異方性貴金属ナノ粒子の調製と光学特性

鳥越 幹二郎*

1. はじめに

金や銀をガラスに溶かし込むと赤紫色や黄色に発色することは西洋では古代から知られ、ステンドグラスなどに利用されてきた。しかし、これらが金属微粒子の色であることに最初に気付いたのは Faraday であった¹⁾。19 世紀半ば、Faraday は微粒子の分散状態によってこれらの色が変化することを数々の実験でたしかめていた。20 世紀にはいり、Mie は Maxwell 電磁気学を応用して微粒子表面の分極による光吸収および散乱強度を計算し、粒子サイズによって色が変わる理由を説明した²⁾。

他方、新しい顔料・染料の合成によって、着色料としての貴金属微粒子の利用は衰退して行った。貴金属微粒子は原料が高価であるという経済的理由に加えて、彩度が低く色調の多様性に欠けることが問題であったと考えられる。彩度が低いとは可視吸収スペクトルのバンド幅が広いことに対応する。それは金属電子の状態密度に起因するが、微粒子のサイズ分布とも関係がある。サイズ分布が広いと可視吸収スペクトルはブロードになるからである。しかし、1990 年代後半以降貴金属微粒子のサイズ制御法が開発され³⁻⁶⁾、より彩度の高い試料を調製できるようになった。また、球状や多面体等方性粒子に加えて棒状（ロッド）や紐状（ワイヤー）、三角柱状（プリズム）など異方性をもつ貴金属微粒子の調製法が開発され、さまざまな色をつくり出せるようになった。

貴金属微粒子には、サイズや形状を少し変えるだけで色が大き

く変化する、化学的安定性が高く酸化や分解による褪色が起こりにくい、熱・電気伝導性が高い、など他の顔料・染料にはない特長もある。それゆえ、今日では光センサーやディスプレイ、レーザー、バイオサイエンスなどさまざまな分野において新たな貴金属“ナノ粒子”を使った色材が注目を浴びている。

そこで、本稿ではとくに異方性貴金属ナノ粒子について、はじめに調製法を紹介し、次にこれらの光学特性について解説する。

2. 異方性金属ナノ粒子の調製法

2.1 ナノロッド

ここでは、幅数-数十 nm、長さ 10-数百 nm の棒状粒子をナノロッドと定義する。ナノロッドの調製法には、固体の鋳型を利用するハードテンプレート法と、溶液中の界面活性剤ミセル構造を利用するソフトテンプレート法とに大別される。

2.1.1 ハードテンプレート法

Martin らは、アルミナ膜に開けたナノ孔の内部でさまざまな長さの Au ナノロッドを調製し、光学特性を測定している^{7,8)}。鋳型となるアルミナ膜はアルミニウムを陽極酸化して作製される。ナノ孔の最小直径は 5 nm、密度は 10^{11} 個/cm² 以上に達する^{9,10)}。ナノロッドの調製法は図-1 に示すように、まず一端を金属で閉じたナノ孔に毛管力を利用して金属塩水溶液を導入し、つぎに金属イオンを電気化学的に還元する。最後に鋳型を酸で溶かし、金属ナノロッドを取り出す¹¹⁻¹³⁾。van der Zande らによって調製された Au ナノロッド¹³⁾ の透過型電子顕微鏡 (TEM) 写真

Fig. 1 Preparation of Au nanorods using alumina template. (a) Sputtering of Ag layer, (b) Electrodeposition of Au, (c) Dissolution of Ag layer with HNO₃, and (d) Dissolution of alumina template with NaOH.

平成 15.7.1 受理

Preparation of Anisotropic Noble Metal Nanoparticles and Their Optical Properties
Kanjiro TORIGOE

*東京理科大学工学部工業化学科
東京都新宿区神楽坂 1-3 (〒162-8601)

〔氏名〕 とりごえ かんじろう
〔現職〕 東京理科大学工学部工業化学科嘱託助手
〔趣味〕 ピアノを弾くこと、仏語の本を読むこと
〔経歴〕 1992 年東京理科大学大学院理学研究科博士修了
1995-97 年フランス政府給費留学生

Fig. 2 Au nanorods prepared by using alumina template¹³⁾.

を図-2 に示す。

ハードテンプレート法の特長は、

- a) ロッドのみを選択的に調製することができる。
- b) サイズの均一性が高く、電気を調節することでいろいろな長さのロッドを作成できる。
- c) 同じナノ孔中で複数種の金属を逐次的に還元することでヘテロロッドを作成できる¹⁴⁾。

などである。ヘテロロッドは領域ごとに異なる屈折率を示すため、光学顕微鏡下で識別可能なマイクロコードとして、バイオアッセイなどに利用され始めている¹⁴⁾。

2.1.1.2 ソフトテンプレート法

2.1.1.2.1 棒状ミセルの利用

Cetyltrimethylammonium bromide (C_{16} TAB) などの陽イオン性界面活性剤は臨界ミセル濃度 (cmc) の数十倍の濃度で棒状ミセルを形成する。Yu らは CTAB のほかに棒状ミセル形成促進剤として tetra-*n*-octylammonium bromide (TC_8 AB) または tetra-*n*-decylammonium bromide (TC_{10} AB), ミセル構造緩和剤としてアセトン, および触媒として微量の Ag^+ を含む水溶液中で、超音波を照射しながら Au 陰極-Pt 陽極間に 5 mA の電流を所定時間通じ、幅 10 nm, アスペクト比 (長さ/幅) 1.3-11 の Au ナノロッドを調製している¹⁵⁾。また、Kim らは微量の Ag^+ または Ag を含む CTAB 水溶液中で $AuCl_4^-$ を紫外線で還元して Au ナノロッドを調製している¹⁶⁾。

一方、Murphy らはクエン酸で保護された Ag ナノ粒子を種結晶として用い、別に添加した Au^{3+} または Ag^+ を CTAB ミセル溶液中でアスコルビン酸などの弱い還元剤で還元して Au (Ag) ナノロッドを合成している (図-3)^{17,18)}。ナノロッドのサイズは $AgNO_3$ または Ag 種粒子の濃度により調節される。

これらの系において、ナノロッドの生成には界面活性剤の棒状ミセルが必要である。しかし、ロッドの幅や長さはミセルサイズよりも大きくなるから、棒状ミセルが直接ナノロッドの鋳型になっているのではない。むしろ、配向した界面活性剤分子が成長初期のナノ粒子表面に速やかに吸着し、ロッドへの結晶成長を誘導していると考えられる。

2.1.1.2.2 逆ミセル中での結晶成長

Sodium bis(2-ethylhexyl)sulfosuccinate (AOT) などの 2 鎖型界面活性剤は非極性有機溶媒中で逆ミセルを形成する。この逆

Fig. 3 Au nanorods (a) and Ag nanorods (b) prepared in the presence of CTAB rodlike micelles^{17,18)}.

ミセルを反応場として金属ナノ粒子を調製することができる^{19,20)}。逆ミセルの構造は界面活性剤濃度, および界面活性剤とミセル中に可溶化した水の濃度比に依存するほか, 対イオンの種類にも影響される。たとえば, AOT は通常 Na 塩であるが, イオン交換により Cu 塩に変換すると, 条件によりさまざまなミセル構造を取る。

Pileni らの研究によれば²¹⁾, $[Cu(AOT)_2] = 10 \text{ mmol dm}^{-3}$, $w (= [H_2O]/[Cu(AOT)_2]) = 10$ のとき, 逆ミセルは連接円筒状構造を取る (図-4 a)。ここにヒドラジン (150 mmol dm^{-3}) を添加すると, ミセル中で Cu^{2+} の還元が進行し Cu ナノロッドが形成される (図-4 b)。ナノロッドのサイズはミセルサイズと比較的良好く一致している。一方, $w \approx 0$ では球状粒子のみであり, $w = 20$ では多重双晶や板状粒子が大半でナノロッドは形成されない。

ソフトテンプレート法の大きな特長は

- a) 鋳型を作製したり溶解させたりする必要がない。ことであるが、一方
- b) ロッドのサイズ分布が広い。
- c) 球状粒子も生成するため、分離操作が必要である。などの短所もある。

(a)

(b)

Fig. 4 (a) Interconnected cylinder structure of Cu (AOT)₂ in isooctane at w=10, (b) Cu nanorods²¹⁾.

また、これらのナノロッドは熱力学的にやや不安定であることにも注意する必要がある。El-Sayed らは、高温下²²⁾やレーザー照射下²³⁾ではロッド長が短くなったり、球状（等方性）粒子への変形が起きると指摘している。これは結晶構造と関連がある。すなわち、球状粒子は表面エネルギーの低い {111} 面で多く囲まれているのに対し、ナノロッドの側面は、表面エネルギーの高い {100} 面で構成されているためである²⁴⁻²⁶⁾。{100} 面は界面活性剤の吸着によって安定化されているが、加熱やレーザー光照射によって活性剤が脱着すると不安定になり、この面が消滅する方向に進む。

2.2 ナノワイヤー

1 μm 以上の長さをもつ棒状粒子をナノワイヤーと呼ぶ。江角らは、1 鎖型 dodecyltrimethylammonium chloride (C₁₂ TAC), cetyltrimethylammonium chloride (C₁₆ TAC), または 2 鎖型陽イオン性界面活性剤 (2 RenQ) と H₂AuCl₄ の混合水溶液に紫外線 (λ=253.7 nm) を照射して、Au ナノワイヤーを調製している (図-5)²⁷⁻²⁹⁾。ナノワイヤーの生成条件を比較すると、アルキル鎖が長い C₁₆ TAC の方が C₁₂ TAC よりも低濃度 (cmc 比) で Au ナノワイヤーを形成し、2 鎖型の 2 RenQ は 1 鎖型の C₁₆ TAC よりもさらに低濃度でナノワイヤーを形成する。また Murphy らは前述のナノロッドと同様の調製条件において、結晶核となる Ag 粒子をごく微量添加することにより、Ag ナノワイヤーを調製している¹⁸⁾。

Fig. 5 Au nanowires prepared by UV photoreduction of AuCl₄⁻ in the presence of 40 wt % C₁₆ TAC³⁰⁾.

一方、Xia らはポリオール法を応用したナノワイヤーの調製を行っている³⁰⁾。ポリオール法では、エチレングリコールなど複数の水酸基をもつ第一アルコールが弱い還元力を示し、かつ常温では高い粘性のためナノ粒子の分散安定化剤として働くという性質を利用する。Xia らは、この方法でまず Pt ナノ粒子を調製し、つぎにこれを結晶核として、ポリ (N-ビニル-2-ピロリドン) (PVP) を溶解させたエチレングリコール中で Ag ナノワイヤーを調製している³⁰⁾。ナノワイヤーの直径は 30-40 nm、長さは最大 50 μm に達する。その結晶構造は、ロッドの先端が {111} 面、側面が {100} 面であることが電子線回折からわかる。さらに、ナノワイヤーの成長機構については、最初に 10 枚の {111} 面で囲まれた 5 角形多重双晶粒子が生成し、つぎに、双晶粒界から {100} 面の形成が始まる。ここで、PVP は {111} 面よりも {100} 面に吸着しやすいため、結晶は [101] 方向に伸びて {100} 面がワイヤーの側面を形成すると考えられる³⁰⁾。

2.3 ナノプリズム

Mirkin らは、クエン酸で保護した球状 Ag ナノ粒子にビス (p-スルホナトフェニル) フェニルホスフィンカリウムを添加した後、紫外線を 40-70 時間照射して形状を変化させ、一辺 100 nm のプリズム状 Ag 粒子を調製している³¹⁾。また、Liz-Marzán らは、PVP/ジメチルホルムアミド (DMF) 溶液中で Ag⁺ を還元した後、遠心分離操作によってナノプリズムを選別している³²⁾。ナノプリズムを収率よく調製するためには、高濃度の Ag⁺ (たとえば [AgNO₃]=22 mmol dm⁻³) と低濃度の PVP (たとえば [PVP]=0.4 mmol dm⁻³, Mw=40000) を用いるとよい。

2.4 ナノディスク・ナノリング

中空のリング状金属ナノ粒子は、今のところ化学的方法では調製されていない。しかし、蒸着など物理的方法を利用した調製は可能である。Aizpuria らはガラス基板上に担持したポリスチレン (PS) ラテックス上に Au を蒸着し、ナノディスクを作成している (図-6 a)³³⁾。さらに、ナノディスクの上部を Ar⁺ スパッタリングにより削り取った後、UV-オゾン処理により PS ラテックスを除去し、外径 60 nm、厚さ 20-40 nm のナノリングを作成している (図-6 b)³³⁾。

Fig. 6 Au nanodisks (a) and nanorings (b)³⁹⁾.

3. 金属ナノ粒子の光学特性

3.1 光学特性の理論研究史

金属ナノ粒子の光学理論は、20世紀初頭のMieの研究²⁾に起源を発する。MieはMaxwell電磁気学を微粒子に適用し、微粒子表面の分極による光の吸収および散乱強度を計算することによって金ナノ粒子の色がサイズによって変化する理由を説明した。すなわち、Mie理論によって

i) 粒子サイズが小さいとき ($d \leq 15 \text{ nm}$) は双極子分極による光吸収が支配的であるが、サイズの増加とともに多極子分極による吸収および散乱の寄与が大きくなり、色が変化する。ことが示された。

Mieと同じ頃Gansは回転楕円体状の金属微粒子が強い光学的異方性を示すことを計算によって示唆した^{34,35)}。さらに、後年van de Hulst³⁶⁾, Kerker³⁷⁾, Genzelら³⁸⁾, Bohrenら³⁹⁾, Creightonら⁴⁰⁾, およびKreibigら⁴¹⁾によって金属ナノ粒子の光学特性が系統的に研究されてきた。これらの要点をまとめると、つぎのとおりである。

ii) バルクの金属表面はしきい波長（プラズマ波長）より長波長の光を全反射するのに対し、金属ナノ粒子では表面の自由電子波（表面プラズモン）が特定波長の光を強く吸収する。このため、金属ナノ粒子はバルクとは異なる色を示す。

iii) 元素によるナノ粒子の色の相違は、金属の誘電関数 $\epsilon(\lambda)$ に起因する。可視領域に吸収ピークを示す金属は、価電子が ns^1 (n : 主量子数) であるアルカリ金属 (1A属) および貴金属 (1B属; Cu, Ag, Au) に限られる。このうち、アルカリ金属は化学的活性がきわめて高いので、実質上、貴金属のみが色材になる。

つぎに球状金属ナノ粒子と非球状金属ナノ粒子の光学特性について概略を述べる。

3.2 球状金属ナノ粒子の光学特性

金属は自由電子（伝導電子）をもっている。表面では、この自由電子が集団波を形成する。その振動数は量子化されており表面プラズモンと呼ばれる。光を入射すると表面プラズモンは光電場と逆向きに変位する。したがって、表面プラズモンは光と同じ振動数で振動することになる。この振動数が表面プラズモンの固有振動数に等しくなると共鳴が起き、光が強く吸収される。表面プラズモン共鳴吸収と呼ばれるこの機構が金属ナノ粒子による光吸

Fig. 7 Distribution of electric fields in the dispersed metal particle system.

収の本質である。

つぎに、これを定式化しよう。直径 d の金属粒子を N 個含む希薄な分散系を考え、系の平均電場を計算する。そこで、粒子内部の電場を E_i 、媒質中の電場を E_m とする。また、系外部の光電場を E_0 であらわす (図-7)。

粒子の体積分率を f とすれば、系の平均電場 E_{av} は次式であらわされる。

$$E_{av} = fE_i + (1-f)E_m \quad (1)$$

つぎに、 E_i を E_m を用いてあらわす。

簡単のために、まず粒子サイズが波長にくらべて十分小さく ($d \leq 15 \text{ nm}$)、双極子分極が支配的な場合を考える。このとき、粒子内部に生じる復元力を反分極係数 g であらわすと g は粒子形状に依存し、回転楕円体粒子に対しては

$$E_i = \frac{\epsilon_m}{g\epsilon + (1-g)\epsilon_m} E_m \quad (2)$$

が成り立つ。ここで、 $0 \leq g \leq 1$ であり、電場方向に長い針状粒子では0、電場と垂直な方向に広がる板状粒子では1となる。球状粒子に対しては、 $g=1/3$ から

$$E_i = \frac{3\epsilon_m}{\epsilon + 2\epsilon_m} E_m \quad (3)$$

が得られる。 ϵ_m は分散媒の光学的誘電率であり、屈折率 n との間には $\epsilon_m = n^2$ の関係がある。また、 ϵ_m は波長に依存しないものとする。一方、 ϵ は金属の誘電関数をあらわす。金属は光を吸収したり屈折させたりするので、その屈折率は $m = n + i\kappa$ と複素表示され、波長の関数である (n は屈折、 κ は吸収の寄与をあらわす)。したがって誘電関数も $\epsilon(\lambda) = \epsilon_1(\lambda) + i\epsilon_2(\lambda) = (n^2 - \kappa^2) + i(2n\kappa)$ と複素数であらわされる。

さて、(3)式を(1)式に代入すると

$$E_m = \frac{\epsilon + 2\epsilon_m}{(\epsilon + 2\epsilon_m) - f(\epsilon - \epsilon_m)} E_{av} \quad (4)$$

が得られる。さらに、系と外場の境界において電場の接線成分が連続でなければならないから

$$E_{av} = E_0 \quad (5)$$

したがって、

$$E_m = \frac{\epsilon + 2\epsilon_m}{(\epsilon + 2\epsilon_m) - f(\epsilon - \epsilon_m)} E_0 \quad (6)$$

が成立する。

一般に光電場の大きさ E と系の誘電率 ϵ および分極 P の間には

$$4\pi P = (\epsilon - 1)E \quad (7)$$

なる関係が成り立つので、

$$4\pi P_{av} = (\epsilon_{av} - 1)E_{av} = f(\epsilon - 1)E_i + (1-f)(\epsilon_m - 1)E_m \quad (8)$$

が得られ、さらに(3)、(6)、(8)式より次式を得る。

$$\epsilon_{av} = \frac{\epsilon(1+2f) + 2\epsilon_m(1-f)}{\epsilon(1-f) + \epsilon_m(2+f)} \epsilon_m \quad (9)$$

一方、ナノ粒子分散系の吸光係数 K_{ext} は、

$$K_{ext} = \frac{\omega \epsilon_2^{av}}{c n_{av}} = \frac{2\pi \epsilon_2^{av}}{\lambda n_{av}} \quad (10)$$

で定義される。ただし、 ϵ_2^{av} は ϵ^{av} の虚数部をあらわす。粒子の体積分率 f が十分小さいとき、(9)式から

$$\epsilon_2^{av} = 9f\epsilon_m^2 \frac{\epsilon_2}{(\epsilon_1 + 2\epsilon_m)^2 + \epsilon_2^2} \quad (11)$$

となる。(10)、(11)式は、金属ナノ粒子分散系の光吸収スペクトルが Lorentz 型曲線であり、 $\epsilon_1 = -2\epsilon_m$ をみたす波長で吸収極大を示すことを示唆している。

また、体積 V の粒子1個あたりの吸光係数 C_{ext} は次式で与えられる。

$$C_{ext} = \frac{18\pi V \epsilon_m^{3/2}}{\lambda} \frac{\epsilon_2}{(\epsilon_1 + 2\epsilon_m)^2 + \epsilon_2^2} \quad (12)$$

C_{ext} と吸光度 A との関係は

$$A = \frac{NC_{ext}l}{2.303} \quad (13)$$

である。ここで、 l は光路長をあらわす。(12)式より、 C_{ext} は粒

子の体積 V 、すなわち粒子サイズに比例することがわかる。しかし、 V が2倍になれば粒子数 N は1/2になるので、双極子分極近似が成り立つ領域では吸光度 A は粒子サイズに依存しない。

図-8には、薄膜の光学定数 (n, k)⁴²⁾ から算出した金属の誘電関数を波長に対してプロットした。横軸には水の屈折率 $n = 1.333$ (25°C) に対応する $-2\epsilon_m = -3.554$ の線を付した。この直線と ϵ_1 との交点より、水中に分散したナノ粒子の吸収極大波長 λ_{max} は Ag では 390 nm, Au では 520 nm であることがわかる。また、分散媒の屈折率が増加すると λ_{max} は長波長側へシフトすることもある。

図-9に Ag および Au ナノ粒子分散系の実測スペクトルを示す。これらの λ_{max} は計算結果とよく一致している。ただし、実測のスペクトルでは、粒子表面に吸着した保護剤やイオンによる局所的な誘電率変化や粒子間相互作用による λ_{max} の変化を考慮することが必要な場合もある。

粒子サイズが大きく ($d > 15$ nm) 多極子分極の寄与が大きい場合は、各分極モードの吸光を算出し総和を求める。このとき、 C_{ext} は次式であらわされる³⁹⁾。

$$C_{ext} = \frac{2\pi}{k^2} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1) \text{Re}(a_n + b_n) \quad (14)$$

ここで、 n は分極モードをあらわし、 $n=1$ は双極子分極、 $n=2$ は四極子分極、 $n=3$ は八極子分極である。また、 k は媒質中の光の振動数をあらわし

Fig. 8 Dielectric functions of Ag (a) and Au (b).

Fig. 9 Experimental UV-vis extinction spectra of isotropic Ag nanoparticles (a) and Au nanoparticles (b).

$$k = \frac{2\pi\sqrt{\epsilon_m}}{\lambda} \quad (15)$$

であらわされる。 a_n および b_n はそれぞれ次式であらわされる。

$$a_n = \frac{m\psi_n(mx)\psi'_n(x) - \psi_n(x)\psi'_n(mx)}{m\psi_n(mx)\xi'_n(x) - \xi_n(x)\psi'_n(x)} \quad (16)$$

$$b_n = \frac{\psi_n(mx)\psi'_n(x) - m\psi_n(x)\psi'_n(mx)}{\psi_n(mx)\xi'_n(x) - m\xi_n(x)\psi'_n(x)} \quad (17)$$

ただし,

$$x = ka = \frac{2\pi an_{\text{medium}}}{\lambda}, \quad m = \frac{n_{\text{metal}}}{n_{\text{medium}}} \quad (18)$$

$$\psi_n(x) = xj_n(x), \quad \xi_n(x) = xh_n^{(1)}(x) \quad (19)$$

であり, $j_n(x)$, $h_n^{(1)}(x)$ はそれぞれ Bessel 関数および第1種 Hankel 関数である。

3.3 ナノロッドの光吸収スペクトル

Gans の理論^{34,35)} によると, ナノロッドでは長軸方向と短軸方向で反分極係数が異なるため, 粒子1個あたりの吸光係数はつぎのように変化する。

$$C_{\text{ext}} = \frac{2\pi V \epsilon_m^{3/2}}{3\lambda} \sum_i \frac{(1/g_i^2) \epsilon_2}{\left(\epsilon_1 + \frac{1-g_i}{g_i} \epsilon_m\right)^2 + \epsilon_2^2} \quad (20)$$

いま, ナノロッドの長径を a とし, 短径を b および c とすると, $a > b = c$ であり, 反分極係数はそれぞれ

$$g_a = \frac{1-e^2}{e^2} \left\{ \frac{1}{2e} \ln \left(\frac{1+e}{1-e} \right) - 1 \right\} \quad (21)$$

$$g_b = g_c = \frac{1-g_a}{2} \quad (22)$$

で与えられる。ただし,

$$e = \sqrt{1 - \left(\frac{b}{a}\right)^2} \quad (23)$$

である。

(21)–(23) 式からナノロッドの光吸収スペクトルは

$$\epsilon_{\text{lt}} = -\frac{1-g_a}{g_a} \epsilon_m \text{ および } \epsilon_{\text{tf}} = -\frac{1-g_b}{g_b} \epsilon_m \quad (24)$$

をみだす二つの波長で極大値を取ることがわかる。

図-10 a に Link らにより計算された Au ナノロッドの UV-vis 吸収スペクトルを示す⁴³⁾。球状ナノ粒子では波長 530 nm 付近に単一のピークを示すが, ナノロッドでは前述のように二つの吸収極大が観測される。一方は球状ナノ粒子のピークよりもやや短波長側にある小さなピークで, この波長と強度はアスペクト比に依存しない。このピークはロッドの短軸方向の分極によるものであり, 横モード (transverse mode) と呼ばれる。他方, 球状ナノ粒子のそれよりも長波長側に見られるピークは, アスペクト比の増加とともに長波長側へ移動し, 同時に強度も増大する。このピークはロッドの長軸方向の分極にもとづくもので, 縦モード (longitudinal mode) と呼ばれる。図-10 b に Au ナノロッドのアスペクト比と吸収極大波長 (λ_{max}) との関係を示す。図から, アスペクト比 4 以内で 520 nm より長波長側の可視領域をカバーすることがわかる。また, 図-10 c に示すように, 縦モードの λ_{max} は溶媒の屈折率の増加とともに長波長側へシフトする。

図-11 には Mulvaney らにより計算された Ag ナノロッドの理論スペクトル (a) および吸収極大波長 (b) を示す⁴⁴⁾。Au の場合と同様, アスペクト比の増加に従い縦モードの λ_{max} は長波長側へシフトしている。

3.4 ナノプリズムの光吸収スペクトル

ナノプリズムでは底面3角形内の分極 (面内分極) と高さ方向の分極 (面外分極) によるピークがあらわれ, おおのちに多極子分極の寄与が加わる。ここでは Jin らによって計算された辺の長さ 100 nm, 高さ 16 nm のナノプリズム³¹⁾ を例に取る。図-12 a において, 吸光度のもっとも大きい 770 nm ピークは面内双極子分極に帰属される。また, 340 nm の小さい吸収ピークは面外四極子分極に, 410 nm のショルダーは面外双極子分極, 470 nm ピークは面内四極子分極にそれぞれ帰属される。実測スペクトルでも, これと類似のスペクトルが観測されている^{31,45)}。一方, プリ

Fig. 10 (a) Theoretical visible extinction spectra of Au nanorods with different aspect ratios. (b) Peak wavelengths of longitudinal and transverse polarization modes as a function of aspect ratio. (c) Peak wavelength of the longitudinal polarization mode as a function of dielectric constant of medium⁴³⁾.

Fig. 11 (a) Theoretical visible absorption spectra of Ag nanorods with different aspect ratios. (b) Peak wavelengths of longitudinal and transverse polarization modes as a function of aspect ratio⁴⁴⁾.

ズムの角が取れた六角柱状粒子 (図-12 b) の場合、プリズムにくらべて最大ピークが短波長側へシフトしている³¹⁾。また、これら面内双極子分極によるピークは媒質の誘電率により大きくシフトする⁴⁵⁾。

3.5 ナノディスク・ナノリングの光吸収スペクトル

図-13 に外径 120 nm のナノディスクおよび外径 120 nm、厚さ 18-28 nm のナノリングの光吸収スペクトルを示す。ナノディスクの λ_{max} は 700 nm にある。ナノリングでは、厚さが薄いほど、 λ_{max} は長波長側に見られる³³⁾。

4. おわりに

非球状の異方性貴金属ナノ粒子の調製法と光学特性について、最近の研究をまとめた。実際に材料として使う場合には、これらの異方性粒子をどのように配向させるかも問題になる^{46,47)}。また、濃厚系における粒子間相互作用については触れなかったが、これも色に影響する^{41,47)}。くわしくは、文献を参照されたい。

文 献

- 1) M. Faraday: *Phil. Trans. Roy. Soc. London*, **147**, 145 (1857).
- 2) G. Mie: *Ann. Phys.*, **25**, 377 (1908).
- 3) M. Brust, M. Walker, D. Bethell, D. J. Schiffrin, C. J. Kiely: *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 801 (1994).
- 4) T. G. Schaaff, M. N. Shafigullin, J. T. Khoury, I. Vezmar, R. L. Whetten, W. G. Cullen, P. N. First: *J. Phys.*

Fig. 12 Experimental visible absorption spectra of Ag nanoprism (a) and truncated nanoprism (b)³¹⁾.

Fig. 13 Experimental (a) and theoretical (b) extinction spectra of nanodisks (d) and nanorings with wall thickness of 14 ± 2 nm (r_1), 10 ± 2 nm (r_2), and 9 ± 2 nm (r_3)³³⁾.

Chem. B., **101**, 7885 (1997).

- 5) M. M. Maye, W. Zeng, F. L. Leibowitz, N. K. Ly, C.-J. Zhong: *Langmuir*, **16**, 490 (2000).
- 6) T. Teranishi, S. Hasegawa, T. Shimizu, M. Miyake: *Adv. Mater.*, **13**, 1699 (2001).
- 7) C. A. Foss Jr., G. L. Hornyak, J. A. Stockart, C. R. Martin: *J. Phys. Chem.*, **96**, 7497 (1992).
- 8) C.-W. Shih, W.-C. Lai, C.-C. Hwang, S.-S. Chang, C. R. Wang: in *Metal Nanoparticles- Synthesis, Characterization, and Applications*, D. L. Feldheim, C. A. Foss Jr. Eds. Marcel Dekker, New York, 2002, chap. 7.
- 9) A. Despic, V. P. Parkhutik, in *Modern Aspect of Electrochemistry*, J. O. Bockris, R. E. White, B. E. Conway, Eds. Plenum, New York, 1989, vol. 20, chap. 6.
- 10) D. AlMawawi, N. Coombs, M. Moskovits: *J. Appl.*

- Phys.*, **70**, 4421 (1991).
- 11) C. R. Martin : *Science*, **266**, 1961 (1994).
 - 12) C. A. Foss, Jr., G. L. Hornyak, J. A. Stockert, C. R. Martin : *J. Phys. Chem.*, **98**, 2963 (1994).
 - 13) B. M. I. van der Zande, M. R. Böhmer, L. G. J. Fokkink, C. Schönenberger : *J. Phys. Chem. B*, **101**, 852 (1997).
 - 14) S. R. Nicewarner-Peña, R. G. Freeman, B. D. Reiss, L. He, D. J. Pena, I. D. Walton, R. Cromer, C. D. Keating, M. J. Natan : *Science*, **294**, 137 (2001).
 - 15) Y.-Y. Yu, S.-S. Chang, C.-L. Lee, C. R. C. Wang : *J. Phys. Chem. B*, **101**, 6661 (1997).
 - 16) F. Kim, J. H. Song, P. Yang : *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 14316 (2002).
 - 17) N. R. Jana, L. Gearheart, C. J. Murphy : *Chem. Commun.*, 617 (2001).
 - 18) N. R. Jana, L. Gearheart, C. J. Murphy : *J. Phys. Chem. B*, **105**, 4065 (2001).
 - 19) K. Kon-No : in *Structure-Performance Relationships in Surfactants*, K. Esumi, M. Ueno, Eds. Marcel Dekker, New York, 1997, chap. 13.
 - 20) K. Kon-No : in *Fine Particles, Synthesis, Characterization, and Mechanisms of Growth*, T. Sugimoto, Ed. Marcel Dekker, New York, 2000, chap. 4.
 - 21) M. P. Pileni : *Nature Mater.*, **2**, 145 (2003).
 - 22) M. B. Mohamed, K. Z. Ismail, S. Link, M. A. El-Sayed : *J. Phys. Chem. B*, **102**, 9370 (1998).
 - 23) S. Link, C. Burda, M. B. Mohamed, B. Nikoobakht, M. A. El-Sayed : *J. Phys. Chem. A*, **103**, 1165 (1999).
 - 24) L. Zhu, A. E. DePristo : *J. Catal.*, **167**, 400 (1997).
 - 25) Z. L. Wang, M. B. Mohamed, S. Link, M. A. El-Sayed : *Surf. Sci.*, **440**, L 809 (1999).
 - 26) I. Lisiecki, A. Filankembo, H. Sack-Kongehl, K. Weiss, M.-P. Pileni, J. Urban : *Phys. Rev. B*, **61**, 4968 (2000).
 - 27) K. Esumi, K. Matsuhisa, K. Torigoe : *Langmuir*, **11**, 3285 (1995).
 - 28) K. Esumi, J. Hara, N. Aihara, K. Usui, K. Torigoe : *J. Colloid Interface Sci.*, **208**, 578 (1998).
 - 29) A. Kameo, A. Suzuki, K. Torigoe, K. Esumi : *J. Colloid Interface Sci.*, **241**, 289 (2001).
 - 30) Y. Sun, B. Mayers, T. Herricks, Y. Xia : *Nano Lett.*, **3**, 955 (2003).
 - 31) R. Jin, Y. Cao, C. A. Mirkin, K. L. Kelly, G. C. Schatz, J. G. Zheng : *Science*, **294**, 1901 (2001).
 - 32) I. Pastoriza-Santos, L. M. Liz-Marzán : *Nano Lett.*, **2**, 903 (2002).
 - 33) J. Aizpuria, P. Hanarp, D. S. Sutherland, M. Kall, G. W. Bryant, F. J. Garcia de Abajo : *Phys. Rev. Lett.*, **90**, 057401 (2003).
 - 34) R. Gans : *Ann. Phys.*, **37**, 881 (1911).
 - 35) R. Gans : *Ann. Phys.*, **47**, 270 (1915).
 - 36) H. C. van de Hulst : *Light Scattering by Small Particles*, Wiley, New York, 1957.
 - 37) M. Kerker : *The Scattering of Light and Other Electromagnetic Radiation*, Academic Press, New York, 1969.
 - 38) L. Genzel, T. P. Martin : *Surf. Sci.*, **34**, 33 (1976).
 - 39) C. F. Bohren, D. R. Huffman : *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*, Wiley, New York, 1983.
 - 40) J. A. Creighton, D. G. Eadon : *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **87**, 3881 (1991).
 - 41) U. Kreibig, M. Vollmer : *Optical Properties of Metal Clusters*, Springer, Berlin, 1995.
 - 42) P. B. Johnson, R. W. Christy : *Phys. Rev. B*, **6**, 4370 (1972).
 - 43) S. Link, M. A. El-Sayed : *J. Phys. Chem. B*, **103**, 8410 (1999).
 - 44) O. Wilson, G. J. Wilson, P. Mulvaney : *Adv. Mater.*, **14**, 1000 (2002).
 - 45) I. Pastoriza-Santos, L. M. Liz-Marzán : *Nano Lett.*, **2**, 903 (2002).
 - 46) B. M. I. van der Zande, L. Pages, R. A. Hikmet, A. van Blaaderen : *J. Phys. Chem. B*, **103**, 5761 (1999).
 - 47) M. Gluodenis, C. A. Foss, Jr. : *J. Phys. Chem. B*, **106**, 9484 (2002).