

2P081

電場誘起によるポリマー結合金ナノロッドの ヘキサゴナル集合構造の形成

(愛知教育大¹, 千葉大院融合²) ○日野和之¹, 森川功規¹, 鬼塚久生¹, 畠山義清²

Formation of the hexagonal structure of polymer-capped gold nanorods induced by an external electric field

(Aichi Univ. of Edu.¹, Grad. Sch. of Adv. Integ. Sci., Chiba Univ.²)

○Kazuyuki Hino¹, Kouki Morikawa¹, Hisao Oniduka¹, Yoshikiyo Hatakeyama²

【序】我々は昨年度、ポリスチレンチオール(ポリマーチオールと略称, $M_n=5.3 \times 10^4$, $M_w/M_n=1.06$)が結合した金ナノロッドに対して、外部電場の印加によるその集合構造の変化を小角X線散乱(SAXS)測定により検討した。SAXS法は、ナノ粒子の大きさ、形、そして集合構造に関する情報を与える。外部電場を印加して、ナノロッドを電場方向に配列させることができれば、電場方向にはロッド末端面が向くことでX線散乱に寄与する試料の実効体積が減少する。そのため、試料からのSAXS強度は減少する。昨年度は、ポリマー結合金ナノロッドを低分子量ポリスチレンに溶解した溶液に対して、電場印加によるSAXS強度の減少を確認したが、距離分布関数(DDF)の形状の変化を確認することはできなかった。

今回、オレイン酸ナトリウム-セチルトリメチルアンモニウムブロミド(NaOL-CTAB)系の2成分界面活性剤を用いたシード成長法によって金ナノロッドを作製することで、これまでの作製方法よりも形状やサイズの均一性を向上させることができた[1]。本研究では、これにポリマーチオールを結合させた金ナノロッドのトルエン溶液に対して、外部電場を印加しながら、吸収スペクトルおよびSAXS測定を行う。SAXSプロファイルおよびDDF解析を行うことで、電場印加によって誘起される金ナノロッドの集合構造の形成を調べることを目的とする。

【実験】NaOL-CTAB系の2成分界面活性剤と規定量の AgNO_3 の存在下、 HAuCl_4 を穏やかに還元し、そこに規定量の濃HClを加えた。それからアスコルビン酸を加えて激しく攪拌した後にシード溶液を加えて金ナノロッドを成長させた。金ナノロッドのアスペクト比(AR, 長軸の長さ/短軸の長さ)は、界面活性剤の混合比、 AgNO_3 量、濃HCl量を調整することにより制御した。シード成長法により作製した金ナノロッドの水溶液とポリマーチオールのTHF溶液を混合し攪拌させた。金ナノロッドの周りを保護している界面活性剤がポリマーチオールに置換されると、金ナノロッドの溶解度が減少し沈殿が生じた。これを回収し、過剰のポリマーチオールをTHF-水混合溶媒で洗浄した。減圧乾燥後、試料をトルエンに溶解させた。試料の分散状態はTEM観察により確かめた。続いて、2枚のITO蒸着ガラス基板(厚さ $150 \mu\text{m} \times 2$)をスペーサーをはさんで貼り合わせて作製した電場印加用のセル(光路長 $300 \mu\text{m}$)に試料を入れ、直流電圧を0 Vから1500 Vまで印加して、吸収スペクトルおよびSAXS強度の変化を測定した。さらに、電場OFF後の緩和過程も調べた。SAXS測定はPhoton Factory BL-6Aで行った。

【結果と考察】ポリマー結合金ナノロッドの溶媒として低極性で低分子量ポリスチレンに比べてナノロッドの可動性が大きいと考えられるトルエンを選択した。なぜならば、極性の高い溶媒中では、電場を印加すると溶媒分子が電場と逆方向に並び合うことで反電場が発生し、印加電場を

打ち消して電場強度が十分に稼げないからである。

図1にAR4ポリマー結合金ナノロッドトルエン溶液の吸収スペクトルの電場変化を示す。電場強度を上げると、短軸のプラズモン吸収ピークはわずかに増大し、長軸のプラズモン吸収ピークは大きく減少した。また、電場を切ると元の吸光度まで回復した。次に、AR4ポリマー結合金ナノロッドのSAXSプロファイルの電場変化を示す(図2)。電場強度の増加に対応してSAXS強度の系統的な減少を観測した。電場OFF後に、SAXSプロファイルは大きく変化し、ナノロッドが蜂の巣状に配置したヘキサゴナル構造に対応するピークを確認した($q_1:q_2:q_3=1:\sqrt{3}:2$)。その後、時間とともにSAXS強度は回復した。一方、AR4ナノロッド試料のトルエン溶液をTEMグリッドに滴下して固定し、TEM観察を行った。その結果、金ナノロッドが溶液の流れに沿って層状に並び合ったスメクチック配向を確認した(図3)。これらを合わせて考えると、外部電場の印加により、トルエン溶液に均一に分散していた金ナノロッドが中心から周りに拡がり、電場を切って再び分散するときにヘキサゴナル集合構造を形成し、スメクチック配向をとる。その後拡散により集合構造は消失すると考えられる。

AR6ポリマー結合金ナノロッドの場合には、SAXSプロファイルから求めたDDFの形状が電場印加中に電場強度の増加とともに変化し、長距離側にシフトした(図4)。DDFはナノ粒子の集合構造を実空間で表すものであり、ゼロの軸との交点からは試料の最大長(長軸の長さ)が求められる。DDFの変化の様子について考察するために、AR6ナノロッド試料のTEM観察を行ったところ、金ナノロッドは層状ではないが全体の向きがそろったネマチック配向をとることが分かった(図5)。したがって、AR6ナノロッドの場合には、電場印加中にネマチック配向をとり、見かけの最大長が大きく変化すると考えられる。今後の課題として、集合構造のAR依存性を調べることを計画している。

【参考文献】

[1] X. Ye, C. Zheng, J. Chen, Y. Gao, C. B. Murray, *Nano Lett.* 13, 765 (2013).

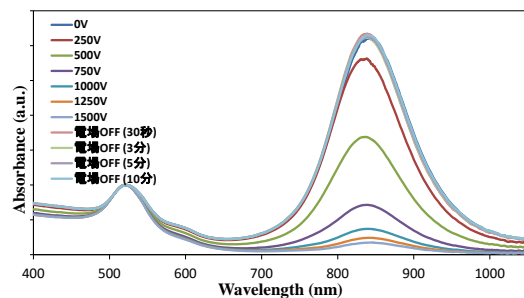


図1. AR4ポリマー結合金ナノロッドの吸収スペクトルの電場変化

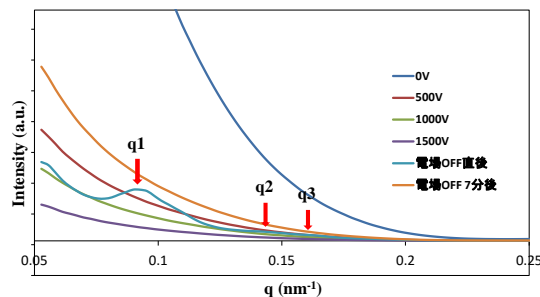


図2. AR4ポリマー結合金ナノロッドのSAXSプロファイルの電場変化

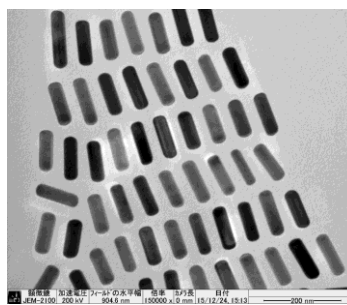


図3. AR4ポリマー結合金ナノロッドのTEM像

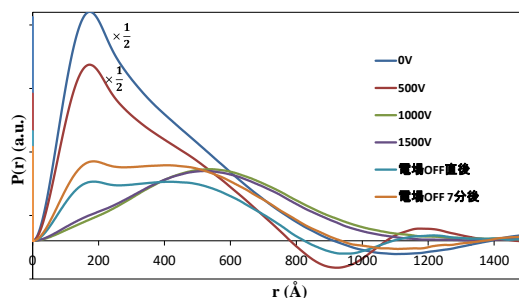


図4. AR6ポリマー結合金ナノロッドのDDFの電場変化

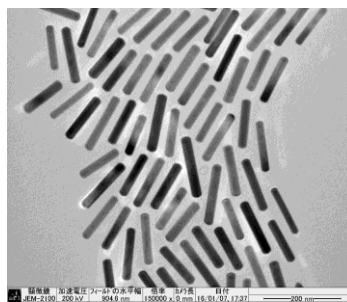


図5. AR6ポリマー結合金ナノロッドのTEM像