

# 可視光照射六角板銀ナノ粒子形成機構の小角散乱による研究

谷本久典、橋口和弘、神谷真史、市川大晶  
筑波大数理物質

金属ナノ粒子では自由電子の集団運動が光で共鳴的に励起され、特定の波長の光が強く吸収される（局在表面プラズモン共鳴、LSPR）。板状やロッド状ナノ粒子では辺長などのサイズにより LSPR 励起の光波長をチューン可能で、さらにエッジ部での著しい電場集中効果からナノアンテナや非線形光学応答デバイスへの応用が期待されている。

我々は、クエン酸銀水溶液に可視光照射することで六角板銀ナノ粒子が形成され、単色可視光を用いることで辺長のそろった六角板ナノ粒子となることを見出した[1]。その形成機構解明に向けて、水溶液中のナノ粒子の形態を KEK-PF での X 線小角散乱測定から評価した。

Fig.1 は、中心波長 504 nm の単色発光ダイオード光を照射したクエン酸銀水溶液の UV-Vis 吸光スペクトルである。光照射量  $13 \text{ J/cm}^2$  後に約 510 nm に六角板銀ナノ粒子の LSPR による吸光ピークが現れ始め、照射量増大で低波長側へシフトしながらピーク強度が増大した。これら水溶液に対する小角散乱測定の結果（光未照射水溶液に対する差分）が Fig.2 である。六角板銀ナノ粒子による吸光が最も明瞭な照射量  $34 \text{ J/cm}^2$  の水溶液に対する差分プロファイルは、解析ソフト Scatter にて半径 28 nm、厚さ 8.6 nm の円板を仮定した散乱プロファイルでよく再現できる。同水溶液に含まれるナノ粒子に対する透過電子顕微鏡観察では主に六角板ナノ粒子が見られ、その平均辺長は 33 nm、厚さは 8 nm と小角散乱からの推定値と良い一致を示した。一方、六角板銀ナノ粒子の LSPR 吸光ピークが出現し始める  $13 \text{ J/cm}^2$  やそれ未満の水溶液でも小角散乱測定からは何らかの粒子形成が示唆されるが、散乱強度が弱く定量的な解析には至っていない。また電子顕微鏡観察でもナノ粒子はほとんど見られていない。これらの結果は、六角板銀ナノ粒子の形成には前駆状態が存在し、その前駆状態から成長核が形成され、あるサイズの六角板銀ナノ粒子まで急速に成長していることを示唆する。

[1] Tanimoto et al., J. Phys. Chem. C 116 (2012) 15819; 119(2015) 19318; Hashiguchi et al., Mater. Trans. 59 (2018) 648.

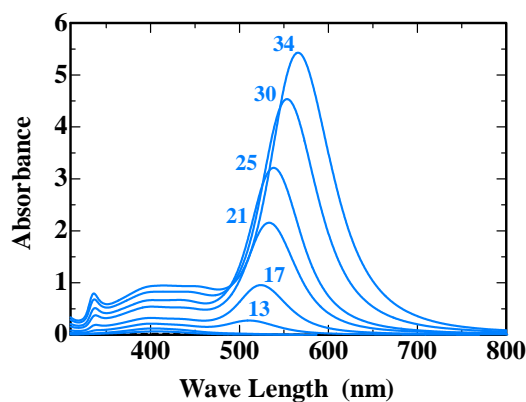


Fig. 1 アンモニア(106 mM)添加クエン酸銀(6.6 mM)水溶液に 504 nm 光照射したときの紫外可視吸光スペクトル変化。図中の数字は光照射量を表す。

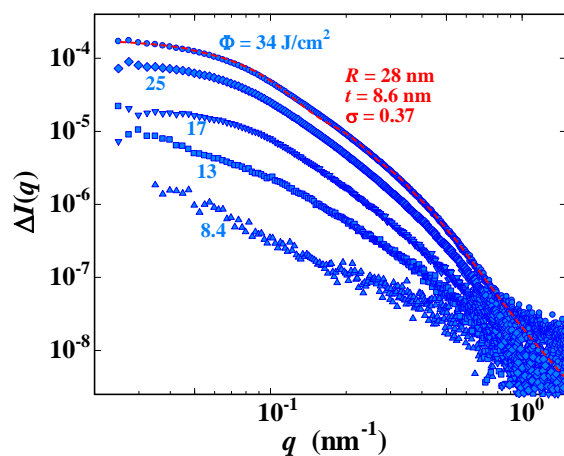


Fig. 2 Fig. 1 の光照射クエン酸銀水溶液に対して測定された X 線小角散乱プロファイル。赤破線は  $34 \text{ J/cm}^2$  照射後のプロファイルに対して、平均半径 28nm、厚さ 8.6nm、標準偏差 0.37 で円板がサイズ分布するときの再現結果。