

3C01

Pd-Ag コア-シェルナノプレートの励起素過程と コヒーレント音響フォノンダイナミクス

(関学大・理工)○坂口卓也, 田原一彬, 小川ひとみ, 王莉, 壺井基裕, 玉井尚登

Elementary relaxation processes and coherent acoustic phonon dynamics of Pd-Ag core-shell nanoplates

(Kwansei Gakuin Univ.) ○Takuya Sakaguchi, Kazuaki Tahara, Hitomi Ogawa,
Li Wang, Motohiro Tsuboi, Naoto Tamai

【序】金属ナノ微粒子は、局在表面プラズモン共鳴(LSPR)が形や大きさ、周囲の環境などの影響を受けて、消失スペクトルが大きく変化する。特に、Pd を球状ナノ微粒子からナノプレート(NPLs)にすると、紫外領域から近赤外領域にブロードな LSPR バンドを持つようになる。さらに、銀を添加するとコア-シェル構造を取り、LSPR バンドが近赤外から可視領域に変化する[1]。Pd および Pd-Ag NPLs は、Au や Ag ナノ粒子と比べて熱に強いことが報告されており、これらの性質を利用して光熱治療などへの応用が期待されている[1]。しかし、Pd NPLs や Pd-Ag コア-シェル NPLs に関する励起素過程やコヒーレント音響フォノンダイナミクスに関する研究は、これまで報告されていない。本研究では、Pd-Ag コア-シェルナノプレートを合成すると共に、銀の添加に伴う励起素過程およびコヒーレント音響フォノンダイナミクスの変化について、フェムト秒可視～近赤外過渡吸収分光を用いて評価を行ったので報告する。

【実験】一酸化炭素雰囲気下で Pd 前駆体を 60°C で加熱し、Pd NPLs を合成した[2]。その Pd NPL 分散液に量の異なる硝酸銀水溶液と還元剤を加え、1 分間攪拌した後、約 1 日静置し、Pd-Ag NPLs を合成した[1]。構造は走査型透過電子顕微鏡 (STEM) で評価し、Pd と Ag の存在比は誘導結合プラズマ質量分析計(ICP-MS)で評価を行った。可視領域に LSPR バンドを持つ試料は、Ti: Sapphire laser の第二高調波 (400 nm)、近赤外領域に吸収ピークを持つ試料は基本波 (800 nm) で励起し、フェムト秒過渡吸収分光測定を行った。試料は全てアルゴン置換した。

【結果と考察】STEM 像から、合成した Pd NPLs は、 50 ± 4 nm の稜長を持つ(図 1(a))。Ag を添加してもそのサイズに変化は観測されず(図 1(b))、コア-シェル型として上下に Ag が累積していると考えられる[1]。一方、Pd-Ag NPLs の LSPR ピークは、銀の添加量が増加すると共に、短波長側へシフト

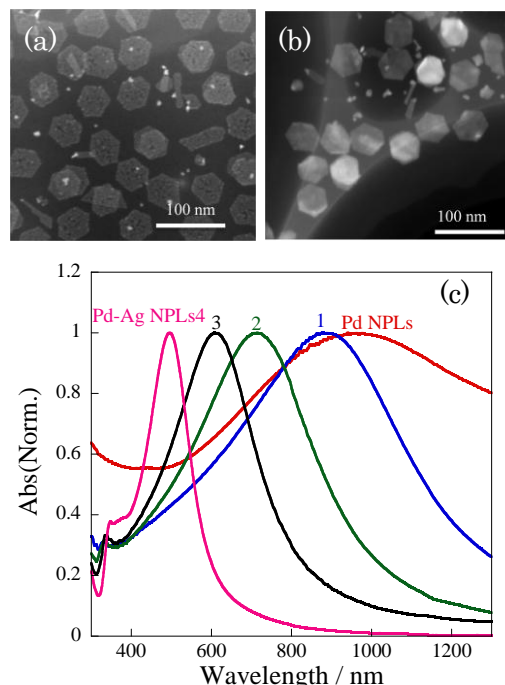


図 1. (a) Pd NPLs, (b) Pd-Ag NPLs の STEM 像, (c) 消失スペクトル(銀の量が少ない順に 1, 2, 3, 4 とする)

トした(図 1(c))。

図 2 に, Pd-Ag NPLs 4 のフェムト秒過渡吸収スペクトルを示す。Pd NPLs は, ブリーチピークシフトが観測されなかったが, Pd-Ag NPLs はコヒーレント音響フォノンに対応するブリーチピークシフトが観測された。

Pd-Ag NPLs 4 のブリーチピークダイナミクスを高速フーリエ変換(FFT)により解析した結果, メインの周波数成分が確認でき (36.5 GHz, 図 3 挿入図), ブリーチピークダイナミクスの一成分解析とほぼ対応した (振動周期 26.6 ps)。また, Ag の量が増加するにしたがって, 振動周期は十数%増加した。工学シミュレーションソフトを用いて, 振動モードの解析を行った。その結果, 有力な 2 つの振動モードとして Tip mode と Edge mode が得られた(図 4)。これらのモードはどちらも Pd NPLs の厚みのみを増加させても周波数に変化は見られなかったのに対して, Ag を Pd NPLs の上下につけ, Ag の厚みを変えると周波数が減少(振動周期は増加)した。FFT とブリーチピークダイナミクスの解析結果に対応した周波数の振動モードは, breathing に対応する対称的な Tip mode であると考えられる(図 4(a))。また, Pd-Ag NPLs の振動周期の変化は, 厚み方向の増加による構造の変化によるものではなく, Ag の割合が増加することによる Pd-Ag NPLs の物理的性質の変化によるものと示唆される。

Pd NPLs の electron-phonon の時定数は, 320 fs と非常に早い値を取った。それに対して, Pd-Ag NPLs の electron-phonon の時定数は, 銀が増加する事により長くなり, Pd-Ag NPLs 4 の時定数は, 920 fs となり, Ag の bulk の electron-phonon の時定数とほぼ変わらない値 (875 fs)となった。

【参考文献】

- [1] X. Huang, S. Tang, B. Liu, B. Ren, N. Zhen, *Adv. Mater.*, 2011, **23**, 3420–3425.
- [2] X. Huang, S. Tang, X. Mu, Y. Dai, G. Chen, Z. Zhou, F. Ruan, Z. Yang, N. Zheng., *Nature*, 2011, **6**, 28-32.

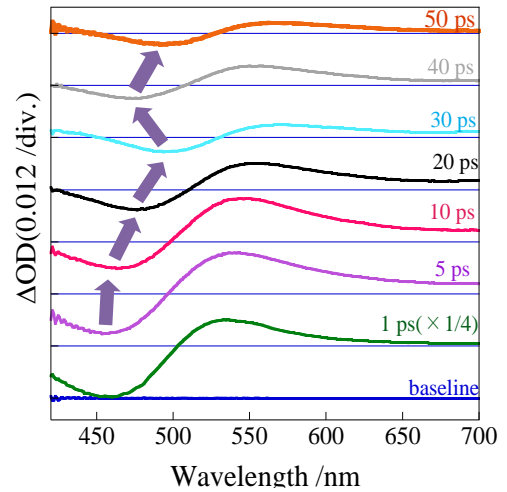


図 2. Pd-Ag NPLs 4 の過渡吸収スペクトル

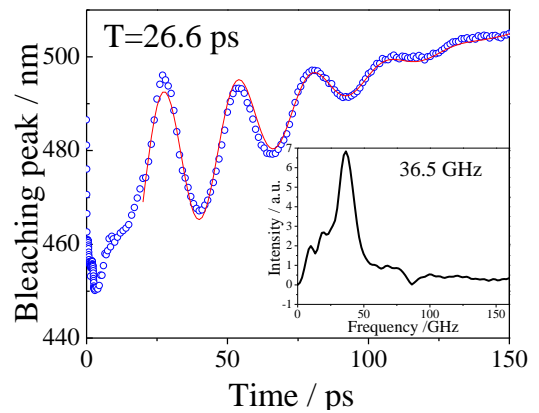


図 3. Pd-Ag NPLs のブリーチピークシフトダイナミクスと FFT スペクトル(挿入図)

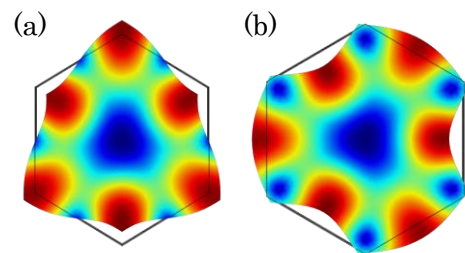


図 4. Pd-Ag NPLs の振動モード計算 (a) Tip mode (39.3 GHz), (b) Edge mode (43.3 GHz)