

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 4 月 25 日現在

機関番号：17102
研究種目：挑戦的萌芽研究
研究期間：2013～2014
課題番号：25600006
研究課題名(和文)磁化誘起第二高調波発生による金ナノ構造における界面磁性の解明とナノ材料への応用

研究課題名(英文)Clarification of Interface Magnetization in Gold Nanostructures using Magnetization-Induced Second Harmonic Generation (MSHG) and Application for Nanomaterials

研究代表者
米村 弘明(YONEMURA, HIROAKI)
九州大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：40220769
交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：銅フタロシアニン誘導体(CuPc)-金ナノロッド(AuNR)複合膜の光電流は参照系であるCuPc膜の場合より大きくなり、増強効果は近赤外領域まで波長の増加に伴って大きくなった。この増強効果はAuNRの長軸の局在表面プラズモン共鳴(LSPR)による増強効果が短軸のLSPRによる場合より大きいためと考えられる。色素-AuNR複合膜における第二高調波発生(SHG)を測定した。スチルバゾリウム誘導体(C18Stil)-AuNR複合膜ではSH光強度はC18Stil膜に比較して減少した。また、アゾベンゼン誘導体(C12Azo)-AuNR複合膜ではSH光強度はC12Azo膜に比較して少し増加した。

研究成果の概要(英文)：The photocurrents in copper phthalocyanine (CuPc)-gold nanorod (AuNR) composite films were larger than those in CuPc films as a reference. The enhancements of the photocurrents in CuPc-AuNR composite films due to AuNR increased with increasing of wavelength up to near-infrared region. The enhancements are attributable to localized surface plasmon resonance (LSPR) due to AuNR. The enhancements at near-infrared wavelength due to the longitudinal LSPR were larger than those at visible wavelength due to the transverse LSPR. Second Harmonic Generation (SHG) in dye (stilbazolium derivative; C18Stil or Azobenzene derivative; C12Azo)-AuNR composite films were measured. The SH light intensities in C18Stil-AuNR composite films decreased as compared with those in C18Stil films. Also the SH light intensities in C12Azo-AuNR composite films were slightly enhanced as compared with those in C12Azo films.

研究分野：ナノ化学、磁気科学

キーワード：第二高調波発生 金ナノロッド Langmuir-Blodgett法 局在表面プラズモン共鳴 蛍光増強 光電流
磁化誘起第二高調波発生 スチルバゾリウム

1. 研究開始当初の背景

金属ナノ構造は、光と相互作用し(表面プラズモン共鳴)、光をナノスケールの時空間で制御する機能を持っている。表面プラズモン共鳴に関する科学と技術はプラズモニクス(plasmonics)と呼ばれ、光の回折限界を突破できる新しい光科学技術として近年、世界中で注目が高まっていた。

また、金はバルク状態では反磁性であるが、金をプラズモン吸収が観測されないくらい小さなナノ粒子(<2 nm)にすると強磁性が観測できることがいくつかのグループで報告されていた。そして、XAFS測定よりこれらの金ナノ粒子の強磁性には金と保護剤との相互作用が関連していることも報告されていた。しかしながら、プラズモン吸収を持つ大きな金ナノ構造での強磁性は報告されていなかった。磁化誘起第二高調波発生(MSHG)とは磁化された材料でのみ生じる第二高調波発生(SHG)の事である。MSHGは非線形磁気光学効果の現象の1つであり、MSHGの磁気光学効果は通常の線形の磁気光学特性である磁気光学カー効果やファラデー効果に比べて大きいことから、磁性体の非線形磁気光学が大きな関心を集めていた。

研究代表者らは強磁場を用いた金ナノロッド(AuNR)の磁場組織化と磁場配向を報告していた。また、AuNRのアスペクト比と磁場組織化と磁場配向の関連を明らかにすると共に、AuNRが磁性を持つため異なる磁場配向が観測されたと推察した。

さらに、ごく最近 AuNR の磁性を SQUID で観測し、少なくとも AuNR が強磁性を持つ事を確かめていた。XAFS 測定を行って、AuNR と金バルク間での表面の金原子の電子配置は明らかにしたが、表面構造および磁性発現機構や定量や応用研究については未だ行っていなかった。

2. 研究の目的

強磁性が発現していると推察している金ナノ構造である AuNR の表面に存在するスピンの存在・大きさを、磁化誘起第二高調波発生(MSHG)等を用いて界面磁性を評価し、ナノ構造と界面磁性(スピン特性)の関係について明らかにする。これにより、反磁性である金が強磁性を発現するメカニズムを明らかにすると共に、プラズモンと界面磁性(スピン特性)を活用した新規機能性ナノ材料の創製を図ることを研究の目的とした。

3. 研究の方法

(1)色素 - AuNR 複合膜における光電流に及ぼす AuNR の効果

親水化した ITO 基板をカチオン性ポリマーのポリエチレンイミン(PEI)水溶液に30分で20分間浸漬し、PEI/ITO基板を作製した。次に、アニオン性ポリマーのポリエチレンスルホン酸ナトリウム(PSS)水溶液を浸漬し、

臭化セチルトリメチルアンモニウム(CTAB)が保護材である表面電荷がカチオンの AuNR に PSS を固定して、PSS-AuNR を作製した。PEI/ITO 基板に PSS-AuNR 溶液に浸漬して PSS-AuNR/PEI/ITO 基板を作製した。この過程をさらに2回繰り返すことによって (PEI/PSS-AuNR)₃/ITO を得た。この基板上に銅フタロシアニン誘導体(CuPc)のメタノール溶液をスピンコートして CuPc/(AuNR-PSS/PEI)₃/ITO 基板を作製した。また、参照電極として、CuPc/PEI/ITO 基板も作製した。

CuPc/(AuNR-PSS/PEI)₃/ITO 及び CuPc/PEI/ITO 基板を動作極として、参照極(Ag 電極)、対極(Pt 電極)の3極セルを構成し、支持電解質(TBAP)を溶解したアセトニトリル溶液を用いて、光電流の測定を行った。

(2)色素 - AuNR 複合膜における第二高調波発生(SHG)に及ぼす AuNR の効果

(1)と同様の実験操作をガラス基板に行い、glass/(PEI/AuNR)_n を得た。この glass/(PEI/AuNR)_n 基板を PEI 溶液、PSS 溶液の順番に浸漬させた後、Langmuir-Blodgett 法を用いて、両親媒性スチルバゾリウム誘導体(C18Stil)を固定して、glass/(PEI/AuNR)_n/PEI/PSS/C18Stil 基板を作製した。この基板の消失スペクトル測定、及び SHG フリンジパターン測定を行った。C18Stil を両親媒性アゾベンゼン誘導体(C12Azo)に代えて、同様の測定を行った。

4. 研究成果

(1)色素 - AuNR 複合膜における光電流に及ぼす AuNR の効果

色素の SHG を検討する前に、AuNR の局在表面プラズモン共鳴(LSPR)が色素の光電流に及ぼす影響について検討を行った。

CuPc/(AuNR-PSS/PEI)₃/ITO 及び CuPc/PEI/ITO 基板の光照射を行うと、安定なカソード光電流が観測できた。アクションスペクトルを測定すると、2つの基板とも CuPc の吸収に一致するアクションスペクトルが観測された。従って、光電流は CuPc 光励起で起こっている事がわかった。

次に、CuPc/(AuNR-PSS/PEI)₃/ITO と CuPc/PEI/ITO 基板の光電流を比較すると、CuPc/(AuNR-PSS/PEI)₃/ITO 基板の方が CuPc/PEI/ITO 基板より光電流の値が大きくなった。この光電流の増強は AuNR の局在表面プラズモン共鳴(LSPR)による電場増強によって起こっていると考えられる。さらに、長波長ほど光電流の増強度が大きくなった。この結果は、長軸の LSPR の方が短軸の LSPR の場合より、増強電場が大きいと、得られたと考えられる。

(2)色素 - AuNR 複合膜における第二高調波

発生 (SHG) に及ぼす AuNR の効果

glass/(PEI/AuNR)_n/PEI/PSS/C18Stil 基板の SHG 測定では、基板に対し 1064 nm (Nd:YAG Laser) の p 偏光を入射させ、532 nm の透過光の p 偏光強度を測定した。消失スペクトルから、AuNR の積層回数 (n) が多くなるにつれ、AuNR の吸着量が多くなることを確認した。また、450 nm 付近の吸収の増加により色素の基板上への吸着を確認した。SHG フリンジパターンから、AuNR の吸着量が多くなるにつれて SHG 強度が小さくなることを確認した。この原因として、AuNR による SHG の消光作用が働いている事や、AuNR や色素による SHG の再吸収が起きている事、また AuNR の増強電場の発生方向と SHG の発生源となる色素の分極の方向が一致していない事などが考えられる。

glass/(PEI/AuNR)_n/PEI/PSS/C12Azo 基板の SHG 測定では、NR 無しの基板よりも約 1.3 倍の SHG 強度を観測した。この理由として、SHG 活性部位が AuNR から離れることによる消光作用の軽減や、532 nm に吸収を持たないことによる SHG の再吸収の抑制などが考えられる。

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 10 件)

Ryuji Matsumoto, Sunao Yamada, Hiroaki Yonemura, Photocurrent Enhancement in Porphyrin-Silver Nanoparticle Composite Films using Nanostructures of Silver Nanoparticles, 査読有, Jpn. J. Appl. Phys., Vol.52, 2013, pp. 04CK07(1-7).

Ryuji Matsumoto, Hiroaki Yonemura, Sunao Yamada, Photoelectrochemical Responses from Zinc Porphyrin-Silver Nanoparticle Composite Films Fabricated on ITO Electrodes, 査読有, J. Phys. Chem. C, Vol.117, 2013, pp. 2486-2493.

Ryuji Matsumoto, Sunao Yamada, Hiroaki Yonemura, Effects of Silver Nanoparticles on Photocurrents of Zinc Porphyrin-Viologen Linked Compound-Silver Nanoparticle Composite Films, 査読有, Mol. Cryst. Liq. Cryst., Vol.579, 2013, pp. 115-119.

Hiroaki Yonemura, Masayuki Takata, Sunao Yamada, Magnetic Field Effects on Photoelectrochemical Reactions of Electrodes Modified with Poly(3-hexylthiophene) Nanowires, 査読有, Mol. Cryst. Liq. Cryst., Vol.579, 2013, pp. 120-123.

Kwati Leonard, Yukina Takahashi, Jing You, Hiroaki Yonemura, Sunao Yamada,

Organic Bulk Heterojunction Photovoltaic Devices incorporating 2D Arrays of Cuboidal Silver Nanoparticles: Enhanced performance, 査読有, Chem. Phys. Lett., Vol. 584, 2013, pp. 120-123.

Jing You, Kwati Leonard, Yukina Takahashi, Hiroaki Yonemura, Sunao Yamada, Effects of silver nanoparticles with different sizes on photochemical responses of polythiophene-fullerene thin films, 査読有, Phys. Chem. Chem. Phys., Vol. 16, 2014, pp. 1166-1173.

Hiroaki Yonemura, Masayuki Takata, Sunao Yamada, Magnetic Field Effects on Photoelectrochemical Reactions of Electrodes Modified with Thin Films Consisting of Conductive Polymers, 査読有, Jpn. J. Appl. Phys., Vol.53, 2014, pp. 01AD06(1-11).

Ryuji Matsumoto, Sunao Yamada, Hiroaki Yonemura, Effects of Gold Nanoparticles on Photocurrents of Zinc Porphyrin-Viologen Linked Compound-Gold Nanoparticle Composite Films, 査読有, Mol. Cryst. Liq. Cryst., Vol.598, 2014, pp. 88-93.

Hiroaki Yonemura, Yuta Makihara, Natsuko Sakai, Masakazu Iwasaka, Sunao Yamada, Effects of Strong Magnetic Processing on Orientation and Photoproperties of Gold Nanowires on a Substrate, 査読有, Mol. Cryst. Liq. Cryst., Vol. 599, 2014, pp. 63-67.

Hiroaki Yonemura, Tomoki Niimi, Sunao Yamada, Photocurrent enhancements in a porphyrin-viologen linked compound under plasmonic and magnetic fields, 査読有, J. Porphyrins Phthalocyanines, Vol. 19, 2015, pp. 1-12.

[学会発表] (計 20 件)

Kwati Leonard, Yukina Takahashi, Jing You, Hiroaki Yonemura, Junichi Kurawaki, Sunao Yamada, Size Effects of Silver Nanoparticles on Photochemical Properties of Polythiophene Thin Films, April 7-11, 2013, New Orleans, LA, (USA).

米村 弘明、異方性金属ナノ粒子における界面磁気特性の制御、第 1 回界面磁気科学シンポジウム、平成 25 年 5 月 27 日、電力中央研究所 (東京)

Kwati Leonard, Yukina Takahashi, Hiroaki Yonemura, Sunao Yamada, Organic photovoltaic devices incorporating 2D arrays of cuboidal silver nanoparticles :Enhanced performance, 73rd Physical

Electronics Conference on The Physics and Chemistry of Surfaces and Interfaces, June 19-21, 2013, New Orleans, LA, (USA).

Yuta Makihara, Hiroaki Yonemura, Natsuko Sakai, Masakazu Iwasaka, Sunao Yamada, Effects of Strong Magnetic Processing on Orientation and Photoproperties of Gold Nanowires on a Substrate, KJF-ICOMEF 2013, August 28-31, 2013, Busan, Korea.

Ryuji Matsumoto, Sunao Yamada, Hiroaki Yonemura, Effects of Gold Nanoparticles on Photocurrents of Zinc Porphyrin-Viologen Linked Compound-gold Nanoparticle Composite Films, KJF-ICOMEF 2013, August 28-31, 2013, Busan, Korea.

米村 弘明, 松元 竜児, 高田昌幸, 山田 淳 亜鉛ポルフィリン - ビオローゲン連結化合物 - 金属ナノ粒子複合薄膜の光特性に及ぼすプラズモンの効果, 2013 年光化学討論会, 平成 25 年 9 月 12 日, 愛媛大学 (松山市)

Hiroaki Yonemura, Masayuki Takata, Sunao Yamada, Magnetic Field Effects on Photocurrents of Electrodes Modified with Thin Films Consisting of Conductive Polymers, International Conference on Magneto-Science 2013, October 13-17, 2013, Bordeaux (France).

米村 弘明, 高田昌幸, 二岡優子, 山田 淳, 導電性ポリマー薄膜を担持した修飾電極の光電流に対する磁場効果: ナノ構造と導電性ポリマーの種類の影響, 第 8 回日本磁気科学会年会, 平成 25 年 11 月 21 日, 東北大学 (仙台市)

Jing You, Yukina Takahashi, Kwati Leonard, Hiroaki Yonemura, Sunao Yamada, Size Effects of Silver Nanoparticles on Photochemical Properties of Polythiophene Thin Films, 2013 Korea-Japan Symposium on Frontier Photoscience, November 25-27, 2013, Seoul National University (Korea).

新見 友樹, 松元 竜児, 米村 弘明, 山田 淳, 亜鉛ポルフィリン - ビオローゲン連結化合物 - 金属ナノ粒子複合膜の光電流に対する磁場効果, 日本化学会第 94 春季年会, 平成 26 年 3 月 28 日-3 月 30 日, 名古屋大学 (名古屋市)

Hiroaki Yonemura, Masayuki Takata, Sunao Yamada, Magnetic Field Effects on Photocurrents of Electrodes Modified with Conductive Polymers, 2014 Korea-Japan Symposium on Frontier Photoscience, June 21-23, 2014, Ewha Womans University (Korea).

榎原 悠太, 松元 竜児, 米村 弘明, 山田

淳, 異方性金属ナノ粒子のナノ構造制御とその光特性, 第 51 回化学関連支部合同九州大会, 平成 26 年 6 月 28 日, 北九州国際会議場 (北九州市)

坂本 逸平, 米村 弘明, 山田 淳色素 - 金属ナノ粒子複合膜における第二高調波発生に及ぼす金属ナノ粒子の効果, 第 51 回化学関連支部合同九州大会, 平成 26 年 6 月 28 日, 北九州国際会議場 (北九州市) 新見 友樹, 松元 竜児, 米村 弘明, 山田 淳, 亜鉛ポルフィリン - ビオローゲン連結化合物 - 金属ナノ粒子複合膜における光電変換機能の磁場制御, 第 51 回化学関連支部合同九州大会, 平成 26 年 6 月 28 日, 北九州国際会議場 (北九州市)

Hiroaki Yonemura, Yuji Naka, Ryuji Matsumoto, Sunao Yamada, Effects of Metal Nanoparticles on Photon Upconversion Based on Sensitized Triplet-Triplet Annihilation, IUMRS-ICA 2014, August 24-30, 2014, Fukuoka University, Fukuoka, (Japan). Takuya Ishida, Yukina Takahashi, Hiroaki Yonemura, Juichi Kurawaki, and Sunao Yamada, One-step Synthesis and Characterization of Benzenthioi Derivative-protected Gold Clusters, 17th International Symposium on Small Particles and Inorganic Clusters, September 7-12, Kyushu University, Fukuoka, (Japan).

米村 弘明, 中 裕二, 松元 竜児, 山田 淳, 三重項 - 三重項消滅による光アップコンバージョンに及ぼす金属ナノ粒子の影響, 2014 年光化学討論会, 平成 26 年 10 月 11 日-10 月 13 日, 北海道大学札幌キャンパス (札幌市)

米村 弘明, 新見 友樹, 松元 竜児, 山田 淳, ポルフィリン - ビオローゲン連結化合物 - 金属ナノ粒子複合膜における光電流に及ぼす磁場と金属ナノ粒子の効果, 第 9 回日本磁気科学会年会, 平成 26 年 11 月 13 日-11 月 14 日, 高山市民文化会館 (高山市)

中 裕二, 米村 弘明, 松元 竜児, 山田 淳, 三重項 - 三重項消滅による光アップコンバージョンに及ぼす磁場及び金属ナノ粒子の効果, 第 9 回日本磁気科学会年会, 平成 26 年 11 月 13 日-11 月 14 日, 高山市民文化会館 (高山市)

米村 弘明, 新見 友樹, 松元 竜児, 山田 淳, 亜鉛ポルフィリン - ビオローゲン連結化合物 - 金属ナノ粒子複合膜における光電流に対するプラズモンと磁場の効果, 日本化学会第 95 春季年会, 平成 27 年 3 月 26 日-3 月 30 日, 日本大学 理工学部船橋キャンパス (船橋市)

[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

米村 弘明 (HIROAKI YONEMURA)

九州大学・大学院工学研究院・准教授

研究者番号：4 0 2 2 0 7 6 9

(2) 研究分担者

なし

研究者番号：

(3) 連携研究者

高橋 幸奈 (YUKINA TAKAHASHI)

九州大学・大学院工学研究院・助教

研究者番号：1 0 5 9 6 0 7 6

寺崎 正 (YUKINA TAKAHASHI)

独立行政法人産業技術総合研究所・九州センター・研究員

研究者番号：0 0 3 9 9 5 1 0