

3P065

## 金微粒子とジアセチレン単量体 LB 膜による新規光重合反応場の構築

(埼玉大院理工<sup>1</sup>, 分子研<sup>2</sup>)

○小林 徹<sup>1</sup>, 大竹 智史<sup>1</sup>, 坂本 章<sup>1</sup>, 成島 哲也<sup>2</sup>, 岡本 裕巳<sup>2</sup>

【序】長鎖ジアセチレン化合物は一般に、紫外光照射によって光重合反応を起こし、共役π電子系を有するポリジアセチレン骨格を形成する(図1). 我々のグループではこれまでに、近接場光学顕微鏡を用いて、

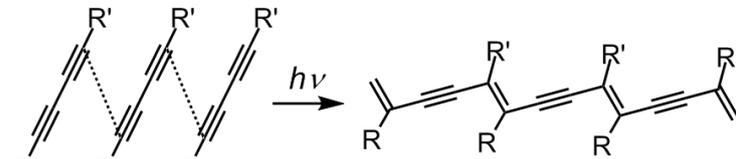


図1 ジアセチレン化合物の光重合反応の模式図

ジアセチレン単量体 LB 膜にフェムト秒近赤外パルスレーザー光を近接場照射することにより光重合反応を二光子誘起できること、また、CW 近赤外レーザー光を近接場照射しても光重合反応を誘起できないことを明らかにしている. 本研究では、金属ナノ構造体の局在プラズモンによる局所的な増強光電場を利用し、ジアセチレン単量体 LB 膜の光重合反応を CW のレーザー光、すなわち比較的小さな光出力(パワー)で誘起することを目的とした. 具体的には、金属ナノ構造体として近赤外領域に吸収をもつ金ナノ三角形プレート[1]を用い、ジアセチレン単量体 LB 膜と組み合わせた新規な反応場(複合薄膜)を作成した. そして、近接場光学顕微鏡を用いてその複合薄膜に CW 近赤外レーザー光を近接場照射し、光重合反応の誘起を試みた.

【実験】10,12-ペンタコサジイン酸のクロロホルム溶液を塩化カドミウムを含む緩衝溶液上に展開し、LAUDA 社製 FW-2 型を用いて、LB 法(下層水温度 15 °C, 表面圧 25 mN m<sup>-1</sup>, 1 回引き上げ)によって清浄なガラス基板上に 10,12-ペンタコサジイン酸カドミウム塩の LB 膜を作成した. この単量体 LB 膜にアニーリング処理(50 °C, 72 時間)を施し、複合薄膜の作成に用いた. 金ナノ三角形プレート[1]は塩化金酸水溶液にレモンガラス抽出液と蒸留水を加えてよく混ぜ、24 時間静置し合成した. その後、この混合水溶液を数回遠心分離して金ナノ三角形プレートを分離した. 分離した金ナノ三角形プレート分散液を LB 膜上に滴下し、10 分後に水分を除去することにより複合薄膜を作成した. 走査型プローブ顕微鏡 (Seiko Instruments, SPI3800/SPA300)を用いて複合薄膜の原子間力顕微鏡 (AFM) 像を測定した. 複合薄膜への近接場光照射には、開口型近接場光学顕微鏡を用い、光ファイバーの開口部(<100 nm 径)より CW チタンサファイアレーザーからの近赤外光(波長 780 nm)を照射した. その後、He-Ne レーザー(633 nm)を用いて近接場ラマン散乱測定を行った. また、プローブの制御に用いたシアフォースフィールドバック信号から、複合薄膜表面の形状についての情報も得た.

【結果と考察】アニーリング処理した単量体 LB 膜上に、金ナノ三角形プレートを分散して作成した複合薄膜の AFM 像を図2に示す. 図2に見られる金ナノ三角形プレート(白い丸の中)とその下の LB 膜の高さプロファイルをとると、LB 膜の高さが約 5 nm, その上の金ナノ三角形プレートは一辺の長

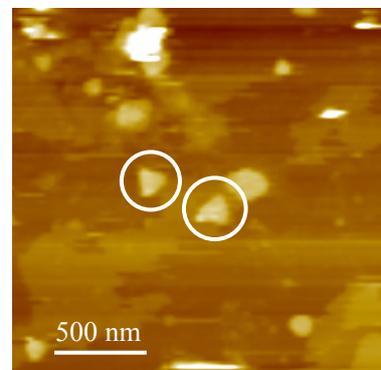


図2 複合薄膜の AFM 像 [2 μm×2 μm]

さが約 150 nm, 高さが約 15 nm であることが確認できた. 金ナノ三角形プレート分散液を滴下する前の LB 膜の高さは約 5 nm であり, 図 2 の領域では分散液の滴下によって LB 膜の構造はほとんど変化しなかったと考えられる. しかし, LB 膜の高さや膜の構造が少し変化した部分や, 金ナノ三角形プレートが凝集した部分も見られた.

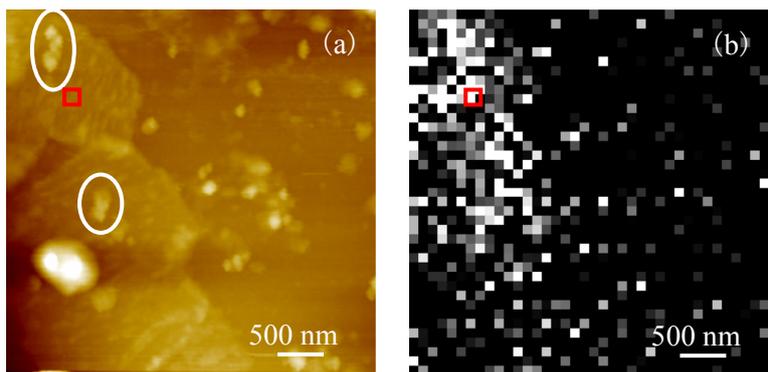


図 3 複合薄膜の (a) 形状像と, (b) 同じ領域における CW 近赤外レーザー照射後の近接場ラマン散乱強度像 (@1440  $\text{cm}^{-1}$  付近) [4  $\mu\text{m}$   $\times$  4  $\mu\text{m}$ ]

同じ複合薄膜について近接場光学顕微鏡で測定した形状像を図 3 (a) に示す. LB 膜の上に凝集した金ナノ構造体に乗っていることが確認できる (例えば白い楕円の中). 同じ領域について CW 近赤外レーザー光を照射した後, 633 nm 励起の近接場ラマン散乱測定を行ったところ, 図 3 の赤い四角を含む複数の点において, 図 4 のような近接場ラマン散乱スペクトルが得られた. 近接場ラマン散乱スペクトル (図 4) に観測された 2100  $\text{cm}^{-1}$  付近と 1440  $\text{cm}^{-1}$  付近のラマンバンドは, それぞれポリジアセチレン骨格に由来する  $\text{C}\equiv\text{C}$  伸縮振動と  $\text{C}=\text{C}$  伸縮振動に帰属される. したがって, 作成した複合薄膜において CW 近赤外レーザー光の近接場照射によって光重合反応が誘起され, ポリジアセチレンが生成した領域が存在すると考えられる. そこで, ポリジアセチレンが存在する領域を調べるために,  $\text{C}=\text{C}$  伸縮ラマンバンドの強度を用いてラマン散乱強度像を作成すると図 3 (b) のようになった. 形状像 (図 3 (a)) とラマン散乱強度像 (図 3 (b)) を比較すると, 形状像の白い楕円で囲った部分のような金ナノ構造体が凝集した領域とその近傍からだけでなく, 金ナノ構造体から少し離れた領域においてもポリジアセチレンに由来する  $\text{C}=\text{C}$  伸縮ラマンバンドが観測されていることがわかる. 金ナノ構造体から離れた領域でもポリジアセチレンが生成したという実験結果が, CW 近赤外レーザー光の近接場照射により金ナノ構造体の近傍でまずジアセチレンの光重合反応が誘起され, その重合反応が連鎖的に周辺の領域へ広がったことを示すとすると, 非常に興味深い実験結果だと考えている.

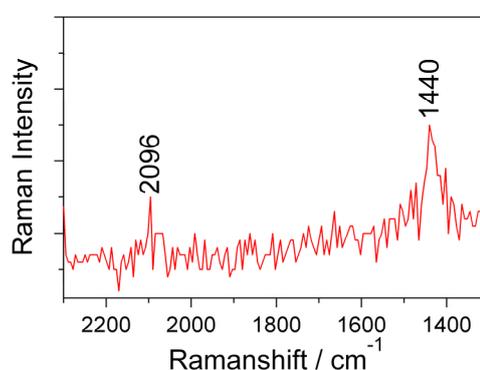


図 4 図 3 の赤い四角における 633 nm 励起の近接場ラマン散乱スペクトル

現在, 実験の再現性を確認するとともに, 金ナノ構造体と LB 膜の複合化による LB 膜の構造変化を抑えつつ, LB 膜上の金ナノ構造体の分散状態を改善する方法を検討している. その方法の一つとして, ネブライザー (噴霧器) を用いて金ナノ構造体を分散すると LB 膜の構造や高さの変化が少なく, 金ナノ構造体の分散状態も比較的良い複合薄膜が作成できることが分かった. 今後, この複合薄膜も用いて光重合反応を行っていく予定である.

【参考文献】 [1] S. S. Shanker, A. Rai, A. Amhad, and M. Sastry, *Chem. Mater.*, **17**, 566 (2005).