

金属ナノ粒子における CIP 効果

Chemical induced permittivity-change (CIP) effects on metal nanoparticles

○龍崎奏^{1,2}, 斎藤昂¹, 王胖胖³, 野口裕⁴, 辻雄太¹, 岡本晃一⁵, 吉澤一成¹, 玉田薫¹
大先導研¹, JST さきがけ², 九州先端科学技術研究所³, 明治大理工⁴, 大阪府大理工⁵
Kyushu Univ.¹, JST PRESTO.², ISIT³, Meji Univ.⁴, Osaka prefecture Univ.⁵,
ryuzaki@ms.ifoc.kyushu-u.ac.

金属微粒子およびそれらの集合体(膜など)において、そのプラズモン特性は「金属種」「粒径」「形状」「粒子間距離」「粒子近傍誘電率」で決まるとされていたが、近年、粒子の被覆分子もプラズモン特性に関与することが示唆され始めた。主に CID (chemical interface dumping) 効果によって、被覆分子による共鳴スペクトルの変化が説明されているが、それだけでは説明がつかないスペクトル変化も多い。本研究では、被覆分子がどのようにプラズモン特性に影響を及ぼしているか、その原理解明を目的とした。

本研究を行うにあたり、まず「金属種」「粒径」「形状」「粒子間距離」「粒子近傍誘電率」が同じで被覆分子だけが異なる 3 種類の膜作製を行った。具体的には、イオン結合によって分子が粒子に被覆しているミリスチン酸被覆銀微粒子膜 (AgMy)、そのミリスチン酸と同じ炭素数を持ちチオール基によって分子が微粒子に共有結合している 1-tetradecanethiol 被覆銀微粒子膜 (AgSC14)、さらに両端にチオール基を有する 1,16-hexadecanedithiol 被覆銀微粒子膜 (AgDT16) の 3 種類である。これにより、被覆分子だけの影響を比較することが可能となった。

それらの膜の「光学特性」「電気特性」「電子状態計算 (第一原理計算)」を評価した結果、被覆分子の違いによって、金属/被覆分子界面の電子状態密度に差が生じ、結果的に「粒子近傍誘電率」に違いが生じていることが明らかとなった。これは、金属/被覆分子界面における波動関数の重なりが異なることに起因し、被覆分子における価電子の数や局在性に变化がおこり、被覆分子の誘電率が変化したためである。これまで、炭素鎖で構成されている分子はいずれもほぼ同じ誘電率を有するため、「粒子近傍誘電率」は同じ値として扱うのが一般的であったが、本研究によりそれが必ずしも正しくないことが初めて明らかとなった。実際に電子状態計算により各分子の誘電率を求めたところ、文献通りいずれもほぼ同じで値であったが、分子が金属と結合することで差が生じることが確認された。

金属/被覆分子界面の化学的変化に伴う誘電率の変化 (Chemical induced permittivity-change : CIP) はこれまでに議論されていなかったが、本研究によって CID だけでは説明が難しかった被覆分子置換によるプラズモン共鳴波長の変化を CIP 効果によって説明が可能となった。さらに、各微粒子膜の複素誘電関数を評価した結果、被覆分子の違いによってプラズモン共鳴に関与している電子の平均自由行程にも差が生じていることが示唆され、これまでに報告されている CID 効果も実験的に確認された。実験データの詳細については当日発表する。