

## 極細金ナノロッド：原子構造、安定性、および光学特性

<sup>1</sup>東大院理, <sup>2</sup>京大ESICB

○高畑遼<sup>1</sup>, 山添誠司<sup>1,2</sup>, 小安喜一郎<sup>1,2</sup>, 佃達哉<sup>1,2</sup>

### Ultrathin Gold Nanorods: Atomic Structures, Stability and Optical Properties

○Ryo Takahata<sup>1</sup>, Seiji Yamazoe<sup>1,2</sup>, Kiichirou Koyasu<sup>1,2</sup>, Tatsuya Tsukuda<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Department of Chemistry, School of Science The University of Tokyo, Japan

<sup>2</sup>ESICB, Kyoto University, Japan

**【Abstract】** In this study, we developed a synthetic method and investigated structures, stability and optical properties of ultrathin Au nanorods with the diameter of  $< 2$  nm (AuUNRs). The length of the AuUNRs was controlled in the range of  $>5$  nm while retaining the diameter to be  $\sim 1.8$  nm by changing the concentration of oleilamine (OA) as a surfactant. High-resolution TEM showed that the AuUNRs can be viewed as multiply-twinned crystals composed of cuboctahedral Au<sub>147</sub> units. The AuUNRs were shortened spontaneously due to Rayleigh instability in the absence of excess amount of OA, but could be stabilized via ligation by thiol. The AuUNRs exhibited a longitudinal mode of the localized surface plasmon resonances (LSPRs): the resonance wavelengths increased with the lengths, but were significantly red-shifted with respect to those of the conventional Au nanorods of comparable aspect ratios.

**【序】** 直径が 10 nm を超える金ナノロッド (AuNRs) は、その特徴的な局在型表面プラズモン共鳴 (LSPR) を利用した、センシングや温熱療法などさまざまな分野で応用されている。一方、直径が 1 nm 程度まで微細化されたロッド状の金クラスターでは、その光学吸収は離散化された電子準位間の 1 電子遷移に支配されるようになる[1]。本研究では、直径が 2 nm 以下の新しい金ナノ構造体 (極細金ナノロッド AuUNRs) の長さを制御する方法を開発し、その原子構造、光学特性、形態安定性を調べることで、直径が微細化されたことの特徴を明らかにすることを目指した。

**【方法】** 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 H<sub>2</sub>AuCl<sub>4</sub>·4H<sub>2</sub>O を加え、室温で 2 時間攪拌した。さらにこの溶液をシクロヘキサンで希釈した後、トリイソプロピルシランを還元剤として加えて静置した。この溶液を濃縮した後、ヘキサンで希釈し、 $-20^{\circ}\text{C}$  で一晩静置することで AuUNRs を沈殿として得た。得られた AuUNRs は OA を含むクロロホルム溶液に再分散させて、各種測定に使用した。高分解能透過型電子顕微鏡 (HRTEM) 像から、長さ、太さと原子構造を評価した。紫外可視近赤外分光法 (UV-vis-NIR) により光学特性と形態安定性を評価した。また、合成後の AuUNRs の配位子を OA からグルタチオン (GSH) へと交換し、その光学特性と安定性の評価を行った。

**【結果・考察】** 合成: OA の初期濃度を (a) 0.5, (b) 1.0, (c) 1.5 mg/mL と変化させたときに得られた AuUNRs の TEM 像を Figure 1 に示す。AuUNRs の平均直径 ( $\phi$ ) を 2 nm 以下に保持したまま、平均長 ( $L$ ) が (a) 13, (b) 8.7,

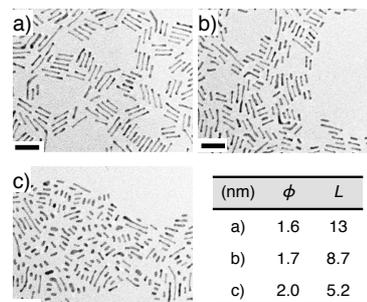


Figure 1. TEM images of AuUNRs with different lengths  $L$ : Length,  $\phi$ : Diameter

(c) 5.2 nm と系統的に伸長した AuUNRs の合成を確認した。このように OA の初期濃度を変えることで、長さが 5–400 nm の範囲で制御された高純度の AuUNRs を系統的に合成する方法を確立した[2]。

**原子構造：** AuUNRs の構造を原子レベルで明らかにするため、約 500 個の AuUNRs (平均直径 1.9 nm) の HRTEM 像を解析したところ、AuUNRs 中のドメインの格子パターンが 6 種類に分類できることがわかった。いくつかのモデル構造を考慮して HRTEM 像の格子パターンを解析することで、約 80% の AuUNRs が、長軸方向に対して周期的 (平均ピッチ 1.4 nm) に双晶面をもつ多重双晶構造を持つことが明らかになった。双晶面間の部分構造のサイズが立方八面体の Au<sub>147</sub> 量体に近いことから、AuUNR のモデル構造として、Au<sub>147</sub> クラスタが (111) 面を介して 1 次元に連結したオリゴマー構造を提案した (Figure 2) [3]。

**光学特性：** AuUNRs は、長さに応じて近赤外から遠赤外域に Figure 3a のような吸収バンドを持つ。この吸収バンドは、長さ と 偏光角 に対する依存性から、LSPR の長軸モードに帰属された [2]。本研究では、従来よりも長さの短い AuUNRs を系統的に調製し、アスペクト比と共鳴波長の相関を明らかにした。直径 2 nm 以下の AuUNRs (赤) と直径が 10 nm を超える AuNRs (青) の LSPR の共鳴波長とアスペクト比の関係を、Figure 3b に示した。この図から、AuUNRs の LSPR の共鳴波長は、同程度のアスペクト比をもつ AuNRs のそれよりも赤方偏移することが分かった。AuUNRs の配位子を OA から GSH に交換することで、LSPR の共鳴波長は青方偏移した。直径の微細化や表面修飾による AuUNRs の LSPR の吸収波長の変化の起源については現在のところ明らかになっていないが、電子準位の離散化や化学修飾による電子密度の変調などが一因として考えられる。

**形態安定性：** AuUNRs は、OA が共存した分散媒中では安定であるが、分散媒中の OA の濃度を低下させると、LSPR の長軸モードの共鳴波長が青方偏移しながら吸収強度が減少する様子が観測された (Figure 4)。このとき AuUNRs の長さが短くなっていることが TEM によって確認された。この現象は、AuUNRs がレイリー不安定性により直径約 2 nm の Au ナノ粒子 (AuNSs) に自発的に断裂したためと考えられる[4]。断裂後の AuNSs の直径 (~2 nm) が立方八面体の Au<sub>147</sub> クラスタに近いことから、AuUNRs の長軸に対して周期的に存在する双晶面で断裂するものと思われる。この断裂は OA から GSH への配位子交換によって抑制することに成功した。

## 【参考文献】

- [1] S. Takano, S. Yamazoe, K. Koyasu, T. Tsukuda, *J. Am. Chem. Soc.*, **137**, 7027–7939 (2015).
- [2] R. Takahata, S. Yamazoe, K. Koyasu, T. Tsukuda, *J. Am. Chem. Soc.*, **136**, 8489–8491 (2014).
- [3] R. Takahata, S. Yamazoe, K. Koyasu, T. Tsukuda, *J. Phys. Chem. C*, **121**, 10942–10947 (2017).
- [4] R. Takahata, S. Yamazoe, C. Warakulwit, J. Limtrakul, T. Tsukuda, *J. Phys. Chem. C*, **120**, 17006–17010 (2016).

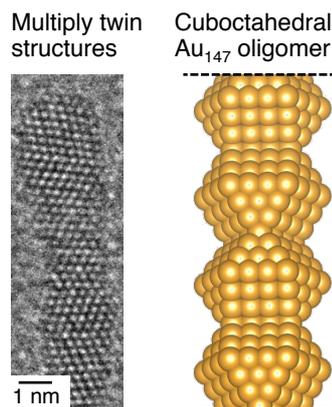


Figure 2. HRTEM image and ideal mode of AuUNRs.

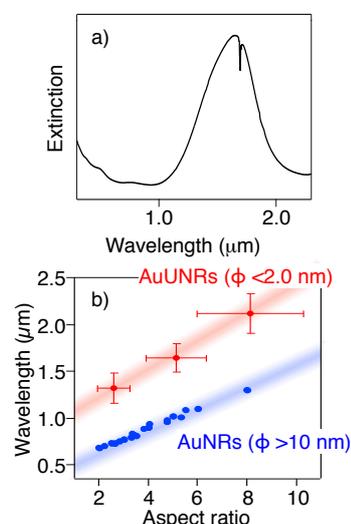


Figure 3. (a) Optical spectrum of AuUNRs with the length of 8.7 nm and (b) a plot of the resonance wavelengths as a function of aspect ratios.

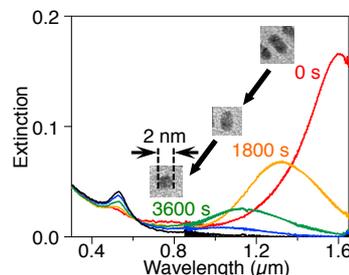


Figure 4. Time course spectra and TEM images during breakups.