

## ジアリールエテンの光消色反応に対する 銀ナノ粒子プラズモン増強電場効果

(阪大院工<sup>1</sup>、阪市大院工<sup>2</sup>) 佐武 主康<sup>1</sup>、朝日 剛<sup>1</sup>、西 弘泰<sup>2</sup>、小島 誠也<sup>2</sup>

【序】金属ナノ粒子の局在表面プラズモン共鳴(LSPR)により、粒子近傍に光増強電場が誘起される。最近我々は、ジアリールエテンポリマー薄膜(DE ポリマー[1])に金ナノ粒子を添加した複合薄膜を作製し、フォトクロミック反応が金ナノ粒子の LSPR により促進されることを見出した[2]。今回、銀ナノ粒子について同様の複合薄膜を作製し、フォトクロミック反応に及ぼす LSPR の効果を金ナノ粒子の場合と比較した。

【実験】銀ナノ粒子/DE ポリマー複合薄膜(膜厚 20 nm)は、市販の銀ナノ粒子(平均粒径 80 nm)コロイドを固定したガラス基板(ナノ粒子被覆率約 3%)に DE ポリマーのトルエン溶液をキャスト、乾燥させることで作製した。作製した複合薄膜の断面の模式図を Fig.1 に示す。複合薄膜を紫外光照射(波長 365 nm)により光着色した後、可視光(波長 450 nm、500 nm、550 nm、600 nm、650 nm)による光消色反応を吸収スペクトルの時間変化で測定し、ニートポリマー膜と比較した。

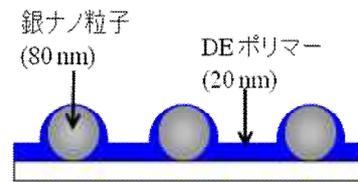


Fig.1 銀ナノ粒子(粒径80 nm)/DE ポリマー複合薄膜(膜厚20 nm)

【結果と考察】Fig.2 に複合薄膜(実線)とニートポリマー膜(点線)の光着色反応による吸収スペクトル変化を示す。ここで両者のスペクトルは波長 335 nm の吸光度で規格化している。紫外域ではスペクトル形状が似ているのに対し、銀ナノ粒子の LSPR バンド(ピーク波長 510nm)がある可視域で大きく異なっている。これは DE の光着色反応に伴う屈折率変化により、銀ナノ粒子の LSPR バンドが変化したためと考えられる。

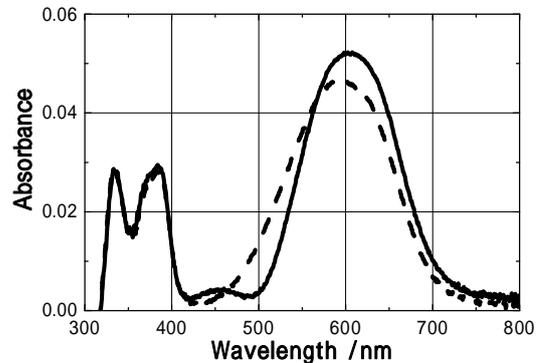


Fig.2 複合薄膜(実線)とニートポリマー膜(点線)の吸収スペクトル変化

Fig.3 に 500 nm 励起の光消色反応による吸収スペクトル変化を、そして波長 515 nm、335 nm における吸光度変化を Fig.4 に示す。波長 335 nm における吸光度が 1 成分指数関数の減衰で近似できるのに対し、515 nm では 335 nm と同じ減衰成分に加え、立ち上がり成分が観測された。これは複合薄膜の吸収スペクトルが DE 着色体の吸収と粒子の LSPR バンドの重ね合わせであり、さらに DE ポリマーの光消色反応速度と光消色反

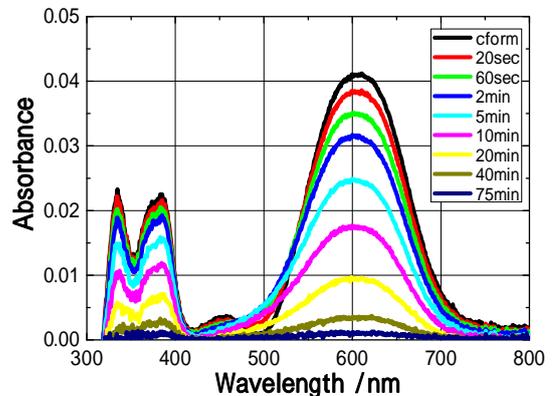


Fig.3 励起光照射時間変化による複合薄膜の吸収スペクトル変化

応に伴う LSPR バンド変化速度が異なるためであると考えられる。また、LSPR バンドは粒子から数 10 nm 程度の距離までの屈折率変化によって敏感に変化することが知られており、LSPR バンドの時間変化から粒子近傍の DE ポリマーの光消色反応を解析できると考え、以下のような解析を行った。

Fig.2 に示すように複合薄膜とニートポリマー膜の吸収スペクトルを波長 335 nm 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。得られたスペクトルの形状は、粒子が DE ポリマーの薄膜で均一に被覆されたコアシェル構造に対して Mie 理論をもとに計算した消失スペクトルと定性的に一致した。また、Fig.3 に示した可視光照射による吸収スペクトルの時間変化のデータから見積もった、LSPR 変化スペクトルの時間変化を Fig.5 に示す。この LSPR 変化スペクトルの波長 515 nm の吸光度変化から、可視光照射による LSPR バンドの時間変化の時定数を求めた。その結果、粒子近傍の DE の光消色反応がニートポリマー膜に比べ約 14 倍速いことがわかった。

同様の測定を他の励起波長について行った。そして、LSPR 変化スペクトルの時定数とニートポリマー膜の時定数の比を増大係数 (Enhancement Factor) とし、Fig.5 にその励起波長依存性を、消色状態の複合薄膜の吸収スペクトルと共に示す。複合薄膜のピーク波長付近で増大係数が極大になっていることが分かる。光消色速度の増大は LSPR 増強電場効果により、ナノ粒子近傍の DE 分子の光吸収効率が増加したためであると考えられる。発表当日は金ナノ粒子の結果を含め、LSPR 光増強効果の励起波長依存性について考察する。

[1] S. Kobatake et al. *Chem. Lett.* **2006**, 35,628.

[2] 柴田, 朝日, 西, 小畠, 光化学討論会, 3p23, 2007

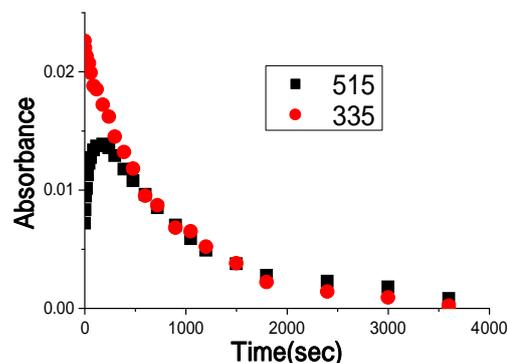


Fig.4 励起光照射時間変化による波長335nm、515nmにおける複合薄膜の吸収スペクトル変化

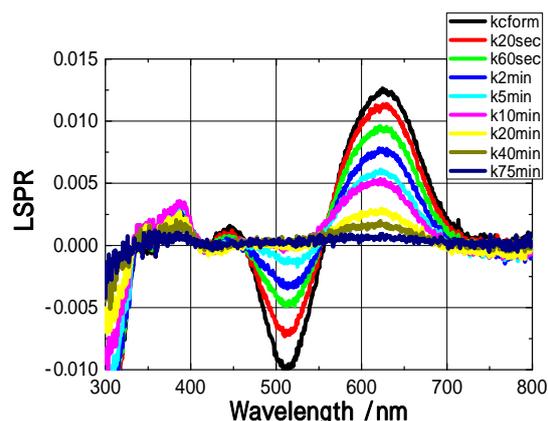


Fig.5 励起光照射時間変化による消色反応に伴う粒子のLSPRバンド変化

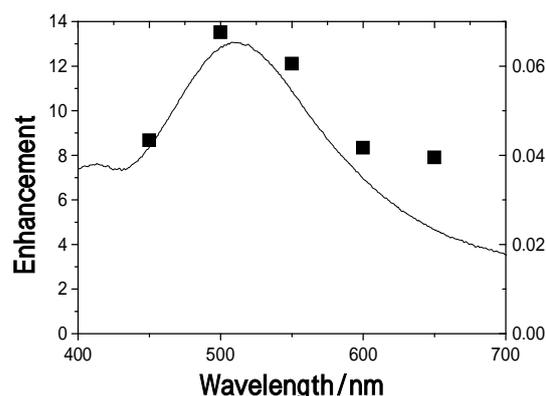


Fig.6消色反応速度の増強度の励起波長依存性と消色状態の複合薄膜の吸収スペクトル。