

外部電場で誘起されるポリマー結合金ナノロッドの集合構造形成  
 および緩和過程に対する時間分解 SAXS 測定  
 Time-resolved SAXS study on the structural change of polymer-capped gold nanorods  
 induced by an external electric field

日野和之<sup>1,\*</sup>, 深川記壮<sup>1</sup>, 山口佳大<sup>1</sup>, 畠山義清<sup>2</sup>

<sup>1</sup>愛知教育大学教育学部, 〒448-8542 愛知県刈谷市井ヶ谷町広沢 1

<sup>2</sup>群馬大院理工, 〒376-8515 群馬県桐生市天神町 1-5-1

Kazuyuki HINO<sup>1,\*</sup>, Toshiaki FUKAGAWA<sup>1</sup>, Yoshihiro YAMAGUCHI<sup>1</sup>,  
 and Yoshikiyo HATAKEYAMA<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Department of Chemistry, Faculty of Education, Aichi University of Education,  
 1 Hirosawa, Igaya, Kariya, 448-8542, Japan

<sup>2</sup>Graduate School of Science and Technology, Gunma University,  
 1-5-1 Tenjincho, Kiryu, 376-8515, Japan

## 1 はじめに

我々は、ポリスチレンチオール（ポリマーチオールと略称）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吸収スペクトル、ラマン散乱および小角 X 線散乱 (SAXS) 測定により検討している。金ナノロッドに閉じ込められた自由電子の集団振動による共鳴励起は、ナノロッド表面近傍において電場増強が著しく、その集合構造を制御できれば、さらなる電場増強が可能になる。

我々はこれまでに、ポリマー結合金ナノロッドに対して、電場印加による吸収スペクトルの変化、SAXS 強度の減少および集合構造の変化に対応する距離分布関数の形状の変化を確認した。アスペクト比 (AR, 長軸の長さ/短軸の長さ) 2, 4, 6 を有する比較的サイズが大きい金ナノロッド (短軸~50 nm, 長軸~100 nm) を対象に研究を進めている。注目すべき点は、強度の大きい電場 (2.5~5.0 V/μm) を印加することでナノロッドがスメクチック、テトラゴナルおよびヘキサゴナル集合構造を形成することである。しかしながら、集合構造の遷移過程およびその形成における閾電場強度は解明できておらず、電場強度をより細かく設定した測定が必要である。

本研究では、NaOL-CTAB 系で作製した金ナノロッドにポリマーを結合させた試料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、ラマン散乱、および SAXS 測定を行い、電場誘起による集合構造の遷移を調べることを目的とする。

## 2 実験

〈ナノロッド〉 NaOL-CTAB 系の 2 成分界面活性剤と規定量の AgNO<sub>3</sub> の存在下、HAuCl<sub>4</sub> 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作製した。金ナノロ

ッドの AR は、界面活性剤の混合比, AgNO<sub>3</sub>, 濃 HCl, シード溶液の量を調整することで制御した[1, 2]。

〈ポリマー置換〉遠心精製した金ナノロッドの水溶液とポリマーチオール (平均分子量 Mn = 53000) の THF 溶液を混合し攪拌させた。生じた沈殿を回収し、過剰のポリマーチオールを洗浄した後、減圧乾燥した。〈電場印加〉試料をトルエンに溶解した溶液を電場セルに入れ、直流電圧を 0 V から 2400 V まで印加して、吸収スペクトル、ラマン散乱および SAXS プロファイルの変化を観測した。電場セル: 電極間隔 600 μm, 溶液層厚み 300 μm。〈構造因子〉各電場強度で得られた SAXS プロファイルを 0 V で得られたそれで割り算することによって構造因子  $S(q)$  を得た。構造因子はナノロッド間に干渉が見られる場合に確認でき、散乱パターンを解析することにより集合構造の特定が可能となる。干渉が存在しない場合、構造因子  $S(q) = 1$  を示し、散乱強度は形状因子等に依存する。

## 3 結果および考察

図 1 に AR4 ポリマー結合金ナノロッドの SAXS プロファイルを示す。小角分解能は  $q = 0.0497 \text{ nm}^{-1}$  であった。電場強度を上げると 1800 V までは SAXS 強度が減少したが、2000, 2200, 2400 V 印加時に 4 つのピークを観測した。より詳細な解析のため、各電場強度の構造因子を取り出した (図 2)。1800 V までの電場強度では  $S(q)$  の値は 1 をとるが、2000, 2200, 2400 V 印加時に集合構造の形成に起因する  $S(q)$  の変化を確認した。この 4 つのピークは金ナノロッドがスメクチック集合構造を形成したときの散乱パターンと一致した ( $q_1 : q_2 : q_3 : q_4 = 1 : 2 : 3 : 4$ )。注目すべき点は、電場強度を大きくすると 4 つのピークが高  $q$  側へシフトしたことである。このことから、強い電場強度でナノロッドがより密なスメクチック集合構造を形成していることが分かった。

〈100〉面の干渉に起因する  $q_1$  の値が 2400 V 印加時に  $0.0526 \text{ nm}^{-1}$  であることから、ナノロッドの中心間の距離が 119 nm の面間隔で配列したスメクチック集合構造を形成していることが分かった。

また、同じ試料のラマン散乱測定から、より強度の大きな電場印加時に溶媒である四塩化炭素の変角振動に帰属される、 $445 \text{ cm}^{-1}$  ピークの増大を観測した (図 3)。このことから、より強い電場強度でナノロッドは密な集合構造を形成するだけでなく、ロッド間に局在する電場をより増強させることが分かった。今後、電極間距離が小さい密閉型セルの開発を進め、より詳細な集合構造の追跡および電場誘起による金ナノロッドの光学特性の制御を追究する。

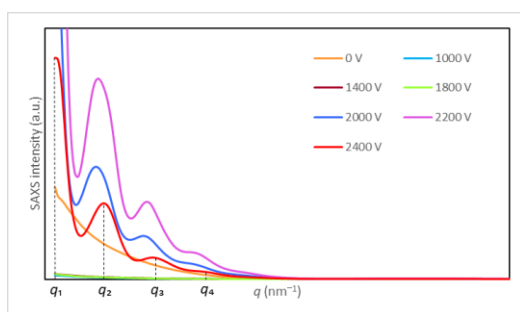


Fig. 1. SAXS profiles of AR4 nanorods

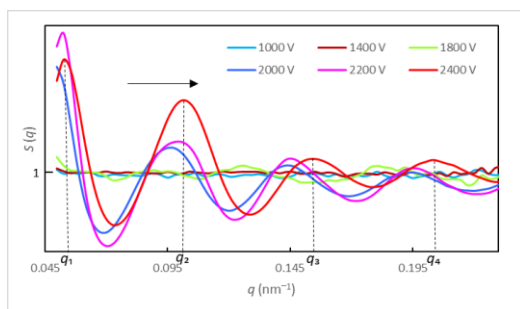


Fig. 2. Structural factor of AR4 nanorods

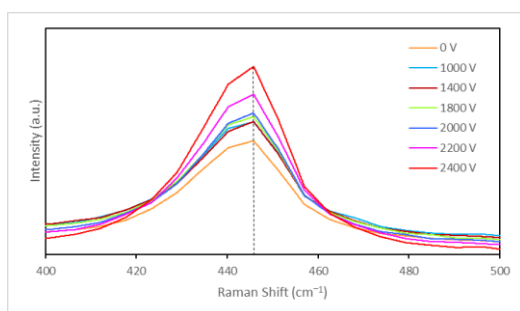


Fig. 3. SERS spectra of carbon tetrachloride nearby AR4 nanorod sample

#### 4 まとめ

AR4 ポリマー結合金ナノロッドに外部電場を印加した。SAXS プロファイルから構造因子を取り出し解析したところ、スメクチック型集合構造を形成することが分かった。電場強度を大きくすると、集合構造がより密になり、それと対応して、近傍 (溶媒) 分子のラマン散乱強度が増強することが分かった。

#### 謝辞

本研究の一部は、科研費 (No. 23710127, No. 16K04865) の助成を受けて行われました。ここに感謝いたします。

#### 参考文献

- [1] X. Ye, C. Zheng, J. Chen, Y. Gao, C. B. Murray, *Nano Lett.* **13**, 765 (2013).
- [2] I.-C. Yao, C.-W. Chang, H.-W. Ko, H. Li, T.-C. Lu, J.-T. Chen, *RSC Adv.*, **6**, 90786 (2016).

#### 成果

1. Toshiaki Fukagawa, Hiroaki Tanaka, Kouki Morikawa, Shunsuke Tanaka, Yoshikiyo Hatakeyama, and Kazuyuki Hino, Spatial Ordering of the Structure of Polymer-Capped Gold Nanorods under an External DC Electric Field, *J. Phys. Chem. Lett.* **2020**, *11*, 2086–2091.

\* khino@aecc.aichi-edu.ac.jp