

令和 3 年度
修士論文

高次局在表面プラズモン共鳴を発現する
銀ナノ構造体の作製と磁気円二色性

三重大学大学院 工学研究科
分子素材工学専攻
量子ナノ機能化学研究室
420M339 南雲 雄希

目次

1.序論.....	1
1-1.局在表面プラズモン共鳴(Localized surface plasmon resonance=LSPR) ^[1-2]	1
1-2.LSPR の磁気光学応答・表面マグネトプラズモン ^[2-3]	2
1-3.本研究の目的	2
2.球状 Ag ナノ粒子の MCD 研究 (I)	3
2-1.研究目的	3
2-2.実験 (I)	3
2-2-1.試薬.....	3
2-2-2.球状 Ag ナノ粒子の合成 ^[4]	4
2-2-3.測定装置	6
2-2-4.測定条件吸収スペクトル測定	6
2-2-5.TEM 観察	6
2-3.結果・考察 (I)	7
2-3-1.TEM 像観察および粒径分布測定.....	7
2-3-2.吸収測定(測定溶媒:H ₂ O)	9
2-3-3.MCD 測定(測定溶媒:H ₂ O)	12
3.Au@Ag コアシェルナノロッドの MCD 研究 (II)	15
3-1.本研究の目的	15
3-2.実験 II	16
3-2-1.試薬.....	16
3-2-2.Au@Ag コアシェル NR①②③の合成 ^[5]	17
3-2-3.測定装置	19
3-2-4.測定条件	19
3-2-5.TEM 観察	19
3-3.結果と考察 II	20
3-3-1.TEM 像観察およびロッド長分布測定	20
3-3-2.吸収スペクトル測定 (測定溶媒:H ₂ O)	22
3-3-3.MCD 測定 (測定溶媒:H ₂ O)	24
4.結論.....	26
4-1. 球状 Ag ナノ粒子の MCD 研究について	26
4-2. Au@Ag コアシェルナノロッドの MCD 研究について	26
5.参考文献	27
6.謝辞.....	28

1.序論

1-1.局在表面プラズモン共鳴(Localized surface plasmon resonance=LSPR) ^[1-2]

Au や Ag に代表される貴金属ナノ粒子に光(電場)を入射することで、粒子内の自由電子が分極し、自由電子の集団振動を引き起こす。そのため、分極した自由電子の振動数と入射光の振動数が共鳴する時(プラズマ振動数)、非常に強い光の吸収が生じる。この現象を LSPR といい、金属の種類、粒子のサイズや形状などの影響を強く受けることが知られている。

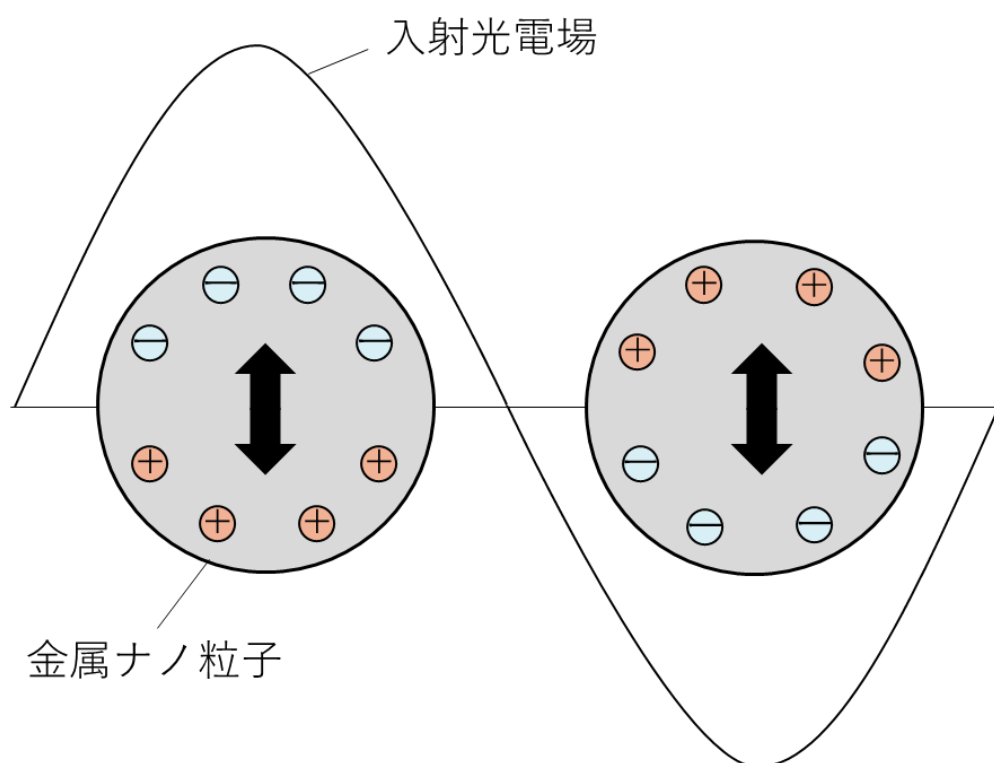


図 1.LSPR の模式図

1-2.LSPR の磁気光学応答・表面マグネトプラズモン^[2-3]

本来、非磁性体金属である Ag や Au は、磁気光学応答をほぼ示さない。しかし、近年の研究によると、これらをナノ粒子にすることで、そのナノ粒子が示す LSPR が非常に大きな磁気光学応答(例えば、ファラデー効果:磁場が印加された状態で、物質中に光が通過する際に、その偏光状態に変化が生じる現象)を発現することが明らかになっている。本研究では、LSPR の磁気光学応答を表面マグネトプラズモンと呼ぶ。これは、左右円偏光の吸収の差を計算する円二色性(Circular Dichroism=CD)を応用し、入射光と平行に磁場を印加した状態で円二色性を測定する磁気円二色性(Magnetic Circular Dichroism=MCD)分光法によって検出可能である。表面マグネトプラズモンの原理は、金属ナノ粒子に左右円偏光を入射した時、入射光と平行に磁場を印加することで、円軌道で動く電子の集団運動に対しその振動数が増減するようにローレンツ力が付与されることで、そのプラズマ振動数が左右にシフトすると考えられている。例えば、長波長側のピークではローレンツ力が自由電子の振動数を減少させる向きに働き、その結果 LSPR はレッドシフトを示す。

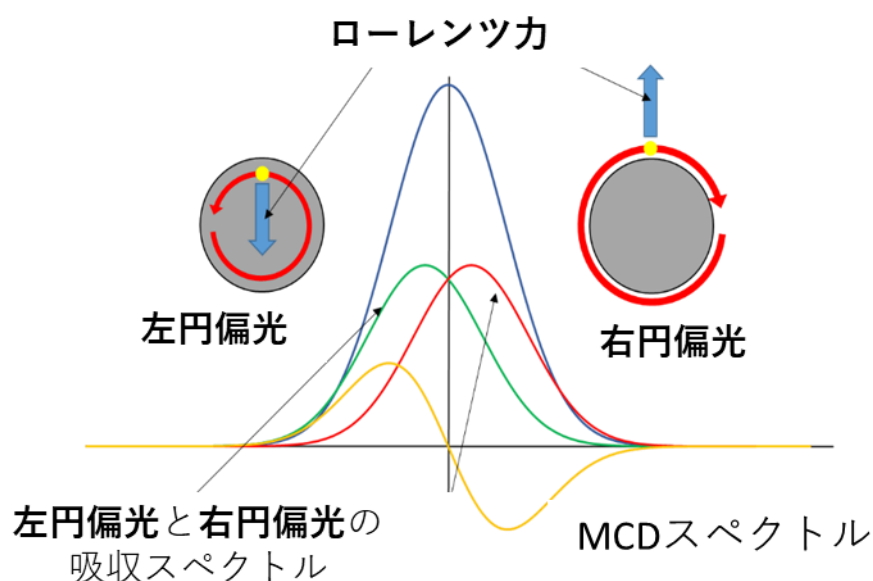


図 2.MCD スペクトルにおける表面マグネトプラズモンの模式図

1-3.本研究の目的

本研究は、Ag ナノ構造体が発現する表面マグネトプラズモンの磁気光学特性を明らかにすることを目的とする。Ag ナノ構造体としては（Ⅰ）球状 Ag ナノ粒子、および（Ⅱ）Ag ナノロッドを選択することとした。

2.球状 Ag ナノ粒子の MCD 研究（I）

2-1.研究目的

粒子の直径が数十 nm 程度の球状 Ag 粒子では、通常 LSPR に基づく電子の集団運動は双極子モードのみであるが、約 60nm を超えると双極子モード以外に四重極子共鳴などの高次モードの応答が発現する。本研究では、サイズが 60nm 以上の球状 Ag ナノ粒子を精密に作製し、双極子モードの他、四重極子等の高次 LSPR モードが関わるマグネトプラズモニクスの基礎的知見を得る目的として、それらの光学特性および磁気円二色性（MCD）応答を調査した。

2-2.実験（I）

2-2-1.試薬

- ・クエン酸三ナトリウム二水和物

$\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 分子量 294.10

和光純薬工業株式会社

- ・タンニン酸

$\text{C}_{76}\text{H}_{52}\text{O}_{46}$ 分子量 1701.20

シグマアルドリッチ

- ・硝酸銀

AgNO_3 分子量 169.87

和光純薬工業株式会社

2-2-2.球状 Ag ナノ粒子の合成^[4]

<Ag シード作製>

1. 100mL の 3 口丸底フラスコに、蒸留水 50mL とクエン酸三ナトリウム二水和物 73.5 mg とタンニン酸 8.51 mgを加え、100°Cに設定した加熱マントルで約 500rpm で攪拌しながら加熱した。
2. 沸騰が始まったところで硝酸銀 (25mM、0.5mL) を加え、30 分間加熱・攪拌を続け、直径 15~20nm の Ag シードを得た。

<Ag ナノ粒子成長>

1. 100mL の 3 口丸底フラスコに、Ag シード溶液 (9.75mL) と蒸留水 8.25mL を加え、90°Cに設定した油浴にて 500rpm で攪拌しながら加熱した。
2. 約 90°Cの温度でクエン酸ナトリウム (250μL、25mM)、タンニン酸 (750μL、2.5mM)、硝酸銀 (500μL、25mM) を 1 分おきに加え、25 分間 90°Cで加熱を続けることで、直径 30~35nm のほぼ球状の Ag ナノ粒子を含む溶液を得た。(シードから見て第一世代のこの溶液を G 1 と呼ぶ。)
3. G 1 を次のシード溶液として使用し、1. 2 のプロセスを再度繰り返した。
4. 1 で使用する Ag 溶液を順次調整することにより、次第に大きなサイズの Ag ナノ粒子を得た。
5. 最終的に直径約 200nm の Ag ナノ粒子 G 9 まで成長させた。

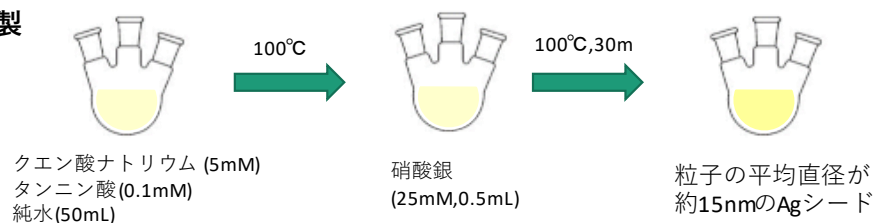
上記の Ag シード作製および成長の手順を模式的に図 3 にまとめる。

<Ag ナノ粒子精製>

1. 得られた Ag ナノ粒子分散溶液を 10000rpm で 10 分間遠心分離することにより精製し、過剰なタンニン酸を除去した。

以下では、試料 G 6 ~ G 9 の評価を行った。

• Agシード作製



• Agナノ粒子成長



⋮

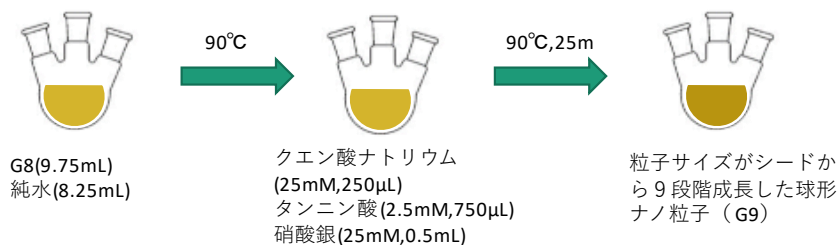


図3. 球状 Ag ナノ粒子の合成図

2-2-3.測定装置

- ・吸収スペクトル測定 HITACHI U-4100 紫外可視吸収分光光度計
- ・MCD(磁気円二色性)測定 JASCO J-820 円二色性分散計
- ・透過型電子顕微鏡(TEM) 日本電子株式会社 透過型電子顕微鏡(JEM-1011)

2-2-4.測定条件吸収スペクトル測定

(A) 吸収スペクトル測定

- ・測定範囲:200~900
- ・走査速度:300nm/min
- ・セル:石英セル(5mm)

(B) 磁気円二色性(MCD)測定

- ・測定範囲:200~900nm
- ・走査速度:200nm/min
- ・データ間隔:1nm
- ・レスポンス:0.5sec
- ・バンド幅:1nm
- ・積算回数:4 回
- ・スリット幅:120 μ m
- ・セル:石英セル (5mm)
- ・測定溶媒:H₂O

2-2-5.TEM 観察

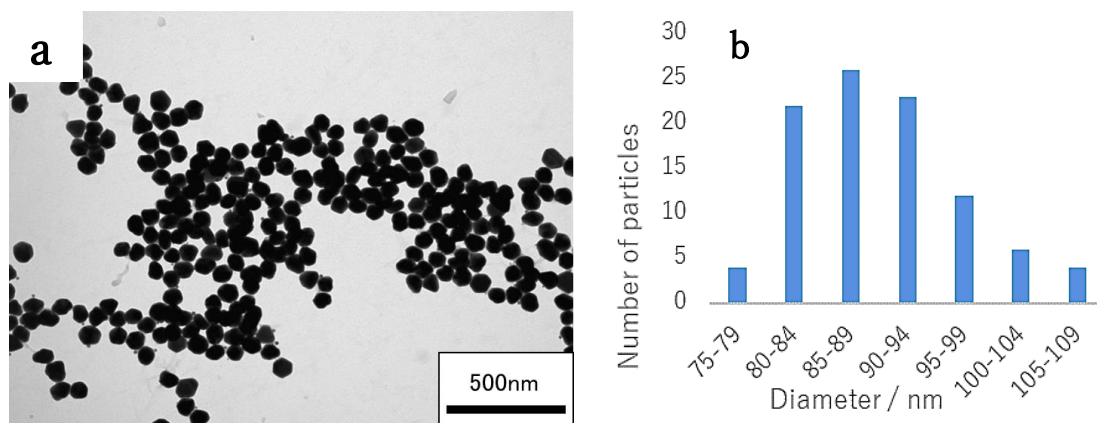
- ・電圧:80kV

2-3.結果・考察（I）

2-3-1.TEM 像観察および粒径分布測定

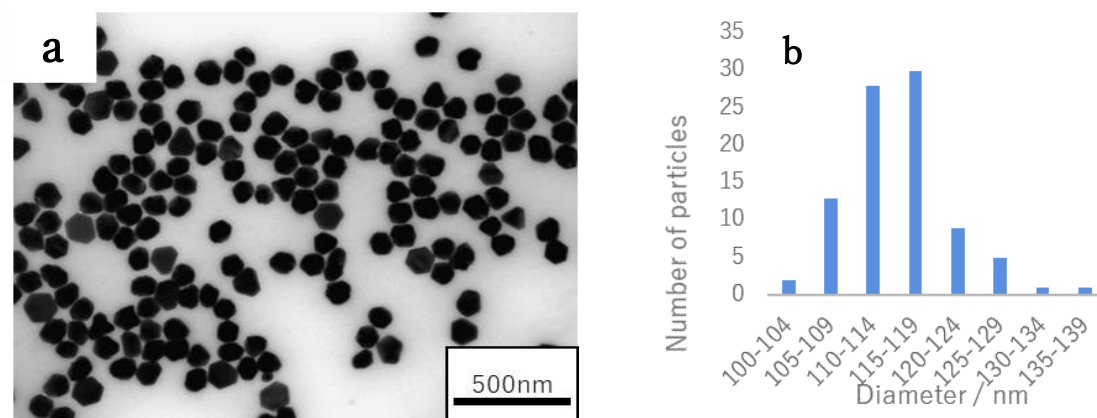
形態観察を行うために、4 種類のサイズの異なる Ag ナノ粒子 G 6～G 9 の TEM 像観察を行った（図 4～7 (a)）。TEM 像より、すべてのサンプルの形状は球形であった。しかし、厳密には多くの Ag ナノ粒子がファセットを持った構造をしており、シード成長の工程を経るごとにその特徴が強く表れていることが確認された。

撮影した TEM 画像をもとに粒径分布測定を行った（図 4～7 (b)）。粒径分布測定の結果を表 1 に示す。表 1 より、Ag ナノ粒子のサイズ成長が確認された。サイズの成長に伴って粒径分布の幅も大きくなったが、どのサンプルも標準偏差が 12.5%未満と高い均一性を示した。



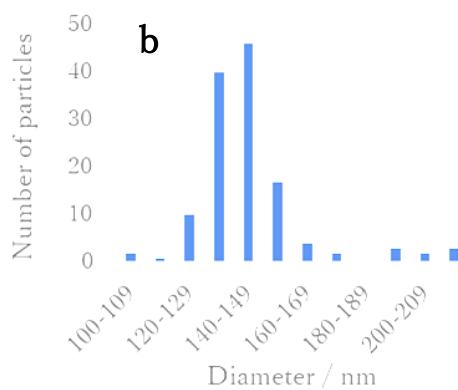
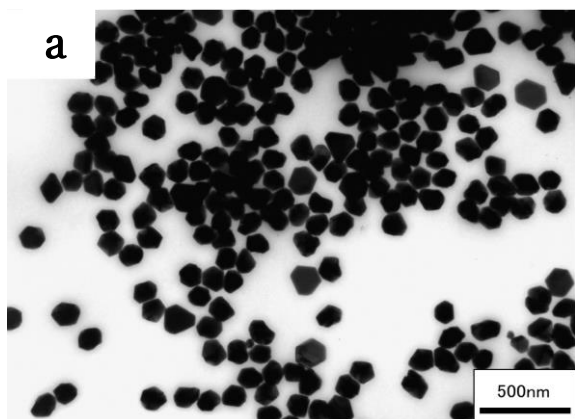
平均直径：89.7nm / 標準偏差：6.7nm

図 4. (a)G 6 の TEM 像,(b)G 6 の粒径分布



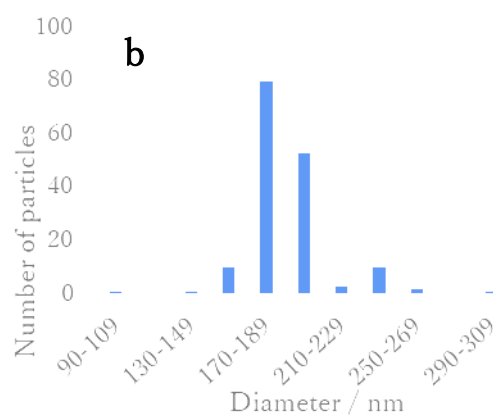
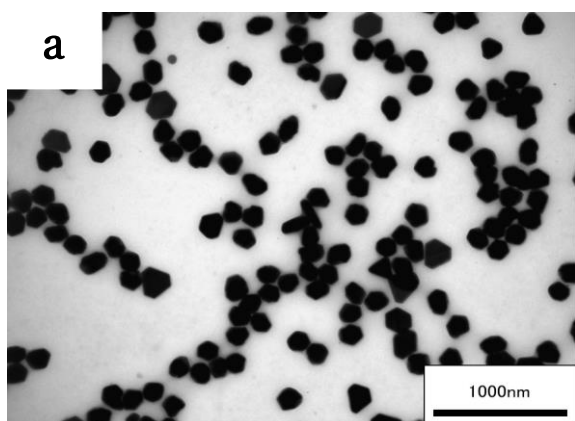
平均直径：117.4nm / 標準偏差：9.9nm

図 5. (a)G 7 の TEM 像,(b)G 7 の粒径分布



平均直径：145.4nm / 標準偏差：18nm

図6. (a)G8のTEM像,(b)G8の粒径分布



平均直径：191.2nm / 標準偏差：24nm

図7. (a)G9のTEM像,(b)G9の粒径分布

	平均直径(nm)	標準偏差(nm)
G 6	89.7	6.7
G 7	117.4	9.9
G 8	145.4	18
G 9	191.2	24

表1.粒径分布測定の結果

2-3-2.吸収測定(測定溶媒:H₂O)

球状 Ag ナノ粒子の G6～G9 について吸収測定を行った。G6～G9 の吸収スペクトルをそれぞれ図 8～11 に示す。吸収スペクトルでは、粒子のサイズが G6 から G9 にかけて大きくなるにつれて位相遅延によって双極子の LSPR に起因するピークが徐々にレッドシフトし、短波長領域に四重極子や八重極子などの高次の多極モードが出現した。G6～G9 はそれぞれ 475nm、516nm、580nm、660nm の位置に双極子のピークが、405nm、402nm、421nm、440nm の位置に四重極子のショルダーピークが確認された。四重極子の位置も粒子サイズに依存し、粒子サイズの増加とともに明確なピークへと変化した。サンプル G9 の吸収スペクトル(図 11)にのみ、380nm 付近に八重極子由来のショルダーが確認されたが、これは非常に弱いものであった。G6～G9 すべての吸収スペクトルに、350nm でサイズに依存しないバルクプラズモン由来のショルダーが確認された。

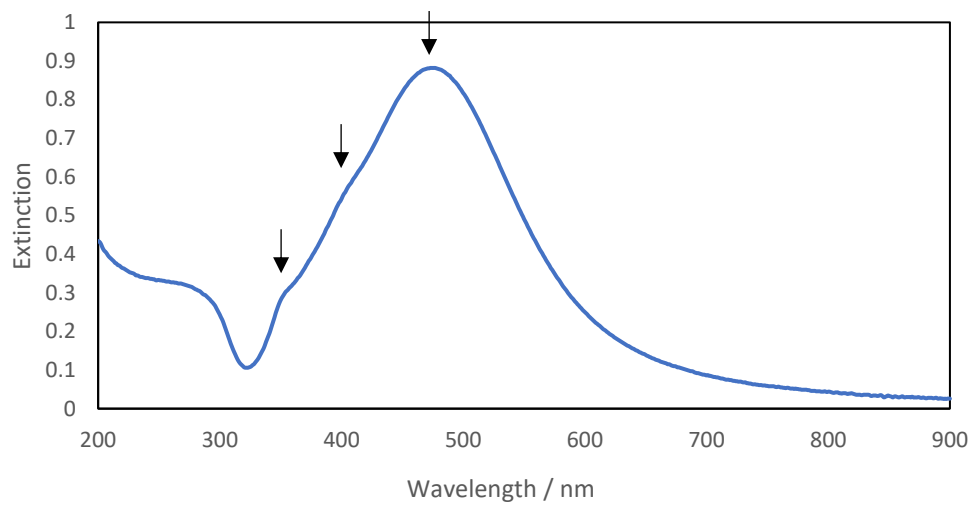


図8.球形 Ag ナノ粒子 G6 の吸収スペクトル

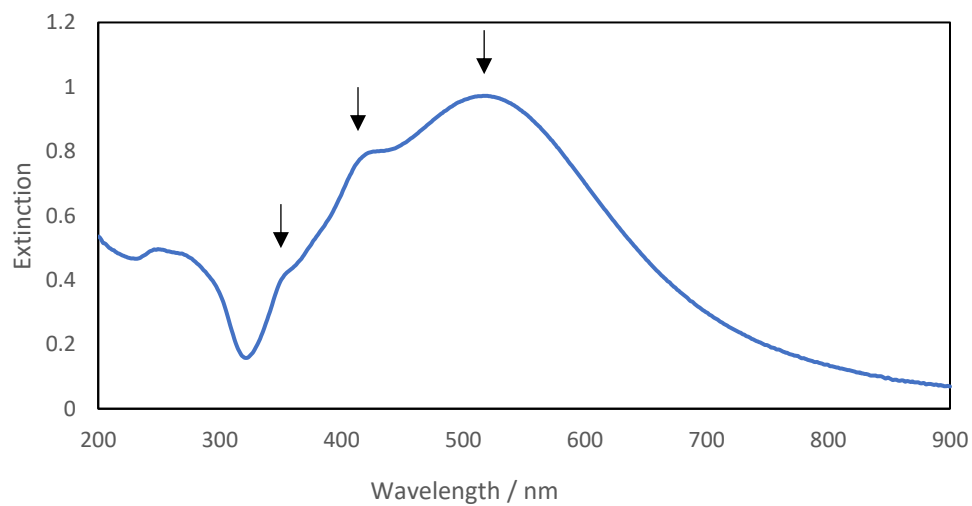


図9.球形 Ag ナノ粒子 G7 の吸収スペクトル

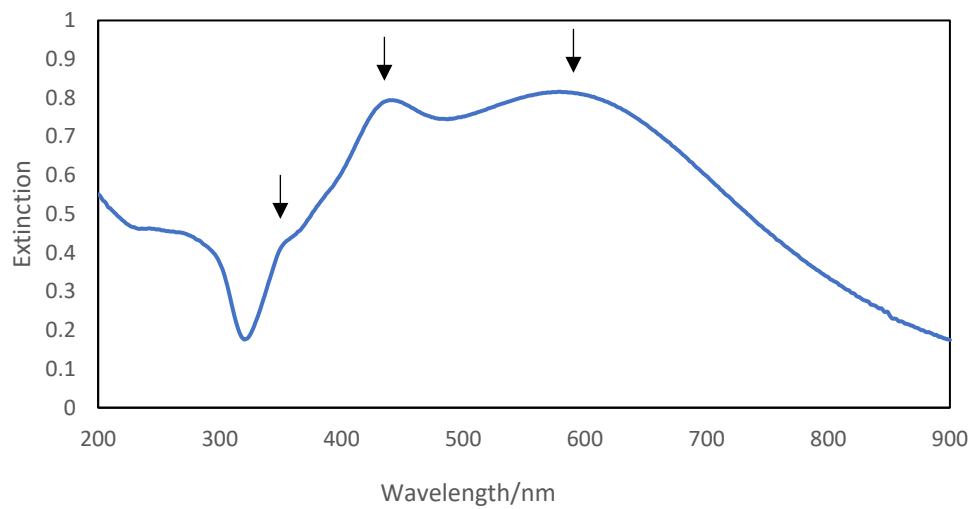


図 10.球形 Ag ナノ粒子 G 8 の吸収スペクトル

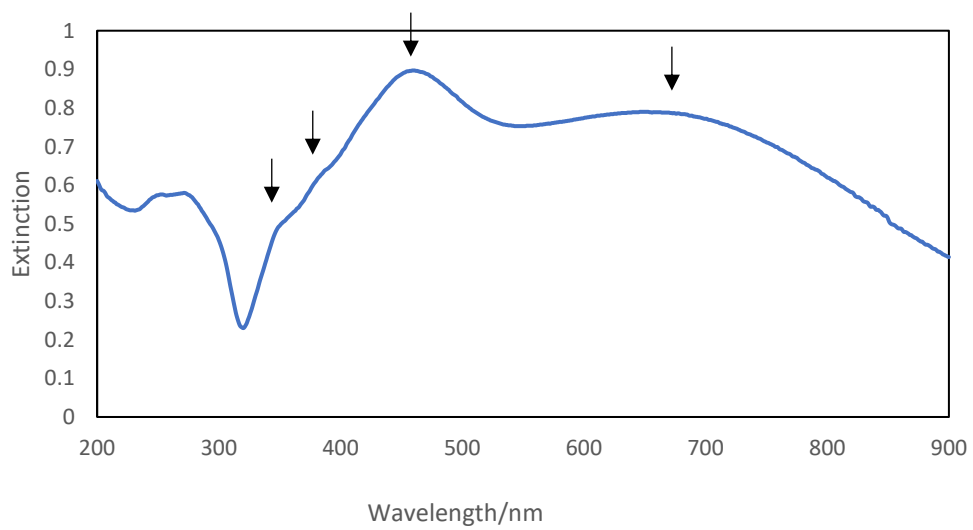


図 11.球形 Ag ナノ粒子 G 9 の吸収スペクトル

2-3-3.MCD 測定(測定溶媒:H₂O)

球状 Ag ナノ粒子の G6～G9 に関して、MCD 測定を行った。G6～G9 の MCD スペクトルをそれぞれ図 12～15 に示す。G6 と G7 の MCD スペクトル (図 12, 13) において、双極子の LSPR に由来する波長位置での MCD スペクトルは、吸収の最大値の位置でほぼ 0 となる微分型のスペクトル形状を示した。しかし、粒子のサイズが 145nm を超えた G8 や G9 では、微分型の双極子モードの MCD 応答は大きくひずみ、MCD スペクトルの 0 で交差する位置が吸収スペクトルにおける双極子モードのピーク位置と対応しなくなった。これは、四重極子応答と高次多重極子応答の重ね合わせが原因であると考えられる。

次に四重極子モードの LSPR に由来する MCD スペクトルについて特徴を述べる。例えば G7 に注目すると、吸収スペクトルでは四重極子モードのピークは 402nm の位置に存在し、MCD スペクトルでは「S」字型の曲線の変曲点付近に存在していることが確認できた。他のサンプルにおいても同様の結果が確認された。さらに吸収スペクトルでは G9 にのみ 380nm 付近に八重極子のショルダーを確認することができたが (図 11)、MCD スペクトルでは G9 (図 15) のみでなく G8 (図 14) でも 380nm 付近に八重極子由来の鋭いピークを確認することができた。これは MCD を使用することによりスペクトル分解能が向上し、高感度で八重極子の応答を検出できることを意味している。また G6～G9 すべてのサンプルの MCD スペクトルにおいて、350nm にバルクプラズモンのピークが確認された。この MCD ピークは Ag ナノ粒子のサイズの増加に伴ってより明確になるが、位置は粒子サイズに依存しないことが明らかとなった。

以上の結果より、MCD は吸収スペクトルでは確認が難しかった八重極子モードの LSPR を鋭いピークとして検出することを可能にしたが、一方で四重極子に関してはまだ不明瞭であった。次章の実験では、作製する粒子の形状を変えることによって四重極子にフォーカスした実験を行い、MCD の挙動を明確にしたいと考える。

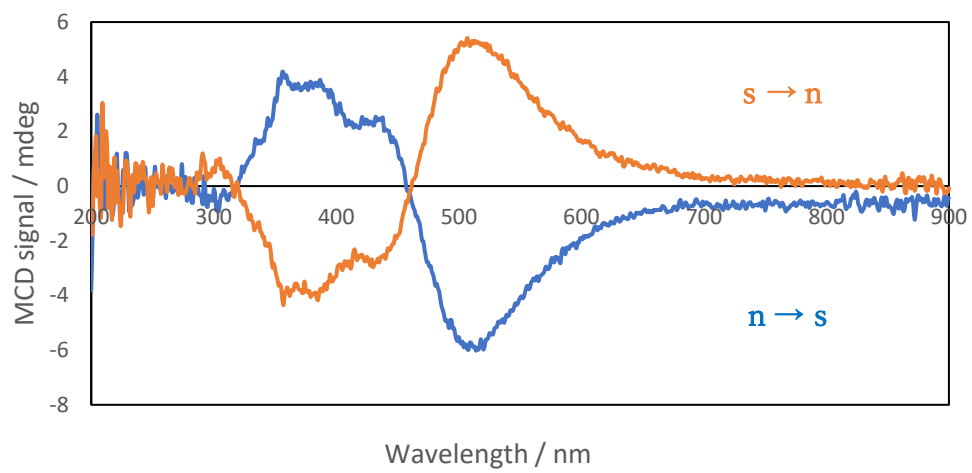


図 12.球形 Ag ナノ粒子 G 6 の MCD スペクトル

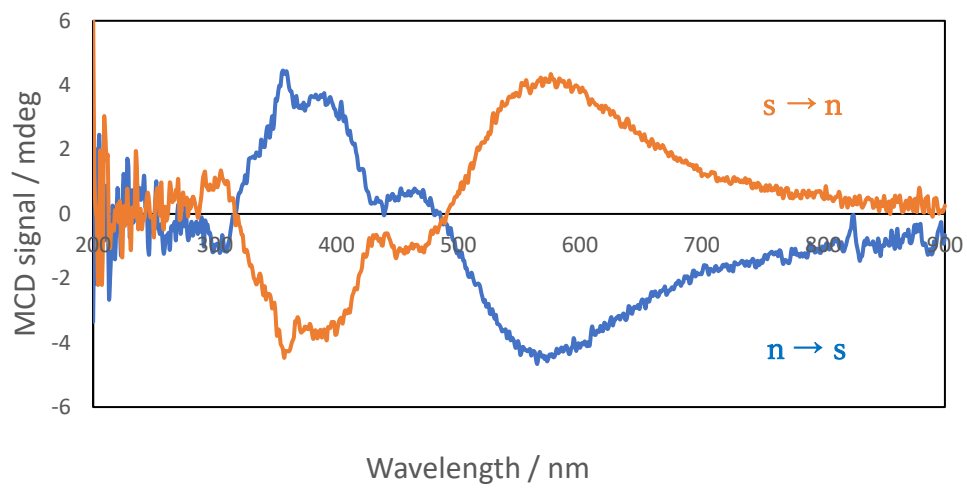


図 13.球形 Ag ナノ粒子 G 7 の MCD スペクトル

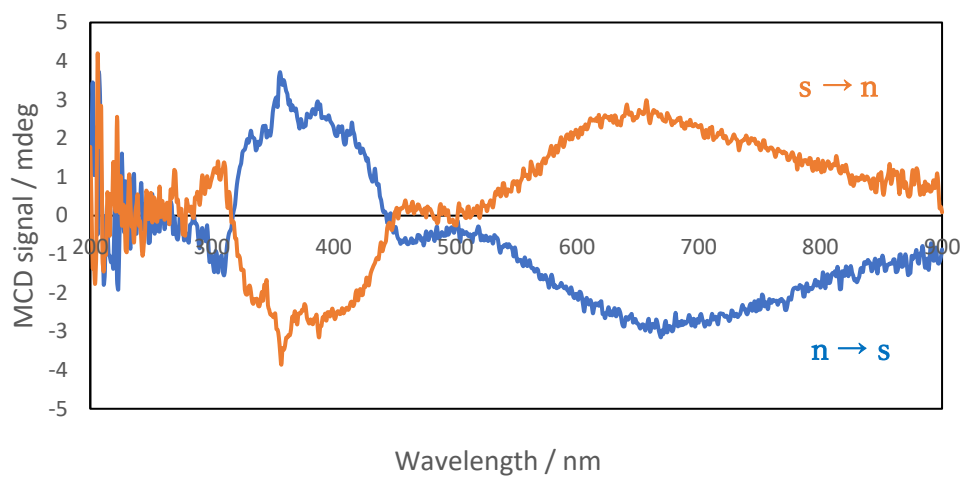


図 14.球形 Ag ナノ粒子 G 8 の MCD スペクトル

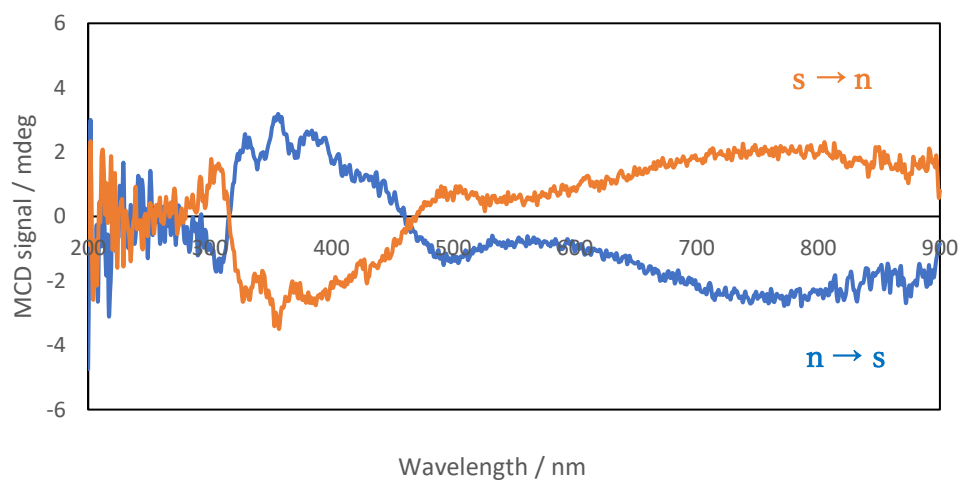


図 15.球形 Ag ナノ粒子 G 9 の MCD スペクトル

3.Au@Ag コアシェルナノロッドの MCD 研究（Ⅱ）

3-1.本研究の目的

これまでの研究において用いた Ag ナノ粒子（G6～G9）は、球状ではあるものの厳密にはファセットを有する構造であった。恐らくそのため、本来四重極子の MCD 応答は逆向きの双極子モーメント同士に起因してのキャンセルアウトが期待されるにもかかわらず、S 字型の応答として確認された。そこで本研究では、Au をコアとする棒状の Ag ナノロッド（以下 Au@Ag コアシェル NR）を精密に作製し、粒子の短軸方向の構造を統一した際の MCD スペクトルにおける四重極子モードの挙動を、球状の Ag ナノ粒子の MCD スペクトルと比較・検討する目的として、それらの光学特性および磁気円二色性（MCD）応答を調査した。なお、Ag ナノロッドは Au をコアとすることで均一かつ効率的に成長させることができるため、Au@Ag コアシェル NR を作製し、研究に使用した。

3-2.実験Ⅱ

3-2-1.試薬

- ・テトラクロロ金（Ⅲ）酸三水和物
 $\text{HAuCl}_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ 分子量 393.83
シグマアルドリッチジャパン株式会社
以下、 HAuCl_4 とする。
- ・クエン酸三ナトリウム二水和物
 $\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 分子量 294.10
和光純薬工業株式会社
- ・テトラヒドロほう酸ナトリウム
 NaBH_4 分子量 37.83
和光純薬工業株式会社
以下、 NaBH_4 とする。
- ・ヘキサデシルトリメチルアンモニウム＝ブロミド
 $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{N}(\text{CH}_3)_3]\text{Br}$ 分子量 364.45
富士フイルム和光純薬株式会社
以下、CTAB とする。
- ・硝酸銀
 AgNO_3 分子量 169.87
和光純薬工業株式会社
- ・塩酸
 HCl 分子量 36.46
和光純薬工業株式会社
- ・L(+)-アスコルビン酸
 $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ 分子量 176.13
関東化学株式会社
以下、アスコルビン酸とする。
- ・ヘキサデシルトリメチルアンモニウム＝クロリド
 $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{N}(\text{CH}_3)_3]\text{Cl}$ 分子量 320.00
富士フイルム和光純薬株式会社
以下、CTAC とする。

3-2-2. Au@Ag コアシェル NR①②③の合成^[5]

<Au シード合成>

1. 50mL 三角フラスコに HAuCl_4 (10^{-2}M , 125 μL)、クエン酸三ナトリウム (10^{-2}M , 250 μL)、純水 (9.625mL) を加え、攪拌を行いながら氷冷 NaBH_4 (10^{-2}M , 150 μL) を加えた後 1 分間攪拌し、Au シード溶液を得た。
2. このシード溶液を室温で 2 時間静置してから次に使用した。

<Au ナノバイピラミッド (NBP) の合成>

1. 50mL 三角フラスコに CTAB 水溶液 (10^{-1}M , 40mL) を加え、室温で約 15 分攪拌した。
2. 攪拌を続けた状態で、そこへ HAuCl_4 (10^{-2}M , 2mL)、硝酸銀 (10^{-2}M , 400 μL)、 HCl (1M, 800 μL)、アスコルビン酸 (10^{-1}M , 320 μL) を順に加えた。
3. その後 Au シード溶液 (2mL) を 10 秒間にわたってゆっくり加え、10 分攪拌を続けた後、暗室にて室温で一晩静置した。
4. 6000rpm で 20 分の遠心分離を 2 回行い、CTAB を含まない濃縮された Au のナノバイピラミッド (以下、AuNBP とする。) が得られた。

<各種 Au@Ag コアシェル NR の合成 (Au@Ag コアシェル NR①②③)>

1. 50mL 三角フラスコに CTAC 溶液 ($8 \times 10^{-2}\text{M}$, 30mL) を加え、室温で約 15 分攪拌したのち、濃縮 AuNBP (200 μL) を再分散した。
2. 攪拌を続けた状態で、そこへ硝酸銀 (10^{-2}M , ①3mL②12 mL③18 mL)、アスコルビン酸 (10^{-1}M , ①1.5mL②6mL③9mL) を加え、同じ攪拌速度で 60°C のウォーターバスで 4.5 時間保持し、Ag が AuNBP 上で成長したバイメタルの Au@Ag コアシェル NR と球形粒子の混合溶液を得た。
3. この溶液を 6000rpm で 20 分間遠心分離して沈殿を得た。

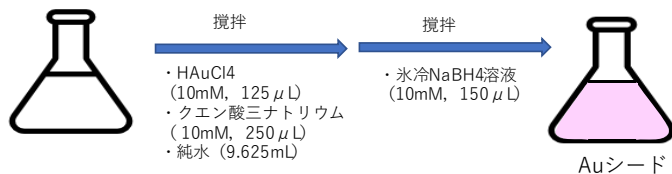
<Au@Ag コアシェル NR の精製>

1. 50mL 三角フラスコに CTAB 溶液 ($5 \times 10^{-2}\text{M}$, 30mL) を加え、約 15 分室温で攪拌した。
2. そこへ得られた沈殿を再分散し、10 分ほど攪拌したのち暗室かつ室温で 4 時間静置した。
3. 精製後は 2 層に分離していたので、上澄みを取り除いたのちに熱湯で CTAB を溶解し、6000rpm で 20 分間遠心分離することで、CTAB を含まない各種 Au@Ag コアシェル NR (精製沈殿) ※が得られた。

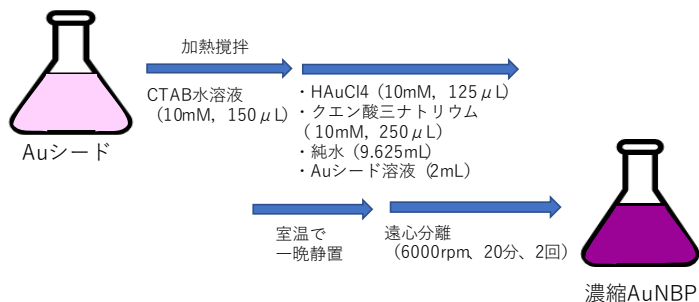
※Au@Ag コアシェル NR①のみ沈殿の量が少なかったため、精製後の上澄みを用いて以下測定を行った。

上述の Au@Ag コアシェル NR 合成に関わる手順を、模式的に図 16 にまとめる。

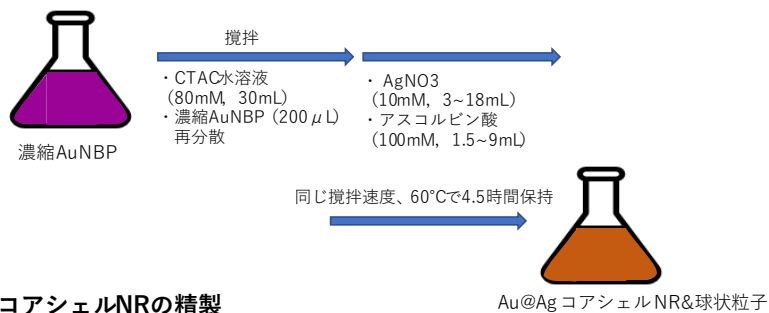
・ Auシード合成



・ Auナノバイピラミッド (NBP) 合成



・ Au@AgコアシェルNRの合成



・ Au@AgコアシェルNRの精製

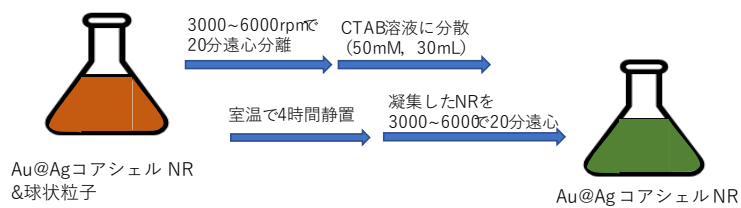


図 16. Au@Ag コアシェル NR の合成図

3-2-3.測定装置

- ・吸収スペクトル測定 HITACHI U-4100 紫外可視吸収分光光度計
- ・MCD(磁気円二色性)測定 JASCO J-820 円二色性分散計
- ・透過型電子顕微鏡(TEM) 日本電子株式会社 透過型電子顕微鏡(JEM-1011)

3-2-4.測定条件

(A) 吸収スペクトル測定

- ・測定範囲:200~900
- ・走査速度:300nm/min
- ・セル:石英セル(5mm)

(B) 磁気円二色性(MCD)測定

- ・測定範囲:200~900nm
- ・走査速度:200nm/min
- ・データ間隔:1nm
- ・レスポンス:0.5sec
- ・バンド幅:1nm
- ・積算回数:4 回
- ・スリット幅:150 μ m
- ・セル:石英セル (5mm)
- ・測定溶媒:H₂O

3-2-5.TEM 観察

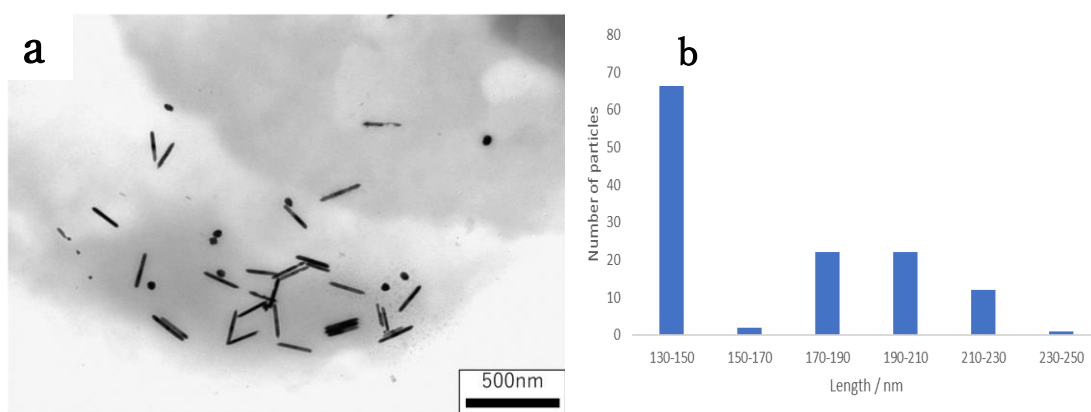
- ・電圧:80kV

3-3.結果と考察Ⅱ

3-3-1.TEM 像観察およびロッド長分布測定

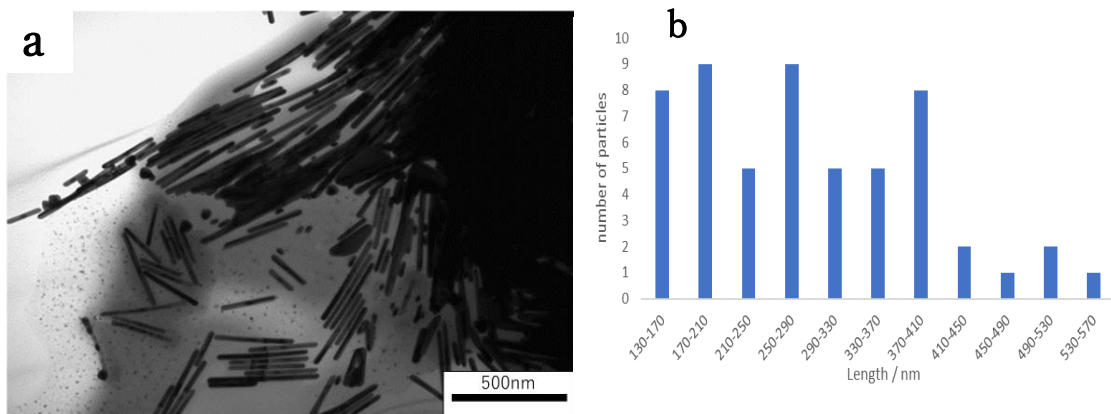
形態観察を行うために、3 種類の Au@Ag コアシェル NR①②③の TEM 像観察を行った (図 17～19(a))。TEM 像より、すべてのサンプルにおいてロッド形状の粒子が存在していた。さらにロッドを拡大した時 (図 20)、その中央部にコントラストの濃い AuNBP が確認され、これをコアとして Ag ロッドが成長していることが確認できる。また、球形のナノ粒子が少ないことから、精製によってロッドの形状と球形に分離することに成功したことが確認された。作製した Au@Ag コアシェル NR のサンプルはどれも、短軸の長さが 20～23nm の範囲で均一であった。

撮影した TEM 画像をもとにロッドの長軸における長さの分布測定を行った (図 17～19(b))。ロッド長分布測定の結果より、Au@Ag コアシェル NR の合成時に加えた硝酸銀とアスコルビン酸の量に比例して、ロッドの長軸の長さも増加したことが確認された。



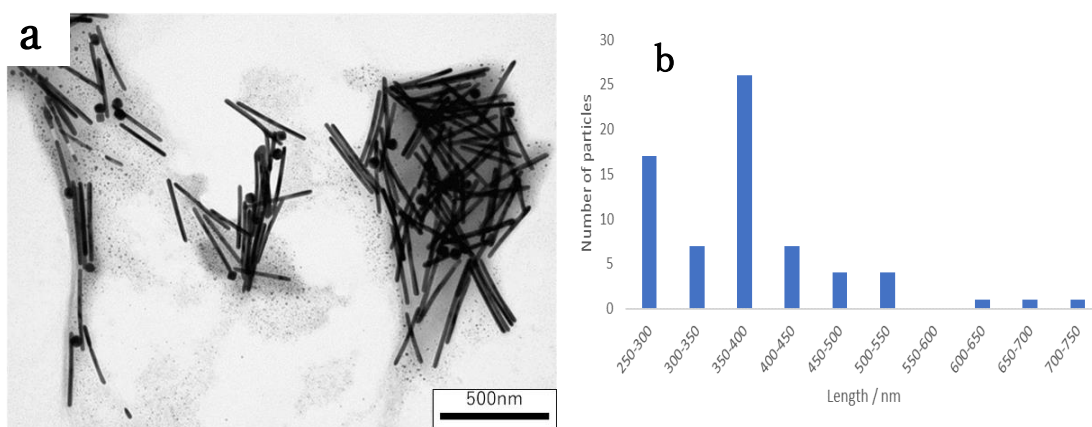
短軸の長さ：22.5nm、長軸の長さ平均：184.7nm

図 17. (a) Au@Ag コアシェル NR①の TEM 像,
(b) Au@Ag コアシェル NR①のロッド長分布測定



短軸の長さ：19.2nm、長軸の長さ平均：289.4nm

図 18. (a) Au@Ag コアシェル NR②の TEM 像,
(b) Au@Ag コアシェル NR②のロッド長分布測定



短軸の長さ：23.8nm、長軸の長さ平均：378.5nm

図 19. (a) Au@Ag コアシェル NR③の TEM 像,
(b) Au@Ag コアシェル NR③のロッド長分布測定

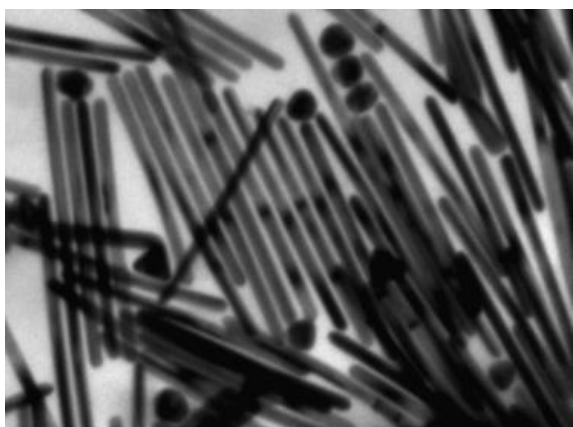


図 20. (a) Au@Ag コアシェル NR③の拡大した TEM 像,

3-3-2.吸収スペクトル測定（測定溶媒:H₂O）

Au@Ag コアシェル NR①②③について吸収測定を行った。Au@Ag コアシェル NR①②③の吸収スペクトルをそれぞれ図 21～23 に示す。吸収スペクトルでは、すべてのサンプルにおいて複数のピークが出現し、350nm は Ag のバルクプラズモン、380nm は短軸の Ag の四重極子、600nm は長軸の Ag の双極子、790nm は Au の双極子のピークと同定される^[5]。また、どのサンプルの吸収スペクトルにおいても Ag のバルクプラズモンと短軸の Ag の四重極子のピークが強く表れていることが確認された。これは参考にした論文の結果と一致していた。

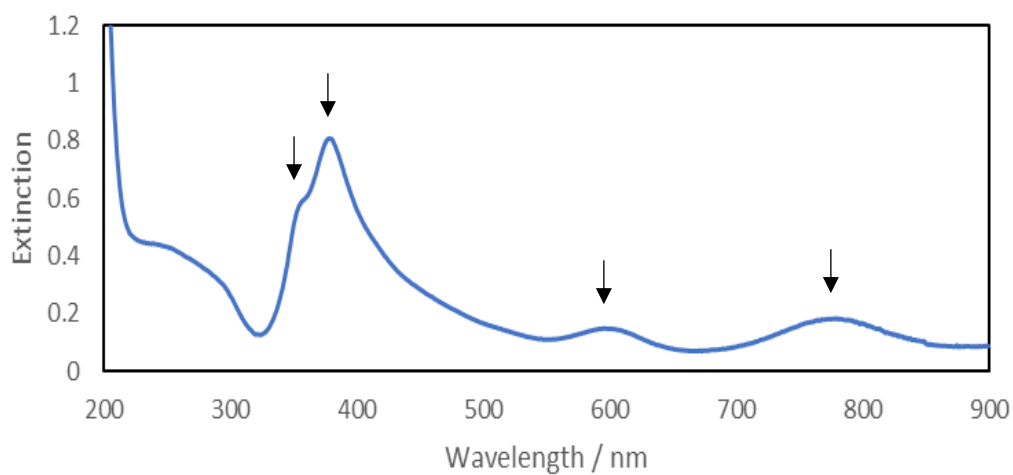


図 21. Au@Ag コアシェル NR①の吸収スペクトル

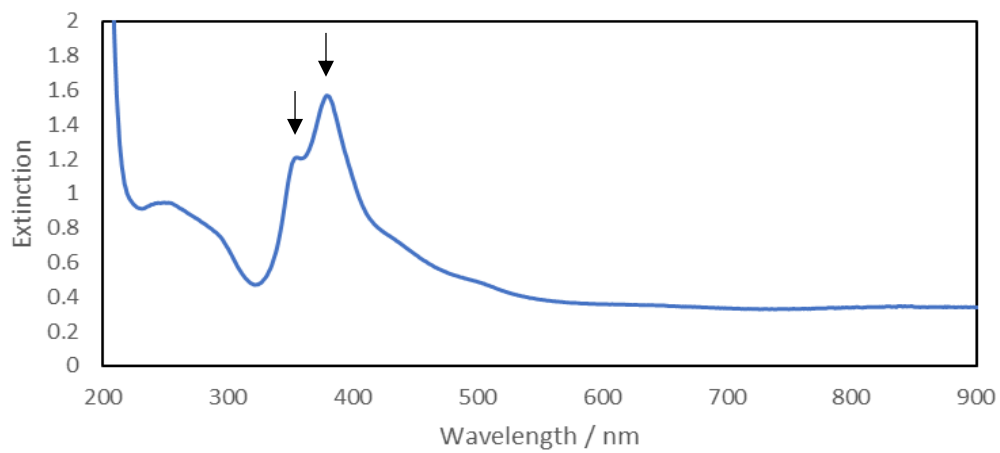


図 22. Au@Ag コアシェル NR②の吸収スペクトル

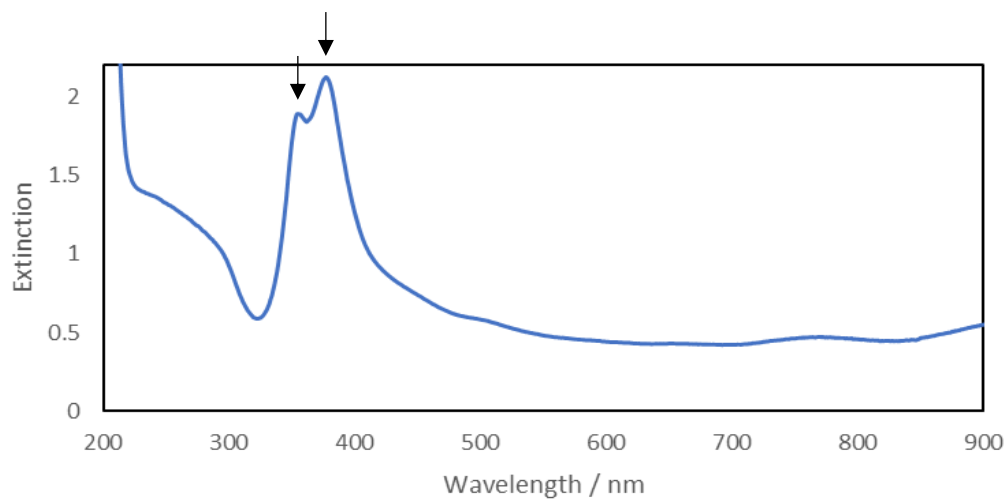


図 23. Au@Ag コアシェル NR③の吸収スペクトル

3-3-3.MCD 測定（測定溶媒:H₂O）

Au@Ag コアシェル NR①②③に関して、MCD 測定を行った。Au@Ag コアシェル NR①②③の MCD スペクトルをそれぞれ図 24～26 に示す。以下、シグナルが明瞭に確認された 300nm～500nm にフォーカスして議論する。350nm 付近のバルクプラズモンに起因する MCD 応答が、非常に大きな信号として観測される一方、380nm の短軸の Ag の四重極子 MCD 応答は、実験 I の球形 Ag ナノ粒子の四重極子の MCD 応答と比較して、極めて小さいものであった。これは、Au@Ag コアシェル NR①②③の短軸の長さ、およびロッドの形状が揃っていることにより、四重極子内の双極子モーメント同士の応答がキャンセルすることによるものと考えられる。すべてのサンプルの MCD スペクトルにおいて、400nm の位置に小さな微分型の応答が確認できた。これは、400nm 付近に短軸の Ag の双極子モードの LSPR が存在していることを示唆している。この小さな微分型の応答は吸収スペクトルでは見えていない。したがってこの現象も MCD スペクトルの LSPR モードに対する高い感度と分解能によるものと結論付けられる。

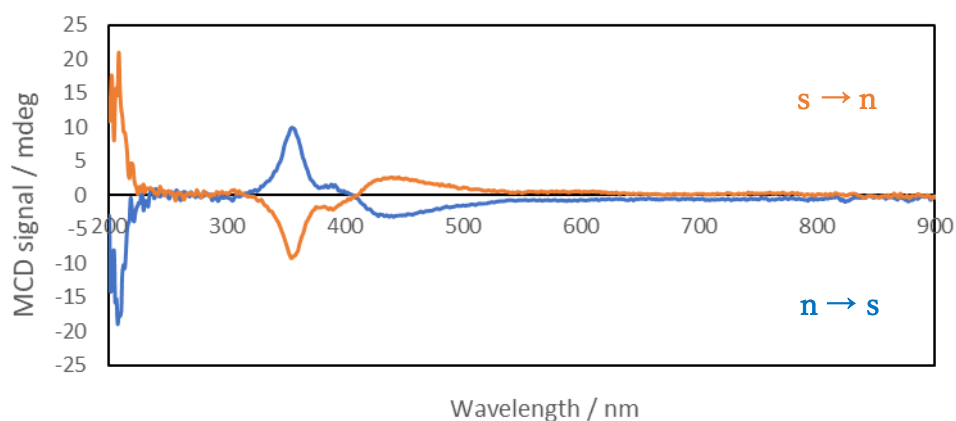


図 24. Au@Ag コアシェル NR①の吸収スペクトル

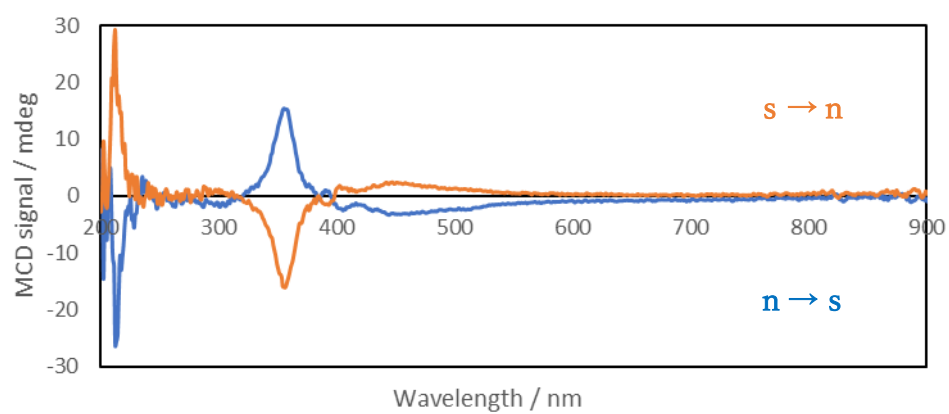


図 25. Au@Ag コアシェル NR②の吸収スペクトル

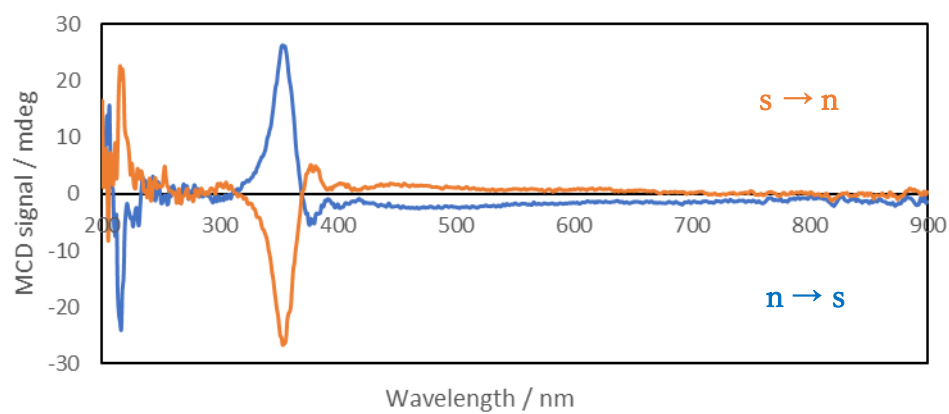


図 26. Au@Ag コアシェル NR③の吸収スペクトル

4. 結論

4-1. 球状 Ag ナノ粒子の MCD 研究について

直径が 90~200nm の球状 Ag ナノ粒子を、Ag のシードを用いたシード成長法によって作製し、高い均一性を持つ粒子を得ることに成功した。ナノ粒子のサイズ成長に伴い吸収スペクトルにおける双極子の LSPR に起因するピーク位置がレッドシフトし、四重極子などの高次多重極共鳴モードによる信号が見られるようになった。MCD スペクトルにおいては、双極子モードは微分型の応答を示すこと、四重極子モードは S 字型の応答を示し、勾配の変曲点付近に存在していることが確認された。双極子モードと四重極子モードを除き、八重極子モードの吸収は非常に弱く、ほとんど見られなかった。一方、MCD では八重極子由来の鋭いピークが顕著に表れた。これらの結果より、MCD は高次の LSPR モードに高い感度と分解能を持つことが明らかとなった。

4-2. Au@Ag コアシェルナノロッドの MCD 研究について

短軸が 20nm で、長軸の長さをコントロールした Au@Ag コアシェル NR を、 NaBH_4 およびアスコルビン酸を用いた還元によって作製した。本手法は AuNBP をコアとし、さらに硝酸銀を加えた条件下でアスコルビン酸還元を行うことによる。長軸の長さが異なる Au@Ag コアシェル NR の吸収スペクトルにおいては、短軸の Ag の四重極子のピークが強く表れていることが確認された。Au@Ag コアシェル NR における 380nm の短軸の四重極子 MCD 応答は、実験 I の球形の四重極子の MCD 応答と比較して極めて小さいものであった。これは、ロッドの短軸の長さおよび形状が揃っていることによるものと考えられる。すべてのサンプルの MCD スペクトルにおいて、400nm の位置に小さな微分型の応答が確認できたことから、400nm にロッドの短軸の双極子モードが存在していると考察した。MCD スペクトルの高い感度と分解能により、異方性を持った Ag ナノ構造体においても、吸収スペクトルのみでは見つけることが難しいピークを確認することができた。

5.参考文献

- [1] Y. Nagumo, H. Yao
‘Magnetic Circular Dichroism Responses with High Sensitivity and Enhanced Spectral Resolution in Multipolar Plasmonic Modes of Silver Nanoparticles with Dimensions between 90 and 200 nm’
J. Phys. Chem. Lett. 2021, 12, 9377-9383
- [2] 伊藤大知
‘金属－磁性体ナノヘテロダイマー構造の作製と磁気光学特性’
令和 2 年度修士論文
- [3] 白津太助
‘プラズモニック金属ナノ構造体の磁気光学応答’
平成 29 年度修士論文
- [4] Neus G. Bastus, Florind Merkoci, Jordi Piella, and Victor Puntès
‘Synthesis of Highly Monodisperse Citrate-Stabilized Silver Nanoparticles of up to 200 nm: Kinetic Control and Catalytic Properties’
Chem. Mater. 2014, 26, 2836-2846
- [5] Gourab Bhattacharjee, Maireyee Bhattacharya, Abhijit Roy, Dulal Senapati, and Biswarup Satpati
‘Core – Shell Gold@Silver Nanorods of Varying Length for High Surface-Enhanced Raman Scattering Enhancement’
ACS Appl. Nano Mater. 2018, 1, 5589-5600

6.謝辞

本研究の遂行にあたり大学四年生の頃からの三年間、終始多大なるご指導ご鞭撻たまわりました八尾浩史先生に深く感謝致します。佐藤英樹先生、並びに三谷昌輝先生には、本論文の作成にあたり副査としてご助言を賜りましたことを、ここに感謝の意を表します。また、本研究を進めるにあたり分析機器の使用方法を指導してくださった方々、共に研究に励んだ同研究室の皆様には、多大なるご助言、ご協力をいただきましたことを心から感謝致します。ありがとうございました。

令和4年1月 南雲 雄希