

## 1C04

### 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

(<sup>1</sup>日大・文理, <sup>2</sup>愛教大・教育, <sup>3</sup>千葉大院・融合)

○島山義清<sup>1</sup>, 日野和之<sup>2</sup>, 佐々木昂<sup>2</sup>, 森田剛<sup>3</sup>, 十代健<sup>1</sup>, 西川恵子<sup>3</sup>

#### Study on Growth Process of Gold Nanorod by Time-resolved X-ray Absorption Spectroscopy

(<sup>1</sup>Nihon University, <sup>2</sup>Aichi University of Education, <sup>3</sup>Chiba University)

Yoshikiyo Hatakeyama<sup>1</sup>, Kazuyuki Hino<sup>2</sup>, Koh Sasaki<sup>2</sup>, Takeshi Morita<sup>3</sup>, Ken Judai<sup>1</sup>, Keiko Nishikawa<sup>3</sup>

【序】金ナノロッドは様々な特性を示し、合成方法や基礎的な性質の研究にとどまらず、応用利用に関する研究が、多数展開されている物質である<sup>[1]</sup>。我々はこの金ナノロッドの最大長が小角 X 線散乱 (SAXS) のフーリエ変換により得られる、距離分布関数から決定できることを示した<sup>[2]</sup>。また、これを利用し、SAXS 法と紫外可視吸収分光 (UV-Vis) 法の同時時間分解測定により、その成長過程を明らかにしてきた<sup>[3]</sup>。これまでにアスペクト比 2、4、6 の金ナノロッド (AR2、AR4、AR6) について、成長速度等の情報を得ている。また、その中で AR6 の成長が、他の 2 つに比べて、非常に遅いことが明らかとなった。今回、これらの試料の時間分解 X 線吸収分光 (XAFS) 測定を行い、それぞれの成長過程について新たな知見を得たため、これについて報告する。

【実験】本研究では、以前 SAXS の測定対象とした試料 AR2、AR4、AR6 の成長過程を時間分解 XAFS 法により追跡した。調製方法は Seed-mediated growth 法<sup>[3]</sup>である。現状、SAXS と XAFS の同時時間分解測定は不可能であるため、試料ホルダーを設計、製作し、XAFS と UV-Vis の同時時間分解測定を行うこととした。これにより、SAXS 測定時と XAFS 測定時の UV-Vis 吸収スペクトルから、反応速度が一致しているか確認できる。XAFS 測定は高エネルギー加速器研究機構フotonファクトリー BL-7C、BL-9C、BL-12C において、備え付けのライト検出器を用いて、Quick XAFS 法により測定した。測定範囲を X 線吸収端構造 (XANES) 領域とし、1 スペクトルの測定時間が 60 秒となるようにパラメータを設定した。金ナノロッドは、Seed 溶液と Growth 溶液の混合後に成長が始まるが、混合後測定開始までの時間は、どの試料でも 100 秒前後であった。得られたスペクトルは、一定時間幅で平均化し、解析を行った。

【結果・考察】すべての試料で SAXS 測定時と反応速度が一致していることを UV-Vis 吸収スペクトルから確認した。AR6 の測定から得られた XANES スペクトル変化を図 1 に示した。時間が

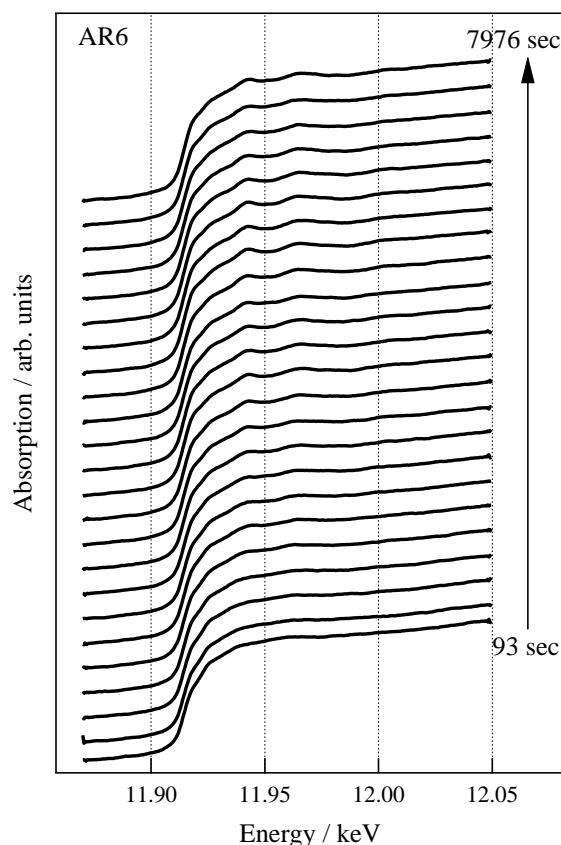


図 1 AR6 の XANES 変化

経つにつれて、11.94 keV 付近のピークが顕著になっていることがわかる。この成長過程を詳細に議論するために、Growth 溶液の XANES スペクトル、Bulk 金の XANES スペクトルを標準データとして、各試料、各反応時間における XANES スペクトルを分離した。解析の一例として、AR6 の反応時間 5500 秒付近のデータを図 2 に示した。図に示されているように、Growth 溶液中と同じ電子構造をもつ金と、ロッドに相当する Bulk 状態の金、2 種類の化学種の割合を求めることができる。このようにして、すべての試料から導出した割合の時間変化を図 3 に示した。まず AR2 と AR4 がほぼ同じ速度、AR6 がそれより遅い速度で成長していることがわかる。また、AR6 の 4000 秒付近から、二つの化学種の割合が増減を繰り返していることがわかる。SAXS の結果では AR2 の方が AR4 よりもやや成長に要する時間が短かった。XANES の結果もわずかながら、AR2 の方が早く Growth 成分を失っている。また、以前の測定で AR6 の成長が非常に遅いことが分かっていたが、今回の XANES 測定から、金ナノロッドが成長と溶解をくり返しているためと考えられる。一方、SAXS から得られる最大長にこのような変化はなく、UV-Vis では金ナノロッドの長軸に由来するプラズモン吸収のピークシフトが一週間程度続く。ここから、今回の 4000–8000 秒の測定範囲では、最大長を保持したまま、金ナノロッドの端面において、結晶の成長と溶解が交互に起こり、その後ゆっくりと長軸方向に成長していくものと推測される。結晶成長のダイナミクスを参考に考えると、このような現象は、ロッドと溶液の界面における温度分布、濃度分布の非一様性によって Mullins-Sekerka 不安定化<sup>[4]</sup>が起こり、ロッド端面が、平坦化と鋭化をくり返すために起こっていると考えられる。

#### 【参考文献】

- [1] E. C. Dreaden, A. M. Alkilany, X. Huang, C. J. Murphy, M. A. El-Sayed, *Chem. Soc. Rev.*, **2012**, *41*, 2740–2779.
- [2] T. Morita, Y. Hatakeyama, K. Nishikawa, E. Tanaka, R. Shingai, H. Murai, H. Nakano, K. Hino, *Chem. Phys.*, **2009**, *364*, 14–18.
- [3] T. Morita, E. Tanaka, Y. Inagaki, H. Hotta, R. Shingai, Y. Hatakeyama, K. Nishikawa, H. Murai, H. Nakano, K. Hino, *J. Phys. Chem. C*, **2010**, *114*, 3804–3810.
- [4] 上羽牧夫, 結晶成長のダイナミクスとパターン形成, 培風館, **2008**.

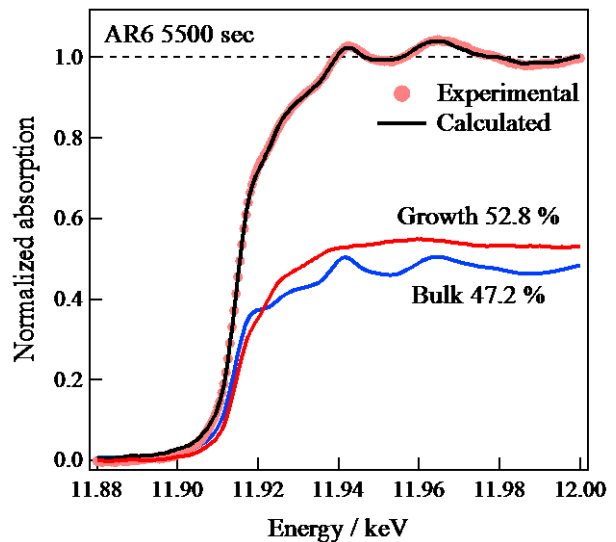


図 2 XANES 解析の一例

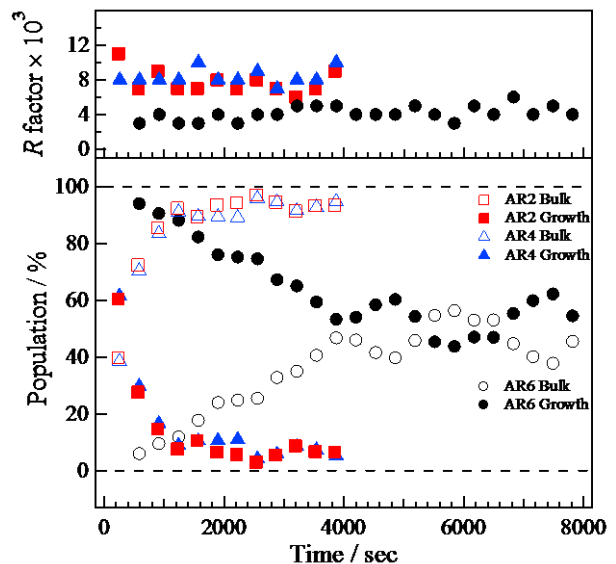


図 3 XANES 構成成分の割合