

金ナノロッド成長場としての界面活性剤の構造：凍結切断法による電子顕微鏡観察

京工繊大高分子 河部聡太、大西勇輝、猿山靖夫、八尾晴彦

緒言

金ナノロッド(gold nanorods GNR)とは棒状の金ナノ粒子であり、光吸収スペクトルにおいて短軸、長軸のそれぞれが表面プラズモン吸収に由来する吸収ピークを示す。GNRのアスペクト比を調節することにより、吸収ピークの波長を制御することが可能である。現在、こういった特性を活かしたハイパーサーミアなどへの利用研究が行われている[1]。GNRの作製法の一つに、界面活性剤水溶液中で金ナノ粒子をロッド状に成長させるシード法がある[2]。最近、武仲らはこのシード法において、成長場である界面活性剤がゲル化するとアスペクト比の高いGNRが得られると報告したが[3]、ゲル化とアスペクト比の増加との関係の詳細は十分には解明されていない。アスペクト比の制御の為に、界面活性剤のゲル状態におけるGNRの成長機構を明らかにすることが求められる。そこで本研究では、GNR成長溶液の凍結切断レプリカ試料を作製し、走査透過電子顕微鏡(STEM)でGNRの成長過程の観察を試みた。

実験

シード法に用い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, Fig.1)を用いた。40℃のOTAB 0.1 M水溶液 470 μ l と塩化金酸 0.01 M水溶液 16 μ l を混合し、更に水素化ホウ素ナトリウム 0.01 M水溶液 38 μ l を加えて、激しく攪拌することで塩化金酸イオンを還元し、金ナノ粒子の種溶液を調製した。種溶液

はその後 40℃で2時間静置した。また、40℃のOTAB 0.1 M水溶液 2375 μ l と塩化金酸 0.01 M水溶液 100 μ l を混合し、アスコルビン酸 0.1 M水溶液 16 μ l を加え、塩化金酸イオンを還元して母液を調製した。この母液に種溶液 4.4 μ l を加えて静かに攪拌し、成長溶液とした。これを15℃で静置することにより、徐々にゲル化する成長溶液内部でGNRを成長させた(実験①)。また、同様の操作を各溶液(OTAB水溶液を除く)の濃度を10倍したもので行った(実験②)。調製した成長溶液に対し凍結切断法を用いてレプリカ試料を作製し、STEM(日立ハイテクノロジーズ、HD-2700)で明視野STEM像観察、SEM像観察を行った。

実験結果と考察

TEM(明視野STEM像観察)による観察結果、及び模式図を Fig.2 - Fig.6 に示す。実験①に於いて現在までに観察されているOTABの構造には、ベシクル(Fig.2)、ベシクルの凝集体(Fig.3)、ラメラ構造(Fig.4)がある。これらの構造は一つの試料に於いて同時に見られることもあれば、いずれか一つしか見られないこともある。Fig.4のラメラ構造について、試料を切断した際、ラメラ構造を構成する界面活性剤二分子膜は層に沿うように割れ、模式図(Fig.4(b))の表面の様に段差状となる。そこに白金を矢印方向から蒸着すると段になっている部分に白金がよく蒸着され、段に垂

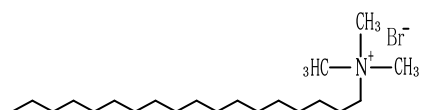


Fig.1

Molecular formula of OTAB

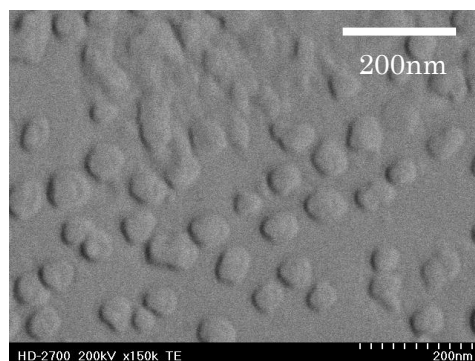


Fig.2: Freeze-fracture TEM micrograph of OTAB 0.1M/Au 0.01M vesicles

直な平らな部分には白金があまり蒸着されない。この白金がよく蒸着されている部分が TEM で観察した際に電子密度が高い部分となる。Fig.4(a)の黒い部分が段の部分、白い部分が平らな部分に対応することになる。こういったラメラ構造中に存在している金ナノ粒子が観察された(Fig.5)。しかし、Fig.5に観察されている金ナノ粒子はその構造中に元からあったのではなく、レプリカの洗浄過程に於いて、後から膜に吸着した可能性がある。その為、Fig.5のようなラメラ構造が金ナノロッドの成長場であると結論づけることは出来ない。吸着か否かは金ナノ粒子、或いはロッドに白金が蒸着された際にできるシャドウイングの影の有無で判定できると考えられる。そこで、金ナノ粒子、ロッドの存在確率を上げる為、塩化金酸の濃度を以前の十倍である 0.1M に上げ、実験を行った(実験②)。その結果を Fig.6,7 に示す。Fig.6の中心付近にあるロッド(白矢印)にはシャドウイングの影がはっきりと見える。また、Fig.7に於ける金ナノ粒子(白矢印)にもシャドウイングによる影が観察されている。このことから、これらはレプリカの洗浄過程で後から吸着したのではなく、その位置に始めからあったと考えられる。次に Fig.6,7 のそれぞれの周りがどういった構造かを見る。Fig.6 ではベシクルが図の左上から右下に向かって直線的に、規則を持って並んでいることから、これは何らかの構造を示していると考えられる。Fig.7について、周囲にベシクルのような構造が規則性を持って並び、何らかの構造が形成されている様子が観察されている。しかしこれらは Fig.2~5 のようにはっきりと何の構造か分類することが出来ない。これらがどういった構造なのか、今後の研究が求められる。

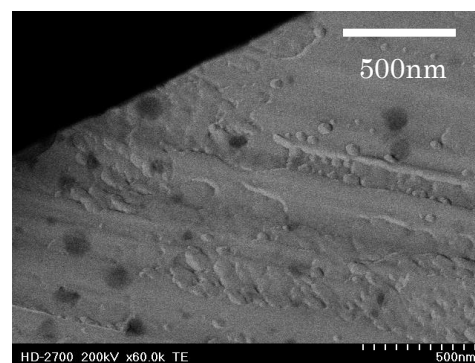


Fig.3:Freeze-fracture-TEM micrograph of OTAB 0.1M/Au 0.01M Aggregates of vesicles

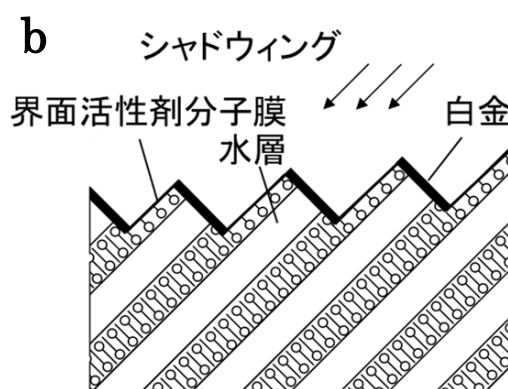
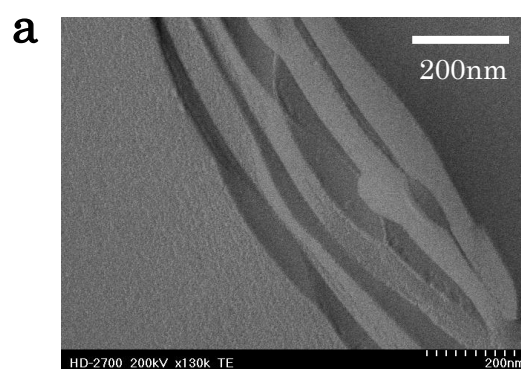


Fig.4:(a)Freeze-fracture-TEM micrograph of OTAB 0.1M/Au0.01M lamellar,
(b)Structured model of lamellar

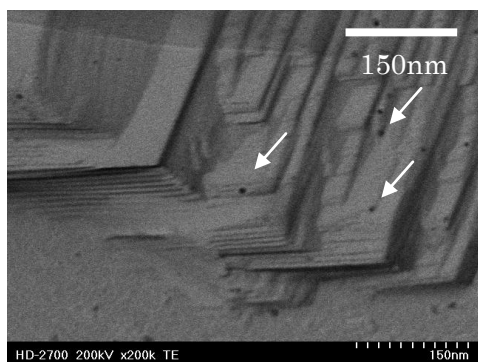


Fig.5:Freeze-fracture-TEM micrograph of OTAB 0.1M/Au 0.01M gold nanoparticles(white arrows) in lamellar?

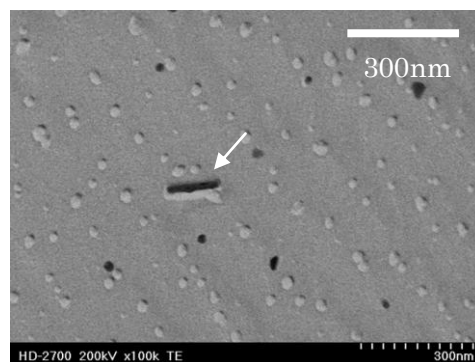


Fig.6:Freeze-fracture-TEM micrograph of OTAB 0.1M/Au 0.1MGNR(white arrows) in structures

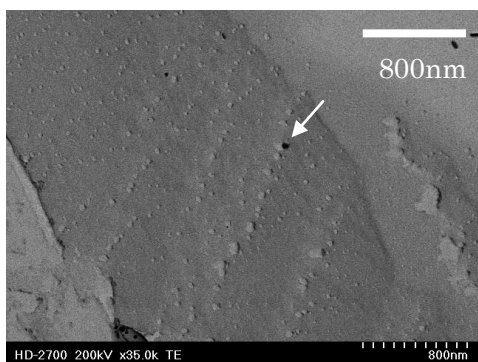


Fig.7:Freeze-fracture-TEM micrograph of OTAB 0.1M/Au 0.1M gold nanoparticles(white arrows) in structures

-
- [1]近赤外光を吸収して発熱する金ナノロッドの医療分野への応用 新留琢朗
 [2]N.R.Jana et al,J.Phys.Chem.B 105,4065(2001)
 [3]Y.Takenaka and H Kitahata,Chem.Phys.Lett.467,327(2009)