

研究種目：特定領域研究

研究期間：2007～2010

課題番号：19049011

研究課題名（和文）有機薄膜を被覆した金属ナノ構造の作製とその光応答の時間・空間分解計測

研究課題名（英文） Photochemical reaction dynamics of hybrid structures composed of metal nanoparticle and organic layer studied by time- and space-resolved spectroscopy

研究代表者

朝日 剛 (ASAHI TSUYOSHI)

大阪大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号：20243165

研究代表者の専門分野：光化学

科研費の分科・細目：基礎化学・物理化学

キーワード：ナノ粒子、プラズモン共鳴、光反応、顕微分光

### 1. 研究計画の概要

金や銀のナノ構造近傍の分子や分子凝集体は、局在表面プラズモン共鳴を介した光との強い相互作用により、溶液やバルク固体とは異なる吸収・発光や光反応を起こすことが期待される。本研究では、金属ナノ粒子表面を色素や光異性化分子の薄膜で被覆した金属-分子複合ナノ構造を作製し、局在増強光電場による光反応の高効率化の提案と検証を行う。さらに、光反応に対するプラズモン共鳴効果を単一粒子・ナノ構造レベルで分光計測できる装置を開発し、粒子のサイズ・形状や会合状態に強く依存するプラズモン共鳴と分子の光反応や励起状態ダイナミクスとの関係を直接明らかにし、プラズモン共鳴による局在電場増強効果の機構を解明する。

### 2. 研究の進捗状況

①フォトクロミック反応の増強効果：金あるいは銀ナノ粒子を固定化したガラス基板上フォトクロミックジアリールエテンポリマーを被覆した複合薄膜を作製した。光反応の吸収分光解析から、ナノ粒子近傍 10nm 程度における可視光消色反応の速度が増大することを明らかにした。金ナノ粒子（直径 100nm）では最大約 8 倍、銀ナノ粒子（直径 80nm）では約 20 倍、ナノ粒子がない場合に比べ大きくなることを示した。反応速度の増大率の励起波長依存性が銀ではプラズモン共鳴バンドのスペクトル形状に類似することが分かった。一方、金では全く異なる波長依存性が観測され、プラズモン共鳴による局所電場増強効果だけでは、反応速度の変化を

単純に説明できないことを示した。

②発光増強効果：金(銀)ナノ粒子による色素分子ペリレンジイミド薄膜からの蛍光増強効果を調べた。単一金ナノ粒子近傍からの色素分子のエキシマー発光強度が約 25 倍増大すること示し、増大効果が励起波長に依存しないことを明らかにした。また、銀ナノキューブにおいて蛍光増強効果が粒子のサイズに依存し、さらに増強蛍光のスペクトル形状がプラズモン共鳴ピーク波長によって変化することを初めて見出した。蛍光強度の増大が、光励起ではなく発光遷移確率の増大であることを明らかにした。

③単一粒子分光解析：共焦点光散乱顕微分光装置を新たに開発し、粒子近傍における光反応や蛍光ダイナミクスを単一ナノ粒子レベルで測定し、サイズや形状に依存するプラズモン増強効果をより詳細に評価・検討することを可能とした。も共同研究により種々のナノ構造を単一構造レベルで分光評価を行い、装置の有効性を示した。また、高分子フィルム中の単一金ナノ粒子のプラズモン共鳴バンドが、レーザー照射により変化する様子をリアルタイムで測定することに成功した。

### 3. 現在までの達成度

①当初の計画以上に進展している。

(理由)

簡便に作製可能な金属ナノ粒子/有機薄膜複合ナノ構造を用いて、光反応速に対するプラズモン誘起局在増強電場効果を単一粒子レベル定量的に解析する分光手法を世界に先駆けて開発し、ナノ粒子近傍で光反応の

加速の実証とプラズモン共鳴効果の定量的評価に成功した。またその機構解明において、当該分野で常識とされてきた電場増強による分子の励起効率の増大では単純に説明できない効果など、当初予測していなかった新たな知見を得た。さらに、特定領域内での共同研究を積極的に進め、当初計画を上回る具体的な成果を上げることができた。

#### 4. 今後の研究の推進方策

これまでの成果を踏まえ、他の計画班・公募班との共同研究をこれまで以上に積極的に推進する。具体的には以下の項目を推進する。

- ① 光反応に対するプラズモン増強電場効果：これまでのジアリールエテンに加え、他のフォトクロミック分子について電場増強効果を検討する。また、ナノ粒子以外のナノ構造についても共同研究によりその効果を検討する。これらにより、タイプの異なる光反応やナノ構造ごとに異なる LSPR 共鳴波長の観点から、プラズモン増強電場効果のメカニズムを考察する。また、多光子反応についてもこれまで開発してきた分光解析手法を駆使して、増強電場効果の定量的な評価を行う。
- ② 単一粒子分光によるダイナミクスの解明：フェムト秒白色光を光源とした共焦点顕微鏡過渡光散乱システムにより単一金属ナノ構造レベルで、その近傍における光反応のダイナミクスの解明を行う。上記のフォトクロミック反応に加え、励起状態分子の超高速反応ダイナミクスの測定を行う。
- ③ プラズモン誘起増強電場の利用として、分子の光電場配向を検討する。大きな永久双極子モーメントと電子分極率を有する分子を取り上げ、プラズモン共鳴波長の偏向光を照射することにより粒子近傍の分子の配向を空間選択的に制御することを目指す。
- ④ 最終年度である本年度はこれらの研究と昨年度までの成果を総括し、プラズモン共鳴像光電場下での光反応の基礎的な特徴を明らかにし、新規光反応場としての金属ナノ構造について展望する。

#### 5. 代表的な研究成果

[雑誌論文] (計 19 件)

- ① Hiroyasu Nishi, Tsuyoshi Asahi, Seiya Kobatake, Light-controllable surface plasmon resonance absorption of gold nanoparticles covered with photochromic diarylethene polymers, J. Phys. Chem. C, 113, (2009) 17359-17366, 査読有
- ② Guillaume Louit, Tsuyoshi Asahi, Go Tanaka, Takayuki Uwada, Hiroshi Masuhara, Spectral and 3-dimensional tracking of single gold nanoparticles in living cells studied by Rayleigh light scattering microscopy, J. Phys.

- Chem. C, 113, (2009) 11766-11772, 査読有
- ③ Guillaume Laurent, Tsuyoshi Asahi, Enhancement of Excimer Fluorescence from Thin Dye Film by Single Gold Nanoparticles, Chem. Lett., 38 (2009), 332-333, 査読有
- ④ Syu-ichi Hashimoto, Takayuki Uwada, Hiroshi Masuhara, Tsuyoshi Asahi, Fabrication of gold nanoparticle-doped zeolite L crystals and characterization by optical microscopy: Laser ablation- and crystallization inclusion-based approach, J. Phys. Chem. C, 112, (2008) 15089-15093, 査読有
- ⑤ Tamitake Itoh, Takayuki Uwada, Tsuyoshi Asahi, Yukihiro Ozaki, Hiroshi Masuhara, Analysis of localized surface plasmon resonance by elastic light scattering spectroscopy of individual Au nanoparticles for surface-enhanced Raman scattering, Canadian Journal of Analytical Sciences and Spectroscopy, 52 (2007) 130-141, 査読有

[学会発表] (計 39 件)

- ① Tsuyoshi Asahi, Go Tanaka, Laser-induced spectral change of plasmon resonance band of single gold nanoparticles studied by confocal light scattering microspectroscopy, The 6th Korea-Japan Symposium on Frontier Photoscience, 2009 年 10 月 31 日, Sejong, Korea, 招待講演
- ② Tsuyoshi Asahi, Kazuyasu Satake, Hiroyasu Nishi, Seiya Kobatake, Photochromic reaction of diarylethene near gold nanoparticles studied by light scattering microspectroscopy, The XXIV International Conference on Photochemistry, 2009 年 7 月 20 日, Toledo, Spain
- ③ Tsuyoshi Asahi, Takayuki Uwada, Guillaume Louit, Hiroshi Masuhara, Single particle spectroscopy and tracking of gold nanospheres in living cells by confocal light scattering microscopy, 2008 IEEE/LEOS Summer Topical Meeting on Advanced Nanobiophotonics, 2008 年 7 月 22 日, Acapulco, Mexico, 招待講演
- ④ Tsuyoshi Asahi, Kazuyasu Satake, Hiroyasu Nishi, Seiya Kobatake, Plasmonic enhancement of photochromic reaction by gold and silver nanoparticles, IUPAC Symposium on Photochemistry, 2008 年 8 月 30 日, Gothenburg, Sweden

[図書] (計 4 件)

- ① 朝日 剛 (分担執筆 他 31 名) 「金ナノテクノロジー」(第 16 章担当) シーエムシー出版 (2008)