

機関番号：12102

研究種目：特定領域研究

研究期間：2007～2010

課題番号：19049007

研究課題名（和文）ナノ粒子超格子に基づく光電場増強場の創出とその新奇化学反応への展開

研究課題名（英文）Creation of Enhanced Photoelectric Fields Based on Nanoparticle Superlattices for Novel Chemical Reactions

研究代表者

寺西 利治 (TERANISHI TOSHIHARU)

筑波大学・大学院数理物質科学研究科・教授

研究者番号：50262598

研究成果の概要（和文）：正二十面体 Pd ナノ粒子の粒径、正八面体 Au ナノ粒子の粒径・プラズモン結合モード、導電性酸化物ナノ粒子の電子密度をそれぞれ制御することにより、紫外～近赤外領域における局在表面プラズモン共鳴波長制御に成功した。プラズモン誘起光電場増強による金属から半導体への高効率電子移動が期待される Au/半導体 (ZnS、CdS、CdSe) ヘテロ接合ナノ粒子の合成に成功し、Au ナノ粒子から半導体ナノ粒子への電子移動が進行することが明らかとなった。

研究成果の概要（英文）：We have succeeded to tune the localized surface plasmon resonance (LSPR) wavelength of conductive nanoparticles (NPs) over the ultraviolet to near-IR (UV-NIR) region. The methods include the changing the size of the icosahedral Pd NPs (LSPR in the UV-NIR region), using in-phase and antiphase surface plasmon coupling with octahedral Au NPs (LSPR in the visible region), and altering the carrier density in indium tin oxide NPs (LSPR in the NIR region) without changing the particle shape. We have also demonstrated the electron transfer from Au NPs to the conduction band of semiconductor NPs using Au/semiconductor (ZnS, CdS, CdSe) heterostructured NPs.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	10,000,000	0	10,000,000
2008年度	13,600,000	0	13,600,000
2009年度	14,600,000	0	14,600,000
2010年度	10,000,000	0	10,000,000
年度			
総計	48,200,000	0	48,200,000

研究分野：物理化学

科研費の分科・細目：複合化学、機能物質化学

キーワード：ナノ材料、超格子、表面プラズモン、ナノ粒子、光電場増強場、化学反応

1. 研究開始当初の背景

光と微細プラズモン金属との相互作用により誘起される局在表面プラズモンを利用した光化学反応は、光そのものを操作し分子系と結合させるという点で、これまでにほとんど研究例がない。光—分子強結合反応場の構築は、弱い光あるいは低エネルギーの光を用いた光化学反応の高効率化や新奇反応の

開拓が可能となる。申請者はこれまでに、種々の単分散プラズモン金属ナノ粒子の長距離秩序（超格子）構造の形成 (*J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 13084.; **2003**, *125*, 8708.; **2003**, *125*, 6368.; **2002**, *124*, 4210.; **2000**, *122*, 4237.)、ならびに、二種類の無機化学種が異方的に接合したヘテロ構造ナノ粒子の合成 (*Angew. Chem. Int. Ed.*, submitted.; *Small* **2006**, *2*, 596.; *J.*

Am. Chem. Soc. **2004**, *126*, 9915.) について検討してきた。このようなトップダウンでは形成できない精緻なナノ粒子およびその超格子を用いることにより、プラズモン誘起光電場増強による二光子励起や光電子移動反応 (Y. Ohko et al., *Nature Mater.* **2003**, *2*, 29.) を利用した新奇光化学反応の開拓が可能になると期待される。

2. 研究の目的

(1) 自由電子を有する様々な導電性ナノ粒子の一次 (粒径、組成、相分離構造)・二次構造 (粒子間距離、配列様式) をナノスケールで精密制御することにより、紫外-近赤外領域 (200~2000 nm) で波長チューニング可能な光電場増強空間を構築する。さらに、この波長可変光電場増強空間を種々の有機分子の二光子励起反応へ応用し、波長による増強度について検討する。

(2) プラズモン金属ナノ粒子および半導体ナノ粒子からなるヘテロ構造ナノ粒子 (例えば Au/ZnS) を合成し、プラズモン誘起光電場増強による金属から半導体への電子移動を実現することで、半導体ナノ粒子表面での高効率電子移動反応を行う。

3. 研究の方法

(1) 紫外-近赤外領域に明瞭な局在表面プラズモン共鳴 (LSPR) 吸収を示す無機ナノ粒子の一次 (粒径、形状、組成)・二次構造 (粒子間距離、配列様式) をナノスケールで精密制御することにより、紫外-近赤外領域 (200~2000 nm) で波長チューニング可能な光電場増強空間を構築する。さらに、この波長可変光電場増強空間、特に、近赤外 LSPR で誘起される増強光電場の増強度について、色素の二光子励起過程反応を用い検討する。

(2) Au ナノ粒子および半導体ナノ粒子からなるヘテロ接合ナノ粒子を、半導体ナノ粒子を種とする seed-mediated 成長法により合成し、Au ナノ粒子のバンド間あるいはプラズモン励起による Au ナノ粒子から半導体ナノ粒子への電子移動を過渡吸収スペクトルにより評価する。また、半導体ナノ粒子の伝導帯に移動した電子を用いた高効率可視光還元反応や光電変換反応を行う。

4. 研究成果

(1) 金、銀、銅を除く 10 nm 以下の金属ナノ粒子は紫外領域に LSPR ピークを示すが、構造制御により LSPR ピークを可視-近赤外領域にシフトできれば、増強光電場を実質的に利用できる材料の選択幅が飛躍的に広がる。そこで、粒径 10 nm 以上の多重双晶正二十面体 Pd ナノ粒子をポリオール法で合成した。

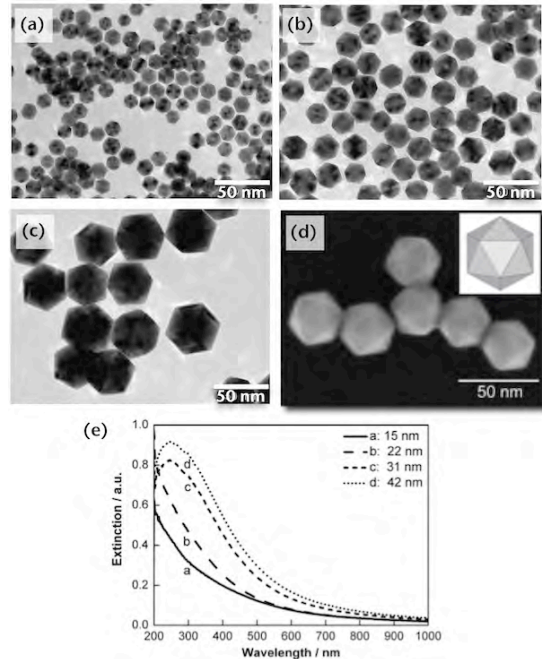


図 1 (a) 15 nm、(b) 30 nm、(c) 42 nm 多重双晶正二十面体 Pd ナノ粒子の TEM 像、(d) 42 nm 多重双晶正二十面体 Pd ナノ粒子の FE-SEM 像、(e) 種々の粒径を有する多重双晶正二十面体 Pd ナノ粒子エタノール溶液の吸収スペクトル

図 1 に示すように、消失スペクトル測定から、粒径の増大 (15 → 42 nm) に伴い、LSPR 波長が 252 nm まで長波長シフトすることが明らかになったが、さらなる粒径増大は実現できなかった。しかし最近、Zheng らは、粒径 10 nm 以上の単結晶 Pd ナノシートを合成することにより、Pd の LSPR 波長を近赤外領域までシフトさせることに成功した。これらの結果は、様々な金属ナノ粒子の形状を制御することで、可視-近赤外領域における増強光電場が利用可能なことを示している。

一方、可視-近赤外領域の LSPR を利用した増強光電場を創り出すナノ粒子として、現在は Au および Ag ナノ粒子が研究対象となっている。光電場増強が球面より先鋭部分でより大きくなることを考慮し、粒径 30~300 nm の単結晶正八面体 Au ナノ粒子の合成を行った。これら単結晶正八面体 Au ナノ粒子の双極子由来の LSPR は、粒径の増大とともに長波長シフトし、粒子の一辺が 100 nm を越えると短波長側に面外および面内の四重極子励起に由来する LSPR 吸収が新たに現れる。次に、正八面体 Au ナノ粒子 (長さ 150 nm) ダイマーの粒子間距離 (25-125 nm) によるプラズモン結合モードの変化について検討した (図 2 a)。その結果、ダイマー軸に対する TM 偏光の入射方向により、二種類の双極子モードを誘起することができ、in-phase (antibonding, "bright" plasmon) および anti-phase (bonding, "dark" plasmon) モードは粒子間距離の短縮に伴い、それぞれ短波長、

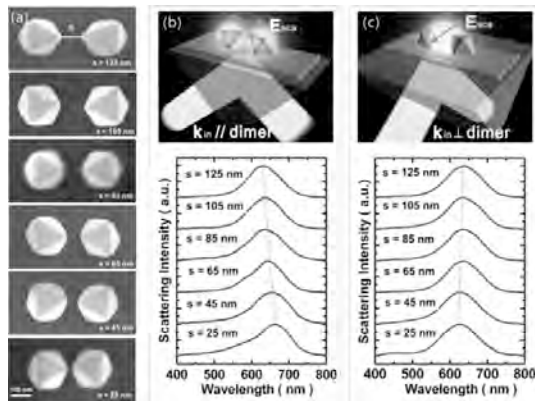


図2 (a) 頂点間距離を25–125 nmで制御した正八面体 Au ナノ粒子（一辺 150 nm）二量体の FE-SEM 像、(b,c) 入射光に平行な偏光散乱光スペクトル（入射光波数ベクトル k_{in} は二量体軸に対し (b) 平行、(c) 垂直）

長波長シフトすることを直接観察することに世界で初めて成功した。

また、バルクプラズマ共鳴波長が物質の電荷密度の平方根に反比例することに着目し、元来電荷密度が金属より2桁小さいITOナノ粒子の電荷密度を、Sn ドープ量および酸素欠陥量で制御することにより、その LSPR 吸収波長を 1600 nm 以上の近赤外領域で精密に制御することに成功した（図3）。ITO ナノ粒子膜による IR26 色素の近赤外二光子励起効率（Pump: 2,200 nm、Probe: 1,175 nm）を近赤外

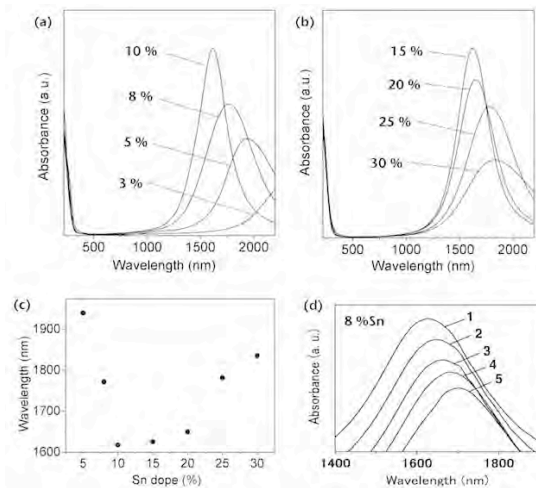


図3 (a) 3–10%, (b) 15–30%スズドープITO ナノ粒子の UV-Vis-NIR 吸収スペクトル、(c) 5–30% スズドープITO ナノ粒子のスズドープ率と LSPR ピークとの関係、(d) ヘキサン（1: $n = 1.37$, 1626 nm）、シクロヘキサン（2: $n = 1.37$, 1646 nm）、デカヒドロナフタレン（3: $n = 1.48$, 1664 nm）、*o*-ジクロロベンゼン（4: $n = 1.55$, 1682 nm）およびニトロベンゼン（5: $n = 1.55$, 1702 nm）中での 8%スズドープITO ナノ粒子の LSPR 吸収スペクトル（括弧の中は溶媒の屈折率およびピーク波長を示す）

過渡吸収スペクトルで検討したところ、ITO ナノ粒子膜はナノ粒子近傍で約 100 倍の増強度（色素膜全体では 30 倍）を示すことが実証された。

(2) プラズモン誘起光電場増強による金属から半導体への高効率電子移動を実現するため、金属カルコゲニド半導体/金へテロ接合ナノ粒子の合成を行った。粒径 3~20 nm の半導体（ZnS、CdS、CdSe）ナノ粒子の seed-mediated 成長法により、半導体ナノ粒子への金ナノ粒子（1~3 nm）のへテロ接合に成功した。Au-半導体間電子移動を検証するため、Au/ZnS へテロ接合ナノ粒子（図4）の Au 相ポンプ光励起による過渡吸収スペクトル測定を行ったところ、Au ナノ粒子のバンド間あるいはプラズモン励起により、Au ナノ粒子から半導体ナノ粒子への電子移動が進行することが明らかとなった。

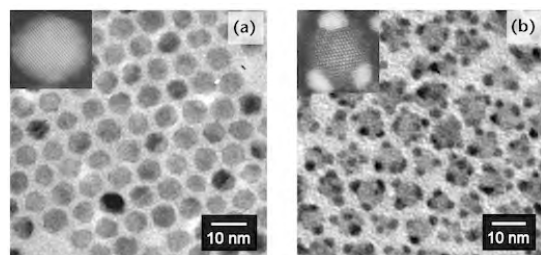


図4 (a) 8 nm ZnS ナノ粒子、(b) 8 nm ZnS/2 nm Au へテロ接合ナノ粒子の TEM 像と HAADF-STEM 像（挿入図）

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 18 件）

- ① T. Teranishi, M. Eguchi, M. Kanehara, S. Gwo “Controlled Localized Surface Plasmon Resonance Wavelength for Conductive Nanoparticles over the Ultraviolet to Near-Infrared Region”, *J. Mater. Chem.* **2011**, in press. (Highlight) (査読有)
- ② M. Saruyama, T. Teranishi, M. Kanehara, “Drastic Structural Transformation of Cadmium Chalcogenide Nanoparticles Using Chloride Ions and Surfactants”, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 3280-3282. (査読有)
- ③ M. Kanehara, T. Teranishi, S. Gwo（9人中8番目）, “Plasmon Hybridization in Individual Gold Nanocrystal Dimers: Direct Observation of Bright and Dark Modes”, *Nano Lett.* **2010**, *10*, 632-637. (査読有)
- ④ M. Kanehara, H. Koike, T. Yoshinaga, T. Teranishi, “Indium Tin Oxide Nanoparticles with Compositionally Tunable Surface Plasmon Resonance Frequencies in the

Near-IR Region”, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 17736-17737. (Highlight) (査読有)

- ⑤ M. Kanehara, J. Sakurai, H. Sugimura, T. Teranishi, “Room Temperature Size Evolution of Thiol-Protected Gold Nanoparticles Assisted by Proton Acids and Halogen Anions”, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 1630-1631. (査読有)
- ⑥ M. Kanehara, H. Takahashi, T. Teranishi, “Gold(0) Porphyrins on Gold Nanoparticles”, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 307-310. (査読有)

[学会発表] (計60件)

- ① T. Teranishi, “Structural Control of Metal Sulfide and Plasmonic Metal Nanoparticles for Energy Conversion”, 217th ECS Meeting, Apr. 28, 2010, Vancouver (Canada).
- ② T. Teranishi, “Patchy Nanoparticles: Synthesis and Structure-specific Functions”, The 13th Asian Chemical Congress, Sep. 14, 2009, Shanghai (China).
- ③ T. Teranishi, “Unique Optical and Electronic Properties of Macrocyclic π -conjugated Ligand-protected Gold Nanoparticles”, Hybrid Materials 2009, Mar. 16, 2009, Tours (France).
- ④ T. Teranishi, “Anisotropically Phase-segregated Inorganic Nanoparticles: Synthesis and Structure-specific Functions”, 2008 MRS Fall Meeting, Dec. 2, 2008, Boston (USA).
- ⑤ T. Teranishi, “Unique Optical Properties of Gold Nanoparticles Protected by Macrocyclic π -Conjugated Ligands”, XXII IUPAC Symposium on Photochemistry, Jul. 29, 2008, Gothenburg (Sweden).

[図書] (計5件)

- ① 寺西利治, 「トポロジーデザインング」、(株)エヌティーエス、pp. 116-124、2009.
- ② 寺西利治, 「金属ナノ・マイクロ粒子の形状・構造制御」、(株)シーエムシー、pp. 178-187、2009.
- ③ 寺西利治, 「超分子サイエンス&テクノロジー」、(株)エヌティーエス、pp. 512-519、2009.
- ④ M. Kanehara, T. Teranishi, “Bottom-up Nanofabrication: Supramolecules, Self-Assemblies, and Organized Films”, American Scientific Publishers, pp. 1-34, 2009.
- ⑤ 寺西利治, 「触媒便覧」、講談社サイエンティフィック、pp. 421-423、2008.

[その他]

ホームページ等

<http://www.chem.tsukuba.ac.jp/teranisi/index.ht>

ml

6. 研究組織

(1) 研究代表者

寺西 利治 (TERANISHI TOSHIHARU)
筑波大学・大学院数理物質科学研究科・教授
研究者番号：50262598

(3) 連携研究者

金原 正幸 (KANEHARA MASAYUKI)
岡山大学・異分野融合研究コア・特任助教
研究者番号：40375415
江口 美陽 (EGUCHI MIHARU)
筑波大学・大学院数理物質科学研究科・準
研究員
研究者番号：10520778