リガンド分子置換による金微粒子シートの光吸収波長制御

The controlling of absorbance peak of gold nanoparticle sheet by substitution of ligand

(B)松田 倫太郎 [1*], (D)斉藤 昂 [2], 王 胖胖 [3], 龍崎 奏 [4], 岡本 晃一 [4], 玉田 薫 [4]
[1] 九大理 [2] 九大院理 [3] 九大工分子シス [4] 九大先導研
Rintaro Matsuda[1*], Noboru Saito[2], Pangpang Wang[3],Sou Ryuzaki[4], Koichi Okamoto[4] Kaoru Tamada[4]
[1]Sci, Kyushu Univ. [2]Sci grad, Kyushu Univ. [3]MSD, Kyushu Univ. [4]IMCE, Kyushu Univ.
[*]E-mail : matsuda@ms.ifoc.kyushu-u.ac.jp

1. 緒言

金属ナノ粒子は紫外から近赤外領域に局在表面プラズモン共鳴（LSPR）由来の消光ピークを示し、各種デバイスへの応用が期待されている。本研究では、可視領域に LSPR 消光ピークを持つオレイルアミン被覆金微粒子（AuOA）からなる単層シートをチオール及びジチオール溶液に浸漬して、被覆分子置換による LSPR 吸収波長の制御を試みたので、その結果について報告する。

2. 実験

AuOA シートは、疎水処理を施した基板上に、Langmuir-Schaefer 法を用いて転写した。その基板を 1mM のオクタンチオール（C8）、オクタンジチオール（DT8）のエタノール溶液にそれぞれ 30 分浸漬することで、被覆分子の置換を行った。置換反応の進行は、ラマン分光法、赤外分光法（IR）により確認した。さらに走査電子顕微鏡（SEM）観察で得た微粒子の粒径や粒子間距離と、紫外可視吸収測定で得た AuOA シートの LSPR 消光スペクトルとを比較することで、微粒子間の会合状態と LSPR 特性との関連を評価した。

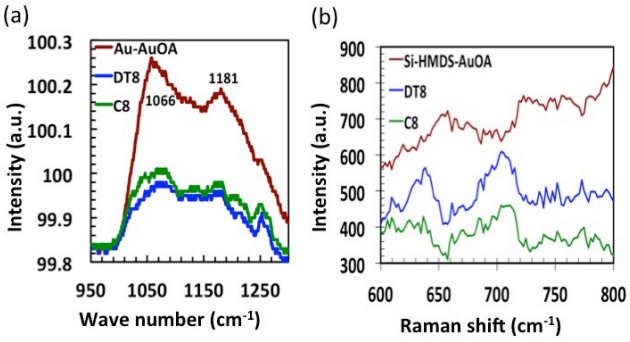

Fig.1 : (a) IR spectra: the C-N stretching band (1050-1250 cm^{-1}) of the oleylamine decreased obviously after the ligand exchange. (b) Raman spectra: the C-S stretching band (650-750 cm^{-1}) of the thiol and dithiol appeared after the ligand exchange.

3. 結果と考察

Fig.1 は浸漬前後の IR スペクトル(a)とラマンスペクトル(b)である。Fig.1(a)から浸漬後に C-N 伸縮振動（1050～1250cm^{-1})の消失を、Fig.1(b)から 650～700cm^{-1}付近の C-S 振動に関わる弱いシグナルの出現を確認した。これらの結果から、チオール及びジチオールへの置換反応の進行を確認した。Fig.2 は浸漬前後の LSPR 消光スペクトル(a)及び SEM 画像(b)である。Fig.2(a)から、AuOA シートのピーク位置（625nm）が DT8 浸漬後は 20nm 程度レッドシフトしたのに対し、C8 浸漬時には 20nm 程度ブルーシフトしたことがわかる。また SEM 画像から、浸漬後の AuOA シートに数十 nm の欠陥が生じていたことがわかった。フーリエ変換により粒子の中心間距離を見積もると、C8, DT8 浸漬のどちらの距離も浸漬前の 12nm より約 1nm 縮まっていることがわかった。微粒子の粒子間距離が縮まった際の LSPR 由来の吸収ピークはレッドシフトすることが予想されるが、C8 では予想と反する結果が得られた。この原因について、当日までに更に実験を重ね、考察を加える。

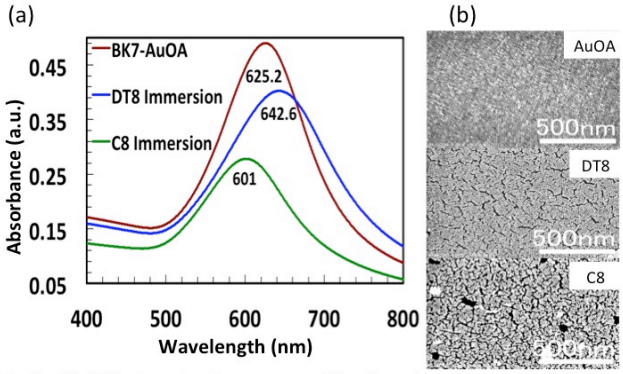

Fig.2 : (a) UV-vis extinction spectra: After ligand exchange, the LSPR peak showed redshift (DT8) and blue shift (SC8), respectively. (b) SEM images of the AuOA sheets before and after ligand exchange (DT8, C8).