

1P030 小角 X 線散乱による金ナノ粒子の凝集・分散過程の粒子間構造因子

(千葉大院・融合科学¹, 岡山大院・理²)

○森田 剛¹, 墨 智成²

Structure factor of aggregated and dispersed Au-nanoparticle using small-angle X-ray scattering

(Chiba Univ.¹, Okayama Univ.²)

○Takeshi Morita¹, Tomonari Sumi²

【序】小角散乱プロファイルは、例えばナノ粒子の系であれば、ナノ粒子個々の形状とサイズによって規定される形状因子と、ナノ粒子間で何らかの干渉効果を生ずるような構造がある場合、粒子間構造に由来する構造因子、さらに電子密度差等により決定される。通常、小角散乱法は、ナノ粒子の形状情報である形状因子の決定に用いられる。一方、構造因子が解析できれば、分子を粒子に置き換えたメソスケール領域における粒子間構造の情報が得られ、小角散乱法の重要な要素と考えている。

金ナノ粒子は、分散状態において 520 nm 付近に表面プラズモン共鳴による光吸収を示し赤色を呈する。何らかの外部刺激や操作のより金ナノ粒子を凝集させると、吸収波長が 600-700 nm 付近にあるバンドを生じ青色を呈する。我々は、小角散乱測定での粒子間干渉効果の情報に基づき、ナノ粒子の凝集と分散過程について先駆的に研究を行い、本討論会でも発表を行ってきた。

poly(NIPAAm-co-(AC-DETA))共重合体 (図 1) の水溶液を金ナノ粒子に加えると、分散状態から凝集状態へと変化することが報告されている[1]。これは高分子中のアミノ基が金ナノ粒子を凝集させるためである。この金ナノ粒子は、グルタチオン (図 2) を加えると再分散を起こす。これはアミノ基が図 2 の赤で示したチオール基と置換され、高分子により凝集していた金ナノ粒子の周りに、かさ高いグルタチオンが入り込むことにより、金ナノ粒子の再分散を誘起するためと考えられている[2]。

本研究では、本系で生ずる凝集から分散状態への変化過程について、粒子間干渉効果による構造因子に注目し解析を行った。さらに、構造因子から動径分布関数を求めるとともに、液体論に基づき、金ナノ粒子間のポテンシャルエネルギーを算出し、凝集と分散の機構を、ナノ粒子間のポテンシャルエネルギーから明らかにすることを目的とした。

ポテンシャル関数と直接相関関数は、剛体球部分と過剰項に分割され、本研究では、金ナノ粒子の直径で剛体球部分のポテンシャルを規定した。さらに、Random Phase 近似と HNC 近似の closure 方程式を組み合わせることで、過剰項のポテンシャル関数はモデルフリーで与えられる。小角部における実験値と相補的に解析することで、構造因子、フーリエ変換による動径分布関数、さらに、ポテンシャル関数の時間依存を得ることができる[3]。

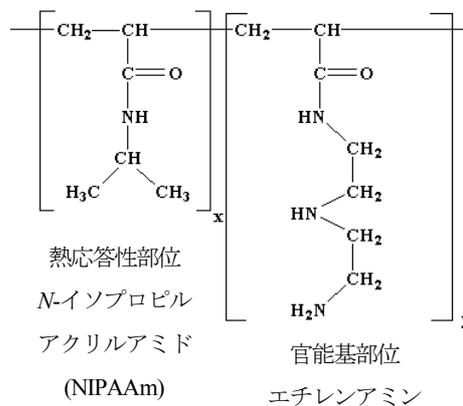


図 1 poly(NIPAAm-co-(AC-DETA)) 共重合体 本研究ではエチレンアミンを $x:y=9:1$ で導入した高分子を用いた。

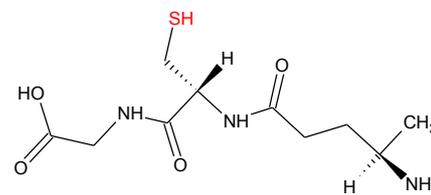


図 2 再分散反応に添加したグルタチオン

【実験】金ナノ粒子溶液 (金ナノ粒子の直径は、透過電顕と小角散乱測定により 13 ± 1.7 nm と決定した)に、2.0 wt%の poly(NIPAAm-co-(AC-DETA))を 1.0 mL 加えた。溶液の青色への呈色を確認した。次に、 2.00×10^{-3} M のグルタチオン溶液 1.0 mL を加え、分散反応を開始させた。小角散乱と UV-vis 吸収スペクトルの同時測定は、高エネルギー加速器研究機構の Photon Factory にある BL-6A にて行った。小角 X 線散乱の時分解測定には、半導体型二次元検出器を用いた。X 線吸収係数は当研究室で開発した *in situ* 測定装置[4]を用い同時取得した。吸収スペクトルは、光ファイバー型の光源と分光器を用い、SAXS と同時測定した[5]。反応開始後 105 分まで測定し、開始直後は 1 分刻みにて、その後 5 分刻みにて時分解測定を行った。

【結果と考察】図 3 に小角散乱プロファイルより算出した構造因子を示す。形状因子には、金ナノ粒子の分散状態のプロファイル、理論散乱関数を用いた計算値などを検討したが、本研究では前者を採用することとした。図 3 に示す構造因子から、反応初期に存在する金ナノ粒子の凝集に由来する構造形成が、構造因子のプロファイルに見て取れ、分散反応の進行で構造が平均化していく過程の求められた。

フーリエ変換により動径分布関数を算出し配位数を算出したところ、凝集状態では 2 程度 (ナノ粒子 2 個に相当) でこれがゼロへと漸近した。吸収スペクトルの 2 次微分を解析したところ、凝集に由来する新たなバンド(675 nm)には強度減少は見られるものの、ピーク波長にシフトはなかった。極めて特異な現象と考えていたが、最大 2 程度の配位数が分散過程で波長シフトを生じない原因であることが本研究で解明された。

さらに、金ナノ粒子間のポテンシャル関数をモデルフリーにて算出した。図 4 にその時間依存を示す。その結果、ナノ粒子の直径より外側近傍の 150 Å までの近距離に大きな引力ポテンシャルがあり、その外側には、例えば、反応初期の 1 分においても、平坦なポテンシャル場があることがわかった。ナノ粒子の微視的構造情報に基づいて、凝集分散の機構解明が大きく前進したものとする。

参考文献

- [1] K. Okubo, T. Shimada, T. Shimizu, and N. Uehara, *Anal. Sci.* **23**, 85 (2007). [2] N. Uehara, K. Ookubo, and T. Shimizu, *Langmuir* **26**, 6818 (2010). [3] T. Sumi, H. Imamura, T. Morita, and K. Nishikawa, *J. Mol. Liq.* (2014) in press. [4] T. Morita, Y. Tanaka, K. Ito, Y. Takahashi, and K. Nishikawa, *J. Appl. Cryst.* **40**, 792 (2007). [5] T. Morita, E. Tanaka, Y. Inagaki, H. Hotta, R. Shingai, Y. Hatakeyama, K. Nishikawa, H. Murai, H. Nakano, and K. Hino, *J. Phys. Chem. C* **114**, 3804 (2010).

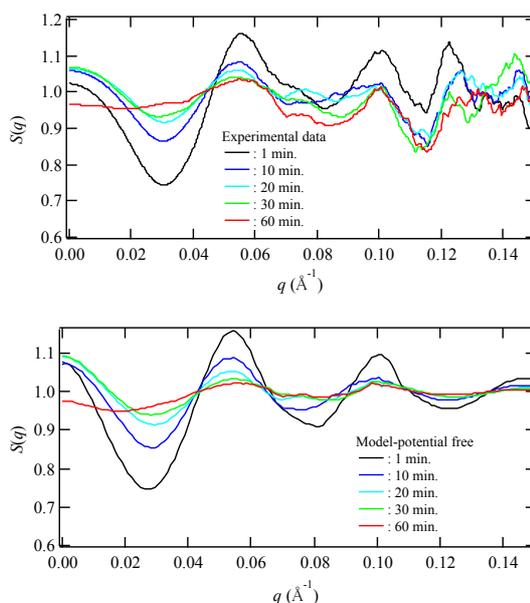


図 3 小角散乱プロファイルから算出した金ナノ粒子間の構造因子 上: 実験値, 下: 理論計算値

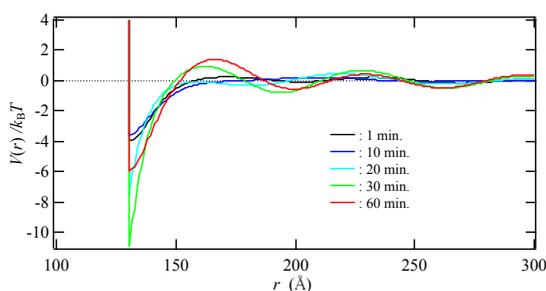


図 4 金ナノ粒子間のポテンシャルエネルギー 解析はモデルフリーのポテンシャル関数により行われた。