

平成 22 年 5 月 31 日現在

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2008～2009

課題番号：20710072

研究課題名（和文） 集合形態に依存したナノ粒子集合体の光特性に関する研究

研究課題名（英文） Study of optical properties of nanoparticle assemblies depending on aggregated condition

研究代表者

桑原 穰（KUWAHARA YUTAKA）

熊本大学・大学院自然科学研究科・助教

研究者番号：60347002

研究成果の概要（和文）：本研究では、金ナノロッドの集合形態制御により可逆的な色変化挙動を示すナノ光材料の開発を目指して、集合形態に依存したナノロッドの光特性について調査した。リンカー分子として温度応答性高分子を採用した。ロッド集合体溶液において、リンカー分子の溶液を添加後の温度変化による光消失スペクトル変化を評価した結果、温度変化により紫外可視消失スペクトルが僅かに変化し、色変化挙動を示すナノ光材料の開発への基礎的知見を得ることができた。

研究成果の概要（英文）：We demonstrate fabrication of AuNR aggregates with linker molecules and investigations of their optical properties. Optical properties of dispersion solutions of the AuNR aggregates were characterized by UV-Vis-NIR absorption spectroscopy and Transmission electron microscopy.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	2,800,000	840,000	3,640,000
2009年度	600,000	180,000	780,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,400,000	1,020,000	4,420,000

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：ナノ・マイクロ科学・ナノ構造科学

キーワード：ナノロッド、ナノ粒子集合体、表面プラズモン共鳴、光特性、金微粒子、組織化、温度応答性高分子

1. 研究開始当初の背景

貴金属ナノ粒子は可視光領域にプラズモン共鳴吸収帯をもつため、古くからステンドグラスなどの色材として、近年では集合・凝集による色変化を利用して抗原抗体反応の

マーカー（発色剤）等として使用されている。非球状ナノ粒子は球状と異なる光特性を示すことから盛んに研究されている。その中でも、金ナノロッドは1995年に東京理科大の

鳥越・江角先生ら(*Langmuir*, 1995)によって報告された。その後、Yu・Wang ら(*J. Phy. Chem.*, 1997)、Murphy ら(*J. Phy. Chem. B*, 2001)、新留・山田ら(*Chem. Comm.*, 2003)の高収率合成法の開発により大量合成が可能となり、光機能材料として利用可能になった。金ナノロッドはその形状に由来する特徴的な2つのプラズモン共鳴吸収帯(520nm付近と520nm~近赤外領域)を有しており、それらの光吸収帯は理論的シミュレーションにより予測可能である(例えば、El-sayed ら *J. Phy. Chem. B*, 1999)。さらに、金ナノロッド2または3量体の集合形態に依存した光吸収特性についても電磁気学的理論計算により予測できる(Foss ら *J. Phy. Chem. B*, 2002、El-sayed ら *J. Phy. Chem. B*, 2006)。

このように、金ナノロッドの光機能に関する設計が可能となっている一方で、組織化については実験的に十分な検討が行われていない。著者らは、最近、ナノ粒子の集積化の一つとして、水に分散可能な粒子集合体が形成することを見出した。さらに、金ナノロッドの集合化について検討したところ、同様に金ナノロッド集合体が形成することを報告した。数個のナノロッドが束(バンドル)状に集合化し、その光吸収帯が単一のナノロッドの吸収ピークから大きくシフトした。集合形態に依存した大きな光吸収の変化は、Fossらの理論計算によるシミュレーション結果と一致する実験的な研究結果である。集合形態により分散液の色変化が起こる現象は金ナノ粒子を利用した新しい色材としての応用が期待できる。

2. 研究の目的

金ナノロッドの集合形態制御による可逆的な色変化挙動を示すナノ光材料の開発を目指して、集合形態に依存したナノロッド粒子集合

体の光特性について研究し、ナノ光材料の構築を行う。

(1)表面修飾したナノロッドの集合体形成...表面修飾したナノロッドが集合可能かどうかを検討する。

(2)リンカー分子で架橋したナノロッド集合体の形成...適当なスペーサーとなるリンカー分子を探索し、ナノロッドを架橋する。ナノロッドが集合可能かどうかを検討する。ナノロッド間距離を変化させるために溶媒極性を変化させて、ナノロッド集合体の光特性変化を評価する。

(3)外部刺激型リンカー分子で架橋したナノロッド集合体の可逆的光特性評価...外部刺激により可逆的に応答するリンカー分子を探索し、ナノロッドを架橋する。ナノロッドが集合可能かどうかを検討する。溶液温度を変化させるなどの外部刺激により、ナノロッド集合体が可逆的に発色変化を起こすかどうかを評価する。

(4)作製したナノロッド集合体の光特性評価と理論計算との比較検討...作製したナノロッド集合体の光特性と理論計算結果との比較検討を行う。

3. 研究の方法

(1)表面修飾したナノロッドの集合体形成...既報に従ってシリカ修飾ナノロッドの作製を行なう。透過型電子顕微鏡(TEM)などにより表面の修飾状態を評価する。調製した表面修飾ナノロッドを用いて集合体を形成する。集合体形成の有無および形成したナノロッド集合体の形態評価を行なう。

(2)リンカー分子で架橋したナノロッド集合体の形成...適当なリンカー分子として1,9-ノナンジチオールを用いて、ナノロッド集合体を調製する。ナノロッド間距離を変化させる溶媒極性を変化させて、リンカー分子の有

無によりナノロッド集合体の集合・解合を起こし、発色変化を評価する。透過型電子顕微鏡 (TEM) などによりナノロッド集合体の集合・解合状態を評価する。紫外可視近赤外 (UV-vis-NIR) 分光分析により系の光特性を評価する。

(3)外部刺激型リンカー分子で架橋したナノロッド集合体の可逆的光特性評価...外部刺激として、温度変化を採用する。温度変化により可逆的に応答する N-イソプロピルポリアクリルアミド (NIPAAm) 分子を用いてナノロッドを架橋する。ナノロッドが集合可能かどうかを検討する。形成した NIPAAm 架橋ナノロッド集合体溶液の温度を変化させ、ナノロッド集合体が可逆的に発色変化を起こすかどうかを評価する。集合状態を TEM 観察などにより評価する。

(4)作製したナノロッド集合体の光特性評価と理論計算との比較検討...電子顕微鏡観察の結果を踏まえて、実際に形成したナノロッド集合体と理論計算に基づく光特性評価結果との比較検討を行う。

4. 研究成果

(1)表面修飾したナノロッドの集合体形成...既報に従ってシリカ修飾ナノロッドの作製を行なった。透過型電子顕微鏡 (TEM) などにより表面の修飾状態を評価した結果、表面を修飾することは可能であったが、収率が低くさらにシリカコートによりアスペクト比が減少することから集合体形成まで至らなかった。

(2)リンカー分子で架橋したナノロッド集合体の形成...リンカー分子としてシンプルな分子構造を有する 1,9-ノナンジチオールを採用した。ナノロッド溶液にノナンジチオールを共存させて集合体形成を行なった。透過型電子顕微鏡(TEM)観察より、ノナンジチオー

ル共存下においてもナノロッド集合体の形成を確認した。さらに、集合したナノロッドの再分散を行なうためにアセトニトリル添加により集合挙動の変化を評価した。UV-vis 吸収スペクトル測定を行なった結果、ノナンジチオール無添加下で集合化した集合体の光吸収帯は長波長シフトした。一方、ノナンジチオール共存下で集合化した集合体の光吸収帯は変化しなかった。このことからノナンジチオール分子が集合したナノロッド同士を連結していることが示唆された。このことは、TEM 観察結果 (図 1) により支持された。

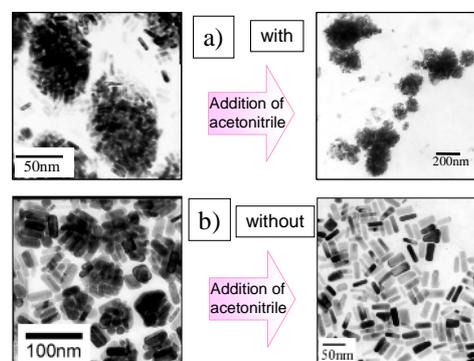


図 1 アセトニトリル添加による集合挙動の変化 a)リンカー分子共存下 b)リンカー分子非共存下

(3)外部刺激型リンカー分子で架橋したナノロッド集合体の可逆的光特性評価...リンカー分子として分子内に S 原子を有する温度応答性高分子 NIPAAm を採用した。ロッド集合体溶液またはロッド溶液に対してリンカー分子の溶液を添加後、温度変化による光消失スペクトル変化を評価した。ロッド集合体溶液において、温度変化により紫外可視消失スペクトルが変化した。ロッド溶液については僅かであるが、温度変化による可逆的な光消失スペクトルの変化が観測された (図 2)。

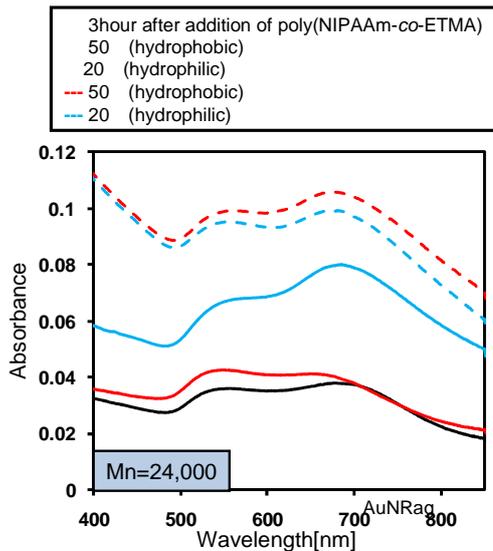


図 2 NIPAAm 架橋ナノロッド集合体溶液の UV-vis 吸収スペクトルの温度変化

(4)作製したナノロッド集合体の光特性評価と理論計算との比較検討...リンカー分子として 1,9-ノナンジチオールを採用したナノロッド集合体について、Foss らの報告に基づいて理論計算を行なった。ナノロッド集合体の構造は電子顕微鏡観察から得られた凝集形態に基づいた。得られた結果は、定性的に紫外可視消失スペクトルと同様の傾向を示した。

以上、研究目的である、「金ナノロッドの集合形態制御による可逆的な色変化挙動を示すナノ光材料の開発」における基礎的な知見を得ることができた。集合形態に依存したナノロッド粒子集合体の光特性について、ナノ光材料の構築における指針を示した。今後は、最適な分子量の NIPAAm を探索、導入を行なうことにより、より明瞭な機能を示すことが可能であると考えられる。

5 . 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計0件)

[学会発表](計1件)

桑原穰、貴金属ナノ粒子からなるナノ構造体の光特性と機能性評価、高分子学会九州支部フォーラム、平成22年3月21日、健康文化村カルチャーリゾート フェストーネ(沖縄)

6 . 研究組織

(1)研究代表者

桑原 穰 (KUWAHARA YUTAKA)

熊本大学・大学院自然科学研究科・助教

研究者番号：60347002