

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：単一ナノ粒子分光

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

【序】金ナノ粒子は局在表面プラズモン共鳴(LSPR)により、可視光に対して強い吸収、散乱を示す。また、LSPRにより粒子近傍に誘起される局在増強電場を利用した、バイオセンサーや増強ラマン散乱、蛍光増強の研究が数多く報告されている。これまでに我々は、金ナノ粒子/ジアリールエテン(DE)複合薄膜を作製し、金ナノ粒子近傍のDEの可視光消色反応がLSPR増強電場効果により促進されることを報告してきた[1,2,3]。本発表では顕微散乱分光によって、金ナノ粒子近傍のフォトクロミック反応を単一粒子レベルで調べた結果を報告する。

【実験】ガラス基板表面に金ナノ粒子(粒径 100nm)を固定化し、その上から側鎖にDEを持つポリスチレン(以下DEポリマーと略す)のトルエン溶液をキャスト、乾燥させ複合薄膜を作製した。Fig.1 に作製した試料の断面図を示す。DEポリマーの平均膜厚は約 20nm である。作製した複合薄膜中の単一金ナノ粒子の光散乱スペクトルは Fig.2 に示す暗視野顕微分光装置を用いて測定した。紫外光によってDEのフォトクロミック反応を誘起し、それに伴う金ナノ粒子の光散乱スペクトルと波長 600nm における光散乱強度の時間変化を測定した。一方、消色反応に対する散乱光強度の時間変化は、紫外光照射によって着色状態とした複合薄膜に、波長 600nm の光を照射しながらその散乱強度を測定することによって行った。

【結果と考察】Fig.3 に複合薄膜の暗視野像の一例を示す。各輝点が金ナノ粒子からの光散乱に対応し、孤立した輝点からの散乱スペクトルを分光測定した。Fig.4 に一例を示す。DEポリマーが消色状態のときのスペクトル(黒線)は、孤立金ナノ粒子のLSPRバンドに特徴的なスペクトル形状を示し、紫外光照射によって、スペクトルピーク波長付近での散乱光強度の減少が観測された(赤線)。このスペクトル変化は、フォトクロミック反応に伴うDEポリマーの屈率変化によるものと考えられる。そこで、直径 100nm の金ナノ粒子がDEポリマー層で一様に被覆されたコア シェル構造について、Mie 散乱理論に基づき、光散乱スペクトルを計算した。Fig.5 に示すように DEポリマー層の厚さを 50nm とすることでスペクトルピーク付近での測定結果を定性的に再

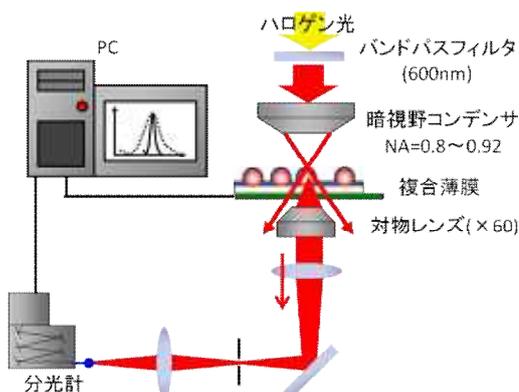


Fig.2 光消色反応による粒子の散乱強度変化測定に用いた実験装置(略図)

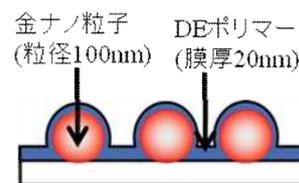


Fig.1 金ナノ粒子/DEポリマー複合薄膜(断面図)



Fig.3 複合薄膜の暗視野像(x 60)

現できた。一方、波長 700nm 付近ではシミュレーションと実測の結果が大きくずれている。実際の試料が、計算に仮定した均一なコア - シェル構造とは異なるためであると考えられる。

Fig.6 に 600nm 励起による散乱光強度の時間変化の例を示す。散乱光強度の変化は DE の光消色反応による屈折率変化によるものである。その時間変化から DE の光消色反応速度を見積もることが出来る。観測された時間変化は 2 成分指数関数で近似的に再現でき、遅い立ち上がり成分はナノ粒子を含まない DE ポリマー膜の反応速度と同程度であった。そこで、遅い成分はナノ粒子から遠い DE の反応、一方、速い立ち上がり成分は粒子近傍の DE の反応に対応しているものと考えた。時間変化の解析から、この金ナノ粒子については、DE の光消色反応が粒子付近で約 6 倍加速されていると見積もられた。類似の結果は他のナノ粒子についても観測されたが、反応速度の増大効果は粒毎に異なった。例えば、Fig.6 に示す 2 量体と考えられる散乱スペクトルを示す粒子では、速い立ち上がり成分は観測されなかった。

このように暗視野顕微分光装置を用いることで、複合薄膜中の金ナノ粒子の光散乱スペクトルを単一粒子レベルで測定することができた。さらに DE のフォトクロミック反応に伴うスペクトル変化と散乱光強度の時間変化から、金ナノ粒子 LSPR によるフォトクロミック反応の増強効果を単一粒子レベルで議論できることを示した。発表当日は、多数の粒子測定結果をもとに、サイズや凝集に依存した光散乱スペクトルと散乱光強度の時間変化の関係から、LSPR バンドと粒子近傍での光反応速度の関係を議論する。

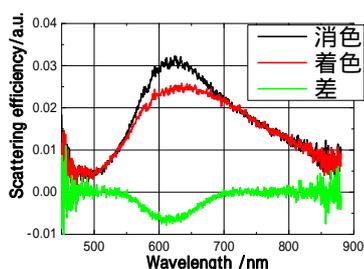


Fig.4 単一金ナノ粒子 / DEポリマーの消色(黒)、着色(赤)状態の散乱スペクトル及び、差散乱スペクトル(黄緑)

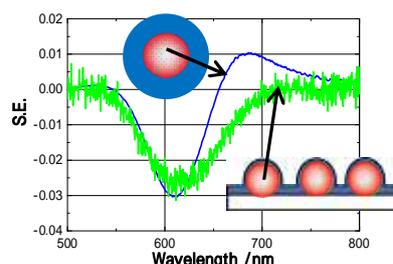


Fig.5 差散乱スペクトルについて、実験結果(黄緑)とシミュレーション結果(青)との比較

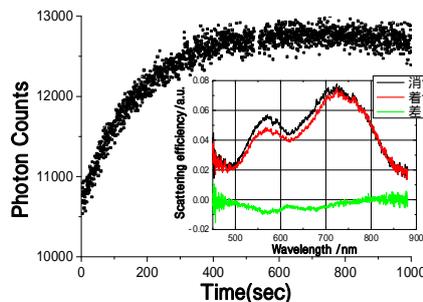
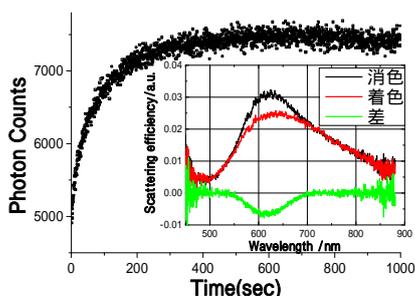


Fig.6 単一粒子(左図)及び2量体粒子(右図)の光散乱スペクトルと光消色反応による粒子の散乱強度変化