

## 金ナノ粒子表面に被覆したジアリールエテンポリマーの光反応とそのプラズモン共鳴増強効果

(阪大院工<sup>a</sup>・阪市大院工<sup>b</sup>) 朝日 剛<sup>a</sup>、柴田邦宏<sup>a</sup>、小島誠也<sup>b</sup>、西 弘泰<sup>b</sup>

**[序]** 金や銀のナノ粒子は局在表面プラズモン共鳴 (LSPR) と呼ばれる光共鳴現象を示し、ナノ粒子表面近傍に局在増強光電場が誘起される。これまでに、表面増強ラマン散乱や蛍光増強など、ナノ粒子表面近傍の分子の分光特性に関する LSPR 増強電場の効果の研究は多く報告されている。しかし、本研究のように光反応に対する増強電場の研究はほとんどされていない。最近我々は、局在増強光電場下での分子の光吸収・発光や光化学反応について研究を進めており、これまでに金ナノ粒子表面の色素 J 会合体の吸収が LSPR 局在電場と強く結合することを報告してきた [1]。今回は SPR 光増強場で光反応を調べる目的で、フォトクロミックジアリールエテン分子の光着色・消色反応について調べた。ガラス基板上に金ナノ粒子/ジアリールエテンポリマー複合薄膜を作製しジアリールエテンのフォトクロミック反応にともなう金ナノ粒子の LSPR スペクトル変化を観測し、Mie 理論による計算結果と比較した。その結果、金ナノ粒子の LSPR の影響によりジアリールエテンの可視光照射による消色反応の効率が高くなることを示すことに成功した。

**[実験]** 表面をアミノシランか処理したガラス基板に平均粒径 100nm の金ナノ粒子を分散吸着させた。このガラス基板表面に、側鎖にジアリールエテンを持つスチレンポリマー(図 1)のトルエン溶液をキャストし、膜厚約 30nm のポリマー薄膜を被覆した。金ナノ粒子のないポリマー薄膜も同様に作製し、紫外光および可視光の照射による薄膜の透過吸収スペクトルを測定した。励起光源には水銀ランプの輝線 (365nm) およびハロゲンランプの白色光をバンドパスフィルターで選択した可視光(波長 500, 550, 600, 700nm)を用いた。

**[結果と考察]** 図 1 に試料の AFM 像と断面の模式図を示す。基板表面の金ナノ粒子 (100nm) の被服率が小さい本試料では、またナノ粒子の凝集がほとんどないことが分かる。この試料の紫外光による吸収スペクトル変化をニートのポリマーフィルムとともに図 2 に示す。紫外光照射により閉環反応が誘起され、ジアリールエテンは無色の O-form から青色の C-form に変化する。両者の吸収スペクトル変化は紫外域波長 350 ~ 400 nm では一致したのに対し、金ナノ粒子の LSPR バンドがある 500 ~ 700nm ではそのスペクトル形状が大きく異なることが分かる。これはジアリールエテンの光反応により金ナノ粒子近傍のポリマー膜の屈折率が変化し、その結果おこる金ナノ粒子の LSPR 吸収スペクトル変化によるものである。また、金ナノ粒子/ポリマー複合膜の吸収ス

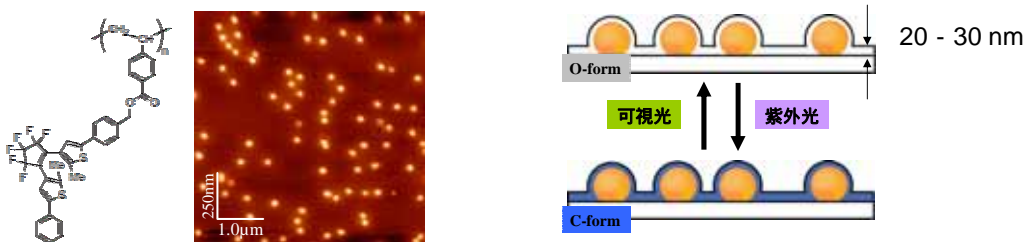


図 1 : 金ナノ粒子 / ジアリールエテンポリマー複合膜試料の AFM 像と試料断面の模式図

ペクトルは、金ナノ粒子の被覆率が小さいことを考慮すると、金ナノ粒子のスペクトル変化とジアリールエテンの吸収変化の重ねあわせであると考えられる。さらに、コア-シェルモデルによるスペクトルのシミュレーションとの比較から、実測の LSPR スペクトルの変化が、ナノ粒子近傍の屈折率変化で定性的によく説明できことを確認した。

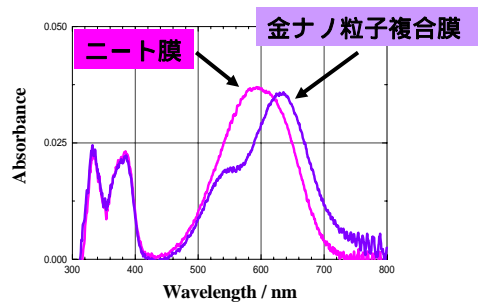


図2：金ナノ粒子/ジアリールエテンポリマー複合膜とニートポリマー膜のフォトクロミック反応に伴う吸収スペクトル変化

図3に、吸収スペクトル変化の励起光照射時間依存性の結果を示す。紫外光照射の場合は、スペクトル形状はほとんど変化せず時間とともに吸収が増加していることが分かる。また、吸光度変化の時定数はニートポリマーの場合とほぼ一致した。このことは、ジアリールエテン光着色反応(O-form → C-form)においては金ナノ粒子の影響はほとんどないことを示している。一方、可視光(600nm)励起による光消色反応(C-form → O-form)では、図3に示すようにスペクトル形状が時間とともに変化した。630nmにピークのある吸収がまず減衰し、その後ジアリールエテンのC-form吸収がゆっくりと減衰していることが分かる。一方金ナノ粒子のLSPRに関係しない近紫外域のスペクトルにはこのような時間変化は観測されなかった。以上の結果は、金ナノ粒子近傍のジアリールエテンの光消色反応の速度が、ニートフィルムに比べ、速くなっていることを意味している。発表では、光消色反応の励起波長依存性の結果も合わせて報告し、金ナノ粒子近傍のジアリールエテンのフォトクロミック反応に対するLSPR増強光電場効果の機構について議論する。

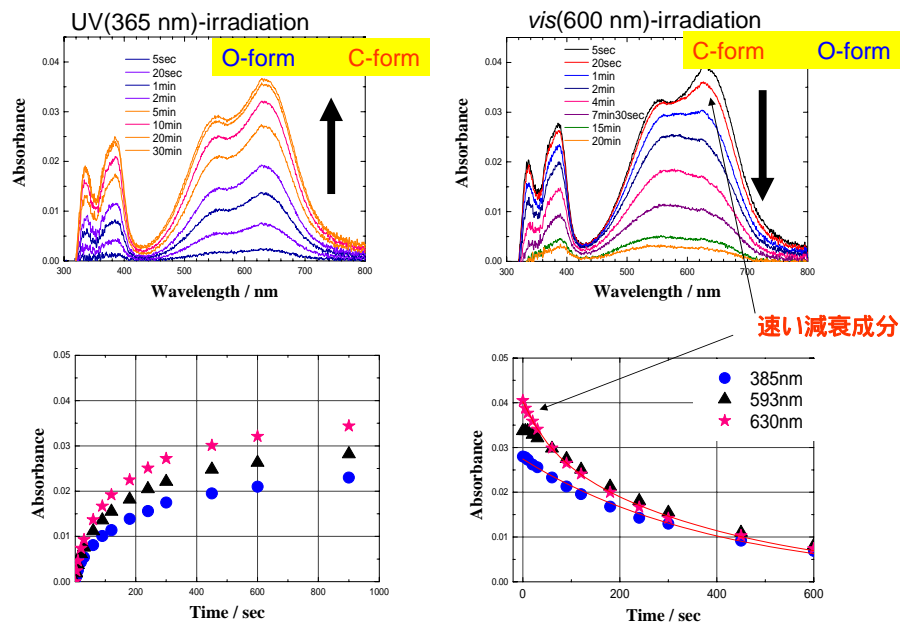


図3：光着色反応(左)および光消色反応(右)の吸収スペクトル変化

参考文献

[1]T. Uwada et al. *J. Phys. Chem. C*, 111, 2007, 1849 T. Itoh et al. *Jpn. J. Appl. Phys.* 2002, 41, L76  
 [2]S. Kobatake et al. *Chem. Lett.*, 2006, 35, 628