

表面プラズモン共鳴を利用した貴金属ナノデバイスの構築  
金、銀、金銀コアシェルナノ粒子の気液界面集合を利用した基板作成  
Fabrication of two-dimensional assemblies consisting of gold silver and  
Gold (core)-Silver (shell) nanoparticles by droplet evaporation

田上 幸正<sup>1</sup>, 須川 晃資<sup>2</sup>\*Yoshimasa Tanoue<sup>1</sup>, Kosuke Sugawa<sup>2</sup>

Abstract: Noble metal nanoparticles induce Surface Plasmon Resonance by the incidence of Visible-near-IR light, leading remarkable localization electric fields. In this study, we are trying to develop fabrication of two-dimensional metal nanoparticles assemblies by bottom-up approaches.

### 1. 緒言

金、銀などの貴金属ナノ粒子は、可視域の光電場と相互作用（表面プラズモン共鳴：SPR）することにより、局所的に増強された電場（局在電場）を作り出すことが知られている。SPR 特性やこれに伴う局在電場は、主に金属種、形状・集合状に大きく依存しており、例えば近接したナノ粒子間で発現する強局在電場（ホットスポット）を分光センシングや光化学デバイスへ応用する研究が著しい。このように、これら局在電場の任意なコントロールを達成するには、貴金属ナノ粒子集合体の形状制御技術を構築する必要がある。

本研究では、表面プラズモン共鳴を発現する粒径 10 nm 以上の貴金属ナノ粒子（金ナノ粒子 (AuP)・銀ナノ粒子 (AgP)・金/銀コアシェルナノ粒子 (Au/AgP)) を用いて、溶媒揮発法による高密度な 2 次元集合体を構築した。更に、これら集合体の光学特性について検討を行った。

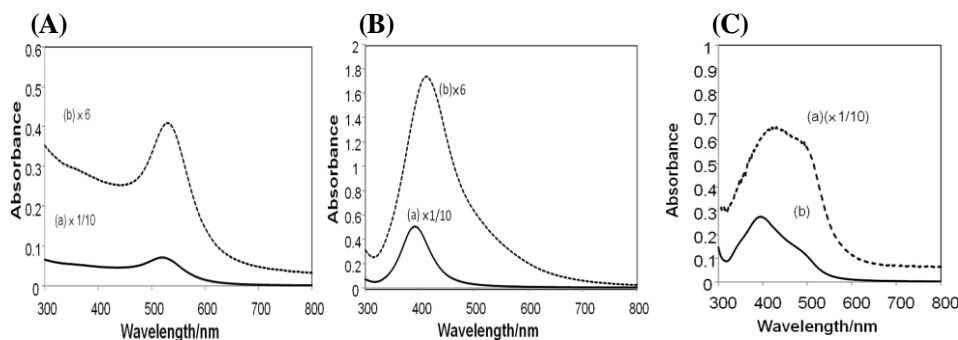
### 2. 実験

各金属ナノ粒子は、金属塩水溶液の還元反応により合成した。すなわち、AuP は塩化金酸水溶液 ( $2.42 \times 10^{-4} \text{ M}$ ) に 1 wt% のクエン酸 2 ナトリウムを還流下で添加することによって合成した。AgP は硝酸銀水溶液 ( $1.00 \times 10^{-3} \text{ M}$ ) を用い、氷浴下でクエン酸 2 ナトリウム・ $\text{NaBH}_4$  を含む水溶液を添加することにより合成した。Au/AgP 上記で合成した AuP を核とし、アスコルビン酸水溶液 (10 mM)、硝酸銀水溶液 (10 mM) を添加し、銀シェル膜を成長させることによって合成した。最後にこれら合成した粒子をアルキルアミンで配位子置換することによって疎水化し、トルエン中に分散させた。

得られたナノ粒子を含むトルエン溶液を、ガラス基板に任意量滴下した。室温下で乾燥させたところ、均一なナノ粒子集合体が得られた。これら集合体の形成過程・光学特性について調査した。

### 3. 結果・考察

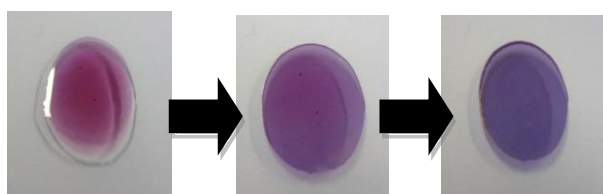
各コロイド水溶液、および移動後のトルエン溶液の吸収スペクトルを Fig. 1 に示す。Au・AgP とも、Mie 理論に合致するプラズモンバンド（金：520 nm、銀：392 nm）が得られたことから、水溶液・トルエン中とも粒子が安定に分散状態を保っていることが推察される。また、Au/AgP では、各溶媒中において金ナノ粒子、および銀シェル膜に由来する 2 つのプラズモンバンド（413, 494 nm）が得られたことから、コアシェル粒子の形成が示唆された。また、トルエン中に分散した各粒子の TEM 像から、平均粒径を算出したところ、AuP: 12 nm, AgP: 10 nm, Au/AgP: 15 nm であった (Table. 1)。



**Table.1** Mean diameter of each nanoparticle dispersed in toluene solution.

	Mean diameter	Standard Deviation
AuP	12.6	0.9
AgP	10.2	1.8
Au/AgP	15.7	2.8

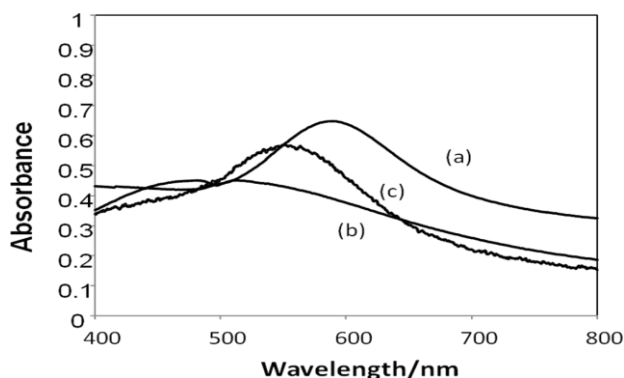
**Figure 1** Absorption spectra of AuP (A), AgP (B), Au/AgP (C) in aqueous solution: (a), and Toluene solution: (b), respectively.



**Figure 2** Photographs of Ag nanoparticles floating at the air-toluene interface and forming 2D monolayer films on the slide glass.

各粒子のトルエン溶液をガラス基板にキャストしナノ粒子集合過程について検討を行った. 代表例として, 金ナノ粒子の集合過程の様子を Fig. 2 に示す. 各粒子ともキャストして間もなく気/液界面に集合し, 溶媒揮発に伴って集合状態が顕著になってく様子が観察された. 恐らく, 溶液中のコロイド粒子の拡散速度と溶媒の揮発速度の兼ね合いによってこのような現象が発現されたと考えられる [1] [2].

得られた膜の吸収スペクトルから各粒子ともコロイド溶液比較して, プラズモンバンドが大きくレッドシフトしており, 粒子同士が近接することにより, プラズモンカップリングが誘起されていることが示唆された. ポスターでは, 集合状態の形状等の詳細について述べる予定である.



**Figure 3** Absorption spectra of AuP assemblies (a), AgP assemblies (b), and Au/AgP assemblies (c).

参考文献

[1] T. P. Bigioni, X. - M.Lin, T. T. Nguyen, E.I. Corwin, T. A. Witten and H. M. Jaeger, “Kinetically driven self assembly of highly ordered nanoparticle monolayers”, Nature Materials 5, pp265 - 270, 2006  
 [2] M. N. Martin, J. I. Basham, P. Chando and S-K. Eah “Charged Gold Nanoparticles in Non-Polar Solvents: 10-min Synthesis and 2D Self-Assembly”, Langmuir, 26, 10, pp7410–7417, 2010