

報 文

金ナノ粒子のレーザー誘起固定化におけるチオール保護剤の効果

高橋 宏信*, 新留 康郎**, 山田 淳®**

Effects of thiol capping agents on the laser-induced deposition of gold nanoparticles

Hironobu TAKAHASHI*, Yasuro NIIDOME and Sunao YAMADA**

*Department of Materials Physics and Chemistry, Kyushu University, 6-10-1, Hakozaki, Higashi-ku, Fukuoka 812-8581

**Department of Applied Chemistry, Kyushu University, 6-10-1, Hakozaki, Higashi-ku, Fukuoka 812-8581

(Received 7 May 2002, Accepted 6 July 2002)

Gold particles were deposited on a cover glass by pulsed-laser irradiation of thiol-capped gold nanoparticles in cyclohexane. Dodecanethiol (DT) was used as the capping agent to stabilize colloidal dispersion of the gold nanoparticles in cyclohexane (DT-capped gold nanoparticles: DTAu). The DT molecules adsorbed on the DTAu were partially replaced with 1,6-hexanedithiol (HD) to obtain photoreactive gold nanoparticles (HDAu). A hydrophilic cover glass was immersed into the cyclohexane solution of HDAu or DTAu, and irradiated by the pulsed 532 nm light (10 Hz, 33 mJ/pulse) of a Nd:YAG laser, resulting the deposition of gold nanoparticles on the cover glass. The degree of deposition was traced by absorption spectroscopy. The amount of deposited gold particles was evaluated from ICP-MS after dissolving them into aqua regia. More than 2 min of irradiation was necessary for the deposition of DTAu, while only 1 min of irradiation resulted in the deposition ($\sim 3 \mu\text{g}$) of HDAu. It was found that partial replacement of DT with HD accelerated the laser-induced deposition of the gold nanoparticles as well as their size growth.

Keywords : gold nanoparticles; laser-induced deposition; scanning electron micrograph; ICP-MS.

1 緒 言

金ナノ粒子は可視域に特有の表面プラズモン (SP) 吸収を持つ。このような金ナノ粒子の特異な電子物性に基づいて、触媒¹⁾、非線形光学材料²⁾、表面増強ラマンセンサー³⁾や DNA センサー⁴⁾など、材料分野、分析化学分野での応用も注目されている。いずれの場合にも、金ナノ粒子のサイズ制御や各種基材への固定技術の開発が重要な課題である。

金ナノ粒子の光化学的反応は、粒子の物性を制御する手段としてたいへん興味深い。高強度のパルスレーザーを照射した場合には、粒子が断片化し粒径が減少することが報告されている⁵⁾。また、金ナノ粒子の SP バンドの光励起による形状変化⁶⁾や、粒子表面に吸着している保護剤の脱離と再吸着のダイナミクス⁷⁾も報告されている。

著者らは、シクロヘキサンに分散した金ナノ粒子にパルスレーザーを照射すると、粒子の成長が起こることを見いだした⁸⁾。更にガラスなどの固体表面へ金ナノ粒子をパルスレーザー光で固定化する技術を開発した^{9)~11)}。この方法で固定される粒子は主に球形の孤立粒子であり、その密度やサイズは照射条件である程度制御できる¹⁰⁾。したがって、ラマンセンサーや触媒など幅広い方面への応用が期待

* 九州大学大学院工学府材料物性工学専攻: 812-8581 福岡市東区箱崎 6-10-1

** 九州大学大学院工学府材料物性工学専攻: 812-8581 福岡市東区箱崎 6-10-1

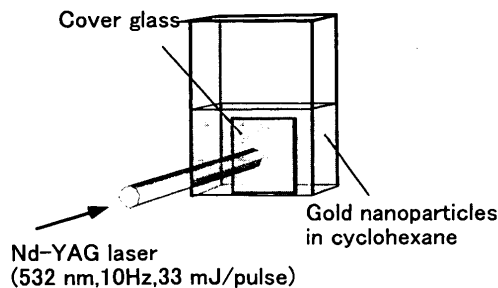


Fig. 1 Schematic illustration for laser-induced deposition of gold nanoparticles onto a cover glass

できる。そこで本研究では、金ナノ粒子の固定化に対する表面保護剤の効果について検討した。その結果、保護剤の一部を1,6-ヘキサジチオール (HD) で置換すると、固定化が大幅に促進されるとともに、固定粒子のサイズも著しく増大することを見いだした。

2 実験

金ナノ粒子の調製には、Leffらの手法¹²⁾を用いた。塩化金酸をテトラオクチルアンモニウムブロミドで有機相 (トルエン) に移動させ、ドデカンチオール (DT) 共存下 (Au : DT = 1 : 1 mol/mol), 水素化ホウ素ナトリウムで還元し、DT で表面被覆された金ナノ粒子 (DTAu) を得た。この粒子を DT と HD を含むシクロヘキサン溶液 (DT : HD = 0.8 mM : 0.2 mM, 0.9 mM : 0.1 mM, 0.95 mM : 0.05 mM) に再分散させ、24 時間放置することで保護剤である DT の一部が HD に置換された金ナノ粒子 (HDAu) を得た。金ナノ粒子の粒径は透過電子顕微鏡 (TEM, 日本電子製 JEM-200CX) を用いて評価した。DTAu, HDAu の平均粒径はそれぞれ 2.2 ± 0.5 , 2.7 ± 0.5 nm であった。これらのコロイド溶液について、532 nm での吸光度が 0.5 になるようにシクロヘキサンに分散させ、レーザー照射実験に用いた (DTAu: 0.45, HDAu: 0.32 mg/ml)。

カバーガラス {Matsunami 製, $18 \times 18 \times (0.12 \sim 0.17)$ mm} を沸騰したアンモニア水 (28%) - 過酸化水素水 (30%) (1 : 1) 混合溶液に数分間浸漬し、表面を親水処理した。これをガラスセル ($20 \times 10 \times 5$ mm) 中の DTAu 又は HDAu コロイド溶液に浸漬し、Nd : YAG レーザー (Continuum Surelite I) の 2 倍波 (532 nm, 10 Hz, 33 mJ/pulse) を照射した (Fig. 1)。照射後、カバーガラスをシクロヘキサンで洗浄し、固定された金ナノ粒子の可視吸収スペクトルをマルチチャンネル分光器 (Ocean Optics 製 S1024DW) で測定した。その後、カバーガラスを王水に浸漬して固定された金を溶解し、誘導結合プラズマ質量分析装置 (ICP-MS, 横河アナリティカルシステムズ製 PMS2000) により固定された量を定量した。また、固定

された金ナノ粒子の形状は、走査電子顕微鏡 (SEM, 日立製 S-5000) により観察した。

3 結果と考察

金表面に吸着したチオール分子は、溶液中の分散したチオール分子と比較的に容易に交換することが知られている¹³⁾。DT 修飾金ナノ粒子のトルエン溶液にジチオールを添加すると、粒子間をジチオールが橋かけすることにより粒子の凝集体が形成することが報告されている¹⁴⁾。本研究においても、DTAu の DT を一部 HD に置換する際、添加する HD の比率が高いと (HD が 0.2 mM の場合)、操作の過程で凝集や沈殿が認められ、本実験の遂行には適さなかった。一方、HD の比率を下げると (HD が 0.1, 0.5 mM の場合)、置換操作後の粒子 (HDAu) は再分散した。この二つの置換粒子の分散安定性は置換前からほとんど劣化せず、溶液は 5 か月間保管しても吸収スペクトルが変化せず、本研究を遂行するために必要な分散安定性を保持しうることが分かった。以上の理由により、本研究では DT を 0.9 mM, HD を 0.1 mM 含むシクロヘキサン溶液で置換操作を行った粒子 (HDAu) を以下のレーザー照射実験に用いた。

HDAu のコロイド溶液を用いて固定化を行った場合の照射部位の吸収スペクトル変化を Fig. 2(A) に示す。1 分照射後には 560 nm 付近に金ナノ粒子の SP バンドに対応するブロードな吸収バンドが観察され、金ナノ粒子がガラス基板表面に固定されたことが確認された¹⁰⁾¹¹⁾。2 分間のレーザー光照射で SP バンドはやや短波長シフトし、その後長波長側の吸光度が相対的に増加した。10 分照射後には 560 から 620 nm 付近までブロードなバンドを示した。孤立した金ナノ粒子の SP バンドは通常 520 ~ 560 nm にあるが、バンドの位置や形状は粒子間距離や粒子の凝集状態に非常に敏感であることが知られている⁴⁾。したがってこれらの変化は、固定される金ナノ粒子の粒径の増大と凝集体の形成を反映しているものと考えられる¹⁰⁾。

DTAu を用いて同様の実験を行った結果を Fig. 2(B) に示す。2 分以内の照射時間では、金ナノ粒子に由来する吸収ピークは観察されなかった。4 分照射で確認された 530 nm 付近にピークを持つスペクトルは、8 分照射で長波長側にブロードな凝集体のスペクトルへと変化した。更に 10 分の照射では吸光度が低下し、530 nm 付近のピークが再び認められるようになった。

Fig. 2 の吸収スペクトルにおいて、バンド間遷移等による吸収をバックグラウンドとして差し引き、照射による SP バンドのピーク強度変化を照射時間に対してプロットした結果を Fig. 3 に示す。この結果から、HDAu では固定化が早く進行し、2 分以内ではほぼ一定値に達すると言える。DTAu についても、照射時間が 4 分以降であまり

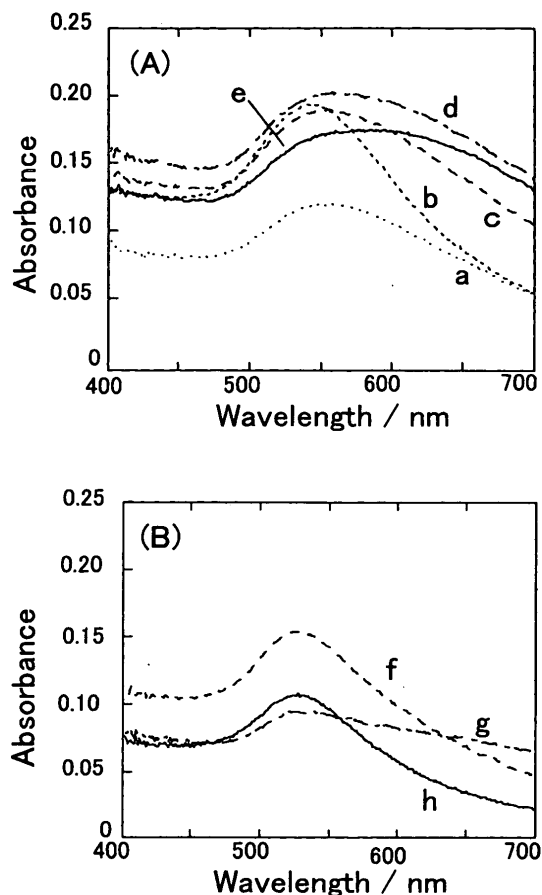


Fig. 2 Absorption spectra of gold particles deposited on hydrophilic glass substrates at different irradiation time at 532 nm laser light

(A) HDAu (2.7 ± 0.5 nm, 3.2 mg/ml); Irradiation time: a, 1; b, 2; c, 4; d, 8; e, 10 min; (B) DTAu (2.2 ± 0.5 nm, 0.45 mg/ml); Irradiation time: f, 4; g, 8; h, 10 min

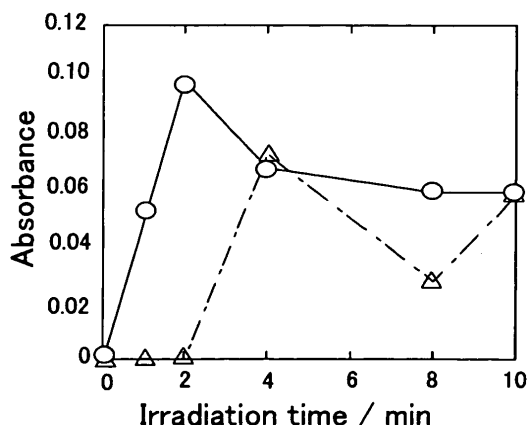


Fig. 3 Time courses of absorbance (540 nm) of the laser-deposited gold particles

○: HDAu; △: DTAu

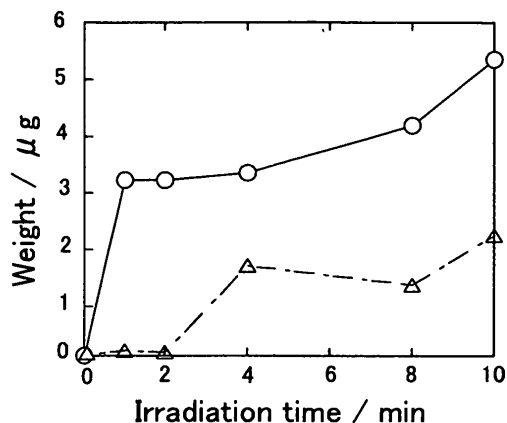


Fig. 4 Time courses of the weight of the laser-deposited gold particles

○: HDAu; △: DTAu

変化しなくなると言える。

吸収スペクトル変化は金ナノ粒子のサイズ, 凝集状態, 及び表面状態に敏感であり, Fig. 3の結果だけでは金ナノ粒子の固定のプロセスを解釈することは困難である。そこで, 固定化の量について ICP-MS 法により検討した。Fig. 4に金固定量の照射時間依存性を示す。HDAuを用いた場合, 1分間の照射で約 $3 \mu\text{g}$ の金ナノ粒子がカバーガラス上に固定された。1分以降4分までは金の固定量はほとんど変化しない。この照射時間帯ではレーザー光照射による金ナノ粒子のガラス表面への固定と脱離が競争的に起こっていることが示唆される¹¹⁾。したがって, 対応する Fig. 2の吸収スペクトル変化 {(a)~(d)} は, 主として固定された金ナノ粒子の状態変化に由来していることが示唆される。一方, Fig. 3からも明らかなように, DTAuを用いた場合には, 2分以内の照射時間では金の固定化はほとんど認められなかった。2分以降では, HDAuと同様の傾向で固定量が増加した。DTAuを用いた場合の吸収スペクトルの複雑な変化 {Fig. 2(B)} は, 固定粒子の凝集状態の変化に由来していると推察される。すべての照射時間において, HDAuを用いた場合のほうがDTAuの場合よりも固定化量が多いことが分かる。すなわち, 金ナノ粒子の表面に吸着しているDTの一部をHDに置き換えることにより, ガラス基板への粒子の固定量が増加するとともに, 固定に必要なレーザー光照射時間も大幅に減少することが分かった。

HDはDTに比較してメチレン鎖が短く, 両端の硫黄原子が金表面に吸着し, 金表面における分子占有面積がDTに比べて大きくなっていると推察される¹¹⁾。したがって, HDAuの場合には, レーザー光照射によって粒子表面のDTの一部が脱離して, 分散安定性が低下し, 凝集と融合が促進され, ガラス基板表面に固定されやすくなるものと

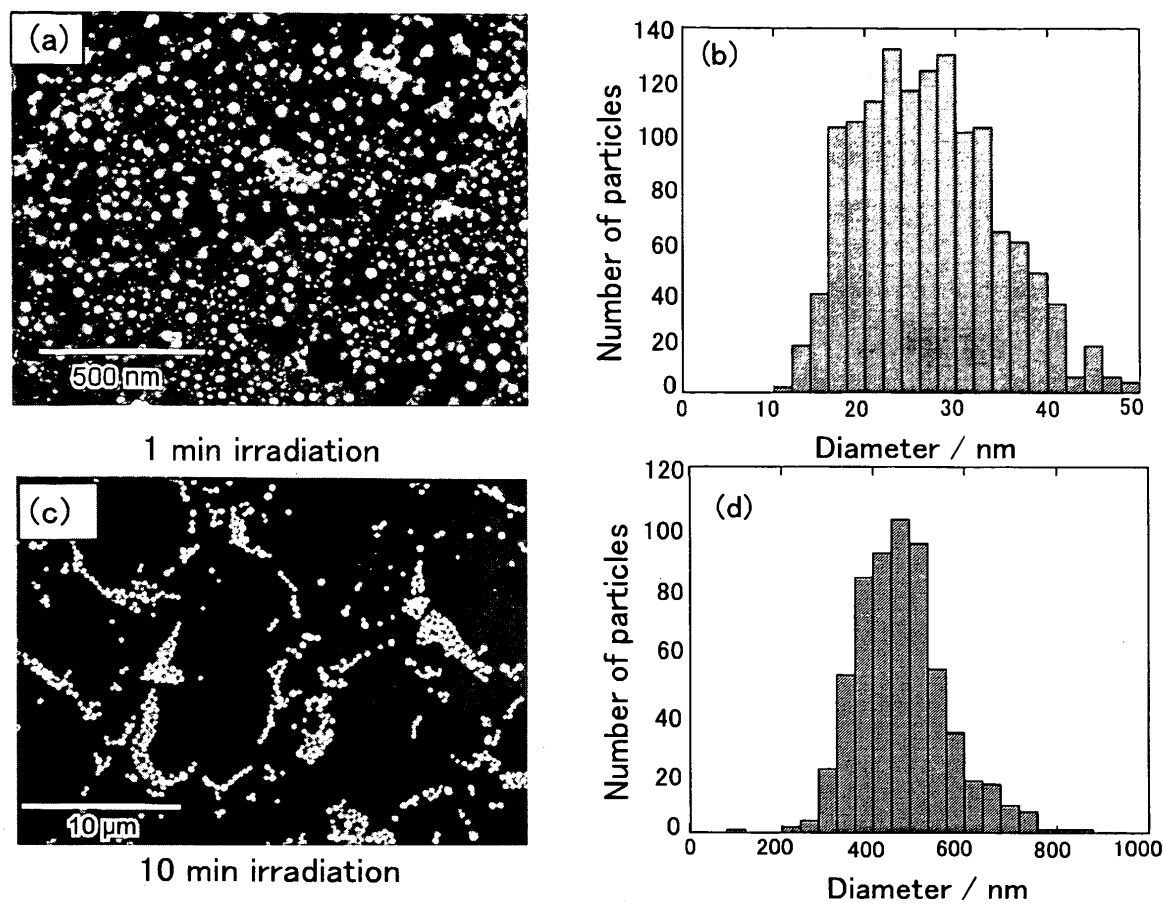


Fig. 5 SEM photographs (left) and size distribution (right) of the laser-deposited gold particles
Initial gold particles: HDAu (2.7 ± 0.5 nm); Irradiation time: a and b, 1 min; c and d, 10 min

考えられる。

HDAu を用いてカバーガラス表面に固定された金粒子の SEM 像とその粒径分布を Fig. 5 に示す。1 分間のレーザー光照射で平均粒径 26 ± 8 nm の金粒子がガラス表面に固定されている [Fig. 5(a), (b)]。粒子は比較的均一に分散しており、部分的に小規模な凝集体が見られる。一方、10 分照射した基板には平均粒径 460 ± 100 nm の粒子が二次元的に凝集した状態で固定されている [Fig. 5(c), (d)]。コロイド溶液中の粒子の粒径は照射前では 2.7 ± 0.5 nm であるから、10 分の照射で約 170 倍のサイズ増大が起こったことになる。DT のみで保護された金ナノ粒子を用いた場合でも、固定される粒子の粒径は溶液中の粒子よりも大きく、 3.5 ± 0.7 nm の粒子を用いた場合は平均約 9 nm の粒子が固定されることが報告されている¹⁰⁾。長時間の照射を行うと部分的にマイクロメートルサイズの粒子凝集体も生成するが、Fig. 5(c) のように比較的粒径のそろったサブマイクロメートルサイズの粒子の固定が観察された例はない。したがって、HD の部分置換は、金ナノ粒子の固定化を促進するばかりでなく、固定される粒子の粒径及び固定された際の凝集状態にも大きな影響を与えることが明

らかになった。

4 結 言

金ナノ粒子のシクロヘキサン溶液にレーザー光を照射し、カバーガラス表面に金ナノ粒子を固定した。固定粒子の吸収スペクトル変化と ICP-MS 法による固定量の測定より、固定化過程を追跡した。その結果、固定量は照射時間に応じて単調に増えることが明らかになった。HDAu を用いた場合の高効率な固定化と固定粒子のサイズの増大は、HD がコロイド溶液中で金ナノ粒子の凝集を促進させる作用を示すことによると考えられる。このように、チオール保護剤の部分置換は固定化挙動に大きな影響を与え、粒子の固定化効率の改善に加えて、固定粒子の粒径や凝集状態を制御しうることが明らかになった。

SEM 観察については九州大学中央分析センター工学分室及び九州大学大学院工学研究院君塚信夫教授に便宜を図っていただいた。TEM 観察は九州大学超高压電子顕微鏡室の設備を利用した。

文 献

- 1) P. L. Freund, M. Spiro: *J. Phys. Chem.*, **89**, 1074

- (1985).
- 2) J. P. Novak, I. L. C. Brousseau, F. W. Vance, R. C. Johnson, B. I. Lemon, J. T. Hupp, D. L. Feldheim: *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 12029 (2000).
 - 3) L. J. Yao, G. P. Pan, K. H. Xue, D. Y. Wu, B. Ren, D. M. Sun, J. Tang, X. Xu, Z. Q. Tian: *Pure Appl. Chem.*, **72**, 221 (2000).
 - 4) C. A. Mirkin, R. L. Letsinger, R. C. Mucic, J. J. Storhuff: *Nature* (London), **382**, 607 (1996).
 - 5) H. Fujiwara, S. Yanagida, P. V. Kamat: *J. Phys. Chem. B*, **103**, 2589 (1999).
 - 6) S. Link, M. A. El-Sayed: *J. Phys. Chem. B*, **103**, 8410 (1999).
 - 7) C. S. Ah, H. S. Han, K. Kim, D.-J. Jang: *Pure Appl. Chem.*, **72**, 91 (2000); C. S. Ah, H. S. Han, K. Kim, D.-J. Jang: *J. Phys. Chem. B*, **104**, 8153 (2000).
 - 8) Y. Niidome, A. Hori, T. Sato, S. Yamada: *Chem. Lett.*, **2000**, 310.
 - 9) Y. Niidome, A. Hori, H. Takahashi, S. Yamada: *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **132**, 359 (2001).
 - 10) Y. Niidome, A. Hori, H. Takahashi, Y. Goto, S. Yamada: *Nano Lett.*, **1**, 365 (2001).
 - 11) Y. Niidome, H. Hisanabe, A. Hori, S. Yamada: *Anal. Sci.*, **17**, 1185 (2001).
 - 12) D. V. Leff, P. C. Ohara, J. R. Heath, W. M. Gelbart: *J. Phys. Chem.*, **99**, 7036 (1995).
 - 13) A. C. Templeton, W. P. Wuelfing, R. W. Murray: *Acc. Chem. Res.*, **33**, 27 (2000).
 - 14) T. Ogawa, K. Kobayashi, G. Masuda, T. Takase, S. Maeda: *Thin Solid Films*, **393**, 374 (2001).

要 旨

ドデカンチオール (DT) で表面修飾した金ナノ粒子 (DTAu) と, DTAu の表面 DT の一部を 1,6-ヘキサンジチオール (HD) で置換した金ナノ粒子 (HDAu) を調製し, ガラス基板へのレーザー誘起固定化現象を比較検討した. 金コロイドのシクロヘキサン溶液にカバーガラスを浸漬し, パルス Nd:YAG レーザーの 2 倍波を照射することでガラス表面に金ナノ粒子を固定した. 固定領域の吸収スペクトル測定と, 固定された粒子を王水で溶解して ICP-MS 法で濃度を測定することにより, 固定化を追跡した. DTAu の固定化には 2 分以上のレーザー光照射が必要であるのに対し, HDAu の場合は 1 分のレーザー光照射で約 3 μg の固定化が起こり, HD による部分置換が固定化を促進することが明らかになった. 更に HDAu を用いた場合に固定される粒子の平均粒径は, DTAu の場合と比較して著しく増大していることが分かった.