

## 金ナノワイヤーの光学特性

(東大院理) ○高畑 遼, 山添 誠司, 小安 喜一郎, 佃 達哉

### Optical properties of Au Nanowires

(Univ. of Tokyo) ○Ryo Takahata, Seiji Yamazoe, Kiichirou Koyasu, Tatsuya tsukuda

【序】ミセル中であらかじめ1次元配列したAu(I)錯体をゆっくりと還元することで直径が約1.6 nmで、長さが数 $\mu\text{m}$ に及ぶ金ナノワイヤー (AuNWs) が合成できることを、2007年にHalderらがはじめて報告した[1]。AuNWsは通常の金ナノロッド (AuNRs) よりも圧倒的に大きい構造異方性をもつことだけでなく、直径が電子準位の離散化が顕在化するサイズ領域であることが構造上の大きな特徴である。新しい機能を探索するため、これまで触媒作用などの性質が調べられた[2]が、光学特性については詳細な報告がない。そこで本研究では、高純度のAuNWsを湿式調製し、紫外から赤外までの吸収スペクトルを測定した。また、配向を制御しながらAuNWsをガラス基板表面に配列する簡便な方法を開発し、吸収スペクトルの偏光角依存性から光学特性を明らかにした。

【実験】0.09 mmolの塩化金酸4水和物と3.6 mmolのオレイルアミンを20 mLのシクロヘキサン中で2時間攪拌した後、13.5 mmolのトリイソプロピルシランを加えて6時間静置し、粗製AuNWsを得た。これに30 mL程度の*n*-ヘキサンを加え、 $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ に冷却し、一晩静置することで高純度なAuNWsを沈殿させ、回収した。次に、粗精製AuNWs分散液にアミノシランで表面修飾したガラス基板を浸して固定し、分散媒を蒸発(液面の降下速度: 約0.5 mm/h)させることでAuNWsをガラス基板上に配列させた。ガラス基板上に固着されたAuNWsの配列は原子間力顕微鏡(AFM)により確認した。高純度AuNWsを用いて、紫外可視赤外域の3つのスペクトルを測定した。配列を制御しガラス基板表面に固着したAuNWsの偏光を用い吸収スペクトルと、偏光の電場とAuNWsの長軸がなす角に対する吸光度の依存性を測定した。

【結果と考察】上記の粗製AuNWsはAuNPsを不純物として含むため、AuNWsの分散液を冷却することでAuNWsのみを沈殿として高純度に回収することに成功した。図1に典型的な透過電子顕微鏡像を示す。球状金ナノ粒子(AuNPs)の不純物が除去されていることに加え、直径1.4 nmのAuNWsがAu(1, 1, 1)面に垂直に伸長した構造をもつことが明らかになった。また、精製後のTEM像から、AuNWsの長さ分布を評価したところ、数百nm程度であることがわかった。精製したAuNWsの吸収スペクトル

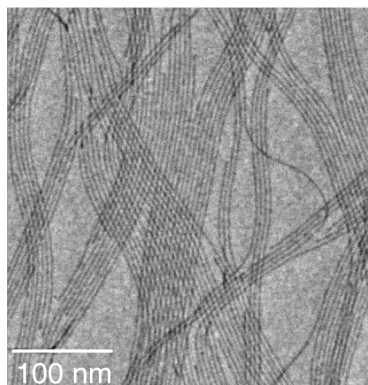


図1. 透過型電子顕微鏡像

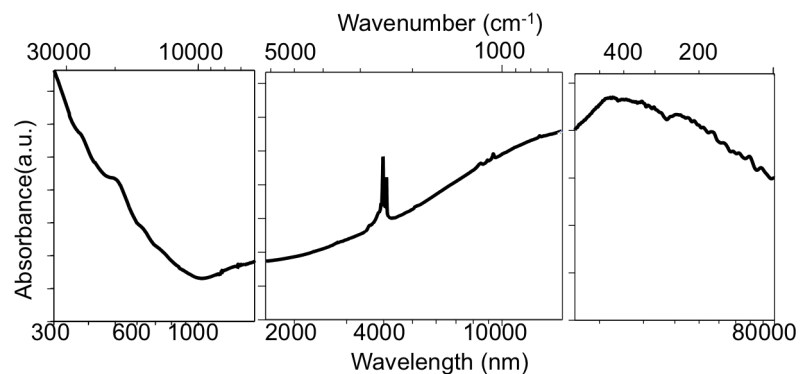


図2. AuNWsの紫外可視赤外領域の吸収スペクトル.

ルを紫外可視近赤外、赤外、遠赤外の3つの波長領域において測定したところ、22000 nm をピークとし、近赤外から遠赤外を超えるほどのブロードな吸収帯があることがはじめて明らかになった(図2)。

以下の二つの理由から、赤外域に観測された吸収帯を AuNWs の長軸方向の表面プラズモンに帰属した。

1) 吸収波長：一般的に AuNRs などの長軸モードの表面プラズモンはアスペクト比の増大に応じて長波長シフトする[3]。アスペクト比が数百である AuNWs の光吸収帯が赤外から遠赤外領域に観測された事は、アスペクト比が数十程度の金構造体よりも長波長領域に吸収帯を持つとする予想と一致する。

2) 偏光依存性：まず、AuNWs を配向制御しつつ固着したガラス基板表面の AFM 像を図3に示す。図中の x 軸は、固着時のシクロヘキサンの液面に対して平行方向を表す。図中で y 軸方向にみられる太い一次元構造では、複数の AuNWs が形状を保持したままバンドルを形成している。図3より、大部分の AuNWs が液面に対して垂直方向に配列していると結論できる。配列制御は、以下の機構によるものと推定される。AuNWs は表面を有機配位子であるオレイルアミンに保護されており、シクロヘキサンの液面から鉛直下向きに表面張力を受ける。蒸発により液面が降下する際に表面張力により AuNWs は鉛直下向きに引っ張られ、液面に対して垂直に配向する。

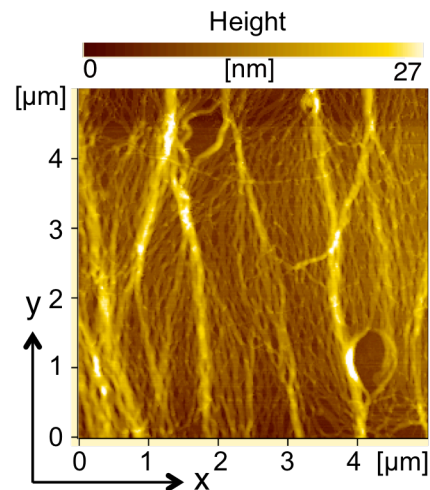


図3. ガラス基板上に固定した AuNWs の AFM 像。

次に、ガラス基板上に配列させた AuNWs の偏光吸収スペクトルを図4(左)に示す。AuNWs の赤外域のブロードな吸収帯では、長軸と平行な偏光を用いて測定した場合、長軸方向と垂直な場合よりも赤外領域の吸収強度が増大した。図4(右)に、y 軸と偏光電場のなす角を 15°おきに変化させながら測定した吸光度をプロットした。光の電気ベクトルが長軸に平行であるとき、吸光度が最大となることがわかった。

以上の根拠に基づいて、赤外域にみられたブロードな吸収帯は AuNWs の長軸方向の表面プラズモンによるものと結論した。なお、374、493、742 nm に観測された吸収ピークについても、赤外領域のピークと同じ偏光依存性が見られた。これらのピークの帰属については現在検討中である。

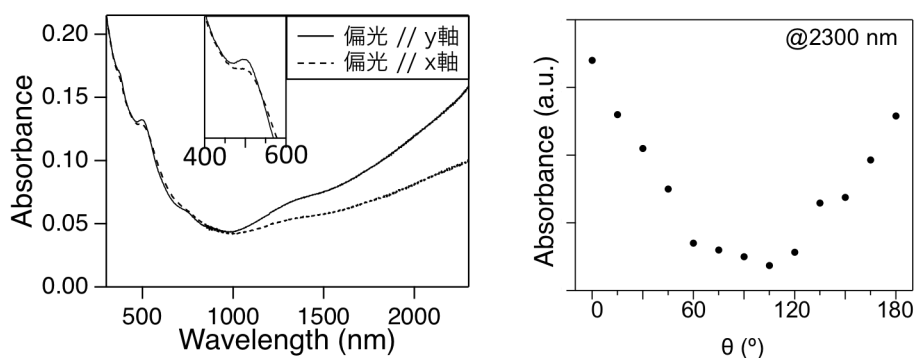


図4. (左)ガラス上の AuNWs の偏光吸収スペクトル、(右)偏光電場と y 軸に対する吸光度

#### 【参考文献】

- [1] Halder, A.; Ravishankar, N. *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 1854.
- [2] Hu, L.; Cao, X. Q.; Yang, J. H.; Li, M.; Hong, H. Y.; Xu, Q. F.; Ge, J. F.; Wang, L. H.; Lu, J. M.; Chen, L.; Gu, H. *W. Chem. Commun.* **2011**, *47*, 1303.
- [3] Pérez-Juste, J.; Pastoriza-Santos, I.; Liz-Marzán, L. M.; Malvaney, P. *Coor. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 1870.