

特異な形態を有する金銀ナノ粒子の
成長プロセスおよび分光学的特性の
解明とその応用に関する研究

京都府立大学

生命環境科学研究科

熊谷圭祐

2014年6月

目次

1 章：研究の背景と目的	1
1.1 はじめに	1
1.2 プラズモニクス	1
1.2.1 局在型プラズモン共鳴現象	1
1.2.2 ホットサイト	4
1.2.3 超集束	6
1.3 金属ナノ粒子の製法と形状制御	8
1.3.1 金属ナノ粒子の製法	8
1.3.2 形状制御	11
1.3.2-1 Seed-Growth 法	12
1.3.2-2 保護剤	13
1.3.2-3 種々の形状をもつナノ粒子	16
1.4 増強電場の応用	18
1.4.1 増強特性	18
1.4.2 表面増強ラマン	19
1.4.3 蛍光増強	20
1.5 増強電場の評価と形態設計	26
1.5.1 FDTD 法 の概念	27
1.5.2 電磁波に対する吸収境界条件	27
1.5.3 限界と問題点, その解決法	28
1.6 研究目的と論文構成	29

参考文献.....	30
2章 :効果的なギャップモード形成法の確立と蛍光増強への応用.....	35
2.1 はじめに.....	35
2.2 実験方法.....	36
2.2.1 ギャップモードを有する金コロイド基板の作製.....	36
2.3 結果, 考察.....	38
2.4 まとめ.....	44
参考文献.....	44
3章 : 特異な形態を有する金属ナノ粒子の形態選択的合成と形成過程解明.....	46
3.1 はじめに.....	46
3.2 実験.....	48
3.2.1 試薬.....	48
3.2.2 金銀合金ナノ粒子の合成.....	48
3.2.3 反応条件のマトリックス.....	49
3.2.4 ナノ粒子中間体の急速分離.....	49
3.2.5 消衰スペクトル.....	50
3.2.6 SEM・EPMA・XPS・XRD 測定.....	52
3.2.7 ナノ粒子のエッチングと ICP 測定.....	52
3.3 結果と考察.....	53
3.3.1 花型ナノ粒子とスパイクボール型ナノの合成条件の最適化.....	53
3.3.1-1 PVP 存在下における反応.....	54
3.3.1-2 PVP 非存在下における反応.....	58
3.3.2 組成と結晶構造特性.....	61
3.3.3 成長メカニズム.....	63
3.3.3-1 PVP の効果.....	63

3.3.3-3 ナノ粒子中間体の急速分離.....	70
3.3.3-4 ナノ粒子の部分エッチング.....	73
3.3.3-5 花型ナノ粒子の成長メカニズム.....	76
3.4 まとめ.....	83
参考文献.....	84
第4章：特異な形態を有する金属ナノ粒子の形態形成と分光特性の相関解明.....	86
4.1 はじめに.....	86
4.2 実験方法.....	87
4.2.1 散乱スペクトル測定.....	87
4.2.2 FDTD calculation.....	88
4.2.2-1 計算条件.....	88
4.2.2-2 花型ナノ粒子モデル.....	89
4.2.2-3 スパイクボール型モデル.....	90
4.2.3 表面増強ラマン測定.....	91
4.2.4 リュクルゴス効果を有する銀ナノ粒子の作製と評価.....	92
4.3 ナノ粒子の光学特性.....	94
4.3.1 消衰・散乱・吸収スペクトル.....	94
4.3.2 表面増強ラマン (SERS).....	105
4.3.3 銀ナノ粒子によるリュクルゴス効果の再現.....	107
4.4 まとめ.....	111
参考文献.....	112
5章：総括.....	114
謝辞.....	118

1 章：研究の背景と目的

1.1 はじめに

金や銀は数十ナノメートル以下のサイズになると自由電子の動きが束縛され、電子振動の周期と光の周波数が一致してプラズモン消衰とよばれる赤色あるいは黄色の強い光吸収を示すようになる¹。これは波長数百 nm の光が粒子近傍の数 nm の空間に閉じ込められた状態といえる。このようにして形成された局在プラズモンの電場強度は外部光の電場強度の数 10～数 100 倍にも増強されているため、蛍光やラマンのような粒子表面に修飾された分子が関与する非弾性散乱過程の信号強度が数 10～数 100 倍に増強されることで高感度検出が可能となる²。局在プラズモンの特性は粒子のサイズ³と形態に強く依存する⁴ことが知られており、さらに、複数の粒子を配列させた場合にはそれらの相互作用によって影響を受ける⁵。この効果を積極的に利用すると、特定の部位のプラズモン増強電場をさらに増強したり、あるいは減衰させたりといった制御が可能になる。以下、本章ではプラズモン研究の背景となる諸現象と、その応用に関する代表的な概念について、順次概説する。

1.2 プラズモニクス

1.2.1 局在型プラズモン共鳴現象

分光学的手法を用いてナノ構造体の光学応答を理解するためには、ナノ構造体の電子の挙動を理解することが必要になる。そこで、ナノ粒子の局在型プラズモン共鳴について説明する。

微粒子が光の波長と比較して十分小さい場合、電磁波の遅延効果は無視でき、静電近似で取り扱うことができる²。そこで Figure 1.1 のように外部電場により、金属内の電子の分布の偏りが乗じた電気双極子を用いて説明する。

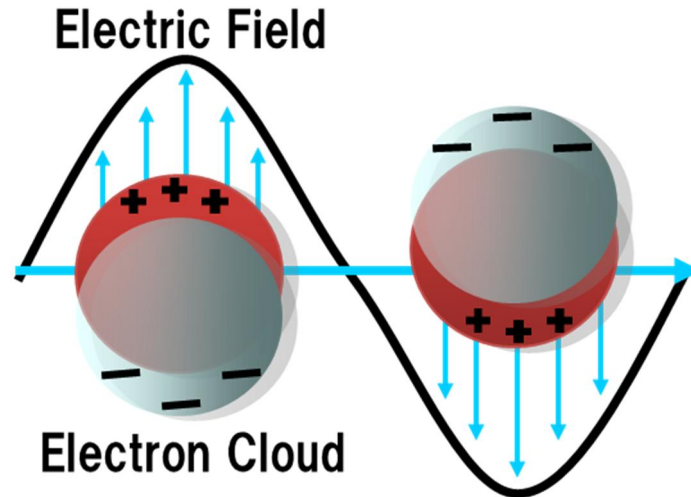


Figure 1.1 プラズモンの概念図

外部電場 E_0 が存在すると固体中の荷電粒子は力を受けて変位し、電気分極 P を生じる。電気分極 P は

$$D = \epsilon(\omega)E_0 = E_0 + 4\pi P$$

1-1

$$P = \frac{\epsilon(\omega) - 1}{4\pi} E_0$$

1-2

となる。このとき $\epsilon(\omega) < 0$ なら $P < 0$ になるため金属中の電場と電子の変位によって、誘起される電気分極が反対方向を向く。つまり、分極の振動と光の電場の振動が逆位相になる。現実の金属の誘電関数では γ は完全に 0 ではなく誘電関数は虚数部を持つが、金では可視光の領域で虚数部は実数部に比較して十分

小さいと考えられる。このことから、誘電関数の負の値は電場と電場によって誘起される分極が逆位相で振動することに対応することが分かる。さらに局在型表面プラズモン共鳴現象について誘電率が ϵ_0 の媒質中に誘電関数 $\epsilon(\omega)$ を持つ球状の微粒子が存在する場合を考えると、微粒子に特有の現象として、微粒子内に外部電場とは逆方向の電場を発生させる。これを反分極場 E_d という。 E_d は

$$E_d = -4\pi LP \tag{1-3}$$

となり、 L は反分極係数で球では $L=1/3$ となる。

微粒子内の電場 E_i は次のように書ける

$$E_i = E_0 + E_d \tag{1-4}$$

$$E_i = \frac{E_d}{1 + L(\epsilon(\omega) - 1)} \tag{1-5}$$

ここで誘電率 ϵ_m の媒質中に誘電関数 $\epsilon(\omega)$ をもつ球状の微粒子が存在する場合、 $\epsilon(\omega)$ を $\epsilon(\omega)/\epsilon_m$ と置き換えるとよく、結局分極 P は

$$P = \frac{1}{4\pi} \frac{\epsilon(\omega) - 1}{1 + L[\epsilon(\omega)/\epsilon_m - 1]} E_0 \tag{1-6}$$

$$= \frac{3}{4\pi} \frac{\epsilon[\epsilon(\omega) - 1]}{\epsilon(\omega) + 2\epsilon_m} E_0 \tag{1-7}$$

を得る。ここで L はナノ粒子の形状によって決まるパラメータであり、反電場係数と呼ばれる。球や回転楕円体などの場合にはこの反電場係数は解析的に求めることができ、球の場合には $L = 1/3$ である。しかし、対称性の悪い形状の場合には、反電場係数を解析的に求めることはできない。 $\epsilon(\omega) = -2\epsilon_m$ をとるとき分母は 0 になり電気分極 P は発散する。しかし、実際には虚数を持つため 0 にはならない。すなわち、 $\text{Re}[\epsilon(\omega)] = -2\epsilon_m$ で分極 P は非常に大きな値をとる。これが微粒子における表面プラズモン共鳴、すなわち、局在表面プラズモン共鳴現象である。このように局在型表面プラズモンは直接光で励起できる輻射的なモードである。

1.2.2 ホットサイト

前述のように、単独の粒子においても表面プラズモン共鳴がみられたが、複数の粒子が介在する系においては電場の相互作用によってさらに興味深い現象がみられる。代表的な例が金属ナノ粒子ダイマーである。金属ナノ粒子ダイマーのギャップ部では、電場が通常のプラズモンによる電場増強より増強される⁵。それは、波長と比較して十分小さい2つの金微粒子ダイマーを考えると、配列軸と同方向に電場がかかる場合(Figure 1.2.(a))、配列軸と垂直に電場がかかる場合(Figure 1.2.(b))を見ると、Figure 1.2.(a)の場合そのギャップ部で、平板平面コンデンサーのように表面電荷により粒子間の狭い空間に強い電場が生じる。このとき新しいプラズモンのモードが励起され、これをギャップモードと呼ぶ。また、粒子間距離が縮まり、ギャップ部が狭くなるほど電場の増強は大きくなる。このとき、ギャップモードを励起する波長は、孤立の粒子とは異なり、長波長側へシフトする。これは、個々のナノ粒子に励起されるプラズモンが接合界面近傍で相互作用することで、ギャップにおいて二量体プラズモンの励起が起こるため

あると解釈される⁶。ただし、この励起には外部電場の方向と粒子の配列の方向が非常に重要で、外部電場と粒子の配列が平行の場合にはそれぞれの粒子が形成する電場が相乗して非常に強い電場が形成されるのに対し、垂直の場合には相殺されてしまうので増強電場は形成されない。また、ギャップモードが励起されるための効果的な粒子間距離はおよそ粒子半径以下であり、その距離が狭くなるにつれて励起波長は長波長側へシフトする⁶。例えば、半径 60 nm の 2 つ金ナノ粒子の粒子間距離が 12 nm の場合、ギャップモード波長は 600 nm 付近を示し、1.2 nm の場合、ギャップモード波長は 750 nm 付近を示す。

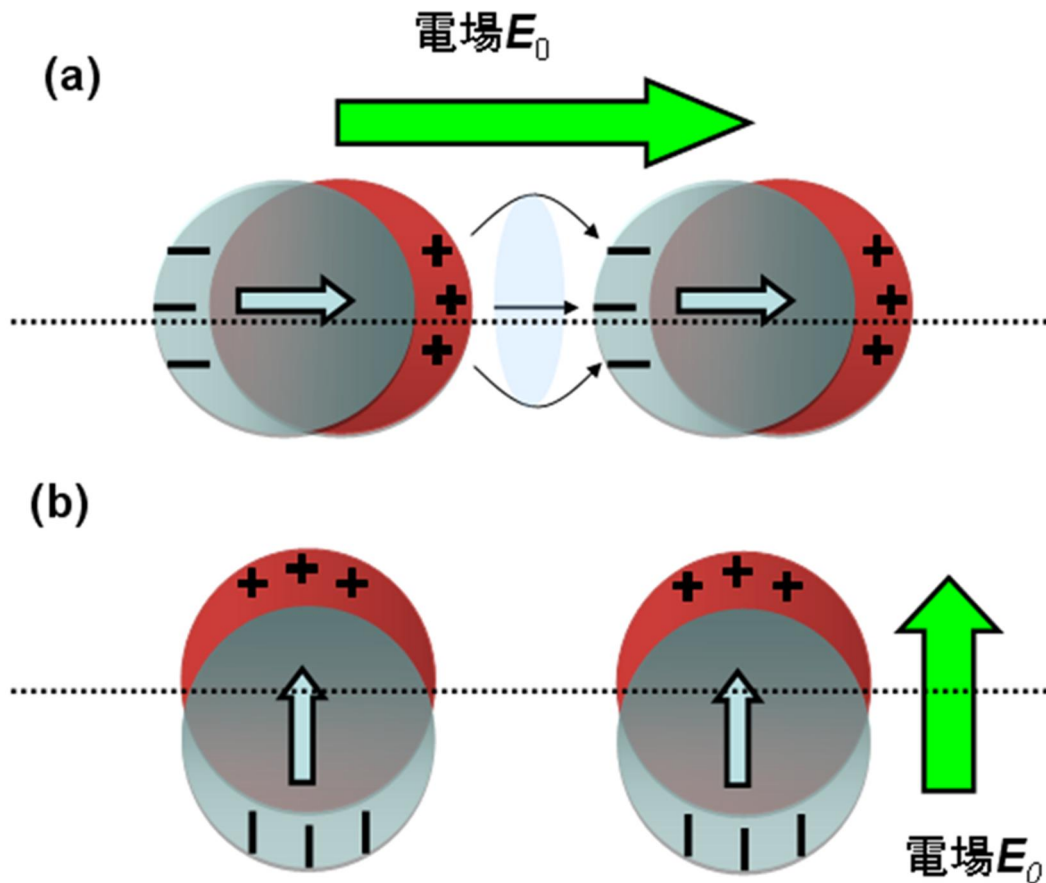


Figure 1.2 金コロイドダイマーでのギャップモード

(a)ギャップモードが励起される, (b)励起されない

1.2.3 超集束

局在表面プラズモンの興味深い応用として、光を極小空間に収束させ電場強度を増大させる効果がある⁷。プラズモンの電場は界面を境界に指数関数的に減衰する電磁界分布をもち、界面に垂直な方向に対しては局在し、界面に平行な方向には2次元的に伝播していく。そのため、全反射によるコアへの光の閉じ込めと伝播を行う光ファイバーにかわる光導波路として注目されている。光の回折限界を超える1~10 nmの微小空間に閉じ込めることができることからナノ光導波路が実現できるといわれている⁸。さらに、Figure 1.3で示すような円錐状のテーパ型導波路では超集束(superfocusing)、またはナノ集束(nanofocusing)と呼ばれる先端部に強い電場の局在が起こる。超集束は1997年に Nerkararyan がテーパ型導波路でプラズモンが金属表面を伝播していき、テーパ先端で無限に蓄積できることを簡単な理論で示した⁹。その後、2004年に Stockman が波長に比べて十分ゆるやかに小さくなる先端角度が $\alpha \ll 1$ である金属円錐導波路において、Figure 1.4のように先端部で大きな電場増強が起こることを示した¹⁰。そこで、栗原らがヘルツホルム方程式に対して、不完全に変数分離した解を仮定して、摂動法を用いて無限に分解した摂動方程式を順番に解いていく方法を用いて高い精度の近似解を得ている¹¹。

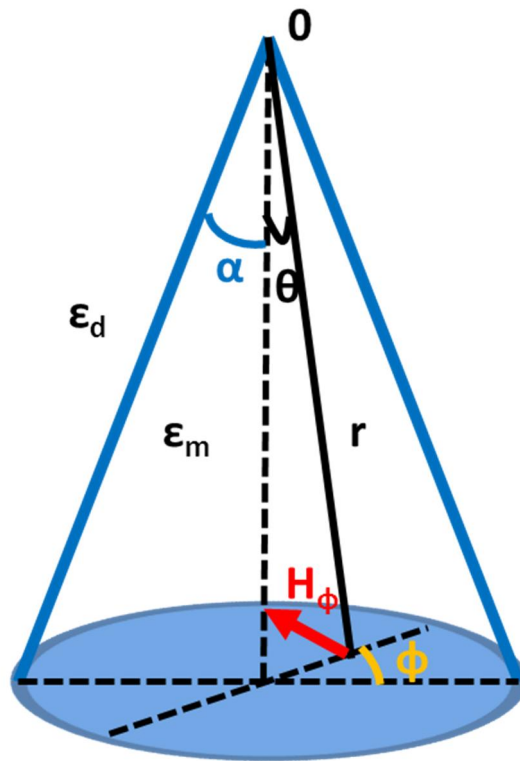


Figure 1.3 テーパー構造における表面プラズモン。

テーパー構造の先端で超集束が起きる

これは入射光の光エネルギーが理論上反射されことなく伝播していき、さらに先端に近づくにつれて伝搬速度が徐々に遅くなっていく。最後先端部までたどり着くと伝搬速度が漸近的にゼロになる。その理由は先端に近づくにつれてプラズモンの波長が小さくなるため、結果、超微小空間に光のエネルギーを閉じ込めていると解釈されている。先端に強い電場が形成されるこの超集束現象についてはチップ増強ラマン分光の基礎となるだけでなく、円錐状構造体を多数配列することにより、ラマンや蛍光の信号を著しく増強できると期待されることから、分子センシング研究のトピックとして注目されている。

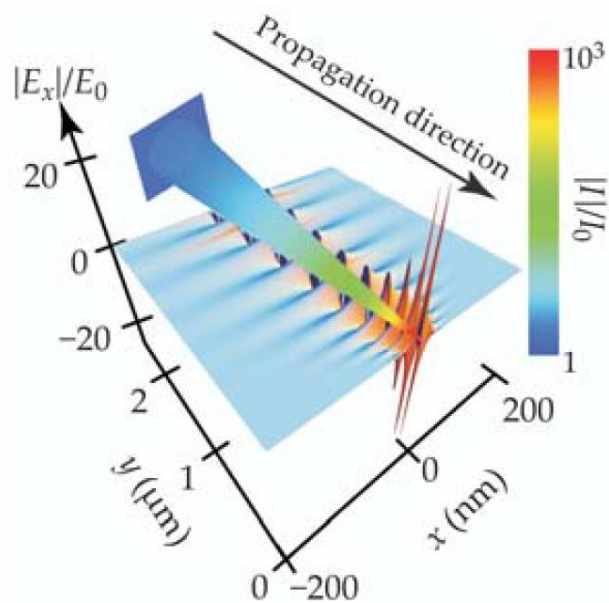


Figure 1.4 テーパー構造での増強電場分布。

先端部で強い電場の局在が起こる⁷。

1.3 金属ナノ粒子の製法と形状制御

1.3.1 金属ナノ粒子の製法

金属ナノ粒子の歴史は古く、もともとは高彩度かつ高着色性の敷材として利用されてきた。大英博物館に所蔵されているリクルゴス酒杯と呼ばれる赤色ガラスは4世紀ローマ時代の遺物と考えられており、ガラス中に高度に安定分散化された金ナノ粒子が使用されている。このガラスは自然光の下では緑色であるが、酒杯の中に光源を入れると赤く発色する。この現象はリクルゴス効果と呼ばれ透過光と散乱光が異なるためである。その発色原理に関して、1850年代に Michael Farady が塩化金酸を二硫化炭素で還元することで赤い溶液の合成に成功

し、その色が金の微粒子の影響によるものであることを解明した¹²。最近、我々のグループは Ag のナノ粒子を用いてリクルゴス効果を再現することに成功した¹³。AgNO₃ をクエン酸と Xe ランプ、白熱灯および太陽光を用いて還元することで 2 色性の Triangle と Decahedron ナノ粒子を得た。また、従来の熔融法を用いず sol-gel 法によってガラスの中に高濃度に Triangle, Decahedron ナノ粒子を分散させることでリクルゴス酒杯に類似するガラスを得た。このように、異方性の形状をもつナノ粒子を用いることで全く新しい意匠や機能の発現が期待される。

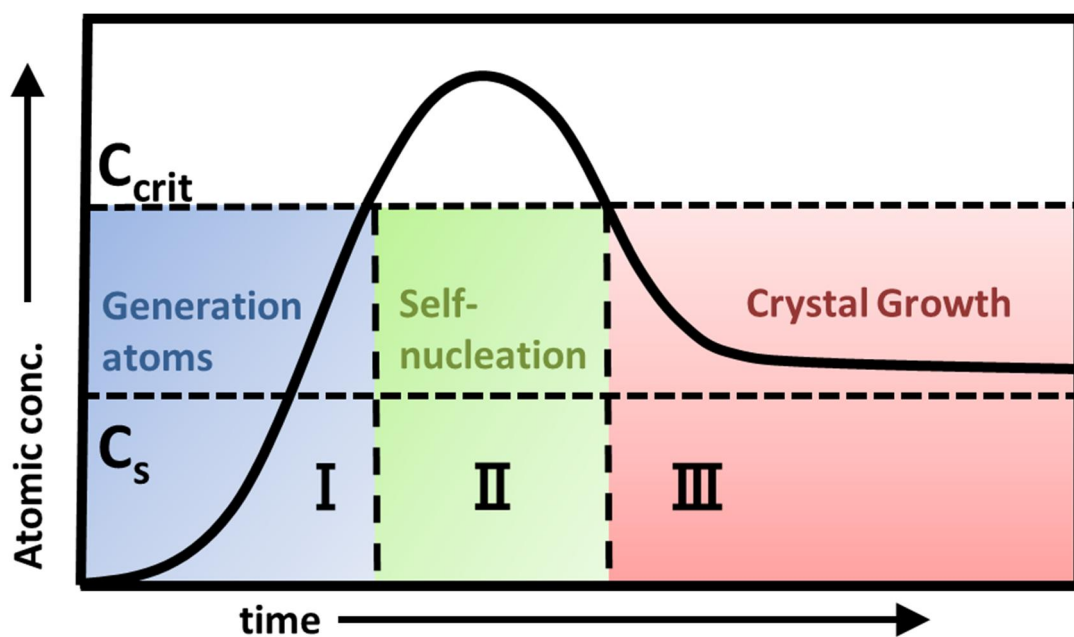


Figure 1.5 LaMer Model

一方、ナノ粒子は一般的に LaMer model によってその生成メカニズムが説明できる¹⁴。閉鎖溶液系にモノマーを供給することでナノ粒子を析出させる場合を想定すると、モノマーのさらなる供給によりモノマーの過飽和状態が形成されると、モノマー分子の衝突により幼核(ナノ粒子前駆体)が生成する。幼核は不安

定で、体積増加によるエネルギーが表面エネルギーを上回ることができず、核生成は促進されない。そのため、幼核は再溶解して分子あるいはクラスターの状態に戻る。残りの一部は成長し、臨界半径と呼ばれるある粒径以上に成長すると熱力学的に安定な状態となり、再溶解しなくなり核生成が促進される。その後、生成した核は核成長段階に移行しモノマーを消費することで成長していく。その一方で新たな核生成も起こるため、この核生成期では溶液中で核生成と結晶成長とが同時に進行していることになる。過飽和域を脱すると核生成は事実上停止して、既存核の成長が主として起こる成長期に入る。この過程を LaMer model といいナノ粒子の成長メカニズムの基礎となっている。Figure 1.5 は LaMer model diagram で、ステージ I は幼核生成期、ステージ II は核生成期、ステージ 3 は核成長期である。 C_s はモノマーのバルク濃度の溶解度であり、 C_{crit} が核形成最小濃度を表す。

液相還元法によってナノ粒子を合成する場合、原料物質を混合した溶液に還元剤を添加して還元し、0 価の金属原子に還元する。これを LaMer モデルに当てはめると核生成過程は臨界状態であるため、溶液中における金属原子の濃度の多寡が核生成の頻度に大きく影響する。長時間にわたり核生成が継続されると、核生成と同時に成長も起こる。そのため早く生成した核ほど大きく成長し、粒子サイズの分布が広がる。したがって粒子サイズをそろえるためには、短時間で核生成期を終了させ、その核が融合しないように均一に成長させることが必要不可欠である。また、粒子の形状については成長段階での議論になるため次の 1.3.2 形状制御で述べる。

Turkevich らが作製した金ナノ粒子¹⁵も LaMer Model に準じて成長すると考えられてきたというが、近年までその詳細は確認されてこなかった。しかし、2007 年 B. Pong らが Turkevich のクエン酸還元による球状金コロイドが成長する際、

まず金のナノワイヤが網状に生成し、それが球状に変化することを報告している¹⁶。しかし、2010年にPotleらがSAXS(X線小角散乱法)とXANES(X線吸収端近傍構造)を用い、粒子の成長のダイナミクスを解析することで粒子がLaMer Modelにしたがって成長することが初めて証明された¹⁷。

現在のところ、ナノ粒子の作製方法はレーザーアブレーションのような近代的粉砕技術を用いた粉砕法¹⁸、電氣的¹⁹、化学的¹⁵、光²⁰などを用いた液相還元法があり、これらの手法以外での形状の任意的な制御は非常に困難であるとされている。

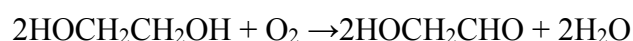
1.3.2 形状制御

三角、六角形の金属ナノ粒子は、すでに1951年、Hillierらの金ナノ粒子に関する論文の中で登場している¹⁵。これらは、副生成物であったが、反応条件を変えることで作製可能とされていた。一方、ロッドに関しては江角らが1995年にミセル溶液中で塩化金酸を光還元することでロッド状の金ナノ粒子の合成に成功していた²¹。しかし、ナノロッドのlongitudinalモードに対応する長波長領域の消衰バンドが、transversモードに対応する短波長領域の520 nm付近の消衰バンドのピークと比較するとその強度が低いことから、溶液中に生成した金ナノ粒子の多くが球状のナノ粒子であったことが示唆されている。

形状制御に関して、ナノ粒子の形状を制御するということは特定の結晶面を表面に暴露させるということと対応する。つまり、それぞれの結晶面の原子の充填率が異なることから、それぞれの結晶表面での電子状態の変化を利用することである。以下では、ナノ粒子の形状を制御する要因、手法について述べる。

1.3.2-1 Seed-Growth 法

現在主流となっている還元試薬を用いた合成法はポリオール法と Seed-Growth 法と保護剤を組み合わせた手法である。この方法では、明確に定義できる形態を持つ金属ナノ粒子を作製することができる。これらの組み合わせは、核生成と核成長の段階を明確に分離することで粒子の形状を制御しようとするものである。反応の第一段階では、核を生成するために、ポリビニルピロリドン (PVP) などの保護剤の存在下で、金属イオンと共にエチレングリコール (EG) などのポリオールを加熱する。EG を 140～ 160℃まで加熱すると、次の酸化反応によってグリコールアルデヒドが生成し金属イオンを還元していく²²。



このとき、保護剤は粒子の特定の結晶面に吸着し特定の結晶面の成長を抑制する。また還元剤の還元力は温度に依存するため、ポリオール合成は反応温度によってもさまざまな形状の種粒子を得ることができる。その後、できた種粒子を核に粒子を速度論的に制御させながら成長させることで複雑な形状の粒子を得る。

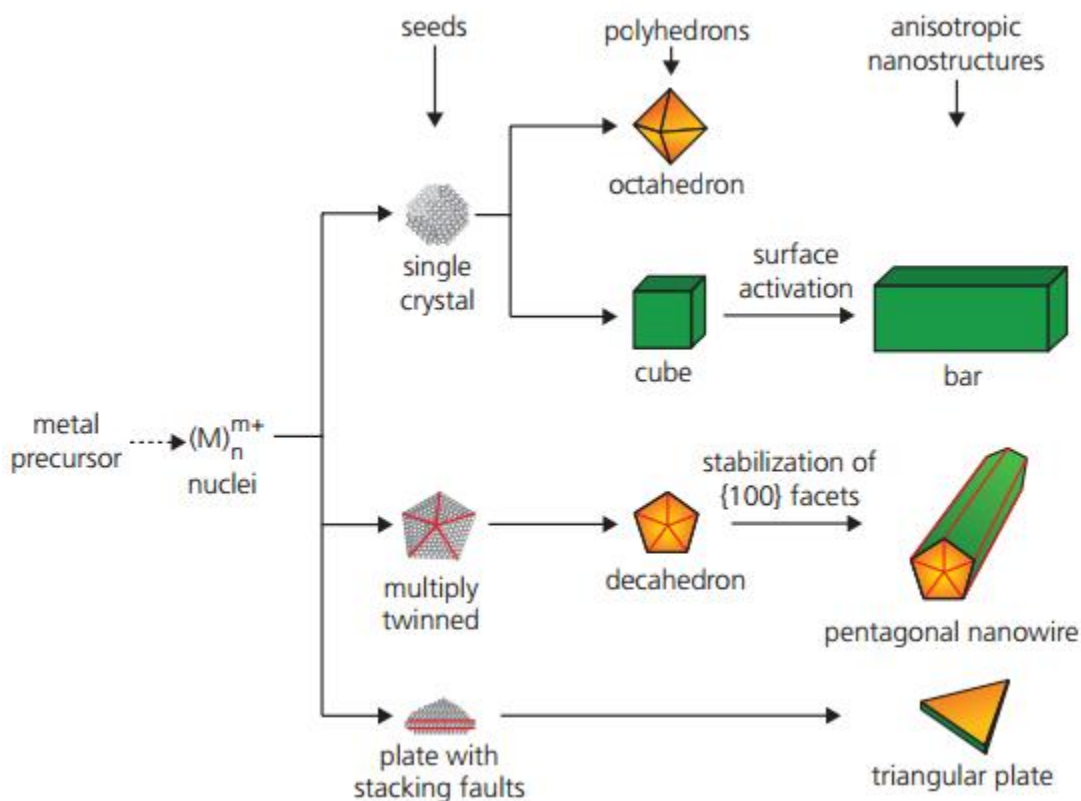


Figure 1.6 金属ナノ粒子の形状変化の概念図²³

1.3.2-2 保護剤

保護剤は粒子の成長段階で重要な役割を果たす。最も多く使われている保護剤は界面活性剤ではセチルトリメチルアンモニウムブロマイド(CTAB)で高分子系ではポリビニルピロリドン (PVP)である。どちらも特定の結晶面と強く反応することで、それぞれの成長面の相対自由エネルギーが変化することで、それぞれの結晶面の相対成長速度を制御する重要な手段となる。そのため、この種の化学吸着または表面キャッピングは金属ナノ構造体の最終形態に大きく影響することが分かっている。

CTABは $C_{16}H_{33}N(CH_3)_3Br$ のような分子の形をしており、基本的な骨格は C_{16} の長いアルキル鎖長の疎水性部位と、末端にトリメチルアミンに臭素が配位し

た親水性部位を持つカチオン性の両親媒性物質である。従って、CTAB に水を加えると、粘度の低下をおこさず、他の多くの界面活性剤と同じようにミセルを形成する。CTAB は金ナノロッドの作製によく用いられる。それは CTAB の N が金に吸着し粒子の成長方向を制御するためである。Nikoobakht らは金ナノロッドに対して FTIR と TG-TD 分析を用いて CTAB の状態を調べたところ、表面の金ナノロッドの長軸側に CTAB の強固な 2 層吸着膜が形成されていることを発見した²⁴。その後、Gai らが金ナノロッドが長軸側が Au(100)であり、両端が Au(111)の 5 回回転対称性の双結晶構造からなることを報告した²⁵。

PVP は $(\text{CH}_2\text{C}(\text{NCOC}_3\text{H}_6)\text{H})_n$ のような分子の形をしており、基本的な骨格はビニル基とエチレン骨格を構成する片方の炭素原子の水素原子を置換されたピロリドン基からなる、直鎖状の高分子である。エチレン自体は疎水性なので、置換基のピロリドン基の N や O に極性があるために親水性を示す。従って、PVP に水を加えると、水分子とピロリドン基が水和とし、ピロリドン基の回りに水分子が集まる。PVP 分子自体嵩高い分子であるのに、水分子が集まると、更に嵩高くなり、PVP 分子が自由に曲がったり、炭素-炭素の間で回転するなどの自由運動が阻害される。その結果、分子同士は互いに緩衝しあい、高粘度になり反応性の低下につながる。さらに、挙げられる要因は金表面に対する特異的吸着性である。

奥村らのグループは触媒機能発現の解明に向けて金クラスターを高分子である PVP で保護した Au:PVP 触媒について電子状態と酸素分子活性化機構の解明を理論計算によって行った²⁶。モデル構造の金クラスターのサイズをまず 13 個の cubo - octahedron にして検討を行った。この金クラスターに PVP を吸着させることになるが、実際の PVP は長鎖の高分子であるために理論計算で直接取り扱うことが困難である。そこで PVP をビニルピロリドンモデル構造に簡略化して金クラスターとの相互作用を検討した。そこで、1 つの PVP モデル分子

との相互作用を検討した結果, Figure 1.7 に示すような比較的強い物理吸着程度の吸着エネルギーを有することがわかった。また, この相互作用は電荷移動相互作用であり PVP モデル分子から金クラスターに対して電子が移動していることが明らかになった。これはクラスターモデルなので一概には言えないが, 実際のナノ粒子でもこのような PVP から金ナノ粒子への電荷移動が起こり, 金ナノ粒子がアニオン性になっていると想定される。また, Kemal らの DFT 計算 *The Journal of Physical Chemistry B* 2008, 112, 15656. によると PVP と Au 面の binding エネルギーは {111} で -0.0531, {100} で -0.0425, {110} で 0.0197 eV とそれぞれ見積もられ, PVP が Au {110} 面に対しては吸着し, {111} と {100} には斥力が働いている²⁷。これは Kim らの PVP が {111} の成長速度を下げ {100} の成長速度を上げるという主張と食い違う²⁸。これは, DFT 計算が計算結果を過小評価していること, また vWd 力をパラメータに加えていないことによると考えられる。*Angew.Chem.* 2004, 43, 3673。Ag と PVP の吸着性は Fichtorn らが 2-Pyrrolidone (P2) と Ag 表面の相互作用を DFT 計算を用いて議論している²⁹。その中では, vWd 力をパラメータに加えることによって Ag(100) と P2 の結合エネルギーはおよそ 0.8 eV あり, Ag(111) と比較すると 80 meV 優勢であることがわかった。加えて, PVP の結合ユニットの N=9 の場合で, Ag(111) と比較して約 10^9 倍 Ag(100) に結合しやすいことが報告された。これらの報告から後章で述べるように, 本研究ではこの PVP の結晶面特異的な吸着現象を活用して異方性粒子の成長を行う。

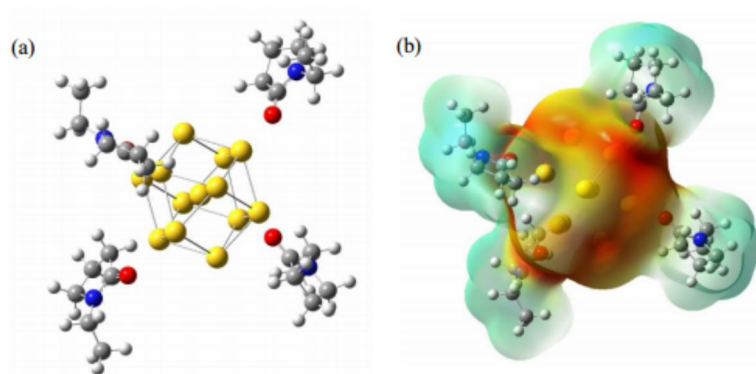


Figure 1.7 (a)Aul3PVP4 の安定構造と(b)静電ポテンシャル(赤いところが負電荷)²⁶

1.3.2-3 種々の形状をもつナノ粒子

ナノ粒子の形状は多岐にわたる。球状だけでなく異形な形状を有するナノ粒子の合成例も数多く報告されている。金属ナノ粒子の形状の分類の仕方の一つに、次元と結晶対称性がある。次元に着目すると、対称性の高い等方的な球、立方体、4面体および8面体などのナノ粒子は0次元のナノ粒子と分類される。ロッド状、ワイヤー状、チューブ状の細長いナノ粒子は1次元、プレート状やディスク状、フレーク状の粒子は2次元のナノ粒子に分類される。以下、一連の形状についてその特徴を概説する。

ナノキューブ

ナノキューブは立方体型の金属ナノ粒子である。金や銀などの面心立方格子(fcc)構造を持つ金属では、6つの{111}面が取り囲んだ構造をとる³⁰。

ナノロッド

ナノロッド、ナノワイヤーは短径が100 nm以下の細長い1次元の構造体を指す。この二つには明確な違いはないが、おおよそアスペクト比が20以下のもの

をロッド, 20 以上のものをワイヤーと区別する。金ナノロッドには 2 種類のも
が存在し, 一つは 5 回回転対称性の $\{111\}$ と $\{100\}$ 面の長軸側面を持つ双結晶構造^{31 32}
のもので, 長軸側面に $\{100\}$ と $\{110\}$ 面を持ち, $\{111\}$ 面が先端部に露出した 8
角柱の単結晶構造³³のものである。結晶構造の選択は種粒子の形状に依存する。
これらのロッドは $\{100\}$ や $\{110\}$ 面を多く持つため, 熱的に不安定な粒子である。
そのため加熱すると安定な $\{111\}$ 面を露出するように原子の再配列が起こると
報告されている³⁴。

ナノプレート

金属ナノプレートは他の粒子とは異なり, 1 つの結晶面を大きく成長させたナ
ノ粒子である。金や銀は三角形状, 六角形状のものが多く報告されており, その
上下面が $\{111\}$ 面で覆われていることが特徴である^{33 35}。金ナノプレートの生成
メカニズムは, 反応初期で球状の粒子が凝集する。その後, 三角形状に自己集合
し, 金ナノプレートが生成する。生成時の, 反応速度が遅いことで積層欠陥 (面
状の格子欠陥の一種) のような平らな欠損を持つ平板状の種粒子ができてくる³⁶。
もしくは, 保護剤が種粒子に直接吸着することで種粒子を平板化し, かつ成
長の制御に関与してくると考えられている³⁷。

その他のナノ粒子

異種の金属を使うナノ粒子の代表的なものには, コアシェルが存在する³⁸。コ
アシェル構造は 2 種類の金属の一方が核(コア)を形成し, もう一方の金属がその
周囲を取り囲んだ外殻(シェル)を持った粒子のことである。金がコアで銀がシェ
ルの場合は Au@Ag と表記される。この粒子には, シェル構造による粒子の安定
化と, コアによるシェル部の機能の増強, コア, シェル両方の特性の同時利用な

どの利点がある。金と銀のコアシェル構造の報告は球のみならず、20面体³⁹、ロッド⁴⁰、プレート⁴¹と数多く存在するが、ほぼすべてが Au@Ag コアシェル型ナノ粒子である。本来であれば、Ag@Au コアシェル型ナノ粒子が望まれる。銀の光学特性と金の安定性およびチオール基などとの親和性を併せ持った金属ナノ粒子であれば、銀の光学特性を維持しながら酸化を防ぎ、かつチオール基との結合を担うことができるためである。Ag@Au コアシェル型ナノ粒子の作製報告が極端に低いのは、銀を種粒子とした Seed-Growth 法を用いなければならないためである。銀ナノ粒子の周囲に金のシェルを形成する場合に、ガルバニ置換反応によって銀の溶出が起こる。そのため、形成されるコアシェル型ナノ粒子は、外殻の金に穴が開いていたり、コアの銀がすべて溶け出して中空状の粒子に成長するためである。この現象を逆手にとって、中空のナノ粒子⁴²やフレームだけの粒子を作製したという報告もある⁴³。

1.4 増強電場の応用

1.4.1 増強特性

表面プラズモンによって粒子近傍の電場が増強されることは前節で述べた。金属ナノ粒子が共鳴しているとき、粒子近傍に存在する光と電子系が強く結合してポラリトンを形成している。この、電子系というのは反電場を形成している表面電荷であり、共鳴時には界面に多くの電荷が集中している。誘電体とは異なり金属は自由電子を持つため、多くが表面に電荷が現れることによって、強い電場増強が生じる。

1.4.2 表面増強ラマン

ラマン分光は分子内の個々の結合に由来する振動スペクトルから分子の存在状態や構造、配向性、周囲の化学種との相互作用などの詳しい情報が得られる。また、表面、界面で起こる触媒作用や電極反応などにも応用できることから魅力的な手段である。しかし、ラマン散乱の散乱効率が著しく低く、その強度が非常に弱いため有効な手段とは言えなかった。もともと、単一分子感度を有する蛍光と比較して、ラマン分光の散乱断面積は 10^{-14} も小さく微量分析は困難であった。表面増強ラマン (SERS) 効果が観測されたことから、大きな改善が見込まれた。Fleischmann らは銀電極を酸化—還元を繰り返すことで、表面を粗くし、電極表面に吸着したピリジンのラマンスペクトルを測定した。その結果、ピリジンの骨格振動に帰属されるラマンバンドを非常に高い信号で観測することに成功した⁴⁴。その後、原子スケールから数 100 nm の粗さを持つ金、銀、銅などの金属表面に吸着した化学種のラマン散乱が $10^4 \sim 10^6$ 倍増強することが指摘され、SERS 効果が認識されるに至った^{45,46}。このような背景から、十分な表面感度と表面選択性を有する SERS 効果を用いたラマン分光(SERS 分光)は魅力的なツールとなった。しかし、SERS はすべての金属と分子の組み合わせで観測されるわけではなく、ラマン散乱強度の増強因子も金属表面の状態に強く依存する。

SERS のメカニズムとしては電磁気的な効果と化学効果の 2 種類に分類される。ここで電磁気的な効果とは表面プラズモンの励起に伴う、金属表面のごく近傍の電場増強と吸着分子と金属表面との相互作用によって金属と吸着分子の新しい複合系の電子状態ができその電子状態と入射光が共鳴するモデルである。

化学効果によるラマン増強メカニズムは、分子が金属表面に化学吸着することによって生じた新しい電子状態や金属表面との相互作用によってエネルギー準位がシフトまたは準位幅が広がった吸着分子の電子状態がラマン散乱の共鳴

中間状態となることで説明できる⁴⁵。金属のフェルミ準位に対して吸着分子の HOMO と LUMO のエネルギー準位が対称の位置にある場合を考えると、分子の HOMO と LUMO エネルギーギャップが紫外領域に存在するピリジンなどは金属表面に吸着している場合は金属から分子へ、また分子から金属への電荷移動励起が可能になる。この電荷移動励起は HOMO と LUMO エネルギーギャップの半分のエネルギーで起こるため、可視光の励起が可能となる。また、分子が金属表面と相互作用して HOMO と LUMO のエネルギー準位のシフトや準位幅が広がることでも可視光励起でプラズモンと共鳴する。この効果は金属表面に吸着する表面第一層にしか影響せず、化学効果の信号強度に対する寄与は低く、SRES のラマン増強のおもな寄与は電磁的な増強である。

1.4.3 蛍光増強

蛍光増強とは金属ナノ構造体近傍に置かれた発光体の蛍光が増強される現象である。これまで様々な金属ナノ構造体-発光体系の組み合わせについて蛍光増強が報告されている⁴⁷。発光体としては有機色素分子をはじめ、共役ポリマー、量子ドットなど様々である。蛍光増強は次の3つの過程の組み合わせで説明できる。

- (1) プラズモンによる電場増強の影響。プラズモンによる電場増強に置かれた発光体は、その吸収波長とプラズモン励起波長が一致すれば入射光のみの場合より強い電場にさらされる。その結果、単位時間当たりの励起回数または励起される分子数が増加することにより、見かけ上、蛍光強度が高くなったように見える。

- (2) 励起エネルギーによるプラズモン誘起, 輻射過程の寄与。入射光により発光体が励起された後, その励起エネルギーでプラズモンを誘起し, そのプラズモンが輻射し失活する。発光の量子収率(η)が低い発光体のほうが無輻射失活する前にプラズモンを誘起, 輻射の過程をおこすことができるので η が向上する。つまり, 発光が増強されることとなる。この過程では, 発光体の量子収率に寄与するため, ローダミンのような量子収率が高い発光体では増強が期待できない。
- (3) 金属ナノ構造体による励起状態の消光過程。励起状態の失活過程としては, (2)で生成されたプラズモンの無輻射失活やその他, 様々な原因に基づく金属による励起状態の消光が起こる。

この様子をヤブロンスキー図にあらわしたものを Figure 1.8 に示す。

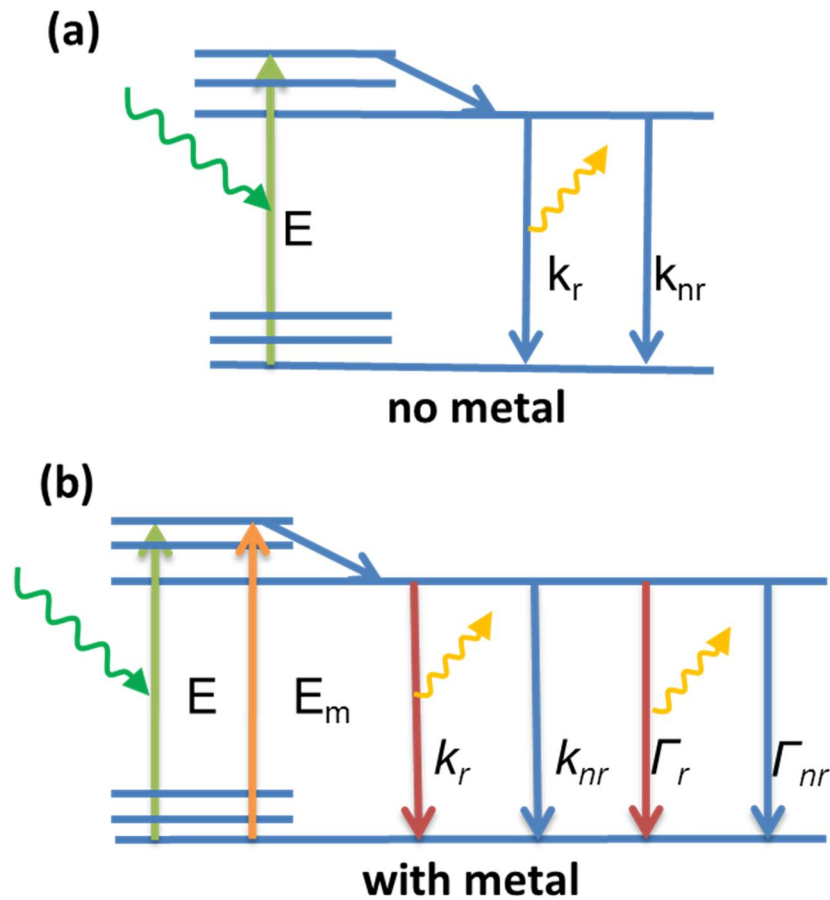


Figure 1.8 蛍光分子のヤブロンスキー図, (a)自由空間に置かれた蛍光分子, および(b)金属表面近傍の蛍光分子

これに Kümmerlen らの「Enhanced dye fluorescence over silver island films: analysis of the distance dependence⁴⁸」と Gersten および Nitzan の「Spectropic properties of molecules interacting with small dielectric particles⁴⁹」を元に改編した双極子モデルを当てはめて説明する。分子近傍に金属ナノ粒子が存在する場合と存在しない場合を考える。金属ナノ粒子が存在しない場合励起光の吸収効率 μ は、吸収のテンソル μ を考慮に入れると蛍光双極 p は

$$p = \mu E(\omega_{ext})$$

となり、粒子が存在する場合、蛍光双極 p_{ext} は

$$p_{ext} = \mu\{E(\omega_{ext}) + E_m(\omega_{ext})\}$$

1-9

と、あらわすことができる。 $E(\omega_{ext})$ は入射光の電場で $E_m(\omega_{ext})$ はプラズモン電場である。入射光の波長(周波数)が金属微粒子のプラズモン励起波長と一致していれば電場の増強が起きる。この増強の度合い(増強度)の指標を導入すると、 $E_m(\omega_{ext})$ は電場増強度 $L(\omega_{ext})$ を用いて

$$E_m(\omega_{ext}) = L(\omega_{ext}) E(\omega_{ext})$$

1-10

とかけ、粒子が波長に対して十分小さい場合 $L(\omega_{ext})$ は

$$L(\omega_{ext}) = \frac{|E_m(\omega_{ext})|}{|E(\omega_{ext})|} = \left| \frac{\varepsilon_1(\omega_{ext}) - 2\varepsilon_m}{\varepsilon_1(\omega_{ext}) + 2\varepsilon_m} \right|$$

1-11

と記述できる。最低次のプラズモンの周波数は $\varepsilon_2(\omega_{ext}) = -2\varepsilon_m$ であるため、このとき電場増強度は非常に大きくなることがわかる。そのため、入射光は無視でき、式 1-9 は

$$p_{ext} = \mu L(\omega_{ext}) E(\omega_{ext})$$

1-12

となる。つまり、金属ナノ粒子の存在によって、 $L(\omega_{ext})$ 倍強い蛍光双極子が生じることがわかる。これが(1)のプラズモンによる電場増強の影響である。

双極子放射の強度は、双極子の絶対値の2乗に比例するので、蛍光強度は量子収率 η を用いて

$$I_{flu} \propto |p|^2 \eta \tag{1-13}$$

であらわされる。一方、発光体近傍に金属ナノ粒子が存在する場合蛍光強度は

$$I_{flu} \propto |p_{ext}|^2 \eta_m \tag{1-14}$$

そして、蛍光強度の増強度 Y を導入すると

$$Y = \frac{I}{I_{flu}} = |L(\omega_{ext})|^2 \frac{\eta_m}{\eta} \tag{1-15}$$

さらにここで輻射的遷移割合を k_r 、非輻射遷移割合 k_{nr} とすると、量子収率 η は次のように書ける。

$$\eta = \frac{k_r}{k_r + k_{nr}} \tag{1-16}$$

金属ナノ粒子が存在する場合、ヤンブロスキー図から η_m は

$$\eta_m = \frac{k_r + \Gamma_r}{k_r + k_{nr} + \Gamma_r + \Gamma_{nr}} \tag{1-17}$$

とかける。

蛍光発光の波長(周波数)が金属微粒子のプラズモン励起波長と一致していれば蛍光の増強が起きる。この増強の度合い(増強度)の指標を導入すると、蛍光増強度 $L(\omega_{flu})$ を用いて、トータルの輻射的遷移割合を表すと、Gersten と Nitzan の式より

$$k_r + \Gamma_r = k_r |L(\omega_{flu})|^2 \tag{1-19}$$

で与えられる。

一方、蛍光分子が金属表面に十分近い場合は、励起分子から金属へのエネルギー移動が起こり、そのエネルギーは金属内で消滅してしまう。このエネルギー移動による消光は、距離 d の 3 乗に反比例するため Γ_{nr} は

$$\Gamma_{nr} = \frac{3k_r}{4(2\pi n_1 d)^3} \text{Im} \left\{ \frac{-\varepsilon_m}{\varepsilon_m + \varepsilon_1} \right\} = k_r A d^{-3} \tag{1-20}$$

$$\eta_m = \frac{k_r |L(\omega_{flu})|^2}{k_r |L(\omega_{flu})|^2 + k_r A d^{-3} + k_{nr}} \tag{1-22}$$

式 1-15 に代入すると

$$Y = \frac{|L(\omega_{ext})|^2 |L(\omega_{flu})|^2}{\eta (|L(\omega_{flu})|^2 + A d^{-3} - 1) + 1} \tag{1-23}$$

この式から励起側での増強は単純に $|L(\omega_{ext})|^2$ で与えられるが、発光側吸収による電子の実励起、その後の輻射的、非輻射的過程による電子の緩和といったことが起こる。また $(1 - \eta)$ は(2)の励起エネルギーによるプラズモン誘起、輻射過程の寄与を表しており。発光側での輻射的遷移割合の増大の効果は、もともとの量子効率 η が小さいほど大きく現れることがわかる。さらに ηAd^{-3} が蛍光分子から金属ナノ粒子へのエネルギー移動による消光を表している。たとえば(3)より(2)が優勢であれば蛍光強度は増強し寿命は短寿命化する。しかしながら、報告されている増強蛍光はほとんど(1)と(3)の場合である。それは、電場増強の項が2乗で効いており、銀ナノ粒子単体でも電場増強自体100倍以上あるためである。

1.5 増強電場の評価と形態設計

金属ナノ構造の光応答を解釈、設計するためには、計算によるシミュレーションは欠かせないツールとなっている。任意の形状に対して、直接マックスウェル方程式にしたがって電磁界を求める計算方法は計算コストこそ膨大になるが、作製されたナノ構造体に準ずる形状を解析可能であることなど、その利便性から注目されている。ネックであった、計算コストは、近年のCPUの処理速度やメモリの拡張に伴い改善されつつある。これまで高い計算能力を必要としていたスーパーコンピューターや並列計算機でなければ有用な理論計算結果を得ることが難しかった時間領域差分 (FDTD : Finite Difference Time-Domain)法や離散双極子近似(DDA: Discrete Dipole Approximation)などによる数値計算が一般的なPCでも可能となり、単一粒子ばかりでなく、複数の構造体を組み合わせた複雑な金属ナノ構造の理論計算にも広く利用されている⁵⁰。

1.5.1 FDTD 法 の 概 念

FDTD 法は、1996 年に Yee によって提案された電磁場の時間領域での数値計算手法である⁵¹。この手法は光源、散乱体を囲むように解析領域を与え、マックスウェル方程式であるアンペールの法則とファラデーの法則を差分化(Finite Difference)して行う。そして、解析領域全体を微小立方体(セル)に分割し、電場か磁場の一方の領域微分から得られた値を次のセルで利用し、微分を行っていくという作業を 1 ステップずつ時間推進計算を行うことにより入射光に対して、試料の反射や屈折・吸収や散乱などの光学応答について計算する手法である。

その大きな特長は FDTD 法は広帯域性を有していることである。1 回の計算で 1 つの周波数特性しか得られない DDA 法に対して、FDTD 法は広範囲の周波数成分を含むガウス型パルス励振源を用いることができる。従って、計算結果に高速フーリエ変換 (FFT) を当てはめることができ、直流から数 100 GHz までの広帯域な周波数特性を 1 回の計算で得ることができるようになる。

1.5.2 電磁波に対する吸収境界条件

コンピュータの取り扱える解析領域は有限であるため、解析領域を仮想的な境界で閉じておく必要がある。これは吸収境界条件と呼ばれ、代表的な条件としては、解析境界に仮想的な吸収媒質を設置して入射波を減衰させる Berenger の PML (Perfectly Matched Layer) 吸収境界条件が有名である。⁵²。

1.5.3 限界と問題点, その解決法

FDTD 法が, 通常物体の形状と独立な立方格子状に離散化を行うため, 球面のような滑らかな面が階段状の構造として表現されてしまう。そのため, 平面上の表面プラズモンをはじめとして, 光と相互作用するプラズマ共鳴は表面モードであるため, 誘電体や完全導体の場合と比べて表面の凹凸の影響を受けやすく誤差につながりやすい。加えて計算誤差がそのまま次のセルでの計算にまで持ちこされてしまうという問題もある。FDTD 法は上記のような問題もあるが, 複雑な構造を自由にモデリングできること, 光学特性の時間軸での計算を行っているため過剰応答を求めることができること, プログラミングが容易であるなどの特徴を持っていることなどから電磁場の実空間分布などの定性的な予測を与えることが可能である。

田丸らは, Mie 理論による解析的計算法による計算結果と FDTD 法による計算結果を実験結果と比較することで, FDTD 法による計算結果が測定値とよく一致するために必要な条件パラメータの算出法についての提案している⁵³。実験としては, ナノロッド やナノプリズムに近い形状の金属ナノ粒子を合成し, 各粒子について散乱スペクトルとを測定し, Mie 理論から得られたスペクトル, FDTD により得られたスペクトルのピーク波長, Q 値について考察している。結果として, FDTD による計算結果は, 曲率半径の 1/10 以下にセルの大きさを区切ることが必要であり, 1/20 に区切ると双極子近似による値とは一致することが述べられている。但し, 多重極の項による影響までを含んだ場合には, FDTD 法により解析での完全一致は難しいと結論づけている。またナノ粒子 サイズが波長に比べて十分小さい場合に, Rayleigh 近似の下で, FDTD 法により得られたパラメータを利用することで, 非球状ナノ粒子の散乱・吸収スペクトルの測定結果とよく一致する計算式の導出が可能になるとも述べている。

1.6 研究目的と論文構成

本論文の目的は金・銀のナノ粒子を用い表面プラズモンの応用を図ることである。したがって、プラズモンの電場を局在しやすい場や形状を作製し、その hotspot の光学特性を解明することでバイオセンシングへの応用を期待する。

第2章では金ナノ粒子を生物試料の蛍光顕微測定に適した親水性ガラス基板上に高密度に固定化することでプラズモン電場同士を相互作用させてギャップモードと呼ばれる増強電場を形成させ、近傍の蛍光性試料の蛍光を増強する方法を提案し、効果を検証することを目的とした。ここで用いたのは球状ナノ粒子であったが、局在プラズモン電場は先鋭部分により強く局在するため、先鋭部をもつ異形ナノ粒子の合成と分光特性に注目が集まっている。しかし、異形ナノ粒子の形成過程には不明な点が多く、再現性よく合成するプロセスの確立はもちろん、形態と分光特性の相関を解明した例は少ない。このような背景に基づき、第3章は特異な形態をもつ異形金属ナノ粒子を再現性よく合成するプロセスの確立とともに、形成過程を明らかにすることを目的とし、第4章では形態と分光特性の相関を解明することを目的とした。

論文の構成は、第2章で粒子サイズの異なる金コロイドのギャップモードの簡便な形成法の新規確立に向けて複数のサイズの金コロイドをガラス基板表面上に吸着・固定化してギャップモードを形成する方法について検討した。さらに、粒子サイズに依存して蛍光増強特性が変化することを示す。第3章では塩化金酸イオンと銀イオンの共存系において、高分子安定剤であるポリビニルピロリドン (PVP) 存在下、アスコルビン酸による還元反応を行うことにより、異形金銀合金ナノ粒子の形成過程と光学的特性に関しする系統的な研究を示す。成長過程を吸収スペクトルで観測するとともに、急速分離法により成長途中のナノ粒子を分離をおこない、これを走査電子顕微鏡 (SEM) と誘導結合プラズ

マ (ICP) で分析することにより、成長機構について考察する。第4章では3次元有限時間差分法 (FDTD) を用いて粒子の光学特性を評価した。粒子の近傍の電場増強度分布、消衰・散乱・吸収スペクトルを計算し、実測スペクトルと比較して形態と分光特性の相関について考察を述べる。さらに DHQ (2,3-Dihydroxyquinoxaline) を用い増強ラマン活性に関しても考察した。以上の結果を踏まえ、最後に5章で本研究をまとめ総括とする。

参考文献

- (1) Wessling, B. In *Handbook of Nanostructured Materials and Nanotechnology*; **2000**; pp. 769–778.
- (2) Yamada, S. *Recent Advances on Design and Applications of Plasmonic Nanomaterials*; **2006**.
- (3) Njoki, P. N.; Lim, I.-I. S.; Mott, D.; Park, H.-Y.; Khan, B.; Mishra, S.; Sujakumar, R.; Luo, J.; Zhong, C.-J. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 14664–14669.
- (4) Maier, S. a.; Atwater, H. a. *J. Appl. Phys.* **2005**, *98*, 011101.
- (5) Atay, T.; Song, J.-H.; Nurmikko, A. V. *Nano Lett.* **2004**, *4*, 1627–1631.
- (6) Romero, I.; Aizpurua, J.; Bryant, G. W.; García De Abajo, F. J. *Opt. Express* **2006**, *14*, 9988–9999.
- (7) Stockman, M. *Phys. Today* **2011**, *64*, 39–44.

- (8) Ropers, C.; Neacsu, C.; Elsaesser, T. *Nano Lett.* **2007**, *7*, 2784–2788.
- (9) Babadjanyan, A. J.; Margaryan, N. L.; Nerkararyan, K. V. *J. Appl. Phys.* **2000**, *87*, 3785–3788.
- (10) Stockman, M. *Phy. Rev. Lett.* **2004**, *93*, 137404.
- (11) Kurihara, K.; Yamamoto, K.; Takahara, J.; Otomo, A. *IIEICE Tech. Rep.* **2008**, *43*, 1–6.
- (12) Faraday, M. *Phil. Trans. R. Soc. Lond.* **1857**, *147*, 145–181.
- (13) Ueda, J.; Samusawa, M.; Kumagai, K.; Ishida, A.; Tanabe, S. *J. Mater. Sci.* **2014**, *49*, 3299–3304.
- (14) LaMer, V.; Dinegar, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, *72*, 4847–4854.
- (15) Turkevich, J.; Stevenson, P. C.; Hillier, J. *Disc. Faraday Soc.* **1951**, *11*, 55–77.
- (16) Pong, B.; Elim, H.; Chong, J. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 6281–6287.
- (17) Polte, J.; Ahner, T.; Delissen, F. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 1296–1301.
- (18) Mafuné, F.; Kohno, J.; Takeda, Y.; Kondow, T.; Sawabe, H. *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 8333–8337.
- (19) Yu, Y.-Y.; Chang, S.-S.; Lee, C.-L.; Wang, C. R. C. *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 6661–6664.
- (20) Stampelcoskie, K. G.; Scaiano, J. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 1825–1827.

- (21) Esumi, K.; Matsuhisa, K.; Torigoe, K. *Langmuir* **1995**, *11*, 3285–3287.
- (22) Skrabalak, S.; Wiley, B.; Kim, M.; Formo, E.; Xia, Y. *Nano Lett.* **2008**, *8*, 2077–2081.
- (23) Xia, Y.; Xiong, Y.; Lim, B.; Skrabalak, S. E. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 60–103.
- (24) Nikoobakht, B.; El-Sayed, M. *Langmuir* **2001**, *17*, 6368–6374.
- (25) Gai, P.; Harmer, M. *Nano Lett.* **2002**, *2*, 771–774
- (26) Okumura, M.; Kitagawa, Y.; Kawakami, T.; Haruta, M. *Chem. Phys. Lett.* **2008**, *459*, 133–136.
- (27) Kemal, L.; Jiang, X.; Wong, K.; Yu, A. *J. Phys. Chem. B* **2008**, *112*, 15656–15664.
- (28) Kim, F.; Connor, S.; Song, H.; Kuykendall, T.; Yang, P. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 3673–3677.
- (29) Al-Saidi, W. A.; Feng, H.; Fichthorn, K. A. *Nano Lett.* **2012**, *12*, 997–1001.
- (30) Murphy, C. J. *Science* **2002**, *298*, 2139–2141.
- (31) Johnson, C.; Dujardin, E. *J. Mater. Chem.* **2002**, *12*, 1765–1770.
- (32) Chen, J.; Benjamin, J.; Xia, Y. *Langmuir* **2007**, *23*, 4120–4129.
- (33) Wang, Z.; Gao, R. *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 5418–5420.
- (34) Link, S.; Wang, Z. L.; El-Sayed, M. A. *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 7867–7870.
- (35) Ah, C.; Yun, Y.; Park, H.; Kim, W. *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 5558–5561.

- (36) Germain, V.; Li, J.; Ingert, D. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 8717–8720.
- (37) Jiang, P.; Zhou, J.-J.; Li, R.; Gao, Y.; Sun, T.-L.; Zhao, X.-W.; Xiang, Y.-J.; Xie, S.-S. *J. Nano. Res.* **2006**, *8*, 927–934.
- (38) Kumar, G. V. P.; Shruthi, S.; Vibha, B.; Reddy, B. a. a.; Kundu, T. K.; Narayana, C. J. *Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 4388–4392.
- (39) Tsuji, M.; Ogino, M.; Matsunaga, M.; Miyamae, N.; Matsuo, R.; Nishio, M.; Alam, M. J. *Cryst. Growth Des.* **2010**, *10*, 4085–4090.
- (40) Guyot-Sionnest, P. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 5882–5888.
- (41) Tsuji, M.; Matsuo, R.; Jiang, P. *Cryst. Growth Des.* **2008**, *8*, 2528–2536.
- (42) Choi, Y.; Hong, S.; Liu, L.; Kim, S.; Park, S. *Langmuir* **2012**, *28*, 6670–6676.
- (43) Arbiol, J. *Science* **2011**, *334*, 1377–1380.
- (44) Fleischmann, M.; Hendra, P.; McQuillan, A. *Chem. Phys. Lett.* **1974**, *26*, 163–166.
- (45) Campion, A.; Kambhampati, P. *Chem. Soc. Rev.* **1998**, *27*, 241–250.
- (46) Otto, A.; Mrozek, I.; Grabhorn, H.; Kemann, W. *J. Phys.: Condens. Matter* **1982**, *4*, 1143–1212.
- (47) Geddes, C. D. *Metal-Enhanced Fluorescence*; **2010**.
- (48) Kümmerlen, J.; Leitner, A. *Mol. Phys.* **1993**, *80*, 1031–1046.

- (49) Gersten, J.; Nizan, A. *J. Chem. Phys.* **1981**, *75*, 1139–1152.
- (50) Kelly, K.; Coronado, E. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *103*, 668–677.
- (51) Yee, K. S. *IEEE Trans. Antennas Propagat.* **1966**, *14*, 302–307.
- (52) Berenger, J. J. *Comp. Phys.* **1994**, *114*, 185–200.
- (53) Tamaru, H.; Kuwata, H.; Miyazaki, H. T.; Miyano, K. *Appl. Phys. Lett.* **2002**, *80*, 1826-1828.

2 章 :効果的なギャップモード形成法の確立と蛍光増強への応用

2.1 はじめに

金ナノ粒子をはじめとした様々な金属ナノ構造体の特異な光学的性質はフェラデーによる金コロイド合成を端緒として現在もなお精力的に研究され、情報通信、生物学、医療など幅広い分野で応用研究が進んでいる¹⁻⁵。分光分析関係では表面修飾金コロイドやロッドにおける分子吸着によるプラズモンバンドシフトを利用した分子間相互作用の分析や、各種の銀コロイドを用いた赤外やラマンの増強分光などが研究されている。中でも蛍光分析は単一分子レベルの感度を持ち、GFP に代表されるように生化学領域においても非常に注目されている。更に、前章で記述したギャップモードによる電場増強とプラズモン蛍光増強を組み合わせると非常に強力な分析ツールとなりえる。しかしながら、2つの金ナノ粒子を空間的に配置してギャップモードを形成し、その微小空間の増強電場を効率よく利用する分析ツールの要求事項としては、(1) 金属ナノ構造体や金属ナノ粒子の場合、凝集を制御しながら、粒子間の距離を数 nm 以内に維持できること、(2) 増強電場が形成されているギャップ部位に発光体を正しく配置させること、(3) 低コストかつ簡便に作製できることなどがあり、それぞれ多くの困難な課題がある。

金属ナノギャップ構造の作製方法として、金属ナノ構造体に対して、両端にチオール基を持つ適当な長さのリンカー分子で2つの金属ナノ構造体を直接連結して二量体を形成する方法⁶ や、ロッドを合成し基板表面に固定化した後、中間部分を集束イオンビーム(FIB)でエッチングしてギャップを形成する方法⁷、さらに、リソグラフィーでナノ構造のギャップを作製しておき、プラズモニッ

ク媒体化する方法⁸などが報告されている。しかし、いずれも、簡便なものではなく、特に FIB やリソグラフィーを用いるものでは低コスト化が難しい。このような課題が解決できれば蛍光増強用媒体として活用でき、 μ TAS やマイクロアレイに組み込むことで非常に強力な分析ツールとなると期待される。

このような背景から、本章では、金コロイドのもつ蛍光増強特性を明らかにするとともに、プラズモン増強蛍光を μ TAS の検出系に応用すべく、流路内への金コロイドの集積とギャップモード形成に向けた新たな方法論として、ガラス表面への金コロイドの高密度吸着を考え、その方法を開発するとともに、蛍光増強特性を定量的に評価した。

2.2 実験方法

2.2.1 ギャップモードを有する金コロイド基板の作製

プラズモン媒体として粒径が 20, 40 nm, 濃度 0.0069 wt% の金コロイドの溶液 (田中貴金属工業株式会社) をそれぞれ使用し、基板には市販の高度に処理された親水性スライドガラス (MAS[®] coated : MATSUNAMI) (60 × 26 mm²) を用いた。このガラス基板は超親水性と強接着性を持つことから、細胞や金コロイドに対して強い親和性を発現する。このガラス基板表面の修飾物質にはポリエチレンイミンが用いられており表面に露出しているアミノ基に対して静電吸着が起きる。このガラス基板を室温で一連の時間で浸漬することで吸着を行った。浸漬後、超純水で洗浄し、清浄な空気乾燥させた。

蛍光試薬には可視光領域に複数の独立した明瞭な吸収帯をもつ 5,10,15,20-tetraphenyl-21H,23H,porphine-tetrasulfonic acid disulfuric acid tetrahydrate (TPPS) (同人化学株式会社) を選択した。TPPS はスルホン酸基をもつ

で、ガラス基板上的のアミノ基との反応によってアンモニウム塩を形成し、吸着固定化されるためである。金コロイド固定化基板と対照である無修飾の MAS-coated ガラスに $5 \mu\text{M}$ の TPPS を 10 分間浸漬した。その後、それぞれの基板を超純水で洗い固定化、吸着されていない TPPS を取り除き、清浄な空気で乾燥させた。それぞれ作製した基板の消衰スペクトルはポルフィリン骨格に由来する Soret 帯と Q 帯を示した。Figure 2.1 に無修飾の MAS-coated ガラスに吸着した TPPS の吸収スペクトルを示す。

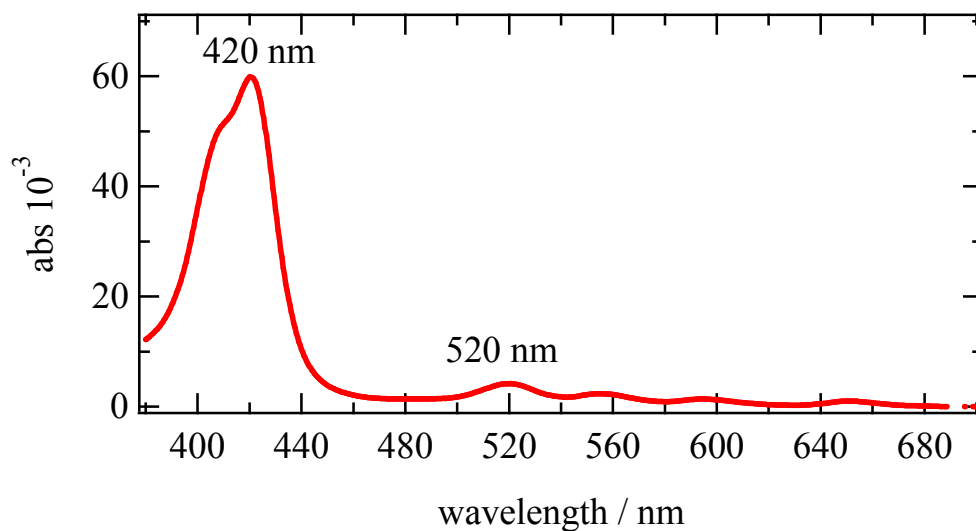


Figure 2.1 MAS コートガラスに $5 \mu\text{M}$ の TPPS を 10 分間浸漬した TPPS 吸着ガラス基板の吸収スペクトル

2.2.2 蛍光測定

蛍光測定は全反射分光法(ATR 法)を用いて測定した。TPPS 固定化基板をマッチング液として水を用いてプリズムに金コロイドと TPPS の吸着面が表面に露出するように取り付けた。Figure 2.2 に示すように励起光の入射角をプリズムに対して 55° に保ち、効果的にエバネッセント光で基板を励起した。蛍光は蛍光分光器(LA 55: PerkinElmer)で測定した。

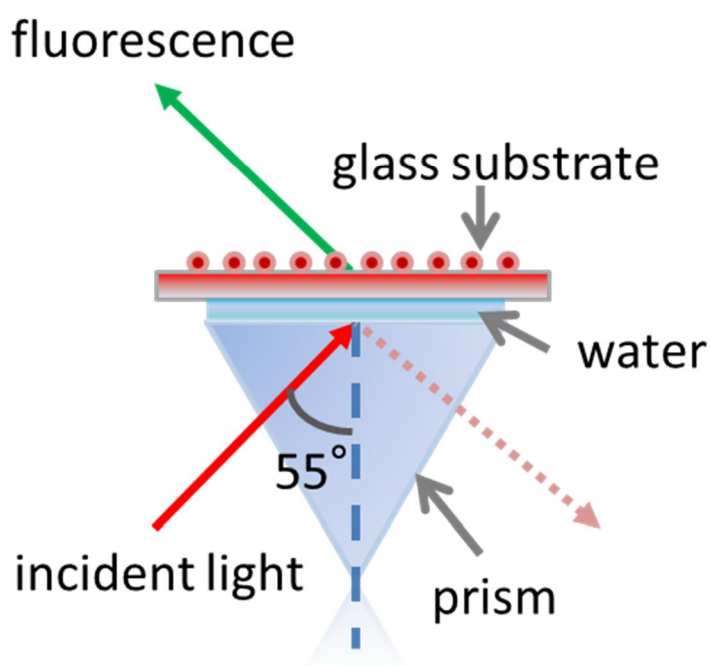


Figure 2.2 ATR 法を用いた蛍光測定図

2.3 結果, 考察

MAS コートガラスに金コロイドを吸着固定化した結果を Figure 2.3 に示す。MAS コートガラスを 20 nm 金コロイド溶液に 0.5 h 浸漬させたとき、金ナノ粒子特有の 520 nm 付近にブロードなプラズモン吸収が確認され、金コロイドが吸着固定化されたと思われる。1 h 浸漬以上させた場合、520 nm 付近のプラズモン吸

吸収強度が上昇し、新たに 650~700nm 付近に吸収の肩が出現した。この吸収の肩は、浸漬時間とともに 670 nm 付近に集束していった。40nm 金コロイド溶液を浸漬させた場合も同様の傾向が示された。この長波長領域の吸収の肩がギャップモードであると考えられる。しかしながら、650~900 nm にかけて確認された吸収の肩は、20 nm 金コロイド溶液に浸漬させた場合と比較して長波長側にシフトしていた。これは、粒子サイズの違いによる、ギャップモードの反電場形成の遅延によるものと解釈できる。

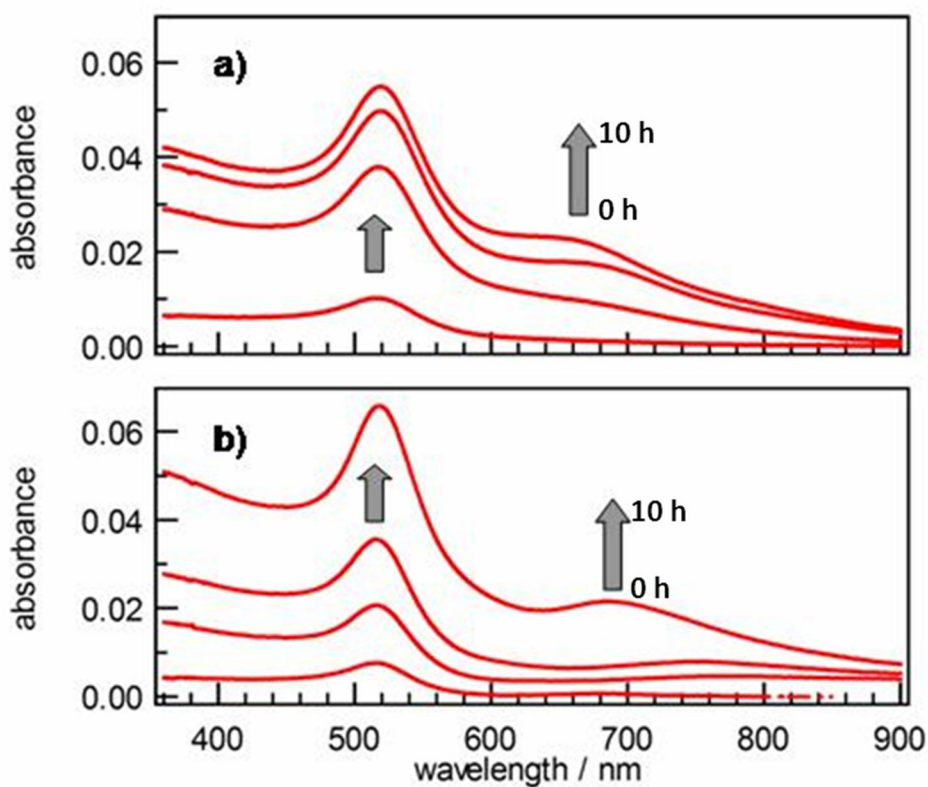


Figure 2.3 ガラス基板上に固定化した(a)20 nm と(b)40 nm の金ナノ粒子の消衰スペクトル変化。浸漬時間はそれぞれ下から 0.5, 1, 4, 10 h である。

金コロイド-TPPS 固定化基板と、対照である TPPS のみを固定化した基板をそれぞれ同条件でエバネッセント励起し、蛍光強度を比較した。

soret 帯(420 nm)と Qy(0-1)(520 nm), Qx (0-1)(600nm)で励起したところ作製したすべての基板でポルフィリン骨格に由来する蛍光帯がそれぞれ観測された。粒子サイズで比較した場合, 20 nm 金コロイド - TPPS 固定化基板より 40nm 金コロイド - TPPS 固定化基板のほうが大きな蛍光強度が得られた。これは, 金コロイドのサイズによる電場増強の違いか, もしくは消光のしやすさの違いのどちらかであると推測される。しかしながら, TPPS の励起波長と金コロイドの吸収波長が重畳しているため, 観測された増強した蛍光強度は金コロイドによって励起光がマスクされているため, 正確な評価ができない。そこで, 以下の式を用いてそれぞれの励起波長で蛍光強度に対して吸収効率を用いて補正を行った。

$$ABS_{tpps} = (ABS_{total} - ABS_{Au\ colloid}) \tag{2-1}$$

$$I_{f\ correct} = I_{f\ observe} / (ABS_{tpps} / ABS_{total}) \tag{2-2}$$

ABS_{total} は TPPS-金コロイド吸着基板の全吸収強度であり, $ABS_{Au\ colloid}$ は金コロイド, ABS_{tpps} は TPPS の吸収強度である。 $I_{f\ observe}$ が観測した蛍光強度で $I_{f\ correct}$ が補正した蛍光強度である。ここで, 金コロイドが存在する場合と存在しない場合の TPPS の蛍光強度の増強の割合, つまり増強度 E_f (enhancement factor)を定義すると, E_f は

$$E_f = I_{f\ correct} / I_{f\ tpps} \tag{2-3}$$

のようになる。それぞれの励起波長で計算した E_f を金コロイドへの浸漬時間でプロットすると, Figure 2.4. に示す関係が得られた。

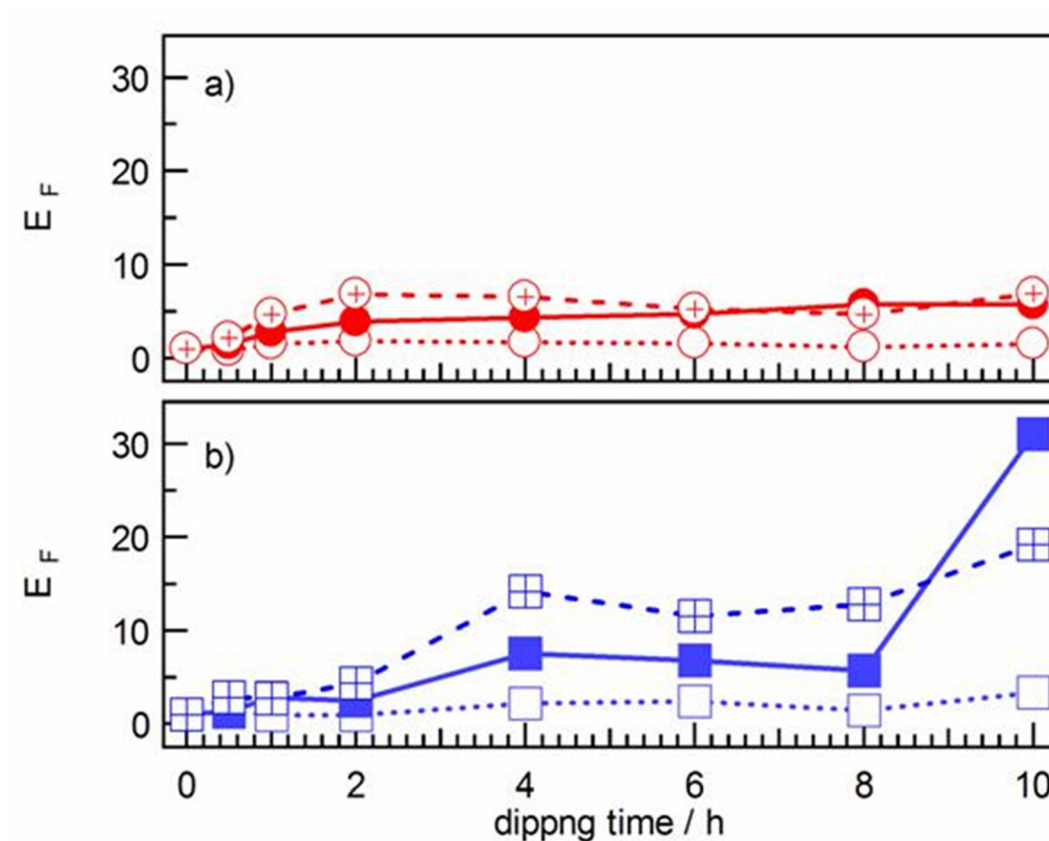


Figure 2.4 420 nm(点線), 520 nm(破線), 600 nm(実線)で励起した時の(a)20 nm および(b)40 nm 金コロイド吸着基板における蛍光の増強度の時間変化

金コロイドの吸収帯から外れている 420 nm で励起した場合, 20 nm 金コロイド基板も 40 nm 金コロイド基板の場合も, $E_f \leq 3$ であった。対照的に, プラズモン吸収波長と吸収における励起で得られたに対応している 520 nm, および 600 nm で励起した場合, 蛍光強度は顕著な増強を示した。40 nm 金コロイドのギャップモード吸収波長での蛍光強度は浸漬時間が 8 h 以降に非常に強い増強を示し, 10 h で最も強い $E_f \geq 30$ の増強を示した。600 nm 励起による

E_f が8 hまで低いのは、その時間帯で形成されているギャップモードの吸収波長とTPPSのQ帯の波長がずれており、ギャップモードによる効果的な増強励起ができていないためと考えられる。対照的に、20 nm 金コロイドは、600 nm 励起によって短時間の浸漬であってもギャップモード吸収帯とTPPSのQ帯が効果的に重畳するため、効率良く増強励起が可能であると思われる。しかし、 E_f の値は40 nm 金コロイドより低い値となった。この E_f の差は、同じギャップモードであっても、増強電場の強度が金コロイドのサイズによって大きく異なり、20 nm よりも40 nm の金コロイドのほうがより増強効果が大きく、増強効果に対応して電場強度も大きくなることによるものと考えられる⁹。また、小さなコロイドは吸着分子の蛍光状態を効率良く消光し、大きなサイズのコロイドは大きな量子収率を持つ色素分子の蛍光を増強することが報告されている¹⁰。すなわち、直径の小さなコロイドの場合には、増強電場が強いため励起効率は高いが、同時に消光効率も高くなるため、結果的に蛍光強度は低下してしまうと考えられる。蛍光分子が低量子収率になるのはプラズモンによって従来の非輻射遷移に加えて、新たな消光の非輻射遷移が増えると考えられている。前述の2つの結果に基づき、20, 40 nm コロイドの蛍光増強特性の差異は以下のように解釈される。40 nm コロイドの場合、600 nm の励起で E_f が30以上得られたのは、蛍光増強は主にギャップモードの増強電場が関与しているためと考えられる。一方20 nm コロイドの場合、ギャップモードの増強電場も関与しているが、新たな非輻射遷移が出現することで、結果的に40 nm コロイドと比較してそれほど強くない蛍光増強となったと考えられる。以上の結果から、金コロイドによって蛍光強度が増強され、しかも、ギャップモードが形成される条件においてはその増強電場によってさらに蛍光強度が増強されることが確認された。

一方, 40 nm 金コロイドの浸漬時間の増加に伴って, 770 nm 付近に新たな蛍光バンドが出現することも明らかになり, ポルフィリンの J-会合に由来するバンドであることが考えられる¹¹。この新しいバンドについては詳細なことはわからないが, 吸着したコロイドが低濃度の場合, ポルフィリンの J-会合の波長と一致する新たな蛍光バンドは観測されなかった。従って, 40 nm 金コロイドで形成したギャップが, ポルフィリンの j-会合を促進するか, ギャップの増強電場によって効率よく励起されるように j-会合が促進されると考えられる。この結果はギャップモードを利用したデバイスを作製する場合“Gap friendly”な分子のデザインが必要であることを示している。

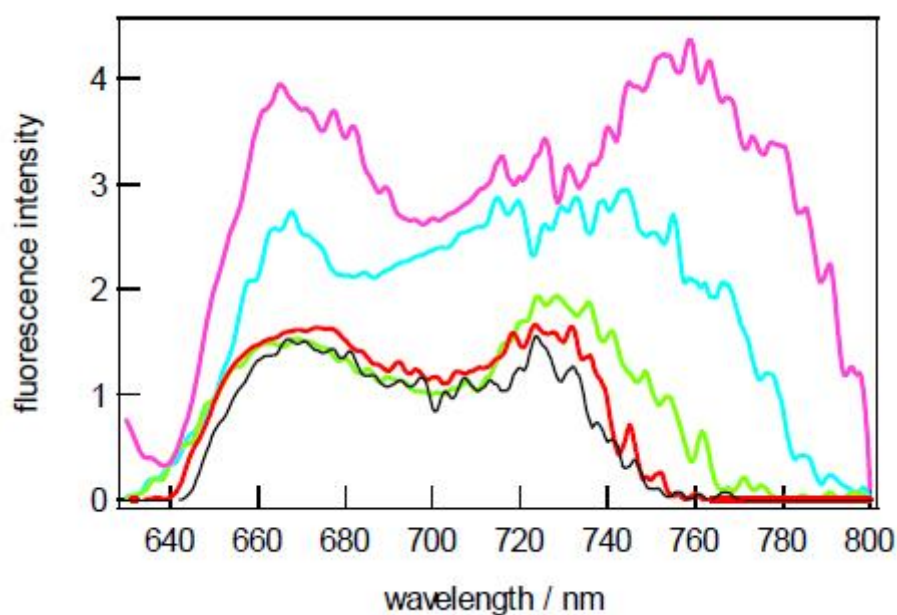


Figure 2.5 600 nm で励起した TPPS 吸着基板(黒), 30 min (赤), 4h (緑), 6h (青), 10 h (桃) 40 nm 金コロイド吸着 TPPS 吸着基板からの増強蛍光スペクトル

2.4 まとめ

親水性のポリエチレンイミンが修飾されたガラスに金コロイドを修飾することで効率よく簡便にギャップモードを形成することが確認された。一方, 40 nm の金コロイド-TPPS 吸着基板は金コロイドが固定化されていない TPPS 吸着基板の蛍光強度と比較して 30 倍以上強くなることを確認した。

参考文献

- (1) Schmid, G. *Nanoparticles: from theory to application*; **2011**; pp. 185–238.
- (2) Frens, G. *Nature* **1973**, *241*, 20–22.
- (3) Millstone, J.; Park, S.; Shuford, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 5312–5313.
- (4) Murphy, C. J.; Sau, T. K.; Gole, A. M.; Orendorff, C. J.; Gao, J.; Gou, L.; Hunyadi, S. E.; Li, T. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 13857–13870.
- (5) Métraux, G. S.; Cao, Y. C.; Jin, R.; Mirkin, C. a. *Nano Lett.* **2003**, *3*, 519–522.
- (6) Brousseau III, L. C.; Novak, J. P.; Marinakos, S. M.; Feldheim, D. L. *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 447–449.
- (7) Li, S.; Pedano, M.; Chang, S.; Mirkin, C.; Schatz, G. *Nano Lett.* **2010**, *10*, 1722–1727.
- (8) Muskens, O. L.; Giannini, V.; Sánchez-Gil, J. a; Gómez Rivas, J. *Opt. Express* **2007**, *15*, 17736–17746.
- (9) Aslan, K.; Malyn, S. N.; Geddes, C. D. *J. fluoresc.* **2007**, *17*, 7–13.

(10) Lakowicz, J. R. *Anal. biochem.* **2001**, 298, 1–24.

(11) Akiyama, T.; Nakada, M.; Terasaki, N.; Yamada, S. *Chem. Comm.* **2006**, 395–397.

3 章：特異な形態を有する金属ナノ粒子の形態選択的合成と形成過程解明

3.1 はじめに

近年、各種のナノ粒子材料が研究機関ばかりでなく企業においても合成されて市販されるようになり、今後、ナノ粒子材料の応用がいつそう進むと期待される。一方、高機能化のためには形態制御や表面修飾を精密に行う必要があるが、製造プロセスの複雑さにとまなうコストの割には期待された機能が発現できない場合もあることから、ナノ粒子材料の合成および応用を製造法だけではなく機能向上の面からも平行して検討することが重要となっている。すなわち、作製した後で機能の評価をして洗練させていくのではなく、機能の発現を前提として形態や表面修飾を精密に設計し、それを可能にする製造方法を考えるという開発概念が不可欠となっている。現在のところ、市販のナノ粒子材料として金属酸化物が中心であり、金属、金属窒化物、金属炭化物なども合成されているが、そのほとんどは球状のものである。しかしながら、さらなる機能の向上が求められており、異形状化したナノロッド¹、ナノプレート²などの合成も重要となっている。さらに最近では、ナノ粒子を単体として利用するだけでなく、コアシェル化³、複合化⁴して利用する手法も注目を浴びている。

ナノ粒子の成長過程では、ほとんどの場合において、熱力学的 (表面エネルギー、結晶欠陥) と速度論的要因 (有機・無機イオンの吸着、保護剤の有無など) が重要な役割を果たし、どちらかの要因がある条件下では優勢に作用する。気相法、液相法などによるナノ粒子の生成では、粒子となる凝縮性物質の生成速度と濃度の変化、粒子の結晶性、結晶の成長速度の角度依存性、発生した粒子の濃度などにより粒子の形状は変化する。一般に、低温で合成される非晶質粒子の場

合は、初期的な核生成により発生した微小核の成長速度が粒子面の全ての箇所
で同一となるために生成する粒子は球状となる。一方、高温で生成される微小核
は、成長の過程において、粒子の表面で二次元核が形成されて成長していく。こ
の二次元核の形成が下地の結晶の方位に影響されない場合は球状の結晶粒子と
なる。しかしながら、下地の結晶方位に従って成長 (エピタキシャル成長) する
結晶質粒子の場合、晶癖とも呼ばれる粒子特有の形状が、それぞれの結晶面の
成長速度が異なることにより生じる。遅い結晶成長速度を持つ面が結果として
大きな面として生じ、結晶粒子の各方向の成長速度の相対的な速度差により、
立方体^{5,6}、ロッド⁶、プレート⁷といった異なる形態形成を招くことになる。一般
的に、液相法では粒子の形状を制御することが容易で、溶液内の濃度、pH⁸、温度⁹、
過飽和度¹⁰などを変えることにより可能となる。具体的には、ある生成した核
の特定の面に吸着する物質 (イオン、界面活性剤など) をキャッピング剤とし
て添加すると、その面の成長速度が促進されたり、抑制されたりすることで粒
子の形状が大きく変化する¹¹。ナノ粒子の開発において、素材ばかりではなく形
態が粒子の特性や機能にきわめて大きな影響を及ぼすことが明らかになったこ
とを背景として、形態制御に基づくナノ粒子の合成は近年のナノ材料化学のト
ピックとなっている。

異形ナノ粒子のなかでも、特に異形金属ナノ粒子は局在表面プラズモンの電
場を制御することができる、いわゆるプラズモニック媒体として優れた機能を
有することから近年活発に研究されているものの、再現性よい合成は容易でな
いうえに、形成過程についても未知の部分が多い。

このような背景から、本章では金イオンと銀イオンの共存系において、高分
子安定剤であるポリビニルピロリドン (PVP) 存在下、アスコルビン酸による還
元反応を行うことにより、異形金銀合金ナノ粒子の形成過程と光学的特性に関

して、系統的な研究を展開した。その結果、バラの花のような特異な形態をもつ青色の金銀ナノ粒子の合成に成功した。さらに、成長過程を吸収スペクトルで観測するとともに、急速分離法により成長途中のナノ粒子を分離することに成功し、これを走査型電子顕微鏡 (SEM) と誘導結合プラズマ (ICP) で分析することにより、成長機構を解明した。一方、PVP 希薄条件では、初期形成核からのスパイクの伸長が優先されるため、球状粒子の表面に鋭いトゲ状の構造を多数有する金銀ナノ粒子が選択的に形成されることが明らかになった。このようにして、保護剤の濃度によって特定の異形構造を選択的かつ再現性よく大量合成する方法を確立するとともに、その形成機構と光学的機能の解明に成功した。

3.2 実験

3.2.1 試薬

すべての試薬は分析グレードで購入したものを精製せずに用いた。塩化金(III)酸 (HAuCl_4 , 99%) (ナカライテスク) と硝酸銀 (AgNO_3 , 99%) (ナカライテスク) は 18 M Ω cm の超純水に溶かして使用した。Poly-vinyl pyrrolidone (PVP, Mw 24500) (ナカライテスク) と L(+)-アスコルビン酸 (AA, 99%) (ナカライテスク) も 18 M Ω cm の超純水に溶かし、保護剤、還元剤としてそれぞれ用いた。すべての溶液は調製前に N_2 でバブリングを行い、溶液中の酸素を除去した。 HAuCl_4 とグラム陰性染色液 (ナカライテスク) は粒子のエッチングに用いた。

3.2.2 金銀合金ナノ粒子の合成

花型ナノ粒子の合成は以下のプロセスで行った。50 ml のポリメチルペンテン (TPX) の透明遠心チューブに 50 μM AgNO_3 溶液 10 ml を入れ、0°C の氷 - 水のバ

スで冷却した。その後、温度が等しくなるように 1 mM PVP 溶液 1 ml と 0.6 mM HAuCl₄ 溶液 100 μ l を素早く添加した。溶液はジグザクのガラス棒で 160 rpm でかくはんした。20 s かくはんしたのち、0.1 M AA 溶液 25 μ l を加えた。続けて、5 s かくはんしたのち、かくはんを止めることで、溶液が慣性によって渦巻きスワールが形成される。この操作の結果、スワールによってゆるやかに溶液はかくはんされ粒子が形成されていった。その間、溶液は淡黄色から薄青色に変化し、時間とともに青みが強まっていった。

PVP 無添加系においても、花型ナノ粒子と同様の手順で反応を行い粒子を製作した。スパイクボール型ナノ粒子は花型ナノ粒子より形成速度が非常に早く数秒で反応が終結した。

3.2.3 反応条件のマトリックス

PVP 存在下および非存在下において、AgNO₃ 濃度を一定として、HAuCl₄ (1.2, 2.4, 3.6, 4.8, 6.0 μ M) と AA の濃度 (50, 100, 200 μ M) をそれぞれ変化させた条件下で反応を行い、3 \times 5 のマトリックスを用いて生成物の特性を詳細に比較することで HAuCl₄ と AA が形態形成に与える影響を検討した。ナノ粒子の特性評価は UV-NIR 測定と SEM 観察により行った。

3.2.4 ナノ粒子中間体の急速分離

ナノ粒子の成長機構の解明には成長途中の粒子の観測が有効であると考えられる。しかし、吸収スペクトル測定は反応途中であっても時間分解測定によって可能であるが、SEM による形態観察についてはナノ粒子を単離する必要がある。そこで、反応中のナノ粒子を急速分離することが考えられた。銀ナノ粒子につい

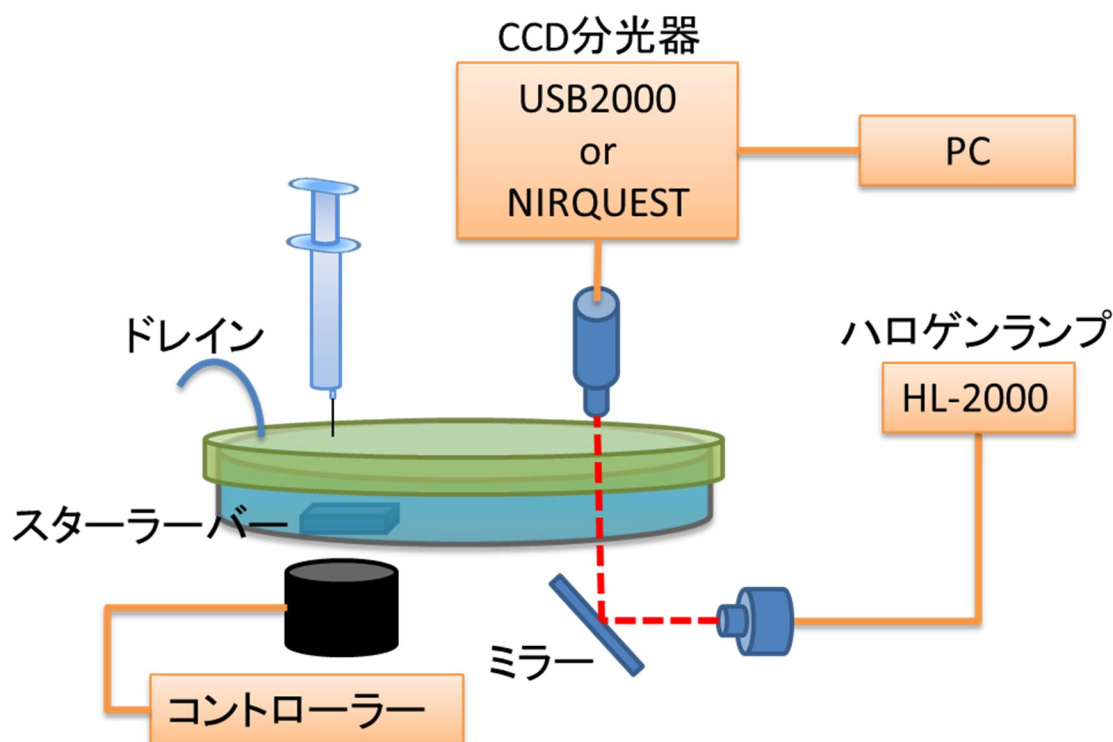
では遠心分離による既報¹²があるので、本研究ではそれを参考に、以下の方法で生成途中の中間体ナノ粒子の分離捕捉を試みた。花型ナノ粒子の反応と同様の方法で原料を調整し還元剤の AA を添加し、5 s 間ボルテックスでかくはんを行った。遠心分離機はあらかじめローターを 4°C に冷却しておき、かくはんした溶液を可能な限り素早く、遠心機にセットし分離を行った。5 s 間かくはんした後、遠心開始まで 0, 40, 80, 120 s 遅延することでナノ粒子中間体をそれぞれ分離した。遠心後、デカンテーションすることで未反応のイオン、幼核やナノ粒子前駆体を除去し、超純水を加えソニケーションを 2 回繰り返す、ナノ粒子中間体の精製、再分散を行った。

3.2.5 消衰スペクトル

反応終了後のナノ粒子の懸濁液の消衰スペクトルは UV-NIR 分光光度計で測定した。一方、反応途中の消衰スペクトルの時間分解測定については、測定装置と方法を種々比較検討した結果、最も精度よく測定できる方法として、反応容器を遠心チューブから 5 cm のポリスチレンシャーレに変えて、Figure 3.1 のような測定系で時間分解過渡吸収スペクトルを測定した。マルチモードファイバーの両端をそれぞれ CCD 分光器 (UV-Vis 領域の測定は USB2000, NIR 領域の測定は NIRQuest256-2.1, Ocean Optics) と光源 (Ocean Optics, HL-2000) にそれぞれ接続した。分光器と光源の反対側の光ファイバーの両端をコリメーターに接続し、シャーレの下部から上部へ光が通過するようにそれぞれ設置し、光軸を調整した。すべての原料を 0°C に冷却し、あらかじめ、窒素でバブリングをしておいた。シャーレの蓋は 2 つの 0.5 mm の穴をあけており、密閉後、反応開始時に還元剤をシリンジで注入できるようにした。また、このシャーレは 20 mL の 50 μ M AgNO₃

とスターラーバーを入れ, 2 ml の 1 mM の PVP を入れると内部が溶液で完全に充填され空胞が生成しないようなサイズに加工した。PVP 非存在下ではスターラーバーの大きさを変えることで, 空胞を除去した。空胞をなくすことで, スターラーバーを回転させた時の液面の波立ちが効果的に抑制される。このようにして, 液面の波立ちが引き起こす光源の散乱を最小限にすることで, 透過スペクトルを鮮明に測定することができるようになった。測定は以下の手順に従って行った。

シャーレに 20 ml の $50 \mu\text{M AgNO}_3$ とスターラーバーを 1 mM PVP 2 ml を入れ, ふたを閉しめパラフィルムで穴を塞いだ。その後, 0.6 mM HAuCl_4 200 μl をシリンジからテフロンチューブを通して添加した。マグネティックスターラーで 160 rpm の速度でかくはんし, 分光器の測定を開始した。20 s 後に 200 μl AA 0.1 mM を素早くシリンジからテフロンチューブを通して添加し, 5 s 間にかくはんを行った。時間分解過渡吸収スペクトルを反応終了まで測定した。



Figurer 3.1 消衰スペクトルの時間分解測定図

3.2.6 SEM・EPMA・XPS・XRD 測定

ナノ粒子の形態は Field-emission scanning electron microscope (FE-SEM) (JSM-6701F, JEOL) で観測した。基板にはアミノ化処理されたスライドガラス (MAS[®] coated) (ϕ 8 mm) を用い、2 h ナノ粒子を浸漬することでガラス基板に固定化した。その後、基板を超純水で洗浄し、清浄な空気で乾燥させた。ナノ粒子を固定化した基板にスパッタで Pt/Pd コートすることでチャージアップを防止した。XPS (ESCA5800, アルバック・ファイ), XRD (RINT-Ultima3, RIGAKU) も同様のサンプルを用いた。EPMA (JXA-8200, 日本電子) はアルミホイル上でナノ粒子溶液をドライアップし測定を行った。

3.2.7 ナノ粒子のエッチングと ICP 測定

ナノ粒子の組成、すなわち Ag/Au 比率を決定するために、誘導結合プラズマ (ICP) 分析を Seiko Instruments (SPS-1500VR) を使用して、一連の条件で合成したナノ粒子について行った。また、粒子全体の組成分析とは別に、HAuCl₄ および KI/I₂ を用いてナノ粒子を段階的に部分エッチングした後、その組成を元の粒子と比較することで、スパイク部、およびナノ粒子表面の組成を決定した。スパイクボール型ナノ粒子の部分エッチングについては、2 mL マイクロ遠心チューブに 2 ml のナノ粒子懸濁液と 6 mM HAuCl₄ 25 μ l を満たした。0, 5, 10, 60 min のエッチング時間の後、溶解しないナノ粒子を、遠心分離によって分離し、デカンテーション、超音波処理を、遠心分離からの一連の操作をそれぞれ 3 回繰り返すことで分離し、精製した。花型ナノ粒子の部分エッチングについては花型ナノ粒子

懸濁液 2 ml とグラム染色液をそれぞれ 0, 20, 40, 60, 100 μl を入れた一連のマイクロ遠心チューブを暗所、室温で 2 h かくはんした。エッチングの後、残った花型ナノ粒子を、スパイクボール型ナノ粒子と同様に洗浄し分離した。それぞれエッチングと遠心分離を行ったスパイクボール型および花型ナノ粒子について、ICP 分析および UV-NIR 測定, SEM 観察を行った。

3.3 結果と考察

3.3.1 花型ナノ粒子とスパイクボール型ナノの合成条件の最適化

50 μM AgNO_3 6 μM HAuCl_4 に 0.1 M AA 100 μl を添加する典型的な合成において、PVP の有無によって形態が大きく変化することが確認された。この事実は PVP が花型ナノ粒子の形成に不可欠であることを示す。1 mM PVP を 1 mL 添加した系においては、ナノ粒子は無数の折り重なった板から形成されていた。一方、PVP 非存在下では、無数のテーパー上のスパイクが中心部から放射状に伸長した構造をしていた。前者のような「花びら」から構成されるナノ粒子を花型ナノ粒子、後者のような、中心部から「スパイク」から構成されているナノ粒子をスパイクボール型ナノ粒子と呼称する。

保護剤である PVP の有無によって、Au, Ag の AA による還元反応の結果、生成されてくるナノ粒子の形態を花型ナノ粒子またはスパイクボール型に制御できることを述べた。そこで、花型ナノ粒子形成に必要な PVP 添加量を 1 mM 1 ml とした。PVP は初期に生成した微結晶の結晶面へ選択的に吸着し、結晶成長に異方性を持たせる¹³。従って、PVP が粒子表面における金銀イオンの還元反応やガルバニ置換反応を制御することでナノ粒子を花型に成長させると考えられる。しかしながら、スパイクボール型ナノ粒子は PVP 非存在下における AA による

還元反応で, AA で還元を行った場合, 異方的に突端が成長する。したがって, 反応濃度や金銀イオンの比率, 温度などの条件探索と生成する粒子の形態や光学特性を系統的に比較検討することによって, 最適な反応条件の導出のみならず, 反応過程や成長メカニズムの解明も可能になると期待される。

PVP 存在下および非存在下において, AgNO_3 濃度を一定として, HAuCl_4 の濃度 (1.2, 2.4, 3.6, 4.8, 6.0 μM) と AA の濃度 (50, 100, 200 μM) をそれぞれ変化させた条件下で反応を行った。3×5 のマトリックスを用いて生成物の特性を Figure 3.2, Figure 3.3 にまとめ HAuCl_4 と AA が形態形成に与える影響を検討した。

3.3.1-1 PVP 存在下における反応

花型ナノ粒子が確認されたのは Figure 3.2 の青色の部分, すなわち, AA が 50 μM の時には HAuCl_4 が 2.4 μM の時, AA が 100 μM の時には HAuCl_4 が 3.6, 4.8, および 6.0 μM の時, AA が 200 μM の時には 4.8, 6.0 μM であった。

AA が 200 μM の時に HAuCl_4 が 4.8, 6 μM 時の消衰スペクトルピークは 870 nm 付近を示し非常にブロードであった。 HAuCl_4 濃度が 3.6 μM では大きく形状が変化し, 直径 100 nm 程度のキューブ状粒子の表面に数 10 nm の突起物が複数確認された。 HAuCl_4 濃度が 2.4 μM で表面に数 10 nm の突起が存在する球状粒子が生成された。このときの, 消衰スペクトルピークは球状の粒子であるが 720 nm 付近を示した非常にブロードなものであった。 HAuCl_4 濃度が 1.2 μM の場合, 吸収ピークは 580 nm 付近を示し, HAuCl_4 濃度が 2.4 μM の場合より粒子のサイズは小さくなり, 表面の突起物の高さも低くなった。

AA 濃度を 100 μM の時に HAuCl_4 を 1.2 μM –6 μM に変化させた場合を比較する。 HAuCl_4 を 6 μM にすると消衰スペクトルピークは 760 nm 付近を示した。AA 濃度 0.1 M 0.1 ml と比較して花びら一枚一枚が大きく, 花びらの枚数

が少ない。HAuCl₄濃度を4.8μMにすると吸収ピークは長波長側へシフトし830 nm付近を示し、ブロードになった。しかし、大きな形状の変化はなかった。HAuCl₄を3.6 μMにすると消衰スペクトルピークは短波長側にシフトし820 nm付近を示した。HAuCl₄濃度が4.8, 6 μMの場合と比較すると粒子はやや小さくなり、花びらと花びらの間から突起物が多く確認できるようになった。HAuCl₄濃度が2.4 μMの場合、スペクトルの形状は大きく変化し、非常にブロードになった。しかし、粒子サイズが小さくなるとともに、花びらのサイズも小さくなった。HAuCl₄を1.2 μMとした場合に消衰スペクトルピークは大きく短波長側へシフトし580 nm付近を示した。形状はAA濃度を0.1 M 0.1 ml, HAuCl₄濃度が2.4 μMの粒子と同じものができた。

AA濃度を50 μMの時にHAuCl₄濃度を1.2–6 μMと変化させた場合を比較する。前述の2系列とは違い消衰スペクトルはシャープとなった。HAuCl₄濃度が6 μM場合、消衰スペクトルは950 nm付近に肩を持ち、580 nm付近にピークを示した。HAuCl₄濃度が4.8 μMの場合、消衰スペクトルピークはややブロードになり610 nm付近を示した。形状は4.8, 6 μM両方とも滑らかな楕円形プレートが凝集体したようなナノ粒子となった。HAuCl₄濃度が3.6 μMの場合、消衰スペクトルはさらにブロードになり680 nmに肩を持つ560 nm付近ピークを持つ形状となった。粒子は楕円状のプレートからなる約100 nmのナノ粒子が確認された。溶けた形状に関して、プレートの枚数は非常に少なく、また存在量も少ない。HAuCl₄濃度が2.4 μMの場合、消衰スペクトルピークは680 nmを示し、最適条件と比較すると縁がシャープではなく丸みを帯びた厚いプレートをもつナノ粒子が確認できた。HAuCl₄が1.2 μMでは吸収ピークは短波長側へシフトし、620 nm付近を示した。粒子の形状はAA添加量を0.1 M 0.1 ml HAuCl₄が2.4 μMで作製したナノ粒子に近く、一部突起物が一定の指向性を持って生えているこ

とも確認できた。これらの事実は, Au^{3+} 濃度が花びらの数およびサイズに影響することを示唆している。その一方で AA は花びらの縁の鋭さと厚さに影響していることを示唆している。

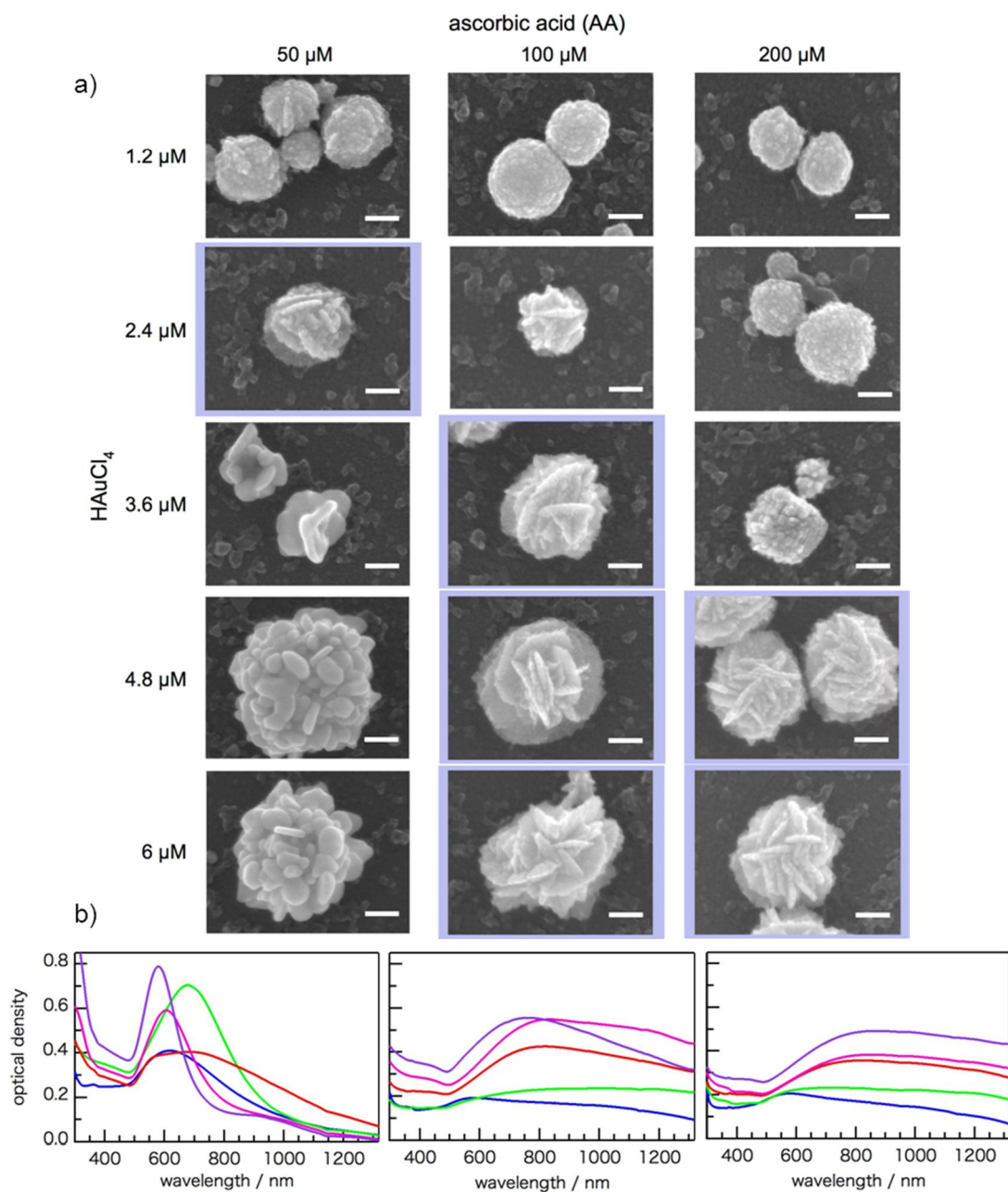


Figure 3.2 PVP 存在下における金銀ナノ粒子の SEM イメージと消衰スペクトル (a) H_2AuCl_4 の濃度 (1.2, 2.4, 3.6, 4.8, 6.0 μM) と AA の濃度 (50, 100, 200 μM) の時の SEM イメージマトリックス。スケールバーはすべて 100 nm。 (青のボックスは花型ナノ粒子を示す。) (b) AA の濃度 50 (左) 100 (中) 200 μM (右) の消衰スペクトル (H_2AuCl_4 の濃度 1.2 (青) 2.4 (緑) 3.6 (赤) 4.8 (桃) 6.0 μM (紫))

3.3.1-2 PVP 非存在下における反応

スパイクボール型ナノ粒子が確認されたのは Figure 3.3 の青色の部分, すなわち, AA が 50 μM の時には HAuCl_4 が 2.4 μM の時, AA が 100 μM の時には HAuCl_4 が 2.4, 3.6 および 4.8 μM の時, AA が 200 μM の時には 4.8, 6.0 μM であった。

PVP 非存在下の場合も同様に, AgNO_3 濃度を一定にして HAuCl_4 と AA の濃度と添加量をそれぞれ変化させた。200 μM AA, HAuCl_4 6 μM の場合, 670 nm 付近に肩を持ち, 680 nm 付近の消衰スペクトルピークを示した。形態は短いスパイクが生えた 80 nm 程度のスパイクボール型のナノ粒子であった。 HAuCl_4 濃度が 4.8 μM の場合, 1000 nm 付近に肩をもち, 消衰スペクトルピークは 770 nm 付近を示した。表面に無数の短く太いスパイクが生成しているナノ粒子であった。

HAuCl_4 濃度が 3.6 μM の場合, 基本骨格は4つのキューブ型ナノ粒子が規則的に配列した形状からなっていた。その表面には凝集体が存在していることと, わずかに穴が開いていることが SEM 画像から確認できた。 HAuCl_4 濃度が 2.4 μM の場合, 700 nm 付近に肩を持ち, 消衰スペクトルピークは 690 nm を示した。 HAuCl_4 濃度が 1.2 μM 場合, 消衰スペクトルピークは短波長側へシフトし 600 nm 付近を示した。形状は HAuCl_4 濃度が 2.4, 1.2 μM の場合ともに, 4つのキューブ型が崩壊した形状が存在した。この崩壊は, 中心部から起こっていることから, 内部が溶け出し空洞になることでキューブ型を保てなくなって崩壊するものと考えられる。

AA 100 μM で一定にし, HAuCl_4 を 6 μM とした場合, 830 nm 付近にブロードに吸収ピークが観測された。粒子は完全にスパイク部が溶け, 角ばった球状粒子であった。 HAuCl_4 4.8 μM の場合, 680 nm と 1150 nm 付近に2つの消衰スペクトルピークが確認された。粒子はおよそ 75 nm の球から 50 nm 程度のスパイクが生える形となった。 HAuCl_4 3.6 μM では 短波長側の吸収ピークは 671 nm と HAuCl_4

4.8 μM の場合と変わらないが、長波長側の吸収ピークは 995 nm と短波長側へシフトしている。これに伴って、粒子のスパイク部が短くなっていた。HAuCl₄ 2.4 μM では全体的に短波長側へシフトし、吸収ピークは 638 nm と 885 nm であった。粒子のスパイク部はさらに短くなり巨大な凝集体も多く確認された。HAuCl₄ 1.2 μM では吸収ピークは 600 nm を示した。スパイクボール型のナノ粒子に変わって、cube 型の表面に無数の突起がついたもの、球状のナノ粒子が確認された。

最後に、AA 50 μM で一定にしてナノ粒子を作製した。HAuCl₄ 6 μM の場合吸収ピークは 579 nm を示し、長波長側へテールを引く形となった。また、未反応の HAuCl₄ が 300 nm 付近にピークとして出ている。粒子形状は、表面が溶けた球状のナノ粒子と octa subcube と呼ばれる形態が確認された。また octa subcube は成長途中のもの確認できた。HAuCl₄ 4.8 μM になると、吸収ピークは 558 nm を示し粒子は、cube と多くの球状、一部プレートのナノ粒子であった。HAuCl₄ 3.6 μM では吸収ピークは 574 nm を示し、ほぼ球状のナノ粒子であった。HAuCl₄ 2.4 μM になると、吸収ピークは 2 つとなり 631 nm と 1056 nm を示した。粒子形状は、スパイクの短いスパイクボール型とホロウのナノ粒子であった。HAuCl₄ 1.2 μM では吸収ピークは 652 nm と 717 nm を示した。また 680 nm 付近に吸収の肩も確認できた。粒子の形状は表面に凹凸のある穴の開いたナノ粒子と表面に凹凸のある球状のナノ粒子であった。

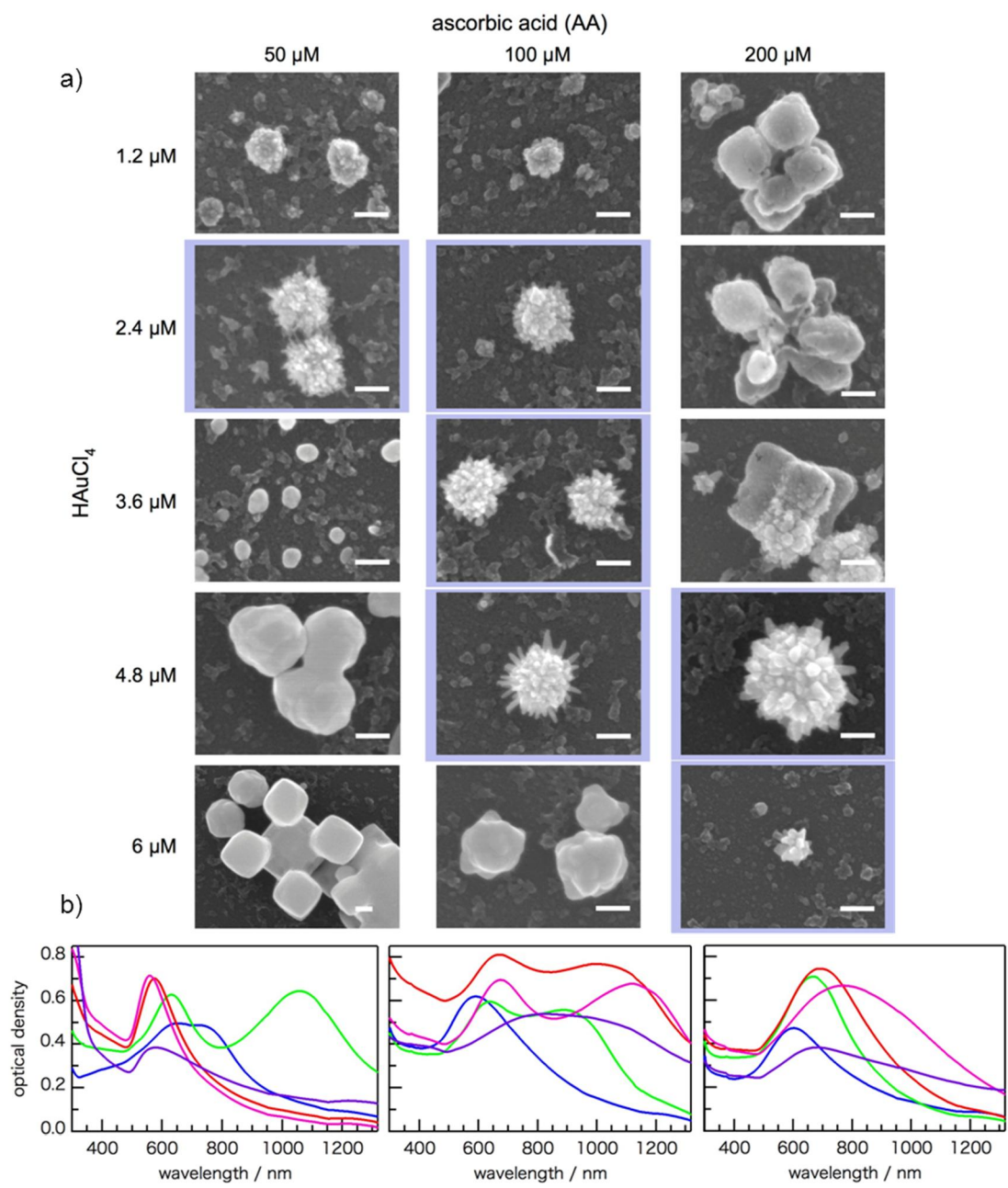
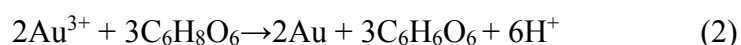


Figure 3.3 PVP 非存在下における金銀ナノ粒子の SEM イメージと消衰スペクトル (a) H_2AuCl_4 の濃度 (1.2, 2.4, 3.6, 4.8, 6.0 μM) と AA の濃度 (50, 100, 200 μM) の時の SEM イメージマトリックス。スケールバーはすべて 100 nm。(青のボックスは花型ナノ粒子を示す。) (b) AA の濃度 50 (左) 100 (中) 200 μM (右) の消衰スペクトル (H_2AuCl_4 の濃度 1.2 (青) 2.4 (緑) 3.6 (赤) 4.8 (桃) 6.0 μM (紫))

これらの結果は、表面へ Au^{3+} が十分供給されることが異方性成長にとって非常に重要な要素であることを示唆する。また、このことは、外殻に近い部分が、内部に比べてより Au の割合が高い可能性を示唆している。粒子全体の元素組成と粒子内分布については、後に部分エッチングの結果と合わせて議論する。

3.3.2 組成と結晶構造特性

花型ナノ粒子の組成を EPMA で確認したところ、Au, Ag のシグナルはナノ粒子表面のいずれの部分においてもほぼ同様な強度比で観測されており、花型ナノ粒子は合金であることが Figure 3.4 から示唆された。さらに、Figure 3.5 に示すように XPS 測定においては、Au, Ag の回折シグナルが観測され、花型ナノ粒子が金銀二元合金ナノ粒子であることが裏付けられた。ICP 分析による沈殿物の Ag/Au 比は 14.5 であり、この値は仕込み比率 8.33 とは異なっていることから、 Au^{3+} は完全には還元されていないことが明らかになった。得られたナノ粒子が合金であることから、Au, Ag に対する AA の還元はそれぞれ以下のような反応で進行しているのではないかと考えられる。



XRD 測定から花型ナノ粒子、スパイクボール型ナノ粒子は結晶化しており、それぞれ Au, Ag[111], Au, Ag[200], Au, Ag[220], Au, Ag[222], Au, Ag[311] の回折ピークが観測された。さらに AgCl の結晶が確認された。PVP の有無により AgCl の回折強度が異なるのは、PVP が Ag^+ と Cl^- を取り込んで粒子表面で AgCl を形成

しているためと考えられる¹⁴。また、花型ナノ粒子の XPS スペクトルからも、Cl2p のピークが観測していることから粒子の生成、成長に何らかの関与をしている可能性があるが詳細はわからない。一方、Au と Ag の回折角度は非常に近く、XRD では Ag, Au それぞれの結晶面は分離できなかった。

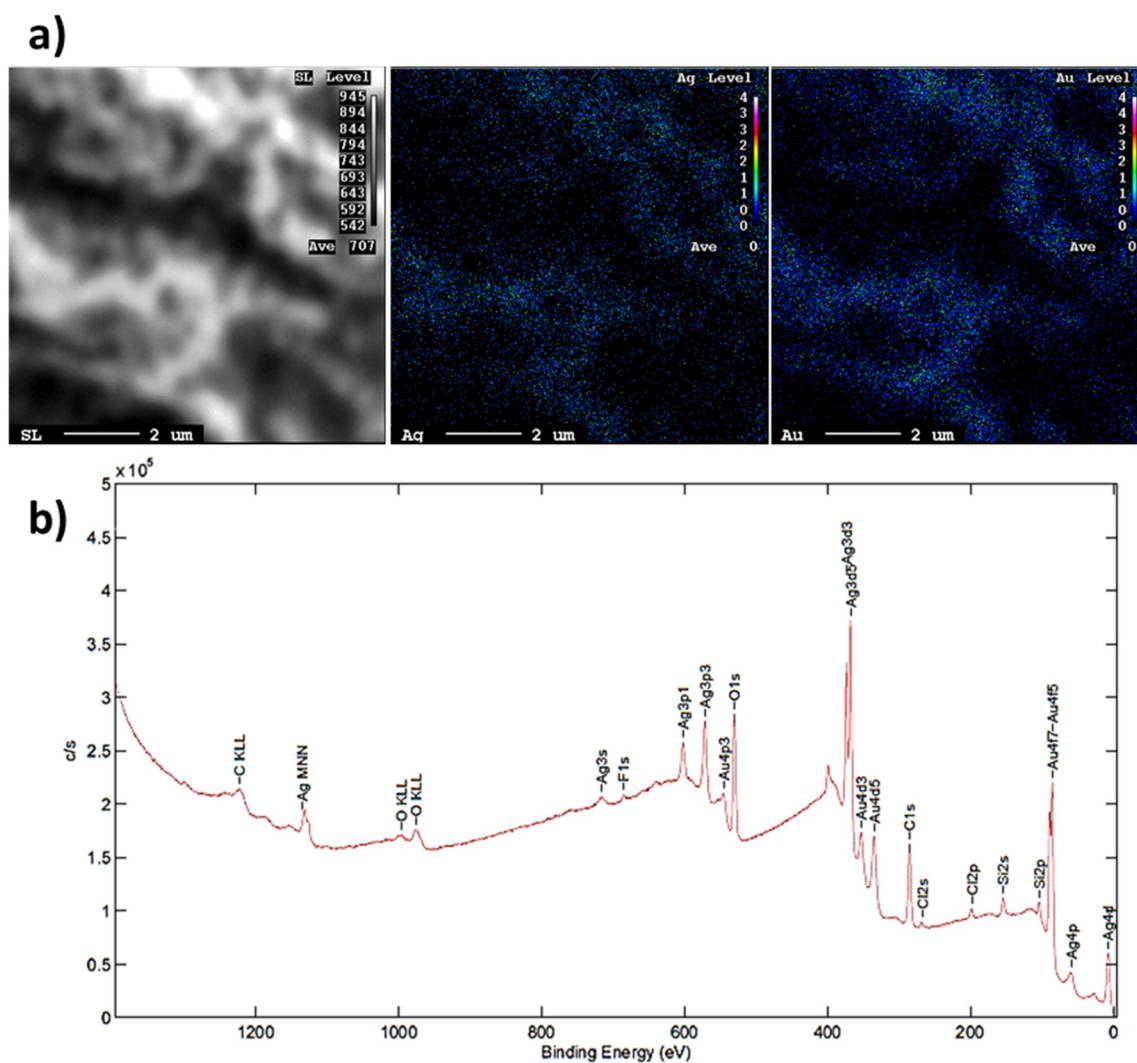


Figure 3.4 (a) 花型ナノ粒子の EPMA 面分析二次電子像 (左) Ag (中) Au (右) マッピング像と (b) XPS スペクトル

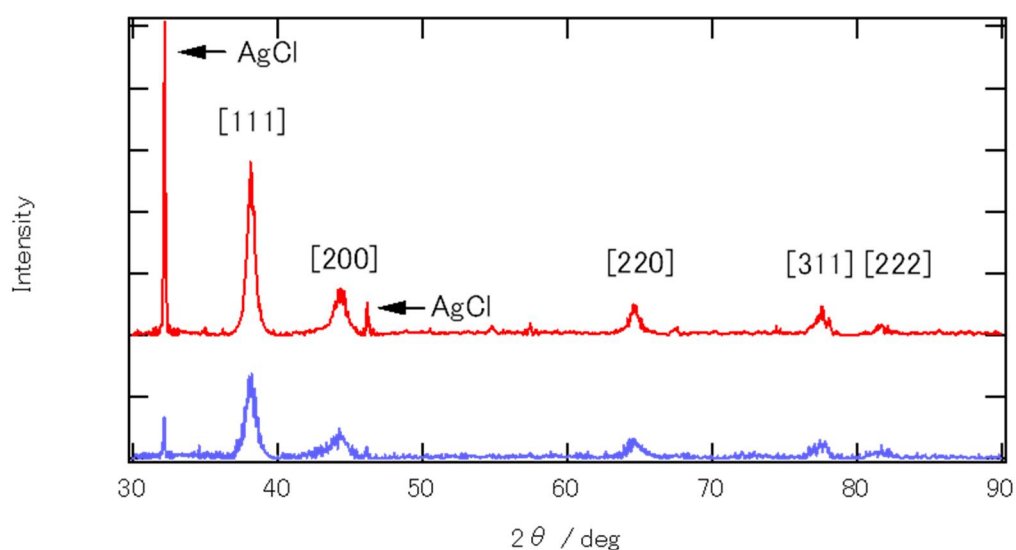


Figure 3.5 (a) 花型ナノ粒子(赤)と (b) スパイクボール型ナノ粒子(青)の XRD 回折パターン

3.3.3 成長メカニズム

ナノ粒子の生成メカニズムの知見を得る目的として、粒子生成時の反応温度、かくはん速度の影響に関する研究を行った。また、ナノ粒子の組成についてはナノ粒子を部分的にエッチングすることで明らかにした。これらの結果をもとに、成長メカニズムについて考察する

3.3.3-1 PVP の効果

これまでの結果から、PVP の存在はナノ粒子前駆体の構造や元素組成に影響を及ぼすだけでなく、成長してくるナノ構造のモルフォロジーの変化にも影響することが判明した。したがって、PVP の影響を解明することによってナノ粒子

の選択的成長がナノ粒子前駆体表面でどのように起こるかを推測することができる。

Figure 3.6は PVP 存在下および非存在下において、 AgNO_3 濃度と HAuCl_4 濃度、AA 濃度を一定としたときに、PVP 濃度 (0.01, 0.05, 0.1, 0.5, 1 mM) と変化させた条件下で反応を行った時の時間分解過渡吸収スペクトルである。

PVP 濃度が 0.1 mM の場合、消衰スペクトルは、金ナノ粒子特有の 520 nm 付近のプラズモンバンドを示した。PVP の濃度の増加にしたがって、プラズモンバンドが長波長側にシフトし、ブロードになっていくことが判明した。プラズモンバンドの強度を反応時間で割ることで、それぞれのナノ粒子生成の反応速度を得た。その結果、反応速度は、PVP 濃度の増加にしたがって低下することが判明した。PVP は置換基のピロリドン基の N や O に極性があるために親水性を示す。ポリビニルピロリドンに水を加えると、水分子とピロリドン基が水和とし、ピロリドン基の回りに水分子集まり、分子同士は互いに緩衝しあうことで高粘度になる。したがって、PVP の濃度が反応速度を決定する一つの要素となっており、反応速度が花型ナノ粒子の形状を制御していることを示唆している。

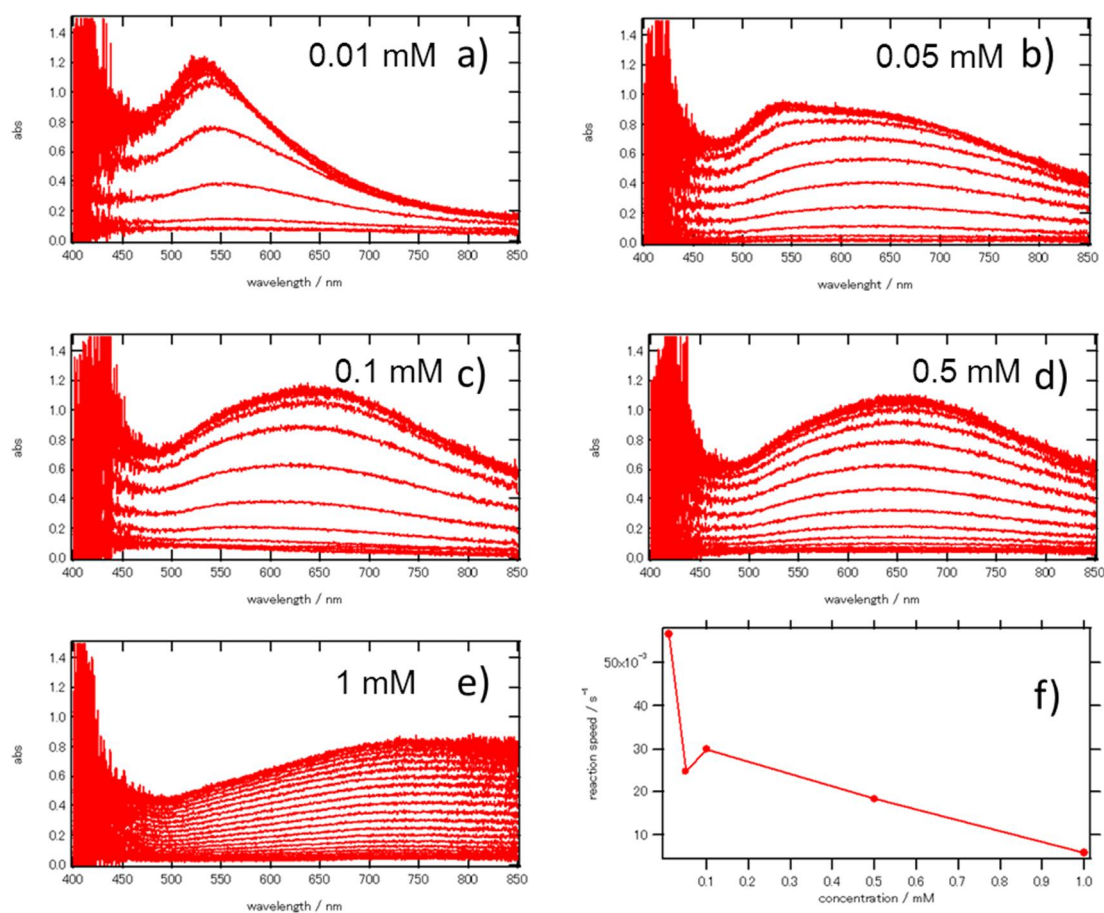


Figure 3.6 (a ~ e) $6.0 \mu\text{M HAuCl}_4$, $50 \mu\text{M AgNO}_3$ を $200 \mu\text{M AA}$ で PVP 濃度 (0.01 ~ 1 mM) で合成した時の時間分解消衰スペクトル。(f) それぞれのプラズモンバンドにおける反応速度変化

PVP と Ag の相互作用に関して、PVP 存在下では AA は直接 Ag^+ を還元できないことが報告されている¹⁵。そのため、 Au^{3+} を共存させることで初めて AA は Ag^+ を還元できようになったと解釈できる。また、PVP は Ag の結晶面に対して、選択的な吸着性を持つことが知られており、 $\text{Ag}\{111\}$ 面より $\{100\}$ 面に特異的に吸着することが報告されている¹³。

一方、PVP と Au の相互作用に関して、PVP 存在下では PVP と Ag は反対に AA は直接 Au^{3+} を還元できる。結晶面に対する吸着特性に関しては、PVP は $\text{Au}\{100\}$

面より{111}面に吸着しやすいことが報告されている¹⁶。これらのことから、PVPのAuおよびAg結晶面への特異的な吸着が異方性構造の成長の鍵であることが強く示唆される。

3.3.3-2 反応温度とかくはん速度

反応温度とかくはん速度がナノ粒子の形態に大きく影響を与えることが判明した。一連の温度で反応を行い、生成する粒子の形態と消衰スペクトルを比較したところ、1 mMのPVP存在下、花型ナノ粒子の合成可能な温度は30°C以下であった。30°C以上で花型ナノ粒子の合成を行うと消衰スペクトルは球状の金ナノ粒子特有のプラズモンバンドの520 nm付近に集束することをFigure 3.7に示した。SEM画像から消衰スペクトル変化に伴って溶液の色が変化し、モルフォロジーが劇的に変化することが示された。

PVP非存在下では、花型ナノ粒子より強く形態が温度、つまり反応速度に依存することが分かった。Figure 3.8に示す通り、ナノ粒子を0°Cと10°Cで合成した時に限り、消衰スペクトルはスパイクボール型ナノ粒子の消衰スペクトルと一致した。反応温度を上昇させると消衰スペクトルと溶液の色は花型ナノ粒子と同様に変化し、形態も劇的に変化した。

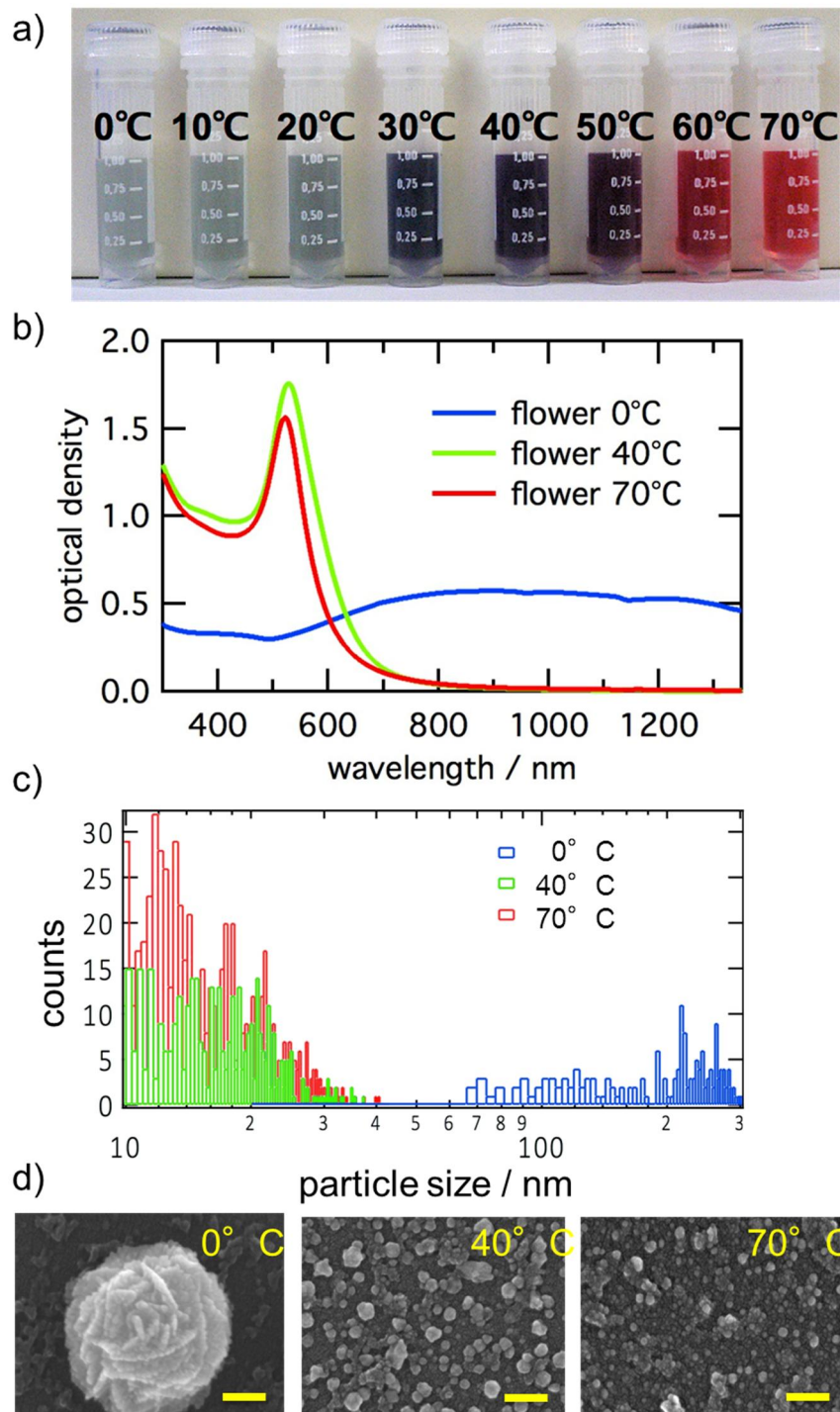


Figure 3.7 花型ナノ粒子の形成における温度効果。1 mMPVP 存在下 6.0 μM HAuCl_4 , 50 μM AgNO_3 を 200 μM AA で 0 ~ 70°C で合成。(a) それぞれの温度における色の変化の写真 (b) 消衰スペクトル (c) サイズ分布 (d) SEM イメージ

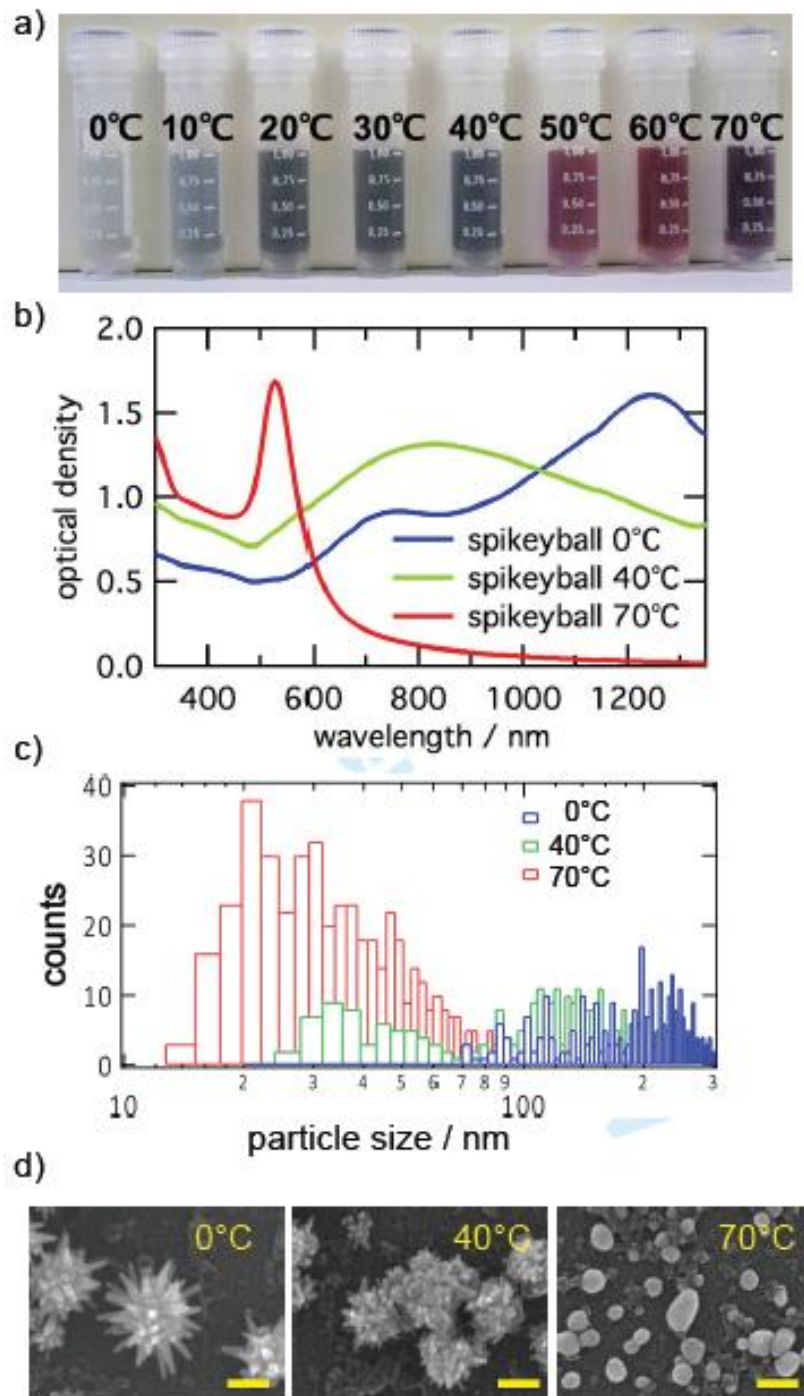


Figure 3.8 スパイクボール型ナノ粒子の形成における温度効果。6.0 μM HAuCl_4 , 50 μM AgNO_3 を 100 μM AA で 0~70°C で合成。(a) それぞれの温度における色の変化の写真 (b) 消衰スペクトル (c) サイズ分布 (d) SEM イメージ

一方、反応時のかくはん速度を増加させると、消衰スペクトルが 520 nm 付近に集束し、花型、スパイクボール型と同様の傾向を示した。反応温度が低く、適切なかくはん速度が良いモルフォロジーを持ったナノ粒子を合成するカギとなる。反応温度を十分低くしても、かくはん速度が速すぎればナノ粒子は球状になった。この現象は、30℃以上で行われる反応とよく類似している。

これらの結果は、反応温度やかくはん速度、溶液の濃度がナノ粒子のナノ粒子前駆体や幼核と金属イオンの衝突を制御していることを強く示唆している。

Figure3.9 に示す時間分解過渡吸収スペクトルから 0℃での花型ナノ粒子の生成時、反応初期においてわずかに 520 nm 付近に金ナノ粒子特有のプラズモンバンドと類似したピークが確認された。また、ICP 測定からも、反応初期において金の割合が非常に高いことも判明したが、この議論は後の項でまとめて行う。消衰スペクトルから明らかなように、花型ナノ粒子の生成の初期段階では球状の金ナノ粒子が生成していることが強く示唆された。しかし、スパイクボール型ナノ粒子では、反応初期において 520 nm 付近の金ナノ粒子特有のプラズモンバンドと類似したピークは観測されなかった。反応温度が高い条件では球状粒子が生成することから、スパイクボール型ナノ粒子も初期的に球状ナノ粒子が形成され、その表面にスパイクが成長していることが示唆された。しかし、部分的なエッチングの結果や、反応のごく初期においても球状金ナノ粒子と類似したプラズモンバンドが観測されなかったことから、花型ナノ粒子の前駆体粒子とはそのサイズや組成が異なっているものと考えられる。

しかし、いずれの場合も、初期的に形成された球状のナノ粒子が前駆体となり、最適条件においてのみ、花びらやスパイクのようなナノ構造体はその表面から伸長していき、特徴的な構造をもつナノ粒子に成長するものと考えられる。

さらに成長時のナノ構造体の情報を得るために、ナノ粒子の中間体の単離と部分エッチングを行った。

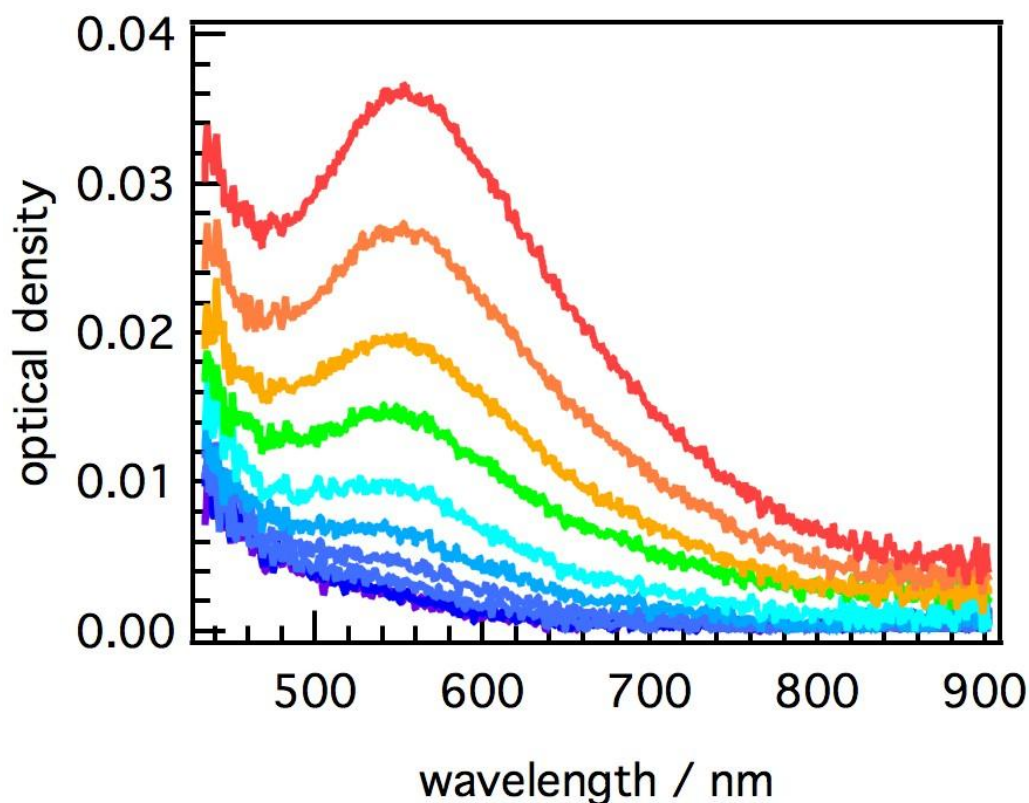


Figure 3.9 20°Cの初期の成長段階における花型ナノ粒子の時間分解消衰スペクトル。30 ms ごとに 0 ms (紫)から 270 ms(赤)まで測定。

3.3.3-3 ナノ粒子中間体の急速分離

花型ナノ粒子の成長速度は中間体を分離できるほど十分ゆっくりであるため、ナノ粒子中間体を遠心分離することで組成と形態の変化を観測することでナノ粒子の成長メカニズムを解明した。時間遅延分離したナノ粒子中間体の SEM イメージ、消衰スペクトルおよび ICP 分析を Figure 3.10 にまとめた。Figure 3.10 (a) に示した FE-SEM 像は 0, 40, 60s 後に遠心を開始し、分離した花型ナノ粒子である。

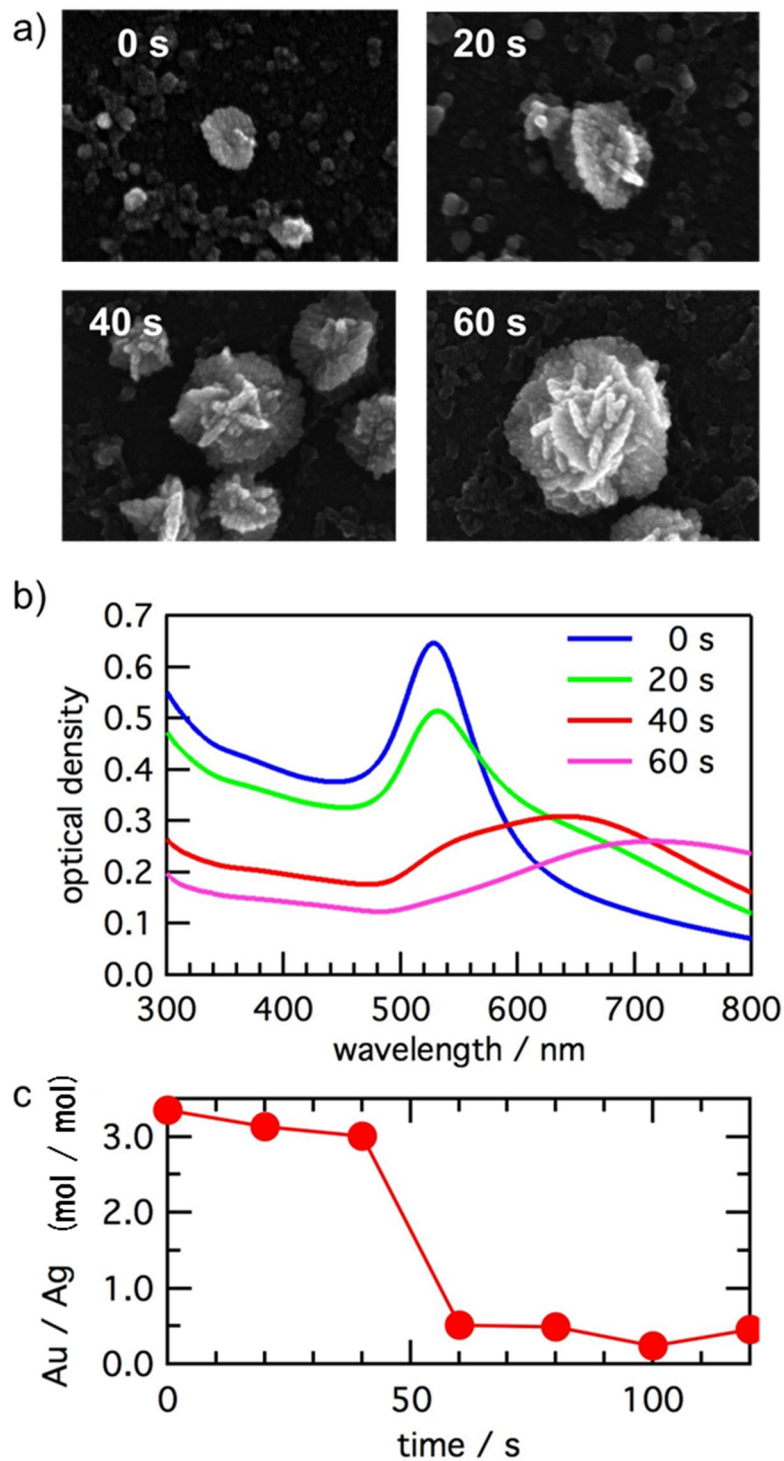


Figure 3.10 (a) 時間遅延分離したナノ粒子中間体の SEM イメージ;

(b) ナノ粒子中間体の消衰スペクトル;

(c) ICP 分析によるナノ粒子中間体の金銀の組成比

反応初期の段階 ($t < 10$ s) に遠心分離したナノ粒子は中心に短い突起を持つプレート状の粒子が観測された。次に, 20 s ではプレート状粒子は前段階より大きくなり, 中心部の短いスパイクの数も増えた。さらに長い時間になると, 粒子はさらに大きくなり, 2 つ目のプレートが初期に生成されたプレートの中心部から成長することが確認できた。反応終了後のナノ粒子はカーネーションのようになり, 中心から放射状に広がった花びら状の突起はおよそ 4 nm の厚さであった。注意深く SEM を見ると後から生成してくるプレートは必ずもともとのプレートから生成してくることがわかった。ここで注目すべきことは 0 s 時の花びら状粒子の周囲に球状のナノ粒子が多数確認できたことである。確認された球状のナノ粒子は時間の経過に伴って減少していき, 反対に成長した花型ナノ粒子が増加した。また Figure 3.10 (b) の時間分解過渡吸収スペクトルからも反応のごく初期において球状粒子に特徴的なプラズモンバンドが現れ, 時間経過とともにそれが急速に長波長側へシフトしながら増大していく様子が観測された。しかしながら, 実験上の制約から, 遅延時間 0 s であっても複数の形状のナノ粒子が共存することは避けられず, 単離された粒子の溶液には球状粒子に特徴的なプラズモンバンドを確認できないものの, 花びら状のナノ粒子の前駆体が球状のナノ粒子であると考えて矛盾はないと思われる。

また, ICP より成長中のナノ粒子の組成は変化し続けることが判明した。遅延時間の 0 s において分離したナノ粒子の Au と Ag の比率 (Au/Ag) は 3.4 だった。遅延時間が 120 s に増加すると比率 (Au/Ag) は 0.46 になった (Figure 3.10 (c))。この結果は初期段階の花型ナノ粒子の球状の前駆体組成は Au の割合が高く, 消衰スペクトルピークが 520 nm 付近を示していることと矛盾はしない。成長にしたがって Ag の割合が高くなったことは, Au の割合が減少したもしくは Ag の割

合が増加したことを示唆している。したがって、反応後期では Ag が主に反応しており、花型ナノ粒子の花びら部は Ag の割合が高いことが判明した。

3.3.3-4 ナノ粒子の部分エッチング

反応中の粒子を逐次遠心分離することでナノ粒子中間体を分離する手法はスパイクボール型ナノ粒子には適用できなかった。スパイクボール型ナノ粒子形成の反応速度は非常に速く、AA 添加より数秒で反応が終了するためナノ粒子中間体を分離する前に反応が終了してしまうためである。そこで、生成したスパイクボール型ナノ粒子表面を段階的に部分エッチングし、ICP で組成の変化を測定して元のナノ粒子の組成と比較することで、粒子の各部分の組成情報を得ることにした。6 mM H_{Au}Cl₄ 25 μl でスパイクボール型ナノ粒子 2 ml をエッチングした、スパイク部はすぐに溶解し始めることが判明した (Figure 3.11 a))。60 min エッチングすると、スパイクボール型ナノ粒子のスパイク部は完全に溶解しコア部分が残った球状のナノ粒子になった。Figure 3.11 b) の消衰スペクトルからも、スパイクボール型ナノ粒子に特徴的な 2 つのプラズモンバンドのうち 1200 nm 付近のバンドがエッチング時間の増加にしたがって、短波長側へシフトした。(長波長側のプラズモンバンドは 600 nm 付近に集束したことからも、スパイクボール型ナノ粒子の溶解が確認された。ICP の結果から、スパイクボール型ナノ粒子の Au と Ag の比率 (Au/Ag) は 0.15 であったが、60 min のエッチングをかけることでコア部分の Au と Ag の比率 (Au/Ag) は 0.07 まで減少することが判明した。したがって、スパイクボール型ナノ粒子はコア部分よりスパイク部のほうが Au の割合が多く、初期に生成するコア部分は Ag が優先的に還元されて生成することが示唆された。

反応終了後の花型ナノ粒子とスパイクボール型ナノ粒子の Au と Ag の比率がそれぞれ異なることから、PVP がナノ粒子の成長に大きく関与していることを示す。また、反応初期の花型ナノ粒子前駆体の比率 (Au/Ag) は 3.36 に対し、スパイクボール型ナノ粒子のコア部分の比率 (Au/Ag) は 0.07 とそれぞれの組成比が異なることから、PVP が成長メカニズムだけでなく、反応の初期において生成するコアの生成段階においても影響を与えていることを示している。

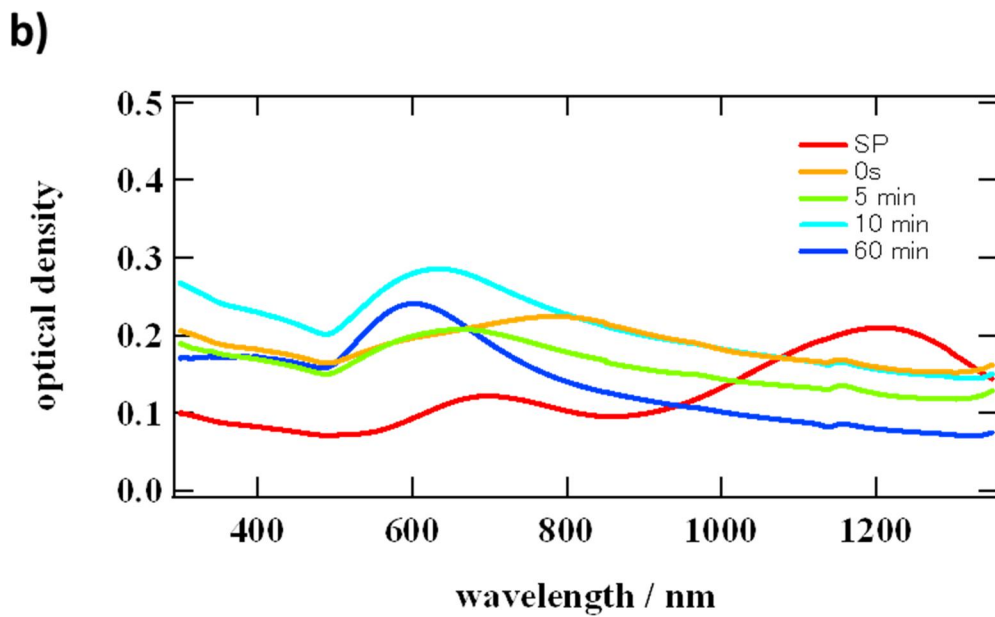
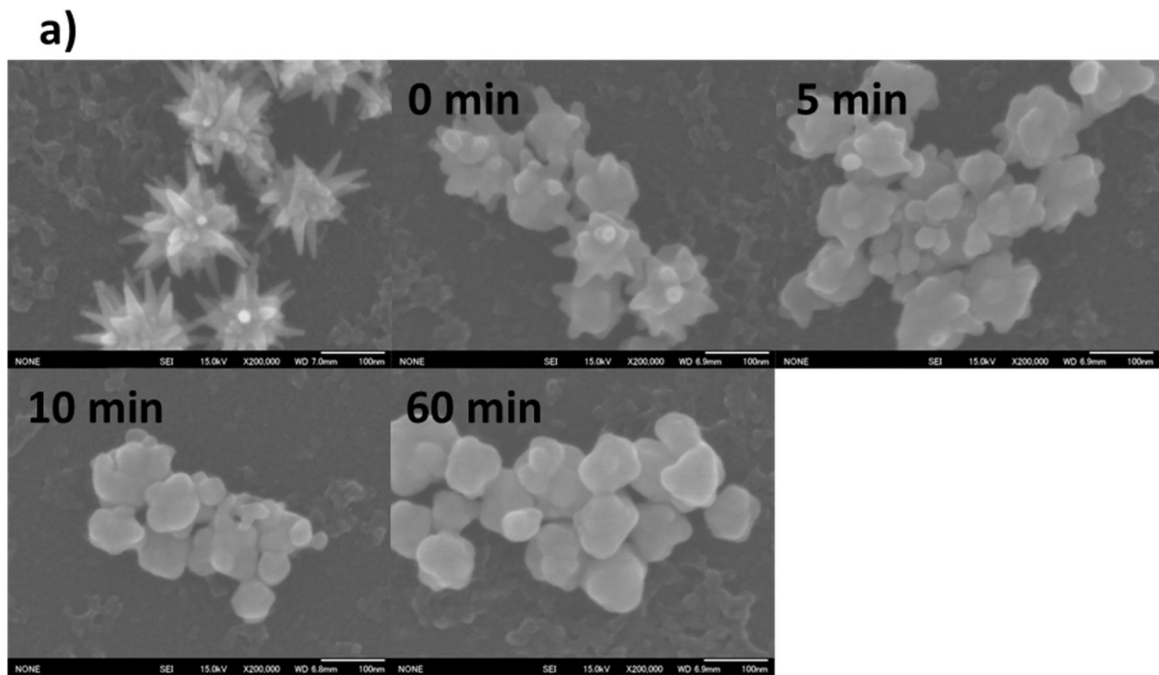


Figure 3.11 H_{AuCl₄}によるスパイクボール型ナノ粒子の部分エッチング (a) それぞれのエッチング時間における SEM イメージ (b) エッチング時間における消衰スペクトル変化

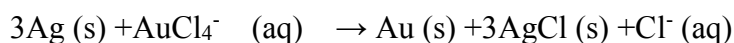
3.3.3-5 花型ナノ粒子の成長メカニズム

これまでの粒子の成長メカニズムに関する結果をまとめると次のようになる。

- ① 反応温度と PVP の濃度が反応速度を制御しており、粒子の形状を決定する要因となっている。
- ② 濃度マトリックスの条件検討から、比較的狭い範囲の濃度で花型ナノ粒子が形成される。
- ③ 時間分解過渡吸収スペクトルから、Au の球状のナノ粒子前駆体が生成。
- ④ 一旦、ナノ粒子が生成すると、溶液に残存しているイオンはナノ粒子を生成するより、粒子の成長に使われるほうが有利。
- ⑤ 急速遠心分離より、ナノ粒子前駆体はプレート状ナノ粒子に成長した。その後、プレート状ナノ粒子の中心から新たなプレート状の突起が成長していくことで花型ナノ粒子に成長した。
- ⑥ ICP 測定は、反応初期では Au の割合が高く、時間の経過とともに Ag の割合が高くなっていった。

一方、金銀ナノ粒子の成長に関してこれまでに報告されていることをまとめると次のようになる。

- ① PVP は Ag{100} と Au{111} それぞれ別の結晶面に対して選択的な吸着をする^{13,16}。
- ② Au の還元電位 $\text{AuCl}_4^-/\text{Au}$ (0.99 V vs SHE) が Ag の還元電位 Ag^+/Ag (0.80V vs SHE) よりも高いことが原因で、Au と Ag の共存する系にはガルバニ置換反応が起こる¹⁷。



③ Au が Ag に堆積するとき, Au は負の電荷, Ag は正の電荷をもつ¹⁸。

④ AgCl が PVP マトリクス内で生成され粒子の成長に関与する¹⁴。

以上をもとに, プレートとその表面からの花びら状構造体の成長メカニズムを考察する。

PVP 存在下では AA は直接 Ag^+ を還元できないにもかかわらず, 花型ナノ粒子に Ag が含まれていることから, Au^{3+} の還元が Ag^+ の還元を導いていることが推測される。したがって, 反応初期の段階で金ナノ粒子に基づく特徴的なプラズモン吸収が 520 nm 付近確認されたことと, ICP 測定より初期の段階で Au の割合が多かったことから, AA はまず Au^{3+} を還元することで反応が開始と考えられる。LaMer model より, ナノ粒子前駆体はイオンやクラスターの状態に戻ったりしながら凝集し, Au の核に成長する。この核は低温での合成であるため, 不安定でも崩壊することなしに $\text{Au}\{111\}$ 面が多く曝露している多結晶であると推測される。しかし, 一旦ナノ粒子前駆体が生成してしまうと, 溶液中の溶存イオンは新たな核形成よりも, 前駆体ナノ粒子の成長に使われることが優先されると考えられ, AA による Au^{3+} の還元は粒子の成長に使われて内部に歪みを持ったまま大きな粒子に成長していくと考えられる。初期成長段階での粒子の成長に関して, ナノ粒子の核は低い温度と高濃度 PVP による反応速度の低下, さらに, PVP の $\text{Au}\{111\}$ 面への選択的吸着により, 急速遠心分離 ($t < 10$ s) を行った場合のようなプレート状ナノ粒子に成長する。一方 Ag^+ に関しては, Au^{3+} の還元が始まり, その後 Ag^+ に還元が起こるとすると, Au の核はすでに生成されてしまっているため, Ag^+ は核の生成ではなく粒子の成長のために消費されることが考えられる。この時, Ag の格子定数と Au の格子定数が 99.75% 一致するため, Au の上に Ag が堆積し, 成長してくるエピタキシャル成長が起きる¹⁹。Au のプレート上面は PVP

によって保護されているため Ag の成長は起きにくい。このため, Ag の堆積による成長可能な箇所は Au{100}であり, Au{100}面が曝露している箇所であるプレート状ナノ粒子の中心部の核とプレート状ナノ粒子の先端部に Ag の堆積が優先して起きると考えられる。曝露した Au{100}面への Ag の堆積が起こると, PVP はその Ag{100}面を素早く保護するはずである。この時、PVP マトリックスに取り込まれた Ag⁺と Cl⁻が AgCl を形成し、エピタキシャルではない成長を与えると考えられる。したがって、プレート状ナノ粒子の中心ではプレートに対して垂直方向に、先端ではプレートに対して平行方向に成長していくと考えられる。しかしながら、HAuCl₄が 1.2 μM で AA が 200 μM の時に Ag の仕込み濃度比が大きい場合、生成されるナノ粒子は球状の表面に僅かに突起物が存在する形状をとっている。このことから、Ag と PVP のみでは端部の成長は不十分であり、高アスペクト比のスパイクは生成されないと考えられる。しかし、本反応系では非常に大きなアスペクト比をもつスパイクが形成されており、その成長機構を考えねばならない。そこで、ガルバニ反応の寄与を検討した。PVP で保護された, Ag ナノキューブに対して, Au のガルバニ置換反応は既に報告されており²⁰, Au イオンによるガルバニ置換反応は PVP で保護された面以外に対して効果的に作用すると考えられる。Au が Ag に堆積するとき, Au は負の電荷, Ag は正の電荷をもつ¹⁸。そのため, 2 つの突起物の間の領域が Au で占められるとき, この電荷の偏りの影響で, Au³⁺は突起構造の反対側でより AA による還元を受けやすいと考えられる。また, 一旦 Au が堆積すれば PVP は Au{111}面を急速に保護するはずである。さらに, ICP の結果より, 花びらの組成は Ag の割合が高いことが判明している。つまり, ここで Au は Ag の接着剤のような役割を果たしており, わずかに堆積した Au に対して, 多量の Ag が堆積していくものと考えられる。この

ように、Au と Ag が交互に繰り返して堆積することが花びら状プレートの形成のメカニズムと考えられる。

最終的に、花びらの表面の形状は反応終了時の Au^{3+} の残存量が支配していると考えられる。濃度マトリックスの条件検討から、 $6 \mu\text{M H AuCl}_4$ かつ① $50 \mu\text{M AA}$ の場合、② $100 \mu\text{M AA}$ の場合、③ $200 \mu\text{M AA}$ の場合の表面の花びら状プレートの形状をまとめると、それぞれ次のようになった。

- ① 滑らかな円プレート状
- ② シャープ
- ③ 表面の花びら状プレートの表面に無数の突起が存在

①の場合は AA が消費されつくすことで成長反応が終結する。成長反応終了時には溶液中に Au イオンが多量に残っており、花びら状プレート全体を溶かすことで滑らかな円プレート状になったと示唆される。②の場合も①と同様に AA が消費されつくすことで成長反応終了が終結する。①と異なる点は、成長反応終了時には溶液中に Au イオンが僅かにしか残っておらず、生成したナノ粒子の表面のみをエッチングした結果、花びら状プレートがシャープな形状をとったと考えられる。一方③の場合、Au イオンが消費されつくすことで成長反応が終結する。したがって、溶液中にわずかに残った AA が Ag^+ を還元し、花びらの表面に Ag が僅かに堆積した結果、表面の花びら状プレートの表面に無数の突起が存在するナノ粒子が形成されたと考えられる。

3.3.3-6 スパイクボール型ナノ粒子の成長メカニズム

PVP 非存在下におけるスパイクボール型ナノ粒子の成長メカニズムについて議論する。PVP 非存在下の場合の反応における要素をまとめると次のようになる。

- ① 反応温度、濃度が粒子の形状を決定する要因となっている。
- ② ICP 測定は、中心コア部分では Ag の割合が高く、スパイク部では Ag の割合が高くなっていった。
- ③ 花型ナノ粒子と同様にガルバニ置換反応がスパイク形成の駆動力

まず, Figure 3.12 に示す時間分解過渡吸収スペクトルから, 形状の変化と初期の核の組成が推測できる。反応初期では花型ナノ粒子と異なり, 520 nm 付近の特徴的なプラズモンプラズモンバンドは観測されず, 700 nm 付近に非常にブロードなプラズモンバンドが観測された。反応初期で観測されたプラズモンバンドは, 次第に反応速度が遅くなり長波長側へシフトしていった。その後, プラズモンバンドが短波長にシフトしていき 650 nm 付近に集束した。一方 Figure 3.12b) の NIR スペクトルから, プラズモンバンドが 900 nm 以下から時間の経過にしたがって増大していき 1150 nm 付近に集束することが判明した。そこで, 一連の反応の 650 nm と 1150 nm のそれぞれのプラズモンバンドにおける強度変化の時間推移を比較した (Figure 3.12 (c))。短波長側のプラズモンバンドは反応開始後すぐに強度の増加が始まるが, 長波長側のプラズモンバンドは 3 秒ほど遅れて強度が増加してきた。後に議論するが, 短波長領域のプラズモンバンドはスパイクボール型ナノ粒子の *transverse* モードと対応し, 長波長領域のプラズモンバンドは *longitudinal* モードであるため, 粒子の形状の変化の様子を反映している。したがって, スパイクボール型ナノ粒子の生成メカニズムは中心の球状の粒子の生成とスパイク部の生成の 2 段階に明確に分けられることを示唆している。

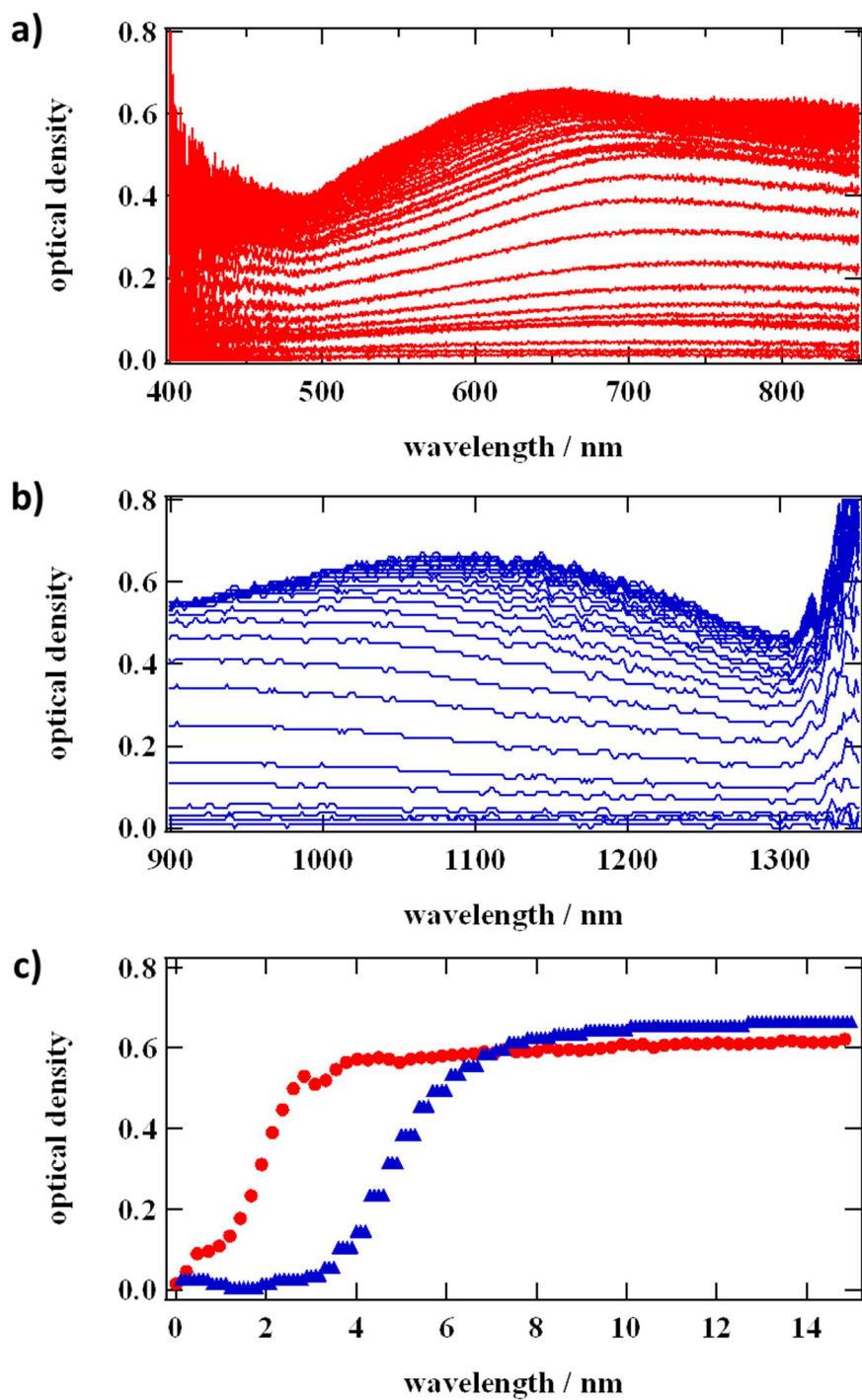


Figure 3.12 スパイクボール型ナノ粒子の時間分解消衰スペクトル変化 (a) UV-Vis 領域 (b) NIR 領域 (c) それぞれのプラズモンバンド (赤 (750 nm) 青 (1150 nm)) における強度変化

以上を元にスパイクボール型ナノ粒子の生成メカニズムを考察する。スパイクボール型ナノ粒子は、金ナノ粒子特有のプラズモンバンドが10 msの分解能を持つマルチチャンネル分光器の時間分解測定でも観測されなかったことから、スパイクボール型ナノ粒子は花型ナノ粒子と異なり、核はAuだけではないことが示唆される。また、HAuCl₄による部分エッチングの結果から、コア部分の組成比 (Au/Ag) は0.07とAgの割合が高いことから、Agが多く含まれる核が反応初期において生成されたと考えられる。しかしながら、部分エッチングでは中心部の組成比まではわからないため、ナノ粒子前駆体はAuで構成されており、その周りにAgが堆積することで核を形成している可能性も残されている。

この球状ナノ粒子前駆体の生成量は、反応温度に依存していると思われる。なぜなら、反応温度が上昇するにつれて、Lamer Modelでの飽和濃度が引き上げられると解釈できるからである。したがって、初期に生成してくる核の量が多くなることで、原料イオンが消費され、2段階目のスパイク部の成長に消費されるイオンがもはや存在しないため反応終了時には球状ナノ粒子しか存在しない状態となると考えられる。

一旦、球状のナノ粒子の核が生成すると、それに続くAu³⁺とAg⁺のAAによる還元反応においては新たな球状のコアを生成するより、既存のコアに堆積してサイズを拡大させるほうがエネルギー的に優位である。前述の部分エッチングにおいても、球状のコアがAgの割合の高い合金であることが分かっている。従って、コアの生成においてAu³⁺の還元が一部起きているとしても、スパイク成長段階では溶液中にはまだ十分な量のAu³⁺が残存しており、これによってコア表面からのスパイク形成が促進されると考えられる。また、XRDにはAgClのピークがみられており、過去の報告と同様に、粒子の表面で形成されたAgClがスパイクの生成に関与している可能性がある。初期核がある程度の大きさに成

長すると、粒子の表面積が増加することで、AgClの吸着に不均一性が生じ、Agナノ粒子からAuのスパイクが生成する報告にあるように、AgClが吸着されているサイトから優先的に金がやや多い針が生成するのではないかと推定される。コアの組成において、Ag比が高いことを考慮すると、スパイクはAuのガルバニ置換反応によって成長すると考えて矛盾はない。以下にスパイクの成長プロセスを示す。

コアの成長は非常に早く、おそらくコア表面のAgCl面からスパイクが成長する。このうち、堆積したAu面のみにおいて、残存Ag⁺のAAによる還元反応でAgの堆積が起きる。その結果、Au表面に薄く堆積したAgは残存Au³⁺によって急速に交換される。この、Agの堆積とAuによる交換反応の繰り返しがスパイクを成長させる。スパイク部がテーパ構造をとっているのは、Auの堆積量が次第に少なることによると考えられる。

合成条件のマトリックスから明らかなように、低温かつ非常に狭いHAuCl₄とAgNO₃の範囲の濃度においてのみスパイクボール型ナノ粒子が形成される。これはそれぞれの濃度、Au³⁺とAg⁺の比率、反応温度などが、スパイクボール型ナノ粒子の形成のためには非常に重要であることを示している。

3.4 まとめ

PVP存在下でAAを使ってマイルドな反応を用いることでAu-Ag合金花型ナノ粒子を作製したことを示した。FE-SEMデータから、ナノ粒子がプレートナノ粒子から成長することを示した。われわれはこのような花、スパイクボール型ナノ粒子がコントロールされた光学センサーやSERS機能が発見されると期待している。

参考文献

- (1) Murphy, C. J.; Sau, T. K.; Gole, A. M.; Orendorff, C. J.; Gao, J.; Gou, L.; Hunyadi, S. E.; Li, T. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 13857–13870.
- (2) Millstone, J.; Park, S.; Shuford, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 5312–5313.
- (3) Rodríguez-González, B.; Burrows, A.; Watanabe, M.; Kiely, C. J.; Liz Marzán, L. M. *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 1755–1759.
- (4) Yang, Y.; Wang, W.; Li, X.; Chen, W.; Fan, N. *Chem. Mater.* **2012**, *25*, 34–41.
- (5) Yin, Y.; Erdonmez, C. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 12671–12673.
- (6) Habas, S.; Lee, H.; Radmilovic, V. *Nature Mater.* **2007**, *6*, 692–697.
- (7) Tsuji, M.; Matsuo, R.; Jiang, P. *Cryst. Growth Des.* **2008**, *8*, 2528–2536.
- (8) Sajanalal, P. R.; Sreepasad, T. S.; Nair, a S.; Pradeep, T. *Langmuir* **2008**, *24*, 4607–4614.
- (9) Jiang, X.; Chen, W.; Chen, C. *Nanoscale Res. Lett.* **2011**, *6*, 32.
- (10) Tsuji, M.; Miyamae, N.; Hashimoto, M.; Nishio, M.; Hikino, S.; Ishigami, N.; Tanaka, I. *Colloids Surf. A* **2007**, *302*, 587–598.
- (11) Xia, X.; Zeng, J.; Oetjen, L. K.; Li, Q.; Xia, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 1793–1801.
- (12) Wang, Y.; Camargo, P. H. C.; Skrabalak, S. E.; Gu, H.; Xia, Y. *Langmuir* **2008**, *24*, 12042–12046.

- (13) Chen, J.; Benjamin, J.; Xia, Y. *Langmuir* **2007**, *23*, 4120–4129.
- (14) Pedireddy, S.; Li, A.; Bosman, M. *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 16640–16649.
- (15) Lu, L.; Kobayashi, A.; Tawa, K.; Ozaki, Y. *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 4894–4901.
- (16) Jiang, P.; Zhou, J.-J.; Li, R.; Gao, Y.; Sun, T.-L.; Zhao, X.-W.; Xiang, Y.-J.; Xie, S.-S. *J. Nano. Res.* **2006**, *8*, 927–934.
- (17) Sun, Y.; Mayers, B. T.; Xia, Y. *Nano Letters* **2002**, *2*, 481–485.
- (18) Zhang, H.; Okumura, M.; Toshima, N. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 14883–14891.
- (19) Rycenga, M.; Cobley, C. M.; Zeng, J.; Li, W.; Moran, C. H.; Zhang, Q.; Qin, D.; Xia, Y. *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 3669–3712.
- (20) Chen, J.; McLellan, J. M.; Siekkinen, A.; Xiong, Y.; Li, Z.-Y.; Xia, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 14776–14777.

第4章：特異な形態を有する金属ナノ粒子の形態形成と分光特性の相関解明

4.1 はじめに

一般にナノ粒子を液相で合成すると、生成するコロイドの形状は球状もしくはそれに類似した回転楕円体などの形状となる。これは、生成されるナノ粒子の形状がエネルギー的に最も低い状態で安定となるためである。しかし、近年の合成技術の向上に伴い、エネルギー的には不安定であるはずの、非球状ナノ粒子のコロイド溶液も作製可能となっており、多くの研究報告がある¹。例えば、プラズモニック特性の発現が期待される金属ナノ粒子に着目してみると、一般的に合成される球状のみならず、プレートやロッド、キューブなどのさまざまな形態をもつナノ粒子の生成に関する報告があり、また、同時にこれら非球状金属ナノ粒子は従来の球状ナノ粒子では得られない特異な光学特性を示すことも報告されている²。一般に、金属ナノ粒子による蛍光増強特性やラマン増強特性は局在プラズモンの電場強度が強く反映されることが知られている。すなわち、プラズモニック媒体としての性能は、形態や配列を精密制御することで、いかに強い局在プラズモン電場を形成できるかにかかっている。電場強度の定量的な評価については蛍光やラマン散乱を実測することはもちろん必要であるが、形態設計の段階ではシミュレーションを利用することが望ましい。プラズモン電場のシミュレーションにはいくつかの方法が知られているが、本研究では最も応用例の多い3次元の時間差分領域法 (FDTD) を用いて評価した。この方法によって、粒子の近傍の電場増強度分布、消衰・散乱・吸収スペクトルを計算し、実測スペクトルと比較して形態と分光特性の相関を定量的に評価することが可能となる。

FDTD によるシミュレーションが花型およびスパイクボール型粒子の消衰スペクトルをきわめてよく再現したため、古代ローマの遺物として知られるリュクルゴス杯のガラスおよび色調の再現に挑戦した。リュクルゴス杯はガラス内部に金属ナノ粒子が含まれており、このナノ粒子電子がプラズモン励起して、可視光スペクトルの青や緑の光を吸収・散乱する。これによって、リュクルゴス効果と呼ばれる透過光と散乱光で見える色彩が異なる現象をひきおこす。これまで、リュクルゴス効果と粒子の形状との相関は議論されてこなかった。そこで、散乱光と透過光について形状三角形平板状および 10 面体の銀ナノ粒子について FDTD 計算を行ったところ、消衰スペクトルがリュクルゴス杯とほぼ同様になることが明らかになった。そこで、硝酸銀水溶液の光還元法により三角形平板状および 10 面体の銀粒子を合成・成長させたところ、この溶液に白色光を当てるとリュクルゴス杯と同様に、前方からは灰緑色を呈し、後方すなわち透過光は赤色を呈した。消衰スペクトルは FDTD 計算とよく一致した。そこで、この粒子をゾルゲルガラス中に封入することを試みた。ゾルゲル反応中の収縮が激しく、得られたのは小片のみであったが、リュクルゴス杯と同様の色調をもつガラスの作製に成功した。

4.2 実験方法

4.2.1 散乱スペクトル測定

ナノ粒子の散乱スペクトルは積分球を用いない側方散乱による測定法を用いた³⁻⁵。1 cm 4面透明セルに花型またはスパイクボール型ナノ粒子の分散液を入れ、ハロゲンランプ (HL-2000, ocean optics) からの透過光および側方散乱光を

それぞれマルチモードファイバーでCCD分光器 (USB-2000, ocean optics) に導き散乱スペクトルを測定した。純水を参照試料とし、透過率 (T) から吸光度を計算した。一方、散乱スペクトルの補正には、可視域に吸収がない直径206 nmのラテックス粒子 (積水化学) の分散液を用いた。参照試料の散乱光強度と透過率からCCD分光器の散乱光の検出効率を求め、測定試料の散乱光強度の実測値から散乱効率を見積もった。ここで、散乱スペクトル形状には大きな角度依存性はないものと仮定した。試料溶液は吸光度が 0.1 以下となるよう調整した。希薄なナノ粒子分散液の吸光度Aは

$$A = \log (-T) = \sigma_{\text{ext}} Nl = (\sigma_{\text{sca}} + \sigma_{\text{abs}}) Nl$$

4-1

で与えられる。ここで、N は粒子濃度、l はセルの光路長、また、 σ_{ext} 、 σ_{scat} 、 σ_{abs} はそれぞれナノ粒子の消失係数、散乱係数、吸収係数を表す。

そこで、吸光度から得た消失スペクトルから散乱スペクトル ($\sigma_{\text{scat}}N$) を差し引くことにより、吸収スペクトルを求めた。

4.2.2 FDTD calculation

4.2.2-1 計算条件

花型ナノ粒子とスパイクボール型ナノ粒子のFDTD計算には3次元FDTDソフト、FDTD Solutions package (Lumerical Solutions) を用いた。計算を行うコンピュータにはDell Vostro 260S (Intel core i5-2400 processors 3.1 GHz, 4GBRAM) を使用した。すべてのFDTD計算にはTotal Field Scattered Field (TFSF) 光源を用いた。平面波であるTFSF 光源を粒子の周辺に設置したTotal fieldとその外側に設置し

たScattered fieldとの間に設置した。粒子の誘電率にはPlikにより報告されているAgもしくはAuの誘電率⁶を用いた。花型ナノ粒子とスパイクボール型ナノ粒子の計算において、グリッド幅を5 nm, 三角平板状と10面体ナノ粒子の計算においては3 nm,にし、光吸収と光散乱領域を、それぞれ150 nmと300 nm四方に設定した。計算の仮想時間を30 fsでおこない、電磁界分布と散乱、吸収断面積をはじめとして、計算で求めた消衰スペクトルを実際に測定した消衰スペクトルと比較を行った。

4.2.2-2 花型ナノ粒子モデル

花型ナノ粒子モデルにはすべてAgを用いた。中心に直径90 nm球を設置, 1層目は円プレートの半径を120 nmに, 厚さを5 nmに設定した。上方2層目は半径110 nm厚さ5 nm, 135度の扇形プレートを中心円プレートから20度傾けて, 90度ごとにそれぞれ4枚配置した。3層目は半径100 nm厚さ5 nm, 135度の扇方プレートを40度傾け2層目に対して45度の角度で4枚配置した。4層目は半径90 nm厚さ5 nm, 135度の扇方プレートを80度傾け3層目に対して45度の角度で4枚配置した。また下方の扇型プレートは, 上方のもの複製し, 180度回転させることで作製した。

花型ナノ粒子モデルはx軸に対して2回転対称であり, z軸に対して4回転対称である。そこで電場をFigure 4.1 (b) のように3方向から照射した。

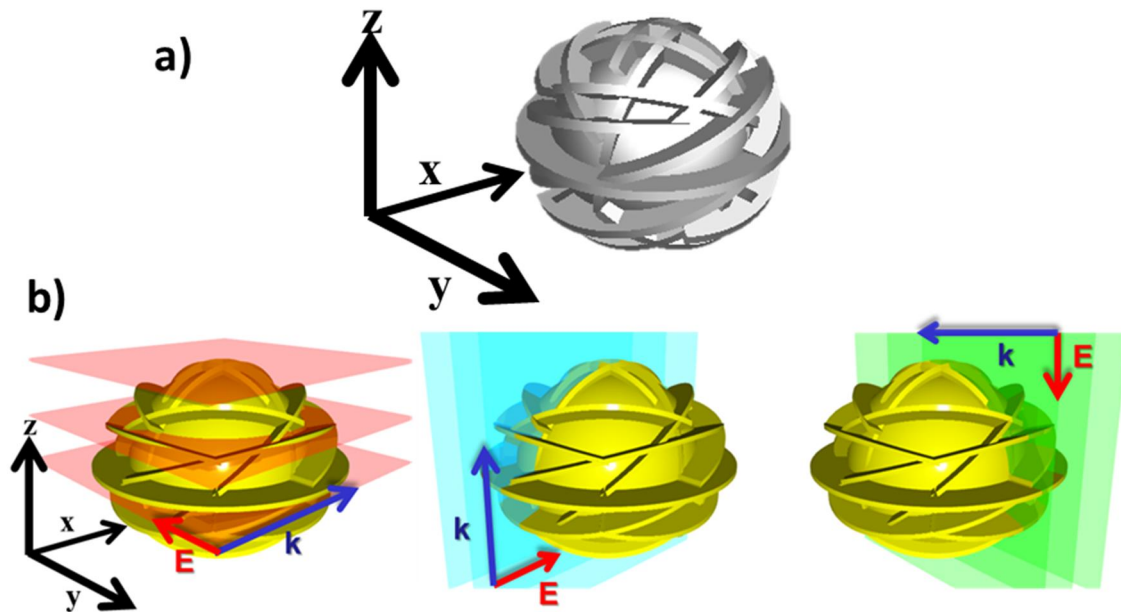


Figure.4.1 (a) FDTD 花型ナノ粒子 (Ag) 計算モデル; (b) 平面波の照射方向 (赤, 青および緑の面はそれぞれの平面波の照射方向に対する電場分布表示面)

4.2.2-3 スパイクボール型モデル

中心に直径 100 nm の Au 球を設置。スパイクには Ag を用い, 底面の直径 20 nm, トップ 直径 6 nm の球を設置, スパイクの全体の長さを 50 nm。Figure 4.2.に示すようにスパイクの数 26 本, 設置場所は球表面の 0, 45, 90°の位置に設置それを複製することで作製した。平面波は針の先端から照射した。

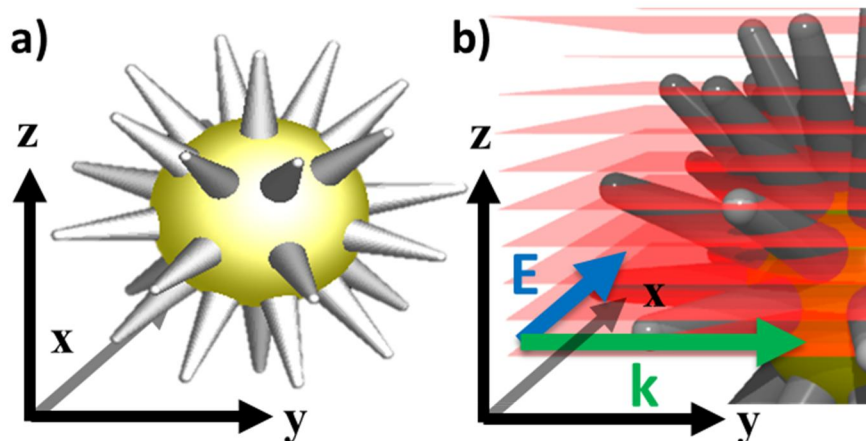


Figure 4.2 (a) FDTD スパイクボール型ナノ粒子 (Ag) 計算モデル; (b) 平面波の照射方向 (赤の面は電場分布表示面)

4.2.3 表面増強ラマン測定

SERS 測定にはラマン顕微鏡 (XploRA, HORIBA Jobin Yvon) を用いた。ラマン試料は DHQ (2,3- Dihydroxyquinoxaline) (ナカライテスク) を用い、レーザー波長は近赤外で花型ナノ粒子とスパイクボール型ナノ粒子それぞれのプラズモン波長に対応する 784.87 nm を用いた。DHQ は銀ナノ粒子に吸着することが報告されている⁷。そのため、作製した 2 つのナノ粒子に対しても同様に吸着することが期待されたため、DHQ を試料として選択した。

溶液中の SERS スペクトルは 1 mM DHQ に 50 倍濃縮した作製した花型ナノ粒子とスパイクボール型ナノ粒子それぞれを加えて、直後に測定した。

SERS 基板の作製は以下のようにして行った。予め 1 mM DHQ 50 μ l を MAS コートガラス表面に滴下し、風乾させた。花型ナノ粒子とスパイクボール型ナノ粒子の 50 倍濃縮液をそれぞれ DHQ の上から滴下し、風乾することで基板を作製した。顕微ラマン測定には 50 倍の VIS~NIR 用対物レンズを用いた。Figure 4.3.

に示すように, DHQ の針状結晶上部に吸着したスパイクボールナノ粒子が凝集した部分からの SERS スペクトルを測定した。

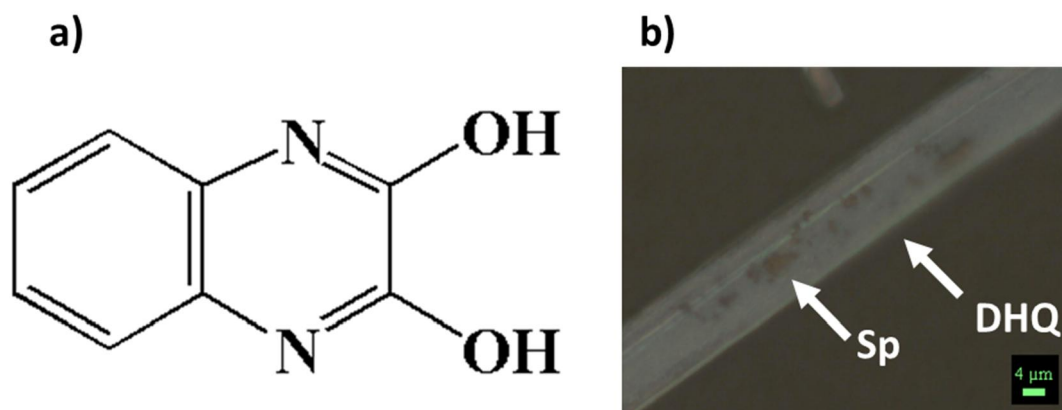


Figure. 4.3 (a) DHQ (2,3-Dihydroxyquinoxaline) の構造と

(b) ガラス基板上での SERS スペクトル測定における DHQ 結晶 (針状結晶) と
スパイクボール型ナノ粒子凝集体

4.2.4 リュクルゴス効果を有する銀ナノ粒子の作製と評価

Ag ナノ粒子の作製には Stampelcoskie らの手法⁹を参照した。まず, 0.2 mM 硝酸銀 (AgNO_3 , 99%) (ナカライテスク)と 1 mM クエン酸三ナトリウム (ナカライテスク), 強力な還元剤として 0.2 mM I-2959 ($\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_4$) の混合溶液を作製し、375 - nm LED (TOYOSTAR Corp., BL-10KI)を 1 h 照射した。銀ナノ粒子が生成されることで、溶液は暗い黄色になった。その後、この銀ナノ粒子にそれぞれ太陽光, 白熱灯 (MITSUBISHI, OSRAM), Xe ランプ (Asahi Spectra, MAX-302)を種々の時間照射した。

リュクルゴス杯と同様の色調をもつガラスの作製にはゾルゲル法と太陽光を照射した銀ナノ粒子を用いた。まず TEOS ($\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$) に対して 8:0.5 のモル比で水とエタノールを TEOS に加え 4 h かくはんし溶液 A を作製した。次に, TEOS :

銀ナノ粒子溶液: エタノールが 3:0.02:120 になるように混合し, 1 h かくはんし溶液 B を作製した。溶液 A と B を混ぜ合わせ、2 日間かくはんした後, 1 週間室温で乾燥させた。乾燥したサンプルを 12 時間 300°C で加熱処理を行いシリカゲルを作製した。

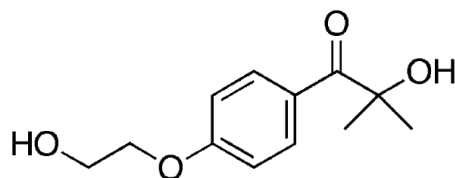


Figure 4.4 I-2959 の構造

4.2.4-1 三角形平板ナノ粒子と 10 面体ナノ粒子

三角形平板モデルにはすべて Ag を用いた。頂点から底辺まで 100 nm, 厚さを 20 nm の三角柱を作製し, それぞれの頂点に半径 10 nm, 高さ 20 nm の円柱を配置することで SEM 観察から確認されたナノ粒子と類似する形状を作製した。

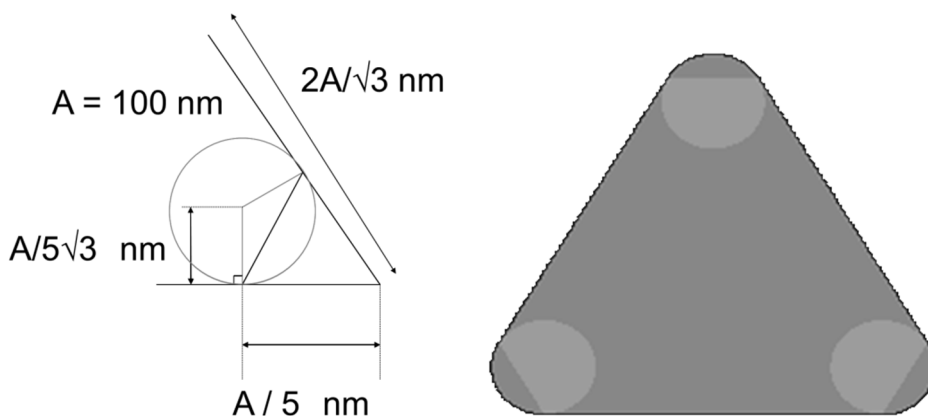


Figure4.5 三角平板ナノ粒子モデル

10 面体ナノ粒子モデルは中心の正五角形の対角線の長さを 100 nm にし, 上下にそれぞれ正五角形の対角線が $2i \text{ nm} (i \leq 49)$ ずつ短くなるよう 50 層積み重ね, 全体の高さが 40 nm になるように作製した。平面波を多角形の頂点方向, 辺方向,

上部からそれぞれ3方向から照射した。それぞれ得られた、消衰, 散乱, 吸収スペクトルを合成し評価した。

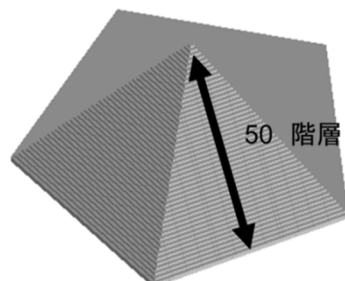


Figure 4.6 10面体ナノ粒子モデル

4.3 ナノ粒子の光学特性

4.3.1 消衰・散乱・吸収スペクトル

Figure 4.4, 4.5 はそれぞれ花型およびスパイクボール型の消衰・散乱・吸収スペクトルを示している。花型ナノ粒子の場合, 散乱の寄与は 600 nm 以下では宮中の寄与より小さいが, 640 nm 付近から逆に吸収の寄与のほうが大きくなっている。これは, 花型ナノ粒子自体の形状が花びら状の突起が複雑かつランダムに生成しているため, 共鳴的な吸収は単一サイズの粒子のように特定の波長ではなく, 比較的長波長の非常に幅広い波長領域で起きることに起因すると推定される。一方, スパイクボール型ナノ粒子の消衰スペクトルは 600~700 nm にややブロードなピークが観測された。このことは, 類似した形態をもつスパイクの場合, 特定の波長領域において共鳴的な光吸収が起きることを示唆している。後述するように, FDTD 計算によってもこのことが裏付けられる。

Figure 4.4, 4.5 はそれぞれ花型およびスパイクボール型の消衰・散乱・吸収スペクトルを示している。花型ナノ粒子の場合, 散乱の寄与は 600 nm 以下では吸収の寄与より小さいが, 640 nm 付近から逆に吸収の寄与のほうが大きくなっている。これは, 花型ナノ粒子自体の形状が花びら状の突起が複雑かつランダムに

生成しているため、共鳴的な吸収は単一サイズの粒子のように特定の波長ではなく、比較的長波長の非常に幅広い波長領域で起きることに起因すると推定される。一方、スパイクボール型ナノ粒子の消衰スペクトルは600~700 nmにややブロードなピークが観測された。このことは、類似した形態をもつスパイクの場合、特定の波長領域において共鳴的な光吸収が起きることを示唆している。後述するように、FDTD 計算によってもこのことが裏付けられる。

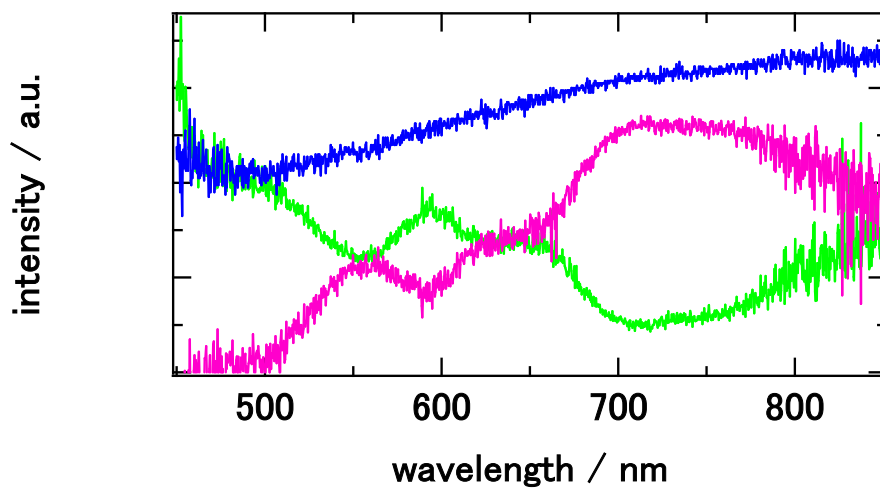


Figure 4.7 花型ナノ粒子の消衰 (青) 散乱 (緑) 吸収 (桃) スペクトル

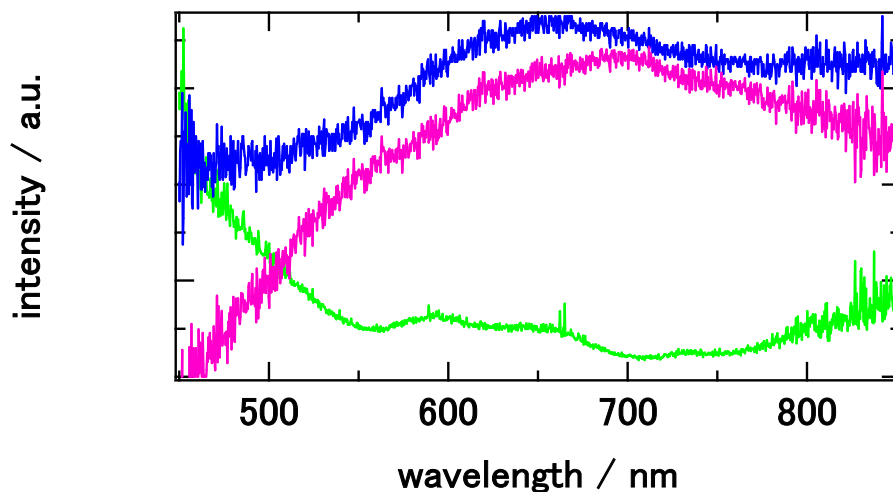


Figure 4.8 スパイクボール型ナノ粒子の消衰 (青) 散乱 (緑) 吸収 (桃) スペクトル

4.3.2 FDTD計算による光学特性の解明

4.3.2-1 花型ナノ粒子

FDTD 計算により得られた消衰スペクトルを Figure 4.6 に示す。一見して明らかかなように、いずれも非常にブロードであった。合計 3 つの平面波の照射方向によって得られたすべての消衰スペクトルは、実測の消衰スペクトルとほぼ一致することから、作製したモデルは妥当であると考えられる。計算による消衰スペクトルが 900 nm 付近に極大を有することから、電場分布計算は 900 nm の平面波を照射しして行った。

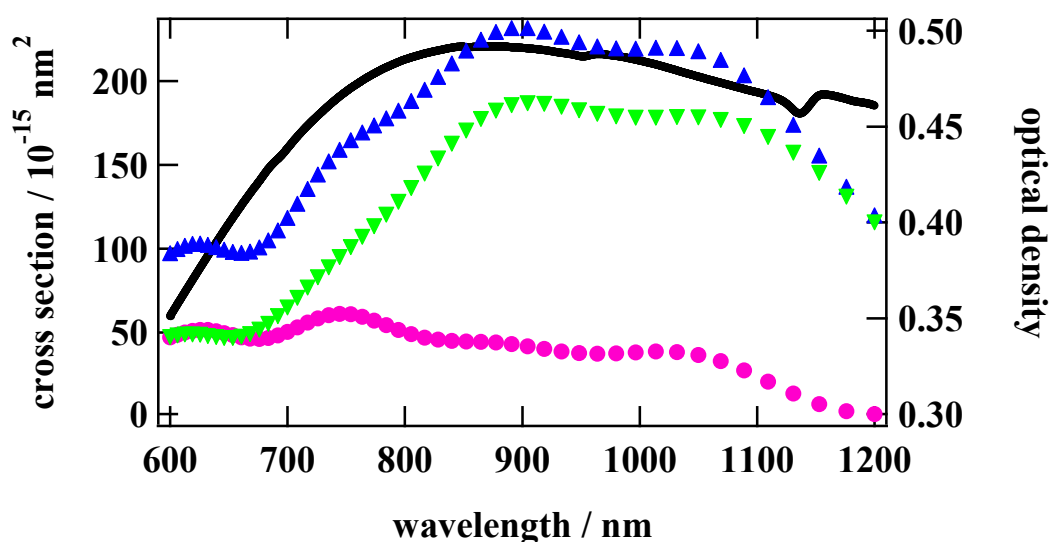


Figure 4.9 FDTD 計算による花型ナノ粒子の

消衰 (青) 散乱 (緑) 吸収 (桃) 断面積と実際に測定した消衰スペクトル (黒)

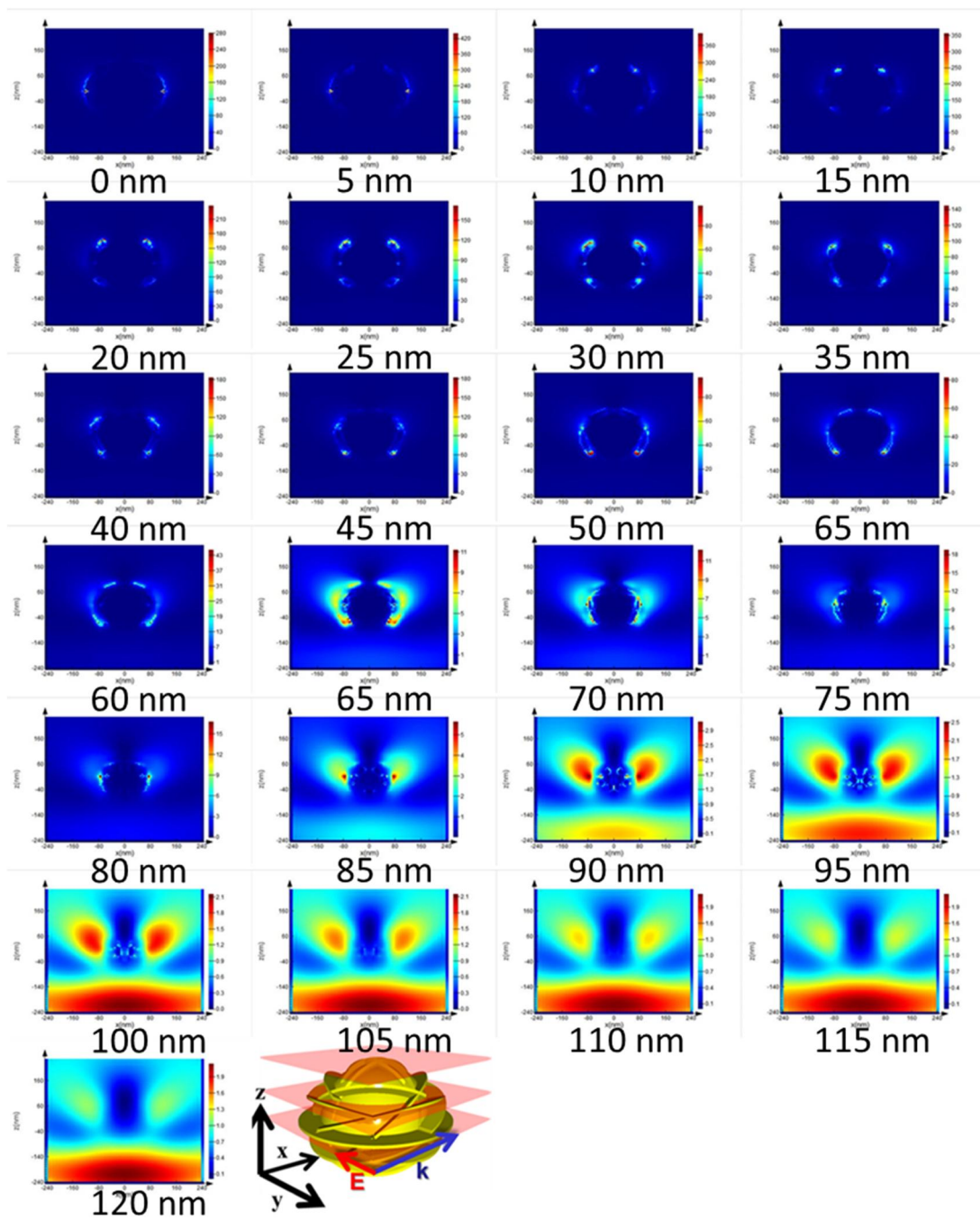


Figure 4.10 900 nm の平面波を x 軸方向に照射したときの花型ナノ粒子の電場分布 (xy 平面に中心から毎 5 nm の断面図を表示)

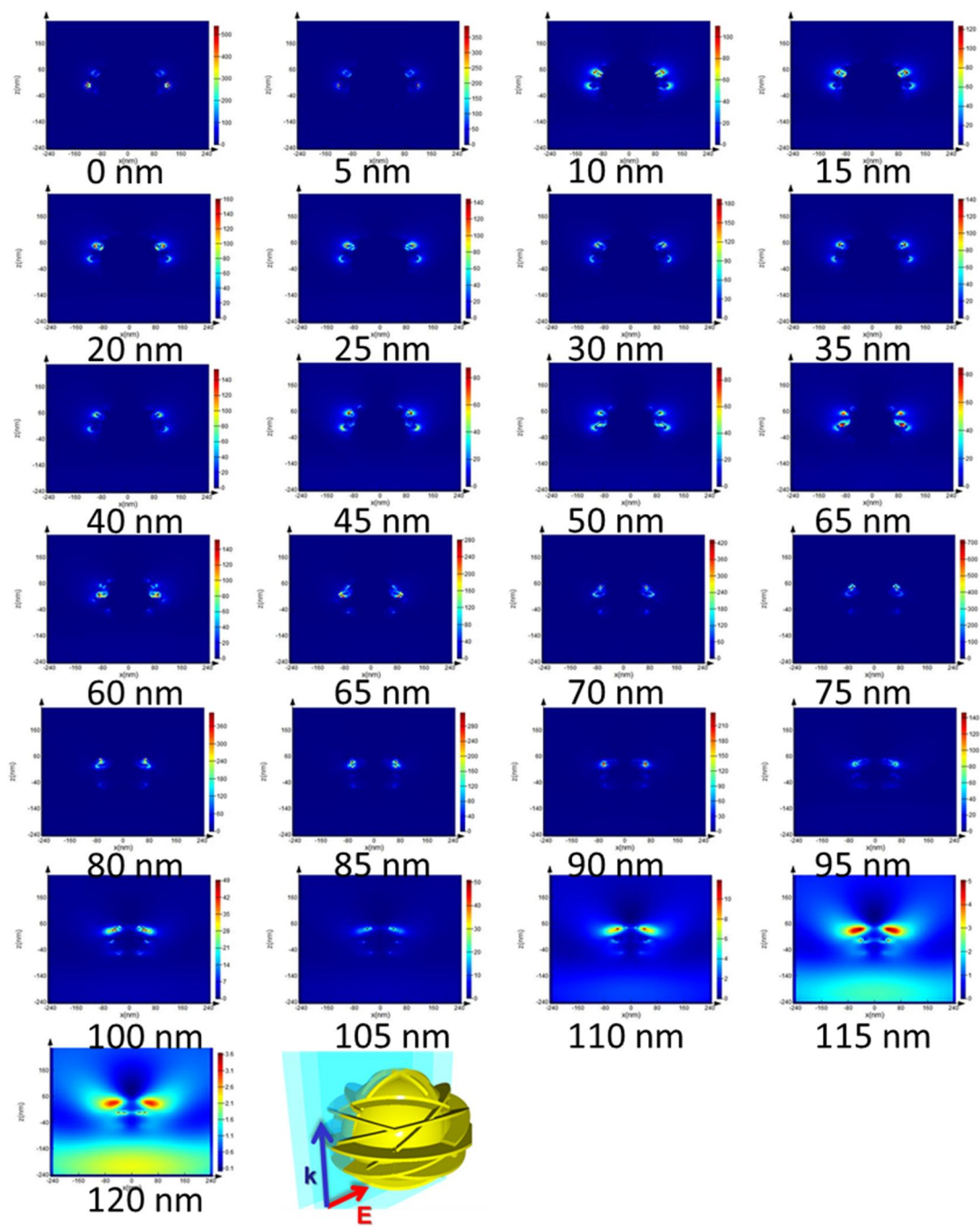


Figure 4.11 900 nm の平面波を z 軸方向に照射したときの花型ナノ粒子の電場分布 (xz 平面に中心から毎 5 nm の断面図を表示)

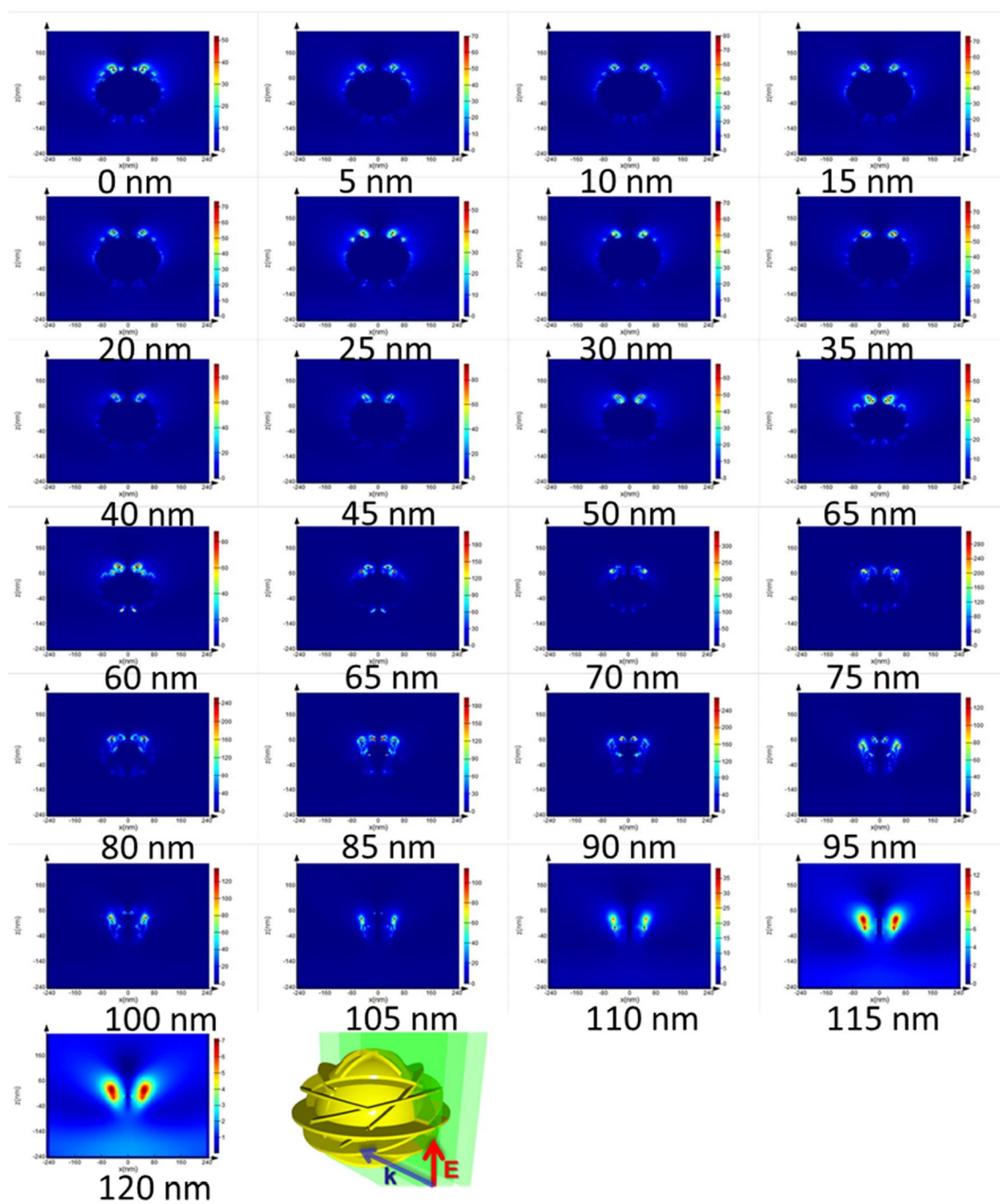


Figure 4.12 900 nm の平面波を y 軸方向に照射したときの花型ナノ粒子の電場分布 (yz 平面に中心から毎 5 nm の断面図を表示)

Figure 4.10 ~ 4.12 は, 3 つの平面波の照射方向に対して, それぞれ x 軸, y 軸, z 軸で 5 nm ごとにスライスした平面の電場分布の計算結果を示す。各イメージ中の色は, 増強された電場強度の大きさを表すが, スケールはそれぞれ異なっている。xy 平面に対して平行に平面波を照射した場合, 電場に対して平行かつ中心を貫く一直線状の中心プレート周縁で電場が局在していることがわかり, その増強度は入射光の 420 倍以上であった。また, 最も注目すべきは, Figure 4.11 の 2 枚の花びらが重なっている V 字型の部分で 700 倍以上もの局所的な電場強度が得られたことである。これは, 2 枚の花びらの間の微小空間が効果的にプラズモン電場をため込み増強することによって, いわゆる「ホットサイト」として機能することを示唆している。

4.3.2-2 スパイクボール型ナノ粒子

花型ナノ粒子と対照的に, スパイクボール型ナノ粒子は全く異なった光学特性を示した。スパイクボール型ナノ粒子のモデルは等方性であるため, 光学特性は平面波の波長のみ依存する。計算により得られた消衰スペクトルは 720 nm と 1180 nm の 2 つの極大波長を示した。これらの消衰スペクトルも吸収と散乱の寄与をそれぞれを含み, 短波長領域ではした消衰スペクトルとほぼ一致した (Figure 4.13) 。計算と実測による消衰スペクトルが一致したことから, 作製したモデルは妥当であると考えられる。

実測と計算のそれぞれ 2 つのバンドの存在が確認されたことは, スパイクボール型ナノ粒子には 2 つのプラズモンモードが存在することを示唆する。つまり, スパイクの構造が基部と先端部の直径にくらべて十分長いことにより, ナノロッドと類似した transverse モードと longitudinal モードに対応する共鳴的な吸収帯をもつことが明らかになった⁸。

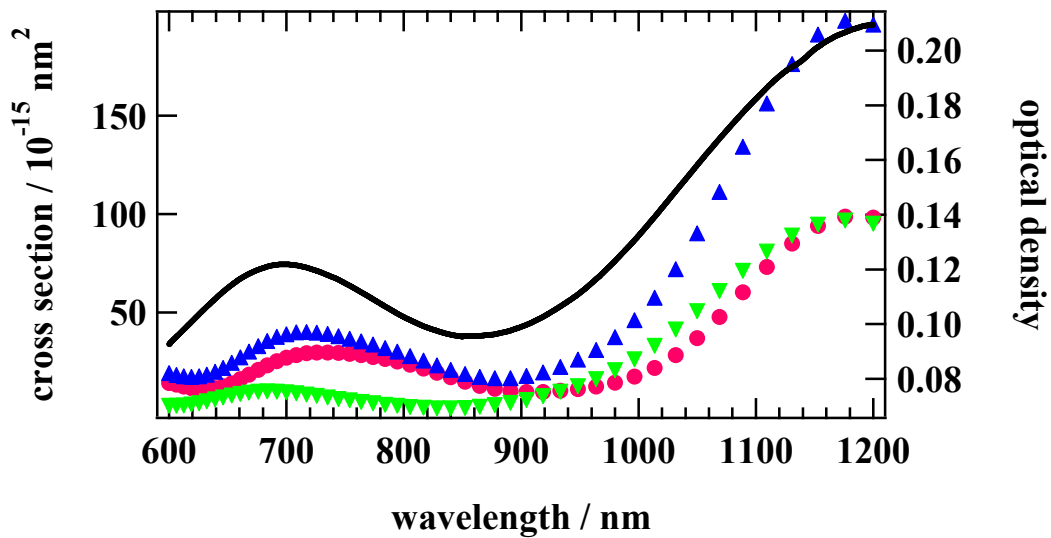


Figure 4.13 FDTD計算によるスパイクボール型ナノ粒子の消衰 (青) 散乱 (緑) 吸収 (桃) 断面積と実際に測定した消衰スペクトル (黒)

消衰スペクトルにおける2つのバンドの存在を考慮して、電場分布計算は750 nmと1200 nmでそれぞれ行った。Figure 4.14, 4.15に、z軸方向にそれぞれで750 nmと1200 nmの平面波を照射して、毎5 nm刻みでスライスして計算した電場強度分布を示す。この図において、電場の伝播方向はy軸方向である。

Figure 4.14, 4.15から明らかなように、電場方向に平行な配置にあるスパイクは光に応答し、増強電場の局在が励起波長にかかわらずスパイクの近傍で観測された。強い増強電場の局在は、750 nmで励起した場合は、スライス高0 nmと10 nm, 60 nmで確認された。また、1200 nmの場合は、0 nmと40 nm, 50 nm, 60 nm, 70 nmで起こった。注目すべきところは、増強電場の局在はスパイク周縁部で起きていることである。先述のように、消衰スペクトルの750 nmと1200 nmのバンドはそれぞれスパイク部における表面プラズモンのtransverseモードとlongitudinalモードに対応すると予想される。それにもかかわらず、どちらの波長でもスパイク先端付近で電場の局在が起こっている。これは、スパイクがロッドではなくテーパ状構造をしていることによる、電場の超集束効果に起因する

と考えられる⁹。そのため、テーパー状のスパイク中腹で発生した増強電場はスパイク表面を伝播していくことで先端付近に局在すると考えられる。

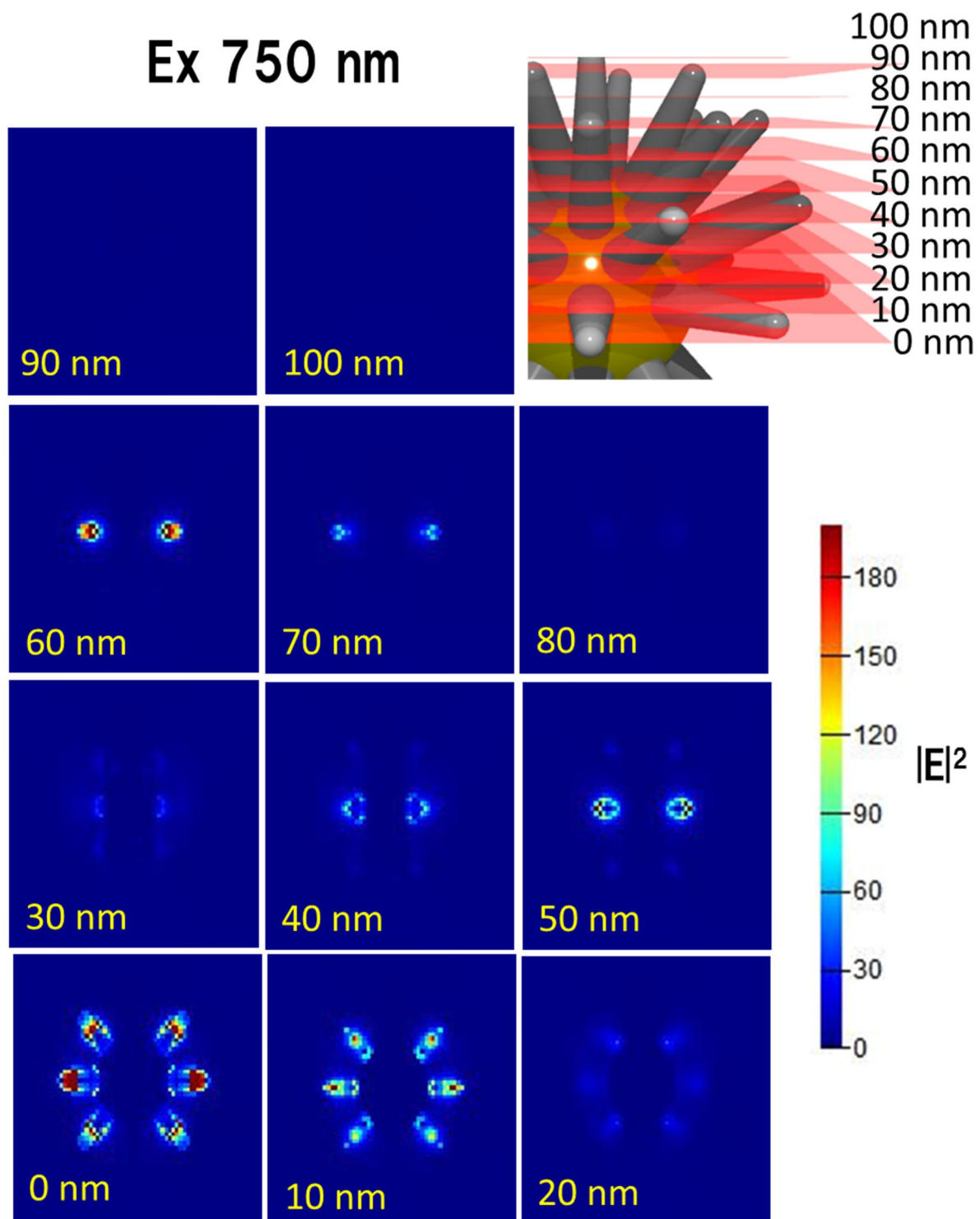


Figure 4.14 750 nm の平面波を x 軸方向にスパイクの先端部から照射したときのスパイクボール型ナノ粒子の電場分布 (xy 平面に中心から毎 5 nm の断面図を表示)

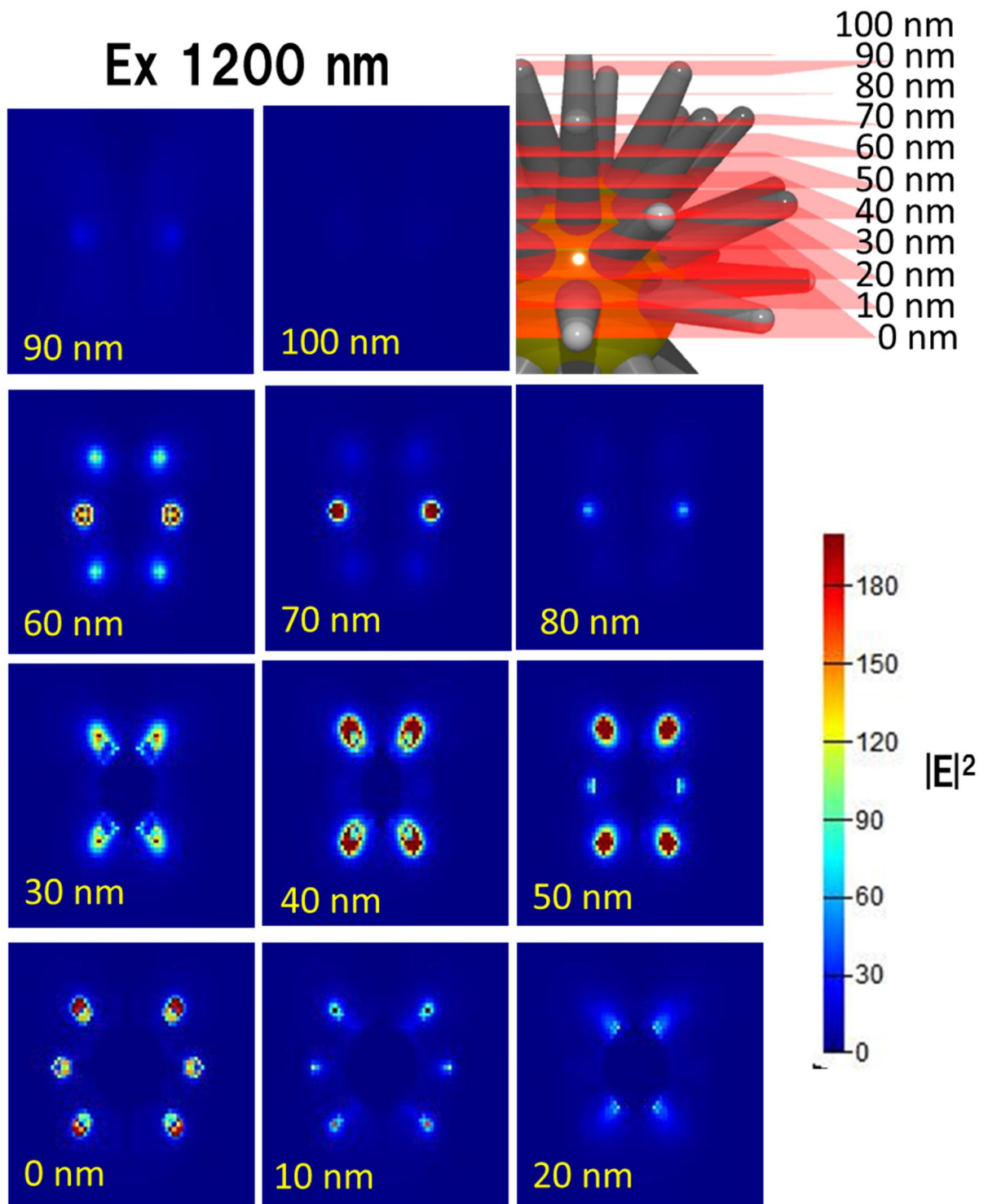


Figure 4.15 1200 nm の平面波を x 軸方向にスパイクの先端部から照射したときのスパイクボール型ナノ粒子の電場分布 (xy 平面に中心から毎 5 nm の断面図を表

4.3.2 表面増強ラマン (SERS)

溶液中で測定した DHQ のみのラマン及び SERS スペクトルを Figure 4.16 に示す。Figure 4.16 の赤のスペクトルはスパイクボール型ナノ粒子を含む溶液中で測定された DHQ のスペクトル、緑は花型ナノ粒子を含む溶液中、青のスペクトルは対照である DHQ 水溶液のラマン測定されたラマンスペクトルである。ナノ粒子を含まない対照水溶液中のスペクトルには振動バンドがわずかに観測されたのみであったのに対し、スパイク型ナノ粒子を含む溶液中でのスペクトルには明瞭な振動バンドが観測された。このことは、スパイクボール型ナノ粒子は DHQ に対して強い SERS 活性を示すことが明らかになった。SERS スペクトルを DHQ のラマンスペクトルと比較すると、ラマンシグナルのシフトが観測された。このことから、花型、スパイクボール型ナノ粒子上に DHQ 分子がその N 原子が配位することで吸着していると考えられる。

一方、Figure 4.17 よりガラス基板に固定した試料からの SERS スペクトルも花型、スパイクボール型ナノ粒子ともに明瞭に観測された。ラマンシグナルのシフトは花型ナノ粒子で大きく観測された。

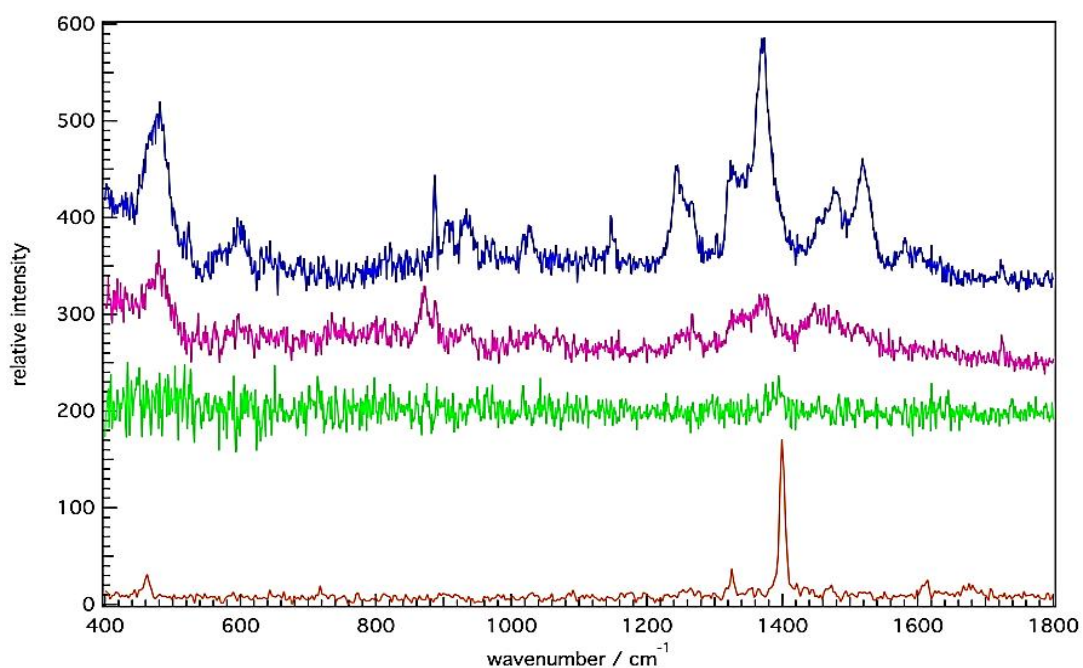


Figure 4.16. 溶液中の花型ナノ粒子と DHQ (赤), スパイクボール型ナノ粒子と DHQ (青) および DHQ (緑)、微結晶の DHQ(橙)の SERS スペクトル

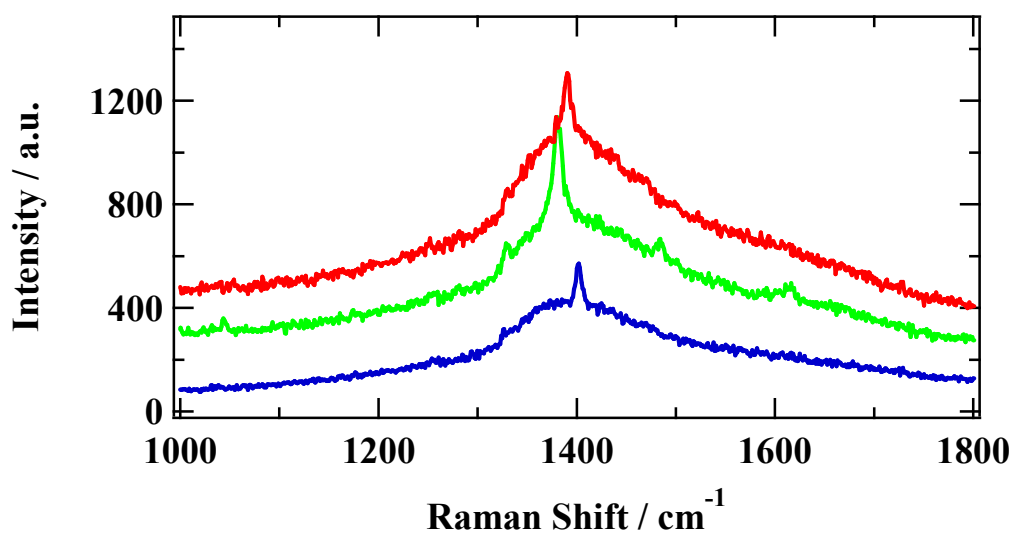


Figure 4.17 ガラス基板上的の花型ナノ粒子と DHQ (緑), スパイクボール型ナノ粒子と DHQ (赤) および DHQ (青) の SERS スペクトル

4.3.3 銀ナノ粒子によるリュクルゴス効果の再現

Figure 4.18 はそれぞれ Xe ランプを 68 h (AgNP-Xe-68 h), 白熱光を 288 h (AgNP-IL-288 h), 太陽光を 4 month (AgNP-Sun-4 mo) 照射した Ag ナノ粒子である。この 3 種類のサンプルは長時間、光を照射することで散乱光と透過光が異なる色を示すリュクルゴス効果を持ったナノ粒子が生成されていることが確認された。AgNP-Xe-68 h, AgNP-IL-288 h, AgNP-Sun-4 mo の透過光は、それぞれオレンジ色, 赤色, 青色を示し, 反射光はすべて緑がかった色であった。また, AgNP-Xe-68 h, AgNP-IL-288 h, AgNP-Sun-4 mo の反射スペクトルは, 散乱スペクトルを含み, 透過スペクトルは消失スペクトルと一致する。AgNP-Xe-68 h の消衰スペクトルは 500 nm 付近に極大をし, 反射スペクトルも 500 nm 付近に極大を示した。消衰ピークと反射ピーク波長が一致することで, それぞれ違う着色を示すと考えらる。これまでの Ag ナノ粒子溶液の着色は, ほとんどプラズモン吸収によるものであったが, 作製したナノ粒子は散乱の寄与によって 2 色性を示すことが明らかになった。AgNP-IL-288 h, AgNP-Sun-4 mo についても同様の結果を示した。さらに, 反射光は, AgNP-Xe, -Sun, -IL の順にレッドシフトしていくことが分かった。これは粒子作製時の照射光に依存しており, Xe ランプ (460 nm), 太陽光 (500 nm), 白熱光 (900 nm) の順と対応している。この結果は Stamplecoskie らの単色 LED を照射した研究⁹と一致している。また, AgNP-Xe, -IL の銀ナノ粒子をそれぞれ SEM で観察したところ, Figure 4.19 より AgNP-Xe は 10 面体が多く含まれそのサイズはおよそ 100 nm 程度あり, AgNP-IL は三角平板の形状を有し, そのサイズは 60–100 nm であることが分かった。

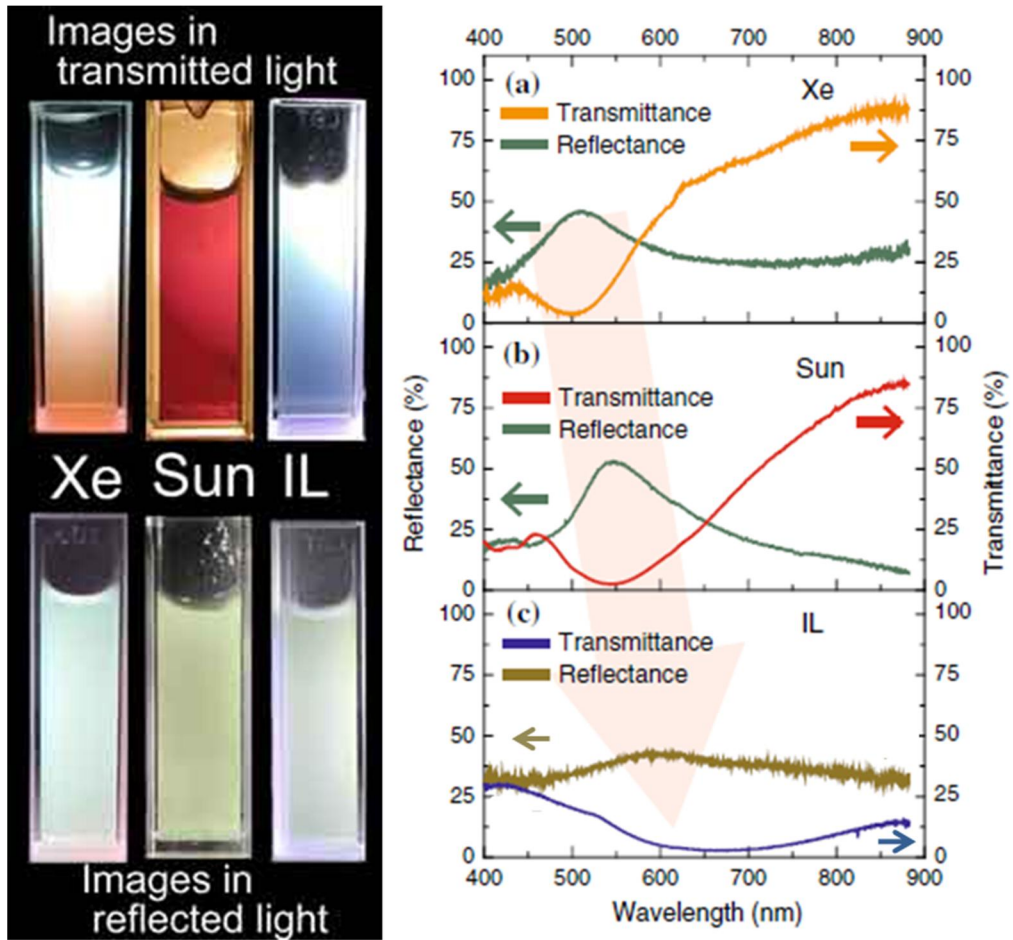


Figure 4.18 Xe ランプを 68 h (AgNP-Xe-68 h), 白熱光を 288 h (AgNP-IL-288 h), 太陽光を 4 month (AgNP-Sun-4 mo) 照射した Ag ナノ粒子の透過光と反射光の写真とスペクトル

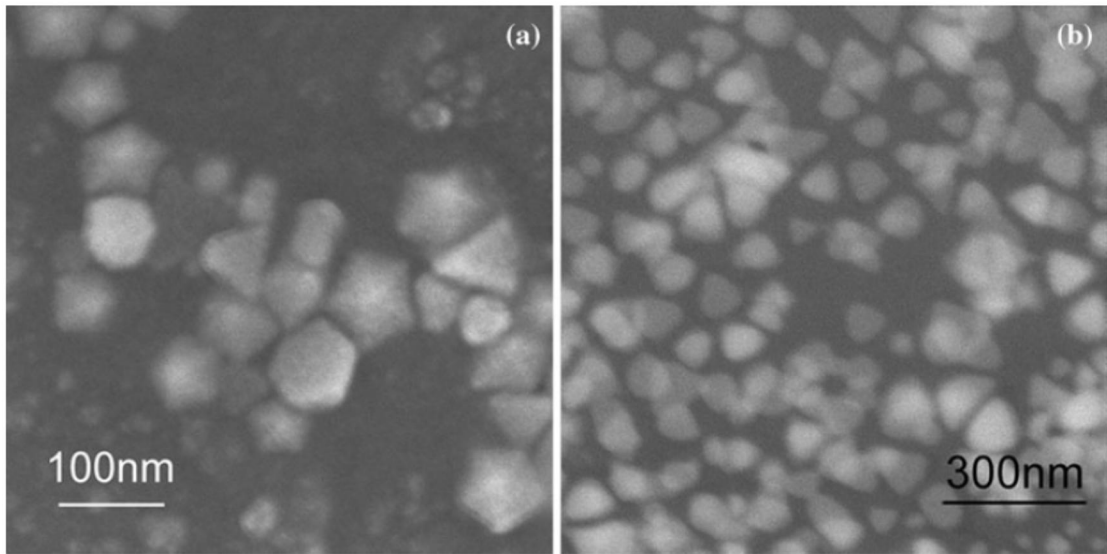


Figure 4.19 (a)AgNP-Xe-68 h と(b)AgNP-IL-288 h の SEM 画像

FDTD 計算により得られた三角平板銀ナノ粒子と 10 面体銀ナノ粒子の消衰, 散乱, 吸収スペクトルを Figure 4.20 に示す。これらのスペクトルは三方向から平面波を照射したそれぞれのスペクトルを足し合わせたものである。三角平板銀ナノ粒子と 10 面体銀ナノ粒子ともに、それぞれの極大波長付近での散乱スペクトルの占める割合が消衰スペクトルの 50%程度であることがわかる。したがって、透過光と散乱光の 2 色性はそれぞれナノ粒子の散乱と吸収に対応することがわかる。しかし、それぞれの粒子サイズ (~ 50 nm) を小さくすると吸収スペクトルが消衰スペクトルに寄与する割合が多くなることによってリュクルゴス効果の 2 色性が失われる。

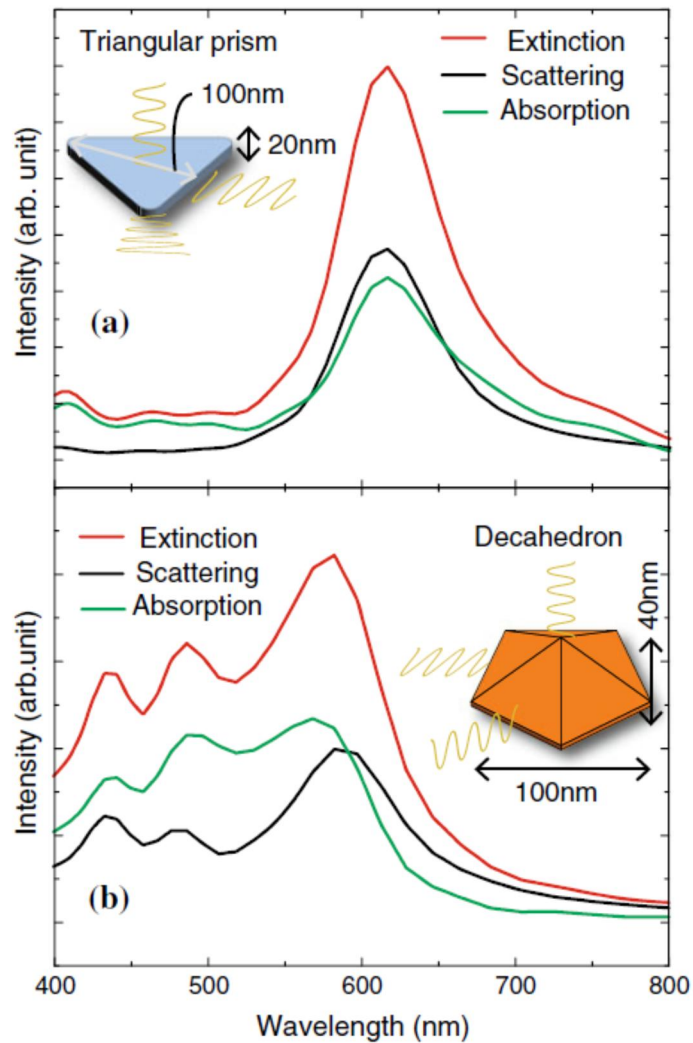


Figure 4.20 三角平板銀ナノ粒子と10面体銀ナノ粒子の消衰(赤),散乱(黒),吸収スペクトル(緑)

太陽光を照射して作製した銀ナノ粒子を担持したシリカゲルはゾルゲル反応中の収縮が激しく、得られたのは小片のみであった。しかしリュクルゴス杯と同様に透過光の赤色と散乱光の緑色の2色性を有することが分かった。

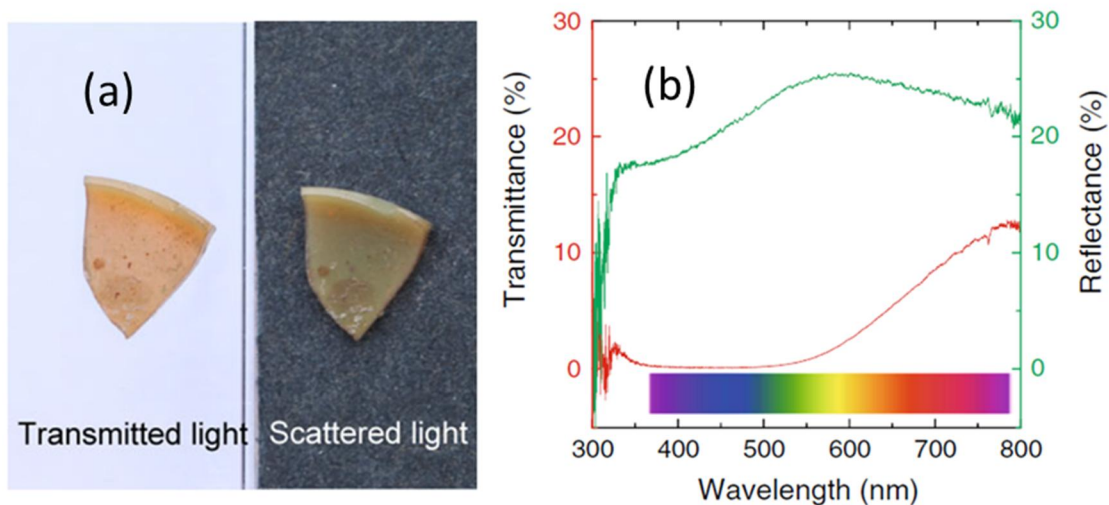


Figure 4.21 リュクルゴス効果を示す銀ナノ粒子を含むシリカゲル写真と透過スペクトルと反射スペクトル

4.4 まとめ

花型およびスパイクボール型ナノ粒子の光学特性を FDTD 計算と実測に基づいて評価し、いずれも強い電場増強特性を有することを明らかにした。花型ナノ粒子は実測により 600~900 nm にブロードな光吸収を示し青色を呈する。このスペクトルがどのようなプラズモン電場に起因するかについて、花型ナノ粒子のモデルを構築して FDTD 計算を行った。花型ナノ粒子に波長 900 nm の平面波を照射すると、平面波の進行方向に対して垂直方向の花びら状プレート端部に強い電場が局在し、その強度は入射光の 420 倍に達した。また、プレート同士が重なっている部分にも 700 倍以上の強い電場が局在し、いわゆるホットサイトを形成することが判明した。また、通常のナノ粒子においては消衰スペクトルには光吸収だけではなく散乱も大きく寄与することが多いが、このバラ型ナノ粒

子においては吸収の寄与は非常に小さく、プラズモン散乱が優先することが明らかになった。

一方、スパイクボール型ナノ粒子の場合は入射波長に強く依存し、波長 750 nm の光ではスパイクの先端付近にプラズモン電場が局在するのに対し、1200 nm ではスパイクの先端部に入射光の 1000 倍以上もの増強電場が局在した。このことから、消衰スペクトルの短波長のピークは針の *transverse* モードで、長波長ピークはスパイクの *longitudinal* モードであることが明らかになった。スパイク型ナノ粒子はバラ型ナノ粒子に比べてプラズモン電場の増強特性が良好であった。そこで、DHQ の標準試料を用いて表面プラズモン増強ラマン (SERS) 測定を試みたところ、非常に強い SERS 活性を持つことが明らかになった。

参考文献

- (1) Sajanalal, P. R.; Sreepasad, T. S.; Samal, A. K.; Pradeep, T. *Nano Rev.* **2011**, *2*, 1–62.
- (2) Murphy, C. J.; Sau, T. K.; Gole, A. M.; Orendorff, C. J.; Gao, J.; Gou, L.; Hunyadi, S. E.; Li, T. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 13857–13870.
- (3) 朝日剛 化学 **2005**, *60*, 12–17.
- (4) Micali, N.; Mallamace, F.; Castriciano, M.; Romeo, A.; Spettroscopiche, T.; Cnr, I. T. S.; Inorganica, C.; Analitica, C.; Fisica, C.; Naturali, P.; Cnr, I.; Messina, S. *Anal. Chem.* **2001**, *73*, 4958–4963.

- (5) Sosa, I. O.; Noguez, C.; Barrera, R. G. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 6269–6275.
- (6) Palik, E. D. *Handbook of Optical Constants of Solids I - III*; **1991**; Vol. 2.
- (7) Osaki, T.; Yuuki Kuge *Res. Bull. Fukuoka Inst. Tech.* **2008**, *40*, 251–254.
- (8) Link, S.; El-Sayed, M. *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 8410–8426.
- (9) Stockman, M. *Phy. Rev. Lett.* **2004**, *93*, 137404.
- (10) K. G. Stampecoskie, J. C. Scaiano, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 1825–1827.

5 章：総括

近年、表面プラズモンと呼ばれる金属ナノ構造体と光に関する研究が進展し、これらのナノ・マイクロ構造体が光電場と強く相互作用することにより光の群速度を制御できること、光を微小空間に束縛し、閉じ込める機能を有することなどの優れた特性が見出されている。中でも局在プラズモンは2つの金属ナノ構造の間隙 (ギャップモード) や金属ナノ構造体の先端部に強く光電場が局在すること (超集束) からその光電場の制御に注目が集まっている。

しかしながら、粒子の配列の制御や先鋭部をもつ異形ナノ粒子の形成過程には不明な点が多く、再現性のよいプロセスの確立はもちろん、配列・形態と分光特性の相関を解明した例は少ない。

そこで本論文ではこのような背景に基づき、金ナノ粒子によるギャップモードの簡便な作製方法を確立するとともに、プラズモン蛍光増強、特異な形態をもつ異形金属ナノ粒子を再現性よく合成するプロセスの確立、形成過程、形態および分光特性について実験を行い分光特性などについて議論した。

2章では金ナノ粒子を生物試料の蛍光顕微測定に適した親水性ガラス基板上を20, 40 nmの金コロイド溶液に浸漬させるだけで、金コロイドが高密度に吸着固定化されたプラズモン媒体をそれぞれ簡便に作製することに成功した。さらに、粒子同士の接近によるプラズモン電場同士を相互作用させたギャップモードと呼ばれる増強電場の形成を確認した。一方、20, 40 nm金コロイド吸着固定化した基板に蛍光性試料TPPSを吸着させプラズモン蛍光増強特性を比較したところ、40 nm金コロイド - TPPS吸着基板を600 nmで励起した場合 $E_f = 30$ 以上の蛍光強度を得ることに成功した。

3章では研究では金イオンと銀イオンの共存系において、高分子安定剤であるポリビニルピロリドン (PVP) 存在下、アスコルビン酸による還元反応を行うことにより、異形銀金合金ナノ粒子の形成過程と光学的特性に関して、系統的な研究を展開した。その結果、PVPの有無によってバラの花(花型ナノ粒子)もしくは雲丹(スパイクボール型ナノ粒子)のような特異な形態をもつ青色の銀金合金ナノ粒子の合成に成功した。その形状は、濃度や反応温度などの種々の要因によって変化することが明らかになった。さらに、成長過程を吸収スペクトルで観測するとともに、急速分離法により成長途中のナノ粒子中間体を分離することに成功した。このナノ粒子中間体を走査電子顕微鏡 (SEM) と誘導結合プラズマ (ICP) で分析することにより、花型ナノ粒子は Au の割合が高い球状のナノ粒子が生成され、プレート状に成長していくことが判明した。その後、プレート中心部から複数のプレートが生成することで花のように成長していくことが分かった。一方、PVP 希薄条件では、初期形成核からのスパイクの伸長が優先されるため、球状粒子の表面に鋭いトゲ状の構造を多数有するスパイクボール型ナノ粒子が選択的に形成されることが明らかになった。このようにして、特定の異形構造を選択的かつ再現性よく大量合成する方法を確立するとともに、その形成機構と光学特性の解明に成功した。

4章では、花型およびスパイクボール型ナノ粒子の光学特性を FDTD 計算と実測に基づいて評価し、いずれも強い電場増強特性を有することを明らかにした。花型ナノ粒子は実測により 600~900 nm にブロードな光吸収を示し青色を呈する。FDTD 計算において、花型ナノ粒子に波長 900 nm の平面波を照射すると、平面波の進行方向に対して垂直方向の花びら状プレート端部に強い電場が局在し、その強度は入射光の 400 倍以上に達した。また、プレート同士が重なっ

ている部分にも 700 倍以上の強い電場が局在し、いわゆるホットサイトを形成することが判明した。一方、スパイクボール型ナノ粒子の場合は入射波長に強く依存し、波長 750 nm の光ではスパイクの先端付近にプラズモン電場が局在するのに対し、1200 nm ではスパイクの先端部に入射光の 800 倍以上もの増強電場が局在した。このことから、消衰スペクトルの短波長のピークは針の transverse モードで、長波長ピークはスパイクの longitudinal モードであることが明らかになった。そこで、DHQ の標準試料を用いて表面プラズモン増強ラマン (SERS) 測定を試みたところ、非常に強い SERS 活性を持つことが明らかになった。

今後の課題としてあげられるのは、40 nm 金コロイド吸着基板上では TPPS が J- 会合をしていることが明らかになり、今後この現象を解明していくことでギャップモードを効率よく利用できるバイオデバイスの設計、開発などの大きな礎となるに違いない。一方、異形のナノ粒子に関しては、局所部分の成長メカニズムの解明には細部の元素組成を TEM-EDX で測定する必要がある。また、PVP の保護の様子や、アスコルビン酸による還元メカニズムを SAXS や XANES などを用いて調べることにより、粒子の詳細なメカニズムが明らかになるだろう。電場増強に関しては、近接場光学顕微鏡を使用して、金属異形ナノ粒子 1 個、あるいは 2 個の連結体、さらには金属表面上のナノ構造などをターゲットとして、広範な分光測定を行う必要があることである。このことにより、表面プラズモン励起による真の局在および増強効果を直接的に観測し、ナノメートル領域への光制御に対する基礎を作ることが必要である。ナノ領域の光電場の局在と増強は、種々のバイオ分子のその場観察、バイオセンサーの開発、ナノ構造光素子の開発など様々な応用と直結しているため、単なる現象だけにとどまらず、新しい分野への応用が期待できる。

最後に、ナノテクノロジーという言葉が各方面で大きく取り上げられ、今まさに微小領域の研究、応用が花開こうとしている。今後、次々に新材料、新規素子が開発され、その物理・化学現象を解明する必要性が増えてくることは容易に想像される。そのような時期に本研究におけるナノ領域の一端を担えることを期待するとともに、幅広い研究領域を包括するナノテクノロジー分野のさらなる発展を期待する。

謝辞

本研究は、京都府立大学 生命環境科学研究科 応用生命科学専攻 石田昭人教授の下で行った研究成果をまとめたものであります。研究の場と、機会を与えてくださり、感謝の意を表す次第であります。本論文をまとめるにあたり、終始懇切なる御指導、御鞭撻を賜りました石田昭人 教授に心より感謝申し上げます。

本研究における金属組成分析のための ICP の使用につきましては、京都府立大学 矢内純太教授に深く感謝いたします。電子顕微鏡像観察, X 線光電子分光測定, 電子線マイクロアナライザ分析およびご助言いただいた中小企業センター 北垣 寛氏, 服部 悟氏に深く感謝いたします。さらに、増強ラマン測定に協力して下さった株式会社堀場製作所 中田靖 氏, 紫藤真由子 氏に深く感謝いたします。

最後に京都府立大学 生命環境科学研究科 応用生命科学専攻 機能分子設計化学講座 の歴代の院生, 並びに学生の方々に感謝します。

2014 年 6 月