

1B04

構造規整された極細金ナノロッドの生成過程と局在表面プラズモン共鳴

¹東大院理, ²京大 ESICB, ³JST CREST, ⁴早大院先進理工
高畑 遼¹, 山添 誠司^{1,2,3}, 小安 喜一郎^{1,2}, 井村 考平⁴, ○佃 達哉^{1,2}

Gold Ultrathin Nanorods with Controlled Aspect Ratios and Surface Modifications: Formation Mechanism and Localized Surface Plasmon Resonance

○Ryo Takahata¹, Seiji Yamazoe^{1,2,3}, Kiichirou Koyasu^{1,2}, Kohei Imura⁴, Tatsuya Tsukuda^{1,2}
¹ Graduate School of Science, The University of Tokyo, Japan
² Elements Strategy Initiative for Catalysts and Batteries, Kyoto University, Japan
³ CREST, JST, Japan
⁴ School of Advanced Science and Engineering, Waseda University, Japan

【Abstract】 We successfully synthesized gold ultrathin nanorods (AuUNRs) with precisely controlled structures (diameter of < 2 nm; length in the range of 5–20 nm) and surface modifications by oleylamine (OA) or thiolates. Time-resolved optical spectroscopy showed that the AuUNR is formed by one-dimensionally oriented attachment of Au spherical clusters in the OA micelle. Optical extinction spectroscopy on a series of AuUNRs with different aspect ratios (ARs) and surface modifications revealed a single intense extinction band in the near IR region due to the longitudinal localized surface plasmon resonance (LSPR). The LSPR bands in AuUNRs were remarkably redshifted as compared to those of conventional AuNRs (diameter > 10 nm) with the same AR. This redshift was ascribed to the increase in dielectric constant due to the miniaturization of the diameter to below ~2 nm.

【序】 金ナノロッド(AuNR)は代表的な異方性ナノ構造体として幅広く研究されている。もっとも顕著な性質として、長軸と短軸方向の局在表面プラズモン共鳴(LSPR)が知られている。特に、長軸由来の LSPR の共鳴波長は、アスペクト比(AR)や表面修飾状態に応じて可視から赤外領域まで変化することから、イメージングやフォトサーマル治療などでの幅広い分野で応用されている。

最近我々は、直径が 1.5–2.0 nm 程度まで微細化された極細金ナノロッド(AuUNR)の合成に初めて成功した[1]。さらに、表面活性剤であるオレイルアミン(OA)がその異方的な構造を保つ上で本質的な役割を果たしていること[2]、AuUNR が立方八面体型の Au₁₄₇ 相当のユニットの一次元連結体とみなすことができること[3]を吸収分光法と高分解能透過電子顕微鏡によって明らかにした。さらに、近赤外から赤外域に観測される大きな吸収バンドが、長軸方向の LSPR によることを偏光分光法によって明らかにした[1]。しかし、(1) AuUNR の LSPR バンドの強度や共鳴波長がアスペクト比や表面修飾状態によってどのような影響を受けるか、(2) 共鳴波長は同じアスペクト比を持つ AuNR と同程度なのか、など AuUNR に関する基礎物性の理解は不十分である。そこで本研究では、AR と表面状態を系統的に制御する方法を開発し、それらが光学特性に及ぼす影響と AuUNR の生成過程を明らかにした[4]。

【実験】 まず、OA ミセル中の金(I)ポリマーをトリイソプロピルシランでゆっくりと還元することで、OA で保護された AuUNRs (AuUNR:OA)を調製した。この時 OA の濃度を調整することで、直径を保ちつつ長さが系統的に異なる AuUNR を合成した。

次に、AuUNR:OA に対する配位子交換によってグルタチオン(GS)あるいはドデカンチオール(C12S)で保護された AuUNR:SG 及び AuUNR:SC12 を合成した。合成した AuUNR の構造や光学特性を、透過電子顕微鏡(TEM)観察、紫外可視近赤外吸収分光法(UV-vis-NIR)、X 線吸収分光法(XAFS)、X 線光電子分光法(XPS)、赤外分光法(IR)などで調べた。

【結果・考察】 得られた 4 種類の AuUNR:OA の TEM を Fig. 1 に示す。直径を 1.6–2.0 nm に保ったまま長さが 5nm 付近から 25nm 付近まで伸長していることがわかる。同様に AuUNR:SG 及び AuUNR:SC12 についても、直径を保ったまま、AR が 2–8 の領域で作り分けができることを実証した。生成過程を UV-vis-NIR と XAFS で追跡することで、まず金(I)が還元されることで OA ミセル中に直径が 2nm 以下の立方八面体構造の Au クラスタが発生し、これが双晶を介して連結することで一次元的な構造ができることを提案した。

光学スペクトルを測定したところ、全ての AuUNR 試料について、近赤外から赤外域に一本の吸収バンドのみが観測され、その吸収強度は AR とともに増大した。Fig. 2 に、AuUNR と一般的な AuNR の LSPR の共鳴波長を AR に対してプロットした。AuUNR では表面の修飾状態によらず、共鳴波長が AR とともに赤方偏移する傾向が見られた。表面活性剤を OA からチオールに置き換えたところ、吸収強度は減衰し、共鳴波長は青方偏移した。チオール修飾による電子密度の低下によって強度の減衰は説明できるものの、観測されたシフトの方向は逆であった。AuUNR の共鳴波長は AuNR のそれと比べて劇的に赤方偏移した。このことは、AuUNR の共鳴波長が AR だけでなく、直径が 2 nm 以下まで微細化されたことによる影響を受けることを表している。電磁界シミュレーションによると、この傾向は直径が微細化されたことで AuUNR の誘電率が向上することを示唆している。

【参考文献】

- [1] R. Takahata, S. Yamazoe, K. Koyasu, T. Tsukuda, *J. Am. Chem. Soc.* **136**, 8489 (2014).
- [2] R. Takahata, S. Yamazoe, C. Warakulwit, J. Limtrakul, T. Tsukuda, *J. Phys. Chem. C* **120**, 17006 (2016).
- [3] R. Takahata, S. Yamazoe, K. Koyasu, T. Tsukuda, *J. Phys. Chem. C* **121**, 10942 (2017).
- [4] R. Takahata, S. Yamazoe, K. Koyasu, K. Imura, T. Tsukuda, *J. Am. Chem. Soc.* **140**, 6640 (2018).

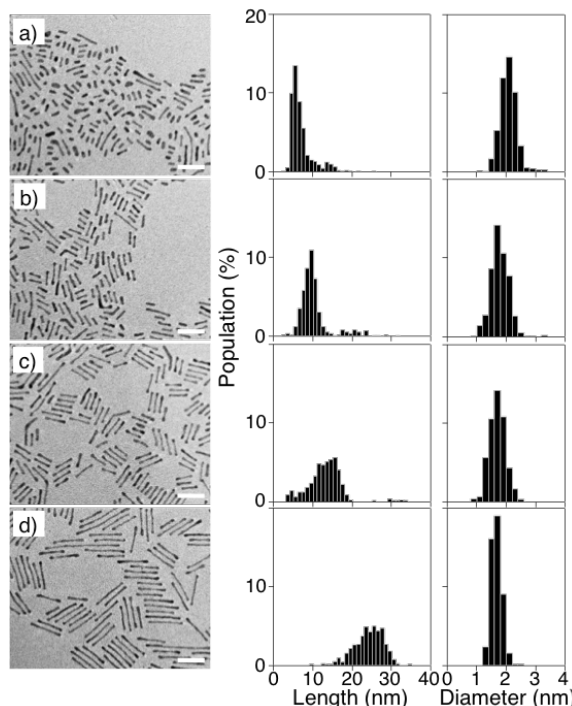


Fig. 1. Typical TEM images and histograms of the lengths and diameters of AuUNR:OA with AR = (a) 2.6 ± 0.7 , (b) 5.1 ± 1.2 , (c) 8.1 ± 2.1 , and (d) 15 ± 4.8 . White bars: 20 nm.

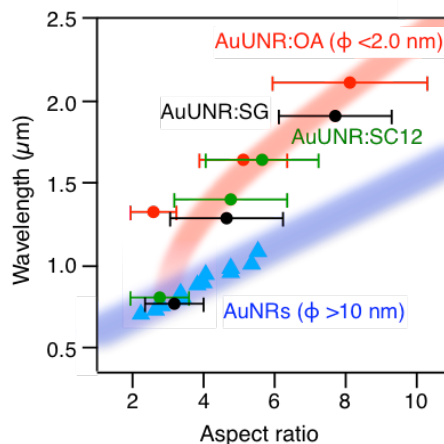


Fig. 2. Plots of the LSPR wavelengths of AuUNR:OA (red), AuUNR:SG (black), AuUNR:SC12 (green), and AuNRs (blue).