

電場増強された局在微小空間における 2 光子光化学反応の高効率化

(北大院理) ○清水綾介・東海林竜也・坪井泰之・喜多村 昇

【序】 物質のナノ構造を制御することにより、光電場を微小空間に局在化させ、閉じ込める機能がその物質に発現することがある。近年、この電場増強効果を利用して、光化学反応の高効率化を目指した研究が行われつつある¹⁾²⁾。今回我々は、光電場増強効果を示す反応場として (1) ポリマー微小球、(2) 金ナノ粒子集積基板を利用し、増強光電場と分子の相互作用に基づく多光子光化学反応の高効率化の実現を目的に研究を行った。

【結果と考察】

(1) 微小球キャビティ効果を利用した色素の 2 光子蛍光の増強

周囲の媒質よりも屈折率の高いマイクロメートルオーダーの微小球に特定の波長の光を照射すると、Fig. 1 のように界面近傍で光の全反射と共振が起こり、光電場が増強される (whispering gallery mode resonance (WGM))。本研究では、この「微小球キャビティ効果」を利用して、2 光子吸収確率を高めることを狙いとした。つまり、通常では多光子吸収が起こらないような光強度の照射でも、増強場が存在することで多光子吸収を誘起できるのではないかと考えた。

試料として、ポリマー微小球 (PMMA: $d=18\ \mu\text{m}$ 、MCI-GEL: $d=13\ \mu\text{m}$) に Rhodamine B (RhB) をドープしたものを使用した。ガラス基板の上に吸着固定した単一の微小球に、顕微鏡下でナノ秒パルス Nd³⁺:YAG レーザー (1064 nm) を照射し、RhB の 2 光子蛍光の挙動を観測した。

532 nm の光を微小球に照射した場合、レーザー発振が容易に観測された (Fig. 2(a))。これより、本研究で使用した微小球は高い Q 値を有していることがわかった。次に、1064 nm の光で励起すると、微小球から 2 光子蛍光が明確に観測された。この 2 光子蛍光の強度は、Fig. 2(b) に示すようにレーザー光強度の二乗に比例して増加した。一方、対照として用意した RhB をドープした PMMA のフィルムでは、微小球の場合と同じ条件でレーザーを照射しても RhB の 2 光子蛍光は全く観測されなかった (Fig. 2(b))。

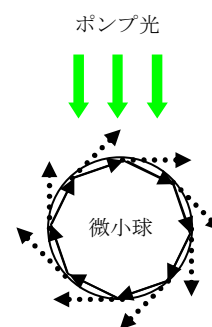
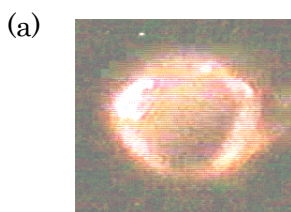
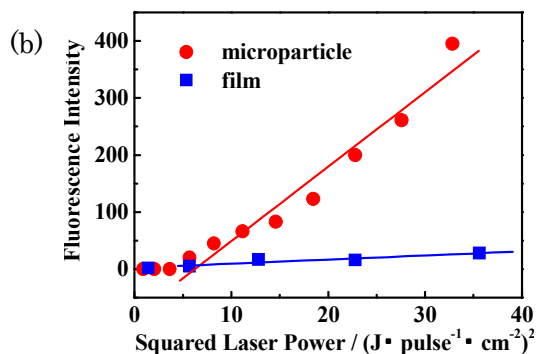


Fig. 1 WGM の原理

Fig. 2 (a) RhB 含有ポリマー微小球 (粒径: 13 μm)

(b) レーザー光強度の二乗に対する 2 光子蛍光強度



また、今回の条件から微小球の Q 値を理論計算した結果、微小球は Q 値の極大をその粒径近傍で複数有することがわかった。以上の結果より、微小球キャビティ効果によって内包色素の 2 光子吸収確率が大幅に増加したと考えられる。

(2) 金ナノ粒子局在プラズモン効果を利用した 2 光子フォトクロミック反応

金ナノ粒子集積基板を用いて、表面プラズモン共鳴による多光子光化学反応の高効率化の実証を試みた。金ナノ粒子の光電場増強効果はよく知られているが、特に、金の粒子-粒子間に数 nm のギャップが存在すると、そのギャップ位置において極めて強い電場が局在することが理論的に予想されている³⁾。そこで、ナノギャップサイトを多数持つような金ナノ粒子集積基板を作製し、Fig. 3 に示すようなジアリールエテン (DE) の 2 光子フォトクロミック開環反応に応用した。

シランカップリングによってアミノアルキルシランで化学修飾したガラス基板に金ナノコロイドをキャスト・乾燥し、金ナノ粒子集積基板を作製した。この基板から、容易に SERS が観測されることが確認された。そこでこの基板上に、DE をドープした PMMA フィルムをスピコート (膜厚 10-20 nm) し、試料とした。試料中の DE を全て閉環体とした後、808 nm の CW レーザー光を照射して金基板上で 2 光子開環反応を誘起した。その結果、閉環体由来のピークがレーザー照射時間に依存して減少し (Fig. 4)、開環反応が進行したことが確認されている。また、開環反応収量はレーザー光強度の自乗に比例した。この DE は、808 nm に吸収は持たない。実際、ガラス基板上に DE をドープした PMMA フィルムをスピコートし、同様の測定を行うと、2 光子開環反応は全く進行しなかった。以上のことから、この実験から金ナノ粒子のギャップによる電場増強によって、2 光子開環反応が誘起されたことがわかった。

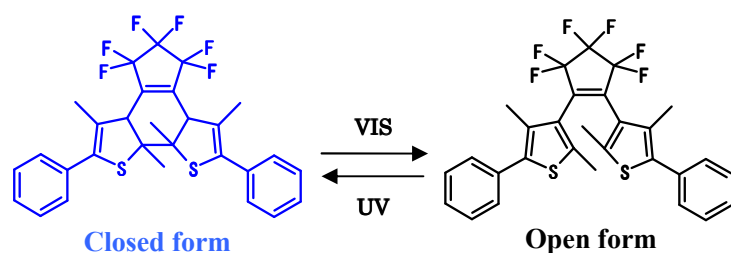


Fig.3

1,2-Bis(2,4-dimethyl-5-phenyl-3-thienyl)-3,3,4,4,5,5-hexafluoro-1-cyclopentene

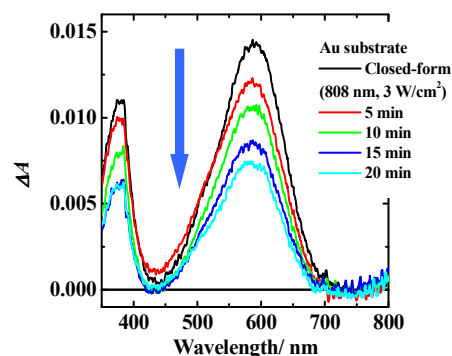


Fig. 4 時間経過ごとの DE 含有 PMMA フィルムの差スペクトル

本実験により、増強電場の存在によって 2 光子吸収が比較的弱い光でも誘起できることを実証した。このような光増強場を利用した 2 光子反応の高効率化は、光触媒反応、光エネルギー変換の観点からも重要である。

【謝辞】

本研究を行うにあたり、多くの御指導と御助言を賜りました笹木敬司教授、藤原英樹准教授に深く感謝し、御礼申し上げます。

【参考文献】

- 1) K. Ueno, S. Juodkazis, V. Mizekis, K. Sasaki, H. Misawa, *Adv. Mater.*, **2008**, 20, 26
- 2) T. Akiyama, M. Nakada, N. Terasaki, S. Yamada, *Chem. Commun.*, **2006**, 395
- 3) H. Xu, J. Aizpurua, M. Kall, P. Apell, *Phys. Rev. E*, **62**, 4318 (2000)