

金ナノロッドの電場吸収と形状・サイズ依存性

(東京工芸大工) 實方 真臣、平澤 陽太、伊藤 謙

【序論】最近、金ナノ構造体（金ナノ粒子、金ナノロッドなど）においては、超高速分光法[1]や近接場イメージ分光法[2]といった局所・局在状態に対する時間空間観測法の発展によりナノ構造特有の光学非線形性やプラズモニクスなどの目新しい側面が次々に見出されている。とりわけ、金ナノ構造体のこのような光学的性質が、それらのサイズや形状に対して非常に敏感であることへの理解は、光物性、分子分光光学や光学における新たな物性制御および光制御の方法論やそれらに対する新たな解釈をもたらすものと期待される。今回本研究では、金ナノロッドの非線形光学特性に対する形状・サイズ依存性を理解する目的から、三次の非線形光学過程である電場吸収測定を行なったところ、それらに顕著に依存した電場吸収スペクトルを観測した。その結果を局所的な電子分極構造との関連性をまじえて報告する。

【実験方法】微小ギャップ電場光学セル（ギャップ間隔：約 100 μ m）に、金ナノロッド分散トルエン溶液（ 1 ）をフローし、キセノン・ランプを光源とする電場変調分光法によって電場吸収スペクトルを測定した。今回用いた電場光学セルは、透明導電膜/絶縁膜ガラス基板にマイクロリアクター用のバイトン O リング・シール付チューブ・フィッティング（NanoPort Assemblies, Upchurch Scientific 社）を接着することで、セル構造を簡素化したものを用いた（図 1）。また、試料には分散された金ナノロッドの平均サイズがそれぞれ 4 × 20nm(AuNR1)、7 × 35nm(AuNR2)、4 × 10nm(AuNR3)となるコロイド分散溶液を用いた。



図 1 電場光学セル

【結果と考察】図 2 に、金ナノロッド分散コロイド溶液の光吸収（点線）および $F=60\text{kV/cm}$ 印加時の電場応答（実線）のスペクトルを示す。1.5eV 付近、2.5eV 付近の光吸収は、それぞれ金ナノロッドの長軸（c 軸）方向、および短軸（a 軸）方向の表面プラズモンモードの吸収帯に相当する。また、高エネルギー側への背景の盛り上がりは、低エネルギー側へ裾を引く金のバンド間遷移の重なりを示している。一般に、電場吸収（ ΔA ）は、これらの光吸収（ A ）の一次、二次微分形の線形結合として表される[3]。このとき、一次微分項の係数は、物質系に対する光学応答前後の二次シュタルク効果（スペクトル・ブロードニング）による分極率の変化量 $\Delta\alpha$ に、および二次微分項の係数は一次シュタルク効果（スペクトル・シフト）による双極子モーメントの変化量 $\Delta\mu$ に関係した値となる。これにより電場吸収スペクトルの形状は、いずれかの因子を色濃く反映するものであれば、吸収スペクトルの一次微分形状、もしくは、

$$\Delta A(E) = C_0 A(E) + C_1 \frac{dA(E)}{dE} + C_2 \frac{d^2 A(E)}{dE^2} \quad \dots \dots \dots (1)$$

$$C_1 = \frac{1}{2} \Delta\alpha F^2 \quad \dots \dots \dots (2)$$

$$C_2 = \frac{1}{2} (\Delta\mu F)^2 \quad \dots \dots \dots (3)$$

二次微分形状におおむね近いものとなることが予想される。比較的大きな金ナノロッド (AuNR2) ではその予想にならい、電場応答のスペクトルは短軸モードの表面プラズモン吸収の二次微分形状に近いものとなっている。実際、上式による最適化計算によれば、 $V = 55 \text{ nm}^3$ 、 $\mu = 190 \text{ D}$ という値を得ることができる。しかし、これらの微視的分極因子の電子論的な意味づけについて、現時点では物理的な描像に基づく明確な解釈を得られてはいない。最も単純に、金ナノロッドを直方体として考えてしまえば、短軸に垂直となる面方向に 1.4 \AA 程度の厚みとなる双極子シートを形成し、また金原子 1 サイトあたりに 0.04 D の双極子モーメントを発生するような誘導電子分極を伴う光学応答であることが推測できる。しかしながら、金ナノロッドの測定試料について紫外光電子分光分析 (UPS) を予備的に行ったところ、 -1 eV 程度の真空準位の低下を伴うような金-保護高分子間における界面電気二重層 (Interface dipole) [4, 5] の形成を示唆する結果を得ており、このことからこの大きな μ の発生には界面電気二重層と表面プラズモン共鳴の電子分極との結合の寄与が考えられる。

一方、小さな金ナノロッド (AuNR1, AuNR3) については、前述の大きな金ナノロッドの結果とまったく異なり、振動挙動を伴う電場吸収スペクトルが得られる。そして、この振動構造には、光吸収の微分形状との間に何の関連性も見られず、その代わりに振動構造の等間隔性のようなものが見られることから、バンド内電子の形成する量子井戸準位の光学応答を観測している可能性が考えられる。さらにまた、これら二つの金ナノロッドの電場吸収の振動間隔が近いものとなっているのは、短軸方向の量子閉じ込めモードに由来した量子井戸準位の光学遷移が関係しているためではないかと予想されることから、現在シミュレーションによるスペクトルの再現も含め、そのモデル化を検討している。

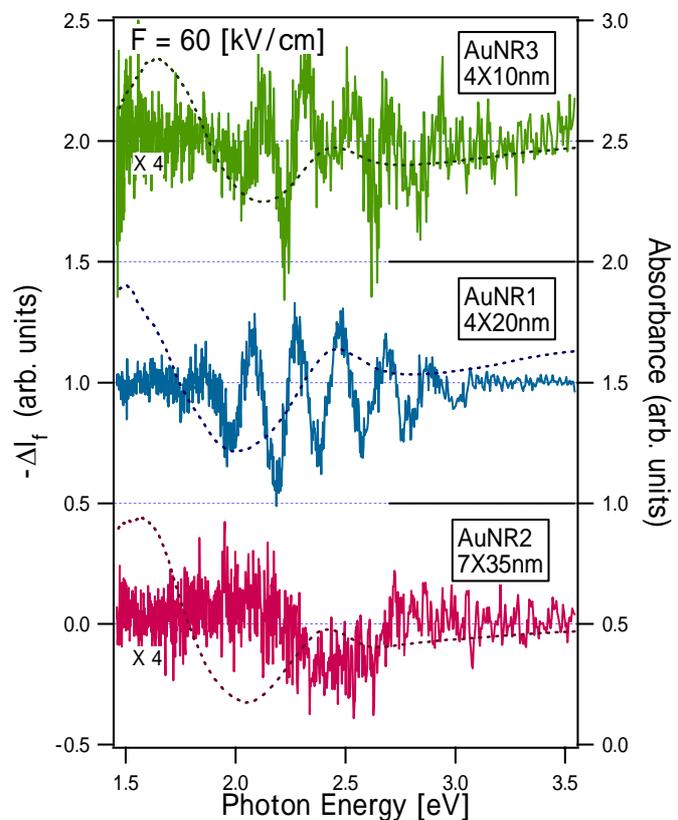


図2 金ナノロッドの光吸収と電場吸収

【参考文献】 [1] 中村新男ら, 信学技法, OME2004-11 (2005)

[2] 井村考平, Mol. Sci., 1, A0006 (2007)

[3] W. Liptay, in: E. C. Lim (ed.), Excited States, p. 129 (1974)

[4] H. Ishii, K. Sugiyama, E. Ito, and K. Seki, Adv. Mater., 11, p. 605, (1999)

[5] D. M. Alloway et al., J. Phys. Chem. B107, p. 11690, (2003)

【謝辞】金ナノロッド試料 (1) をご提供頂いた大日本塗料株式会社、および三菱マテリアル株式会社に深く感謝致します。また、マイクロリアクターのチューブ・フッティング類について、ご教示頂いた東京工業大学大学院理工学研究科 松下慶寿博士に深く感謝致します。