

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. 研究計画の概要

(1) 紫外～近赤外領域に明瞭な表面プラズモン共鳴 (SPR) 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による光学禁制遷移の直接誘起について検討する。

(2) プラズモン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合成・配列し、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可視光還元反応や光電変換反応を行う。

2. 研究の進捗状況

(1) SPR 吸収波長制御にはナノ粒子間距離制御が必要であるため、まず、超格子の粒子間距離短縮を目的とした大環状 π 共役配位子の合成を行った。含硫黄官能基を複数有する多座配位型ポルフィリン誘導体配位子の合成を行い、Au ナノ粒子表面に対し π 共役環状部位を平行に配位させることにより、配位子層厚を極めて薄くすることができた。また、2 nm 程度のアルカンチオール保護 Au ナノ粒子の酸処理を行ったところ、2～7 nm の範囲で Au ナノ粒子の精密粒径制御に成功した。これら Au ナノ粒子超格子の SPR 波長は、粒子間距離の減少および粒径の増大に伴い、長波長シフト (可視領域) を引き起こすことを明らかにした。次に、ポリオール法を利用することで、粒径数十 nm の正二十面体 Pd ナノ粒

子を得られ、粒径の増大に伴い、SPR 波長が 250 nm まで長波長シフトすることが明らかになった。また、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 SPR 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。さらに、高品質 150 nm 正八面体 Au ナノ粒子ダイマーのプラズモンカップリングモードの粒子間距離依存性について詳細に検討した結果、二種類の双極子モード (in-phase、anti-phase) が粒子間距離の短縮に伴い、それぞれ短波長、長波長シフトすることを世界で初めて明らかにした。

得られた光電場増強場を利用した光学禁制遷移の直接誘起を目的とし、スチルベン誘導体の一重項→三重項直接励起による光異性化について現在検討を続けている。

(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/金ヘ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) のヘテロ接合に成功した。半導体の光励起により、半導体ナノ粒子から金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。

3. 現在までの達成度

② おおむね順調に進展している。

(理由)

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

赤外領域での SPR 波長チューニングが予定通り達成された。また、正八面体 Au ナノ粒子ダイマーを用いたプラズモンカップリングモードの粒子間距離依存性を実証できたことは、当初の計画以上の進展であった。しかし、光電場増強場を利用した化学反応への展開が遅れ気味である。半導体/金属ヘテロ接合ナノ粒子の合成は予定通り達成されており、今後は光物性評価を行う予定である。

4. 今後の研究の推進方策

(1) プラズモンカップリングモードの直接観察について、より対称性の高い立方体 Au ナノ粒子一次元鎖を用い検討を行う。また、光電場増強場を利用したスチルベン誘導体の一重項→三重項直接励起による光異性化について引き続き検討する。

(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電子移動反応を、半導体伝導帯下端—金属フェルミ準位間エネルギー差の観点から詳細に検討する。

5. 代表的な研究成果

(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 14 件)

- ① 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)
- ② 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)
- ③ 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. (査読有)
- ④ 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)
- ⑤ 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 34 件)

- ① T. Teranishi, “Patchy Nanoparticles:

Synthesis and Structure-specific Functions”, The 13th Asian Chemical Congress, Sep. 14, 2009, Shanghai (China).

- ② 寺西利治, 「種々の曲面をもつナノ粒子」、日本化学会第 89 春季年会、2009 年 3 月 26 日、日本大学船橋キャンパス
- ③ T. Teranishi, “Unique Optical and Electronic Properties of Macrocylic 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 Macrocylic 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

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