

金ナノ構造体における弾性的性質の結晶構造及び媒質の効果

(関西学院大・理工¹, 京都大・化研²) 竹田祥平¹, 王 莉¹, 寺西 利治², 玉井 尚登¹Effect of Crystal Structures and Surrounding Media
on Elastic Properties of Au Nanostructures(Kwansei Gakuin University¹, Kyoto University²)Shohei Takeda¹, Li Wang¹, Toshiharu Teranishi², Naoto Tamai¹

【序】金ナノ構造体における局在表面プラズモン共鳴 (LSPR) バンドは、そのサイズ、形状、周囲の環境に応じて変化すると共に、光励起によるコヒーレント音響フォノンの発生に伴う構造変化により、周期的に時間変化することが知られている。今回、様々な金ナノ構造体を用いて、その水分散溶液と PVA 基板それぞれのブリーチピークダイナミクス解析からコヒーレント音響フォノンの振動周期を見積もり、ヤング率を算出したところ、金ナノロッド PVA 基板ではヤング率が非常に大きな値をとった。この弾性的性質の変化は球状金ナノ粒子では観測されず、金ナノロッドの *extensional mode* 由来のものである。さらに結晶面の揃った金ナノキューブにおいても過渡吸収測定を行ったので報告する。

【実験】それぞれの金ナノ微粒子水分散液を 2 mL の容器に入れ、12000 rpm で遠心分離を 15 分間行い、上澄液を除去した後、蒸留水を加えることで金微粒子を再分散させた。この操作を 3 回繰り返すことで界面活性剤の除去を行った。この金微粒子水分散液を 2 w% PVA 水溶液に分散させ、洗浄したガラス基板上に数滴キャストし、乾燥させたものを金ナノ微粒子 PVA 基板とした。

これらの調製した金ナノ微粒子水溶液と金ナノ微粒子 PVA 基板それぞれを Ti:Sapphire laser の基本波を BBO に通して発生させた第二高調波 ($\lambda = 400 \text{ nm}$) をポンプ光として用いて、過渡吸収分光測定を行った。

【結果と考察】図 1 に、異なるサイズのコロイド金ナノロッド水溶液及び金ナノロッド PVA 基板の長軸長さとの関係を示す。振動周期は cosine 関数と指数関数の和としてブリーチピークダイナミクス解析から見積もった。図 1 より金ナノロッド水溶液と金ナノロッド PVA 基板それぞれにおいて、長軸長さに対して、振動周期がそれぞれ異なる傾きで線形的に増加している事がわかる。金ナノロッドの振動周期と長軸の長さとの関係は次式で表される[1]。

$$T_{\text{ext}} = 2L / \sqrt{E/\rho} \quad (1)$$

ここで、 T は振動周期、 L はロッドの長軸の長さ、 E はロッドのヤング率、 ρ はバルクの金の密度である。解析から得られた振動周期を *extensional mode* によるものと考え、(1)式を用

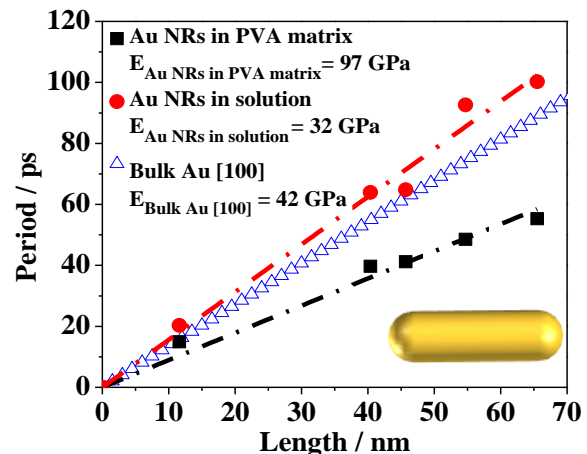


図 1. 金ナノロッド水溶液及び金ナノロッド PVA 基板振動周期と長軸長さの関係

いて算出した所、金ナノロッド水溶液のヤング率は 32 GPa であり、Hartland らの値 (31 GPa) とほぼ一致した[2]。今回用いた金ナノロッドは、以前に我々が行った実験から、主軸方向が [100] 方向に成長したものであることが分かっており[3]、結晶面が [100] であるバルクの金のヤング率 42 GPa に比べわずかに小さな値をとった。またバルクの金のヤング率は 79 GPa である。一方、金ナノロッド PVA 基板のヤング率は 97 GPa と非常に大きな値をとり、水溶液と比べてヤング率が3倍以上も大きくなった。

図 2 に平均直径が 65 nm の金ナノ粒子の水溶液と PVA 基板のブリーチピークダイナミクスを示す。粒径の異なる他の金ナノ粒子でも同様な実験を行い、ブリーチピークダイナミクスから振動周期を見積もり、ヤング率を算出した。多結晶である球状金ナノ粒子では、金ナノロッドに観測されたような媒質の違いによる弾性的性質の変化は見られず、全ての粒径においてヤング率がバルクの金と同じ値をとった。

次に、平均稜長が 56 nm であり、6つの結晶面が [100] に揃った金ナノキューブの過渡吸収測定を行った。図 3 に金ナノキューブ PVA 基板のブリーチピークダイナミクスを示す。図 3 より、PVA 基板のブリーチピークダイナミクスは明らかに振動周期が一定でなく、複数の周波数成分が重なっている。このダイナミクスを高速フーリエ変換 (FFT) によって解析した結果、3つの周波数成分が観測された。ブリーチピークダイナミクスの解析より見積もった振動周期はそれぞれ 10.0 ps, 21.3 ps, 32.3 ps となった。水溶液においても FFT による解析から 3つの周波数成分が得られ、見積もった振動周期はそれぞれ 9.6 ps, 21.6 ps, 35.6 ps となり、PVA 基板とほぼ同じ値となった。今後、他の金ナノ構造体においても測定を行い、結晶構造及び媒質がコヒーレント音響フォノンに与える影響を明らかにする。

【参考文献】

- [1] P. Zijlstra, AL. Tchegotareva, JW. Chon, M. Gu, M. Orrit, *Nano Lett*, **8**, 3493 (2008).
- [2] H. Petrova, J. Perez-Juste, Z. Zhang, J. Zhang, T. Kosel, G. V. Hartland, *J. Mater. Chem*, **16**, 3957 (2006).
- [3] L. Wang, A. Kiya, Y. Okuno, Y. Niidome, N. Tamai, *J. Chem. Phys*, **134**, 054501 (2011).

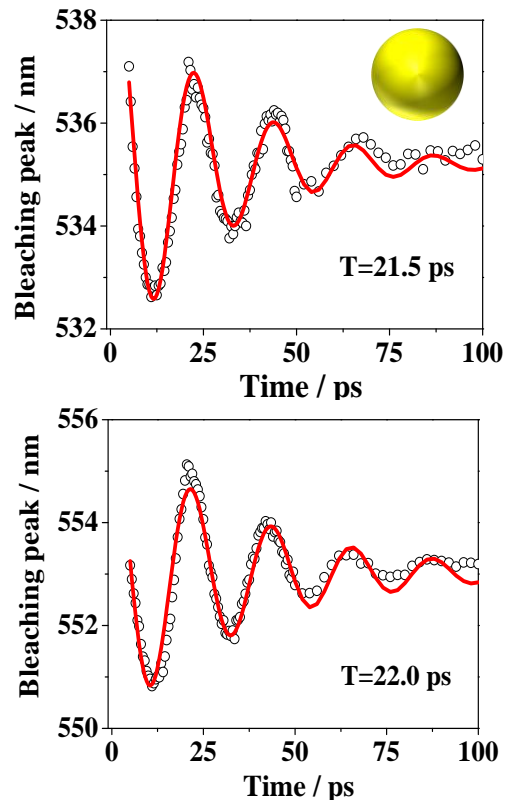


図 2. 金ナノ粒子水溶液(上図)及び金ナノ粒子 PVA 基板(下図)のブリーチピークダイナミクス

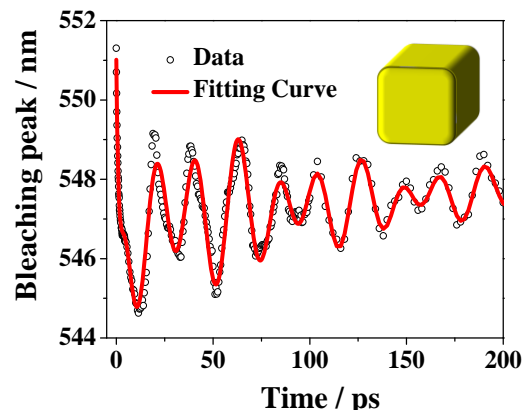


図 3. 金ナノキューブ PVA 基板のブリーチピークダイナミクス