

金ナノロッドの生成メカニズム

(九大院工) 新留康郎

1. 金ナノロッドとは

金ナノロッドは棒状の金ナノ粒子のことである。1997年に形状均一性の高い金ナノロッド合成方法が van der Zande [1]や Wang [2]らの研究グループによって見出された。最近、再現性が高く大量合成が可能な合成方法がいくつか報告されたことから、多くの研究者がその応用に取り組むようになってきている。金ナノロッドの特徴は、異方的な形状に由来する二つの表面プラズモンバンドである。通常の球状金ナノ粒子が 520 nm 付近に一つの表面プラズモンバンドを有するのに対して、金ナノロッドは短軸方向と長軸方向の表面プラズモン振動に由来する二つのバンドを有する。短軸が約 10 nm、長軸が約 60 nm の金ナノロッドでは短軸に由来する表面プラズモンバンドは 520 nm 付近であり、長軸に由来する表面プラズモンバンドは 900 nm 付近に見られる。長軸の表面プラズモンバンドが金赤外域にあり、そのピーク位置がナノロッドの形状によって制御できることから、金ナノロッドは生体に用いるプローブ粒子としての可能性が期待されている。

我々はアスコルビン酸による化学還元と紫外光照射による光反応を組み合わせた金ナノロッド調製法について報告した。[3] この方法では塩化金酸の還元過程（化学還元）と金ナノロッドの生成過程（光反応）が分離できるため、金ナノロッド生成に至るまでの一連の反応プロセスを解析する上で大変に有利である。本講演では、この化学還元－光反応法における金ナノロッドの生成メカニズムについて、これまでの成果と今後の課題を紹介する。

2. 化学還元－光反応法

金ナノロッドは Hexadecyltrimethylammonium bromide (CTAB)ミセル溶液中で合成される。現在、最も一般的なシーディング法による金ナノロッド合成では球状の金ナノ粒子（平均粒径 2 nm 以下）を種粒子に用いて、3 価の金イオンをアスコルビン酸によって還元、金ナノロッドを得る。

[4] これに対して化学還元－光反応法では CTAB ミセル溶液中にアスコルビン酸を添加することで 1 価の金イオンを作製し、これに紫外線を照射することで金ナノロッドを得た。すなわち、金ナノロッドは 3 価の金イオンがゼロ価に還元されて生成するのではなく、

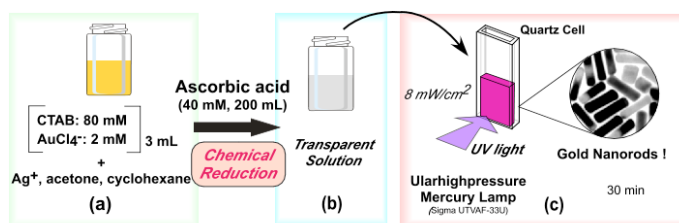


図 1. 金ナノロッド合成の模式図

1 価の金イオンの還元によって生成することを明らかにした。さらに、3 価の金の 1 価への還元反応と、金ナノロッドの生成反応が逐次的に進行することを明らかにできた。[3]

2. 光反応

金ナノロッド生成のアクションスペクトルを測定した（図 2）。アクションスペクトルの立ち上がり波長はアセトンの光吸収に一致しており、アセトンの光反応によって金ナノロッドの生成反応がスタートされることを明らかにした。光照射によって生じるケチルラジカルが金ナノロッド

ドの生成反応の直接のトリガーであると考えられる。[5]

3. 暗反応

紫外光を3分間のみ照射し、光照射停止後の吸収スペクトルの経時変化を測定した(図3)。光照射停止直後には有意な吸収バンドを見いだせなかったが、光照射停止2分後には金ナノロッド由来の吸収スペクトルを観察できた。金ナノロッドの生成反応には光反応とは無関係な、いわゆる暗反応が含まれることが明らかになった。また、5分経過後には吸収ピークの吸光度がピーク位置を変化させずに増大した。以上の結果から、暗反応によって金ナノロッドの数が増加すること、つまり金ナノロッドの結晶成長はある一定のアスペクト比まで成長した時点で自動的に停止することが明らかとなった。

本手法による金ナノロッドの合成では、反応溶液中に銀イオンの共存が必須である。ただし、生成する金ナノロッドに銀がほとんど混入しないことは元素分析等から明らかにされており、銀イオンがどのようにして異方的な金ナノロッドの成長に寄与しているのかは良く分かっていない。今後、各種分析手法を利用した金ナノロッドの結晶成長制御のメカニズムの解明が期待されている。

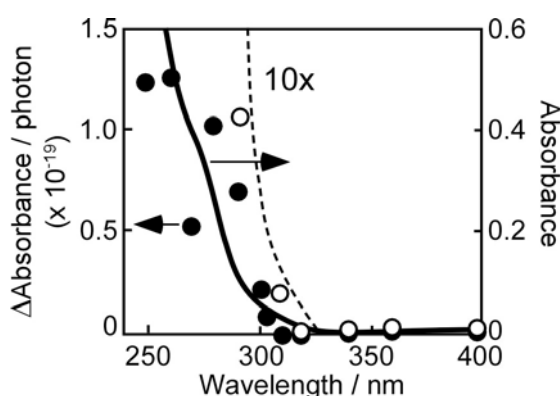


図2. 金ナノロッド合成のアクションスペクトル

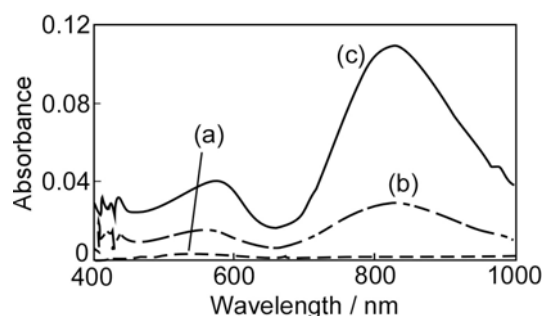


図3. 光照射停止後の反応溶液の吸収スペクトル変化: 光照射3分、(a): 照射停止直後、(b): 3分後、(c): 5分後

【参考文献】

- 1) B. M. I. van der Zande, L. Pages, R. A. M. Hikmet, A. v. Blaaderen, *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 5761; B. M. I. van der Zande, G. J. M. Koper, H. N. W. Lekkerkerker, *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 5754.
- 2) Y.-Y. Yu, S.-S. Chang, C.-L. Lee, C. R. C. Wang, *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 6661.
- 3) Y. Niidome, K. Nishioka, H. Kawasaki, S. Yamada, *Chem. Commun.* **2003**, 2376.
- 4) N. R. Jana, L. Gearheart, C. J. Murphy, *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 4065; B. Nikoobakht, M. A. El-Sayed, *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 1957.
- 5) K. Nishioka, Y. Niidome, S. Yamada, *Langmuir* **2007**, *23*, 10353.