

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)

愛媛大学・大学院理工学研究科・教授

研究者番号：20243165

研究成果の概要（和文）：

金属ナノ構造が光をナノ空間に局在化させる効果に着目した光の利用効率の高い光反応系の構築のための基礎的な知見を得るために、金属ナノ粒子/有機分子複合ナノ構造を作製と光が局在するナノ空間における光化学過程を解析するため分光手法を開発した。光反応の加速や発光強度の増大が起きることを実験的に示し、さらには顕微分光技術を駆使した装置の開発によってナノ粒子一粒レベルでその効果を定量的に解析し、局在光反応場の分子過程についていくつかの特徴を明らかにした。

研究成果の概要（英文）：

To investigate fundamental mechanism on the interactions between molecules and plasmonic nanoparticles which make confined electromagnetic field upon light illumination, we fabricated hybrid thin films consisting of gold or silver nanoparticles and photofunctional organic material such as photochromic compounds and fluorescent dyes. We have examined and revealed the effects of localized surface plasmon resonance of metal nanopaparticels on molecular photochemical processes by conventional and single particle spectroscopies.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	10,500,000	0	10,500,000
2008年度	13,200,000	0	13,200,000
2009年度	13,200,000	0	13,200,000
2010年度	8,800,000	0	8,800,000
年度	0	0	0
総計	45,700,000	0	45,700,000

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. 研究開始当初の背景

(1) 金や銀のナノ構造は可視・近赤外波長域に対して局在表面プラズモン共鳴と呼ばれる強い光共鳴現象を示し、そのサイズや形状ごとに異なる強い発色を示す。さらに、その

共鳴波長の光を照射すると粒子近傍の光強度が入射光に比べて著しく増大することがよく知られていた。研究開始当初、このプラズモン共鳴によって粒子近傍に誘起される局在増強電場を利用した表面増強ラマン散

乱や蛍光増強など、高感度分光計測に関する研究が非常に活発であった。しかしながら、金属ナノ構造に特有の光学応答特性を、光エネルギー変換や光反応にまで積極的に展開する研究は非常に限られていた。さらに、局在プラズモン共鳴と分子電子系の相互作用、そして励起分子緩和過程に及ぼすダイナミクスについてはほとんど解明されていなかった。

(2) ナノ粒子のLSPRは、その共鳴ピーク波長やスペクトル形状が粒子サイズや形状さらには粒子の会合によって大きく変化する。そのため、その光学特性や増強電場効果の詳細な機構解明において、単一ナノ粒子（ナノ構造）レベルでの分光測定が必要不可欠という認識が当該分野において常識となりつつあり、研究代表者らもこうした分光手法の開発を国内外に先駆けて進めていた。

2. 研究の目的

金や銀のナノ粒子の局在プラズモン共鳴によって粒子表面近傍に誘起される局在光電場を光-分子強結合場と捉え、粒子近傍における分子の励起状態および光反応を調べることを目的とした、金属ナノ粒子表面に機能性有機分子を被覆した金属・分子複合ナノ構造の構築と、その電子スペクトルと励起状態ダイナミクスを空間・時間分解測定する手法を確立する。そして、局在増強光電場と強く結合した分子の励起状態および光反応の特徴を明らかにする。

3. 研究の方法

(1) 試料作製：光反応や分子の吸収・発光に対するプラズモン共鳴効果を調べるための試料には、金や銀のナノ粒子を表面に固定化したガラス基板を作製し、その表面にフォトクロミック分子や蛍光色素の薄膜をキャスト法や真空圧着法によって被覆した。フォトクロミック分子や金属ナノ粒子には本特定領域の他の研究グループから提供を受け、領域内の班間・班内共同研究を積極的に進めた。また、有機ナノ粒子・金属ナノ粒子との複合ナノ材料のための有機ナノ粒子作製を行った。薄膜を作製する。

(2) 分光・計測手法：作製した金属・分子複合薄膜を中心に通常の吸収分光光度計や蛍光分光計を用いて、光照射による発光スペクトルや吸収スペクトル変化を測定し、スペクトルデータの解析により粒子近傍での光化学過程を抽出した。また、単一ナノ粒子レベルでの分光測定には、フェムト秒レーザーや高感度分光光度計を光学顕微鏡と組み合わせた、共焦点顕微鏡・蛍光分光法装置を開発した。単一ナノ粒子測定をもとに、金属ナ

ノ粒子の光学特性およびプラズモン共鳴効果を、粒子サイズ・形状の関数として詳細に検討した。

4. 研究成果

(1) フォトクロミック反応の加速：金あるいは銀ナノ粒子を固定化したガラス基板上に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試料とした。金や銀ナノ粒子のプラズモン共鳴吸収スペクトルの変化から粒子近傍でのフォトクロミック反応を高感度に検出し、粒子表面近傍 10nm 程度における可視光消色反応が、金粒子（直径 100nm）では最大約 8 倍、銀ナノ粒子（直径 80nm）では約 20 倍、加速されることを初めて実験的に示すことに成功した（図 1）。

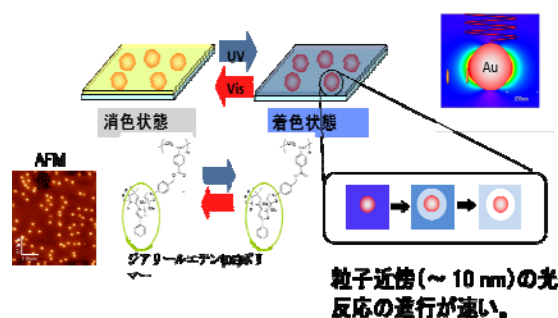


図 1：ジアリールエテン/金ナノ粒子複合薄膜とプラズモン共鳴による光反応のかす子効果の模式図

反応速度の増大は主に、プラズモン共鳴による局在増強電場によって粒子近傍分子の光励起確率が増加したためと考えられる。しかし、図 2 に示す励起波長依存性の結果は、反応速度の増加がプラズモン共鳴による局所電場増強の効果だけでは単純に説明できず、さらに分子や金属の種類にも依存することが分かった。このように、ナノ粒子近傍での光反応の速度を解析し、プラズモン共鳴効果をその波長依存性を含め詳細に明らかにし

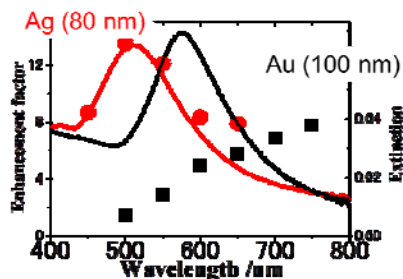


図 2：光反応に対する局在プラズモン共鳴効果：金ナノ粒子（■）に比べ銀ナノ粒子（●）の方が大きな加速効果。銀では励起波長依存性がプラズモン共鳴のスペクトル形状に類似するが金では大きく異なる

た例は世界的に見ても初めてである。さらにこの実験結果は、金属ナノ粒子近傍が分子にとって単に光強度が強い場であるといった単純な考えでは、そこでの分子の光物理・化学過程の理解には不十分であることを示している。現在で注目され始めている局在プラズモン共鳴の光反応や光エネルギー変換への応用を考えるうえで、重要な基礎的知見である。

(2) 蛍光増強効果：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(図 3)。単一金ナノ粒子近傍からの色素分子のエキシマー発光の強度が約 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。この結果は、局在プラズモン共鳴によって分子の発光遷移確率の増大することを実験的に明証するものであると考えられる。

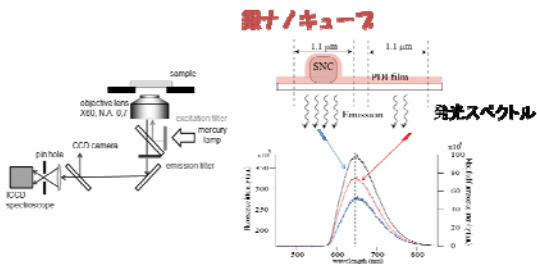


図 3：単一ナノ粒子による蛍光増強を調べるための実験装置と観測結果の一例。

多くの蛍光増強効果の研究例では、蛍光強度の変化のみが議論されているため、分子の励起と発光過程それぞれに対する局在プラズモン共鳴効果を実験的に区別して議論することが困難であるなどの問題点がある。これに対し、本研究で行った吸収と発光スペクトル互いに重ならない分子系を選択と、プラズモン共鳴によるスペクトル変化を議論することが、機構解明において重要である。

(3) 単一粒子分光：

①金属ナノ構造の光学特性解析：光散乱顕微分光装置を開発し、特定領域研究の他の研究グループで作製された様々な金属ナノ粒子や金属・有機ナノ複合構造について、単一粒子分光によって、それぞれに特徴的な光学特性を明らかにした。例えば、銀ナノキューブ、金ナノフレームのサイズ、偏光依存性(図 4)、ゼオライト結晶中にドーブされた金ナノ粒子の分光測定、銀ナノ粒子で被覆されたポリジアセチレンナノ結晶光学特性。また、研究成果(1)のフォトクロミック反応速度の解析に

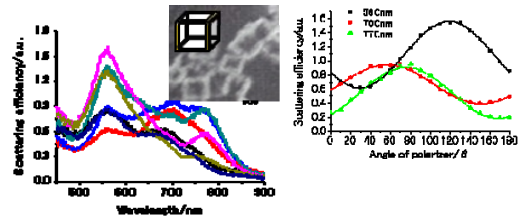


図 4：単一ナノフレーム構造の光散乱スペクトルと偏光依存性。

成功した。このように、ク反応についても、単一ナノ粒子近傍の光開発した顕微光散乱単一粒子分光法が、金ナノ粒子の光学特性の解析のみならず、粒子近傍での分子の光反応解析に有効であることを示した。

②ピコ秒共焦点顕微光散乱・蛍光分光装置：フェムト秒白色光を光源とした共焦点光散乱顕微分光装置を開発し、ポリマーや細胞中の単一金ナノ粒子 3 次元空間分解(面内 500nm、光軸方向 900nm 分解能)計測し、かつその単一粒子の光散乱スペクトル測定を可能にした(図 5)。さらに、高強度のフェムト秒パルス照射によって誘起される金属ナノ粒子の形状や粒子近傍の媒体の変性をプラズモン共鳴スペクトル変化から観測することに成功した。今後は、ナノ粒子近傍における励起状態分子のピコ秒、ナノ秒スケールでの超高速ダイナミクスを単一粒子レベルで測定することによって、励起状態緩和プロセスに対する局在プラズモン共鳴効果の詳細な機構が解明されるようになるものと期待される。

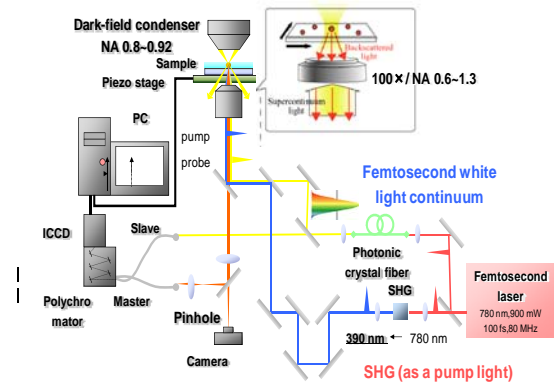


図 5：単一ナノ粒子による蛍光増強を調べるための実験装置。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び研究連携者以下線)

[雑誌論文] (計 25 件)

- ① Ryohei Yasukuni, Guillaume Laurent, Kenichi Okazaki, Makoto Oki, Tsukasa Torimoto, Tsuyoshi Asahi, Modification of excimer emission of perylene dye thin films by single

- silver nanocubes, J. Photochem. Photobio. A: Chemistry, in press (2011). 査読有
- ② Hiroyasu Nishi, Tsuyoshi Asahi, Seiya Kobatake, Enhanced one-photon cycloreversion reaction of diarylethenes near individual gold nanoparticles”, J. Phys. Chem. C, 115 (11), (2011) 4564-4570. 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 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
- ⑤ 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
- ⑥ 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
- ⑦ Tsuyoshi Asahi, Teruki Sugiyama, Hiroshi Masuhara, “ Laser fabrication and spectroscopy of organic nanoparticles”, Acc. Chem. Res., 41(12), (2008) 1790-1798. (2011) 査読有
- ⑧ 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 57 件)

- ① Tsuyoshi Asahi, Acceleration of photo-chemical reaction near gold nanoparticle studied by light scattering microspectroscopy, The 2010 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem), 2010 年 12 月 16 日, Honolulu, USA.
- ② Tsuyoshi Asahi, Confocal light scattering microspectroscopy of single gold nanoparticles, The 7th Asia Pacific Laser Symposium, 2010 年 5 月 14 日, Sejong, Korea,

招待講演

- ③ 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
- ④ 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
- ⑤ 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
- ⑥ 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 5 件)

- ① 朝日 剛 (分担執筆 他 24 名) 「近接場光のセンシング・イメージング技術への応用」(第 1,9 章担当) シーエムシー出版 (2010) .
- ② 朝日 剛 (分担執筆 他 31 名) 「金ナノテクロジー」(第 16 章担当) シーエムシー出版 (2008) .

6. 研究組織

(1) 研究代表者

朝日 剛 (ASAHI TSUYOSHI)
愛媛大学・大学院理工学研究科・教授
研究者番号：20243165

(2) 研究協力者

安国良平 (YASUKUNI RYOUHEI)
大阪大学・大学院工学研究科・博士研究員

Guillaume Louit (GUILLAUME LUIT)
大阪大学・大学院工学研究科・博士研究員

Guillaume Laurent (GUILLAUME LAURENT)
大阪大学・大学院工学研究科・博士研究員