

界面活性剤のゲル化を伴う金ナノロッド成長過程

(独) 理化学研究所 武仲 能子¹, 原 正彦

千葉大学 理学部 北畑 裕之

KEK 物構研 山田 悟史, 瀬戸 秀紀

金ナノロッドは、直径数十 nm、長さ数百 nm 程度のサイズを持つ金の一次元状結晶であり、界面活性剤水溶液中で自己組織的に成長することが知られている。金ナノロッド成長は、自発的な対称性の破れを伴う一次元結晶成長として基礎科学的に興味をもたれているほか、工学的にはセンサーや医療機器、顕微鏡プローブやナノギャップ電極への応用が見込まれて、研究が進んでいる。基礎科学的にも工学応用にとっても、金ナノロッドの生成メカニズムの解明は重要課題であるが、これまでに報告された金ナノロッドの合成法や成長のメカニズムは、ミセル状に分散した界面活性剤水溶液中で金ナノロッドが成長する場合に限って適応されるものであった。

一方で近年我々は、金ナノロッドを、ゲル化する界面活性剤中で成長させると、アスペクト比が 50 近い金ナノロッドを 90% を超える収率で合成できることを明らかにした [1]。しかし、界面活性剤のゲル化がどのようにして金ナノロッドの成長に影響を及ぼすのかは未だ不明である。そこで本研究では、分子スケールでのゲル化の描像と、ゲル化が金ナノロッド形状に与える影響について明らかにする。

界面活性剤として、オクタデシルトリメチルアンモニウムブロマイド (OTAB) を使い、シード法に基づいてシード溶液と成長溶液を 40 °C で用意した後、15 °C (サンプル A) と 35 °C (サンプル B) に静置して金ナノロッドを成長させた [2]。成長開始後 X 分 ($X = 3, 4, 6, 8, 10, 15, 20, 30, 45, 60$) に、ドデカンチオールのエタノール溶液を用いて金ナノロッド成長を停止させ [3]、走査型電子顕微鏡 (SEM) 観察を行った。また、成長開始の 60 分後に小角中性子散乱 (SANS) と小角 X 線散乱 (SAXS) を行い、界面活性剤水溶液内部の自己集合構造を観察した。さらに、ゲル化をマクロに定量化するため、溶液の透過率の時間変化も測定した。

透過率の時間変化から、サンプル A では成長開始後 10~40 分後にゲル化が進行しているのに対し、サンプル B ではゲル化が起こらないことが分かった。図 1a,b にそれぞれのサンプルにおけるナノロッドの成長過程の SEM 像を示す。両サンプルとも長軸が徐々に増加する一方で、サンプル A では成長開始後 15 分前後に太いナノロッドと細いナノロッドの共存が見られた。サンプル B では短軸長はほぼ一定であった。これらの結果から、サンプル A にみられる太いロッドと細いロッド

¹E-mail: ytakenaka@riken.jp

ドの共存は、ゲル化によって観察されている界面活性剤の自己集合構造形成の影響によると考えられる。

次に、この自己集合構造の詳細を SANS と SAXS を用いて観察した。両結果とも同様の構造を示しており、フィッティングにより、サンプル A 内部ではラメラ構造が、サンプル B 内部ではミセル構造が出現していることが分かった (図 2a,b)。これにより、ゲル化のミクロな描像は、温度降下による界面活性剤のミセルラメラ構造変化であると結論することが出来る。

以上の結果より、ゲル化、つまり界面活性剤のミセルラメラ構造変化が金ナノロッド構造形成に与える影響について考察した。金ナノロッドは成長溶液中で界面活性剤の二重膜に覆われており、その内膜は金表面と強く結合していると言われている。一方で、二重膜の外膜は自発曲率に近い曲率で内膜を覆っていると考えることが出来る。サンプル A は、成長の初期段階にはミセル構造を示しているが、ゲル化とともにラメラ構造を形成する。この事は二重膜外膜の自発曲率が減少することを意味する。さらに、バルクでのラメラ構造が interdigitation していることから (図 2a)、金ナノロッド周りの二重膜も interdigitation している可能性が高く、これにより二重膜の曲げ弾性係数が増加し二重膜の曲率減少を加速すると考えられる (図 2c)。

ゲル化が金ナノロッドの短軸長に与える影響は明らかになったが、長軸長変化とゲル化との関係は未だ不明である。金ナノロッド構造制御のためには、今後さらに界面活性剤の自己集合構造形成メカニズムを明らかにする必要がある。

SANS および SAXS 実験は、それぞれ東大物性研共同利用課題 (10635)、KEK 放射光共同利用実験 (2009G602) によって行われました。

[1] Y. Takenaka, H. Kitahata, Chem. Phys. Lett. **467** (2009), 327.

[2] Y. Takenaka, H. Kitahata, N.L. Yamada, H. Seto, M. Hara, J. Colloid Interface Sci. in press.

[3] Y. Takenaka, H. Kitahata, Phys. Rev. E **80** (2009), 020601(R).

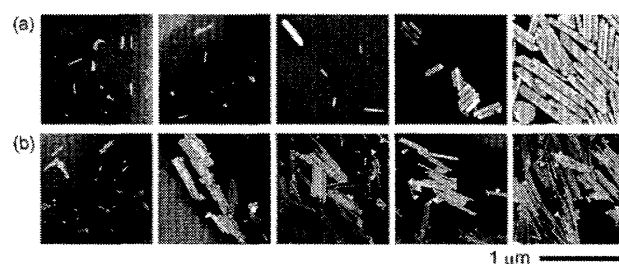


図 1: (a)15 °C と (b)35 °C で合成した金ナノロッドの成長過程。左から順に成長開始後 3, 6, 10, 20, 60 分後の SEM 像。

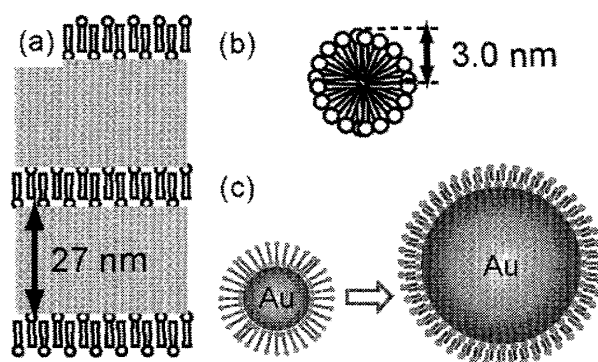


図 2: 界面活性剤の自己集合構造。(a) interdigitation したラメラ構造。(b) ミセル構造。(c) ラメラミセル構造変化に対応する金ナノロッド短軸成長の概念図。