

3P072

金ナノ粒子の表面プラズモン励起による金ナノ粒子自身の成長

(群馬大院工¹, JST さきがけ²) ○山下 卓勇¹, 前原 克憲¹, 堀内 宏明¹,
奥津 哲夫^{1,2}

【序論】 我々はこれまでに、金属ナノ粒子や金属ナノ構造体の示す表面プラズモン共鳴に由来する新規の光反応場（光-分子強結合反応場）を光化学反応へ応用する研究を行ってきた^[1]。金属ナノ粒子に光を照射すると表面プラズモン励起により、金属ナノ粒子近傍において著しく光電場が増強され多光子励起などの非線形的な現象を誘起可能であることや^[2]、光熱変換により熱を生み出すことが報告されている。我々は光-分子強結合反応場として金ナノ粒子を用い、多光子励起により Tyr(チロシン)の光化学反応から DiTyr(ジチロシン)を生成させることに成功している。本研究では、塩化金(III)酸に 532 nm のパルスレーザー光を照射し続けると、待ち時間の後に金ナノ粒子が生成し、成長が促進されることを見出した。また塩化金(III)酸の還元反応は、光還元反応^[3]と熱還元反応が知られており、この機構が金ナノ粒子の光電場増強効果による多光子励起での光還元反応か、光熱変換による熱還元反応かの解明を行った。

【実験】 試料は塩化金(III)酸とクエン酸を用い、金ナノ粒子は粒子径 40 nm のものを用いた。光源として波長 532 nm のパルスレーザー光(Nd³⁺: YAG レーザー: 5 mJ pulse⁻¹, 10 Hz, 10 ns)を用いた。塩化金(III)酸は 532 nm の光を吸収しない。実験は、まずクエン酸を含む塩化金(III)酸溶液にパルスレーザー光を照射し、紫外・可視吸収スペクトル測定を行い、金ナノ粒子の生成を調べた。次に金ナノ粒子の表面プラズモン励起により塩化金(III)酸の還元反応が起こり金ナノ粒子が成長するか、紫外・可視吸収スペクトル測定と動的光散乱測定を行った。

【結果と考察】 Fig. 1 にクエン酸を含む塩化金(III)酸溶液にパルスレーザー光を照射した時の吸収スペクトル変化を示す。挿図中に照射あり/なしで 310 nm と 530 nm の波長における吸光度の変化を示す。照射を行うと、最初の数分間は 310 nm の塩化金(III)酸の吸光度の減少だけが観測された。この吸光度の減少は塩化金(III)酸の還元反応に対応する。10 分後に 530 nm の金ナノ粒子のプラズモン共鳴バンドの吸光度が増加し、金ナノ粒子が生成した。照射を

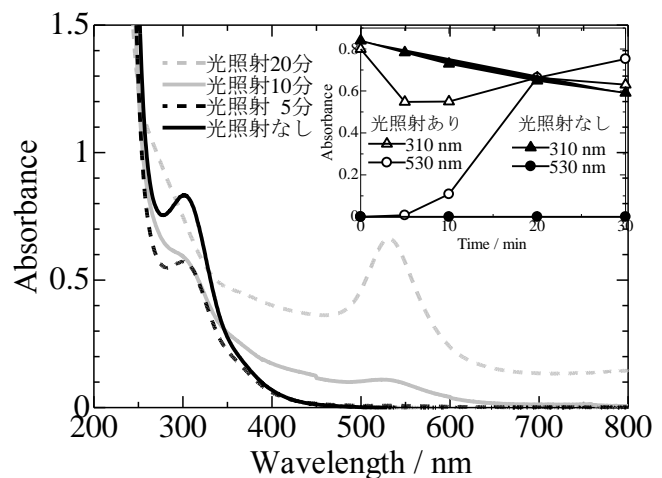
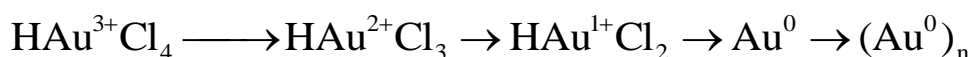


Fig. 1 照射時間に対する塩化金(III)酸と金ナノ粒子の吸収スペクトル(Inset: 時間に対する吸光度(310, 530 nm)の変化)

行わなかった時は、この時間の範囲では塩化金(III)酸の減少だけが観測され、プラズモン共鳴バンドは出現しなかった。

報告されている金ナノ粒子の生成機構を Scheme 1 に示す^[3]。この反応は熱的に進み、塩化金(III)酸はクエン酸により段階的に $\text{Au}^{3+} \rightarrow \text{Au}^0$ へと還元され、金原子のクラスターが形成され成長し金ナノ粒子となる。この実験では塩化金(III)酸が減少し始めてから5分間の待ち時間の後に、金ナノ粒子が生成したと考えられる。さらに Fig. 1 の挿図中に示したように、パルスレーザー光を照射した場合ではこの熱反応が促進されることが判明した。



Scheme 1 金ナノ粒子の生成機構

Fig. 2 に金ナノ粒子とクエン酸を含む塩化金(III)酸溶液にパルスレーザー光を照射した時の吸収スペクトル変化を示す。光照射を行うと、金ナノ粒子のプラズモン共鳴バンドの吸光度の増加が観測された。また DLS 測定を行い粒子径を測定したところ、金ナノ粒子の粒子径は 40 nm から 70 nm へと成長した。この機構が金ナノ粒子の光電場増強効果により多光子励起で塩化金(III)酸が還元されたものか、あるいは光熱変換による還元反応かを解明する実験を行った。0 °C で実験を行うと光照射の効果が低下し、このとき励起光強度依存性を調べたところ確認できなかった。このことから光熱変換により金ナノ粒子の表面近傍の溶液の温度が上昇し、塩化金(III)酸の活性化エネルギーを超えることで起こった熱還元反応によるものと判明した。

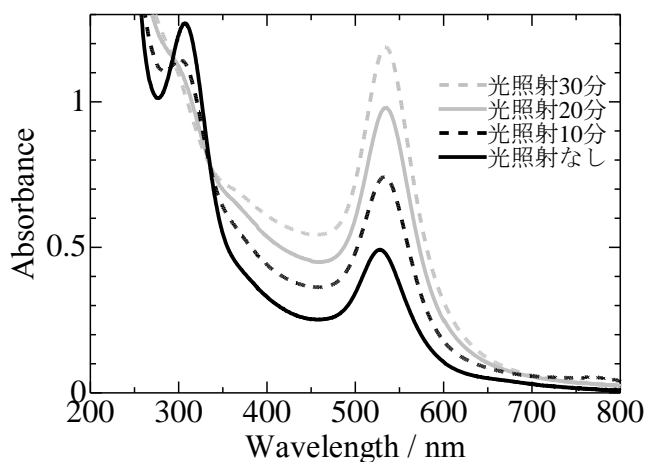


Fig. 2 光照射時間に対する金ナノ粒子の吸収スペクトル

【参考文献】

- [1] S. Haruta, H. Misawa, K. Ueno, Y. Yokota, H. Uehara, H. Hiratsuka, H. Horiuchi, T. Okutsu, *J. Photochem. Photobiol. A:Chemistry* **211**, 268-272 (2011).
- [2] K. Ueno, S. Juodkazis, V. Mizeikis, K. Sasaki, H. Misawa, *Adv. Mater.* **20**, 26-30 (2008).
- [3] T. Eitoku, K. Taniguchi, Y. Nakazato, S. Ono, K. Katayama, *Japan OPTICAL REVIEW*, **17**, 5-9 (2010).