

1B20

金ナノ粒子／ジアリールエテンポリマー複合薄膜のフォトクロミック反応:偏光依存性

(阪大院工^a・阪市大院工^b)○朝日剛^a、佐武主康^a、柴田邦宏^a、小島誠也^b、西弘泰^b

[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、共鳴波長の光を照射すると粒子表面近傍に局在増強光電場が誘起される。最近我々は、この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いる。これまでに、金ナノ粒子/ジアリールエテン (DE) ポリマー複合薄膜を作製し、DE の光消色反応の効率が粒子近傍において高くなることを報告してきた。

[1] 今回は、この反応効率増大の機構がプラズモン共鳴による電場増強効果であることを明確にするために、偏光励起による吸収スペクトル変化の偏光依存性とその時間変化の解析を行った。励起波長依存性の結果と合わせて、金ナノ粒子のプラズモン増強電場による反応効率の増大の機構を詳細に議論する。

[実験] 表面をアミノシラン処理したガラス基板に平均粒径 100nm の金ナノ粒子を分散固定化させた。このガラス基板表面に、側鎖に DE を持つスチレンポリマー[2] 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。ナノ粒子の基板表面に対する被服率が約 3 から 5% の試料を用いた。複合薄膜を水銀ランプ (365nm) で光着色した後、波長 600nm の直線偏光で励起し、励起偏光に対し平行と垂直の偏光吸収スペクトルを測定した。

[結果と考察] 複合薄膜の消色状態と着色状態の吸収スペクトルを図 1 に示す。ここで、着色状態のスペクトルは消色状態からの吸収変化として示してある。消色状態における 580nm のピークは金ナノ粒子の LSPR バンドによるものである。一方、紫外光照射により DE の着色体 (C-form) が生成し、これは波長 590nm にピークを持つブロードな吸収 (図 1) を示す。さらに DE の光着色に伴い金ナノ粒子の LSPR バンド変化も起こるため、複合薄膜の着色状態における可視域の吸収は、この LSPR バンド変化と c-form の吸収の重ね合わせとなる。一方、LSPR バンドから離れた紫外域の吸収はニート膜と

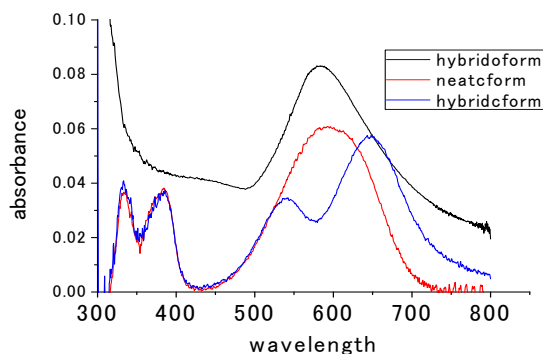


図 1 複合薄膜の消色状態の吸収 (黒) と複合薄膜とニート DE 薄膜の光着色変化スペクトル

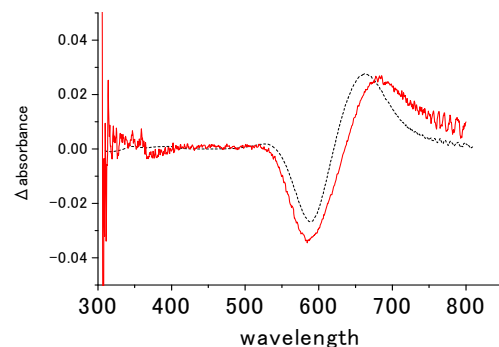


図 2 DE の光着色による金ナノ粒子の LSPR バンド変化。実験結果 (赤) とコアシェルモデルによる計算結果 (黒)

よく一致する。そこで、複合薄膜とニート膜の吸収スペクトルを波長 385nm で規格化し、前者から後者を差し引くことによって DE の光着色に伴う粒子の LSPR 変化スペクトルを見積もった。図 2 に示すように、得られた LSPR バンド変化は、コア-シェルモデルによる計算結果と定性的に一致した。

既に報告しているように、着色状態の複合膜に可視光を照射すると、LSPR バンド変化の成分が C-form の吸収より速く減衰する。また LSPR バンドは粒子近傍数 10nm までの屈折率変化に敏感に応答することから、我々はナノ粒子近傍では DE の光消色反応速度が増大していると考えた。粒子近傍での反応速度が大きくなる要因として、プラズモン共鳴電場増強の効果以外に、金ナノ粒子の光吸収による過熱の影響が考えられる。この点を明らかにするため、直線偏光による消色反応の実験を行った。ナノ粒子近傍に誘起される LSPR 増強光電場の空間分布は、入射電場の偏向方向に強く依存することが知られている。直線偏光入射に対しては、光電場の振動と平行方向のナノ粒子表面に増強電場が強く局在し、垂直方向では電場増強がほとんど起こらない。従って、増強電場によって誘起される反応は、粒子が球形であっても空間的に異方的に起こることになる。その結果、吸収スペクトルに偏光異方性が誘起されると期待される。

波長 600nm の偏光励起光に対して平行と垂直の偏光で吸収測定を行い、それをもとに求めた吸収変化スペクトルの励起光照射時間依存性を図 3 に示す。無偏光の紫外光で光着色したため、可視光照射前の吸収スペクトルに偏光異方性はない。照射時間が増すとともに、平行と垂直偏光の両スペクトルの形状とその時間変化が異なってくる。ここで、偏光によって LSPR バンドのピーク 580nm 付近のスペクトル変化が短い照射時間において大きく変化することが注目される。また、波長 660nm の吸収の減衰を比較すると、平行偏光の場合に速い減衰成分が顕著に観測された。このような実験結果は、ナノ粒子による光過熱では説明できず、DE の光反応速度の増大がプラズモン共鳴増強電場によるものであることを強く支持する。当日は、吸収偏光異方性の解析の詳細を述べるとともに、プラズモン共鳴増強効果の波長依存性をもとに、そのメカニズムについて考察する予定である。

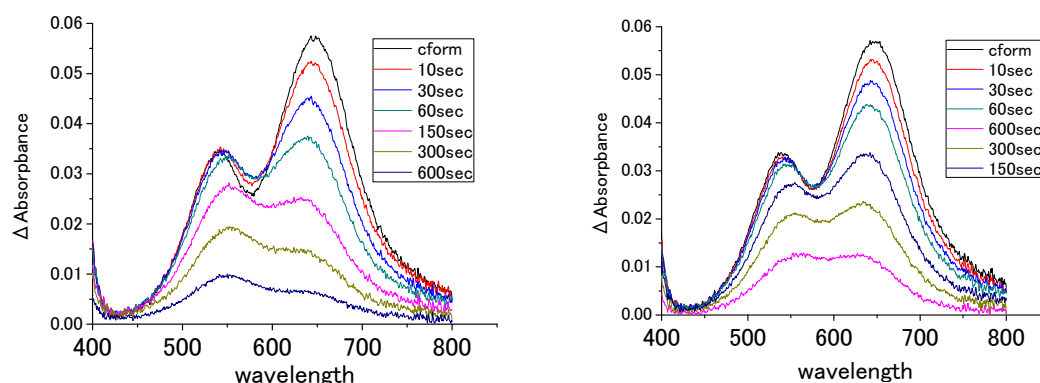


図 3 偏光励起による光消色反応の吸収スペクトルの偏光依存性。励起光に対して平行(右図)と垂直(左図)の偏光条件で測定した吸収変化スペクトル。