

シード法により調製される金ナノロッドの成長過程追跡

(¹千葉大院融合、²愛教大教育、³日大文理)○畠山義清¹、森田剛¹、佐々木昂²、十代健³、西川恵子¹、日野和之²Tracking of the Growth Processes of Gold Nanorods Synthesized
by Seed-mediated Method(¹Chiba University, ²Aichi University of Education, ³Nihon University)○Yoshikiyo Hatakeyama¹, Takeshi Morita¹, Koh Sasaki², Ken Judai³, Keiko Nishikawa¹, Kazuyuki Hino²

【緒言】金ナノロッドは棒状の金ナノ粒子であり、触媒や医療への応用が見込まれる物質である^[1,2]。我々は以前、シード法により調製される金ナノロッドの成長過程を、時間分解小角 X 線散乱 (TR-SAXS) 法を用いて追跡し、サイズ面から成長過程について報告している^[3]。また、時間分解 X 線吸収端近傍構造 (TR-XANES) 測定により、溶液中の金がロッドへと変化する過程を追跡し、2013 年の分子科学討論会で発表を行った^[4]。今回、より長時間にわたる TR-SAXS 測定とその S/N 比向上、そして紫外可視吸収分光 (UV-vis) 測定の解析結果から、より具体的な成長過程の議論が可能となった。金ナノロッドへと成長するシードの割合まで含めて、その成長過程を詳細に議論する。

【実験】高エネルギー加速器研究機構共同利用実験施設フォトンファクトリー小角 X 線散乱ステーション BL-6A において TR-SAXS 測定を行った。測定中に金の濃度が変化しないことの確認と補正のため、X 線の吸収測定も同時に行った。また、UV-vis 測定も同時に行い、吸収スペクトルを測定した。この吸収スペクトルから、TR-XANES 測定時と反応速度が一致していることを確認している。さらに十分に成長した粒子のサイズと形状を透過型電子顕微鏡 (TEM) により観察した。

【結果・考察】Fig. 1 に、最終的なアスペクト比が 6 となるように調製した金ナノロッド溶液の、TR-XANES スペクトルを示した。反応が進むにつれて、ピークが顕著となり、バルクの金へ近づいていることがわかる。これに対応する SAXS パターンを Fig. 2 に示した。こちらでは XANES スペクトルよりも長時間反応を追跡している。散乱強度の増加が 4000-8000 秒で停滞するが、これは XANES スペクトルの解析結果と一致する。より詳細にサイズを議論するために SAXS パターンをフーリエ変換し、得

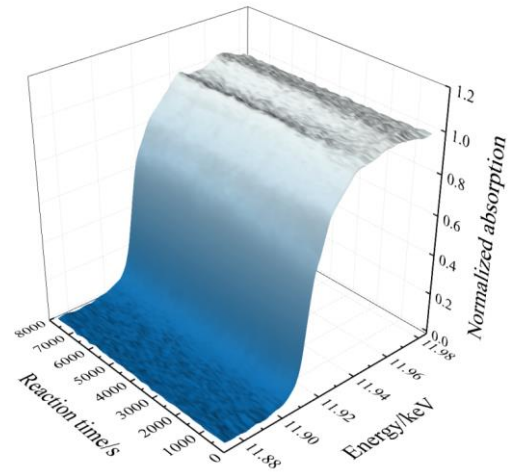


Fig. 1 TR-XANES スペクトル

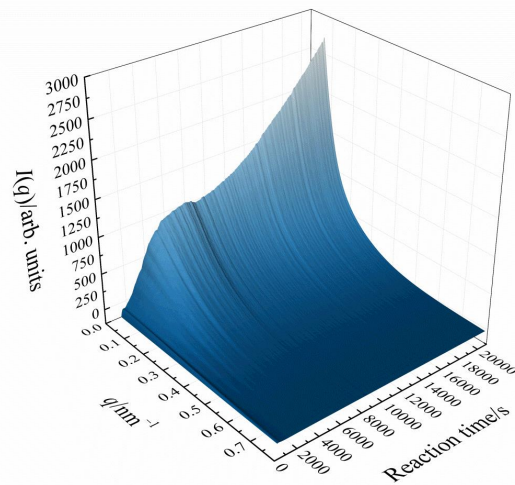


Fig. 2 TR-SAXS パターン

られた距離分布関数 ($P(r)$) を Fig. 3 に示した。このグラフにおいて、 $P(r)=0$ となる r の値が金ナノロッドの最大長に対応する^[5]。このグラフから、反応の初期において成長速度が早いことがわかる。また、ロッドの成長が進むにつれて、距離分布関数にショルダーが現れている。これはTEM観察の結果から、立方体状の粒子が生成しているためと考えられる。

一方、UV-vis の測定結果からは、長波長側に現れるプラズモンバンドのピーク位置より、粒子のアスペクト比が決定される。算出されたアスペクト比の時間変化を Fig. 4 に示した。これより、粒子の異方的な成長は、4000 秒までに完了していることがわかる。SAXS の散乱強度増加は 4000 秒以降停滞し、8000 秒付近から再度増加している。つまり、4000 秒以降、金ナノロッドは等方的に成長しているということになる。実際には、1 週間程度でアスペクト比 6 まで成長するため、わずかながら異方的な成長が起きていると考えられる。また、XANES の解析結果から、4000 秒までに系内の金の半分がロッドの成長に使われていることがわかっている。

講演では、金ナノロッドの成長に使われた金の量や、その最大長、アスペクト比から、ロッドへと成長する粒子の個数についても議論を行う。

【謝辞】本研究の XAFS、SAXS 測定は高エネルギー加速器研究機構フォトンファクトリー Photon Factory の放射光共同利用研究課題 (Nos. 2010G146、2010G600、2012G676) として行われました。また、本研究の一部は科学研究費補助金 (若手研究 (B) 16710082、23710127、15K17812) の助成により行われました。ここに記して感謝申し上げます。

【引用文献】

- [1] E. C. Dreaden, M. A. Mackey, X. Huang, B. Kang, M. A. El-Sayed, *Chem. Soc. Rev.*, **2011**, 40, 3391–3404.
- [2] E. C. Dreaden, A. M. Alkilany, X. Huang, C. J. Murphy, M. A. El-Sayed, *Chem. Soc. Rev.*, **2012**, 41, 2740–2779.
- [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] 畠山義清, 日野和之, 佐々木昂, 森田剛, 十代健, 西川恵子, 第 7 回分子科学討論会, 1C04, 京都 (2013).
- [5] T. Morita, Y. Hatakeyama, K. Nishikawa, E. Tanaka, R. Shingai, H. Murai, H. Nakano, K. Hino, *Chem. Phys.*, **2009**, 364, 14–18.

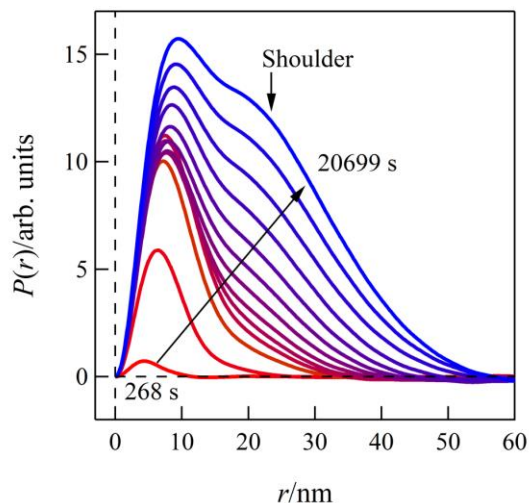


Fig. 3 距離分布関数の時間変化

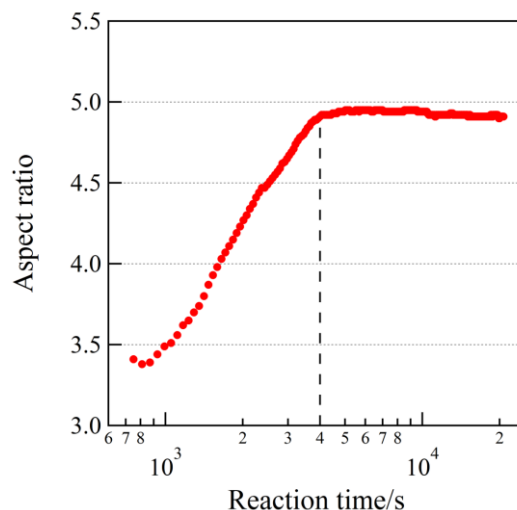


Fig. 4 アスペクト比の時間変化