

1C14

多面体金ナノ構造体のコヒーレント音響フォノン

ダイナミクス環境効果と振動モード解析

(関学大・理工, 京大・化研*) ○竹田祥平, 王 莉, 寺西 利治*, 玉井 尚登

Environmental effects on the coherent acoustic phonon dynamics

and vibration mode analysis of polyhedral gold nanoparticles

(Kwansei Gakuin University, Kyoto University*)

○Shohei Takeda, Li Wang, Toshiharu Teranishi*, Naoto Tamai

【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。以前の我々の研究から, 金ナノロッドの **extensional mode** に対応した振動周期はその水分散液と PVA 薄膜とでは大きく異なった。こ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** 特有の現象である。この現象の原因解明のために本研究では, 結晶面の揃った様々な多面体金ナノ粒子を用いて, その水分散液と PVA 薄膜それぞれのブリーチピークダイナミクスの解析より, コヒーレント音響フォノンの振動周期の媒質依存性を見積もったので報告する。

【実験】それぞれの多面体金ナノ粒子水分散液を 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ナノ粒子を再分散させた。この操作を 3 回繰り返すことで過剰の界面活性剤の除去を行った。この金ナノ粒子水分散液を 2 wt%PVA 水溶液に分散させ, ピラニア溶液で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粒子 PVA 薄膜とした。今回用いた正八面体金ナノ粒子は 8 つの結晶面が [111] に揃った構造をとっている [1]。

これらの調製した金ナノ粒子水分散液と金ナノ粒子 PVA 薄膜それぞれを Ti:Sapphire laser の基本波を BBO に通して発生させた第二高調波 ($\lambda_{ex} = 400 \text{ nm}$) をポンプ光, フェムト秒白色光をプローブ光として過渡吸収分光測定を行った。

【結果と考察】図 1 に長軸および短軸の長さの平均がそれぞれ 48.1 nm, 9.5 nm である金ナノロッド水分散液のブリーチピークダイナミクス, 図 2 に金ナノロッド PVA 薄膜のブリーチピークダイナミクスをそれぞれ示す。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の解析から見積もった。それぞれの解析から, 金ナノロッド水分散液と金ナノロッド PVA 薄膜とでは振動周期に大きな違いがみられた。この媒質の違いによる振動周期の変化は他の金ナノロッドにもみられ, その振動周期は水分散

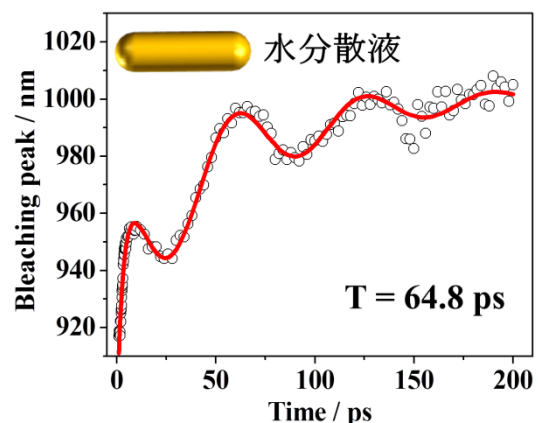


図 1. 金ナノロッド水分散液のブリーチピークダイナミクス

液, PVA 薄膜のそれぞれにおいて長軸の長さに対して, 異なる傾きで線形的に増加した。以前の我々の研究から, 用いた金ナノロッドは主軸方向が [100] 方向に成長した単結晶であることが分かっている [2]。同様の実験を多結晶である球状金ナノ粒子を用いて行ったところ, 金ナノロッドにみられたような媒質の違いによる振動周期の大きな変化はみられなかった。これらをふまえ, 結晶面の揃った様々な多面体金ナノ粒子を用いて同様の実験を行った。図 3 に平均稜長が 57.8 nm である正八面体金ナノ粒子水分散液のブリーチピークダイナミクスを高速フーリエ変換 (FFT) による解析した結果を示す。図 3 より, 正八面体金ナノ粒子の振動は金ナノロッドとは違い複数の振動成分を含んでいる。この結果からブリーチピークダイナミクスの解析を行い, 見積もった振動周期はそれぞれ 8.6 ps, 22.5 ps, 33.1 ps となった。PVA 薄膜においても 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 8.3 ps, 21.9 ps, 32.0 ps となり, 水分散液とほぼ同じ値となった。図 4 には正八面体金ナノ粒子水分散液のブリーチピークダイナミクスを示す。図 4 より, 正八面体金ナノ粒子水分散液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, FFT 解析にもみられたように複数の周波数成分が重なっている。また FFT の解析から, 30 GHz 付近にあるメインの振動と考えられる振動モードを工学シミュレーションソフトを用いて解析したところ breathing mode と思われる対称的な振動がみられた。立方体金ナノ粒子や立方八面体金ナノ粒子などの結晶面の揃った多面体金ナノ粒子のコヒーレント音響フォノンの媒質依存性や振動モード解析についても報告する。

【参考文献】

- [1] M. Eguchi, D. Mitsui, Hsin-Lun Wu, R. Sato, T. Teranishi, *Langmuir*, **28**, 9023 (2012).
 [2] L. Wang, A. Kiya, Y. Okuno, Y. Niidome, N. Tamai, *J. Chem. Phys.*, **134**, 054501 (2011).

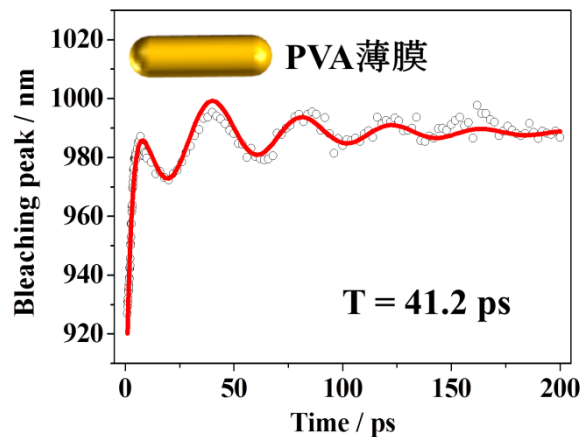


図 2. 金ナノロッド PVA 薄膜のブリーチピークダイナミクス

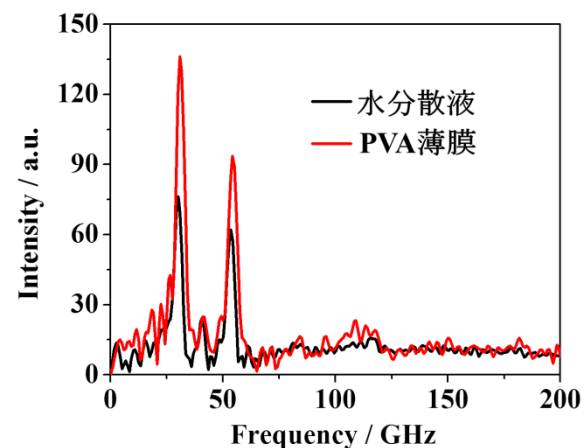


図 3. 正八面体金ナノ粒子水分散液の FFT スペクトル

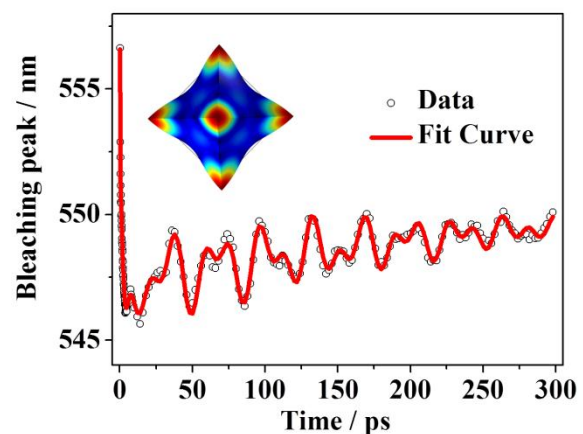


図 4. 正八面体金ナノ粒子水分散液のブリーチピークダイナミクス