

SAXS および XAFS 測定による金ナノロッド成長過程の追跡： 金原子への分解と金ナノロッドへの析出

Tracking of the growth process of gold nanorods by SAXS and XAFS measurements: Decomposition into gold atoms and precipitation into gold nanorods

日野和之^{1,*}, 深川記壮¹, 山口佳大¹, 畠山義清²

¹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

²群馬大院理工, 〒376-8515 群馬県桐生市天神町 1-5-1

Kazuyuki HINO^{1,*}, Toshiaki FUKAGAWA¹, Yoshihiro YAMAGUCHI¹,
and Yoshikiyo HATAKEYAMA²

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

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

1 はじめに

我々は、棒状の形をした金ナノ粒子である金ナノロッドを対象にして、2つのアプローチで研究を進めている。1つはシード成長機構を明らかにする成長実験、もう1つは電場中で配向させる電場実験である。

前者ではこれまでに、長軸に局在するプラズモン吸収の極大波長がアスペクト比 (AR, 長軸の長さ/短軸の長さ) に比例することと、小角 X 線散乱 (SAXS) プロファイルから求めた距離分布関数 (DDF) のゼロの軸との交点から、短軸の長さと同軸の長さをそれぞれ見積もった。さらに、シード粒子と金ナノロッドの割合をそれぞれに特徴的な X 線吸収端近傍構造 (XANES) から求め、AR = 2, 4 の場合には、早い反応時間 (数十分) の間にシード粒子が急速に減少して、ナノロッドが増加すること、AR = 6 の場合には、遅い反応時間 (数日) の間に金原子への溶解と金ナノロッドへの析出を繰り返しながら成長するために、AR が大きくなることを明らかにした[1]。現在は、より構造制御性が高い系について、分解と析出の周期的な繰り返しの注目にさらに研究を進めている。

後者では、金ナノロッドにポリスチレンチオール (ポリマーチオールと略称) を結合させて溶液とし、外部電場を印加してその集合構造の変化を Vis-NIR 吸収スペクトル、SAXS およびラマン散乱測定により検討している。その結果、電場印加 (~4 V/μm) によって、AR4 ナノロッドがスメクチック集合構造を形成するとともに、ナノロッド間に局在する電場が増強し、その近傍に存在する溶媒分子のラマン散乱強度が増大することを明らかにした。本稿では、AR を 2, 4, 6 に調製した試料に対して、電場強度を 6.67 V/μm まで変化させて得られた集合構造の変化について報告する。

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 AgNO₃ の存在下、HAuCl₄ 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、AgNO₃, 濃 HCl, シード溶液の量を調整することで制御した[2, 3]。

〈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 2000 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 300 μm, 溶液層厚み 20 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 ナノロッドの SAXS プロファイルを示す。小角分解能は $q = 0.0440 \text{ nm}^{-1}$ であった。電場強度を上げると 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)。3.33 V/μm で観測された 4 つのピークは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 ($Q_1 : Q_2 : Q_3 : Q_4 = 1 : 2 : 3 : 4$)。電場強度を 6.67 V/μm まで大きくすると、6 つのピークが観測された。第 1 のシリーズ, q_1 (0.060

nm^{-1}): $q_3 : q_5 = 1 : 2 : 3$ は、スメクチック構造に対応した。第2のシリーズ, $q_3 (0.119 \text{ nm}^{-1}) : q_4 = 1 : \sqrt{2}$ は、テトラゴナル構造に、第3のシリーズ, $q_2 (0.108 \text{ nm}^{-1}) : q_5 : q_6 = 1 : \sqrt{3} : 2$ は、ヘキサゴナル構造に対応した。電場強度を上げると、これらのピークは広角側へシフトしていることから、ナノロッドがより密な集合構造を形成していることが分かる。図3に結晶面におけるX線の干渉条件, $q = 2\pi/d$ から、ナノロッドの中心間距離 d を見積もって作成した各集合構造を示す。

AR2 ナノロッドは試料の短軸長 (46 nm) が、AR4 (23 nm) や AR6 (19 nm) のそれに比べて大きかったため、第1ピークを観測できなかったが、5.00 V/ μm 以上の電場強度でスメクチックおよびテトラゴナル構造が出現した。一方、AR6 ナノロッドでは AR4 と同様にスメクチック、テトラゴナル、およびヘキサゴナル構造が共存することが分かった。

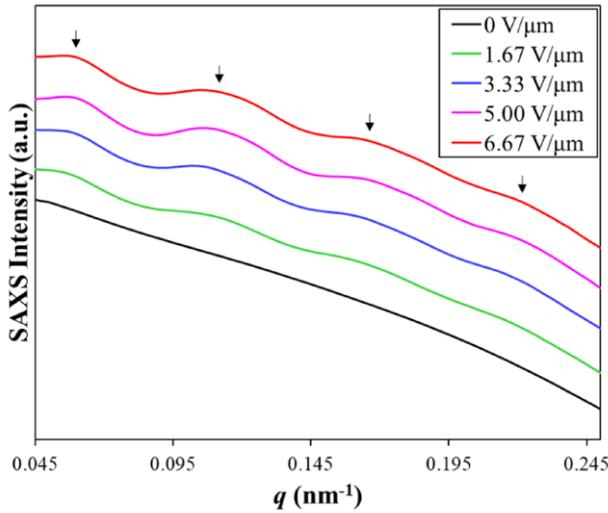


Fig. 1. SAXS profiles of AR4 nanorods

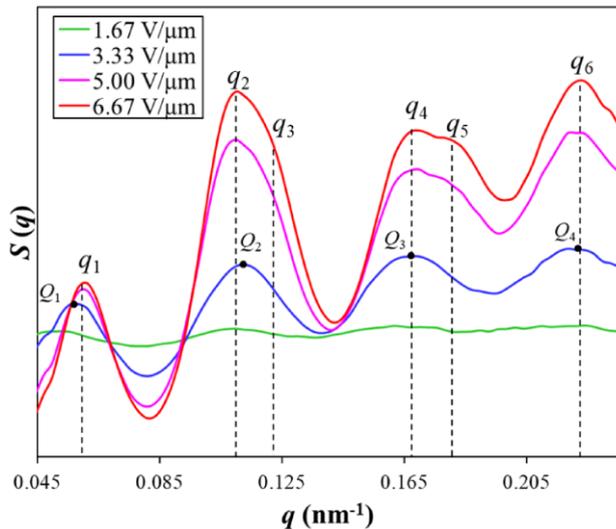


Fig. 2. Structure factor of AR4 nanorods

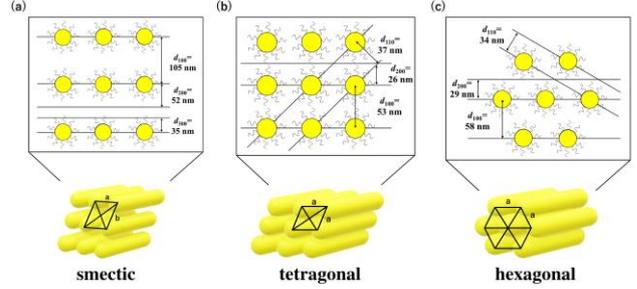


Fig. 3. (a) Smectic, (b) tetragonal, and (c) hexagonal ordered structure for AR4 nanorods

以上の結果を、棒状の形をした分子を濃縮する際に等方性液体から秩序相 (液晶, 固体) に相転移することを示したオンサガー理論により説明する。

系の自由エネルギー ($F_n = -TS$) は斥力モデルと呼ばれ以下に表される。

$$\begin{aligned} \beta F_n / V &= -S / V k_B \\ &= \rho_r \left[\ln \rho_r / e \right. \\ &+ \int f(\Omega) \ln [4\pi f(\Omega)] d\Omega \\ &+ \left. \frac{1}{2} \rho_r \iint \beta_1(\Omega_1, \Omega_2) f(\Omega_1) f(\Omega_2) d\Omega_1 d\Omega_2 \right] \end{aligned} \quad (1)$$

ここで、第2項は分子の配向秩序化によるエントロピー変化 S_{or} 、第3項は棒状分子間の排除体積効果による分子の並進自由度に関する詰め込みエントロピー変化 S_{pc} を示す。 $\beta \equiv 1 / k_B T$ で、 k_B はボルツマン定数、 T は絶対温度、 V は系の体積、 Ω は棒状分子の極角と方位角をまとめた角度、 $f(\Omega)$ は配向分布関数を示す。排除体積 β_1 は以下で与えられる。

$$\beta_1(\Omega_1, \Omega_2) \approx 2L^2 D \left\{ \frac{\pi}{4} - \frac{5\pi}{32} P_2(\cos\theta_1) P_2(\cos\theta_2) \right\} \quad (2)$$

ここで θ は2つの球状円柱分子の長軸の間の角度、 L は円柱の長さ、 D は円柱の直径である。配向秩序パラメータ $P_2(\cos\theta) \equiv (3/2)(\cos^2\theta - 1/3)$ となり、系全体の平均配向秩序パラメータは以下で表される。

$$S = \int P_2(\cos\theta) f(\Omega) d\Omega \quad (3)$$

また、熱平衡状態の配向分布関数 $f(\theta)$ は自由エネルギーを配向分布関数で最小にすることで与えられる。

$$f(\theta) = \frac{1}{Z_0} \exp \left[\frac{5L}{4D} S \Phi_r P_2(\cos\theta) \right] \quad (4)$$

Z_0 は規格化定数である。(4)式を(1)式に代入することで2つのエントロピー項が得られる。

$$S_{or} = - \int f(\theta) \ln 4\pi f(\theta) d\Omega = \ln(Z_0/2\pi) - \frac{5L}{4D} \Phi_r S^2 \quad (5)$$

$$S_{pc} = - \frac{\rho_r}{2} \iint \beta_1(\Omega_1, \Omega_2) f(\Omega_1) f(\Omega_2) d\Omega_1 d\Omega_2$$

$$= \left(\frac{8}{5} S^2 - 1 \right) \frac{L}{D} \phi_r \quad (6)$$

式(5)(6)を用いることで式(1)の自由エネルギーは配向秩序パラメータの関数で特徴付けられ、電場印可によるナノロッドの等方相から秩序相への相転移が説明できる。

電場印可することによってナノロッドを電場方向に配列させ、配向秩序パラメータを増大させる（排除体積を減少させる）。より電場強度を大きくすることで、秩序パラメータ S が最大化し、 S_{or} が減少し、 S_{pc} が増大する。エントロピー効果は後者の寄与が大きいため、電場強度を大きくすることで系のエントロピーを増大させることができる。すなわち、系として自由エネルギーが安定化し秩序構造（スメクチック、テトラゴナル、ヘキサゴナル）へ相転移する。

また、式(5)(6)から、秩序パラメータ S が小さくても、 L/D ($\approx AR$) が大きくなることで自由エネルギーの安定化が早く進むことが分かる。この事実と AR が大きいナノロッドが弱い電場強度で集合構造が出現した我々の実験の結果は一致しており、 AR が大きいほど秩序構造の形成が早いことが自由エネルギーを用いて理解できる。これらのことから、ナノロッドの相転移は斥力モデルで記述されることが示唆された。

最後に、式(5)(6)から様々な AR で異なる集合構造が形成したことについて議論する。球状円柱分子の計算シミュレーションより、球状円柱分子は L/D と密度によって様々な結晶相（ネマチック、スメクチック、ヘキサゴナル）が出現することが報告されている[4]。 L/D が小さい範囲では高密度で 2 相領域が出現し、 L/D が大きい領域では低密度でネマチックやスメクチック、高密度で 2 相領域やヘキサゴナルが出現する。この歴史ある計算シミュレーションは、 $AR2$ ナノロッドがスメクチックおよびテトラゴナル構造、 $AR4$ と $AR6$ 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構造を形成した我々の結果と一致する。このことから、電場を印可することによってナノロッドが複数の集合構造を形成することは合理的であると考えられ、様々な集合構造を形成させるためには配向秩序パラメータと AR が重要であることが分かった。

本研究で我々は、ランダム運動しているナノロッドに対して外部電場を印加することで拡散を抑え、秩序パラメータと系のエントロピーを増加させることにより秩序集合構造を形成させた。これらの構造は立体制限が弱い条件の中でも電場により誘導でき、溶液の中でさえプラズモン特性を制御できる。秩序構造を電場の ON と OFF でチューニングでき、光の吸収、散乱、透過を制御できる。それぞれの AR で秩序構造のカップリング距離は異なるため、今後様々な応用が期待される。

4 まとめ

$AR2, 4, 6$ の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て解析したところ、 $AR2$ はスメクチックとテトラゴナル構造が、 $AR4$ と 6 では、それらに加えてヘキサゴナル構造が共存することが分かった。これらの結果は、オンサガー理論で説明でき、相転移は外部電場の印加時に配向秩序化エントロピーが減少することと詰め込みエントロピーが増大することで引き起こされることが分かった。

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] Y. Hatakeyama, K. Sasaki, K. Judai, K. Nishikawa, K. Hino, *J. Phys. Chem. C* **2018**, 122, 7982–7991.
- [2] X. Ye, C. Zheng, J. Chen, Y. Gao, C. B. Murray, *Nano Lett.* **2013**, 13, 765–771.
- [3] I.-C. Yao, C.-W. Chang, H.-W. Ko, H. Li, T.-C. Lu, J.-T. Chen, *RSC Adv.* **2016**, 6, 90786–90791.
- [4] P. Bolhuis, D. Frenkel, *J. Chem. Phys.* **1997**, 106, 666–687.

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.
2. Toshiaki Fukagawa, Ryo Tajima, Yoshihiro Yamaguchi, Hiroaki Tanaka, Kouki Morikawa, Shunsuke Tanaka, Yoshikiyo Hatakeyama, and Kazuyuki Hino, Effect of an External DC Electric Field on the order of Polymer-Capped Gold Nanorods: Formation of Smectic, Tetragonal, and Hexagonal Structures, *J. Phys. Chem. C* **2021**, 125, 11085–11096.

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