

(様式第4号)

保護剤を修飾した金ナノロッドの局所構造解析 Local structure analysis of gold nanorods capped with stabilizing agents

米村 弘明
Hiroaki Yonemura

九州大学大学院工学研究院応用化学部門
Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Kyushu University

1. 概要

保護剤を修飾した3種類の金ナノロッド (AuNR) [l-AuNR (アスペクト比(AR)=8.3)、m-AuNR (AR=5.0)、s-AuNR (AR=2.5)]の XAFS 測定を行った。3種類の l-, m-, s-AuNR の Au L₃ 吸収端の X 線吸収スペクトルはいずれも金箔 (Au foil) と同様な構造であった。この結果は3種類の AuNR は fcc 構造を取っていることを示している。s-AuNR および l-AuNR における L₃ 吸収端の EXAFS から得られた Au-Au 結合距離が Au foil と異なった部分が観測された。多分、この結果は s-AuNR および l-AuNR では AuNR 表面では金から保護剤への電荷移動よって起こっていると考えられる。

(English)

Local structure of three different types of gold nanorods (AuNRs) capped with stabilizing agent [l-AuNR (aspect ratio (AR)=8.3), m-AuNR (AR=5.0), and s-AuNR (AR=2.5)] were investigated XAFS measurements. Au L₃ edge X-ray absorption spectra for three different types of AuNRs were similar to that of Au foil. The results indicate that three AuNRs have a fcc structure. The Au-Au bond distances of s-AuNR and l-AuNR owing to the Fourier transfer of the L₃ edge EXAFS oscillation are different from that of Au foil. The result is probably attributable to charge transfer from the gold to the stabilizing agent in the surface of the AuNRs.

2. 背景と研究目的：

金属ナノ粒子はバルクとは異なる性質を持つことが知られており、表面プラズモン(SP)という光学特性を持つ。金ナノロッド(AuNR)は棒状の金ナノ粒子で、その異方的形状に由来した二つの SP 吸収ピークをもち、短軸由来の吸収ピークを可視域に、長軸由来の吸収ピークを近赤外域に有する。この SP 吸収のピーク波長は AuNR のアスペクト比を制御することにより変えることができる。また、AuNR の凝集状態によってもピーク波長が変化するという特徴を持つことが報告されている[1]。このように近赤外域に強い吸収をもち、かつ分光学的特性を有する AuNR は、配列制御することにより新たな光機能性材料としての応用が期待できる。当研究室ではこれまでに AuNR/PSS 複合体や AuNR の強磁場印加による組織化及び配向に成功している[2], [3]。

金はバルクでは反磁性であるが、ナノ粒子 (<2 nm) になると強磁性を発現することが知られている。そして、XAFS 測定より強磁性には金と保護剤との相互作用が関連していることが明らかになっている [4]。

すでに、AuNR の磁化率測定を SQUID で行い、保護剤を修飾した AuNR には常磁性成分と反磁性

成分が混在していることが分かっている。反磁性成分の異方性による磁場配向と常磁性の異方性による磁場配向は異なり、どちらの成分が支配するかで、磁場配向が変化することを見出している[3]。

上記の研究背景で示した AuNR の配向には、AuNR 自身の磁気特性が関係していると考えられる。そこで、AuNR の XAFS 測定を行うことで、AuNR と保護剤との相互作用を調べることで、AuNR 自身の磁気特性の起源を探ることが本課題の狙いである。

金ナノ粒子についての強磁性は発表されているが、金ナノロッドについては初めての例であり非常に興味深い。さらに、XAFS 測定より、AuNR 自身の磁気特性には金と保護剤との相互作用が明らかになれば、AuNR の配向には AuNR 自身の磁気特性が関連していることが実験的に証明できる。

実験は保護剤で修飾された AuNR を粉末にしてから、窒化ホウ素 (BN) のペレットにして XANES 測定を行う。XAFS における EXAFS によって、Au-Au や Au と保護剤との原子距離について議論を行い、XANES によって Au の d 電子分布について、金箔または粉末 (参照サンプル) の結果と比較して議論を行う。

3. 実験内容 (試料、実験方法の説明)

測定試料は、m-AuNR、l-AuNR、s-AuNR の 3 種類 (図 1) の粉末試料と参照化合物として Au foil (5 μm) を用いた。実験は保護剤で修飾された AuNR を粉末にしてから、窒化ホウ素 (BN) のペレットにして XAFS 測定を行った。今回、XAFS における EXAFS によって、Au と保護剤との原子距離について議論を行い、XANES によって Au の d 電子分布について、金箔 (参照サンプル) の結果と比較して議論を行った。SAGA-LS のビームライン BL-11 において、Au L_3 吸収端 (11.9 keV) について XAFS 測定を行った、今回は XANES 領域と EXAFS 領域について透過法を用いて測定した。

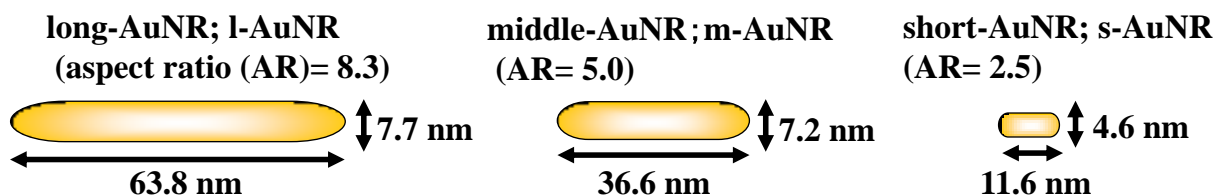


図1. アスペクト比の異なる 3 種類の金ナノロッド

4. 実験結果と考察

図 2 に、l-AuNR、m-AuNR、s-AuNR、参照試料の Au foil (5 μm) の XAFS スペクトルを示した。XANES 領域の振動構造はおおむね参照試料の Au foil と同様であった。従って、3 種類の AuNR の金はすべて 0 価でかつ面心立方格子 (fcc : face-centered cubic) 構造で、バルクの金に近い構造であることがわかった。

図 3 に Au L_3 吸収端近傍の EXAFS より求めた l-AuNR、s-AuNR、参照試料の Au foil (5 μm) の動径分布関数を示す。ここで、m-AuNR に関しては、含有する金の量が少ないためシグナル強度が弱くフィッティングが良くなかった。図 3 より、Au foil の Au-Au 結合距離を示すブロードなピークの形に対して、s-AuNR では 2 つに分裂したピークが観測された。l-AuNR のは Au foil の場合とほとんど変わ

らなかった。s-AuNR の場合では表面に存在する原子数が 10 数パーセントなので、これらの変化が観測できたと考えられる。また、l-AuNR では表面に存在する原子数が少ないので、ピークの形に反映されなかったと考えられる。

s-AuNR の結果は s-AuNR では AuNR 表面では金から保護剤への電荷移動によって起こっていると考えられる。言い換えれば、Au の d 電子分布がバルクの金と異なっている可能性が示されたと考えられる。

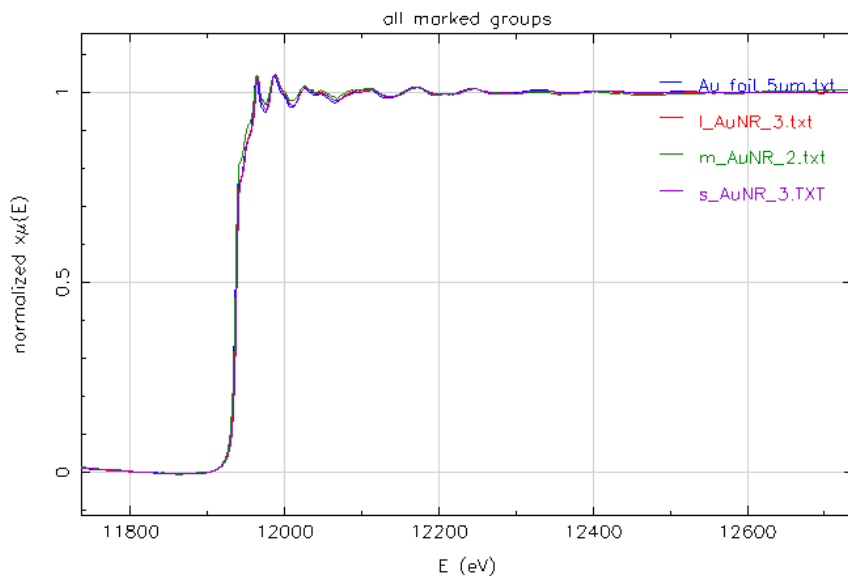


図 2. l-AuNR、m-AuNR、s-AuNR の 3 種類の AuNR および Au foil (5 μm) の Au L_3 吸収端近傍の XAFS スペクトル

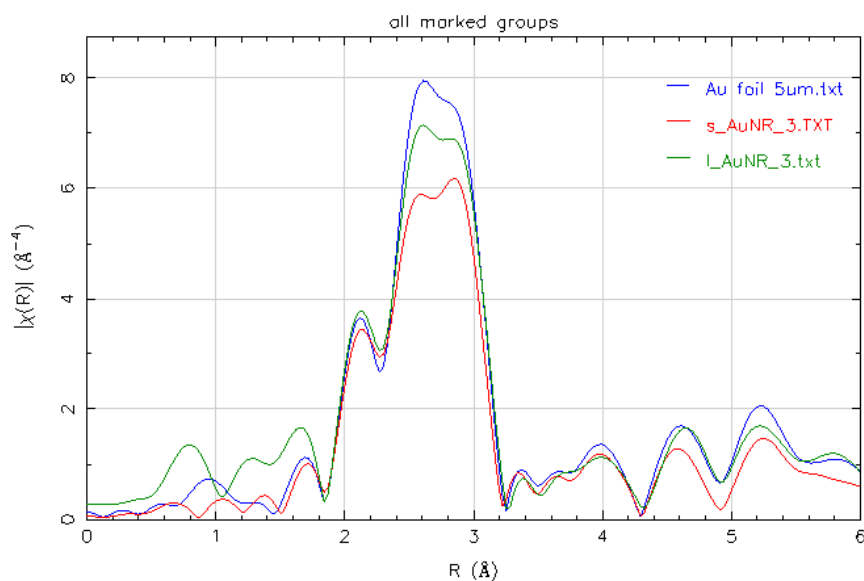


図 3. l-AuNR、s-AuNR、および Au foil (5 μm) の EXAFS より求めた動径分布関数

5. 今後の課題：

今回の測定では透過法を用いて、XAFS 測定を行った。参照試料の Au foil (5 μm) とサンプル量の多い s-AuNR については金濃度が高く S/N の良いスペクトルが観測された。しかしながら、サンプル量の少ない m-AuNR、l-AuNR について吸収の立ち上がりが悪く、あまり良いスペクトルが得られなかった。特に、m-AuNR について EXAFS 領域の解析できる程度のスペクトルが得られなかった。すべての試料について、透過法から蛍光法にかえるか、または、l-AuNR、m-AuNR のサンプル量を増やし、透過法の XAFS 測定を行い、より詳細に AuNR の表面の Au-Au 間の原子間距離について調べ、AuNR の磁気特性について検討したいと思う。

6. 論文発表状況・特許状況

なし

7. 参考文献

- [1] P. K. Jain, S. Eustis, M. A. El-Sayed, J. Phys. Chem. B, 110, 18243 (2006)
- [2] H. Yonemura, J. Suyama, T. Arakawa, S. Yamada, Thin Solid Films **518**, 799 (2009).
- [3] H. Yonemura, S. Natsuko, J. Suyama, S. Yamada, J. Photochem. Photobiol. A: Chem. **220**, 179 (2011).
- [4] P. Crespo, R. LitrPn, T. C. Rojas, M. Multigner, J. M. de la, Fuente, J. C. SPnchez-LRpez, M. A. GarcSa, A. Hernando, S. PenadTs, A. FernPndez, Phys. Rev. Lett., 93, 087204 (2004).

8. キーワード (試料及び実験方法を特定する用語を 2~3)

・金ナノロッド

棒状の金ナノ粒子で、その異方的形状に由来した二つの SP 吸収ピークをもつ。

・XAFS

X 線吸収微細構造

・EXAFS

広域 X 線吸収微細構造