

## 近接場ヘテロダイン過渡格子法 (NF-HD-TG 法) を用いた 金ナノ粒子の形成ダイナミクス測定

(中大理工) ○中里祐太、谷口和矢、永徳丈、片山建二

【緒言】金ナノ粒子にはバルク金属とは異なる物理的・化学的性質があるため、触媒や生体分子標識等の様々な応用に用いられている。金ナノ粒子の特性を制御するには、粒子径を均一(単分散)に作る必要がある。金ナノ粒子の形成過程は微小核形成-粒子成長を経ることが知られているが、この微小核形成過程を観測することは難しい。一方、当研究室では、光化学反応のダイナミクスを計測できる近接場ヘテロダイン過渡格子法(NF-HD-TG)法を開発してきた<sup>(1)</sup>。今回、本法をシングルショットで不可逆反応を計測できるよう改良し、光還元による金ナノ粒子生成反応のダイナミクスを測定したことについて報告する<sup>(2)</sup>。

【原理】図1はNF-HD-TG法の原理図を示している。回折格子に光を照射させるとその反対側に縞状の光強度分布(近接場光)が発生する。この近接場に試料を設置することにより試料に縞状の強度分布を持つ光を照射し、光化学変化を誘起する。生成する化学種により縞状の屈折率変化がおこる(過渡格子)。この過渡格子の生成・消滅過程を検出光により検出することで生成化学種の生成・失活過程を計測することができ、光反応ダイナミクスや反応中間体・生成物に関する知見が得られる。

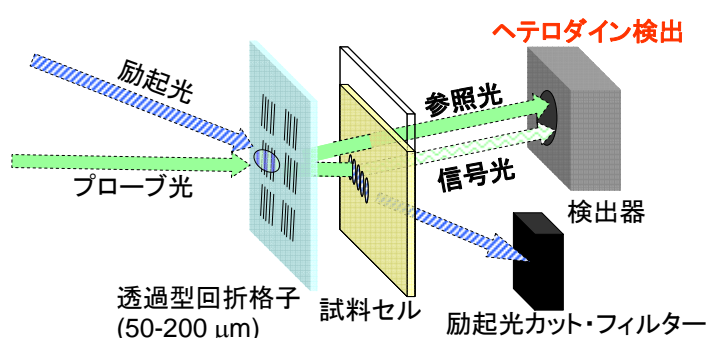


図1 NF-HD-TG法 原理図

τを時定数とすると、得られた信号には以下の式のように複数の成分が含まれている：

$$I(t) = \sum_i^n B_i \exp\left(-\frac{t}{\tau_i}\right)$$

この中で拡散に由来する信号については、時定数は回折格子間隔依存性を示す。Dを拡散係数( $\text{m}^2\text{s}^{-1}$ )、 $\Lambda$ を格子定数( $\mu\text{m}$ )、 $\tau_0$ を寿命、qを格子波数、kを反応速度定数とすると、光化学反応しながら並進拡散していくような分子種について、以下の式が成り立つ：

$$\frac{1}{\tau} = Dq^2 + k \left[ q = \frac{2\pi}{\Lambda}, k = \frac{1}{\tau_0} \right] \dots \textcircled{1}$$

①式を用いることで、得られた信号から反応中間体の寿命と拡散係数を算出できる。

得られるナノ粒子を球状と近似すると、拡散係数と水和半径には次の関係があることが知られている。(Stokes-Einsteinの式)

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta r} \dots \textcircled{2}$$

②式を用いて、拡散係数Dから粒子の半径rを算出できる。

【実験】励起光にはNd:YAGレーザーの第3高調波(波長355nm、パルス幅4ns、強度1.5mJ/pulse)、プローブ光にはNd:YAGレーザーの第2高調波(波長532nm、連続光、強度15mW)を用いた。今回使用した回折格子の格子間隔は50~80 $\mu\text{m}$ である。フォトダイオードで検出した信号光を、オシロスコープで計測した。試料には塩化金酸(10mM)、保護剤にはPVP(0.1~1mM)を用いた。

## 【結果と考察】

### (1) 光還元反応過程の過渡応答

図2はPVP 0.1~1.0 mMにおける光還元反応過程の過渡応答について時間軸を片対数にして示したものである。この過渡応答にはそれぞれ3つの成分が含まれている。反応機構の考察から、順に $\text{HAu}^+\text{Cl}_2$ の拡散、 $\text{HAu}^{3+}\text{Cl}_4$ の拡散、金ナノ粒子の拡散に対応するものと結論した。最後の成分については、PVP濃度依存性があると考えられ、PVP濃度が0.3 mM以上でのみ観測される。このことはナノ粒子核生成には、ある濃度以上の金原子が必要である事実に対応する。このように、従来測定が難しかったナノ粒子生成の初期過程の計測に成功した。

### (2) 各化学種の拡散係数

図3は回折格子間隔50~80 nmにおける光還元反応の過渡応答を示している。図3の4つのグラフに対して上記の3成分について①式を用いて解析を行い、グラフにしたものが図4である。解析結果から、 $\text{HAu}^+\text{Cl}_2$ 、 $\text{HAu}^{3+}\text{Cl}_4$ 、Auナノ粒子の拡散係数 $D$ はそれぞれ  $3.8 \times 10^{-9} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ 、 $2.1 \times 10^{-10} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ 、 $4.9 \times 10^{-11} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ となった。これまでに、過渡格子法を用いたPtイオンの光還元反応に関する報告がされており<sup>(3)</sup>、この反応過程はAuの場合とよく類似している。この報告によると、 $\text{H}_2\text{Pt}^{2+}\text{Cl}_4$ 、 $\text{H}_2\text{Pt}^{4+}\text{Cl}_6$ 、Ptナノ粒子の拡散係数 $D$ はそれぞれ  $1.5 \times 10^{-9} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ 、 $5.5 \times 10^{-10} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ 、 $6.0 \times 10^{-11} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ であると求められており、今回の実験結果を比較すると、各化学種の拡散係数はよく一致している。今回の実験条件で作製されたAuナノ粒子の直径は、拡散係数から②式を用いて計算すると約6.6 nmであることがわかった。しかし、拡散係数による流体力学半径はポリマー層の厚さを含んでいると考えられるため、ポリマー層を除いた金属微粒子部分の粒子径は、より小さいであろうと考えられる。このように、光化学反応ダイナミクスを時間分解で調べることにより、金ナノ微粒子生成過程を明らかにすることができた。

【結論】従来困難であった金ナノ粒子の生成反応過程のin-situ計測に成功した。また、光還元反応にはPVP濃度依存性があることを示した。そして、各化学種の拡散係数から粒径を求め、金属ナノ微粒子のサイズを評価することができた。今後、保護剤を変化させた時の過渡応答より、生成過程における保護剤の役割を検討する予定である。

### 【参考文献】

- (1) M. Okuda, et.al. *Chem. Phys. Lett.* **443**, 158 (2007)
- (2) Y. Nakazato, et.al. *Chem. Phys. Lett.* **457**, 271 (2008)
- (3) M. Harada, et.al. *Langmuir*. **22**, 9142 (2006)

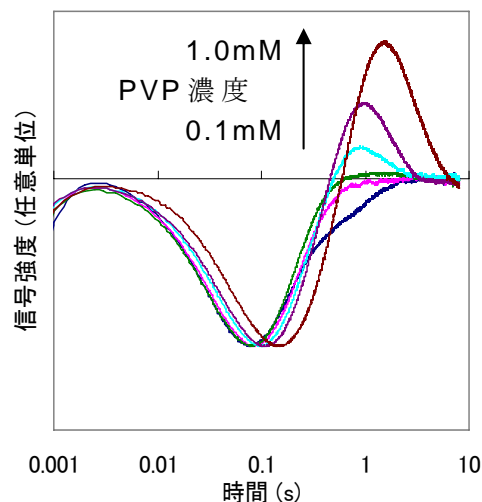


図2 PVP 0.1~1.0 mMにおける光還元反応過程の過渡応答

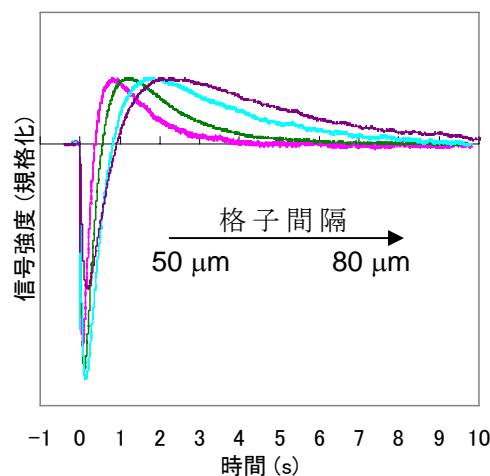


図3 各格子間隔における光還元反応過程の過渡応答

(試料：塩化金酸 10 mM + PVP 0.5 mM)

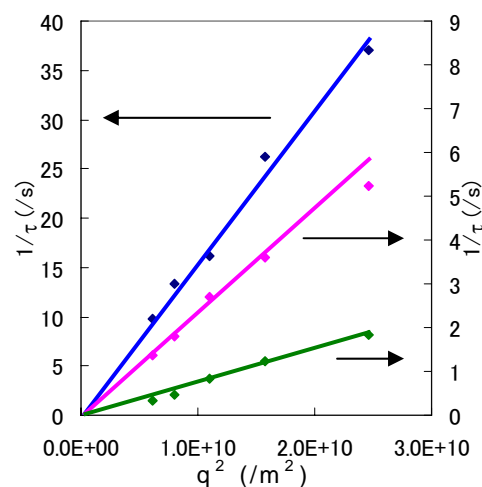


図4 各化学種の  $1/\tau$  と  $q^2$  との関係

(試料：塩化金酸 10 mM + PVP 0.5 mM)