

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 30 年 6 月 20 日現在

機関番号：82108

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K20892

研究課題名(和文) 励起子ポラリトンの微視的観察による光化学特性の解明

研究課題名(英文) Understanding on photochemical properties of exciton polariton

研究代表者

江口 美陽 (Eguchi, Miharū)

国立研究開発法人物質・材料研究機構・機能性材料研究拠点・主任研究員

研究者番号：10520778

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、金属ナノ構造とその表面における色素分子の空間配置を精緻に調整することで、励起子ポラリトンの結合強度を制御することを目指した。このために、銀ナノディスクの局在型表面プラズモン共鳴とカチオン性ポルフィリンを使用した。両者は層状ケイ酸塩のナノシートを介して静電的に複合化した。この複合体においてコヒーレントな相互作用を確認するために、445 nmにLSPRの極大消失を示す銀ナノディスクに対し、層状ケイ酸塩表面で451 nmに極大吸収を示す銅ポルフィリンを作用させた。複合体の消失スペクトルは分裂し、コヒーレントな相互作用を確認することができた。

研究成果の概要(英文)：The purpose of this study is to form the exciton polariton consists of LSPR and dye molecules with metal nanoparticles and porphyrin molecules. The metal nanoparticles dispersions were prepared chemically. The surface of the colloidal metal nanoparticles which were coated with cationic surfactant was modified by layered silicate to combine with cationic porphyrin electrostatically. The obtained hybrid exhibited high dispersibility even in concentrated electrolyte. Furthermore, the surface of the negatively charged hybrids was demonstrated to be modifiable with cationic molecules. The extinction spectra of the obtained hybrid complex (metal nanoparticle/layered silicate/dye) shows split which indicates the formation of exciton polariton.

研究分野：物理化学

キーワード：局在型表面プラズモン 励起子ポラリトン 配向制御

1. 研究開始当初の背景

励起子ポラリトンとは、励起子とポラリトンが共鳴的に結合した状態である。本研究において励起子とは色素分子の励起状態であり、ポラリトンとは金属ナノ粒子に誘起される局在型表面プラズモン (localized surface plasmon resonance, LSPR) である。LSPR とは、金属ナノ粒子表面の自由電子が特定の振動数の光に共鳴し、集団的に振動する状態である。特に金・銀ナノ粒子の場合、その共鳴振動数が可視域 (金: 550 nm 付近、銀: 420 nm 付近) にあるため、色素分子との相互作用が期待できる。色素分子と LSPR の相互作用でよく知られているものに、高感度センサーなどに応用される「蛍光増強効果」が挙げられるが、これは色素と LSPR の間のエネルギー移動などによる効果で、弱い結合によるものといわれている。一方、励起子ポラリトンは色素分子内の電子の動きと LSPR が結合したコヒーレントな相互作用の結果によるもので、強結合状態と表現される。強結合状態にある励起子内の電子の動きと LSPR における自由電子の集団振動は、連成ばねの動きに例えられる<sup>1</sup>。重り同士の間には結合がないとき、それぞれの動きは独立している (Figure 1 上)。しかし、重り同士の距離や振動数が近いなどの条件が揃うと共鳴的な強い結合が生じ、重り同士はまるで別のばねで繋がれたかのように、その振動運動が互いに影響を及ぼし合う (Figure 1 下)。このような結合は元々ポラリトン ポラリトン間で観察されてきたが、1998 年以降、色素の励起子 LSPR 間で観察されるようになってきた<sup>2-4</sup>。これらの研究において励起子は「双極子」として捉えら

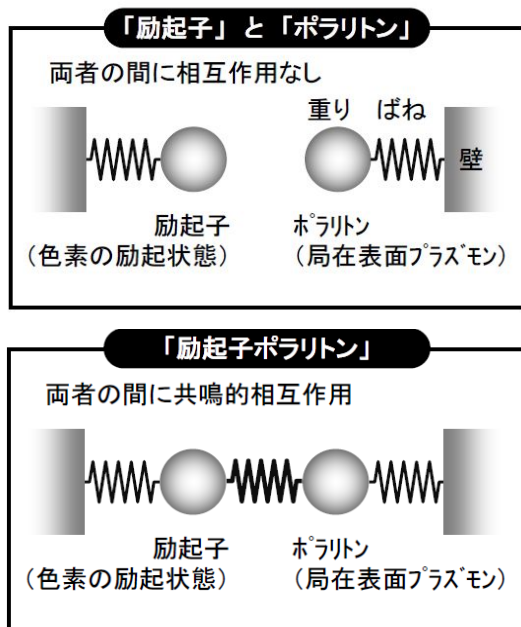


Figure 1. Explanation for the difference of exciton, polariton (top), and exciton polariton (bottom) by an analogy to coupled springs.

れており、大きい双極子を持つ J 会合体色素が利用されてきた。一方で、J 会合体の会合数や構造を一意的に決定することは難しく、観察は巨視的なものとならざるを得なかった。

2. 研究の目的

これに対し我々は、色素の単量体を利用した励起子ポラリトンの微視的な観察を目指している。これは我々がこれまでに携わってきた、色素分子および金属ナノ粒子のナノ構造制御技術を併せることによって検討が可能になった<sup>5-7</sup>。

3. 研究の方法

色素分子の集合構造制御といえば複雑な有機合成を利用する方法が主流であるが、我々は層状ケイ酸塩をホストとして導入することで色素分子の構造制御を試みた。層状ケイ酸塩は厚み 1 nm、粒径 20-50 nm のナノシートで、原子レベルで平滑な二次元平面を有する。水との親和性は良く、可視域に吸収を持たない分散液を得る。構造内の電荷欠陥により負電荷を有しており、カチオン性の色素を層表面に取り込むことが可能である (Figure 2 上)。本研究では色素に 4 価カチオン性ポルフィリンを用いた ( $H_2TMPyP$ , Figure 2 下)。ポルフィリン 層状ケイ酸塩複合体の Lambert-Beer プロットの解析や寿命測定などにより、ポルフィリンは層表面において高密度でありながらも単量体として存在していることが明らかになった。一般に、色素分子は無機物表面で会合しやすいとされているのに対し、本系では非常に特異な複合体を作製できたといえる。さらに水中における二色性測定ではポルフィリン環が層表面に対しほぼ平行に吸着していることを明らかにした。

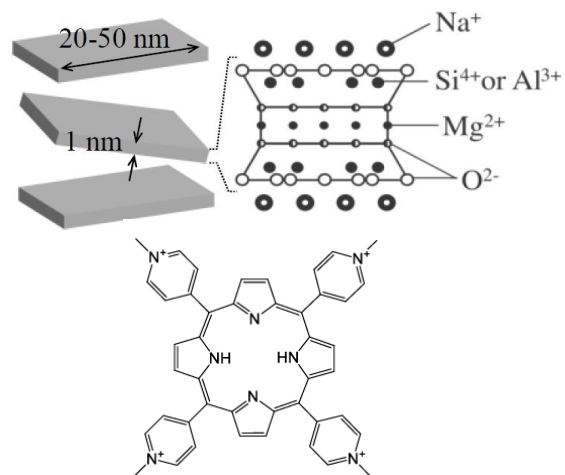


Figure 2. Structure of layered silicate (top) and cationic porphyrin ( $H_2TMPyP$ , bottom)

ポルフィリン単量体の励起子と LSPR との相互作用を観察するために、層状ケイ酸塩を介したポルフィリンと金属ナノ粒子の複合体を作製した。両者の空間配置を決定しやすくすることを目的として、ディスク型銀ナノ粒子を使用することとした。まず、カチオン性界面活性剤で表面保護されたディスク型銀ナノ粒子と層状ケイ酸塩を混合した。この結果、銀ナノ粒子表面を層状ケイ酸塩が薄く被覆したコアシェル構造が得られた。このコアシェル構造分散液にカチオン性ポルフィリンを添加することで、金属ナノ粒子 - 層状ケイ酸塩 - ポルフィリン複合体 (metalnanoparticle - layered silicate - porphyrin より、以下 MN-LS-Por. 複合体と記述する) を得た。Figure 3 に得られた複合体の模式図を示す。ポルフィリンのコアシェル構造への吸着は、吸収スペクトルの長波長シフトから確認された。

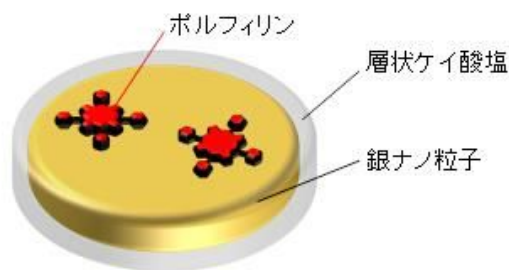


Figure 3. Structure of the complex consisting of metalnanoparticle, layered silicate and porphyrin

#### 4. 研究成果

4 種類のカチオン性ポルフィリン (Mn(II)-tetrakis(1-methylpyridinium-4-yl)porphyrin (MnTMPyP), H<sub>2</sub>TMPyP, CuTMPyP, tetrakis(N,N,N-trimethylanilinium-4-yl)porphyrin (H<sub>2</sub>TMAP)) をそれぞれ層状ケイ酸塩に被覆された銀ナノ粒子と複合化させ、複合化前後の消失スペクトルを比較した。層状ケイ酸塩表面に吸着した各ポルフィリンの吸収ピークは 471, 453, 448, 425 nm であった。Detuning 値は -0.15, -0.05, -0.02, +0.13 eV である。複合体の消失スペクトルで分裂が認められたのは、detuning 値の小さい、H<sub>2</sub>TMPyP, CuTMPyP であった (Figure 4)。分裂幅はそれぞれ 0.21 eV と 0.22 eV で、これまでに報告されてきた励起子ポラリトンのスペクトル分裂幅 (160-400 meV) と比較して矛盾するものではなかった。また、finite-difference time-domain simulations 法によって理論的に算出された消失スペクトルは実験で得られたスペクトル分裂をよく再現していた。

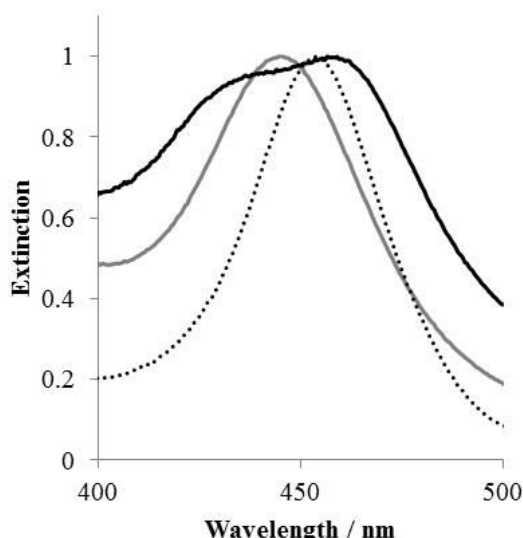


Figure 4. Extinction spectra of silver nanoparticles (grey line), H<sub>2</sub>TMPyP (dotted black line), and their hybrid complexes (solid black line).

#### <引用文献>

1. C. L. G. Alzar, M. A. G. Martinez and P. Nussenzveig, *American Journal of Physics*, **2002**, *70*, 37
2. D. G. Lidzey, D. D. C. Bradley, M. S. Skolnick, T. Virgili, S. Walker and D. M. Whittaker, *Nature*, **1998**, *395*, 53
3. Y. Sugawara, T. A. Kelf, J. J. Baumberg, M. E. Abdelsalam and P. N. Bartlett, *Physical Review Letters*, **2006**, *97*, 266808
4. Y. -W. Hao, H. -Y. Wang, Y. Jiang, Q. -D. Chen, K. Ueno, W. -Q. Wang, H. Misawa and H. -B. Sun, *Angewandte Chemie International Edition*, **2011**, *50*, 7824
5. S. Takagi, T. Shimada, Y. Ishida, T. Fujimura, D. Masui, H. Tachibana, M. Eguchi, H. Inoue. *Langmuir* **2013**, *29*, 2108.
6. M. Eguchi, M. Ito, T. Ishibashi, *Chem. Lett.* **2014**, *43*, 140.
7. M. Eguchi, T. Shimada, H. Inoue, S. Takagi, *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120*, 7428.

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計2件)

「ナノ構造制御による色素分子 金属ナノ粒子間相互作用の微視的観察」江口美陽、光化学 Vol. 46, No. 3, **2015** (査読無し)

“Stabilization and Modification of Gold Nanocube Surfaces with Layered Silicate” M. Eguchi, M. Ito, T. Ishibashi, *Chem. Lett.* **2014**, 43, 140.  
(査読有り)

[学会発表](計8件)

Miharu Eguchi “Plasmonic nanoparticles and their coherent interaction with dye molecules” 2018年 日本化学会特別企画

Miharu Eguchi “Usage of layered silicates for observation on photophysical interaction between dye molecules and metalnanoparticles” Pacific Rim Conference on Ceramic and Glass Technology 2017

Miharu Eguchi “Structure Control of Dye/Metal-Nanoparticle Hybrid and Its Photochemical Properties” 2016年 日本化学会アジア国際シンポジウム

Miharu Eguchi “Preparation and evaluation of core shell structured layered silicate and metal nanoparticles” Euroclay 2015

江口 美陽「金ナノ粒子 - 層状ケイ酸塩コアシェル構造の色素による修飾と光化学特性の観察」2015年 光化学討論会

Miharu Eguchi “Synthesis of Highly Stabilized Core-shell Structured Hybrid of Layered Silicate and Metal Nanoparticles” International Symposium on Zeolite and Microporous Crystals 2015

江口 美陽「粘土を介した金属ナノ粒子色素複合体の形成とその光学特性」2014年 粘土科学討論会 (優秀講演賞受賞)

江口 美陽「色素修飾された金属ナノ粒子の光学特性」2014年 光化学討論会

[図書](計0件)

[産業財産権]

出願状況(計0件)

取得状況(計0件)

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

江口 美陽 (EGUCHI Miharu)

国立研究開発法人 物質・材料研究機構・機能性材料研究拠点・主任研究員

研究者番号：10520778