

シード法により調製される金ナノロッドの成長過程追跡

(¹千葉大院融合、²愛教大教育、³日大文理)○畠山義清¹、森田剛¹、佐々木昂²、十代健³、西川恵子¹、日野和之²Tracking of the Growth Processes of Gold Nanorods Synthesized
by Seed-mediated Method(¹Chiba University, ²Aichi University of Education, ³Nihon University)○Yoshikiyo Hatakeyama¹, Takeshi Morita¹, Koh Sasaki², Ken Judai³, Keiko Nishikawa¹, Kazuyuki Hino²

【緒言】金ナノロッドは棒状の金ナノ粒子であり、触媒や医療への応用が見込まれる物質である^[1,2]。我々は以前、シード法により調製される金ナノロッドの成長過程を、時間分解小角 X 線散乱 (TR-SAXS) 法を用いて追跡し、サイズ面から成長過程について報告している^[3]。また、時間分解 X 線吸収端近傍構造 (TR-XANES) 測定により、溶液中の金がロッドへと変化する過程を追跡し、2013 年の分子科学討論会で発表を行った^[4]。今回、より長時間にわたる TR-SAXS 測定とその S/N 比向上、そして紫外可視吸収分光 (UV-vis) 測定の解析結果から、より具体的な成長過程の議論が可能となった。金ナノロッドへと成長するシードの割合まで含めて、その成長過程を詳細に議論する。

【実験】高エネルギー加速器研究機構共同利用実験施設フォトンファクトリー小角 X 線散乱ステーション BL-6A において TR-SAXS 測定を行った。測定中に金の濃度が変化しないことの確認と補正のため、X 線の吸収測定も同時に行った。また、UV-vis 測定も同時に行い、吸収スペクトルを測定した。この吸収スペクトルから、TR-XANES 測定時と反応速度が一致していることを確認している。さらに十分に成長した粒子のサイズと形状を透過型電子顕微鏡 (TEM) により観察した。

【結果・考察】Fig. 1 に、最終的なアスペクト比が 6 となるように調製した金ナノロッド溶液の、TR-XANES スペクトルを示した。反応が進むにつれて、ピークが顕著となり、バルクの金へ近づいていることがわかる。これに対応する SAXS パターンを Fig. 2 に示した。こちらでは XANES スペクトルよりも長時間反応を追跡している。散乱強度の増加が 4000-8000 秒で停滞するが、これは XANES スペクトルの解析結果と一致する。より詳細にサイズを議論するために SAXS パターンをフーリエ変換し、得

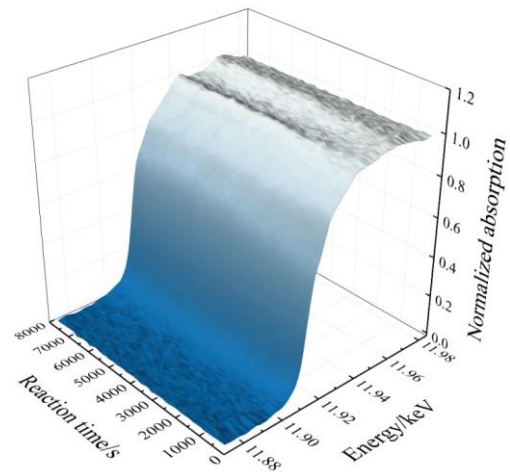


Fig. 1 TR-XANES スペクトル

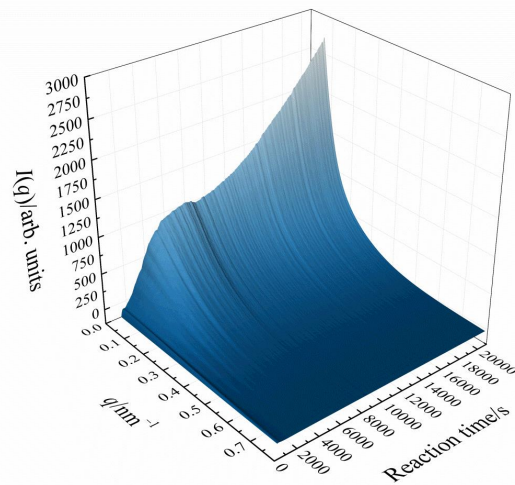


Fig. 2 TR-SAXS パターン

られた距離分布関数 ($P(r)$) を Fig. 3 に示した。このグラフにおいて、 $P(r)=0$ となる r の値が金ナノロッドの最大長に対応する^[5]。このグラフから、反応の初期において成長速度が早いことがわかる。また、ロッドの成長が進むにつれて、距離分布関数にショルダーが現れている。これはTEM観察の結果から、立方体状の粒子が生成しているためと考えられる。

一方、UV-vis の測定結果からは、長波長側に現れるプラズモンバンドのピーク位置より、粒子のアスペクト比が決定される。算出されたアスペクト比の時間変化を Fig. 4 に示した。これより、粒子の異方的な成長は、4000 秒までに完了していることがわかる。SAXS の散乱強度増加は 4000 秒以降停滞し、8000 秒付近から再度増加している。つまり、4000 秒以降、金ナノロッドは等方的に成長しているということになる。実際には、1 週間程度でアスペクト比 6 まで成長するため、わずかながら異方的な成長が起きていると考えられる。また、XANES の解析結果から、4000 秒までに系内の金の半分がロッドの成長に使われていることがわかっている。

講演では、金ナノロッドの成長に使われた金の量や、その最大長、アスペクト比から、ロッドへと成長する粒子の個数についても議論を行う。

【謝辞】本研究の XAFS、SAXS 測定は高エネルギー加速器研究機構フォトンファクトリー Photon

Factory の放射光共同利用研究課題 (Nos. 2010G146、2010G600、2012G676) として行われました。また、本研究の一部は科学研究費補助金 (若手研究 (B) 16710082、23710127、15K17812) の助成により行われました。ここに記して感謝申し上げます。

【引用文献】

- [1] E. C. Dreaden, M. A. Mackey, X. Huang, B. Kang, M. A. El-Sayed, *Chem. Soc. Rev.*, **2011**, 40, 3391–3404.
- [2] E. C. Dreaden, A. M. Alkilany, X. Huang, C. J. Murphy, M. A. El-Sayed, *Chem. Soc. Rev.*, **2012**, 41, 2740–2779.
- [3] T. Morita, E. Tanaka, Y. Inagaki, H. Hotta, R. Shingai, Y. Hatakeyama, K. Nishikawa, H. Murai, H. Nakano, K. Hino, *J. Phys. Chem. C*, **2010**, 114, 3804–3810.
- [4] 畠山義清, 日野和之, 佐々木昂, 森田剛, 十代健, 西川恵子, 第 7 回分子科学討論会, 1C04, 京都 (2013).
- [5] T. Morita, Y. Hatakeyama, K. Nishikawa, E. Tanaka, R. Shingai, H. Murai, H. Nakano, K. Hino, *Chem. Phys.*, **2009**, 364, 14–18.

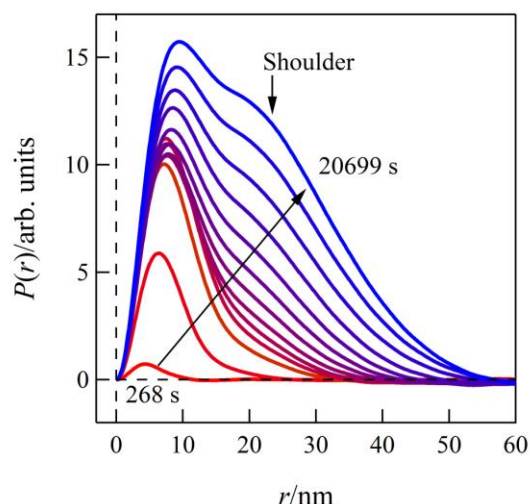


Fig. 3 距離分布関数の時間変化

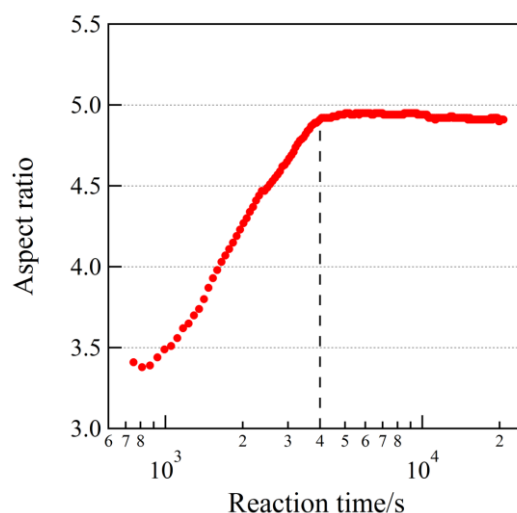


Fig. 4 アスペクト比の時間変化

長さ制御された極細金ナノロッドの表面プラズモン共鳴

(東大院理¹、京大 ESICB²、CREST, JST³)○高畑 遼¹, 山添 誠司^{1,2,3}, 小安 喜一郎^{1,2}, 佃 達哉^{1,2}

Surface plasmon resonance of ultrathin Au nanorods of controlled length

(The Univ. of Tokyo¹, ESICB, Kyoto Univ.², CREST JST³)○Ryo Takahata¹, Seiji Yamazoe^{1,2,3}, Kiichirou Koyasu^{1,2}, Tatsuya Tsukuda^{1,2}

【序】金ナノロッド (AuNRs) は、短軸長軸方向に対応する2種類の局在型表面プラズモン共鳴 (LSPR) 吸収帯をもち、特に長軸方向の LSPR 吸収の位置はアスペクト比に応じて変化することが知られている。特に生体組織を透過しやすい近赤外域に LSPR 吸収帯をもつ AuNRs については、温熱療法などの生体分野への応用が活発に研究されている。最近我々は、直径が約 1.7 nm で、高アスペクト比 (10~100) をもつ極細金ナノロッド (AuUNRs) の合成に成功した[1]。さらに AuUNRs が通常の AuNRs とは対照的に長軸方向の LSPR 吸収のみを赤外域に持ち、長さとともにピーク位置がレッドシフトすることを見出した[1]。しかし、長さの制御の精度が不十分であり、固体状態で光学特性を評価したために AuUNRs 間のカップリングの影響が排除できず、AuUNRs の長さ と LSPR 波長の定量的な関係はいまだに確立されていない。そこで本研究ではまず、生成過程を分光法によって in situ で追跡することで、AuUNRs の長さを精密に制御するための合成条件を探索した。次に、長さが 5–30 nm 領域で制御された高純度の AuUNRs を溶媒中に分散し、その長軸方向の LSPR の共鳴波長と形態の相関を明らかにした。

【実験】HAuCl₄ 4H₂O を減圧蒸留によって精製したオレイルアミン (OA) のシクロヘキサン溶液に加え、2 時間攪拌した。この溶液をシクロヘキサンで希釈した後に、還元剤であるトリイソプロピルシランを加えて静置した。この溶液を濃縮した後にヘキサンで希釈し、-20°C で一晩静置し、AuUNRs を固体の沈殿として得た。得られた AuUNRs は OA のクロロホルム溶液に再分散して各種測定に使用した。透過型電子顕微鏡 (TEM) 像から、長さ と 太さを評価した。また光学特性は、紫外可視近赤外分光法 (UV-vis-NIR) により評価した。

【結果と考察】合成過程の典型的な光学スペクトルの経時変化を図 1 a) に示した。約 6 時間後に近赤外域に吸収ピークが出現し、時間とともに長波長シフトしながら強度が増大した。この挙動は、AuUNRs が反応

時間とともに伸長する様子を表している。また、OA 濃度を変えながら同様に時間変化を追跡し、近赤外域のピーク位置の時間変化を図 1 b) に示した。OA 濃度の増加に伴って最終的に到達するピーク位置がレッドシフトしていることから、より長い AuUNRs が生成して

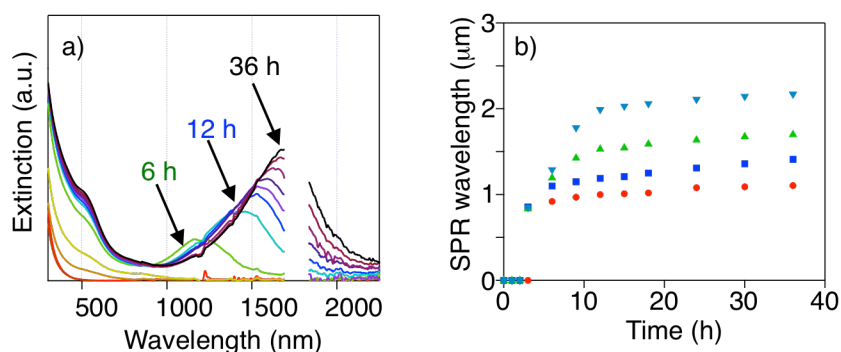


図 1. 合成過程の a) 光学スペクトルと b) 異なる OA 濃度 (赤 : 0.3, 青 : 0.7, 緑 : 1.0. 水 : 1.3 mA/mL) ピーク位置の時間変化。

いるものと考えられる。一方、Auの濃度を変えても、最終的なピーク位置はほとんど変わらなかった。この結果は、OAの濃度とともにOAを鋳型とするAu(I)からなる前駆体ポリマー[2]が長くなり、最終的に得られるAuUNRsが長くなることを示唆している。

OA濃度を変えながら合成したAuUNRsの典型的なTEM像と光学スペクトルを、図2に示す。OAの濃度の増加とともに、AuUNRsの平均長が5.2、8.7、13.0、24.2 nmと長くなった。また、紫外から可視域に微細な吸収ピークがあり、近赤外域に長軸由来のLSPRピークが見られた。図3に、長軸LSPRの共鳴波長をアスペクト比に対してプロットした。一般的なAuNRs(直径>10 nm)と同様、アスペクト比の増大とともに長波長シフトする挙動が見られた。しかし、その共鳴波長を同程度のアスペクト比と比較すると、AuUNRsではより長波長域に大きくシフトしている。分散溶媒に応じて周辺の誘電率が変化することで、AuNRsのLSPR共鳴波長がシフトすることが報告されているが[3]、今回観測された大きな赤外シフトはこの効果では説明できない。従って、AuUNRsでのLSPR共鳴波長の長波長シフトは、直径の微細化によるものと考えるのが妥当である。共鳴波長は電子の密度や有効質量に依存することから、今回の観測結果はOAの表面修飾によってこれらの因子が影響されたためと考えられる。

- [1] Takahata, R. *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 8489. [2] Lu, X. *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 8900. [3] Yang, J. *et al.*, *Chem. Phys. Lett.* **2005**, *416*, 215.

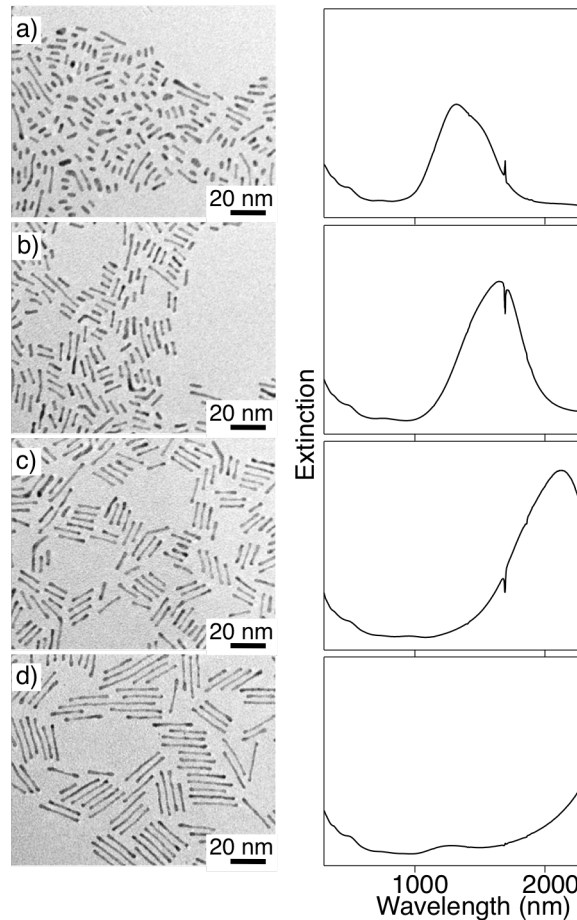


図2. 異なるOA濃度(a: 0.3, b: 0.7, c: 1.0, d: 1.3 mg/mL)で合成したTEM像と光学スペクトル。

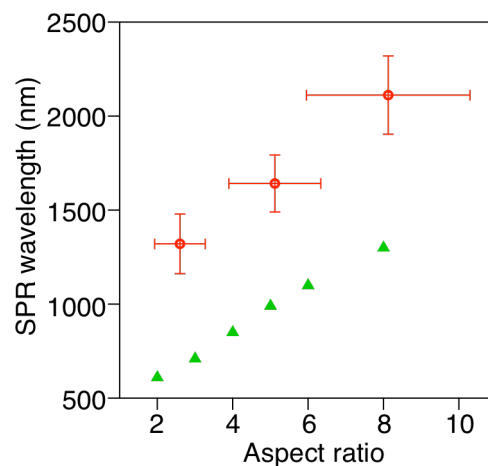


図3. AuUNRs実験(赤)とAuNRsの計算(緑)のLSPRの共鳴波長とアスペクト比の関係。

モデル関数を用いないナノ粒子間ポテンシャル解析と

バイオセンシングナノ粒子への適応

(千葉大院・融合¹, 宇都宮大院・工², 産総研・バイオ³, 岡山大・理⁴)○森田 剛¹, 上原 伸夫², 今村 比呂志³, 西川 恵子¹, 墨 智成⁴

Model-potential-free determination of interaction potential between nanoparticles and its application to biosensing nanoparticles

(Chiba Univ.¹, Utsunomiya Univ.², AIST³, Okayama Univ.⁴)○Takeshi Morita¹, Nobuo Uehara², Hiroshi Imamura³, Keiko Nishikawa¹, and Tomonari Sumi⁴

【序】小角散乱シグナルには、ナノ・メソスケール領域の構造情報が含まれ、孤立ナノ粒子の系であれば、ナノ粒子の形状やサイズに関する情報を得ることができる。これは、形状因子に基づく幾何的構造情報の抽出である。一方、ナノ粒子の自己凝集や構造化などにより、ナノ粒子間に粒子間干渉が生じる場合、空間的な粒子間構造に由来する構造因子の寄与が散乱シグナルに含まれることになる。形状因子との相補的解析により構造因子を決定することで、ナノ・メソスケール域での空間的な粒子間構造情報を求めることができる。

金ナノ粒子は、分散状態において表面プラズモン共鳴に由来する 520 nm 付近の光吸収により赤色を呈する。分散状態の金ナノ粒子に、何らかの外部刺激や操作により金ナノ粒子を凝集させると、520 nm よりも長波長域にナノ粒子サイズ、近接間距離、近接ナノ粒子数等に依存して新たな吸収バンドが観測され、このバンドにより一般的に溶液は青色を呈する。

アミノ基を含む特定の共重合体を水溶液中で金ナノ粒子に複合化すると、分散状態から凝集状態へ変化することが上原らにより報告されている[1,2]。この凝集状態は、ナノ粒子表面への高分子吸着による電荷的中和作用を主因とするが、高分子水溶性部分の立体安定化作用によりフロキュレーションや沈殿が生じない状態で安定化する。ここに、ペプチドであるグルタチオンを加えると再分散を起こす。この凝集と分散状態の変化に対応して、溶液は青色から赤色に変化し、いわゆるナノバイオセンシングとしての機能を発現する。

このような凝集分散の状態変化は、粒子間における相互作用、つまり、粒子間ポテンシャルに支配されており、粒子間のポテンシャルエネルギーを定量的に解明することは、ナノセンシングの機能発現や機構の根本的な解明に対し不可欠な研究であると考えられる。

一方で、DLVO 理論 (refined DLVO 理論を含む) などの特定のモデル関数に基づいた解析では、本系のような複雑にソフトマターが複合化し多様な相互作用場を持つ系での定量的な解析は困難であると考えられる。この立場から、本研究では小角散乱法と液体論を組み合わせることで、特定の関数系に依存しない model-potential-free (MPF) 解析を行った。これは、凝集状態や複合化されたナノ粒子などの複雑な相互作用場を持つコロイドナノ粒子系の相互作用場の解明に対し、広範に適応される解析手法であると考えられる。

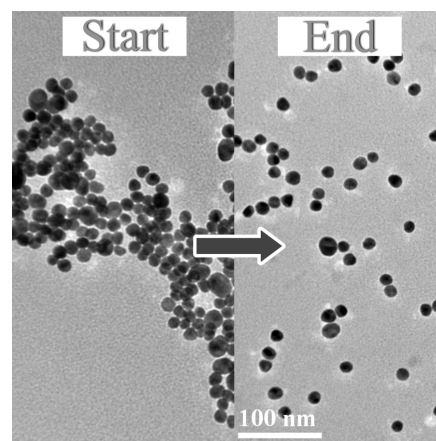


Fig. 1 Change in aggregation/disposition of Au nanoparticles and Au nanocomposites during the biosensing reaction.

【実験と理論】小角 X 線散乱 (SAXS) と UV-vis 吸収スペクトルの同時測定セル[3]中において、攪拌しながら金ナノ粒子溶液へ 2.0wt% のポリ(*N*-イソプロピルアクリルアミド-*co*-アクリロイルジエチレンテトラミン) [p(NIP-DETA)] を 1.0 mL 加えた。溶液の青色への呈色を確認し、続いて、 2.00×10^{-3} mol/L のグルタチオン溶液 1.0 mL をこの金ナノ粒子溶液に加え、分散反応を開始させた。SAXS と UV-vis スペクトル測定は、高エネルギー加速器研究機構の放射光共同利用実験施設 PF にて行った。X 線吸収係数は *in situ* 吸収係数測定装置[4]を用い同時取得した。UV-vis 吸収スペクトルは、光ファイバー型の光源と分光器を用い、SAXS と同時測定した。反応開始後 105 分まで露光し、反応開始直後は 1 分刻みにて、その後 5 分刻みにて時間分解測定を行った。

SAXS 測定から得た構造因子を初期情報として、Ornstein-Zernike 積分方程式に対して Random Phase 近似に基づく追加の closure 方程式を適応することで、過剰項のポテンシャル関数はモデルフリーで与え、つまり、モデル関数に依存しない MPF 解析を行った。[5,6] さらに、ポテンシャル関数を最終的に iteration から計算する際は、ナノサイズに由来する強い引力相互作用を有するコロイドナノ粒子系に適応するため、分布関数とポテンシャル関数の対応が得られるよう計算方法を見直した。

【結果と考察】解析された相互作用ポテンシャル曲線には、ナノ粒子直径に相当する 13 nm から 1-2 nm 遠方で極小点が現れ、また、ナノ粒子間の凝集状態としては浅いポテンシャル井戸 ($2k_B T$ 程度) と幅の広いプロファイルが見られた。(Fig. 3) この結果から、ナノ粒子表面間には数 nm 以下の間隙があり(測定された近接場プラズモンバンドと対応)、ナノ粒子間の凝集状態でありながらソフトでフレキシブルな会合状態を形成していることがわかった。これらは、センシング機能に結びつく位置とエネルギー構造情報と考えられる。また、MPF 解析から得られた分布関数に対し、得られたポテンシャル関数に基づく MC シミュレーションからの分布関数は良く一致しており(Fig. 4)、計算方法の妥当性も確認された。

参考文献

- [1] Uehara, N.; Ookubo, K.; Shimizu, T., *Langmuir* **2010**, *26*, 6818.
- [2] Uehara, N., *Anal. Sci.* **2010**, *26*, 1219.
- [3] Morita, T.; Tanaka, E.; Inagaki, Y.; Hotta, H.; Shingai, R.; Hatakeyama, Y.; Nishikawa, K.; Murai, H.; Nakano, H.; Hino, K., *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 3804.
- [4] Morita, T.; Tanaka, Y.; Ito, K.; Takahashi, Y.; Nishikawa, K., *J. Appl. Cryst.* **2007**, *40*, 791.
- [5] Sumi, T.; Imamura, H.; Morita, T.; Nishikawa, K., *J. Mol. Liq.* **2014**, *200*, 42.
- [6] Sumi, T.; Imamura, H.; Morita, T.; Isogai, Y.; Nishikawa, K., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 25492.

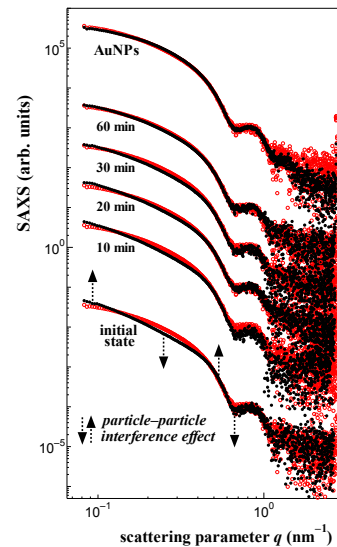


Fig. 2 SAXS profiles of Au nanoparticles during the biosensing reaction.

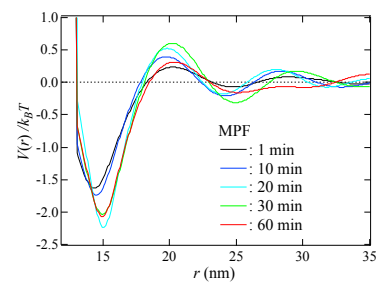


Fig. 3 Interaction potential between biosensing nanoparticles using the present MPF analysis.

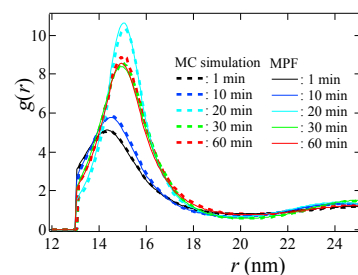


Fig. 4 Pair distribution functions $g(r)$ obtained by the present analysis and MC simulation based on the evaluated potential functions.

金ナノ長方形のプラズモン共鳴励起に伴う 局所光学活性の偏光解析

(総研大¹, 分子研², JST さきがけ³)

○橋谷田俊^{1,2}, 成島哲也^{1,2,3}, 岡本裕巳^{1,2}

Polarization analysis of local optical activity with excitation of plasmon resonances in gold nano-rectangles

(The Graduate Univ. for Advanced Studies¹, Inst. Mol. Sci.², JST-PRESTO³)

○Shun Hashiyada^{1,2}, Tetsuya Narushima^{1,2,3}, Hiromi Okamoto^{1,2}

【序】 S字型や卍型のような2次元でキラルな幾何構造を有する金属ナノ構造体は、プラズモン共鳴励起に伴い、ナノ空間に局在した強くねじれた光電場（キラルなプラズモン場）を発生する。このキラルなプラズモン場は、自由空間を伝搬する円偏光よりも効率良くキラル分子と相互作用するため、極微量分子のキラル光化学分析に応用できると期待されている[1]。これまで我々は、ナノ構造体が発生するプラズモン場のキラル光学特性（ねじれの大きさ、向き）を解明するため、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できる近接場CD分光法を開発し、それを様々な形状の金ナノ構造体に適用してきた[2]。その結果、巨視的にはCDがゼロになるアキラルな（キラルでない）長方形金ナノ構造体においても強い局所CDの存在が明らかとなり、これはアキラルなナノ構造体においてもキラルなプラズモン場が発生することを強く示唆する。

最近我々は、試料を局所励起する近接場光の偏光状態を制御し、かつ透過光の偏光状態を解析することで、試料周辺の光子場の偏光状態を可視化する近接場偏光解析（NF-P）法を開発した（図1）[3]。本研究では、NF-P法により、アキラルな金ナノ長方形をその長軸方向に沿って直線偏光した近接場光で局所励起した時に発生するキラルなプラズモン場の可視化を試みた。また、局所CDさえもゼロになる金ナノディスクを異なる方位角の直線偏光近接場で局所励起し、ディスクが発生するキラルなプラズモン場の空間構造の制御を試みた。

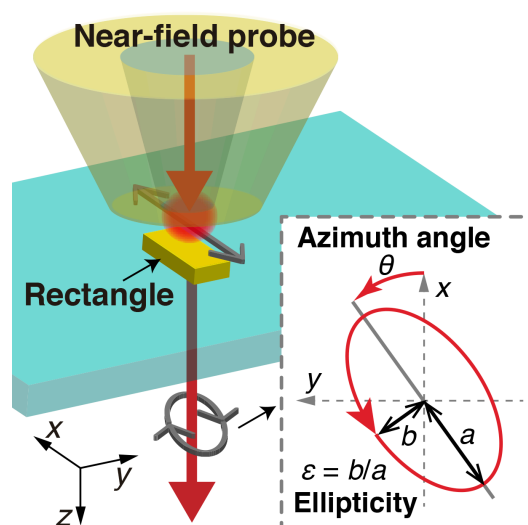


図1 近接場偏光解析（NF-P）法の光学配置の概略図と偏光状態の定義。

【実験】 試料には、電子線描画法によりガラス基板に作製した、金ナノ長方形 ($145 \text{ nm}^l \times 65 \text{ nm}^w \times 55 \text{ nm}^t$) と金ナノディスク ($100 \text{ nm}^d \times 20 \text{ nm}^t$) を用いた。光の偏光状態は、光弾性変調器による円偏光変調法を用いて解析し、楕円率 ε と楕円方位角 θ で表現した。ここで、楕円率・楕円方位角ともに反時計回りを正と定義した (図 1)。直線偏光した近接場光の発生には、開口約 100 nm の近接場プローブを用いた。近接場プローブの開口形状の歪み等によってしばしば偏光状態が乱されるため、プローブへの光の入射前に偏光状態を予め直線偏光子および $\lambda/2$ 板、 $\lambda/4$ 板により補償し、プローブ先端で純粋な直線偏光 ($\varepsilon = 0$ かつ $\theta = 0^\circ$) が得られるよう調整した。

【結果】 金ナノ長方形、ディスクの中心付近で取得した近接場消光スペクトルにおいて、それぞれ波長 790 nm , 730 nm 付近にプラズモン共鳴に起因するピークが観測された。そこで、波長 800 nm の直線偏光 ($\varepsilon \approx 0$, $\theta \approx 0^\circ$) により金ナノ長方形の縦モードプラズモンを励起したところ、長方形の角周辺において大きな楕円率 ($\varepsilon \approx \pm 0.3$) と楕円方位角 ($\theta \approx \pm 10^\circ$) を持つキラルな楕円偏光が観測された (図 2 (a))。また、波長 700 nm の直線偏光 ($\varepsilon \approx 0$, $\theta \approx 0^\circ$) により金ナノディスクの双極子モードプラズモンを励起したところ、長方形で得られた楕円率分布とよく似た分布が得られた (図 2 (b))。さらに、入射直線偏光の方位角を $\theta \approx +40^\circ$ に変えると、方位角の回転に伴って楕円率分布も回転するという状況が観測された。このことは、局所 CD が 0 となるナノディスクにキラリティのない光である直線偏光を

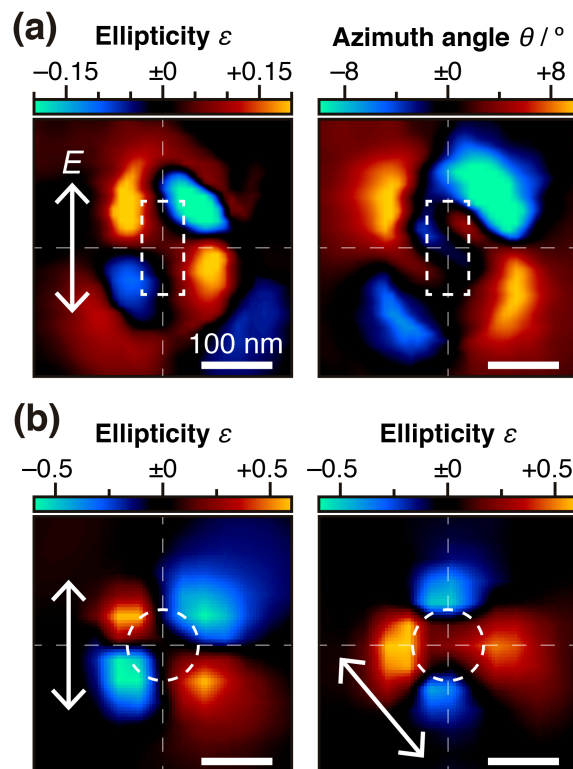


図 2 (a) 直線偏光励起した金ナノ長方形周辺の光子場の楕円率と楕円方位角の空間分布。(b) 異なる方位角の直線偏光を用いて励起した金ナノディスク周辺の光子場の楕円率の空間分布。両矢印は励起光の偏光方向を示している。

入射しても、プラズモンの共鳴励起によって局所的に円偏光電場が発生することを示している。当日は、電磁気学シミュレーションによる計算結果等を合せて、アキラルなナノ構造体におけるキラルなプラズモン場の発現メカニズムについて議論する。

- 1 E. Hendry *et al.*, *Nat. Nanotechnol.*, **5**, 783 (2010); R. Tullius *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **137**, 8380 (2015); C. Jack *et al.*, *Nat. Commun.*, **7**, 10940 (2016).
- 2 T. Narushima *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **15**, 13805 (2013); *J. Phys. Chem. C*, **117**, 23964 (2013); *表面科学*, **35**, 312 (2014); *ACS Photonics*, **1**, 732 (2014); *Chirality*, **28**, 540 (2016); S. Hashiyada *et al.*, *J. Phys. Chem. C*, **118**, 22229 (2014); H. Okamoto *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **17**, 6192 (2015).
- 3 橋谷田俊, 成島哲也, 岡本裕巳, 「近接場光照射による新しい光学活性ナノイメージング法の開発」, 第 9 回分子科学討論会, 1P068 (2015).

Coherent acoustic phonon vibration of hexagonal Pd nanosheets and Ag/Pd/Ag sandwich nanoplates

(Kwansei Gakuin Univ.) ○Li Wang, Takuya Sagaguchi, Tomoki Okuhata, Motohiro Tsuboi, Naoto Tamai

[Introduction] Pd and its hybrid nanostructures have attracted attention over the last decade owing to their unique catalytic and plasmonic properties. The electron and phonon properties directly govern conversion efficiencies in applications by using these nanostructures as energy collectors and photocatalysts. We report the dynamic processes of electron-phonon scattering and coherent acoustic phonon vibration of hexagonal Pd nanosheets and Ag/Pd/Ag sandwich nanoplates by transient absorption spectroscopy. Our results represent an understanding of electron and phonon kinetics of Pd and its hybrid nanostructures, including the spatially confined electron scattering and the transformation of phonon vibrational mode.

[Experimental] Hexagonal ultrathin Pd nanosheets and Ag/Pd/Ag sandwich nanoplates were synthesized following the procedures reported in the literatures.^{1,2} Pd nanosheets were prepared in an aqueous solution of Palladium(II) acetylacetonate by using carbon monoxide as both reducing agent and surface-confining agent. Ag/Pd/Ag nanoplates were achieved by epitaxial growth of Ag shells, reduced from AgNO₃ with methanal solution, on both sides of Pd nanosheets. Eleven sandwich nanoplates were prepared and named as Ag/Pd/Ag A ~ K with increasing the Ag contents. Transient absorption spectroscopy was performed with 800 or 400 nm excitation and detected in near-IR or visible region, corresponding to the LSPR of the samples. Numerical calculations were conducted for the simulations of LSPR and structural mechanics.

[Results and discussion] TEM images of hexagonal ultrathin Pd nanosheets and two typical Ag/Pd/Ag sandwich nanoplates are shown in Figures 1a-c. The schematics for the three kinds of samples are plotted in Figure 1d. Edge length and thickness of Pd nanosheets were estimated to be 27.3 ± 3.0 and 1.8 ± 0.3 nm. With

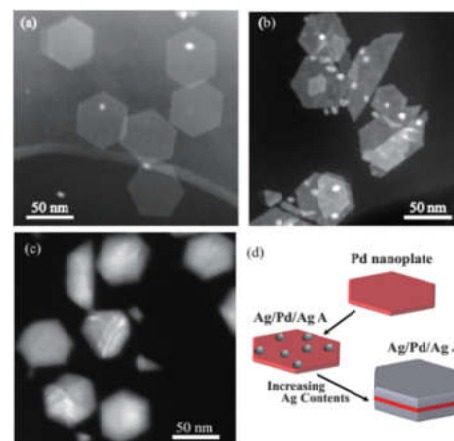


Figure 1 TEM images of Pd nanosheets (a) and Ag/Pd/Ag sandwich nanoplates with two different Ag contents labeled as Ag/Pd/Ag A (b) and Ag/Pd/Ag J (c). Schematics of the three nanostructures (d).

adding a little amount of Ag source into Pd nanosheet solution, Ag ions were reduced and Ag nanospheres were formed on the surfaces of Pd nanosheets, which cannot form a complete Ag shell as shown in Figure 1b for Ag/Pd/Ag A. With more increasing the Ag content, continuous Ag shells were formed on Pd nanosheets as shown in Figure 1c for Ag/Pd/Ag J. The edge lengths of all the nanoplates were similar to that of Pd nanosheets while the thicknesses became larger with increasing Ag contents, which were determined by inductively coupled plasma mass spectroscopy.

As shown in Figure 2a, electron-phonon coupling constant of Pd nanosheets $G_{\text{Pd-nanosheet}}$ ($8.7 \times 10^{17} \text{ Wm}^{-3}\text{K}^{-1}$) became larger as compared to the bulk G_{Pd} ($5.0 \times 10^{17} \text{ Wm}^{-3}\text{K}^{-1}$), which results from spatially confined electron scattering.³ Effective G_{eff} of

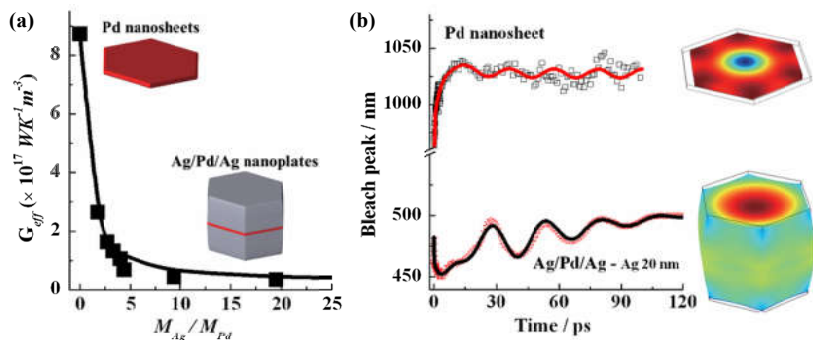


Fig. 2 Dependence of effective electron-phonon coupling constant G_{eff} on the molar ratio of Ag and Pd from the experimental data and the calculated results (a), and dynamics of the bleach peak in TA spectra of Pd nanosheets and Ag/Pd/Ag J sandwich nanoplates with $\sim 20 \text{ nm}$ Ag shell thickness (b)

Ag/Pd/Ag nanoplates reduces with increasing Ag shell thickness, finally approaching to the bulk G_{Ag} ($0.25 \times 10^{17} \text{ Wm}^{-3}\text{K}^{-1}$).⁴ The contribution of each component to the G_{eff} was explained with a reduced density of state near Fermi level in Pd nanosheets owing to the quantum confinement effect associated with their 1.8 nm ultrathin thickness. The dynamics of bleach peak of Pd nanosheets and Ag/Pd/Ag nanoplates were obtained by Gaussian fitting to the TA spectra. The results for Pd nanosheets and Ag/Pd/Ag J are shown in Figure 2b. Combined with the numerical calculations of structural mechanics, coherent acoustic phonon vibration of ultrathin Pd nanosheets was assigned to a fundamental breathing mode, similar to the vibration of benzene molecule. The period increases with increasing Ag shell thickness. For Ag/Pd/Ag nanoplates with 20 nm Ag shell thickness, the vibrational mode was ascribed to a quasi-extensional mode. The results show the mode transformation of the coherent acoustic phonon vibration with the geometric variation of Pd nanosheets and Ag/Pd/Ag nanoplates.

[References]

- [1] X. Q. Huang, S. H. Tang, X. L. Mu, Y. Dai, G. X. Chen, Z. Y. Zhou, F. X. Ruan, Z. L. Yang, and N. F. Zheng, *Nat. Nanotechnol.* **6**, 28 (2011).
- [2] X. Huang, S. Tang, B. Liu, B. Ren, and N. Zheng, *Adv. Mater.* **23**, 3420 (2011).
- [3] J. Butorac. Femtosecond laser studies of CO and NO on Pd (111). UCL (University College London), 2011.
- [4] Z. Lin, L. V. Zhigilei, and V. Celli, *Phys. Rev. B* **77**, 075133 (2008).

2E16

Chemically-synthesized highly-symmetric nanoporous silver microparticles for 3D surface-enhanced Raman spectroscopy

(Kwansei Gakuin Univ.) [Sanpon Vantasin](#), Yoshito Tanaka Yasutaka Kitahama, Wang Mengfan, Kanet Wongravee, Harnchana Gatemala, Yukihiro Ozaki, Sanong Ekgasit

[Introduction] Recently, many developments of 3D SERS substrates have been made because they provide feasible aspects such as large surface area and large numbers of hotspots. These two properties produce very strong SERS signal and versatility in structural adjustment. Since SERS imaging is a technique which yields detailed SERS information in spatial dimension, it is an ideal tool for the characterization and application of 3D SERS substrate. However, 2D SERS imaging does not fully utilize the three dimensionality of 3D substrate. In this study, a suitable 3D SERS substrate for 3D SERS imaging was synthesized, and 3D imaging was used to explore the SERS properties the nanoporous, highly symmetric SERS substrate.

[Experiment] AgCl microparticles are prepared from controlled precipitation reaction between AgNO₃ and NaCl by using NH₃ as a regulating agent. The various concentrations of the three species can be used to govern the shape of the resulting AgCl particles into hexapod, octapod, octahedron, and caged octahedron. The hexapod AgCl particles were then converted into nanoporous silver microparticles by in-place galvanic reduction using Zinc plate in NaCl solution. The resulting Ag particles retained the hexapod shape, but acquired nanoporosity, which enables SERS effect. Elemental analysis with energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX) confirmed that the particles are 99.99% silver.¹ 3D SERS imaging was done using 514 nm laser and PATP as the probe molecule.

[Result and Discussion] The nanoporous silver microparticles exhibits high SERS enhancement. PATP down to 10⁻⁸ M concentration can be easily detected.² SERS enhancement pattern in 3D closely resembles the 3D hexapod geometry of the particles, which is very regular and very symmetric.³ This allows the enhancement pattern to be very predictable. Since the enhancement is regular, when the particles are embedded in a real-life sample and the irregularity in signal from 3D imaging is detect, this is certainly come from the inhomogeneity of the sample.

The capability of 3D SERS using the silver nanoporous particles in the detection of the inhomogeneity in polymer blend and double layer polymeric system, have been demonstrated in this study. Compared to the normal 3D Raman, which has worsened Z-axis spatial resolution due to the refraction at the polymer interface, the signal in each point of 3D SERS is confined to the volume near the surface of the polymer. Therefore, the signal from specific small region or layer can be acquired with much less averaging in Z axis. Thus, the inhomogeneity can be easily detected.

[Conclusion] Highly-symmetric nanoporous silver microparticles have been synthesized by purely chemical method. The particles provide highly regular 3D SERS enhancement pattern. This regular pattern allows the detection of the inhomogeneity in polymer blend and double layer polymer.

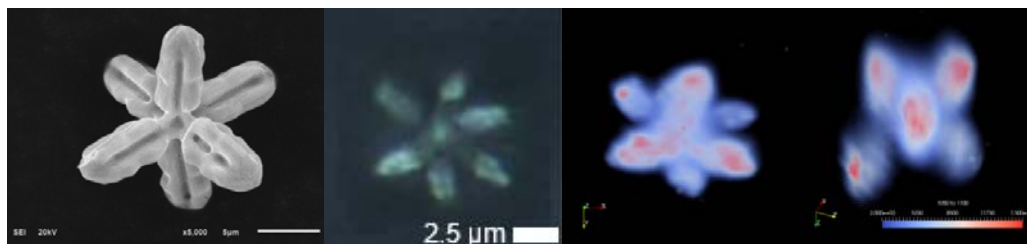


Fig 1. SEM image, optical image, top- and side- view 3D SERS image (using 1074 cm^{-1} PATP band area) of symmetric nanoporous silver particles

- (1) Gatemala, H.; Thammacharoen, C.; Ekgasit, S. 3D AgCl Microstructures Selectively Fabricated via Cl⁻-Induced Precipitation from [Ag(NH₃)₂]⁺. *CrystEngComm* **2014**, *16* (29), 6688.
- (2) Wongravee, K.; Gatemala, H.; Thammacharoen, C.; Ekgasit, S.; Vantasin, S.; Tanabe, I.; Ozaki, Y. Nanoporous Silver Microstructure for Single Particle Surface-Enhanced Raman Scattering Spectroscopy. *RSC Adv* **2015**, *5* (2), 1391–1397.
- (3) Vantasin, S.; Ji, W.; Tanaka, Y.; Kitahama, Y.; Wang, M.; Wongravee, K.; Gatemala, H.; Ekgasit, S.; Ozaki, Y. 3D SERS Imaging Using Chemically Synthesized Highly Symmetric Nanoporous Silver Microparticles. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55* (29), 8391–8395.

レーザートラッピングによる酵母細胞酸性度の 表面増強ハイパーラマン散乱マッピング

(関学大院・理工¹、産総研・健康工学²)

○北濱 康孝¹、林 宏彰¹、伊藤 民武²、尾崎 幸洋¹

Surface-enhanced hyper-Raman scattering for mapping of acidity on yeast by optical trapping

(Kwansei Gakuin Univ.¹, AIST²)

○Yasutaka Kitahama¹, Hiroaki Hayashi¹, Tamitake Itoh², Yukihiro Ozaki¹

【序】

近赤外光を集光することで微粒子を非接触に捕捉し、任意の位置に移動・操作できる手法がレーザートラップである。また、銀ナノ粒子に近赤外光を集光するとその表面に増強電磁場が発生するので、高感度な振動分光スペクトル、すなわち表面増強ハイパーラマン散乱(SEHRS)が測定できる。今回、銀ナノ微粒子を酵母にレーザートラップすることで、任意の位置から高感度・高空間分解能な SEHRS スペクトル測定を行うことに成功した。酵母は発酵を起こすことで酸性を示すことが知られており、周りの溶液を弱アルカリ性にしても市販のパン酵母はほぼ酸性を示したが、生物実験用の酵母ではしばしばアルカリ性を示した。また、酵母の様々な位置での酸性度が異なることが示された。

【実験】

クエン酸還元法で作製した銀ナノコロイド分散液に、パラメルカプト安息香酸(p-MBA)の飽和水溶液を等量加えた後、遠心分離して上澄みを捨てて蒸留水で洗浄し、元と同じ量にした。培養した酵母(ドライイースト、パイオニア企画; Yeast W303 Mat a Strain, フナコシ)は遠心分離して上澄みを捨てて蒸留水で洗浄することを二回行い、ホウ酸ナトリウムによる pH 調整液(pH=9)に分散させた。この p-MBA 修飾銀ナノコロイド分散液と酵母分散液を 3:1 の割合で混合したものを二枚のスライドガラスで挟んで試料とした。下方から cw 近赤外レーザー(1064 nm, 150 mW)を 60 倍の対物レンズ(NA=0.7)で集光して、銀ナノ微粒子を上面のポリ-L-リジン修飾スライドガラスに吸着した酵母に捕捉した。この銀ナノ微粒子からの SEHRS を同じ対物レンズでピンホールを通して分光器に導き、測定を行った。

【結果と考察】

p-MBA を修飾した銀ナノ粒子をレーザートラップで酵母細胞に捕捉して十数秒後に、p-MBA 由来の SEHRS スペクトルを測定することができた。1075 cm⁻¹のピークは ring breathing mode、1585 cm⁻¹は ring stretching mode と帰属される。1380 cm⁻¹のピークは COO⁻に由来しており、前二者に対する相対強度が小さければ酸性を示していることになる[1]。酵母は発酵を起こすことで酸性を示すことが知られている。周りの溶液を pH 調整液(ホウ酸ナトリウム)で弱アルカリ性にし

ても、市販のパン酵母ではほとんどの場合、 1380 cm^{-1} のピークが現れずに酸性を示した。一方、生物実験用の酵母では 1380 cm^{-1} のピークがしばしば現れた。これは、パン酵母の方が発酵効率が良いことを示していると考えられる。また、酵母の様々な位置での 1380 cm^{-1} のピーク相対強度が異なる、すなわち酸性度が異なることが示された(図1)。

通常の銀ナノ粒子を酵母細胞にレーザートラップで捕捉したところ、すぐに泡が発生して測定ができなかった。しかし、p-MBAを吸着させた銀ナノ粒子の場合、泡は発生せずに測定できた。この場合、表面増強ハイパーレイリー散乱(532 nm)が強く観測されており、光熱変換が抑制されSEHRSが測定できたと考えられる。さらに、レーザートラップしている最中にp-MBA以外のピークが数回観測された(図2)。これらのスペクトルは酵母細胞からのSEHRSの可能性がある。

一方、レーザートラップにより酵母細胞に多量の銀ナノ粒子を捕捉し、532 nmの励起光を照射して測定したSERSスペクトルも図2に示す。 975 cm^{-1} はデオキシリボースに関する振動である。これは、酵母細胞のDNAが確認されており細胞質の部分まで観測できたと言える。 1088 cm^{-1} は NH_2 ねじりの振動、 1136 cm^{-1} はC-CNの振動、 1225 cm^{-1} はアミドIIの振動、 1344 cm^{-1} は NH_2 の振動、 1422 cm^{-1} は CH_3 の非対称伸縮振動と COO^- の振動、 1525 cm^{-1} はアミドIIの振動、 1600 cm^{-1} はフェニルアラニンとチロシンの振動と考えられる[2]。このように、酵母細胞からのSEHRSとSERSが測定できたものと考えられる。

【参考文献】

- [1] J. Kneipp, H. Kneipp, B. Wittig, K. Kneipp, *Nano Lett.* **7**, 2819, (2007)
 [2] A. Sujith, T. Itoh, H. Abe, K. Yoshida, M. S. Kiran, V. Biju, M. Ishikawa, *Anal. Bioanal. Chem.* **394**, 1803, (2009)

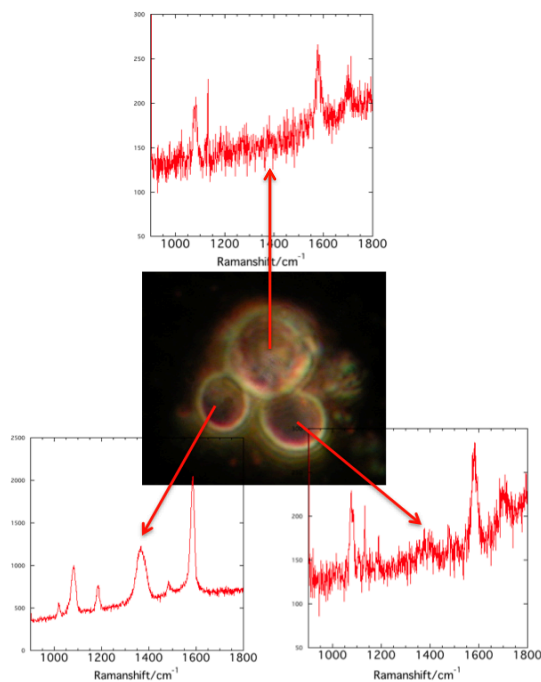


図1 各酵母細胞での p-MBA の SEHRS スペクトル

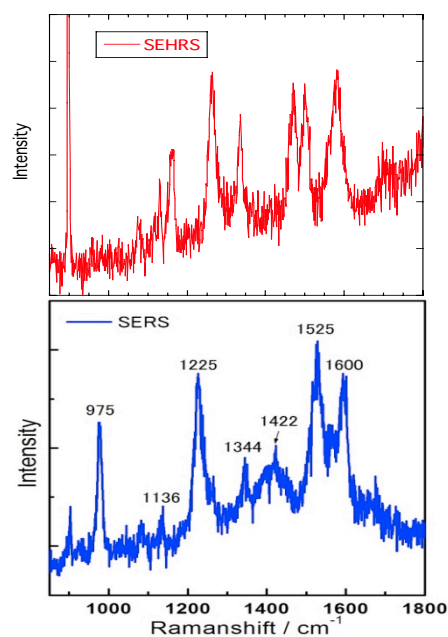


図2 p-MBA吸着銀ナノ微粒子をレーザートラップした酵母からのSEHRS(上)と、多量の銀ナノ粒子を捕捉した酵母からのSERS(下)

2E18

蛍光変化に基づくジベンゾイルメタンフッ化ホウ素錯体の溶媒蒸発結晶化 における分子集合ダイナミクス

(信州大教育) ○伊藤冬樹, 鈴木雪乃, 藤森隼一, 狭川雄大

Molecular-assembling dynamics of solvent evaporation process of dibenzoylmethane boron difluoride complex based on the fluorescence changes

(Shinshu Univ.) ○Fuyuki Ito, Yukino Suzuki, Jun-ichi Fujimori, Takehiro Sagawa

【序】 近年, 比較的弱い相互作用である分子間力によって形成される有機分子集合体を基盤とした分子間の相互作用の変化にともなう光応答変化に関する研究が注目されている. 分子科学の観点から, 分子集合体の電子状態と構造の協同性に対するサイズ効果とその発現機構の研究は重要な課題の一つであり, 超音速ジェット法などを用いた分子クラスターの生成とその電子状態に関する研究が進められてきている[1]. 一方我々は, 常温, 大気圧下での有機ナノ粒子や分子集合化過程に関する研究を行っている. 力学的作用によるアモルファス相から結晶相への相転移に基づく蛍光色変化(蛍光性メカノクロミズム)を示す分子系の一つであるジベンゾイルメタンフッ化ホウ素(BF_2DBMb)錯体の分子集合様式に依存した蛍光特性と BF_2DBMb 溶液の溶媒蒸発結晶化における蛍光変化を見出した. 本研究では, BF_2DBMb 分散高分子薄膜の蛍光特性の濃度依存性,ならびに溶液の液滴蒸発にともなう蛍光スペクトル変化に基づいて分子集合化ダイナミクスを検討した[2].

【実験】 BF_2DBMb (図1)は次の方法で合成した. まず, 4-*tert*-ブチル安息香酸メチルと4-*tert*-ブチルアセトフェノンとのClaisen縮合により4,4'-ジ-*tert*-ブチルジベンゾイルメタン(DBMb)を合成した. その後三フッ化ホウ素ジエチルエーテル錯体を用いて錯化し BF_2DBMb を得た. ポリメタクリル酸メチル(PMMA)は市販品をそのまま用いた. 薄膜の蛍光スペクトルは, Shimadzu RF-5300PCを用いて測定した. また, 溶媒蒸発過程における蛍光スペクトルの時間変化は, BF_2DBMb の1,2-ジクロロエタン溶液を表面処理したカバーガラス上へ滴下して観測した. 測定は波長365 nmのUVLEDを光源とし, Oscan Optics USB4000を用いて室温下で行った.

【結果および考察】 まずPMMA薄膜中での蛍光スペクトルの濃度依存性に基づいて, 偏析によって形成された集合体の蛍光特性を評価した. 図1にPMMA薄膜に分散した BF_2DBMb の蛍光スペクトルを示す. 0.01 mol%の低濃度の場合, 430 nm付近にピークを示した. 濃度の増加とともにピーク波長はレッドシフトし, 1.0~3.0 mol%の範囲では520 nmに広幅なピークが観測された. しかしながら4.0 mol%に達すると, 520 nmのピークは消失し, 450 nm付近に先鋭なピークを示した. この

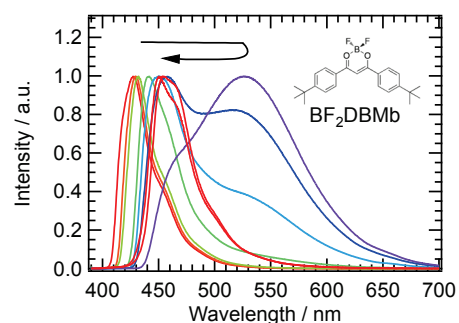


図1 BF_2DBMb の分子構造とPMMA薄膜中における蛍光スペクトルの濃度依存性.

蛍光スペクトルは、低濃度領域で観測されたものとは異なった。それぞれの薄膜の蛍光顕微鏡像から、3.0 mol%までの濃度範囲では、膜全体からの均一な発光であったのに対し、4.0 mol%では一部偏析した針状の発光体を観測した。

これらの蛍光スペクトル変化について検討するために、発光種の帰属を行った。希薄溶液中におけるBF₂DBMbの蛍光は、413, 430, 460 nm付近にピークを有し、モノマー由来の発光と帰属した。微結晶の蛍光スペクトルは467 nmにピークを示し、445 nm付近に肩を有する形状を示した。さらに、BF₂DBMb微結晶を融点温度以上に加熱した後、急冷によって得られたアモルファス状試料は、550 nmに広幅なピークを示した。以上の知見に基づいてこのスペクトル変化は、分散濃度の増加にともなう、単量体→アモルファス種→結晶への変化に起因する。この事実は、結晶生成過程においてアモルファス種を経由するというを示唆している。

そこで、分子集合化にともなう蛍光スペクトルの実時間変化を観測するために、液滴蒸発過程における蛍光スペクトルを検討した。BF₂DBMbの溶液液滴の蒸発過程における蛍光スペクトル変化を図2(a)に示す。溶液状態では、波長433nmにピークをもつ紫色の発光を示す。時間経過とともに550 nm付近の橙色を示す蛍光強度が増加した。その後、この蛍光は445, 470 nm付近の青色を示す蛍光強度の増加にともない減少した。この変化は、高分子薄膜中での分散濃度依存性の結果とよい一致を示す。前述の結果に基づき、モノマー、結晶およびアモルファス種の蛍光スペクトルの存在割合の時間変化を波形分離によって算出した。図2(b)は各時間で観測されたスペクトルの波形分離から得られた相対蛍光強度の時間変化である。この変化は図2(c)に示すスキームのような逐次的な過程によって説明できる。過渡的に観測された発光種はアモルファス的な非平衡分子集合状態からの光応答挙動であり、結晶核生成初期段階におけるクラスターの分子種の存在を示唆している。当日は提唱されている結晶核形成理論を含めて議論する。

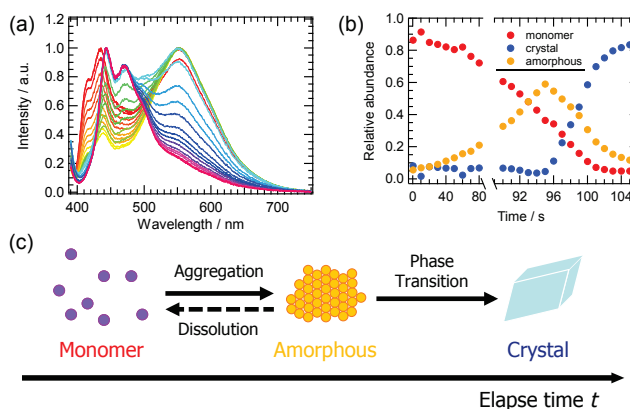


図 2 (a) 溶媒蒸発にともなう蛍光スペクトル変化.
 (b) 蛍光強度の時間変化.
 (c) 分子集合化過程のスキーム.

【参考文献】

[1] M. Mitsui and A. Nakajima, *Mol. Sci.* **1**, A0007 (2007).
 [2] F. Ito, Y. Suzuki, J. Fujimori, T. Sagawa, M. Hara, T. Seki, R. Yasukuni and M. L. de la Chapelle, *Sci. Rep.*, **6**, 22918 (2016).