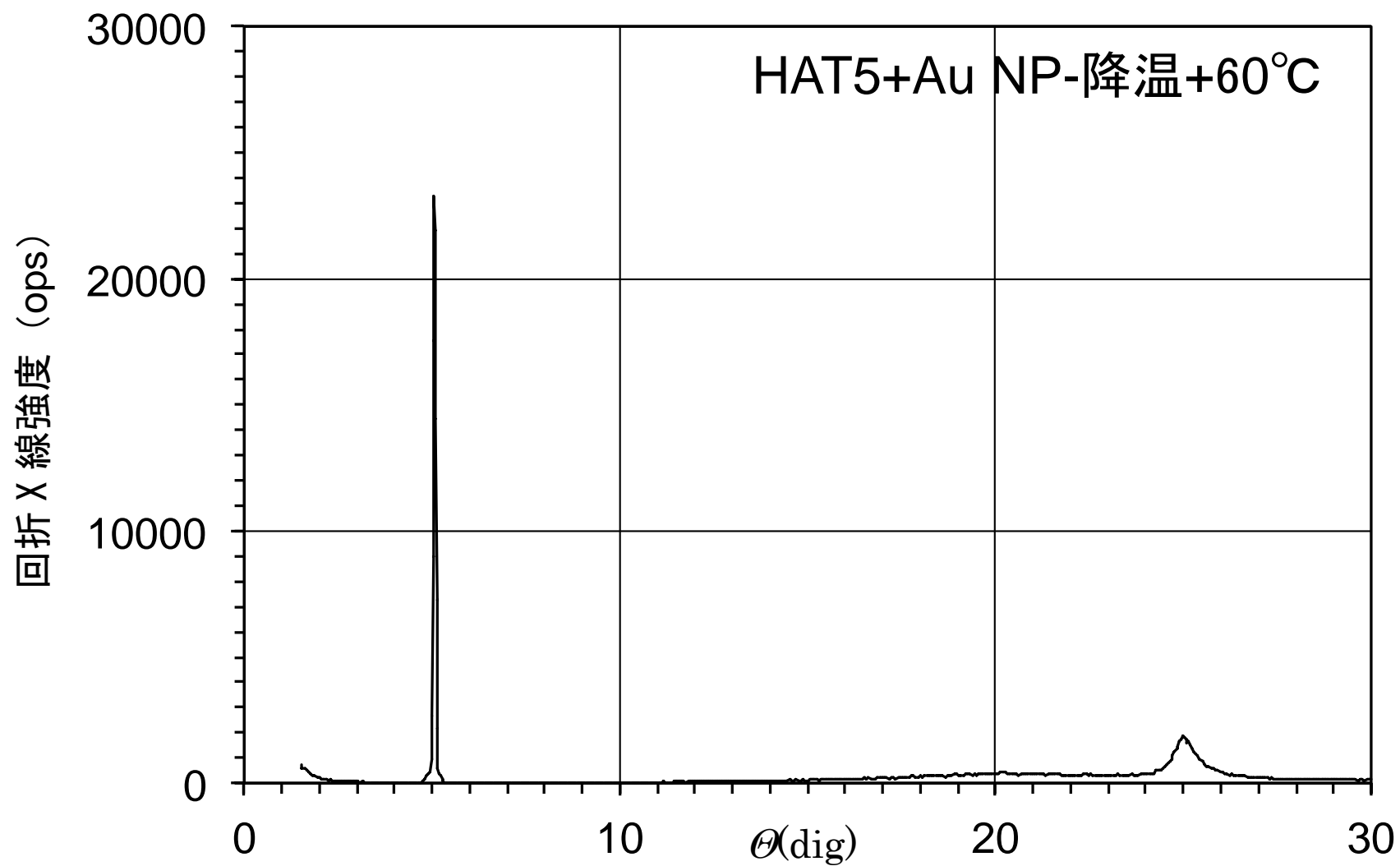


Fig.8-26 HAT5:金ナノ粒子=10:1 の試料の X 線回折の結果 (降温+60°C)

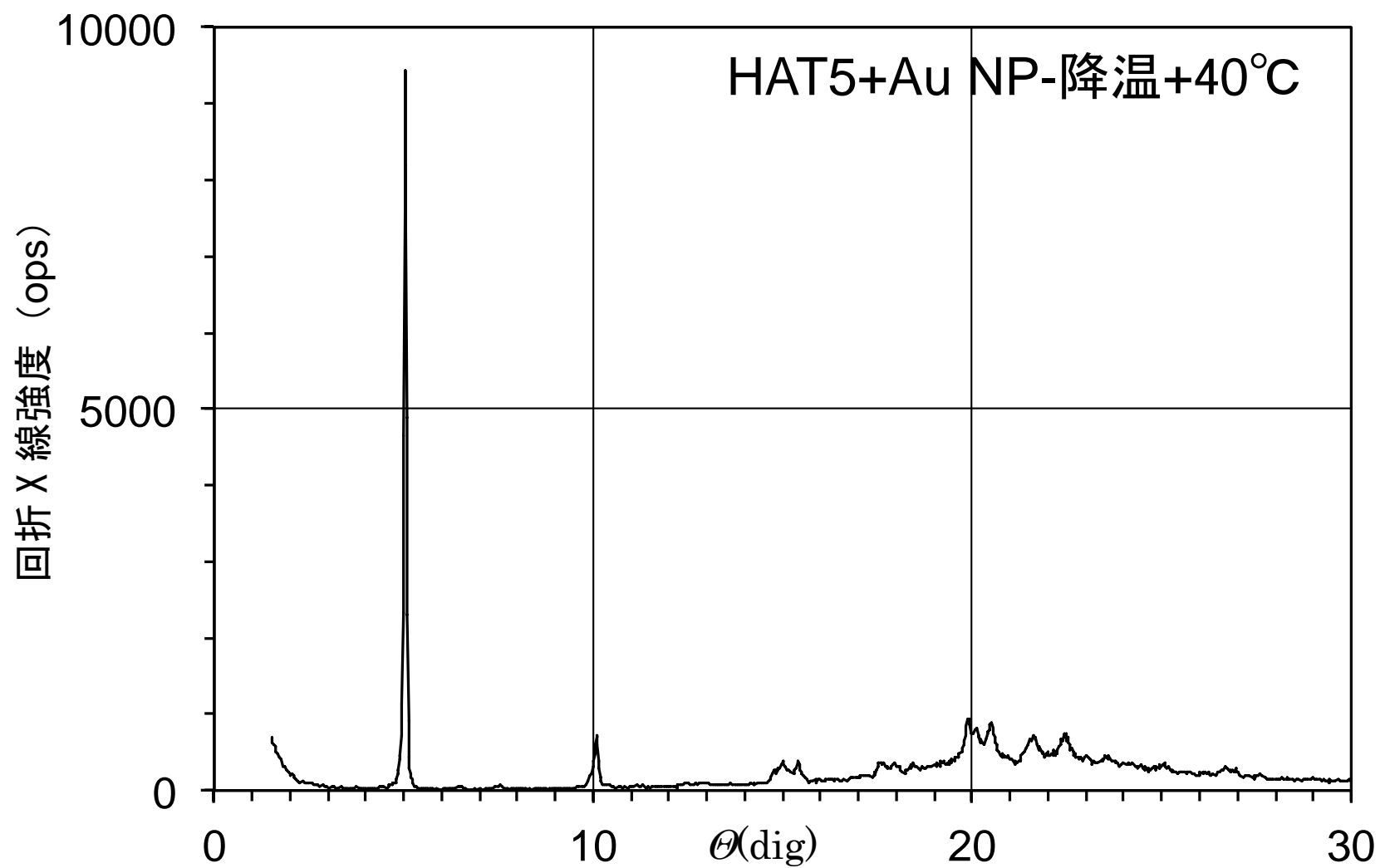


Fig.8-27 HAT5:金ナノ粒子=10:1 の試料の X 線回折の結果 (降温+40°C)

8.4 解析結果

Fig.8-1 から Fig.8-27 にかけての X 線回折の結果から各データから主なピークを抽出し、まとめたものが Table.8-1 である。

純粋 HAT5 試料と HAT5:金ナノ粒子=10:1 の試料のどちらの試料でも結晶相と液晶相 (130℃、118℃以外) では $2\theta=10^\circ$ 付近で鋭いピークがみられる。このピーク位置は殆ど変化していない。一方、液相 (130℃、118℃) ではそれがほとんど見られない。このピークが示す、格子面間隔は

$$2d \sin 5^\circ = 1.5 \times 10^{-10}$$

$$d = 8.8 \text{ \AA}$$

である。

液晶相 (70℃から 110℃にかけて) では $2\theta=50^\circ$ 付近にもピークが存在する。

このピークは示す、格子面間隔は

$$2d \sin 25^\circ = 1.542 \times 10^{-10}$$

$$d = 1.8 \text{ \AA}$$

である。

8.5 考察

純粋 HAT5 試料と HAT5:金ナノ粒子=10:1 の試料に大きな差は見られない。これにより、両薄膜の構造は極めて似通っていると言える。

$2\theta=10^\circ$ に於ける鋭いピークは 20℃から 115℃付近にかけての結晶状態と液晶状態の試料で確認できる。特に 70℃から 115℃付近にかけての液晶状態にあるときに回折強度が強くなる傾向がある。これは昇温過程、降温過程でも共通している。

上記で算出された格子面間隔 ($d=8.8\text{\AA}$) から考えて、 $2\theta=10^\circ$ におけるピークはコラムナー構造の液晶分子柱間の距離であると見るのが自然である。

70℃から 110℃にかけての液晶相で見られる $2\theta=50^\circ$ のピークは、このピークが示す格子面間隔 ($d=1.8\text{\AA}$) から考えて、円柱内の HAT5 分子のトリフェニレン部分の間隔を示していると考えられる。液晶状態では、結晶状態で見られた $2\theta=30^\circ$ から 50° にかけて現れている他の秩序が消失し、 $2\theta=50^\circ$ の配向秩序のみが残っている。

この薄膜試料では純粋 HAT5 試料と HAT5:金ナノ粒子=10:1 の両方で HAT5 のカラムナー構造が液晶状態でも保持されていると分かった。

金ナノ粒子を添加した試料では $2\theta=50^\circ$ のピークの相対強度が小さくなっている。これは、カラム内のディスクの配列に乱れがあるということを示唆している。

8.6 まとめ

X線回折により純粋 HAT5、HAT5 と金ナノ粒子の複合体の構造の測定を行った。

純粋 HAT5 試料、HAT5 と金ナノ粒子の複合体試料の両者の構造は似通っていると分かった。結晶状態・液晶状態ではカラムナー構造が形成されており、この薄膜試料では純粋 HAT5 試料と HAT5 と金ナノ粒子の複合体の両方で HAT5 のカラムナー構造が液晶状態でも保持されていると分かった。

金ナノ粒子を添加した試料では $2\theta=50^\circ$ のピークの相対強度が小さくなっている。これは、カラム内のディスクの配列に乱れがあるということを示唆している。

試料	温度/℃	主なピーク 1		主なピーク 2		備考	
		ピーク角 度/θ	ピーク強 度	ピーク角 度/θ	ピーク強 度		
純粋 HAT5	昇温	20	10.04	1515.83	43.44	1059.17	他にも多くのピークが存在する
	昇温	50	10.04	1875.83	43.12	1026.67	他にも多くのピークが存在する
	昇温	70	10.16	7021.67	50.16	1066.67	
	昇温	90	10.16	8370	50.04	789.167	
	昇温	110	10.20	7596.07	50.16	476.667	
	昇温	115	10.08	3068.33	—	—	
	昇温	130	—	—	—	—	鋭いピークは見られない
	降温	115	10.08	3255.83	48.64	700.833	
	降温	105	10.08	6413.83	48.92	1275	
	降温	90	10.04	4440	49.4	1661.67	
	降温	70	10.16	3904.17	49.96	1894.17	
	降温	60	10.16	3774.17	50.00	2030	
	降温	40	10.08	1586.67	39.88	1143.33	他にも多くのピークが存在する
	降温	20	10.08	1779.77	39.88	1121.67	他にも多くのピークが存在する
2:1	昇温	20	10.08	766.667	43.40	607.5	他にも多くのピークが存在する
	昇温	50	10.04	811.667	39.76	578.333	他にも多くのピークが存在する
	昇温	70	10.16	13721.7	49.92	539.167	
	昇温	90	10.20	19594.2	49.84	570	
	昇温	110	10.14	24750.8	—	—	
	昇温	115	10.24	3860	—	—	
	昇温	130	—	—	—	—	鋭いピークは見られない
	降温	118	—	—	—	—	鋭いピークは見られない
	降温	110	10.16	8707.5	48.36	994.161	
	降温	100	10.16	17711.7	49.12	1148.33	
	降温	90	10.16	21568.3	49.20	1311.5	
	降温	70	10.16	23223.3	49.84	1669.17	
	降温	60	10.12	23308.3	50.00	1893.33	
	降温	40	10.08	9434.17	39.80	953.333	他にも多くのピークが存在する
	降温	20	10.08	8907.5	39.88	1032.5	他にも多くのピークが存在する

Table.8-1 X 線回折の結果より、各試料各温度に於ける主なピークを抽出

9. UV 照射に伴う金ナノ粒子のプラズモン吸収の変化とその濃度依存性の観測

9.1 目的

金ナノ粒子による表面プラズモン共鳴のピークは **550nm** であると知られている。表面プラズモンは金ナノ粒子の表面付近にある自由電子と金イオンの引っ張り合いによる現象である。その吸光波長のピークは電子密度に依存している。

励起状態になった **HAT5** の電子は隣接する金ナノ粒子のフェルミ準位へと捕捉されると考えられる。フェルミ準位へと流れ込んだ電子は、金ナノ粒子のフェルミ準位を押し上げると予想される。本研究では、励起された **HAT5** 分子から金ナノ粒子に電子移動することにより金ナノ粒子の電子密度が上昇し、表面プラズモン共鳴による吸光ピークが変化すると予測した。本章では金ナノ粒子のフェルミ準位の変化による吸収波長の変化とその金ナノ粒子濃度依存性を測定する。

9.2 薄膜試料の作製

9.2.1 液晶セルの製作

液晶セルを製作した。

厚さ **7.5 μ m** のポリイミドフィルム「カプトン」(東レ・デュポン株式会社)を 2 枚の石英ガラス (3 cm×8 cm) で挟み込み、クリップなどで強く圧縮し、側面を接着することにより液晶セルを製作した。

セルは縦 2 cm、横 6 cm、厚さは **24 μ m**～**12 μ m** となった。

9.2.2 純粋 HAT5 薄膜試料

上記のセルに液晶を流し込み、薄膜試料を作製した。

セルをホットプレートによってディスコティック液晶 **HAT5** の融点である **130℃**程度まで加熱し、セルの入り口に盛り付けた **HAT5** を液化し吸い込ませた。

9.2.3 HAT5-金ナノ粒子複合体の薄膜試料

上記のセルに液晶と金ナノ粒子を流し込み、薄膜試料を作製した。

スライドガラス上に **HAT5** と金ナノ粒子の混合液体を塗布し乾燥させた。乾燥後に、スライドガラス上にできた混合物を削り取り、上記と同じ方法で液晶セル内に吸い込ま

せた。

9.2.4 得られた試料

上記の方法により得られた試料を Fig.9-2 にまとめた。

HAT5：金ナノ粒子=2：1については、実験時の紫外線照射により中央部の劣化が進んでいる。

金ナノ粒子とHAT5の混合物を液晶セル
の入り口に盛り付ける

HAT5: 金ナノ粒子=2:1(重量比)
=10:1(重量比)
=50:1(重量比)

(下図; 液晶セルの横図)

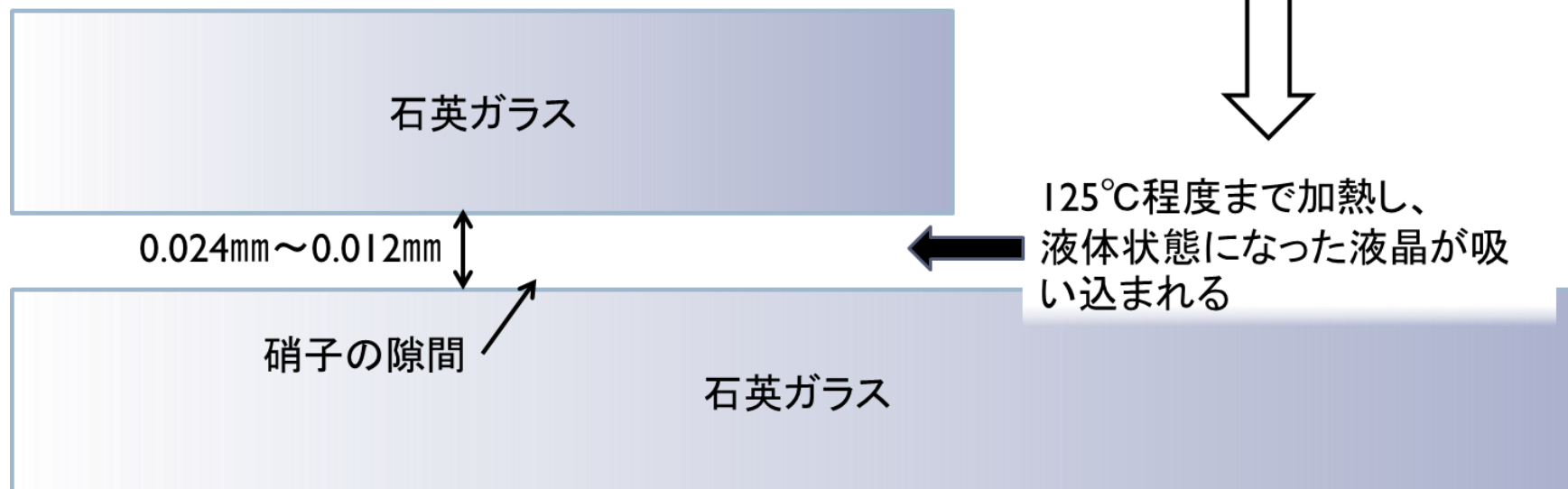


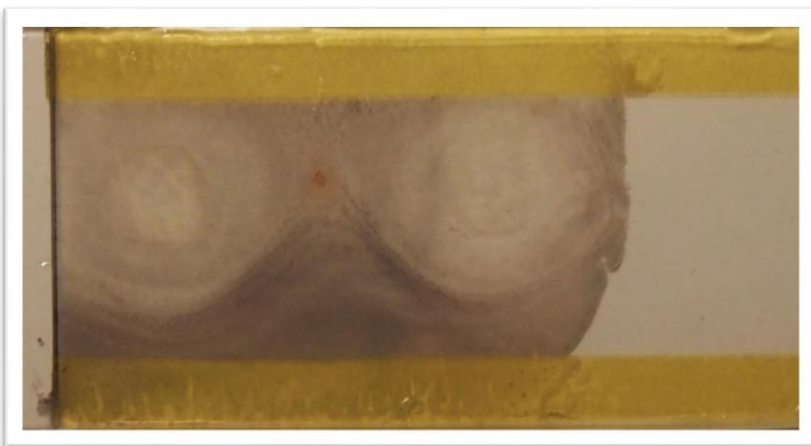
Fig.9-1 薄膜の製作方法



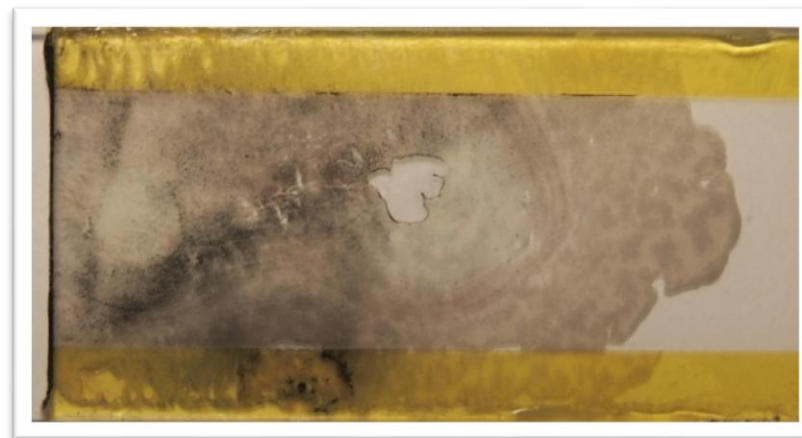
純粋 HAT5 薄膜、膜厚 $24\mu\text{m}$



HAT5 : 金ナノ粒子 = 50 : 1、膜厚 $12\mu\text{m}$



HAT5 : 金ナノ粒子 = 10 : 1、膜厚 $14.7\mu\text{m}$



HAT5 : 金ナノ粒子 = 2 : 1、膜厚 $19.4\mu\text{m}$

Fig.9-2 各金ナノ粒子濃度における薄膜試料の写真

9.3 実験方法

9.2 で得られた薄膜試料の性質を以下の方法で測定した。

9.3.1 HAT5・HAT5+金ナノ粒子の UV-Vis.吸光度スペクトルの測定

HAT5 薄膜・HAT5+金ナノ粒子薄膜の UV-Vis.吸光度スペクトルの測定を行った。

日立製作所 U-3300 を使用し、HAT5 薄膜と HAT5 と金ナノ粒子の混合物の薄膜の UV-Vis.吸光度スペクトルの測定を行った。参照はスライドガラスを用いた。

9.3.2 HAT5・HAT5+金ナノ粒子のロックインの測定結果の測定

UV 照射に伴う金ナノ粒子のプラズモン吸収の変化とその濃度依存性を調べた。励起光の光源としてキセノンランプ（ウシオ電機株式会社 SX-UI151XQ）、検出光の光源としてハロゲンランプ（サン自動車工業 PV08152）を使用した。両方の光を複合体上で交差させ、励起させた様子を検出光で読み取ることを狙っている。複合体は励起光・検出光の当たる部分が液晶状態（69℃以上 122℃未満）になるように加熱した。検出光は分光器で分光し、フォトマルの読み取った値をロックインアンプで処理し、ロックインアンプの出力した電圧を読み取った。ロックインアンプの感度は $200\mu\text{V}$ に設定した。

実験装置の概略図を Fig.9-3 HAT5・HAT5+金ナノ粒子のロックインの測定結果で使用した実験装置の概略図に示した。

この装置では、キセノンランプからの紫外線照射に伴う HAT5 の蛍光と、ハロゲンランプからの透過光の強度変化の両方を観測することになる。ハロゲンランプ ON の時は薄膜の透過光と蛍光、OFF の時は薄膜の蛍光を観測している。

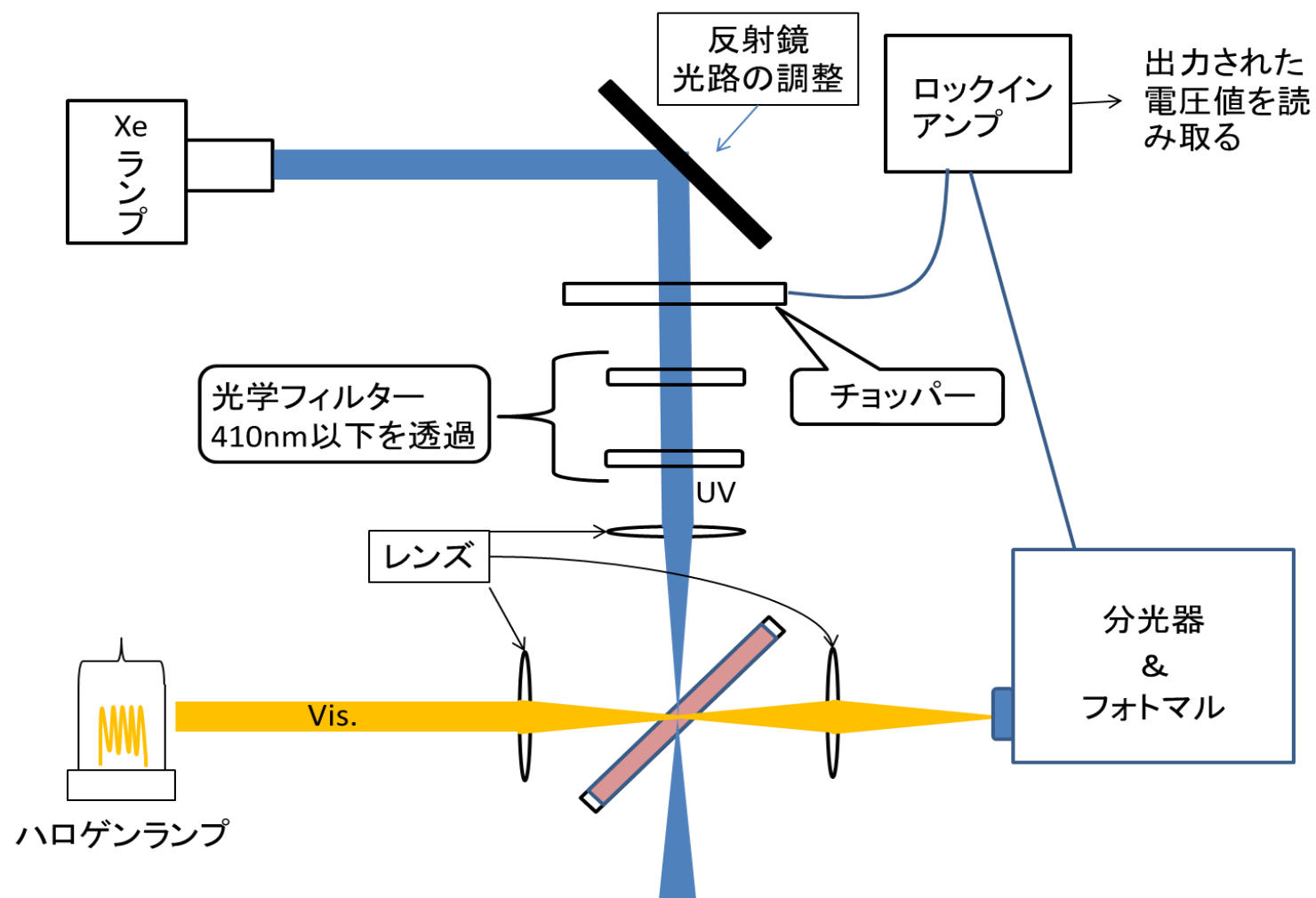


Fig.9-3 HAT5 ・ HAT5+金ナノ粒子のロックインの測定結果(位相付き)で使用した実験装置の概略図

9.4 実験結果

9.4.1 HAT5・HAT5+金ナノ粒子の UV-Vis.吸光度スペクトルの測定の結果

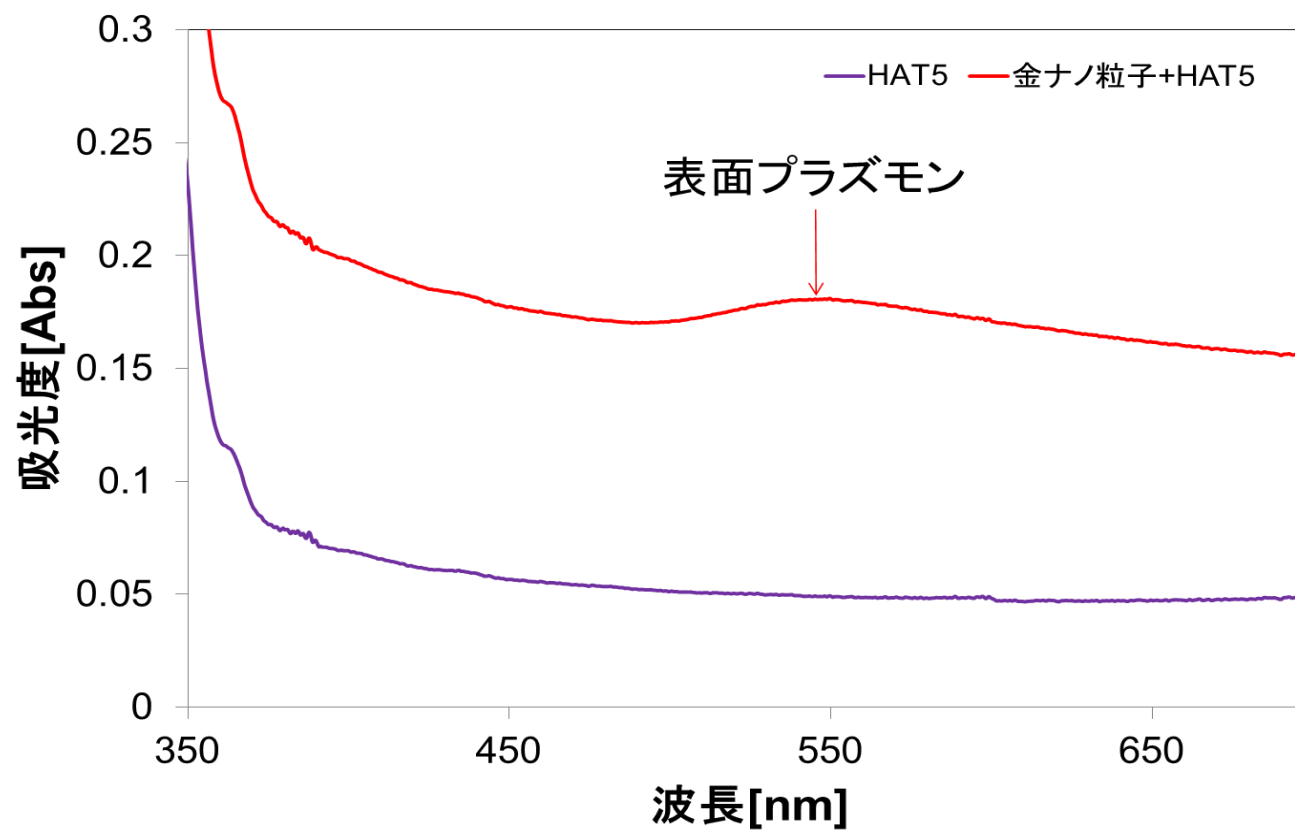


Fig.9-4 紫外可視分光光度計による金ナノ粒子と HAT5 の薄膜の UV-Vis.吸光度スペクトル

9.4.2 純粋 HAT5 試料の結果

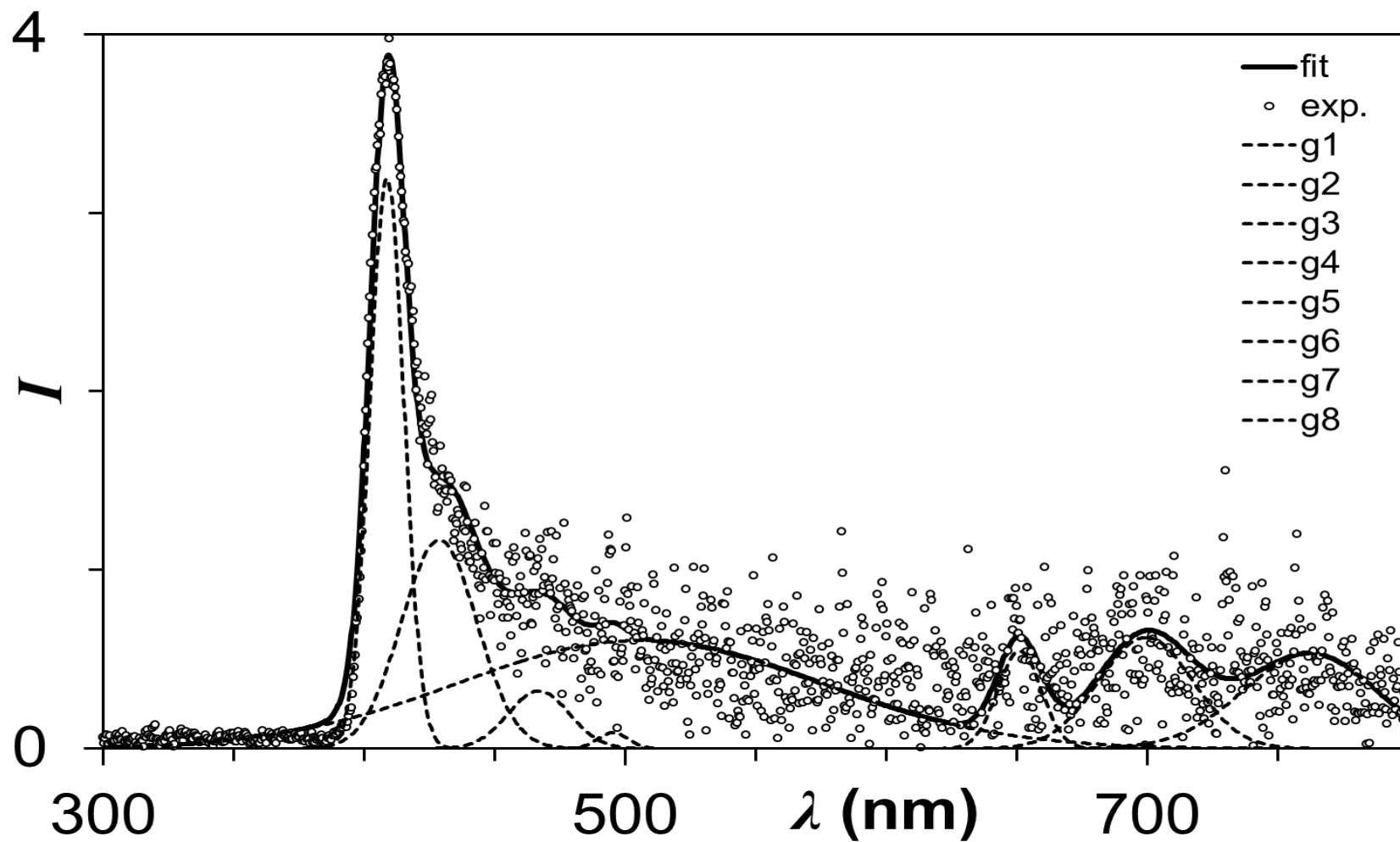


Fig.9-5-1 純粋 HAT5 試料の結果 (ハロゲンランプあり)

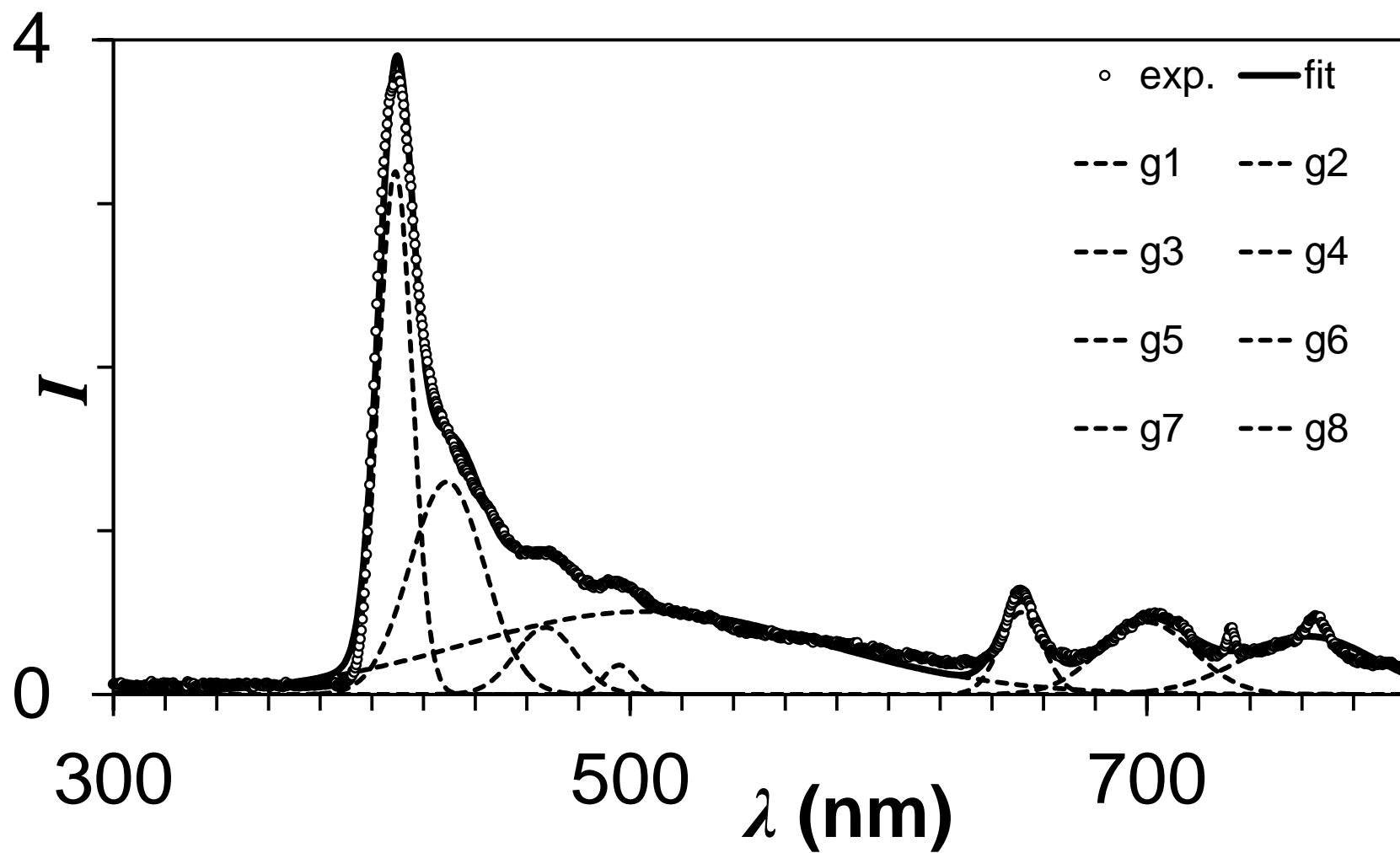


Fig.9-5-2 純粋 HAT5 試料の結果 (ハロゲンランプランプなし)

9.4.3 HAT5:金ナノ粒子=50:1 の試料の結果

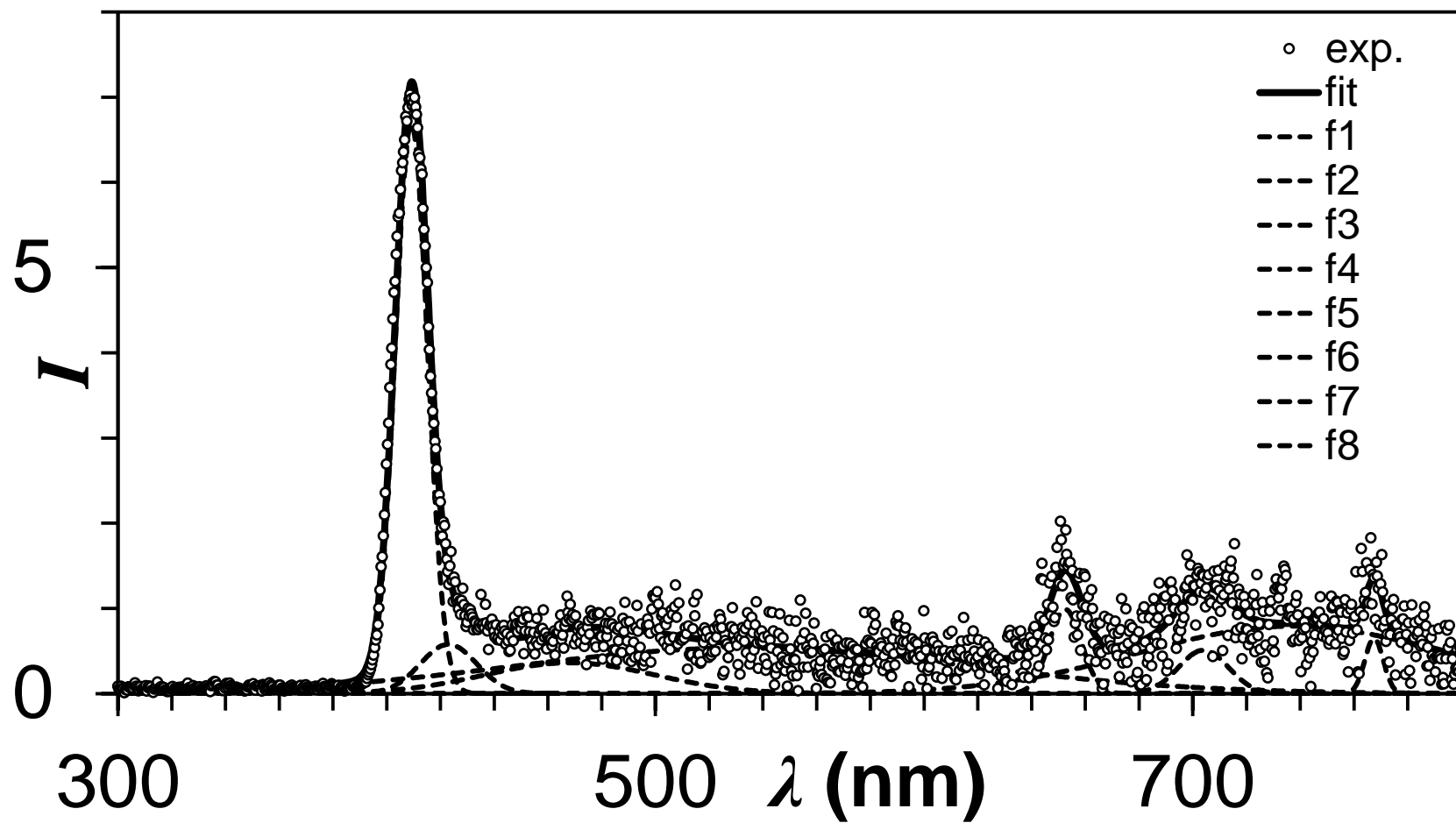


Fig.9-5-3 HAT5:金ナノ粒子=50:1 の試料の結果 (ハロゲンランプあり)

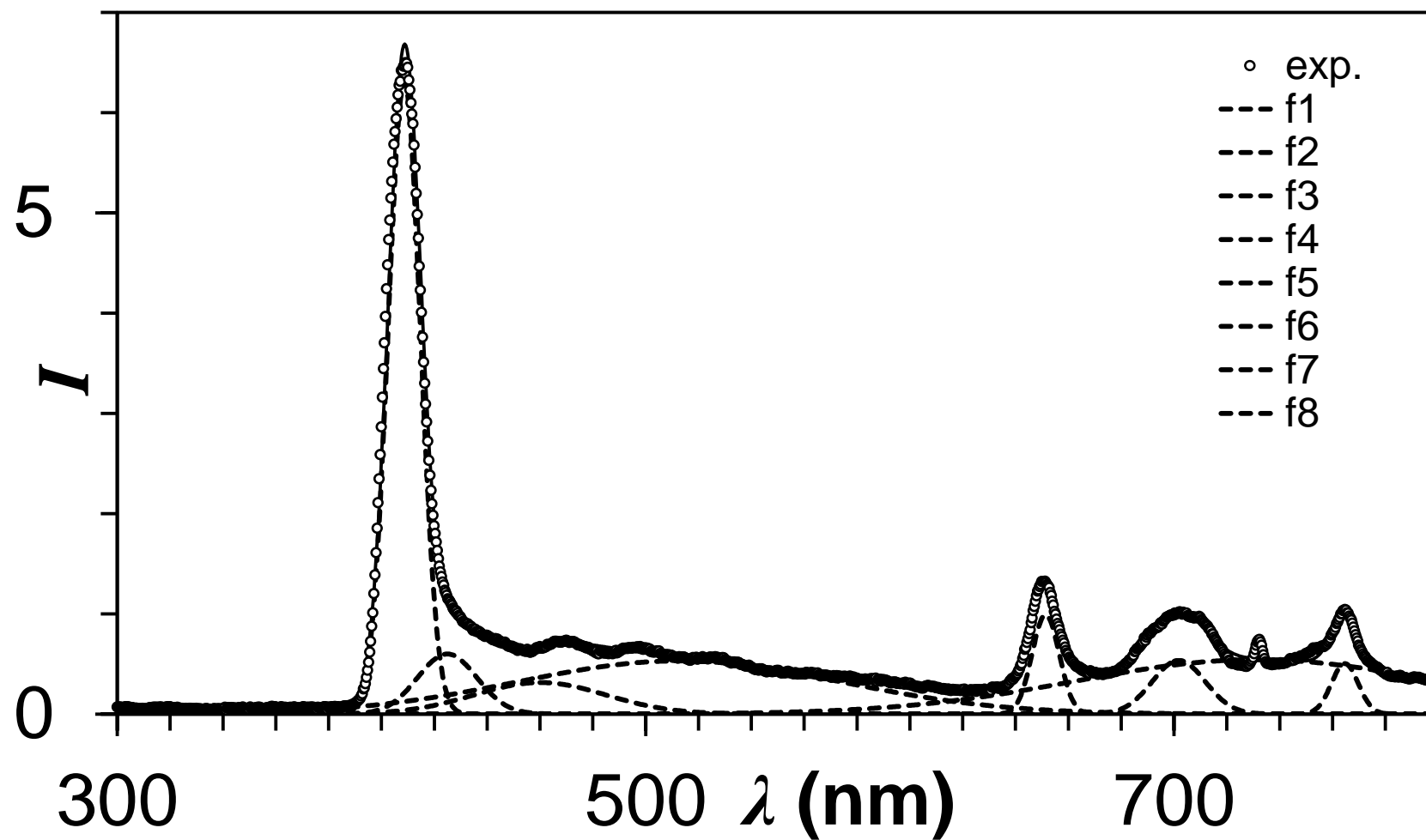


Fig.9-5-4 HAT5:金ナノ粒子=50:1 の試料の結果 (ハロゲンランプなし)

9.4.4 HAT5:金ナノ粒子=10:1 の試料の結果

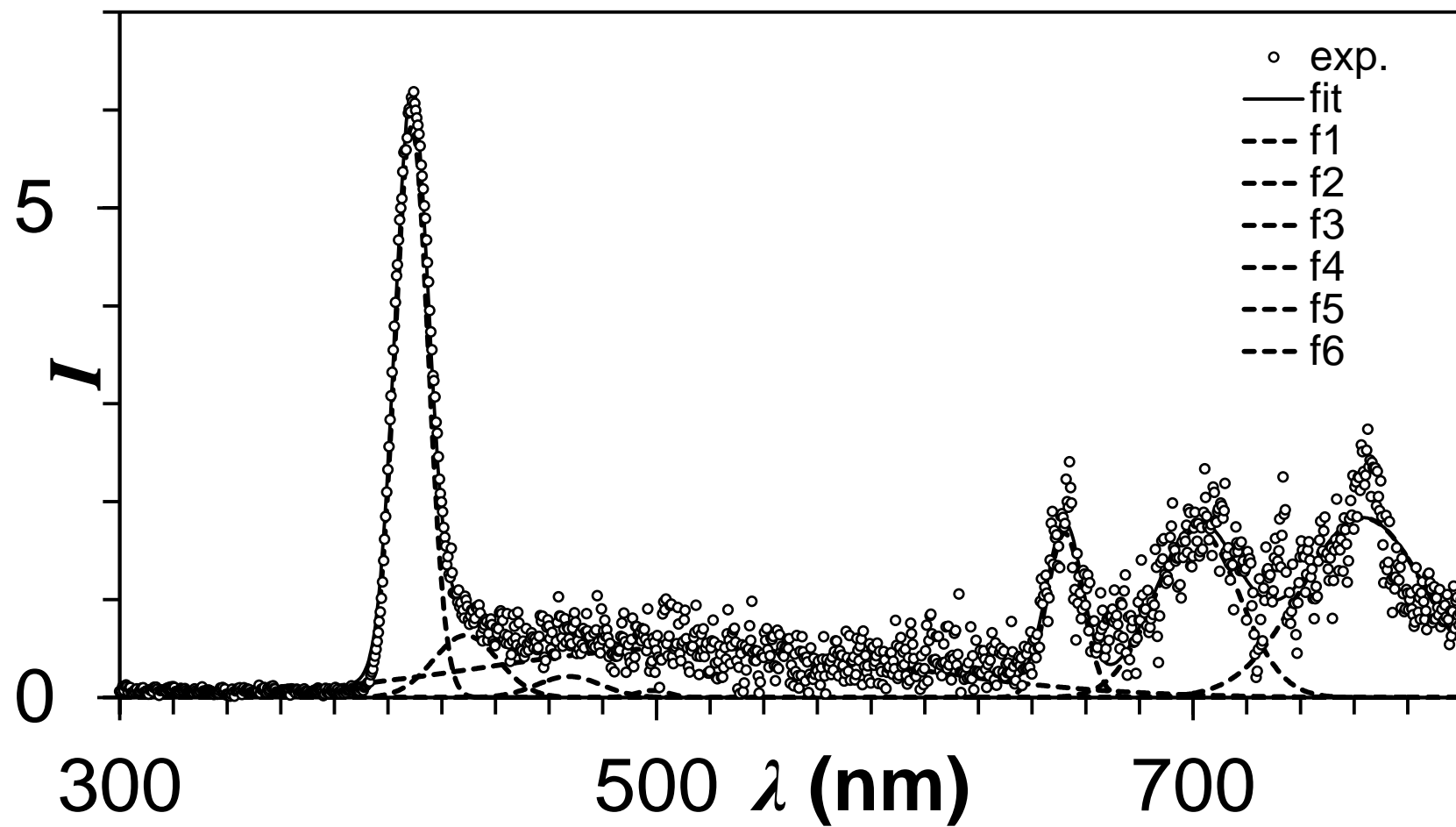


Fig.9-5-5 HAT5:金ナノ粒子=10:1 の試料の結果 (ハロゲンランプあり)

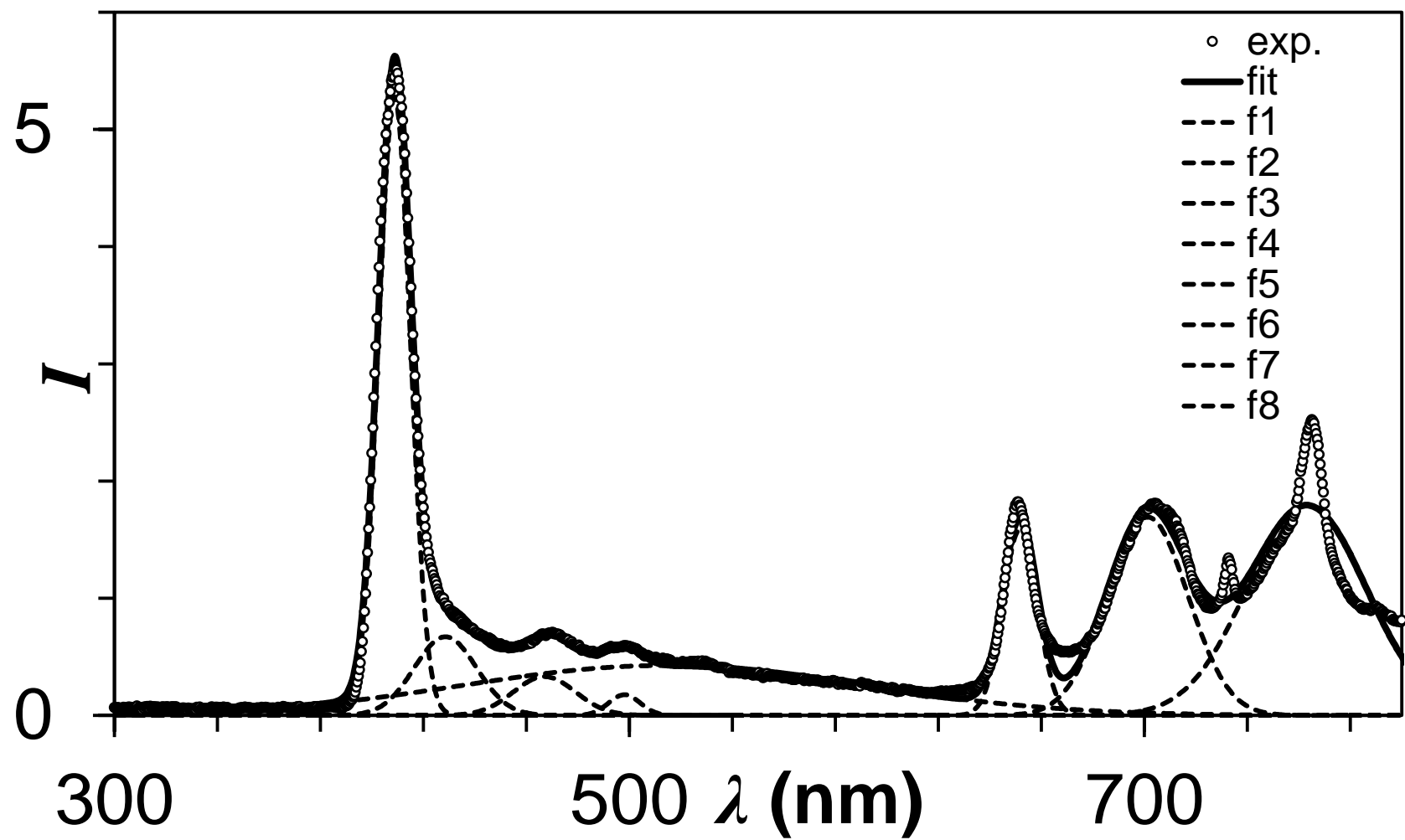


Fig.9-5-6 HAT5:金ナノ粒子=10:1 の試料の結果 (ハロゲンランプなし)

9.4.4 HAT5:金ナノ粒子= 2:1 の試料の結果

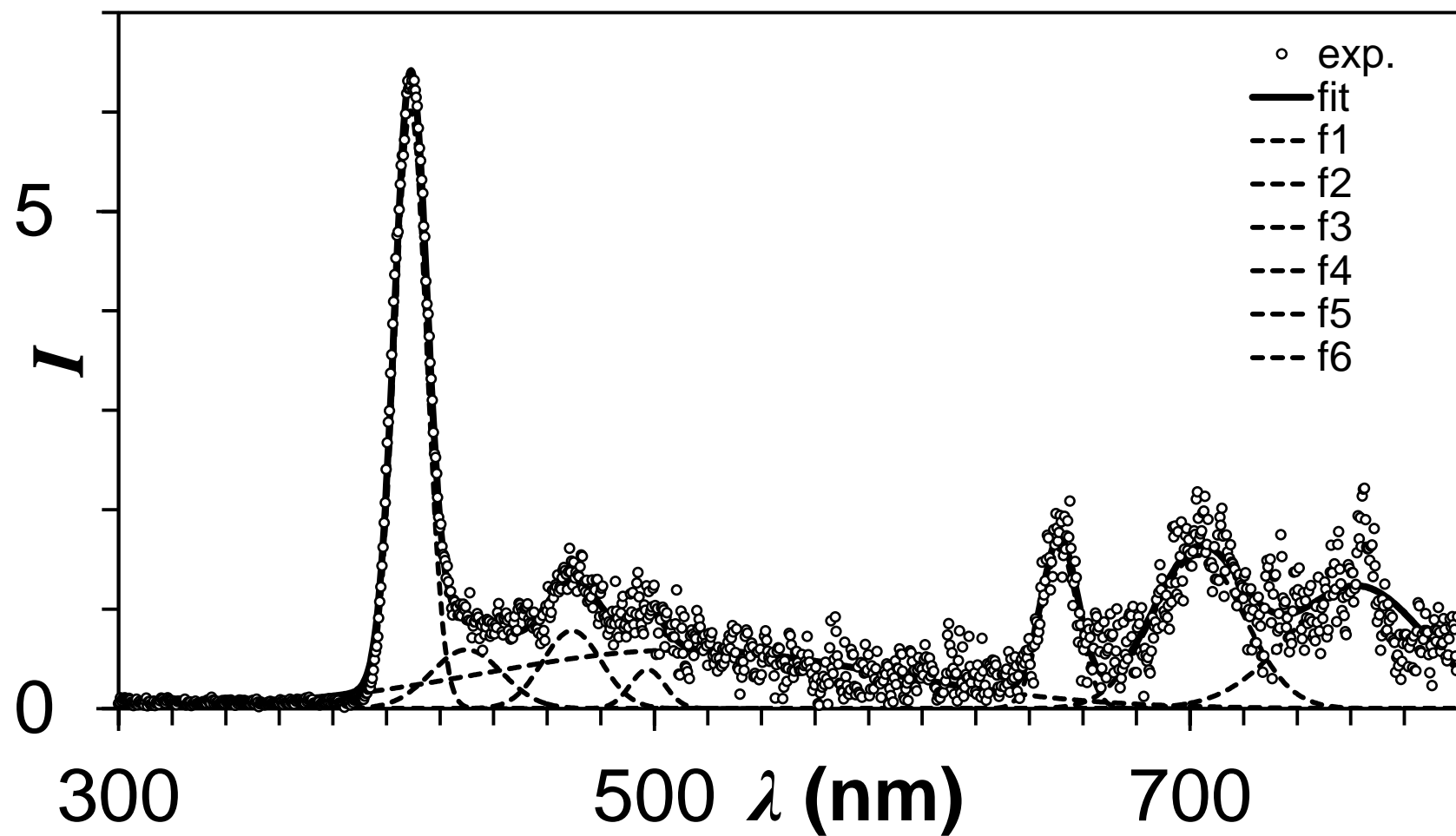


Fig.9-5-7 HAT5:金ナノ粒子= 2:1 の試料の結果 (ハロゲンランプあり)

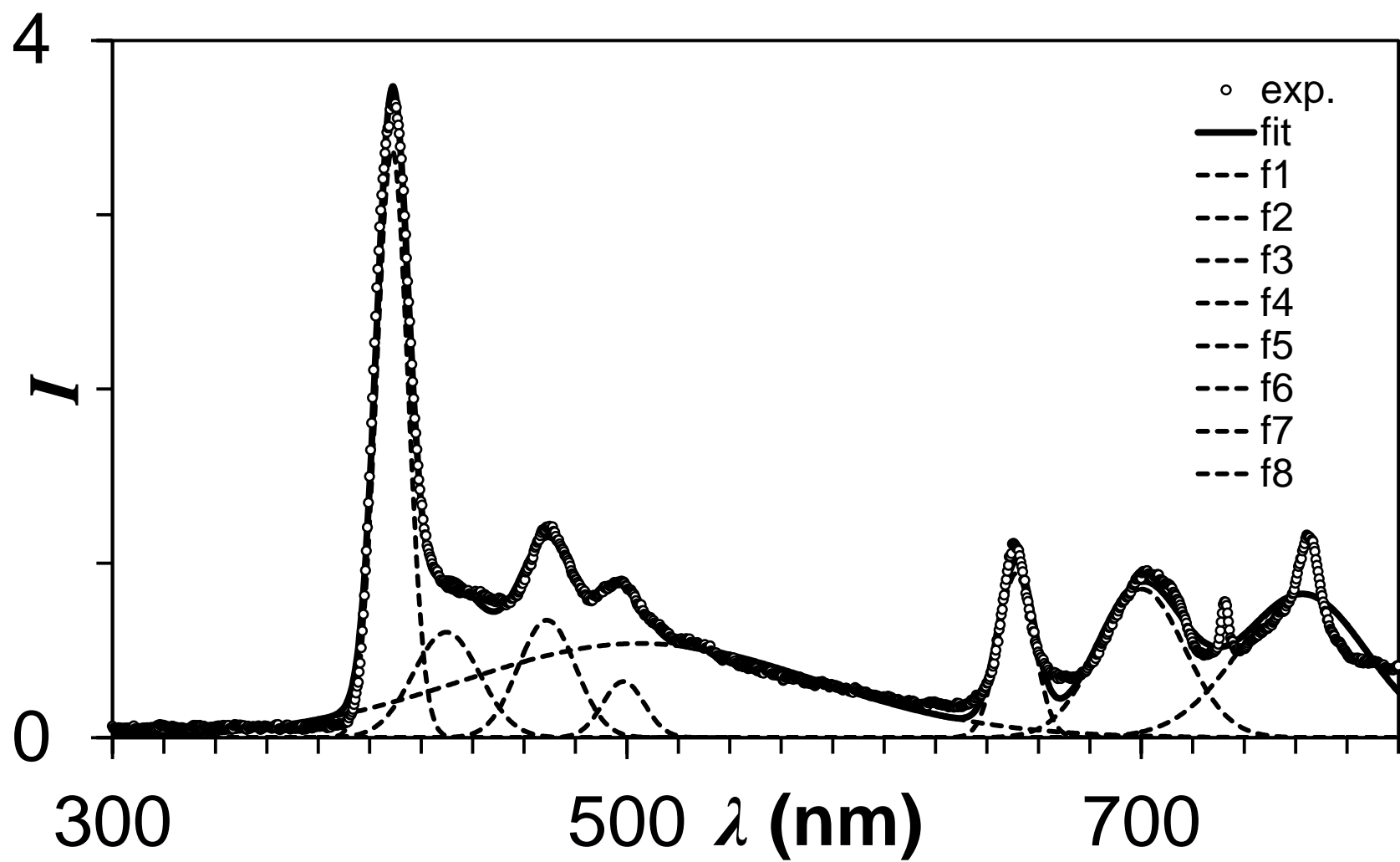


Fig9-5-8 HAT5:金ナノ粒子= 2:1 の試料の結果 (ハロゲンランプなし)

9.5 解析結果

9.5.1 HAT5・HAT5+金ナノ粒子の UV-Vis.吸光度スペクトルの測定について

金ナノ粒子と HAT5 の混合物を塗布した試料では 550nm 付近に金ナノ粒子による表面プラズモンのピークがみられる。

これにより、今回製作した複合体中に金ナノ粒子が混合されていることが確認できた。

9.5.2 HAT5・HAT5+金ナノ粒子のロックインの測定について

各試料の 550nm 付近の結果を比較したところ、金ナノ粒子による表面プラズモン共鳴による吸収波長ピークのシフトは確認できなかった。

各試料の 400nm 付近を比較すると濃度に依存した変化が表れた。

金ナノ粒子濃度	ハロゲンランプあり	ハロゲンランプなし	差
純粋 HAT5	3.19	3.2	-0.01
50:1	6.69	6.31	0.38
10:1	5.83	5.28	0.55
2:1	6.01	3.37	2.64

Table9-1.各試料の 400nm に於ける吸収強度

金ナノ粒子を混合した試料ではハロゲンランプを照射した時に、400nm 付近の信号が強くなっている。金ナノ粒子濃度が高くなるに連れ、ハロゲンランプを照射した試料と照射しなかった試料の差が大きくなる傾向が伺える。

9.6 考察

9.6.1 HAT5・HAT5+金ナノ粒子のロックインの測定結果の測定より

解析の結果、当初予想していた励起状態になった HAT5 の電子が金ナノ粒子のフェルミ準位への流入による表面プラズモン共鳴の吸収波長の短波長シフトは確認できなかった。この実験では以下のような機構による表面プラズモン共鳴による吸収波長のピークの短波長シフトを予想していた。Fig.9-6 は HAT5 から金ナノ粒子への電子移動のメカニズムをエネルギーダイアグラムにまとめたものである。

表面プラズモンの式は以下のように知られている¹⁰。

$$\omega_s^2 = \frac{1}{2} \left(\frac{ne^2}{\epsilon_0 m} \right) \quad (\text{Eq.7-1})$$

ω_s :表面プラズマ振動の周波数 m :電子の質量 e :電子の電荷

n :電子の密度 ϵ_0 :誘電関数

電子の質量や電子の電荷は不変、今回は誘電関数も変わらないと考える。

当初は励起状態になった HAT5 の電子が金ナノ粒子のフェルミ準位に流入することを予想していた。そのメカニズムは、励起状態になった HAT5 の電子は最初に分子内の伝導帯へと移動する。伝導帯へと励起された電子は隣接する金ナノ粒子のフェルミ準位へと移動するというものを想定していた。金ナノ粒子のフェルミ準位はバルクの金と変わらないものと仮定し、 -5.53eV とした。

Eq.7-1 から考えて、電子の流入による金ナノ粒子への影響は、電子密度 n の増加により表面プラズマ振動の周波数の増加 ω_s につながる。表面プラズマ振動の周波数 ω_s の増加は吸光波長の短波長シフトとして顕在化すると予想していた。しかしながら実際にはその変化は観測されなかった。

金ナノ粒子を添加した試料ではハロゲンランプを照射した時に、 400nm 付近の信号が強くなっていた。これは金ナノ粒子の退色を示している。これは、 $[\text{HAT5-Au}]^*$ の励起子の生成に依るものであると考えるのが妥当である。その機構は、光によって励起された液晶分子の電子は、金ナノ粒子の影響によって生じた新たな準位に遷移する。遷移した電子は失活し、価電子帯と戻るといわれるものが考えられている。Fig.9-7 は今回観測された電子移動の機構をまとめたものである。

9.7 まとめ

純粋 HAT5、HAT5 と金ナノ粒子の複合体の薄膜を作製した。薄膜の UV-Vis.吸光度スペクトルを測定し、薄膜試料への金ナノ粒子の混合を確認した。

励起状態の HAT5 から金ナノ粒子への電子移動に伴う、表面プラズモン共鳴による吸収波長のピークの短波長シフトを予想し、UV 照射に伴う金ナノ粒子のプラズモン吸収の変化とその濃度依存性を調べた。しかしながら、当初予想した吸光ピーク波長の短波長シフトは確認されなかった。観測されたのは、金ナノ粒子を混合した試料でのハロゲンランプ照射時の、 400nm 付近の増光であった。これは金ナノ粒子の退色を示し、 $[\text{HAT5-Au}]^*$ の励起子の生成に依るものであると考えている。現状では表面プラズモンに関して、そのシフトは見つかっていない。

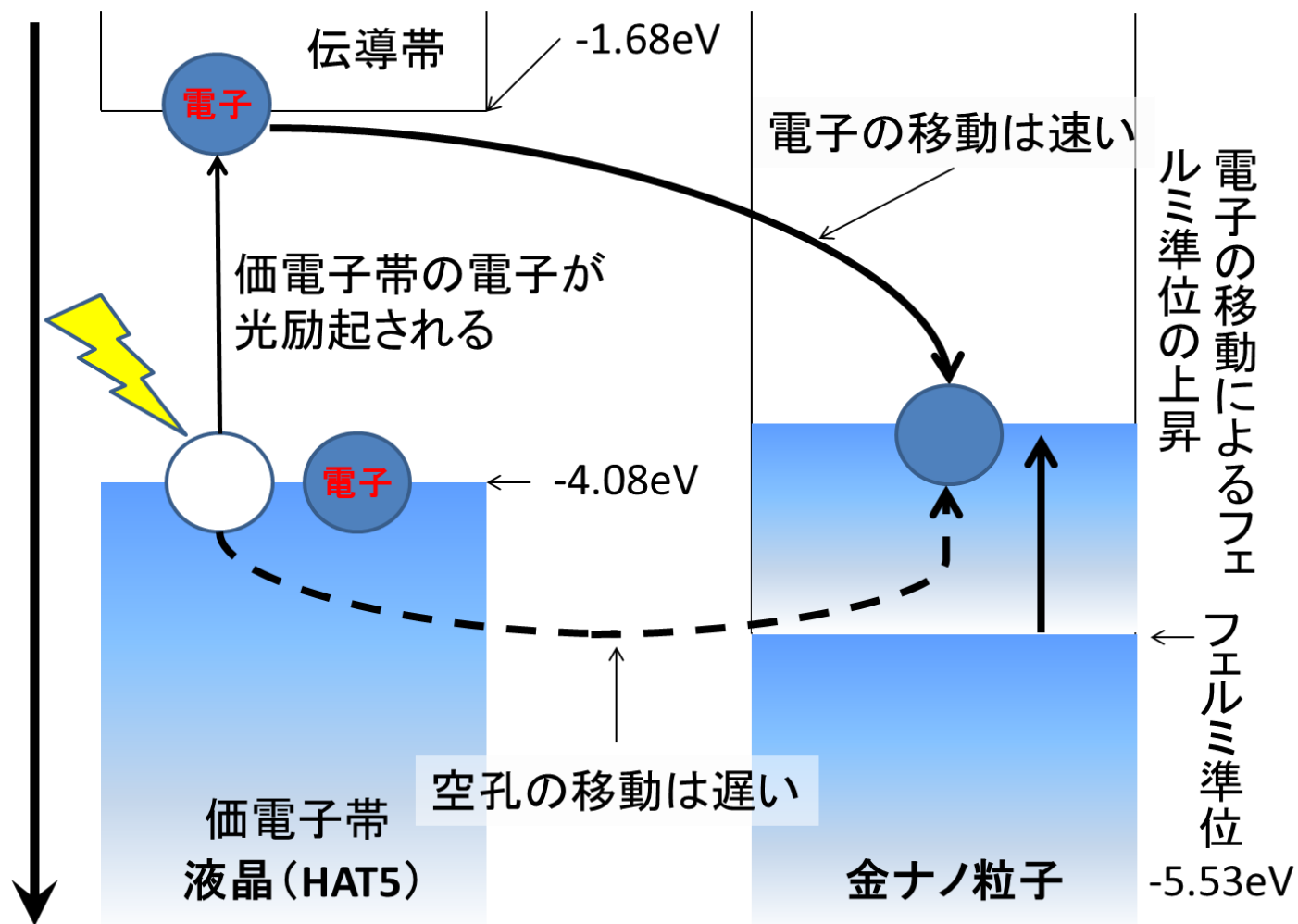


Fig9-6. 当初想定していた HAT5 から金ナノ粒子への電子移動

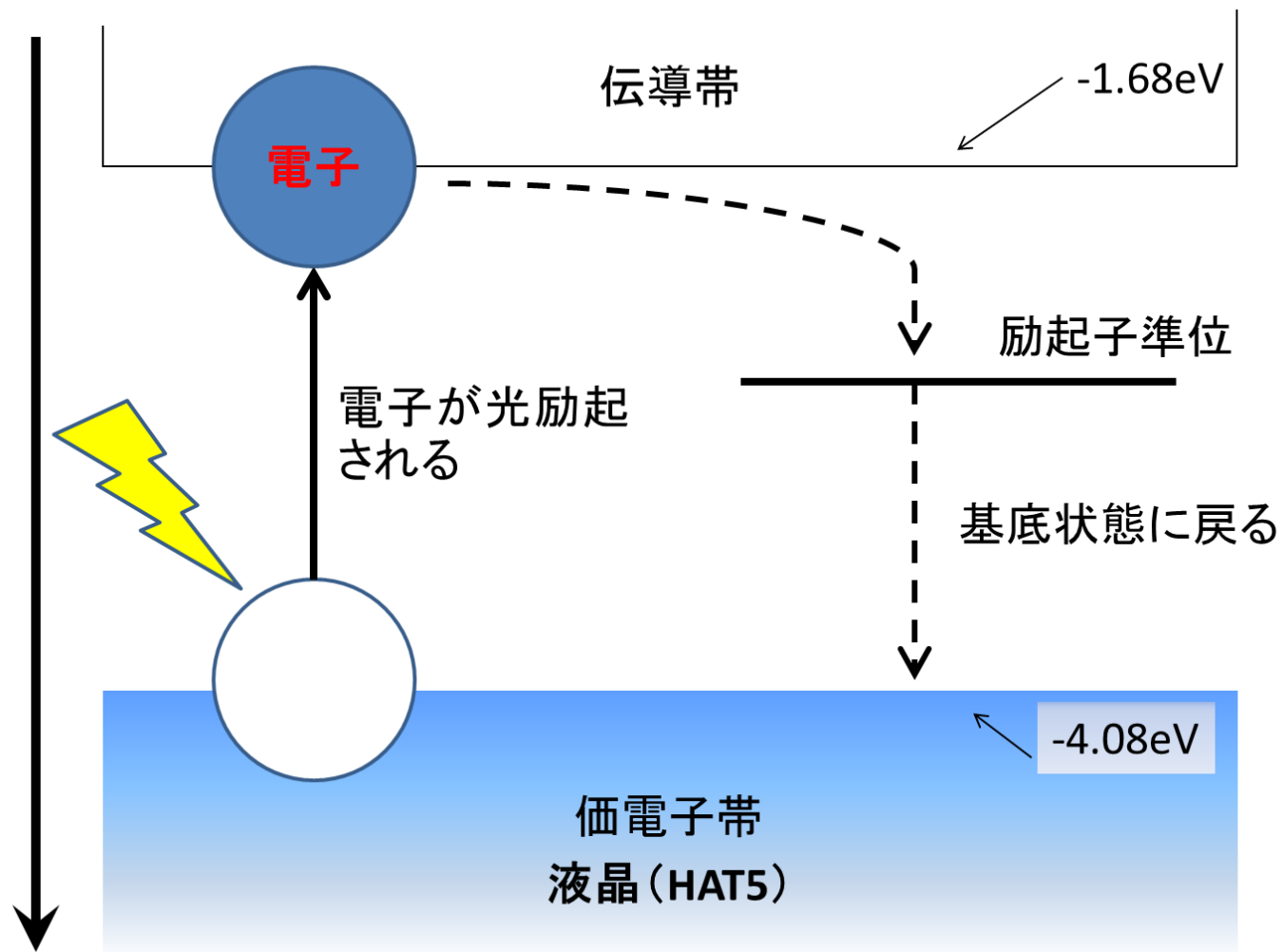


Fig9-7. 今回観測された電子移動

10. 蛍光寿命(金ナノ，濃度，温度を変えたもの)の測定

10.1 目的

6章で述べたように、ディスコティック液晶 HAT5 は蛍光性である。本研究では HAT5 の励起状態の電子が失活する際に、電子の移動先として金ナノ粒子を選択する電子もあると考え、研究に取り組んでいる。これは新たな失活過程が生じるということであり、金ナノ粒子を添加した試料では、添加しなかったものに比べ蛍光寿命が短縮されると予想できる。本章では HAT5 と金ナノ粒子の相互作用を確認することを目的として純粋 HAT5 薄膜と HAT5 と金ナノ粒子の複合体薄膜の蛍光寿命をパルス法によって測定した。

10.2 実験方法

純粋 HAT5 試料と HAT5 と金ナノ粒子を 2 : 1 で混合した試料の蛍光寿命の測定をパルス法にて行った。複合体はレーザー光の当たる部分が液晶状態 (69℃以上 122℃未満) になるように加熱した。Continuum 社 Q スイッチ Nd:YAG レーザーを使用し、パルス光 (355nm) を試料に照射し、その蛍光寿命を観測した。蛍光はフォトマルの読み取った値を使用した。波長毎の蛍光寿命 (400nm から 600nm までの 20 点) を測定した。波長ごとの蛍光寿命を測定する際は分光器によって蛍光を分光し、フォトマルに測定させ、オシロスコープの表示したグラフを記録した。Fig.8-1 に示したように、オシロスコープを同期させるために、シリコン PIN フォトダイオード (Electro-optics Technology, 社 ET-2030A) で試料に入射する前のレーザー光を捉えることでトリガー信号を作った。

得られた結果は、蛍光強度の時間変化が指数関数の形であると仮定し、さらに装置定数を考慮してデコンボリューションし、フィットすることでノイズを取り除いた時定数を得た。

実験装置の概略図を Fig.8-1 蛍光寿命の測定で用いた装置の概略図に示した。

10.3 実験結果

Fig.10-2-1 から Fig.10-2-22 にかけて本実験の結果を掲載した。併せて、Microsoft Excel のソルバー機能を用いた最小 2 乗法による解析の結果も掲載する。黒線はオシロスコープで記録した結果、赤線はノイズを取り除いた蛍光強度の時間変化、緑線はノイズである。

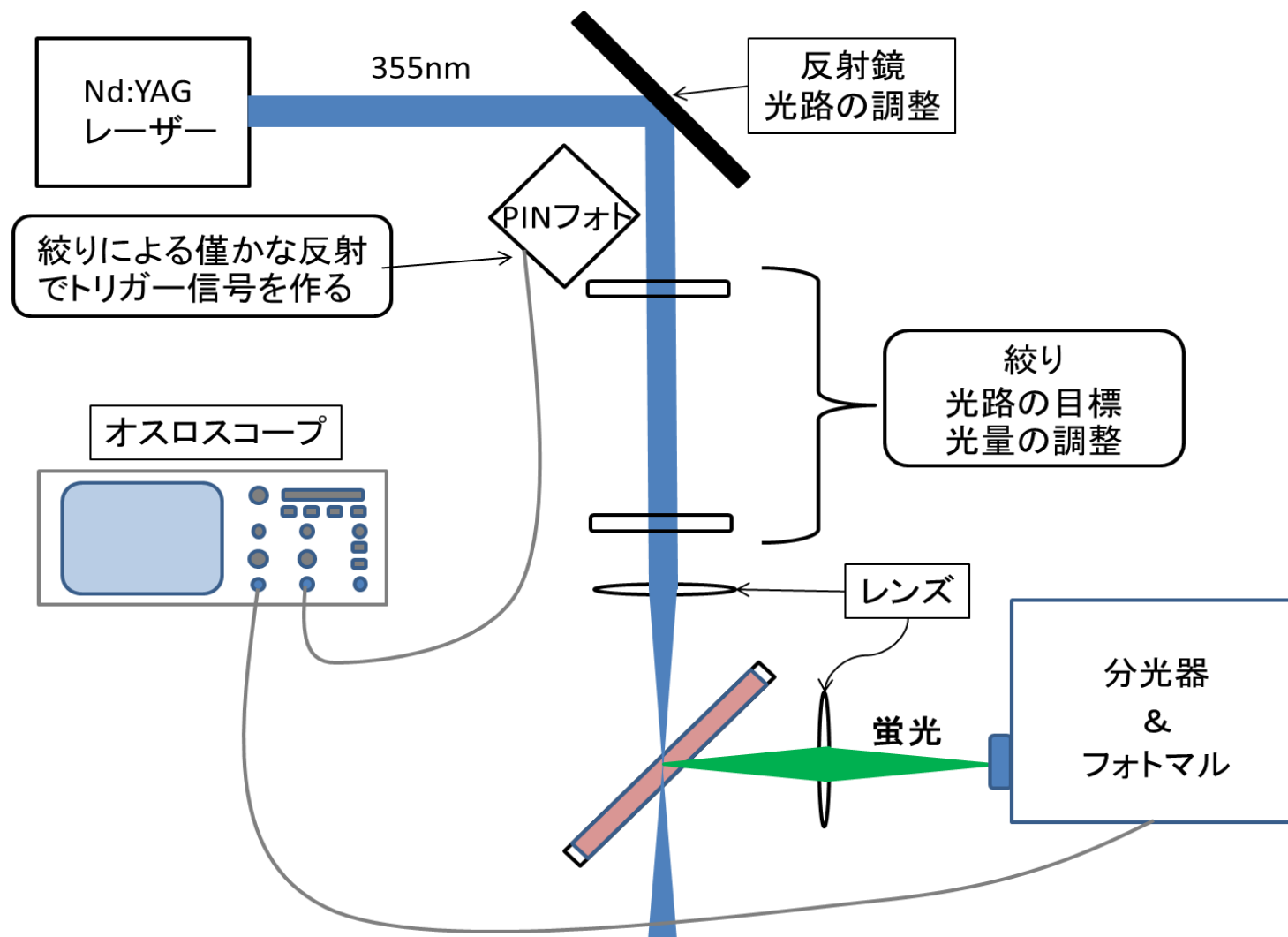


Fig.10-1 蛍光寿命の測定で用いた装置の概略図

10.3 実験結果

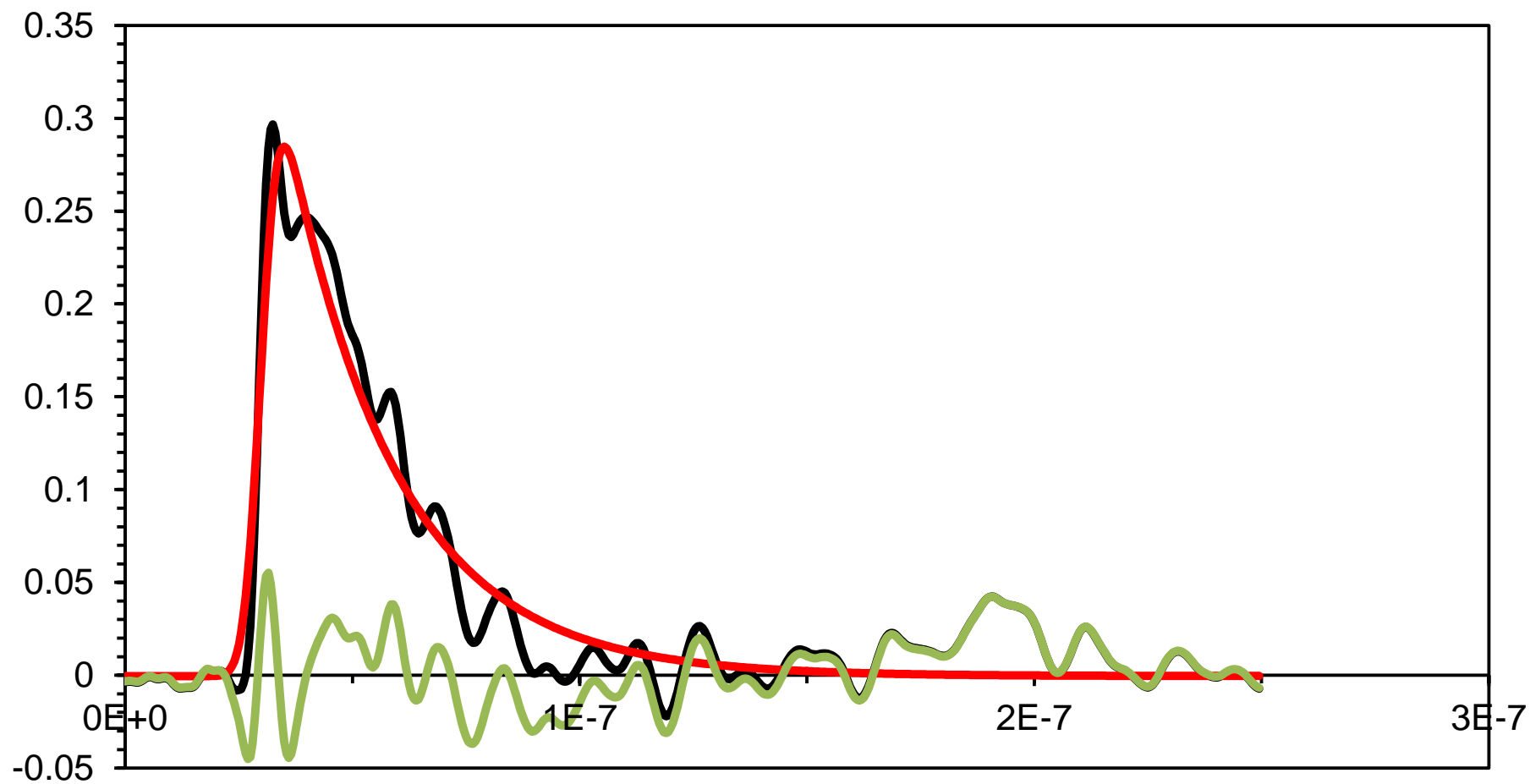


Fig.10-2-1 純粋 HAT5 試料の蛍光 (400nm) (黒線 得られた結果、赤線 蛍光強度の時間変化、緑線 ノイズの時間変化)

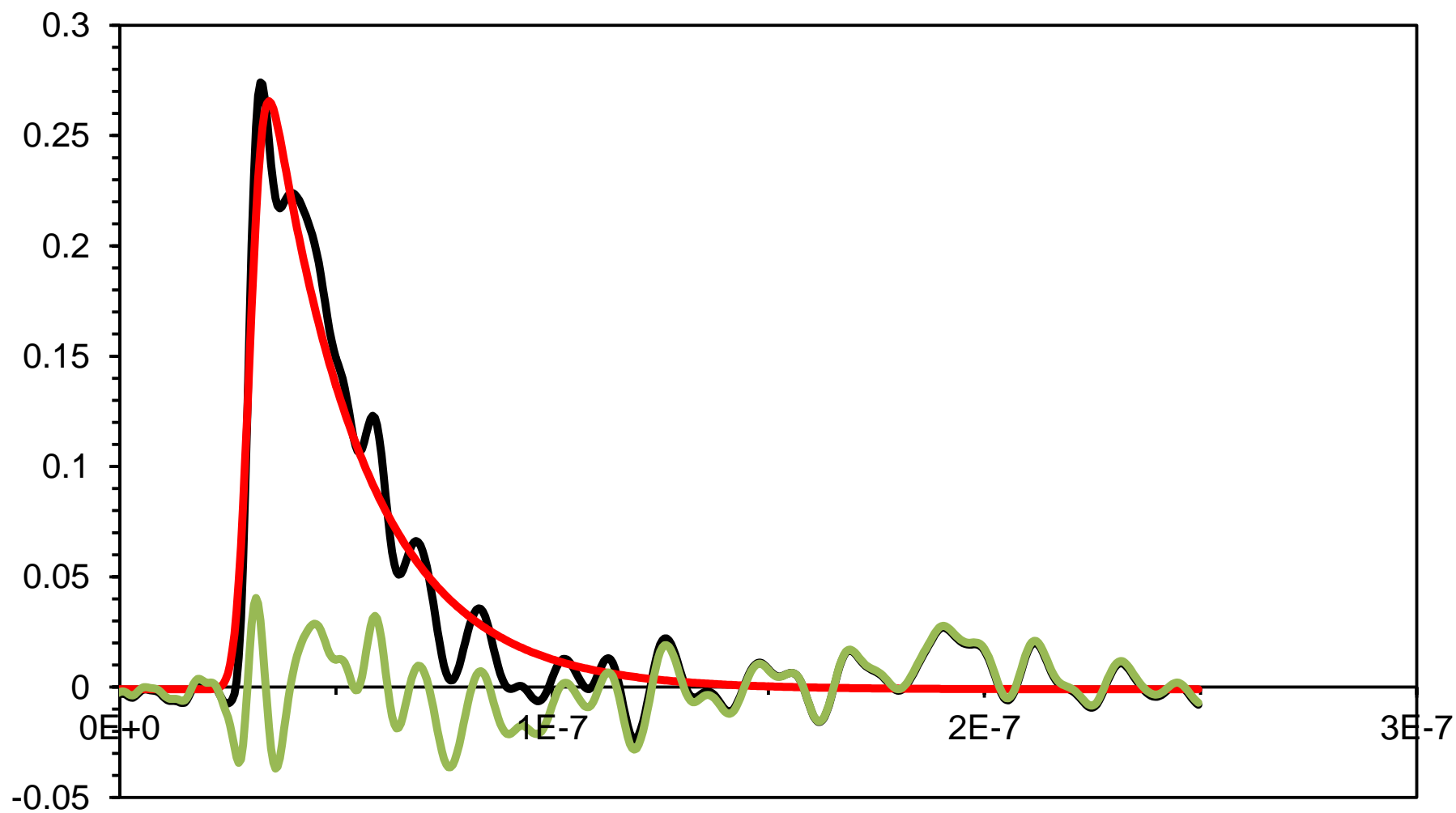


Fig.10-2-2 純粋 HAT5 試料の蛍光 (420nm) (黒線 得られた結果、赤線 蛍光強度の時間変化、緑線 ノイズの時間変化)

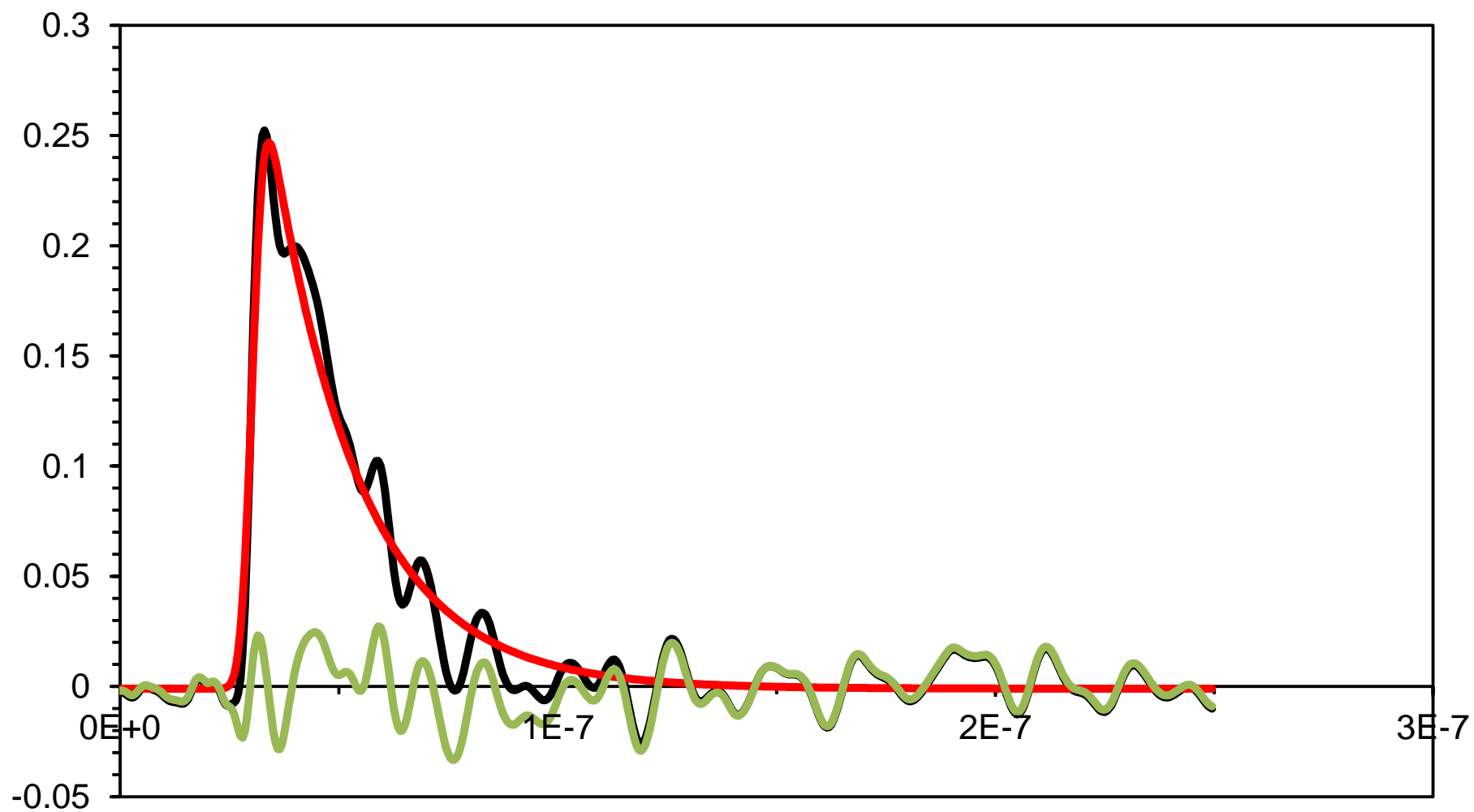


Fig.10-2-3 純粋 HAT5 試料の蛍光 (440nm) (黒線 得られた結果、赤線 蛍光強度の時間変化、緑線 ノイズの時間変化)

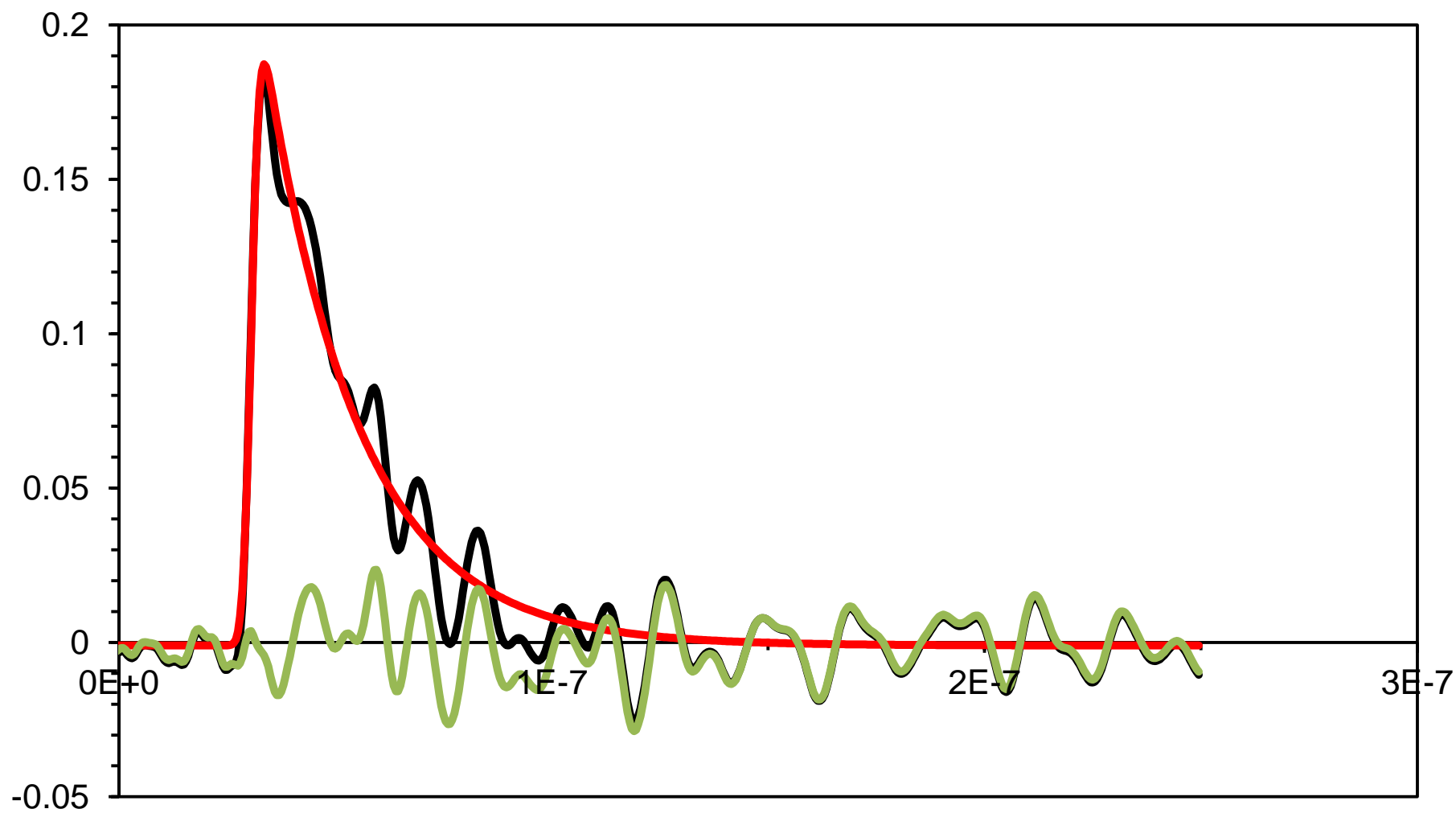


Fig.10-2-4 純粋 HAT5 試料の蛍光 (460nm) (黒線 得られた結果、赤線 蛍光強度の時間変化、緑線 ノイズの時間変化)

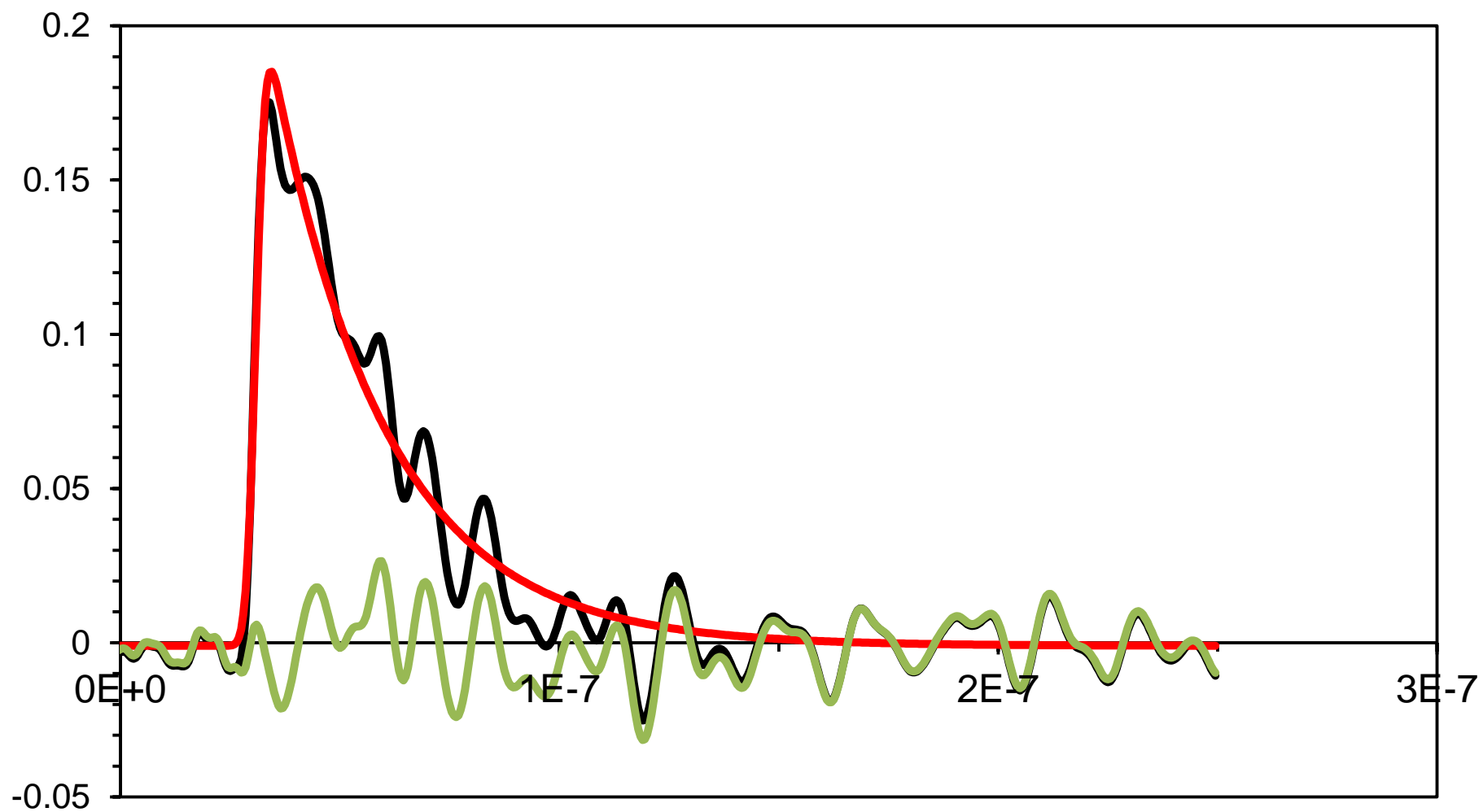


Fig.10-2-5 純粋 HAT5 試料の蛍光 (480nm) (黒線 得られた結果、赤線 蛍光強度の時間変化、緑線 ノイズの時間変化)

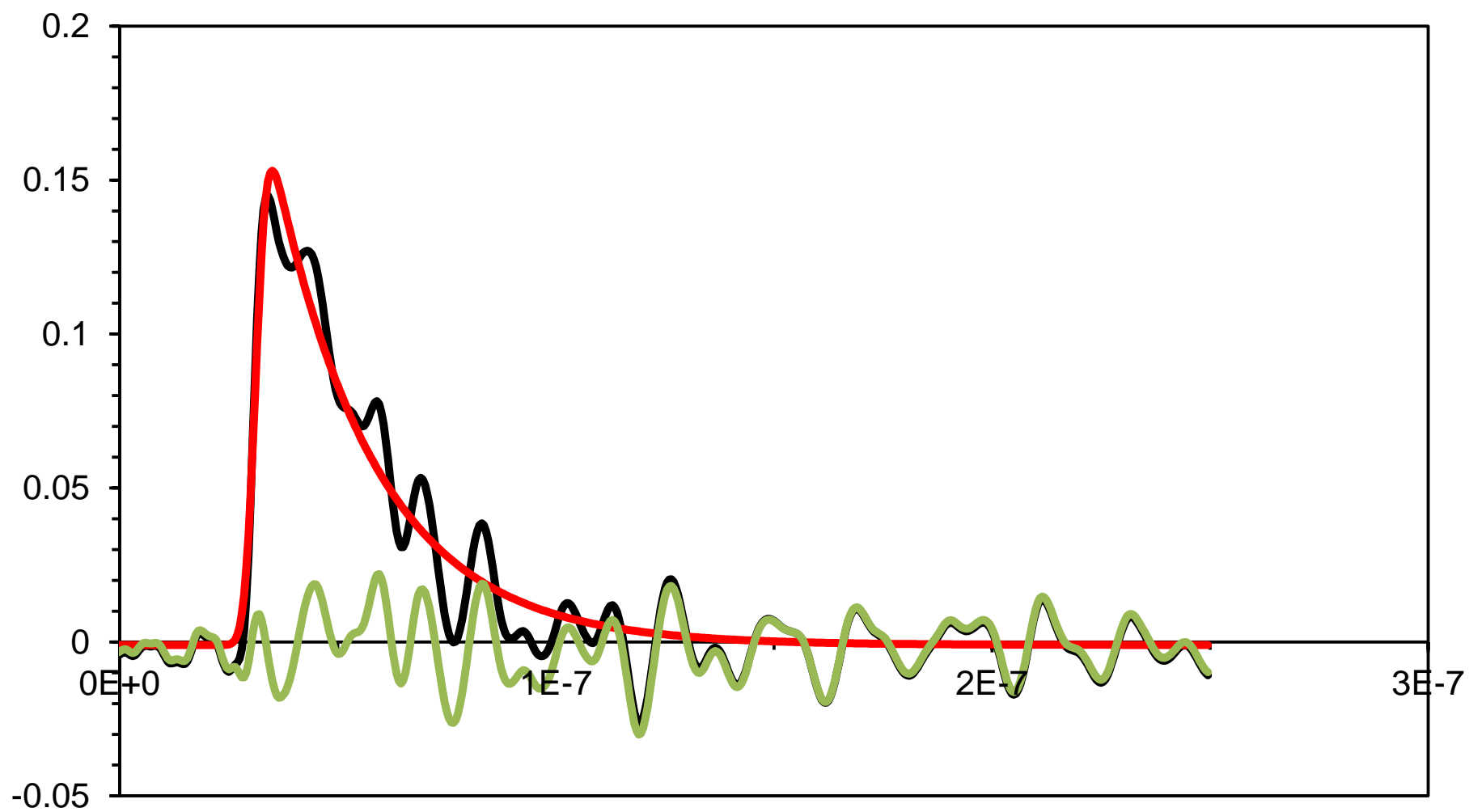


Fig.10-2-6 純粋 HAT5 試料の蛍光 (500nm) (黒線 得られた結果、赤線 蛍光強度の時間変化、緑線 ノイズの時間変化)

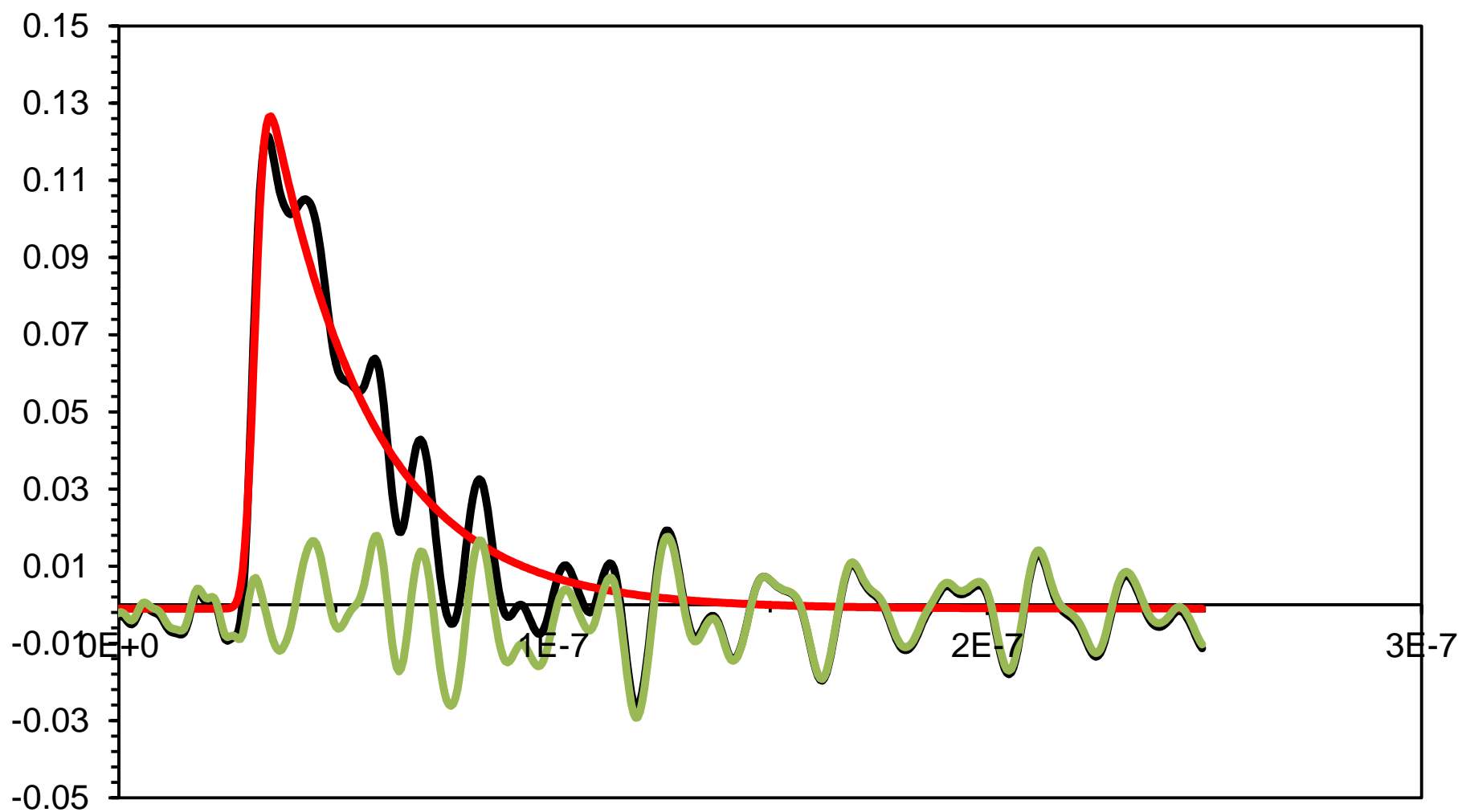


Fig.10-2-7 純粋 HAT5 試料の蛍光 (520nm) (黒線 得られた結果、赤線 蛍光強度の時間変化、緑線 ノイズの時間変化)

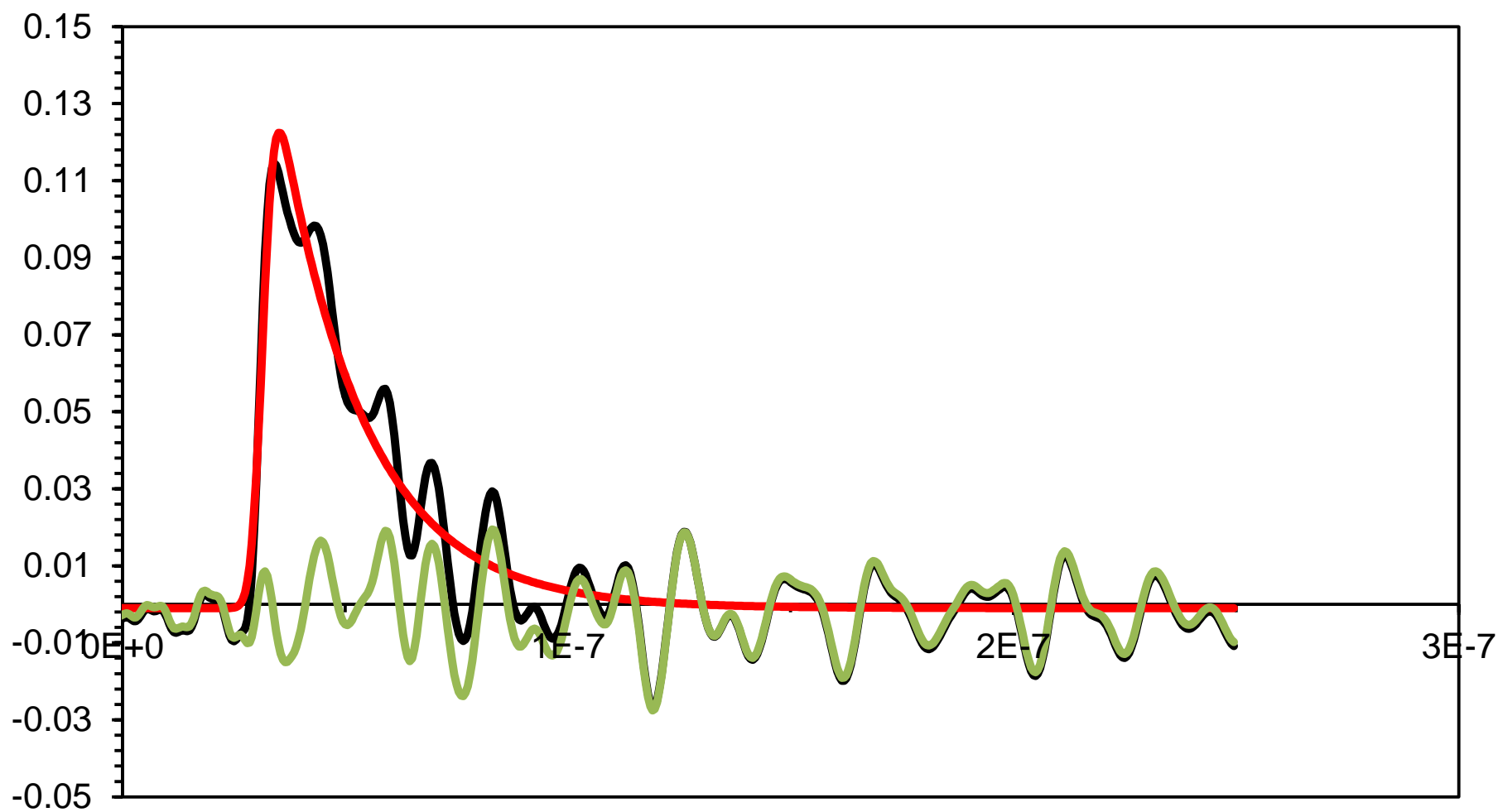


Fig.10-2-8 純粋 HAT5 試料の蛍光（540nm）（黒線 得られた結果、赤線 蛍光強度の時間変化、緑線 ノイズの時間変化）

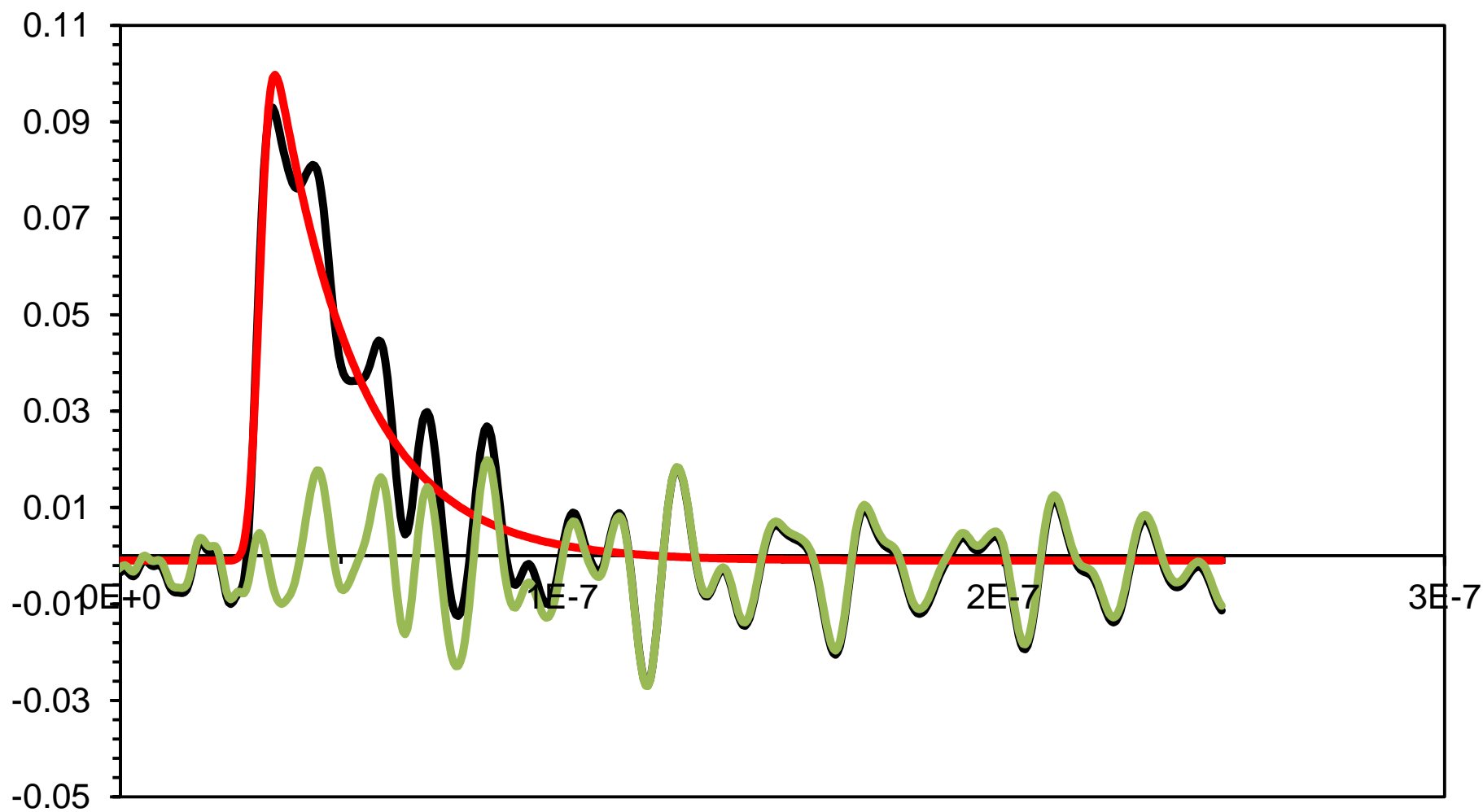


Fig.10-2-9 純粋 HAT5 試料の蛍光 (560nm) (黒線 得られた結果、赤線 蛍光強度の時間変化、緑線 ノイズの時間変化)

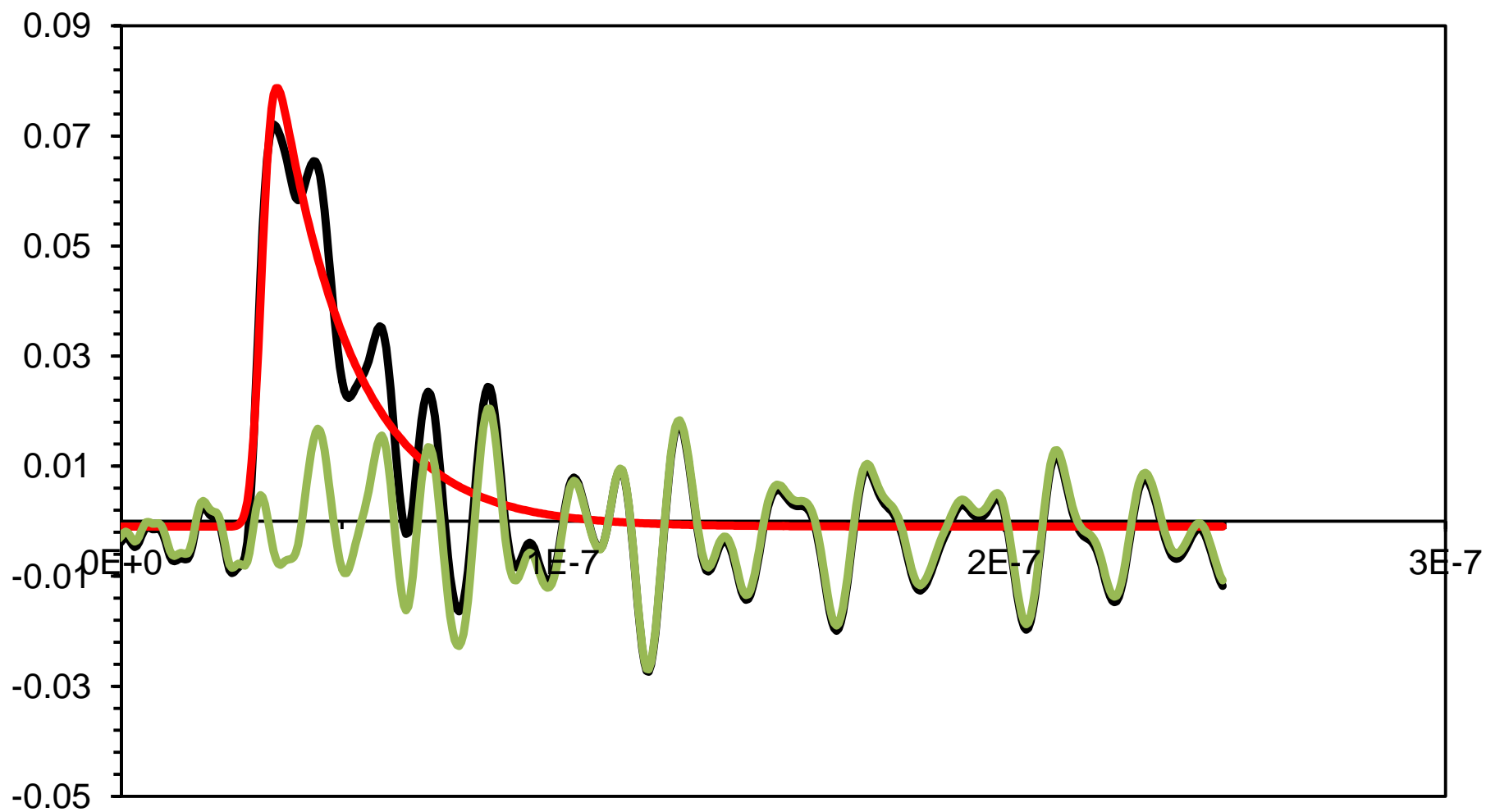


Fig.10-2-10 純粋 HAT5 試料の蛍光 (580nm) (黒線 得られた結果、赤線 蛍光強度の時間変化、緑線 ノイズの時間変化)

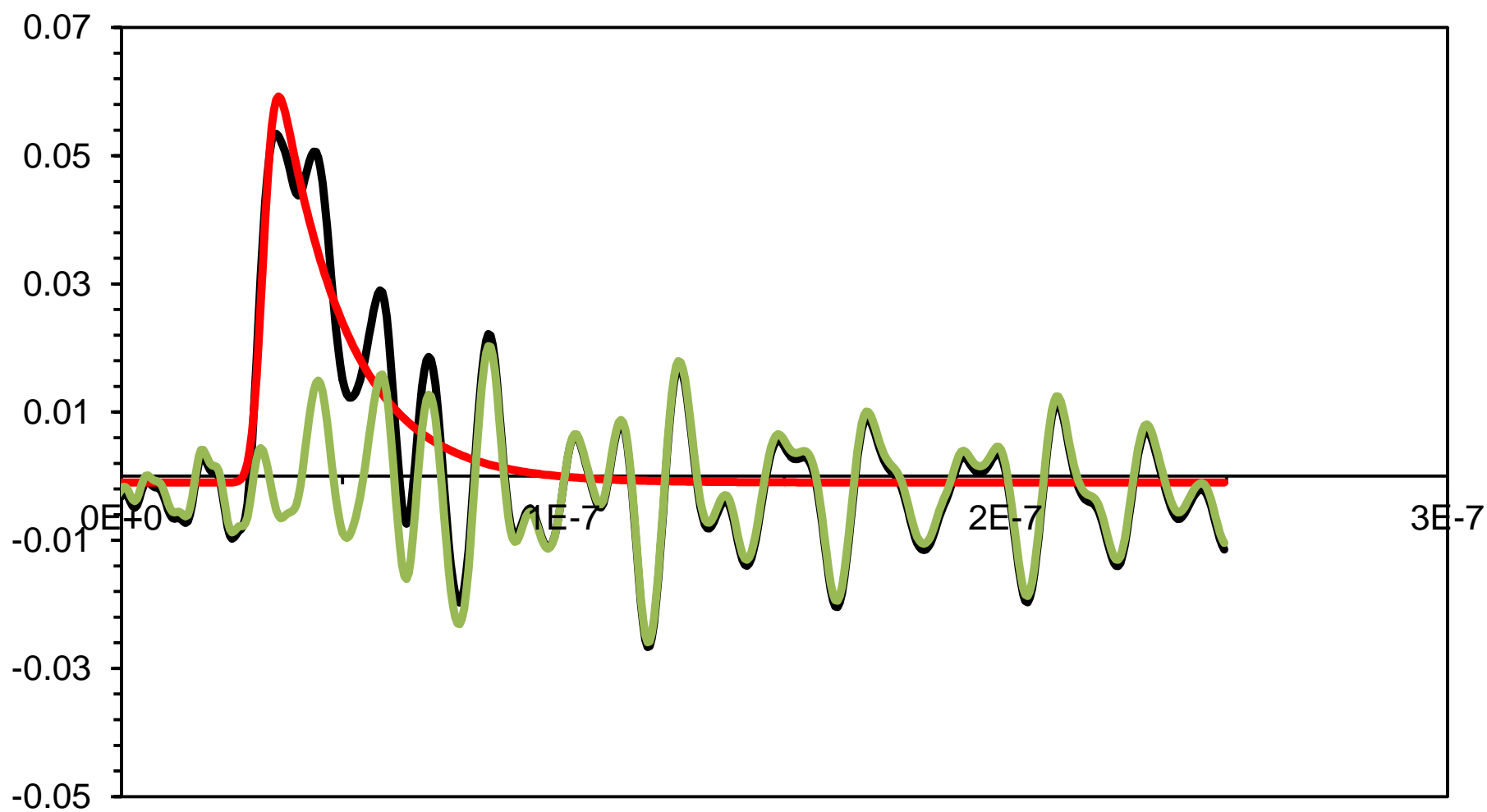


Fig.10-2-11 純粋 HAT 試料の蛍光 (600nm) (黒線 得られた結果、赤線 蛍光強度の時間変化、緑線 ノイズの時間変化)

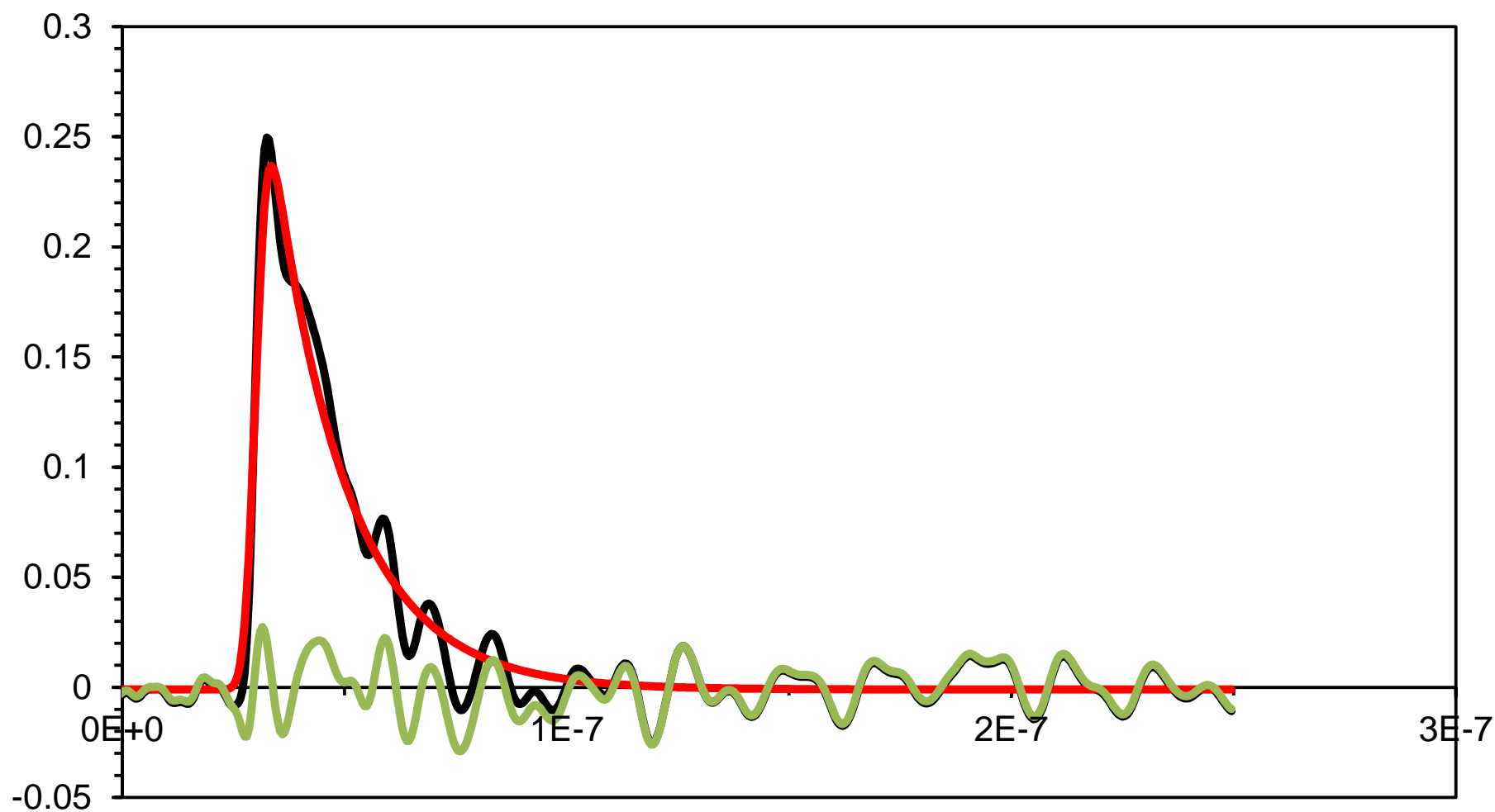


Fig.10-2-12 HAT5:金ナノ粒子= 2:1 の試料の蛍光 (400nm) (黒線 得られた結果、赤線 蛍光強度の時間変化、緑線 ノイズの時間変化)

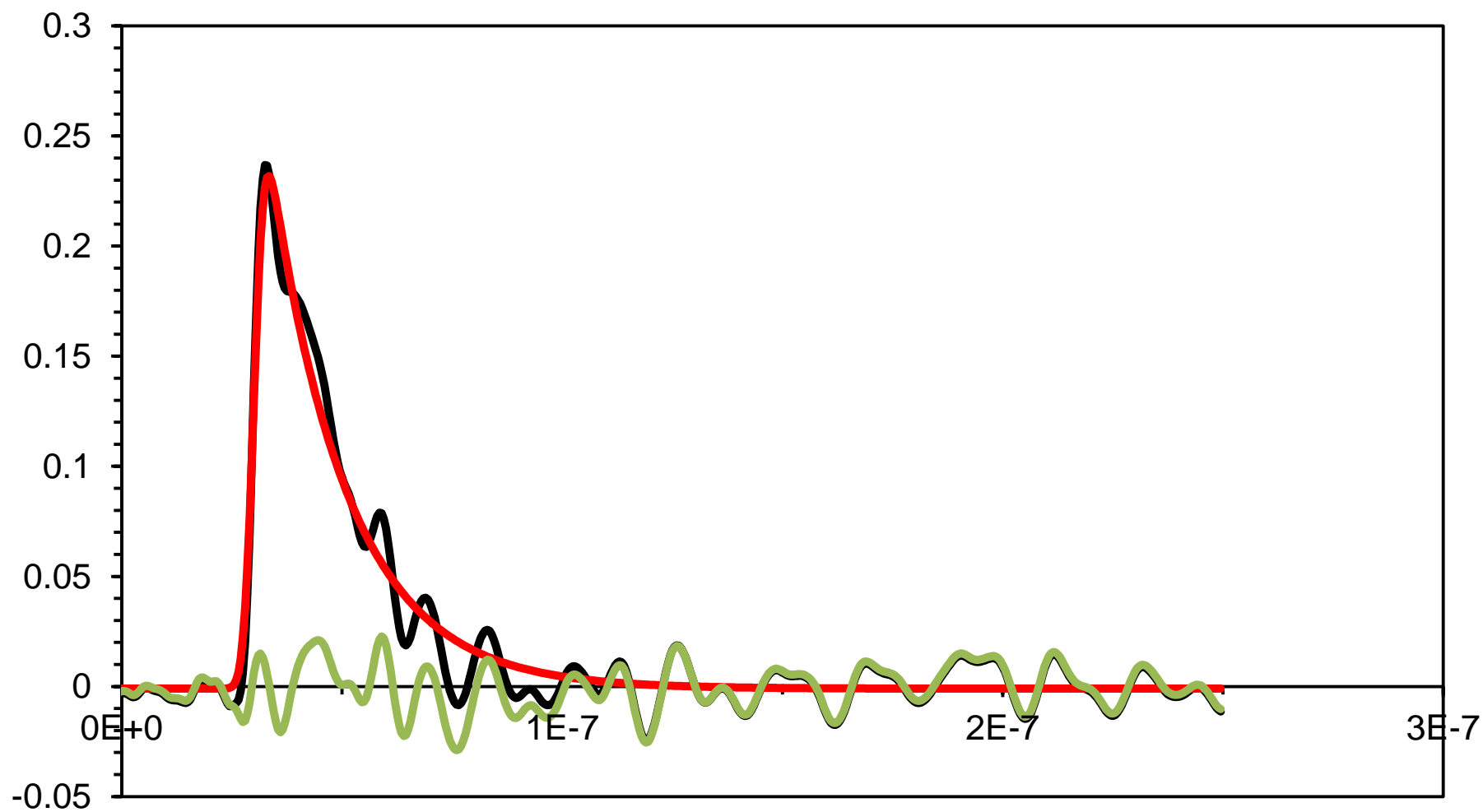


Fig.10-2-13 HAT5:金ナノ粒子= 2:1 の試料の蛍光 (420nm) (黒線 得られた結果、赤線 蛍光強度の時間変化、緑線 ノイズの時間変化)

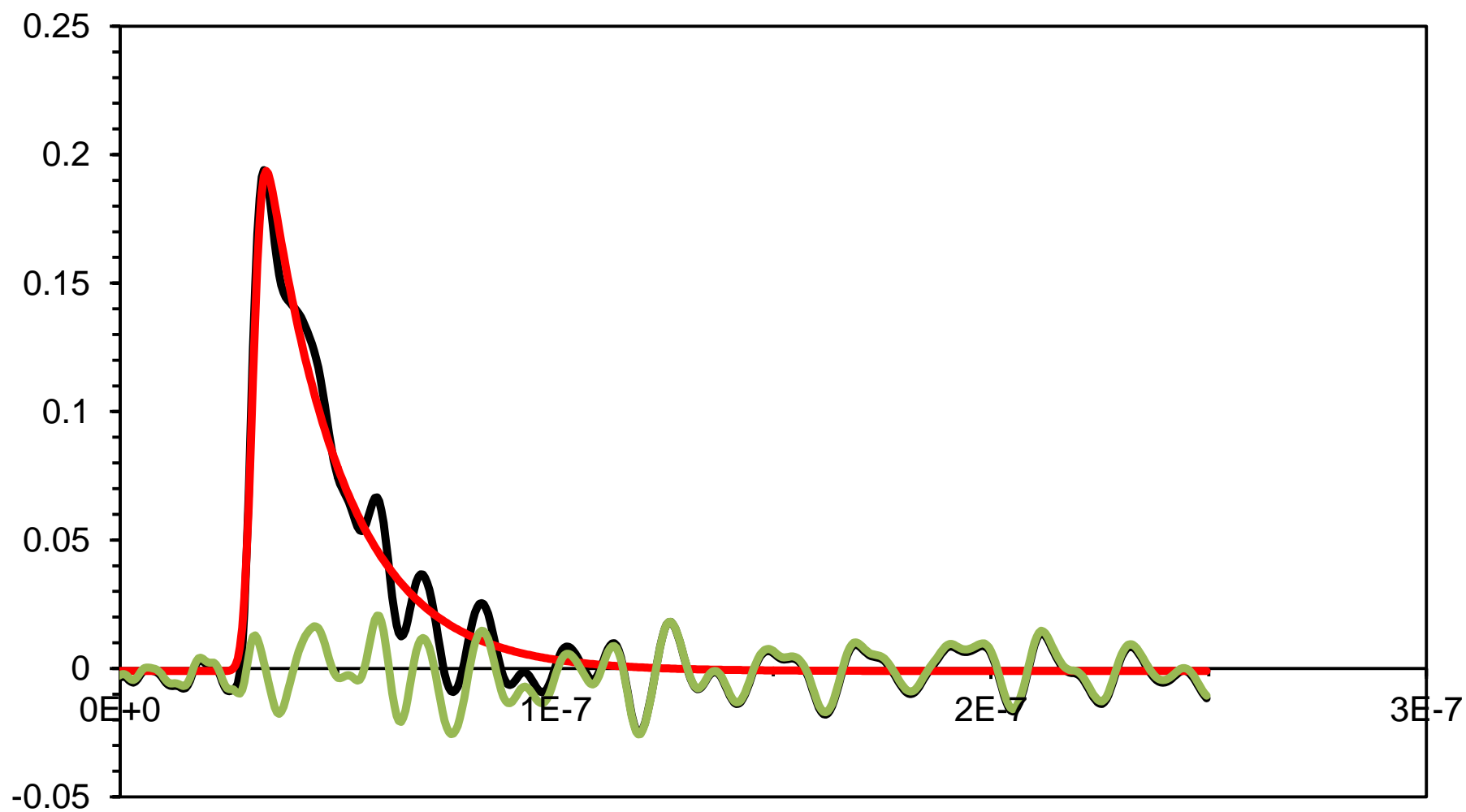


Fig.10-2-14 HAT5:金ナノ粒子= 2:1 の試料の蛍光 (440nm) (黒線 得られた結果、赤線 蛍光強度の時間変化、緑線 ノイズの時間変化)

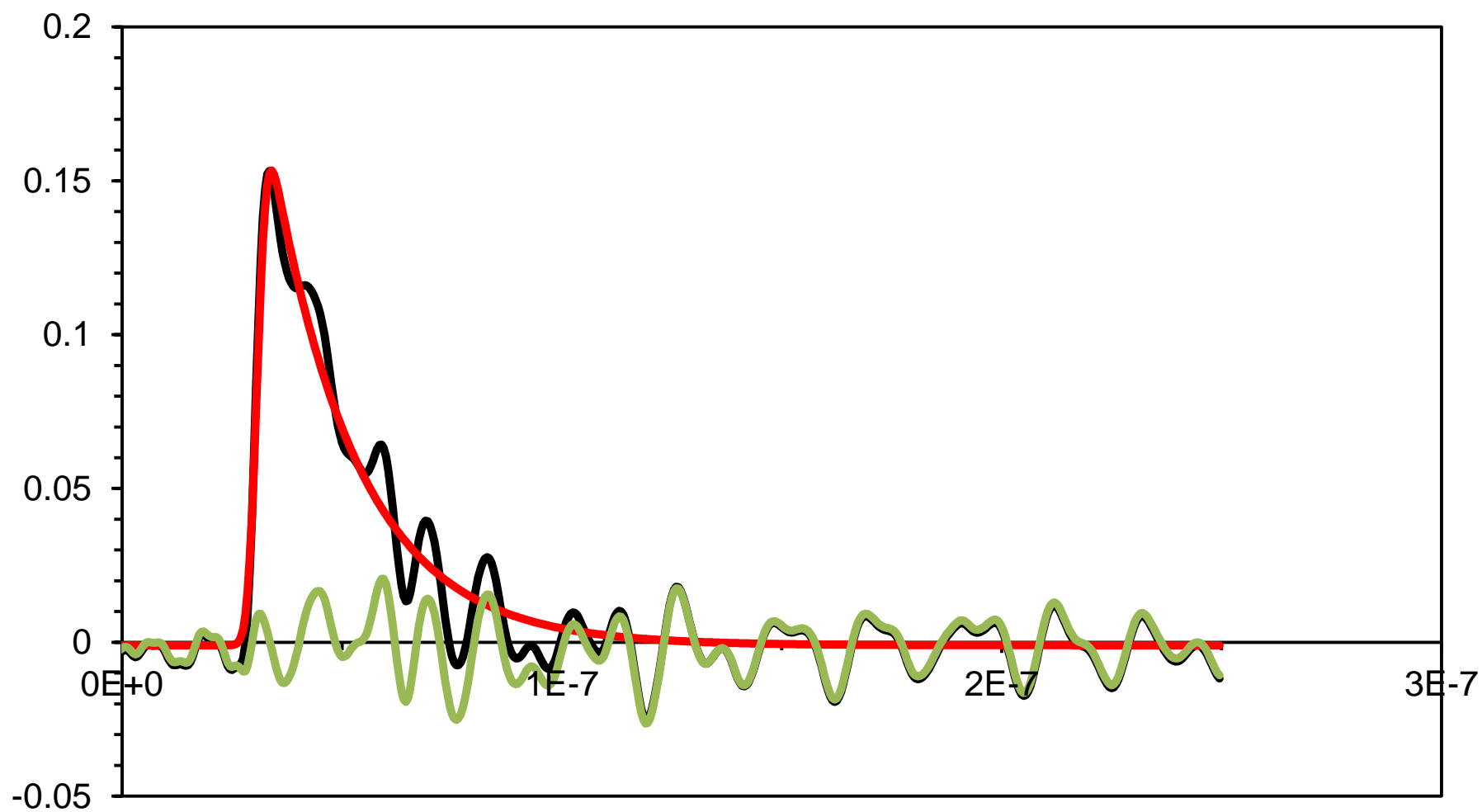


Fig.10-2-15 HAT5:金ナノ粒子= 2:1 の試料の蛍光 (460nm) (黒線 得られた結果、赤線 蛍光強度の時間変化、緑線 ノイズの時間変化)

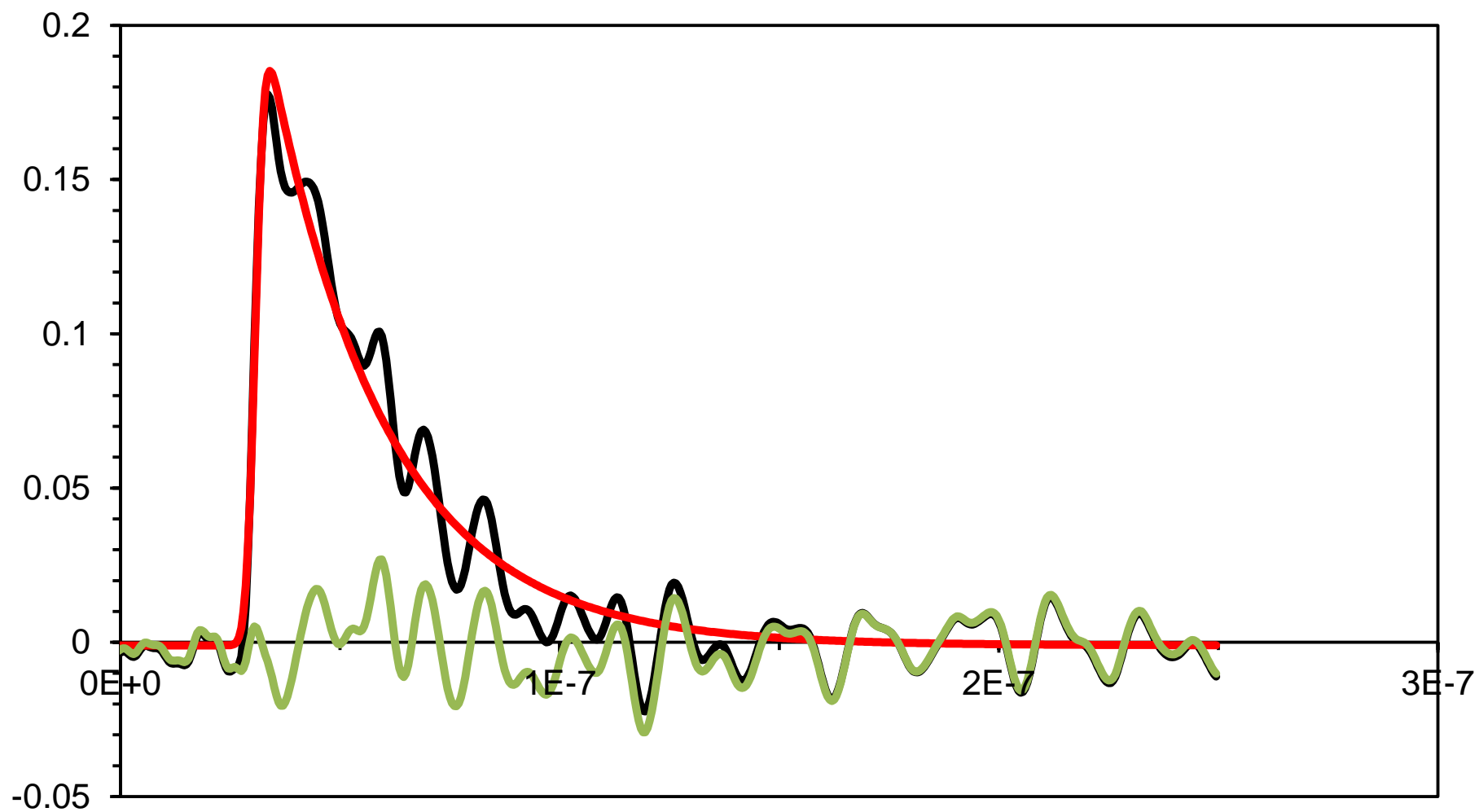


Fig.10-2-16 HAT5:金ナノ粒子= 2:1 の試料の蛍光（480nm）（黒線 得られた結果、赤線 蛍光強度の時間変化、緑線 ノイズの時間変化）

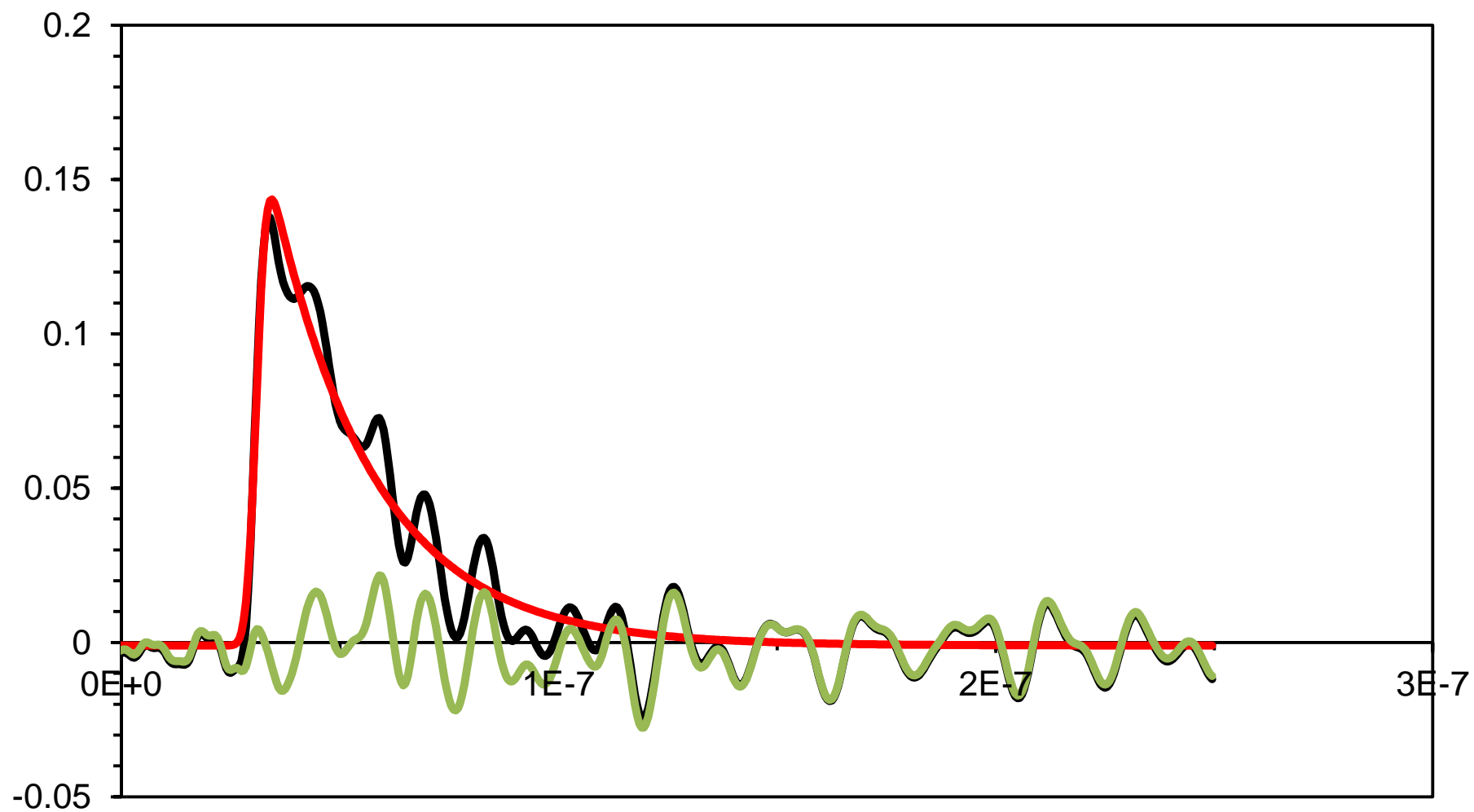


Fig.10-2-17 HAT5:金ナノ粒子= 2:1 の試料の蛍光 (500nm) (黒線 得られた結果、赤線 蛍光強度の時間変化、緑線 ノイズの時間変化)

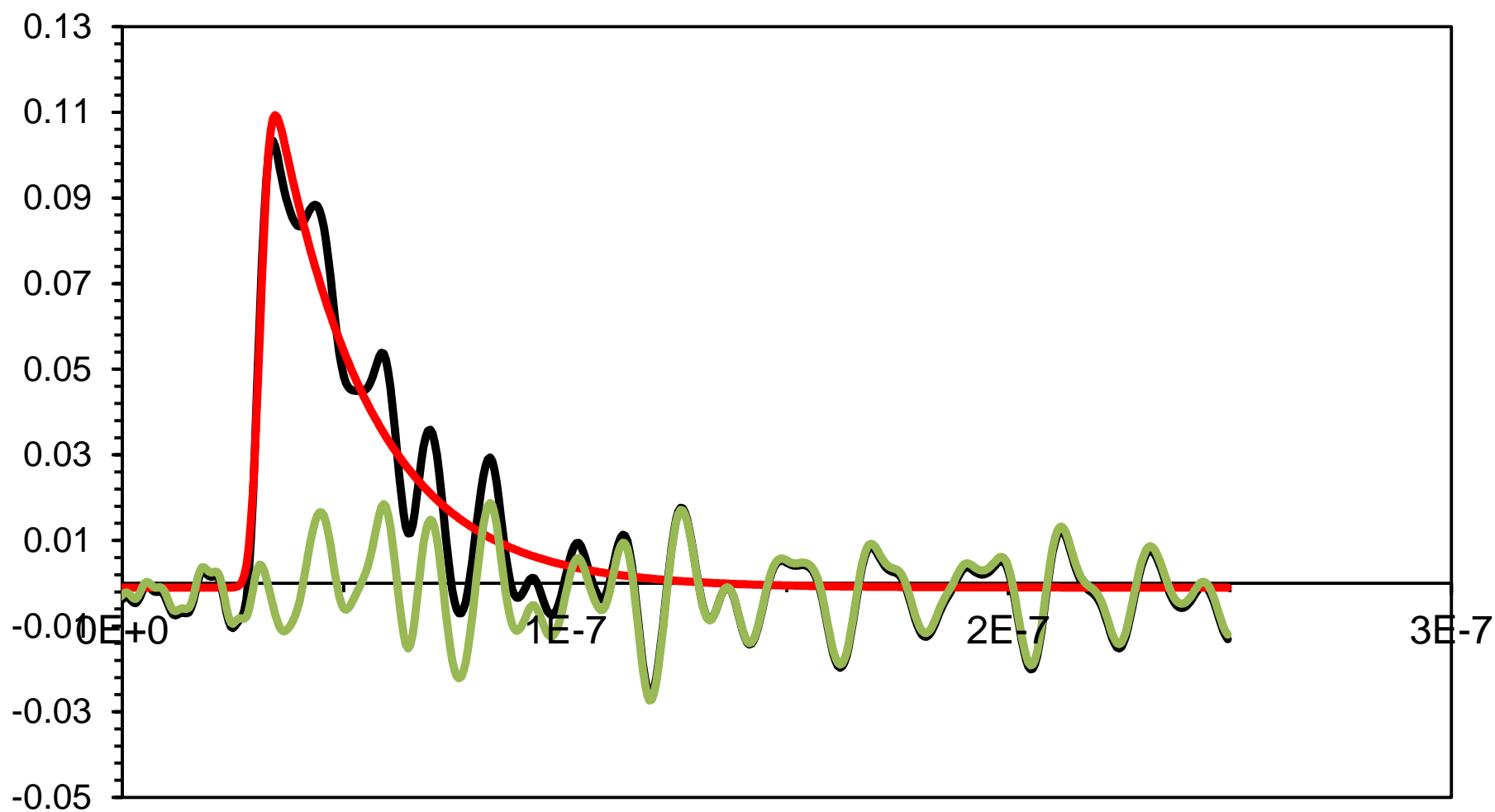


Fig.10-2-18 HAT5:金ナノ粒子= 2:1 の試料の蛍光（520nm）（黒線 得られた結果、赤線 蛍光強度の時間変化、緑線 ノイズの時間変化）

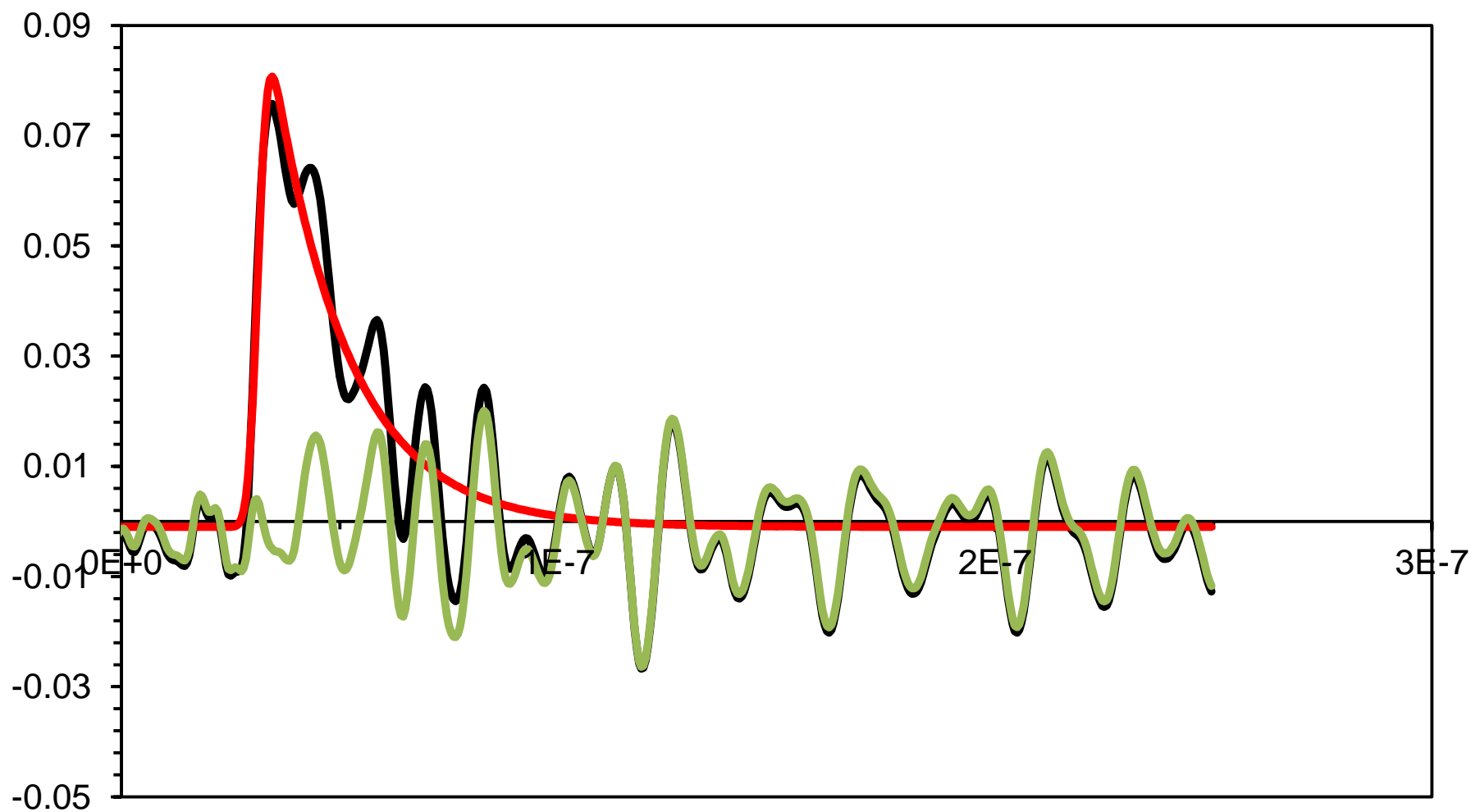


Fig.10-2-19 HAT5:金ナノ粒子= 2:1 の試料の蛍光（540nm）（黒線 得られた結果、赤線 蛍光強度の時間変化、緑線 ノイズの時間変化）

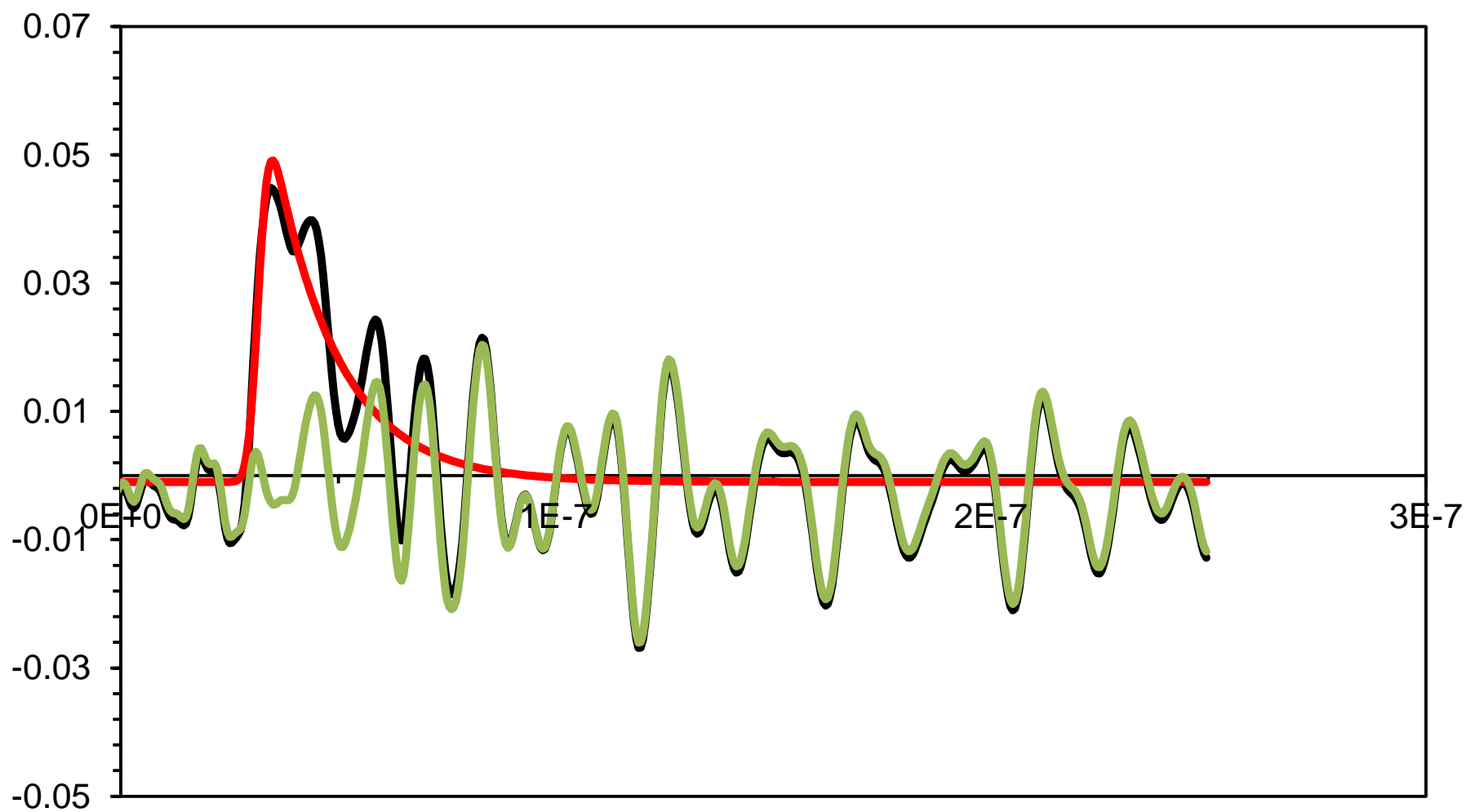


Fig.10-2-20 HAT5:金ナノ粒子= 2:1 の試料の蛍光（560nm）（黒線 得られた結果、赤線 蛍光強度の時間変化、緑線 ノイズの時間変化）

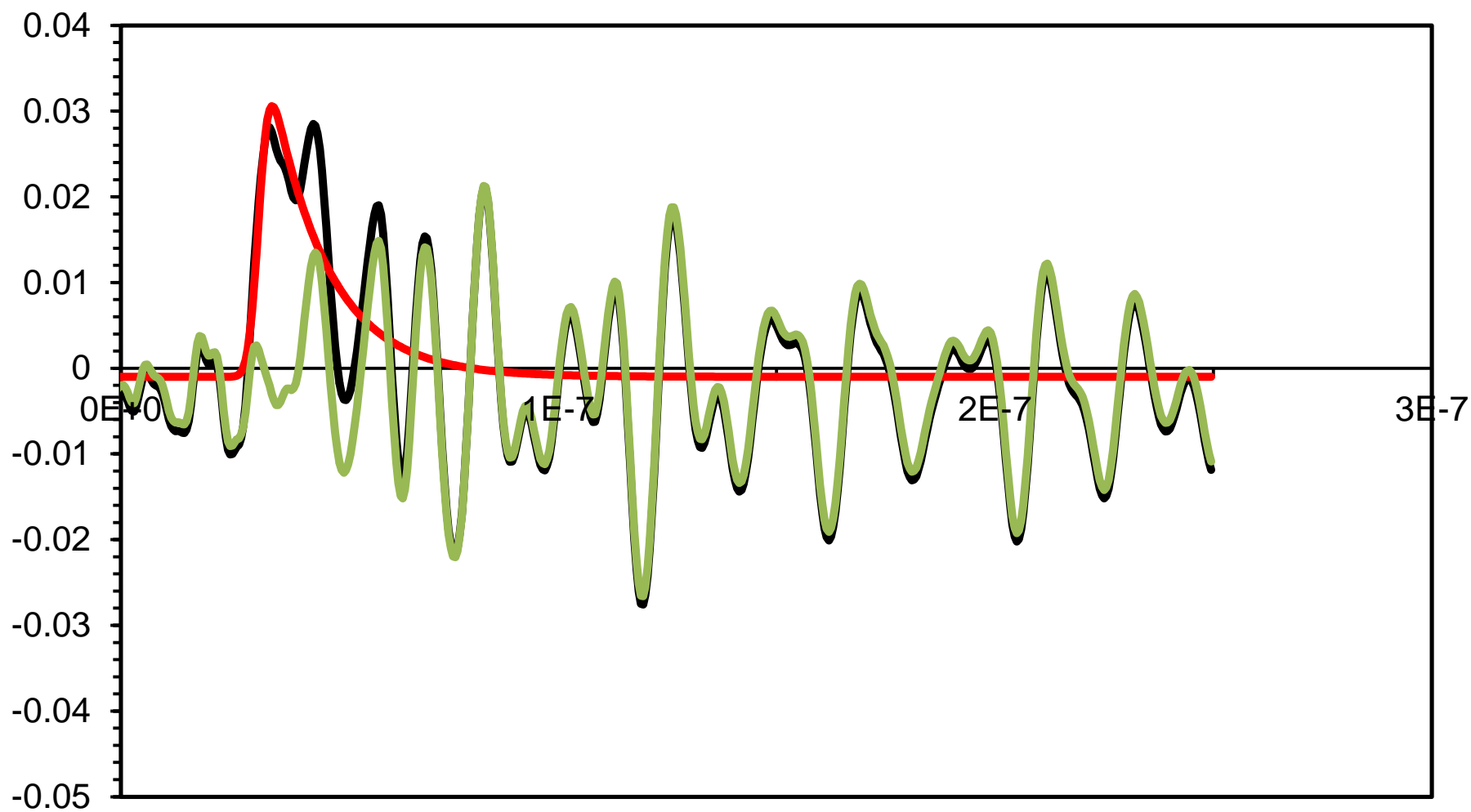


Fig.10-2-21 HAT5:金ナノ粒子= 2:1 の試料の蛍光 (580nm) (黒線 得られた結果、赤線 蛍光強度の時間変化、緑線 ノイズの時間変化)

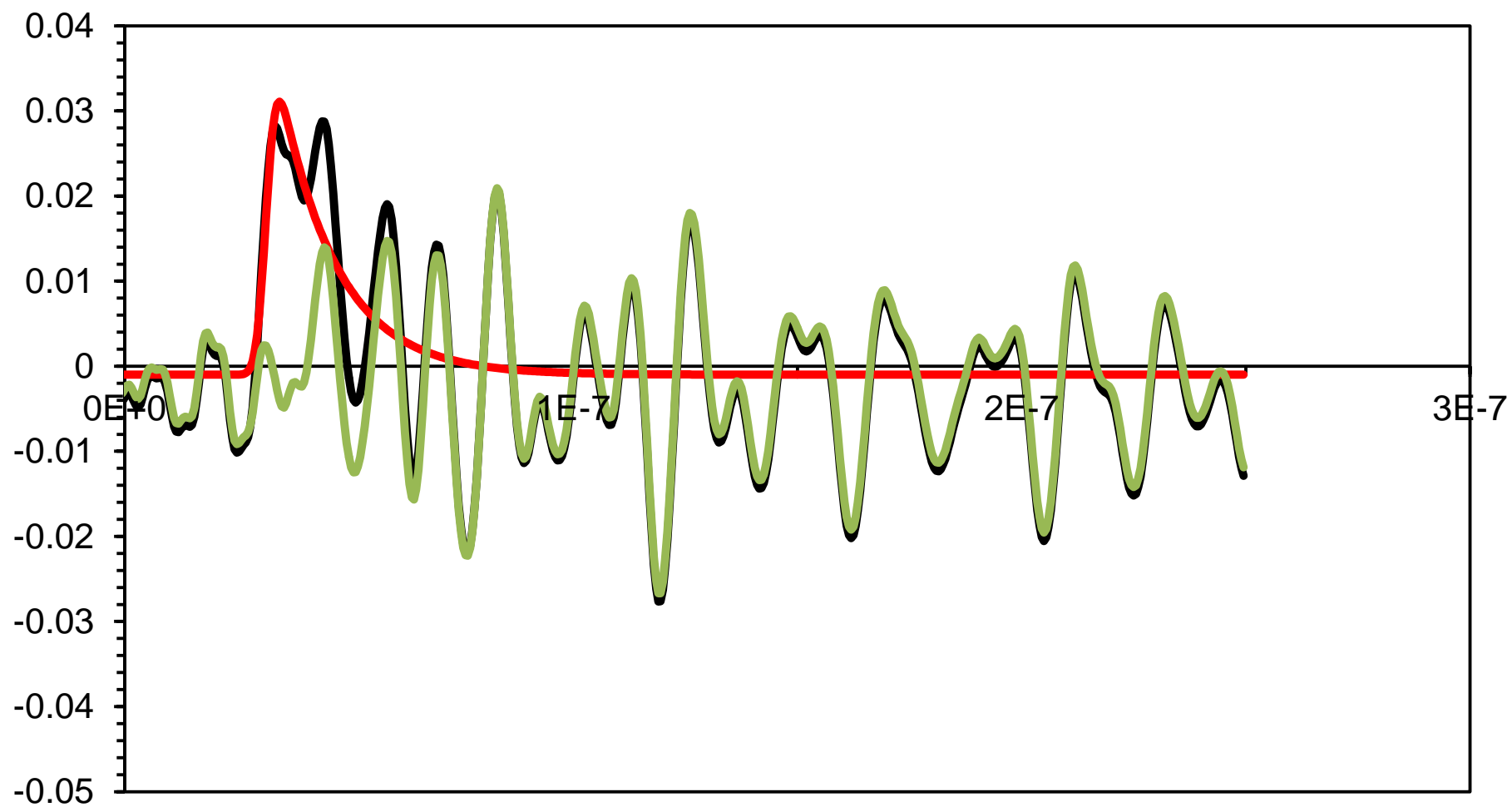


Fig.10-2-22 HAT5:金ナノ粒子= 2:1 の試料の蛍光（600nm）（黒線 得られた結果、赤線 蛍光強度の時間変化、緑線 ノイズの時間変化）

10.4 解析結果

得られた結果は、蛍光強度の時間変化が指数関数の形であると仮定し、さらに装置定数を考慮してデコンボリューションし、フィットすることでノイズを取り除いた時定数を得た。

近似関数の算出は、Microsoft Excel のソルバー機能を用いて算出した。

Table.10-1 は各波長に於ける蛍光寿命の時定数、Table10-2 は各波長に於ける蛍光寿命の時定数の平均と標準偏差である。

	純粋 HAT5	金ナノ粒子添加
400nm	24.3ns	16.7ns
420nm	21.6ns	17.6ns
440nm	20.3ns	17.4ns
460nm	21.7ns	19.6ns
480nm	25.9ns	26.6ns
500nm	23.4 ns	23.3ns
520nm	23.4 ns	21.2ns
540nm	19.3 ns	17.3ns
560nm	18.6ns	14.9ns
580nm	16.9ns	12.9ns
600nm	15.2ns	12.9ns

Table.10-1 蛍光寿命の時定数

	純粋 HAT5	金ナノ粒子添加
平均蛍光寿命	20.9ns	18.2ns
分散	3.11ns	4.03ns

Table.10-2 蛍光寿命の時定数の平均と標準偏差

480nm を除き、一貫して金ナノ粒子を添加した試料は蛍光寿命が短くなっている。

10.5 考察

Table.10-1・10-2 から、金ナノ粒子を添加した試料では純粋 HAT5 と比較して蛍光の減衰が遅くなっている様子が伺える。Table.10-1 の 480nm では純粋 HAT5 試料のほうが蛍光寿命が短くなっているが、これはレーザー装置の放出する電磁波によるノイズの影響が

強く表れた結果であると考えられる。

蛍光寿命は以下の式で与えられる。¹²

$$\tau = \frac{1}{k_f + k_{ic} + k_{isc}}$$

k_f ; 蛍光過程の速度定数, k_{ic} ; 内部転換の速度定数, k_{isc} ; T_1 への項間交差の速度定数

上式の k_{ic}, k_{isc} は統合して k_{nr} ; 無輻射過程の速度定数として扱う。

金ナノ粒子を添加した試料では新たな失活過程の発生により、無輻射過程の速度定数 k_{nr} が大きくなった為、蛍光寿命 τ が小さくなったと考えられる。この結果により、液晶分子 HAT5 が金ナノ粒子により失活させられていることを確認した。これは、金ナノ粒子により発生した励起子の準位から電子が失活していると考えられる。

10.6 まとめ

純粋 HAT5 試料と HAT5 と金ナノ粒子を 2 : 1 で混合した試料の蛍光寿命の測定を行った。400nm から 600nm まで、20nm 毎を対象とした蛍光を測定した。

480nm を除き、一貫して金ナノ粒子を添加した試料のほうが蛍光寿命が短くなっていた。金ナノ粒子を添加した試料では新たな失活過程の発生により、無輻射過程の速度定数 k_{nr} が大きくなった為、蛍光寿命 τ が小さくなったと考えられる。この結果により、薄膜状態の液晶分子 HAT5 でも金ナノ粒子により蛍光が失活させられることが確認された。これは、金ナノ粒子により発生した励起子の準位から電子が失活している為であると考えられる。

11. 総まとめ

本研究では有機半導体であるトリフェニレン誘導体からなるディスコチック液晶の光電変換能を向上させることを目的として、ディスコチック液晶の柱状構造の隙間に、金ナノ粒子が鎖状に充填された構造を作ること、ナノレベルの大きさを持った微細な配線を有機半導体中に自己組織化によって化学的に製作することを目指した。

まずは、金ナノ粒子・HAT5の合成を行った。金ナノ粒子のフェルミ準位はバルクのものと同じと考えて 5.53eV とした。HAT5の価電子帯と伝導帯のエネルギー準位は Gaussian 09を用いた HAT5のエネルギー準位の計算より固体状態におけるバンドギャップの縮小も考慮し、伝導帯は -4.08eV 、価電子帯は -1.68eV となった。

次に、得られた試料を基に、液晶分子 HAT5 から金ナノ粒子への電子の移動を確認するために HAT5の蛍光スペクトルを測定した。金ナノ粒子を加えた際の消光が確認され、液晶分子から金ナノ粒子へのエネルギー遷移もしくは電子移動が確認できた。

次に示差走査熱量測定を行った純粋 HAT5 試料と HAT5 と金ナノ粒子の複合体の試料の両者の間に大差はなく、両者とも、HAT5のバルクの試料より 1°C から 3°C 程度、相転移温度が低くなっていることが分かった。

次に X線回折による結晶構造の測定を行った。純粋 HAT5 試料と HAT5:金ナノ粒子=10:1の試料に大きな差は見られなかった。これにより、両薄膜の構造は極めて似通っており、カラムナー構造が液晶状態でも保持されていると分かった。

次に、純粋 HAT5 薄膜試料と HAT5 と金ナノ粒子の複合体の薄膜試料を作成した。得られた薄膜試料について HAT5・HAT5+金ナノ粒子の UV-Vis.吸光度スペクトルの測定、UV照射に伴う金ナノ粒子のプラズモン吸収の変化とその濃度依存性、蛍光寿命の測定を行った。

HAT5・HAT5+金ナノ粒子の UV-Vis.吸光度スペクトルの測定から今回製作した複合体中に金ナノ粒子が混合されていることが確認できた。

励起状態の HAT5 から金ナノ粒子への電子移動に伴う、表面プラズモン共鳴による吸収波長のピークの短波長シフトを予想し、UV照射に伴う金ナノ粒子のプラズモン吸収の変化とその濃度依存性を調べた。しかしながら観測されたのは、金ナノ粒子を混合した試料でのハロゲンランプ照射時の、 400nm 付近の増光であった。これは、金ナノ粒子が退色していることを示し、 $[\text{HAT5-Au}]^*$ の励起子の生成に依るものであると考えられる。

純粋 HAT5 試料と HAT5 と金ナノ粒子を 2 : 1 で混合した試料の蛍光寿命の測定を行った。400nm から 600nm まで、20nm 毎を対象とした蛍光を測定した。

480nm を除き、一貫して金ナノ粒子を添加した試料のほうが蛍光寿命が短くなっていた。金ナノ粒子を添加した試料では新たな失活過程の発生により、無輻射過程の速度定数 k_{nr} が大きくなった為、蛍光寿命 τ が小さくなったと考えられる。この結果により、薄膜状態の液晶分子 HAT5 でも金ナノ粒子により蛍光が失活させられることが。確認された。

本研究では、励起された液晶分子 HAT5 から金ナノ粒子への電子移動による、表面プラズモン共鳴の吸光ピーク位置が短波長側へシフトすることを予測していたが、実際に測定されたのは、[HAT5-Au]*の励起子の生成を示唆する結果であった。

参考文献

- ¹松尾 豊 “有機薄膜太陽電池の基礎” 材料科学の基礎 4 号 1-15
- ²Paul Mulvaney, et al., “Drastic Surface Plasmon Mode Shifts in Gold Nanorods Due to Electron Charging”, Plasmonics March 2006, Volume 1, Issue 1, pp 61-66
- ³Lucy A. Holt, et al., “A 106-fold enhancement in the conductivity of a discotic liquid crystal doped with only 1% (w/w) gold nanoparticles”, Citation: J. Appl. Phys. 103, 063712 (2008);
- ⁴Sandeep Kumar et al., “Inclusion of gold nanoparticles into a discotic liquid crystalline matrix”, Chem. Commun., 2004, 1600-1601
- ⁵Piero Morales, et al., “Self-assembled ordered structures in thin films of HAT5 discotic liquid crystal”, Beilstein J. Org. Chem. 2010, 6, No. 51. doi:10.3762/bjoc.6.51
- ⁶Michal Wojcik, et al., “Liquid-crystalline phases made of gold nanoparticles”, Angew Chem Int Ed Engl. 2009;48(28):5167-9.
- ⁷N. Bodena, et al., “The synthesis of triphenylene-based discotic mesogens New and improved routes”, Liquid Crystals Volume 15, Issue 6, 1993 pages 851-858
- ⁸ Kumar, Sandeep , et al., “Synthesis of triphenylene and dibenzopyrene derivatives: vanadium oxytrichloride a novel reagent”, Synthesis, 2001, p305-311
- ⁹『大学院講義物理化学』小谷正博著（東京化学同人 1997 年）
- ¹⁰『キッテル固体物理学入門第 6 版』Charles Kittel 著（丸善株式会社 1988 年）
- ¹¹『CRC HANDBOOK OF CHEMISTRY and PHYSICS 92ND EDITION 2011-2012』W.M.Haynes 著（CRC PRESS 2011 年）
- ¹²『実験科学講座 20-1 第 5 版 分析化学』浅野泰一著（丸善株式会社 2003 年）
- ¹³『実験科学講座 9 第 5 版 物質の構造 I』石橋孝章著（丸善株式会社 2003 年）
- ¹⁴『有機 EL ディスプレイ』時任静士著（オーム社 2009 年）

謝辞

私は学部4年次から博士前期課程2年までの3年間を曾越宣仁研究室で過ごさせていただきました。本研究を進めるに当たり、指導教官の曾越宣仁准教授には、化学・物理の知識から実験装置の扱い方・就職活動に到るまで多くのことをご教授くださいました。厚く御礼を申し上げます。

副指導教官の加固昌寛教授は、本論文の御校閲以外にも気にかけて下さり、大変お世話になりました。

埼玉大学理工学研究科安武幹雄先生にはHAT5の合成など多くを助けていただきました。大変お世話になりました。深く感謝いたします。

同期であった松本諒君と林卓也君は、大学院からは他大ではありましたが研究に関すること以外にも、大学生活全般にわたって助けていただきました。この場を借りてお礼を述べたいと思います。

後輩の赤羽馨さん・馬場達也君・山川智大君・佐藤哲也君・坂田謙太郎君には様々な場面に於いて助けてもらいました。M2が一人しかいないということもあり負担をかけたと思います。有難うございました

最後に、何不自由なく大学生活を送れるように支援してくれた家族と、これまでお世話になった全ての方に厚くお礼申し上げます。本当に有難う御座いました。