

## 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<sup>1</sup>、京大 ESICB<sup>2</sup>、CREST, JST<sup>3</sup>)○高畑 遼<sup>1</sup>, 山添 誠司<sup>1,2,3</sup>, 小安 喜一郎<sup>1,2</sup>, 佃 達哉<sup>1,2</sup>

Surface plasmon resonance of ultrathin Au nanorods of controlled length

(The Univ. of Tokyo<sup>1</sup>, ESICB, Kyoto Univ.<sup>2</sup>, CREST JST<sup>3</sup>)○Ryo Takahata<sup>1</sup>, Seiji Yamazoe<sup>1,2,3</sup>, Kiichirou Koyasu<sup>1,2</sup>, Tatsuya Tsukuda<sup>1,2</sup>

【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】HAuCl<sub>4</sub> 4H<sub>2</sub>O 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

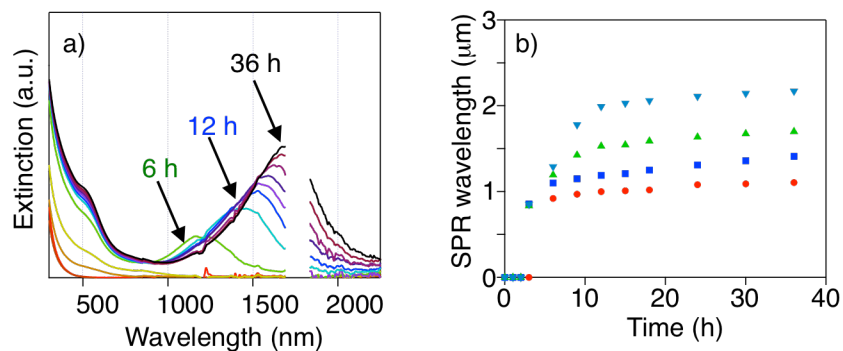


図 1. 合成過程の a) 光学スペクトルと b) 異なる OA 濃度 (赤 : 0.3, 青 : 0.7, 緑 : 1.0. 水 : 1.3 mA/mL) ピーク位置の時間変化。

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.

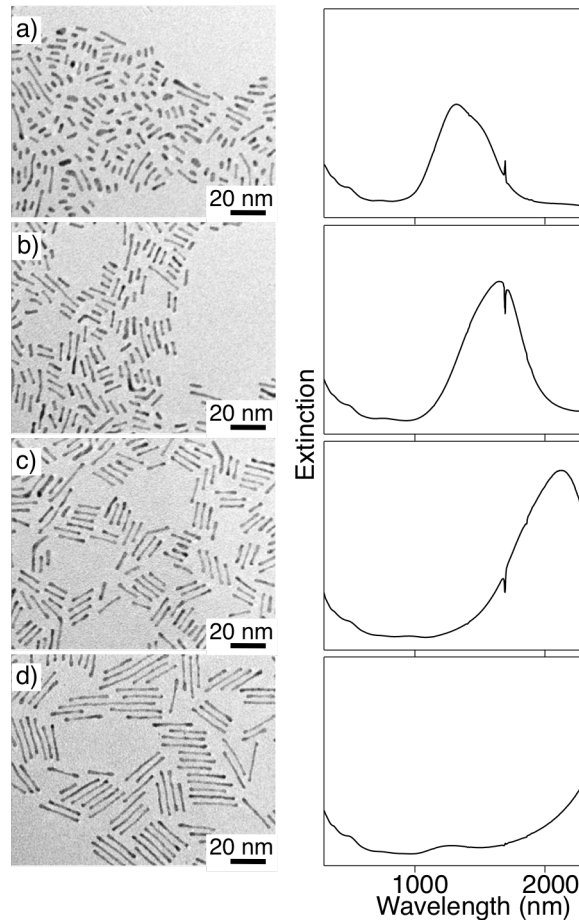


図2. 異なるOA濃度(a: 0.3, b: 0.7, c: 1.0, d: 1.3 mg/mL)で合成したTEM像と光学スペクトル。

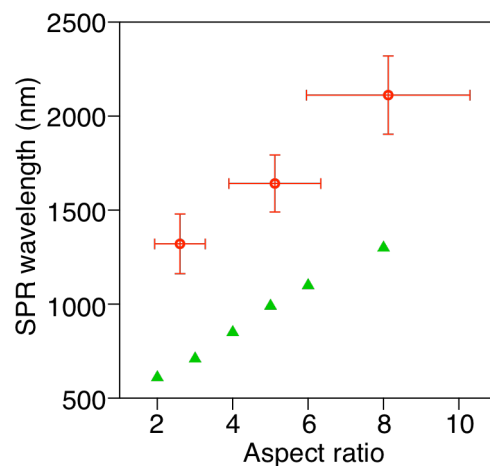


図3. AuUNRs実験(赤)とAuNRsの計算(緑)のLSPRの共鳴波長とアスペクト比の関係。