

1P063

## 金ナノロッドの化学合成過程における結晶面依存性と活性化障壁

(愛知教育大・教育<sup>1</sup>, 千葉大院・融合科学<sup>2</sup>)

○田中 英一<sup>1</sup>, 森田 剛<sup>2</sup>, 堀田 裕康<sup>1</sup>, 畠山 義清<sup>2</sup>, 西川 恵子<sup>2</sup>, 日野 和之<sup>1</sup>

**【序】** 金ナノロッドは、半球状のエンドキャップを端面に持つロッド状のナノ粒子である。球状のナノ粒子と異なり、形状に異方性を有するため様々な特異な性質を示すことが知られている。本研究は、シードグロース法により金ナノロッドが化学合成される過程を、時分割の小角 X 線散乱(SAXS)と紫外-可視-近赤外吸収スペクトルのその場同時測定により明らかにすることを目的とする。我々は、サンプルが SAXS 測定中に変化しても、その X 線吸収係数を追跡できるシステムの開発に始まり、SAXS と吸収スペクトル測定を同時に行うサンプルセルの製作、イメージングプレート(IP)を使って連続コマ送りをすることで時分割の SAXS 測定を行う検出器の開発、化学合成時の温度制御の検討など、計測システムを開発してきた。これによって、意図する機能を発現する金ナノロッドの化学合成の検討において、基礎科学的なバックグラウンドが得られ、また、化学合成途中で金ナノロッドが構造変化する過程で光学特性がいかに変化するのかに関し知見が得られると考えられる。

**【実験】** SAXSおよび吸収スペクトル測定は、高エネルギー加速器研究機構の放射光共同利用実験施設にあるBL-15Aにて行った。図1にSAXS測定の際に使用したビームストップを示す。ビームストップに埋め込まれたフォトダイオードにより、ダイレクトビーム強度を高精度にモニターする。これによって、シグナルを解析する際に重要となる透過光強度(吸収係数)を反応中でもその場追跡でき、測定することができる<sup>[1,2]</sup>。散乱用検出器には20×40 cm<sup>2</sup>のIPを用い、フェーディング現象に注意を払いながら読み込みを行った。検出器側のフランジ窓を長方形にし、自動ステージによりIPを制御することで1枚あたり7コマの時分割SAXSシグナルを測定することができた。金ナノロッドはシードグロース法<sup>[3,4]</sup>により合成し、反応温度27 °Cにおいてアスペクト比が4となるように反応を制御した条件下で、反応温度27および32 °Cにおける化学合成過程の時分割測定を行った。反応開始後、45から1725秒まで約50秒ごとに全21点を測定した。露光時間は各反応時間で50秒であった。

一方、吸収スペクトル測定は反応開始と同時に行い、30秒ごとに全 61 点を測定した。

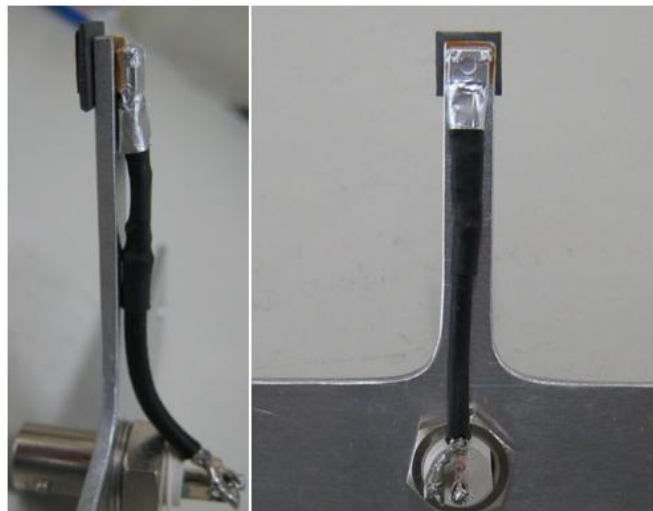


Fig.1 In situ monitor apparatus of X-ray absorption.

**【結果と考察】** 図2に SAXS と吸収スペクトルの時分割測定の結果を示す. 反応時間に対する(a)吸光度, (b) 極大吸収波長のプロットである. (a)より, 合成された粒子数についての情報が読み取られた. 32°Cの方が反応速度が大きく, より多数の粒子が合成され, 合成数については反応温度を5°C上昇させることが有効であると考えられる. しかし, サイズ分布について SAXS のプロファイルを理論散乱関数にあてはめ解析したところ, 粒子サイズの分散が非常に大きくなっていった. つまり, 均一粒子の合成には反応温度が低い方が有利であると考えられる. 吸収スペクトル測定において, 形状が非対称, つまりアスペクト比が大きくなるにつれて極大吸収波長は長波長シフトする (長軸の成長). その後, 平衡状態に収束する過程で極大吸収波長は短波長シフトし, アスペクト比が小さくなる (短軸の成長). (b)より, 27°Cでは約420秒後, 32°Cでは約240秒後を境にして長軸と短軸の成長のいずれが優位か分けることができる. ここで, 横軸を最大吸収波長がピークになる時間, 縦軸をそのピーク値で, それぞれ規格化すると図3が得られた. これより, 長軸の成長のプロファイルはほぼ重なっているが, 短軸の成長のプロファイルは32°Cの方がよりすそを引いていることがわかる. 27°Cを基準に考えると, 32°Cでは短軸の成長が速いため, 早い段階で傾きが小さくなっており, 収束するまでの時間が早いことがわかる. このことから長軸の成長よりも短軸の成長の方が温度依存性が大きいと考えられる. 一方, SAXS 強度については, 小角部の立ち上がりを読み取ったところ, 温度を上昇させると粒子の成長が速く平衡状態に至っており吸収スペクトル測定と同じ傾向を示している. これから, 得られた SAXS シグナルをフーリエ変換して距離分布関数を算出し<sup>[5]</sup>, 金ナノロッドの成長過程において反応温度の変化による長軸と短軸の各軸方向の活性化障壁についてさらに定量的に議論する.

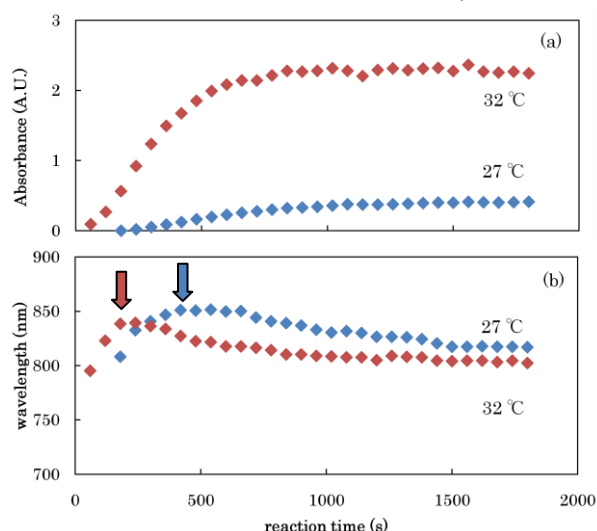


Fig.2 Results of time-resolved SAXS and UV-Vis-NIR absorption measurements. (a) Absorbance. (b) Plasmon maximum.

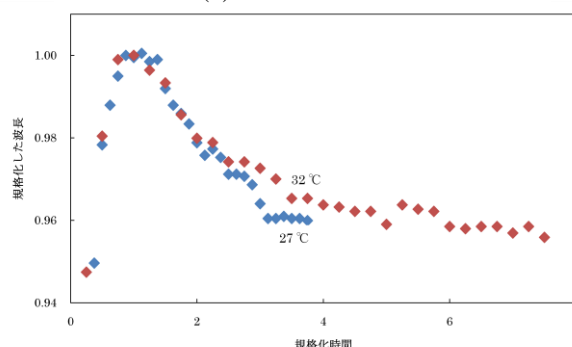


Fig.3 Plasmon maximum as a function of reduced reaction time.

## 参考文献

- [1] Morita, T.; Tanaka, Y.; Ito, K.; Takahashi, Y.; Nishikawa, K. *J. Appl. Cryst.* **40** (2007) 791. [2] Tanaka, E.; Murai, H.; Morita, T. PF activity report 2008. [3] Jana, N.R.; Gearheart, L.; Murphy, C. J. *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 4065. [4] 日野和之, 堀田裕康, 新谷理恵, 田中英一, 森田剛, 中野博文, 畠山義清, 西川恵子 ナノ学会第8回大会 [5] Morita, T.; Tanaka, E.; Inagaki, Y.; Hotta, H.; Shingai, R.; Hatakeyama, Y.; Nishikawa, K.; Murai, H.; Nakano, H.; Hino, K. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 3804–3810.