

外部電場によって整列する金ナノロッド-ポリマー複合体の 時間分解 SAXS 測定

Time-resolved SAXS measurement of gold nanorod-polymer composites aligned by an external electric field

日野和之^{1,*}, 畠山義清², 森田剛²

¹愛知教育大学教育学部, 〒448-8542 刈谷市井ヶ谷町広沢 1

²千葉大学大学院融合科学研究科, 〒263-8522 千葉市稲毛区弥生町 1-33

Kazuyuki Hino^{1,*} Yoshikiyo Hatakeyama² and Takeshi Morita²

¹Faculty of Education, Aichi University of Education, 1 Hirosawa, Igaya, Kariya, 448-8542, Japan

²Graduate School of Advanced Integration Sciences, Chiba University, 1-33 Yayoi, Inage-ku, Chiba, 263-8522, Japan

1 はじめに

我々はこれまでに、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）測定により検討してきた。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。

2 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。

3 結果および考察

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。

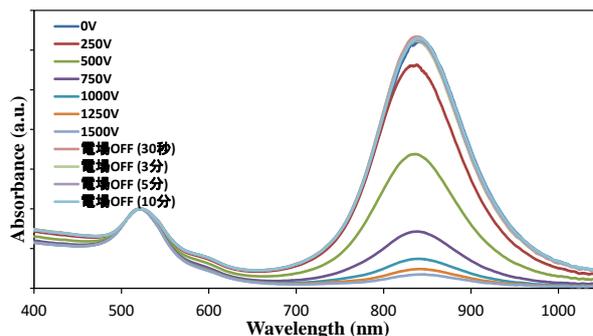


図 1. AR4 ポリマー結合金ナノロッドの吸収スペクトルの電場変化

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。

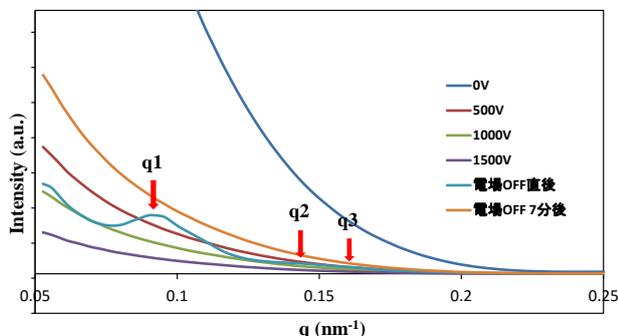


図 2. AR4 ポリマー結合金ナノロッドの SAXS プロファイルの電場変化

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)。

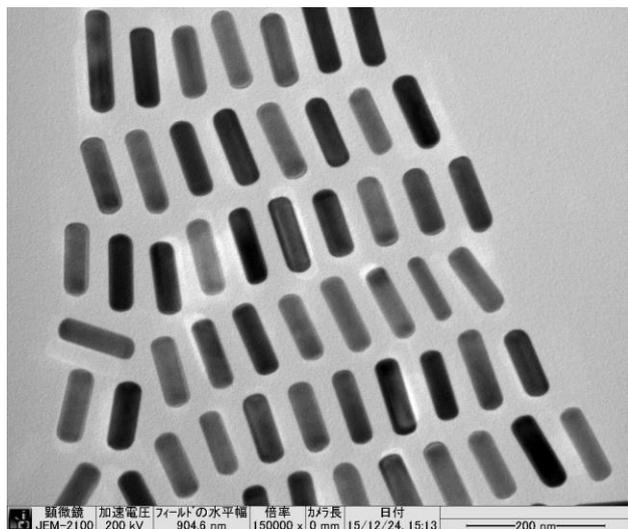


図 3. AR4 ポリマー結合金ナノロッドの TEM 像

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

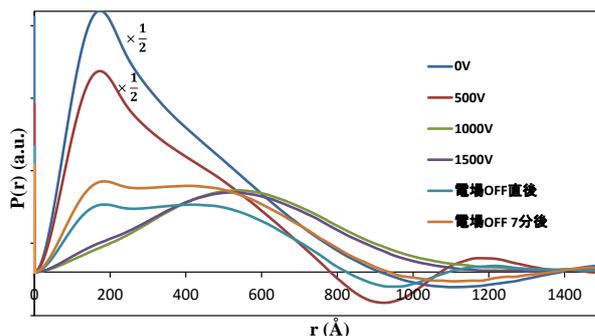


図 4. AR6 ポリマー結合金ナノロッドの DDF の電場変化

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)。

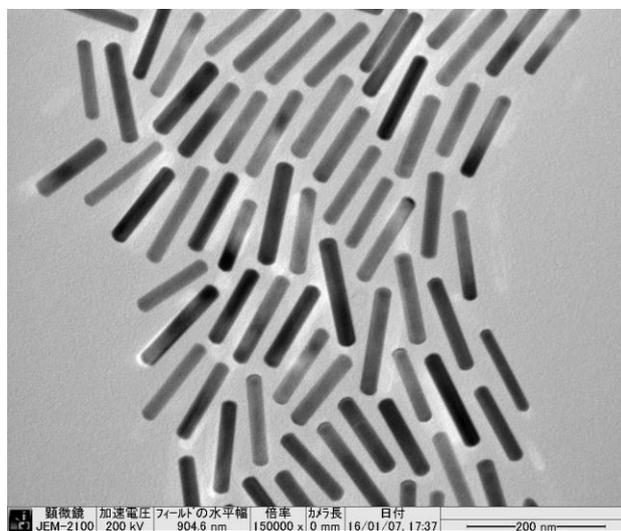


図 5. AR6 ポリマー結合金ナノロッドの TEM 像

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取り、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。

4 まとめ

本研究では、形状やサイズがそろった金ナノロッドを作製し、ポリマーチオールと結合した。このトルエン溶液に電場を印加すると SAXS 強度が減少し、AR4 の試料では、電場印加直後にヘキサゴナル集合構造 (スメクチック配向) を形成する。一方、AR6 の試料では、電場印加中にネマチック配向をとる。

参考文献

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

* khino@aeu.ac.jp