

銀コート AFM チップを駆使した単一量子ドットの発光挙動制御

(関西学院大理工) ○増尾貞弘, 高田広樹

Control of the Emission Behavior of a Single Quantum Dot by a Silver-coated AFM tip

(Kwansei Gakuin Univ.) ○Sadahiro Masuo, Hiroki Takata

【序】半導体量子ドット(QD)の注目すべき特徴の1つは、一光子吸収により、1つのQD内に複数の励起子を生成できることであり、この過程を利用することで、太陽電池や発光材料の高効率化が期待されている。しかしながら、多くの場合、複数の励起子は Auger 再結合によって1つの励起子に減少してしまう。この Auger 再結合を利用することにより、単一QDを単一光子発生源として用いることも可能である。つまり、Auger 再結合を制御することが重要である。我々はこれまで、単一QDを金属ナノ構造体のプラズモンと相互作用させることにより、Auger 再結合の制御を試みてきた[1-3]。その結果、金属ナノ構造体の存在により、Auger 再結合よりも速く複数の励起子から発光させることに成功してきた。このメカニズムを詳細に解明するためには、単一QDと金属ナノ構造体間の距離の制御が重要である。我々は、AFM マニピュレーションを用い、単一金ナノ粒子を単一QDに近づけることにより距離制御を行うことも試みている。しかしながら、このAFM マニピュレーションでは nm スケールでの明確な距離制御が困難であることがわかってきた。そこで本研究では、金属ナノ構造体として銀コート AFM 探針(銀チップ)を用い、AFM の分解能で距離制御を試みた。これにより、銀チップを単一QDに nm スケールで近づけ、その距離に応じた単一QDの発光挙動について検討を行った。

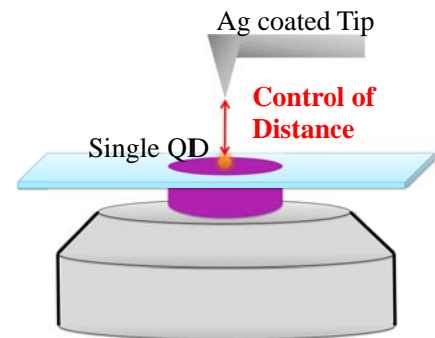


Fig. 1 The concept of this work

【実験】QDには、CdSe/ZnS(蛍光ピーク 605 nm)を用い、ガラス基板上に分散させることで測定用試料とした。銀チップは、シリコン製の AFM カンチレバーに銀をスパッタすることにより作製した。測定は以下の手順で行った。ピコ秒パルスレーザー(波長 405, 465 nm)をラジアル偏光にした後、AFM を組み込んだ共焦点顕微鏡に導入した。単一QDに対しレーザー光を照射することで、蛍光強度、蛍光寿命、および光子アンチバンチング挙動を測定した後、単一QDに対して銀チップを任意の距離で近づけ、その距離に応じた単一QDの発光挙動変化を測定した。また、2つの励起波長を用いることで発光挙動に対する励起波長依存性も検討した。

【結果と考察】単一QDに対して銀チップを任意の距離近づけ、その距離に応じた発光挙動を測定した結果を Fig. 2 に示す。励起波長 405 nm(a-j)では、銀チップ-単一QD間の距離が短くなるほど、近づける前(a, e)に比べて蛍光強度は低くなり(b, c)、光子アンチバンチング挙動を

示す確率が低下し(f, g), 蛍光寿命は短寿命化した(i)。一方, 励起波長 465 nm(k-t)では, 銀チップを QD に近づけると, 蛍光寿命と光子アンチバンチング挙動は 405 nm 励起の場合と同様に变化した(p, q, s)。しかし, 蛍光強度の変化は 405 nm 励起の場合とは異なり, 銀チップを近づけるにつれて増加した(l, m)。また, 銀チップを遠ざけると, どちらの励起波長においても発光挙動は近づける前の挙動に戻る事がわかり, 銀チップのアプローチに依存したリバーシブルな結果を得ることに成功した。

以上の結果から, 次のようなメカニズムを考えることができる。プラズモンは, QD の励起過程 (励起速度), および緩和過程(輻射・無輻射速度)に影響を与える。蛍光の短寿命化を伴う光子アンチバンチングの確率低下は, 銀チップによって輻射・無輻射速度が速くなり, Auger 再結合が起こる前に複数の励起子が発光したことに起因すると考えられる。一方, 励起波長依存性は, 銀チップに生成したプラズモンによる増強電場の強度が励起波長に依存し, QD の励起速度が变化したことに起因したと考えられる。これらの効果は, 単一 QD と銀チップ間の距離に依存するため, 距離が短いほど顕著に影響が表れたと考えられる。以上のように, 1 つの QD に対して銀チップを近づけ, その距離に応じた単一 QD の発光挙動を見出すことに成功した。

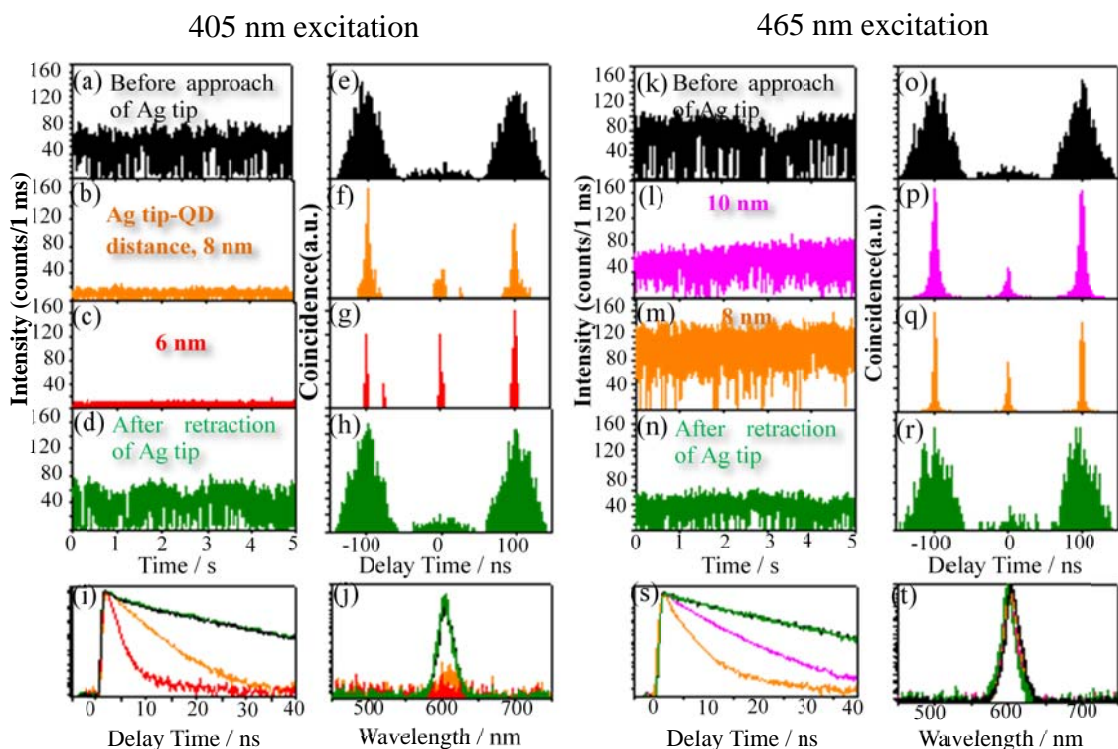


Fig. 2 Fluorescence intensity (a-d, i-l), photon correlation histograms (e-h, m-p), fluorescence decay curves (q, s) and fluorescence spectrum (r, t) of the single QD depending on the single QD-Ag tip distance.

【参考文献】

- [1] Masuo, S. Naiki, H. Machida, S. Itaya, A. *Appl. Phys. Lett.*, 95, 193106 (2009)
- [2] Naiki, H. Masuo, S. Machida, S. Itaya, A. *J. Phys. Chem. C.*, 115, 23299 (2011)
- [3] Masuo, S. Tanaka, T. Machida, S. Itaya, A. *J. Photochem. Photobio. A.*, 237, 24 (2012)

1C02

超高速時間分解近接場顕微測定による金ナノロッドにおける プラズモン波ダイナミクスの時空間観測

(分子研¹, 総研大², 早大・理工³) ○西山 嘉男¹, 成島 哲也^{1,2}, 井村 考平³,
岡本 裕巳^{1,2}

Spatio-temporal observation of plasmon-wave dynamics in gold nanorods by ultrafast time-resolved near-field optical microscopy

(Institute for Molecular Science¹, The Graduate Univ. for Advanced Studies²,
Waseda Univ., School of Advanced Science and Engineering³)

○Yoshio Nishiyama¹, Tetsuya Narushima^{1,2}, Kohei Imura³, Hiromi Okamoto^{1,2}

[序] 貴金属ナノ構造体は、プラズモンを起源として光をナノスケールに閉じ込めることができる特異な性質を持ち、様々な分野で注目されている。その性質を理解し利用するためには、プラズモンの時間的・空間的な特徴を直接観測することが基礎科学的な重要性をもつ。しかしながら、プラズモンの空間スケールと位相緩和の時間スケールを考慮すると、ナノメートルの空間分解能と 20 fs を切る時間分解能を必要とし、これを同時に実験的に実現するのは容易ではない。

近接場光学顕微鏡(SNOM)はプラズモンの空間構造を可視化するのに強力な手法であるが、我々は光パルス整形技術の適用によって、20 fs を切る時間分解能を実現する超高速 SNOM 装置を開発した[1]。本研究では、超高速時間分解 SNOM 測定を、金ナノロッドにおけるプラズモンのダイナミクス観測に適用した。

[実験] 本研究で用いた超高速 SNOM 装置は既報のもの[1]を基本に改良を加えたもので、チタンサファイアレーザー (パルス幅 12 fs, スペクトル幅 80 nm)、マイケルソン干渉計、分散補償光学系、SNOM から構成される。SNOM では、約 100 nm の開口を持つ近接場ファイバースコープによって回折限界を超えた空間分解能を実現できるが、光ファイバーによる分散のため大幅なパルス幅の広がり (12 fs→数 ps) が生じる。そのため、回折格子対、チャープミラー、可変形鏡を用いたパルス整形を組み合わせることで分散の前補償を行った。パルス波形の最適化は、プローブ直下で BBO 結晶により発生した第二高調波 (SHG) の強度が最大になるようフィードバックをかけることで行った。パルス波形の最適化後に得られた近接場光の SHG 自己相関信号から、近接場光のパルス幅は約 15 fs と評価された。試料の時間分解測定では金の二光子誘起発光 (TPI-PL) を検出した。プラズモン共鳴は TPI-PL における二光子励起の中間状態となる。近接場超短パルス対を用いて試料の各位置でポンプ・プローブ測定を行い、時間遅延の関数として TPI-PL 強度を検出することでプラズモンのダイナミクスを観測した。また、プラズモンの空間構造を観測するために、狭帯域の波長可変 fs レーザー (波長 680-1600 nm, スペクトル幅<5 nm) を用いて TPI-PL を検出する近接場二光子励起イメージング測定を行った。実験試料として長さの異なる 2 つの金ナノロッド a, b を電子線描画法により作成した。サイズは試料 a: 長さ 405 nm, 幅 55 nm, 厚さ 20 nm, 試料 b: 長さ 1050 nm, 幅 70 nm, 厚さ 20 nm であった。

[結果・考察] 長さの短い金ナノロッド試料 a は励起光パルスのスペクトル幅内に単一のプラズモン共鳴(共鳴波長 ~840 nm)を示した (図 1)。近接場二光子励起イメージングによりその

空間構造を観測したところ、定在波状のプラズモン波動関数に対応する空間振動パターンが確認され、3次の縦プラズモンモードであることが分かった(図 2(a))。ナノロッド上で時間分解信号を観測したところ、装置応答である SHG 自己相関信号に比べてプラズモンの位相緩和に由来する信号の広がりが見事に確認できた(図 2(b))。この広がりから位相緩和時間が 15 fs であると評価した。

一方、より長さの長い試料 b では光パルスのスペクトル幅内に二つのプラズモン共鳴(共鳴波長 ~805 nm, ~865 nm)が確認され (図 1)、それぞれの共鳴波長での近接場二光子励起像(図 3(b),(c))から、それらが7次および6次の縦プラズモンモードに対応することがわかった。このロッド内部で時間分解信号を測定すると、位置により時間応答の異なる信号が確認され、例えばロッドの端近傍では信号のリカレンスが観測された(図 3(a))。さらに、各位置での時間分解信号から時間分解近接場像を再構成すると、像の特徴的な時間変化が観測された。時間遅延 0 fs での過渡近接場像では、二つの異なるモードが同時に励起されるために空間振動パターンが不明瞭であるが、時間遅延が 20 fs 近傍になると6次と7次のモードに対応する明瞭な空間パターンが交互に出現する変化が観測された (図 3(d), (e))。この空間パターンの交替はプラズモンの振動周期の約 1/2 (1.3 ~ 1.5 fs)で起こっていた。これは二つのプラズモンモードの位相が、二つのモードの同時励起後 20 fs で反転していることを表している。位相の反転は励起された二つのプラズモンの振動数の違いによって生じ、実際に二つのモードの共鳴振動数の差から 20 fs 付近で位相が反転することをモデル計算でも再現することができる。即ち、本研究でプラズモンの波のダイナミクスを空間像の時間変化として観測することに成功した。

[1] H. J. Wu, et al. Appl. Phys. Express, 5, 062002 (2012).

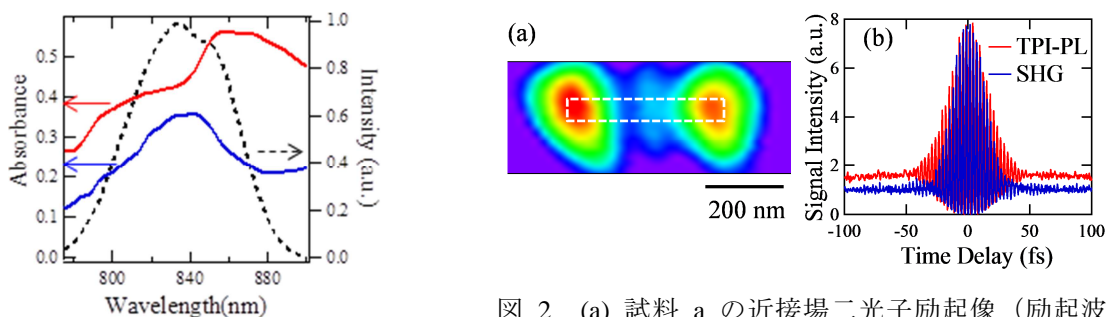


図 1 試料 a(青線), b(赤線)の近接場消光スペクトルおよび照射超短パルスのスペクトル (黒破線)。

図 2 (a) 試料 a の近接場二光子励起像 (励起波長 840nm)。破線はロッドの概形。(b) 試料 a の時間分解 TPI-PL 信号 (赤線) および BBO の SHG 自己相関信号 (青線)。

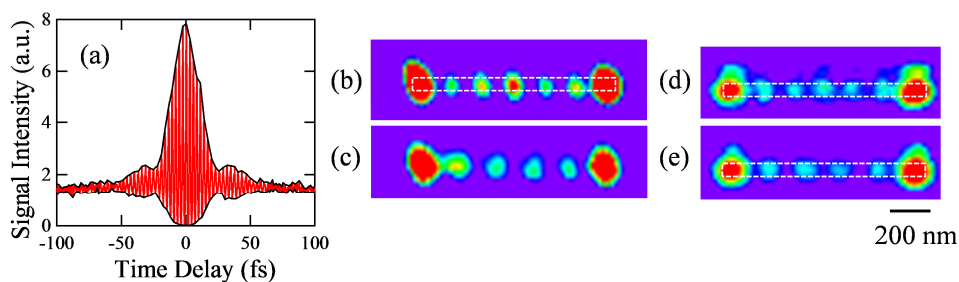


図 3 (a) 試料 b の時間分解 TPI-PL 信号。(b, c) 励起波長 800 nm (b), 870 nm (c)での試料 b の近接場二光子励起像。破線はロッドの概形。(d, e) 遅延時間 18.4 fs (d), 19.7 fs (e)での過渡近接場像。

金属ナノ構造体のキラリティ獲得に伴う
ナノスケール局所光学活性の変化

(分子研*, 総研大**) ○成島哲也^{*,**}, 橋谷田俊^{*,**}, 岡本裕巳^{*,**}

Changes in local optical activity
induced by increasing chirality of metallic nanostructures
(Inst. Mol. Sci. *, The Graduate Univ. for Advanced Studies **)

○Tetsuya Narushima^{*,**}, Shun Hashiyada^{*,**}, Hiromi Okamoto^{*,**}

【序】 金属ナノ構造体は、プラズモン共鳴により光と強く相互作用し、その周辺に局在した増強光電場を発生する。この局在光電場の強度はナノ構造体の形状や内在する空隙の大きさなどの構造因子に強く依存する[1]。近年、ナノ構造体がキラルな形状を有した場合に、光学活性が発現することが報告されている[2]。我々は、構造のキラリティによって光学活性が発現する機構を解明するため、近接場光を用いた顕微手法により、ナノ構造体内部の局所的な円二色性(CD)の空間分布を可視化し、ナノ構造体の形状やサイズと光学活性の関連を調べている[3]。今回は、複数のアキラルな原子・官能基の会合によりキラルな分子を形成するように、二つのアキラルな“C”型ナノ構造体を2次元平面内で接近させてキラルな“S”型ナノ構造体を形成し、系がキラリティを獲得するに伴い変化する局所的なCD分布を調べた結果について報告する[4]。個々には光学活性を発現しないアキラルなナノ構造体が、接近し会合することによって光学活性を発現する過程を観察することにより、光学活性発現のプロセスに関するキラルな電磁気学的相互作用についての知見が期待される。

【実験】 試料には、電子線描画法によってガラス基板上に作製した、文字“C”型と“S”型の形状を有する二種類の2次元金ナノ構造体を用いた。C型構造は円環(リング)の4分の3の形状に相当し、実際に作製したC型ナノ構造体の外径、内径、金膜の厚みはそれぞれ、750 nm, 375 nm, 35 nmであった。このアキラルなC型ナノ構造体二つの端点同士を接近させ接続することにより、キラルな構造であるS型ナノ構造体を構築した。本報告では、これらのナノ構造体が示すCDについて、通常のCD分散計を用いた巨視的な測定とナノ構造体内部の局所的なCD分布の観察により検討を行った。局所的なCD分布の観察では、二つのC型ナノ構造体の端点間の距離(d)を段階的に減少させることによりアキラルからキラルに形状を遷移させ、それに伴い光学活性が発現する過程を追跡した。CD信号の値には、左・右円偏光に対する吸光度の差 $\Delta A = A_{LCP} - A_{RCP}$ と定義したものをを用いた。

【結果と考察】 図1にC型，S型そしてSの鏡文字型ナノ構造体の巨視的なCDスペクトルを示す。アキラルなC型ナノ構造体では顕著な大きさのCD信号が確認されなかったが，キラルなSとその鏡文字型ナノ構造体では700 nm以長の波長域で互いに $\Delta A=0$ に対して対称な（反転した）CD信号が現れた。この巨視的な光学活性の起源を明らかにするため，ナノ構造体内部の局所的なCD分布を観察した結果を図2に示す。単体のC型ナノ構造体では，文字Cの書き始めの点と終点において，それぞれ正と負のCDが観察された（図2(a)）。すなわち，正と負のCD信号がナノ構造の対称軸に対して反対称に分布していた。このC型ナノ構造体二つの始点同士を接近させてSの鏡文字型ナノ構造体を段階的に形成したところ（図2(b-f)），二つのC型ナノ構造体が近接する領域において正のCD信号が増強した。この局所CD信号はC型構造体の端点間が物理的に接続していない比較的遠方($d \geq 350$ nm)より単調に増加することが分かった。このことは，CD信号の増大が，金属内の伝導電子が二つのC型構造間を行き来することで生じるのではなく，二つのC型構造の間の遠隔的な電磁相互作用に起因していることを示唆する。

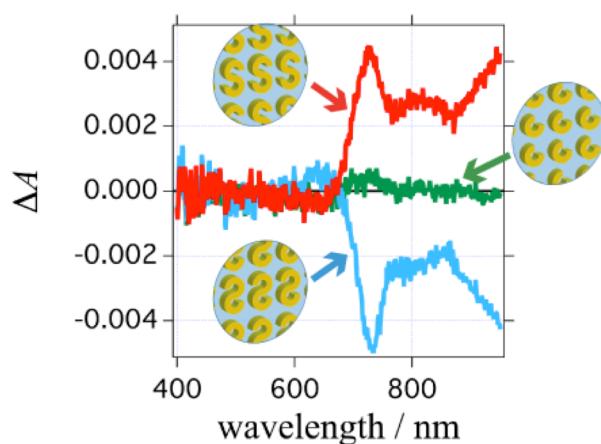


図1 C型とS型ナノ構造体のCDスペクトル
Reprinted with permission from [4]. Copyright 2014 American Chemical Society.

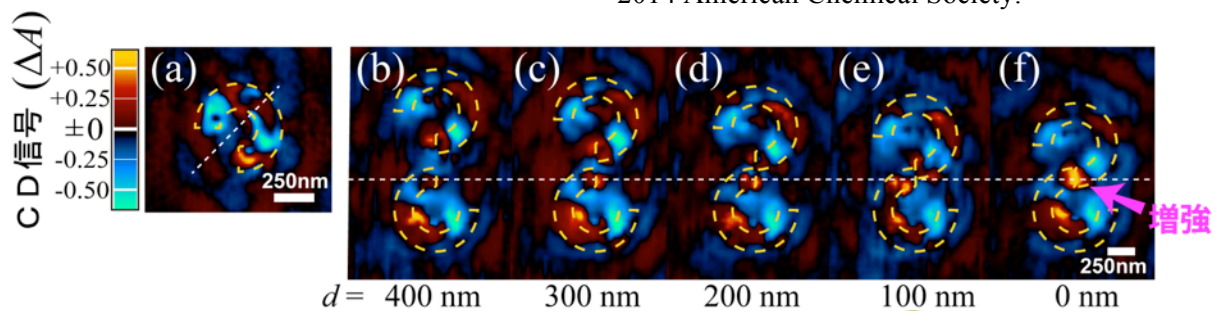
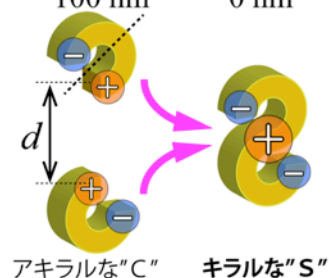


図2 (a)アキラルなC型ナノ構造体単体と(b-f)その会合によるキラルなS型ナノ構造体の形成過程における局所CD分布の変化。励起波長は785 nm。

Reprinted with permission from [4]. Copyright 2014 American Chemical Society.



参考文献

- 1 H. Okamoto & K. Imura, *J. Phys. Chem. Lett.*, **4**, 2230-2241 (2013).
- 2 V. K. Valev, J. J. Baumberg, C. Sibilia & T. Verbiest, *Adv. Mater.* **25**, 2517 (2013).
- 3 T. Narushima & H. Okamoto, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **15**, 13805 (2013), *J. Phys. Chem. C*, **117**, 23964 (2013), 成島哲也, 橋谷田俊, 岡本裕巳, *表面科学*, **35**, 312 (2014).
- 4 T. Narushima, S. Hashiyada & H. Okamoto, *ACS Photonics*, accepted (DOI: 10.1021/ph500171t).

プラズモン物質のナノ光学イメージング

(分子研・総研大) 岡本裕巳

Nano-optical imaging of plasmonic materials

(Inst. Mol. Sci. and Grad. Univ. Adv. Studies) Hiromi Okamoto

【序】貴金属ナノ構造に代表されるプラズモン物質は、光電場の局在・増強によって特異な光学特性を示し、ナノ構造物質作成法の進展と相まって非常に多くの研究がなされている。その特性を理解・制御して使うためには、光電場の空間構造を可視化することが一つの有効な研究手段となる。ところがプラズモン物質における光電場構造の空間スケールは、共鳴する光の波長よりも本質的に小さく、通常の光学顕微鏡を用いたのでは、その空間構造を可視化できない。この観点から我々は、光を用いて回折限界を超える空間分解能の得られる近接場光学顕微鏡によるナノイメージングをプラズモン物質に適用し、光の局在を観察してきた。化学的な方法による微粒子、その自己組織化による集合構造の他、電子線描画法により作成した試料を対象として、様々な貴金属ナノ構造体における特徴的な局在光電場の観測を行った。またプラズモンの動的な側面に着目し、超高速近接場イメージング法を開発して時間分解計測を行った。更に、プラズモンのキラリティに着目し、近接場円二色性 (CD) イメージング法を開発して測定を行った。ここでは、これらの一連の研究の手法開発と、典型的な測定結果とその解釈の一端について述べる。

【実験手法】我々は、金属薄膜上の微小開口に光を導入した時に発生する近接場光を利用する、開口型近接場光学顕微鏡を用いた[1-3]。実際の開口は、先鋭化した光ファイバーの先端に作成されている(光ファイバープローブ)。開口から試料を光照射し、外部に透過してくる光を検出する透過型測定の外、フェムト秒光パルスを開口から照射し、金属ナノ構造から発する二光子誘起発光強度を検出して二光子励起確率でイメージングする手法を開発し、局在光電場の可視化に用いた。超高速測定では、フェムト秒パルスをポンプ光とプローブ光に分け、遅延時間を設けて光ファイバープローブから試料に入射する。試料からの応答(透過光強度や二光子発光強度)を遅延時間の関数として測定することで時間分解計測を行った。光ファイバーによる分散のためパルス幅が大きく広がるが、分散補償系をプローブ入射前に挿入することで、最短で15fsを切る時間幅のパルスを近接場照射することが可能となった。CD測定では、左右円偏光を一定周期で繰返す偏光変調した光を試料に対して外部から照射し、試料を透過した光を開口プローブで拾ってその強度を測定し、復調することで局所的なCD信号を得た[6]。

【非等方的金ナノ粒子のプラズモン波】単一微粒子にはその形状で決まる共鳴プラズモンモードがあり、共鳴振動数の光を用いた近接場光学像によって、プラズモンモードの波動関数(二乗振幅)の空間構造を可視化できることを明らかにした[1-3]。典型例として、金ナノロッドのプラズモン波のイメージを図1に示す。観測波長が長波長に向かうにつれて波の空間振動数が小さくなっ

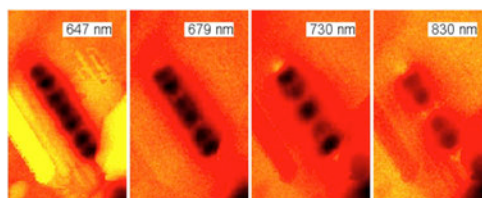


図1 金ナノロッド ($20 \text{ nm}^D \times 510 \text{ nm}^L$) の近接場透過像。測定波長は左から 647, 679, 730, 830 nm。

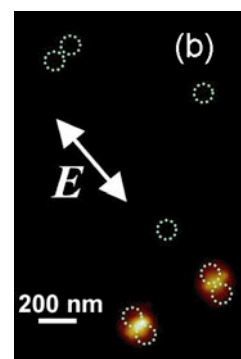


図2 金微粒子 (100 nm^D) 二量体の近接場二光子励起像。点線は微粒子の位置と概形、矢印は入射偏光。

ており、プラズモンの分散関係を反映している。「箱の中の粒子」モデルの波動関数に対応する。1次元系のロッドの他、2次元系の三角形プレート[1]、円形ディスク[2-4]等のプラズモン波の観測と解析を行った。

【微粒子集合体の局在光電場】複数の貴金属微粒子が十分近い距離に近づいて集合構造を作ると、微粒子プラズモン間の相互作用により、微粒子間の空隙に極めて強い光電場が局在すると予測され、この局在増強光電場が表面増強ラマン散乱の主要な起源であると考えられてきた。我々は球状金微粒子二量体について、近接場光学像を計測し、実際に強い光電場が微粒子空隙に局在することを実験的に示し(図2)、またこれがラマン散乱を増強していることを示した[1-3]。多数の微粒子が集合した系においても、特徴的な増強光電場の空間構造を見出した[3]。

【プラズモンの超高速ダイナミクス】金ナノ構造のプラズモンの寿命は高々20fsであり、その時空間挙動を直接調べるため、20fsを超える時間分解能で近接場光学測定が必要となる。我々は100fs程度のパルスによる近接場測定でプラズモン緩和後の熱的過程を調べたほか[1,2]、15fsのパルスを用いた測定で、プラズモンの時空間ダイナミクスの直接測定に成功した[5]。図3は金ナノロッドの時間分解近接場光学像の例で、空間特性の異なる二つの共鳴プラズモンモードを短パルスで同時コヒーレント励起した後の、プラズモン波の時間発展を反映する光学像が得られている。

【キラルなプラズモン】キラルな分子と同様、キラルな金属ナノ構造のプラズモン共鳴でも光学活性が現れる。2次元構造では、その面内で鏡像体と重ならなければキラルである。我々は典型例としてS字型金ナノ構造で近接場による局所的なCD測定を行った[6,7]。図4にSとSの鏡像体の近接場CDイメージを示す。Sと鏡像体でCD信号が反転し、また局所的に非常に強いCD信号(同じ試料のマクロな信号に比べ2桁程度強い)が得られることが示された。更に、キラルでない構造においても、局所的な強いCD信号が得られることを明らかにした[8]。

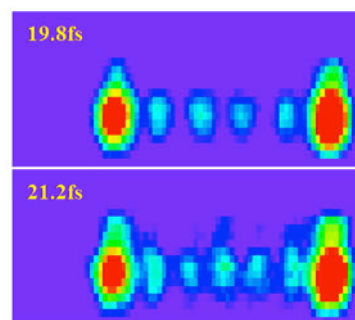


図3 金ナノロッド ($1200 \text{ nm}^L \times 75 \text{ nm}^W \times 20 \text{ nm}^H$) の時間分解近接場二光子励起像。入射パルスは 15 fs, 830 nm, 遅延時間は上が 19.8 fs, 下が 21.2 fs。

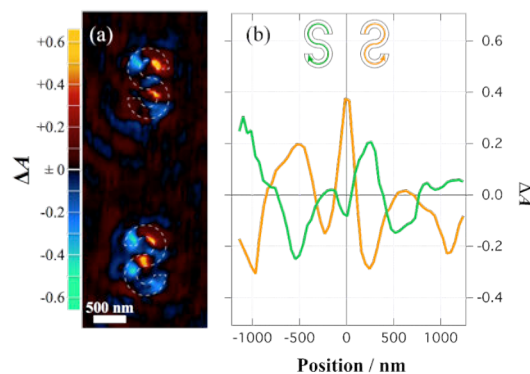


図4 S字型金ナノ構造(厚さ 35 nm) の近接場 CD 像(a)とその構造に沿った CD 信号のラインプロファイル(b)[7]。観測波長は 785 nm。Reproduced with permission. © 2013 American Chemical Society.

【文献】

- [1] Okamoto, Imura, *Prog. Surf. Sci.* **84**, 199 (2009).
- [2] Okamoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **86**, 397 (2013).
- [3] Okamoto, Imura, *J. Phys. Chem. Lett.* **4**, 2230 (2013).
- [4] Imura, Ueno, Misawa, Okamoto, McArthur, Hourahine, Papoff, *Opt. Express* **22**, 12189 (2014).
- [5] 西山ら, 本当論会 1C02.
- [6] 成島ら, 本当論会 1C03.
- [7] Narushima, Okamoto, *J. Phys. Chem. C* **117**, 23964 (2013).
- [8] 橋谷田ら, 本当論会 2P027.

1C06 イオン液体中に調製された金ナノ粒子の微視的構造

(¹日大文理、²北大触セ、³千葉大院融合) ○畠山義清¹、朝倉清高²、十代健¹、西川恵子³

Microscopic Structure of Au Nanoparticles Synthesized in Ionic Liquids

(¹Nihon University, ²Hokkaido University, ³Chiba University)

○Yoshikiyo Hatakeyama¹, Kiyotaka Asakura², Ken Judai¹, Keiko Nishikawa³

【緒言】イオン液体と物理的なドライプロセスを組み合わせ、金属・合金ナノ粒子調製法が数多く開発されている。¹またイオン液体中では、ナノ粒子の触媒能が増強されることから、その組み合わせによる触媒活性・選択性の制御が検討されている。²我々はこれまで、スパッタ法によるイオン液体中への金ナノ粒子調製において、粒径制御因子を解明してきた。³⁻⁵今回これを元に、様々なサイズの金ナノ粒子を調製した。X線吸収微細構造(XAFS)測定から得られる構造パラメータを吟味し、粒子がどのような構造になっているか議論を展開する。

【実験】1-ethyl-3-methylimidazolium、1-butyl-3-methylimidazolium、1-octyl-3-methylimidazolium をカチオン、tetrafluoroborate をアニオンとして有するイオン液体([C₂mim]BF₄、[C₄mim]BF₄、[C₈mim]BF₄)、および 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate([C₄mim]PF₆)の温度を変化させ、アルゴンイオンスパッタリングにより、サイズの異なる金ナノ粒子を調製した。スパッタ装置はサンヨー電子のSC-704を用いた。小角X線散乱(SAXS)測定(リガク、NANO-Viewer)により得られた散乱パターンの解析から、粒径分布を導出した。XAFS 測定は高エネルギー加速器研究機構のフォトンファクトリーにおいて行い、広域X線吸収微細構造(EXAFS)の解析から、結合距離、配位数等の構造パラメータを求めた。

【結果・考察】Fig. 1 に調製した金ナノ粒子のサイズを示した。ここでのサイズは SAXS パターンから得られた粒径分布のピーク位置のことである。これら 27 種の異なる試料の EXAFS を解析し、得られたパラメータをサイズに対してプロットする。[C₂mim]BF₄ 中の金ナノ粒子のサイズ *D* と半値全幅 *W*、EXAFS から得られた構造パラメータを Table 1 に示した。粒子のサイズに対応して、配位数

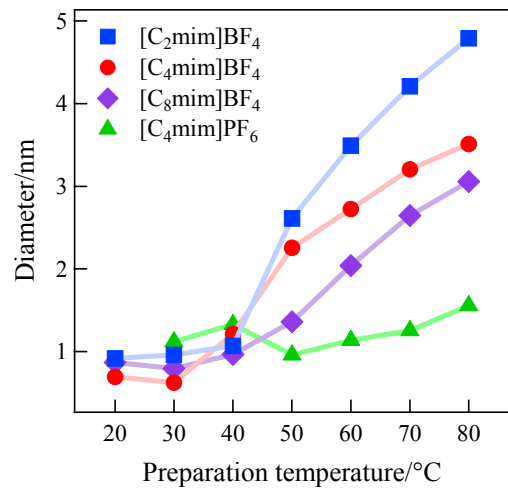


Fig. 1. 調製された粒子のサイズ

Table 1. [C₂mim]BF₄ 中の金ナノ粒子の EXAFS 解析結果

Temperature/°C	<i>D</i> /nm (<i>W</i> /nm)	CN ^a	<i>R</i> /Å ^b	ΔE /eV ^c	$\sigma/10^{-2}$ Å ^d	<i>R</i> factor/% ^e
20	0.9 (0.6)	4.4 ± 0.7	2.77 ± 0.01	-4.1 ± 2.0	6.8 ± 1.2	2.7
30	1.0 (0.8)	5.6 ± 0.8	2.78 ± 0.01	-3.9 ± 2.0	7.7 ± 1.0	1.9
40	1.1 (1.1)	7.3 ± 1.0	2.81 ± 0.01	-2.3 ± 1.9	8.0 ± 1.0	1.4
50	2.6 (1.4)	9.5 ± 1.3	2.84 ± 0.01	-1.1 ± 1.9	8.4 ± 1.0	0.6
60	3.5 (1.7)	9.2 ± 1.3	2.85 ± 0.01	-0.7 ± 1.9	7.0 ± 1.0	0.3
70	4.2 (1.9)	9.6 ± 1.4	2.86 ± 0.01	-0.7 ± 1.8	6.7 ± 1.0	0.4
80	4.8 (2.5)	9.9 ± 1.4	2.86 ± 0.01	-0.5 ± 1.8	6.7 ± 1.0	0.3

^a配位数 ^b結合距離 ^cエネルギーシフト ^dDW 因子 ^e $\frac{\sum \{k^3 \chi(k)_{\text{obs}} - k^3 \chi(k)_{\text{calc}}\}^2}{\sum \{k^3 \chi(k)_{\text{obs}}\}^2} \times 100$

と結合距離が変化していることがわかる。変化傾向を把握するため、Fig. 2 にサイズに対する全試料の配位数を示した。図中の記号は Fig. 1 と同様である。横軸のエラーバーは分布の半値全幅、縦軸のエラーバーは fitting の解析誤差を示している。また、図中の実線は理論的に求められたサイズ⁶と配位数⁷の変化傾向を示している。これより、イオン液体と金ナノ粒子の相互作用は小さいことがわかる。実際、EXAFS 振動のフーリエ変換においても、金同士の結合に相当するピークのみが現れた。

Table 1 から、[C₂mim]BF₄ 中の金ナノ粒子の最小結合距離は 2.77 Å であることがわかる。我々は金ナノ粒子中に、この短い結合を持つ原子と、バルク様の長い 2.88 Å の結合長を持つ原子が同時に存在しているのではないかと考えた。そこで Table 1 のように求めた配位数について、2.77 Å の結合長を有する原子の配位数 n_S と 2.88 Å の結合長を有する原子の配位数 n_B にその重みを分離した。その結果が Fig. 3 に示されている。図中の記号は Fig. 1 と同様であるが、 n_S が closed、 n_B が open となっている。実線は Cuboctahedron、破線は Octahedron の場合に幾何構造から、表面原子と内部原子に分離した配位数を示している。Icosahedron の場合は Cuboctahedron の変化傾向と一致する。これらは Fig. 2

と同様に理論的に求められたサイズ⁶と配位数⁷を用いており、その変化傾向は実験値を分離した配位数の傾向と一致している。また、これらの配位数の和は、分離前の配位数とほぼ一致しており、EXAFS 的に矛盾しない。したがって、イオン液体中の金ナノ粒子では、表面原子の結合長が短くなっていることが推察される。一方変化傾向は一致するものの、エラーバーもあり、粒子の幾何構造まで考察することは難しい。

講演では、結合距離の変化や X 線吸収端構造の解析結果を含めて議論を展開し、粒子の構造変化のサイズ依存性や幾何構造について考察する。

【引用文献】

- (1) Lovelock, K. R. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 5071.
- (2) Migowski, P.; Dupont, J. *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 32.
- (3) Hatakeyama, Y.; Okamoto, M.; Torimoto, T.; Kuwabata, S.; Nishikawa, K. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 3917.
- (4) Hatakeyama, Y.; Takahashi, S.; Nishikawa, K. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 11098.
- (5) Hatakeyama, Y.; Onishi, K.; Nishikawa, K. *RSC Adv.* **2011**, *1*, 1815.
- (6) Häberlen, O. D.; Chung, S.-C.; Stener, M.; Rösch, N. *J. Chem. Phys.* **1997**, *106*, 5189.
- (7) Fritsche, H.-G.; Benfield, R. *Z. Phys. D* **1993**, *26*, 15.

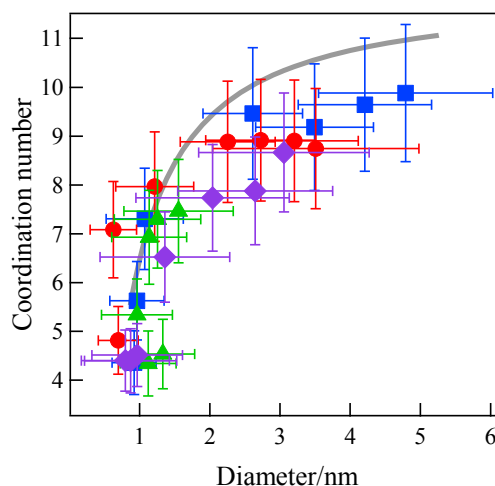


Fig. 2. 金ナノ粒子の配位数変化

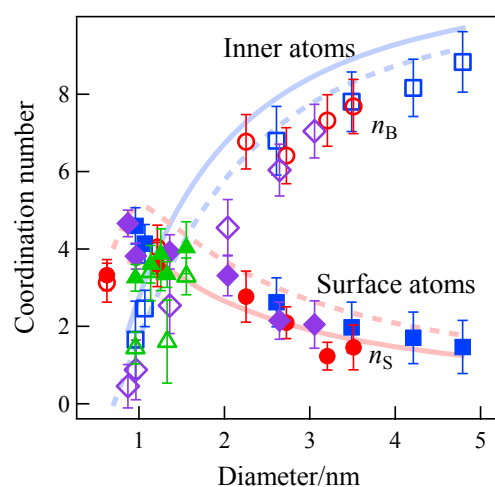


Fig. 3. 配位数を分離した結果

1C07

光還元法による銅ナノ粒子の可逆的合成とその反応性に関する研究

(中央大・理工) ○田中秀樹, 青木拓也, 西田直樹

Regenerative synthesis of copper nanoparticles by photoreduction and their catalytic activity

(Chuo Univ.) ○Hideki Tanaka, Takuya Aoki, Naoki Nishida

【序】銅ナノ粒子は、周期表上では金と同じ11族に属する金属元素でありながら非常に安価でありまた反応性に富んでいることから、高価な貴金属ナノ粒子の代替として非常に注目を集めている。しかし、実際には貴金属ナノ粒子の合成に比べると、銅イオンを非常に還元しづらいことから、ヒドラジン等の過激な還元剤を用いる必要があるなど合成が困難であった。ところで、こうした還元困難な系では、たびたび光還元法の適用が検討されるが、こうした光によって誘起される合成反応のうち、特に重要なものとして光合成が知られている。これは、太陽光によって糖類分子を生成し、これらをエネルギーに変換する循環型の反応系である。このような系を人工的に実現するためには、光によって化学物質を生成し、その後これらを分解してエネルギーに変換した後、その分解物を再度生成系に循環させることが肝要であり、そのためにはこれらの反応系を可逆的に進行させることが不可欠である。しかし通常、このような可逆的な系を実現するためには、自然界で見られるように、高度に構造化された超分子的構造を構築することが必要となりがちであった。こうした観点から本研究では、光還元法を用いることによって、過激な還元剤を使用することなく銅ナノ粒子を合成することを試みた。また合成されたナノ粒子の酸化的分解とそこからのナノ粒子再生についても検討した。

【実験】酢酸銅とポリビニルピドリドン (PVP) をエタノールに溶解させ、この溶液に対して超高圧水銀ランプによる紫外線照射を行った。こうして得た溶液の消光スペクトルおよび電子顕微鏡測定を行った。またこの溶液を大気に暴露させたものと、そこへさらに紫外線照射を行ったものについても同様の測定を行った [1,2]。

【結果と考察】酢酸銅と PVP の混合溶液に紫外線照射を行ったところ、酢酸銅の淡青色が次第に退色したあと徐々に着色が起こり、最終的には赤褐色のコロイド溶液が得られた。この溶液の消光スペクトルを測定したところ、図 1(a)に示したように、570 nm 付近にブロードなピークが観測された。これは銅ナノ粒子の表面プラズモン共鳴に特有の波長域に現れていることから、光還元反応によって銅ナノ粒子が生成したと

考えられる。実際こうして得られた溶液を素早くサンプリングし電子顕微鏡観察を行ったところ、5 nm 程度のナノ粒子が多数観察された。一方、こうして得た溶液を大気に暴露したところ、速やかに退色して最終的には淡青色の溶液が得られた。この溶液のスペクトルは、図 1(b)に示したように、700 nm 近傍にブロードなピークが観測された。これは反応前に観測した酢酸銅溶液とほぼ同等であったことから、空気中の酸素によって銅ナノ粒子が酸化的に分解され、銅イオンに戻ったと考えられる。さらにこうして得た溶液に再び紫外線照射を行ったところ、赤褐色のコロイド溶液が得られ、図 1(c)に示したように、(a)とほぼ同等のスペクトルが観測された。以上の結果から、本反応系においては、光還元法によって銅ナノ粒子が得られること、またこれは酸素によって酸化物に変換されることなく銅イオンに酸化的に分解されること、そしてこれらの両反応は可逆的に進行可能であることがわかった。

[1] N. Nishida, A. Miyashita, N. Hashimoto, H. Murayama, H. Tanaka, *Eur. Phys. J. D.*, 63 (2011) 307.

[2] N. Nishida, A. Miyashita, T. Tsukuda, H. Tanaka, *Chem. Lett*, 42 (2013) 168.

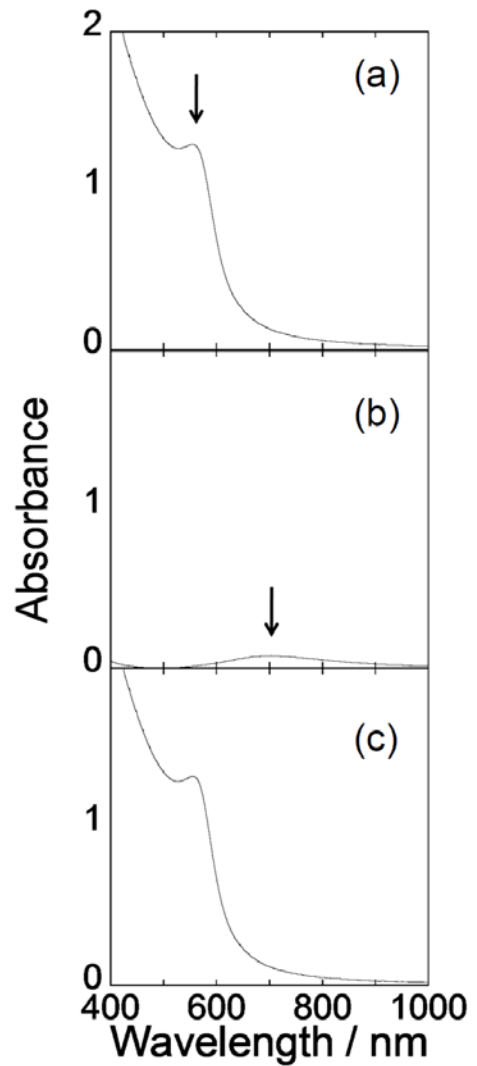


図 1. 混合溶液の消光スペクトル:
(a) 紫外線照射後、(b) 大気暴露後、
(c) 再度紫外線照射後

金ナノロッド溶解による新規ロッド状ロジウムナノフレームの合成

(九大院・総理工¹, 九大先導研²) ○中島 幸範¹, 服部 真史², 辻 正治^{1,2}

Fabrication of Rh nanoframes by dissolution of Au nanorods

(Department of Applied Science for Electronics and Materials, Graduate School of Engineering Sciences, Kyushu Univ.¹, Institute for Materials Chemistry and Engineering, Kyushu Univ.²) ○Yukinori Nakashima¹, Masashi Hattori², and Masaharu Tsuji^{1,2}

【序】

金属ナノ微粒子は、粒子のサイズ・形状・組成を制御することで、量子サイズ効果の発現によりバルク状態の金属とは、異なるユニークな特性を示すことが知られている。その中でも、白金族のプラチナ (Pt)・パラジウム (Pd)・ロジウム (Rh) のナノ微粒子は、自動車・工場等から出される人体・環境に悪影響な有毒成分である窒素酸化物、炭化水素、一酸化炭素の浄化触媒として盛んに研究されている。しかし、白金族金属は埋蔵量が非常に少なく、今後価格の高騰や、供給不足が懸念されており、使用金属量の低減が求められている。この問題の解決手段の一つとして、ナノフレームと呼ばれる中空構造が注目されている。ナノフレームは、中実構造に比べ使用金属量が少なく、また比表面積も大きくなるため触媒活性の向上が期待できる (図 1)。従来、ナノフレームの作製法には、ガルバニック置換反応が用いられている。この反応では、酸化還元電位の低い金属をコア、酸化還元電位の高い金属をシェルとしたコアシェルナノ粒子を合成する際に、電位の高いシェル金属が電位の低いコア金属から電子を奪うことで、コアの金属が溶出しナノフレーム構造を形成する。そのため、ガルバニック置換反応での中空粒子の形成は、酸化還元電位に依存し、作製できる金属種に制限がある。白金族の中でも、Pt・Pd の 2 つは、比較的酸化還元電位が高いため、ガルバニック置換反応を利用できるが、Rh は酸化還元電位が低いため、ナノフレームの合成は困難である。本研究では、ナノフレーム形成が困難である Rh に着目し、第 1 段階で Au ナノロッドをコア、Rh をシェルとする Au@Rh ナノ微粒子を合成し、第 2 段階でコアの Au ナノロッドを酸化的エッチングにより溶解させるという新規ロッド状ロジウムナノフレームの合成を試みた結果を報告する。

【実験】

第 1 段階の Au@Rh ナノ微粒子合成は、Au ナノロッド水溶液 (大日本塗料製) に保護剤として臭化ヘキサデシルトリメチルアンモニウム (CTAB)、還元剤としてアスコルビン酸を加

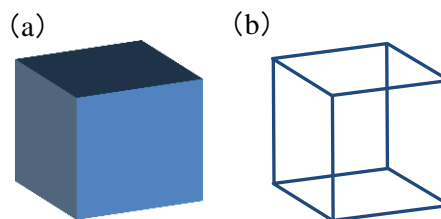


図 1. (a) 中実構造のナノ粒子、
(b) 中空構造のナノフレーム。

え、塩化ロジウム (RhCl₃) 水溶液を Au と Rh が mol 比 1 : 5 となるように混合し、オイルバスを用いて 90°C で 3 時間加熱・還元して合成した。第 2 段階の Rh フレーム合成は、合成した Au@Rh ナノ微粒子のコア部にある Au をハロゲンイオンを用いて酸化的エッチングにより溶解させるため、5% HCl を添加して、90°C で 12 時間加熱を行った。微粒子の構造と組成の評価は、透過型電子顕微鏡 (TEM) と、エネルギー分散型 X 線分析 (EDS) を用いて行った。

【結果と考察】

図 2(a), (b) に第 1 段階で合成した Au@Rh ナノ微粒子の TEM, TEM-EDS 像を示す。表面に凹凸が多い形状をとっており、EDS の結果から、ナノ微粒子の中心部に Au、側面部に Rh の元素が集中して分布している。このことから Au コア Rh シェルのナノ微粒子の合成が確認できる。

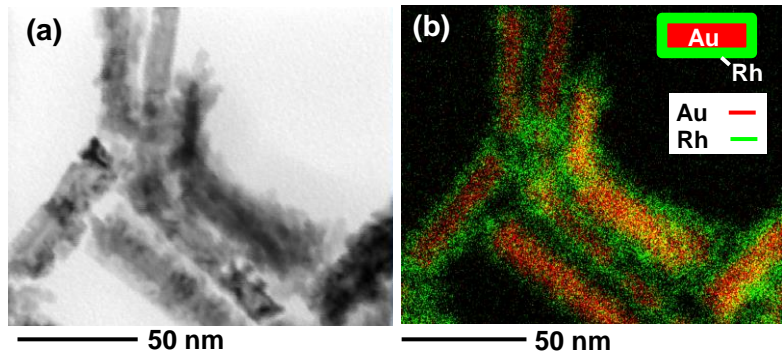


図 2. Au@Rh ナノ粒子の(a) TEM と(b) TEM-EDS による観察結果。

また、合成した Au@Rh ナノ微粒子の Rh シェルは、層状成長ではなく、複数の核が成長する島状成長で成長したことが考えられる。次に、第 2 段階の HCl 添加後の TEM, TEM-EDS 像を図 3(a), (b) に示す。図 3(a) から、ナノ微粒子の中心部が空洞になっていることが分かる。また、EDS の結果から、元素比率が

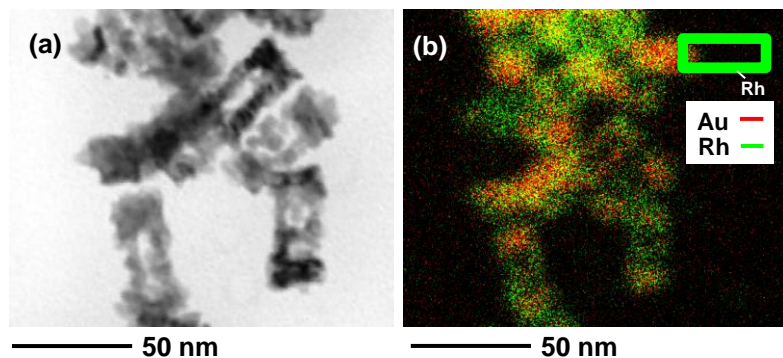


図 3. Rh ナノフレームの(a) TEM と(b) TEM-EDS による観察結果。

Au : Rh ≒ 1 : 9 で構成される Rh ナノフレームが生成していることが確認された。生成機構としては、図 4 に示すように Au@Rh ナノ微粒子表面部の凹凸部の欠陥から酸素、塩化物イオン、水素イオンが侵入し、コア部分の Au が徐々に溶解され、最終的に、Rh を主成分とするナノフレームの形成に至ったと考えられる。

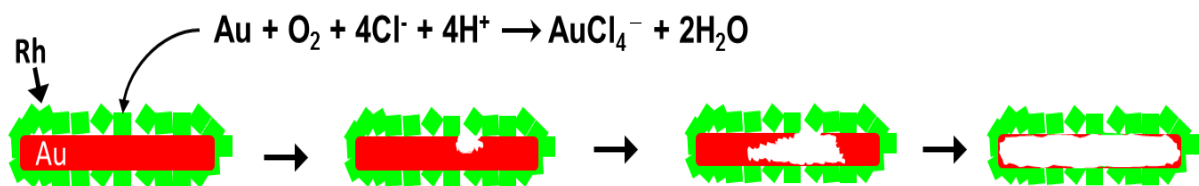


図 4. Rh ナノフレームの生成機構。

極細金ナノロッド：合成、および光学特性と安定性の評価

(東大院理¹、京大 ESICB²)

○高畑 遼¹，山添 誠司^{1,2}，小安 喜一郎^{1,2}，佃 達哉^{1,2}

Au ultrathin nanorods: synthesis and evaluation of stability and optical properties

(The Univ. of Tokyo¹, ESICB, Kyoto Univ.²)

○Ryo Takahata¹, Seiji Yamazoe^{1,2}, Kiichirou Koyasu^{1,2}, Tatsuya Tsukuda^{1,2}

【序】短軸長数十 nm の金ナノロッド (Au NRs) の光学特性と安定性については、長軸と短軸に由来する 2 つの表面プラズモン共鳴 (SPR) をもつこと[1]や、高温において球状金ナノ粒子 (Au NSs) へと変形すること[2]が知られている。一方、短軸長が ~ 1.6 nm の極細金ナノワイヤー (Au UNWs) は触媒[3]や圧力センサー[4]などへ応用されつつあるが、長さが 100 nm 以下の極細金ナノロッド (Au UNRs) の系統的な合成の報告はなく、SPR の挙動や安定性に関する知見は得られていない。本研究では、Au UNRs の長さがその光学特性や安定性に及ぼす影響を系統的に調べた。

【実験】20 mL のシクロヘキサンに 0.05 mmol の塩化金酸四水和物と 5 mmol のオレイルアミン (OA) を加え、12 時間攪拌し、黄色の溶液を得た。この原液および、140、300、540 mL のシクロヘキサンで希釈した溶液に対して、9 mmol のトリイソプロピルシランを還元剤として加え、室温で約 30 時間静置した。これをおよそ 10 mL まで濃縮後、ヘキサンを加え約 200 mL に希釈した溶液を -20°C まで冷却することで、不純物である球状金ナノ粒子を取り除き、Au UNRs を沈殿として得た。この高純度の Au UNRs をシクロヘキサン溶液に分散し、紫外可視近赤外分光法 (UV-Vis-NIR) により光学特性を評価した。Au UNWs のシクロヘキサン分散液にアミノシランで修飾したガラス基板を浸し、液面が 1 時間あたり 0.5 mm 程度降下する速度で蒸発させ、固着した。Au UNWs が液面に対してほぼ垂直に固着していることを原子間力顕微鏡で確認した後に、その光学特性を偏光分光法により評価した。1.0–0.1 mg/mL の濃度の OA のシクロヘキサン溶液に分散させた Au UNRs の安定性を、 $30\text{--}60^{\circ}\text{C}$ の間で評価した。また 0.05 mg/mL の OA のシクロヘキサン溶液に分散した Au UNRs の 60°C における分解過程を、UV-Vis-NIR と TEM によって追

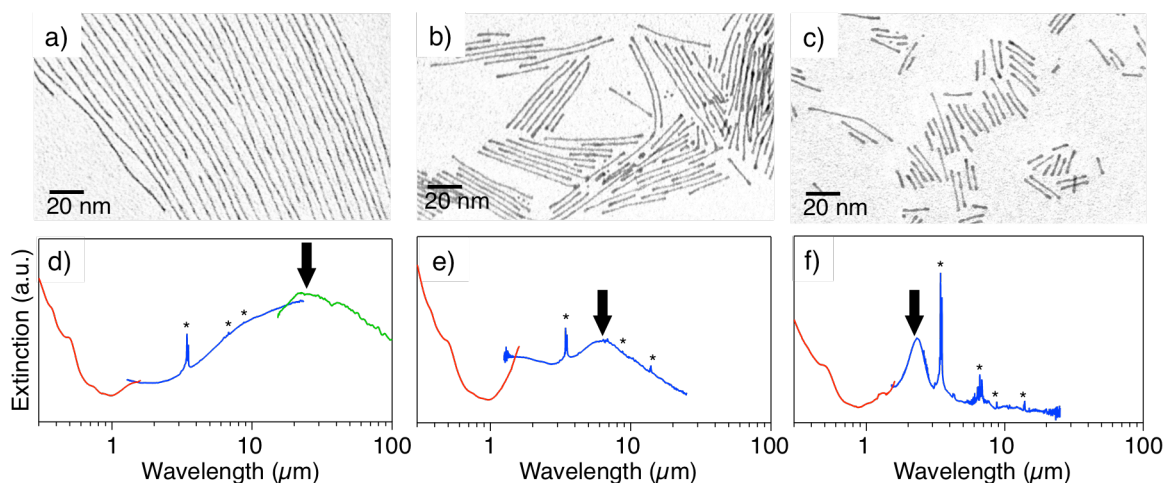


図 1. a)希釈なし b) 8 倍に希釈 c)16 倍に希釈した場合の TEM 像。d)–f)はそれぞれの TEM 像と対応する吸収スペクトル。アスタリスクはオレイルアミンの振動に由来する。

跡した。

【結果と考察】

1. 光学特性

さまざまな濃度の前駆体溶液から合成した Au UNRs の典型的な TEM 像と光学スペクトルを図 1 に示す。前駆体溶液の濃度が低くなるに従って、Au UNRs の平均長が 370、40、20 nm と短くなった。これは OA を鋳型とする Au(I) からなる前駆体ポリマーの長さが、前駆体溶液の濃度の低下とともに短くなるためであると考えられる。493 nm 付近に見られるピークは Au NSs の SPR のピーク位置 (~520 nm) とは異なっていることから、Au UNRs には SPR の短軸モードに対応するピークは存在しないと言える。全長が短くなるに従って短波長シフトするピークが赤外域に観察された。これは、Au UNRs の SPR の長軸モードと類似した挙動であることから、SPR の長軸モードに帰属した。配向を制御してガラス表面に固着した Au UNRs の偏光スペクトルを測定したところ、赤外域のピーク強度は Au UNRs の長軸と光の電場の方向が一致したときに増大した。この結果は、赤外域のピークが SPR の長軸モードであることを支持している[5]。

2. 安定性

Au UNRs をデバイスや触媒に応用する際には、形状を保つ必要があり、その安定性に関する情報が不可欠である。540 mL のシクロヘキササンで希釈して合成した Au UNRs を対象として、シクロヘキササンに分散した状態の安定性を調べたところ、溶液の温度と溶液中の過剰な OA の濃度が極めて重要であることがわかった。例えば、60°C では Au UNRs は 15 分程度で完全に分解するが、30°C では 6 時間程度まで寿命が延びた。一方、60°C という比較的高温でも、OA の濃度を 0.1 mg/mL から 1 mg/mL に増やすことで、寿命を 30 分から 7 時間程度に延ばすことができた。

Au UNRs の分裂過程を UV-Vis-NIR により追跡した (図 2)。時間とともに SPR の長軸モードは短波長シフトしながら強度が減少したが、その代わりに 520–540 nm のピーク強度が増大した。約 15 分後の TEM 像では Au UNRs に加えて平均粒径が約 1.7 nm の Au NSs が主に観測された。一方、1 時間後には Au UNRs は観測されず、平均粒径 13 nm の Au NSs のみが観測された。これらの結果から、Au UNRs はまず粒径が 1–2 nm 程度の Au NSs に断裂しながら長さが短くなり、その後、発生した Au NSs 同士が凝集して粒径が増大するものと考えられる。Au UNRs は、面心立方格子の 111 面が長軸方向に積層した構造を持つことが知られている[6]。この表面には、図 4 の矢印で示したような不連続面が存在する。OA の濃度が十分でない場合には、この溝周辺の金原子の熱拡散によってくびれ構造が深くなり、最終的に微小な Au NSs の断裂にいたるものと考えられる。従って、OA は Au UNRs に吸着することで金原子の移動を抑制し、形状の保持に寄与するものと考えられる。

【参考文献】

[1] Pérez-Juste, J. *et al.*, *Coor. Chem. Rev.* **2005**, 249, 1870. [2] Karim, S. *et al.*, *Nanotechnology* **2006**, 17, 5954. [3] Hu, L. *et al.*, *W. Chem. Commun.* **2011**, 47, 1303. [4] Gong, S. *et al.*, *Nat. Comm.* **2014**, 5, 3132. [5] Takahata, R. *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136, 8489. [6] Huo, Z. *et al.*, *Nano Lett.* **2008**, 8, 2041.

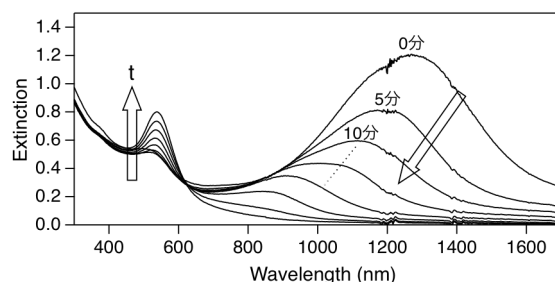


図 2. 60°C下、0.05 mg/mLにおける経時変化。

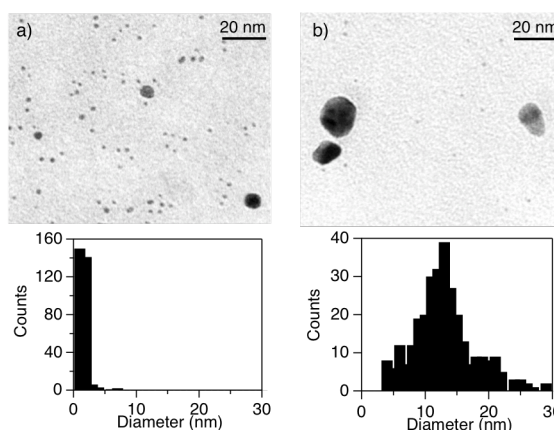


図 3. a) 15分後と b) 1時間後の TEM 像と粒径分布。

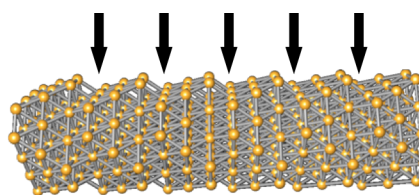


図 4. Au UNRs の原子構造の模式図。