

## ジアリールエテンのフォトクロミック反応に及ぼす 金および銀ナノ粒子の影響

(阪市大院工\*, 愛媛大院理工\*\*) ○西 弘泰\*, 朝日 剛\*\*, 小島 誠也\*

【序】 ナノメートルサイズの金属ナノ粒子は量子サイズ効果によってバルク状態とは異なる特異な性質を示す。中でも金や銀のナノ粒子は、局在型表面プラズモン共鳴 (LSPR) と呼ばれる現象によって可視光とカップリングし、鮮やかな赤および黄色を呈することが知られている。この吸収バンド (LSPR バンド) は粒子の大きさや形、粒子間距離、粒子周辺の屈折率などに大きく依存することが知られているが、近年では LSPR によってナノ粒子の近傍に生じる局所的な強い光電場を利用した効率的な光反応にも注目が集まっている。例えば三澤や坪井らのグループは、レーザーのような強いコヒーレント光源を用いることなく、金ナノ粒子や金ナノ構造のギャップ間で多光子過程が実現できることを報告している[1][2]。これは、金ナノ粒子が光を集めるアンテナのような働きをしており、金属ナノ粒子が高効率な光反応場として機能することを示している。しかしながら、より単純な系である金属ナノ粒子近傍における光反応の効率化やその空間的分布について実験的および定量的な検討を行った例はない。本研究では図 1 に示すようなフォトクロミックジアリールエテンポリマー (poly(DE)) で覆われた金および銀ナノ粒子 (Au-poly(DE), Ag-poly(DE)) を合成し、そのフォトクロミック反応を解析することによって、金属ナノ粒子近傍におけるジアリールエテンの光反応性について詳細に検討を行った。さらに、単純なモデルを用いて金属ナノ粒子近傍における光反応速度の増強率とその空間分布について定量的に評価することを目指した。

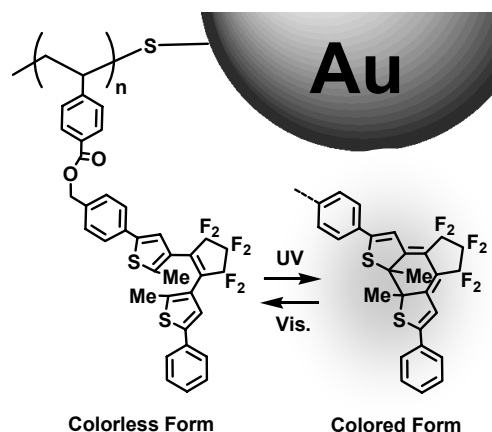


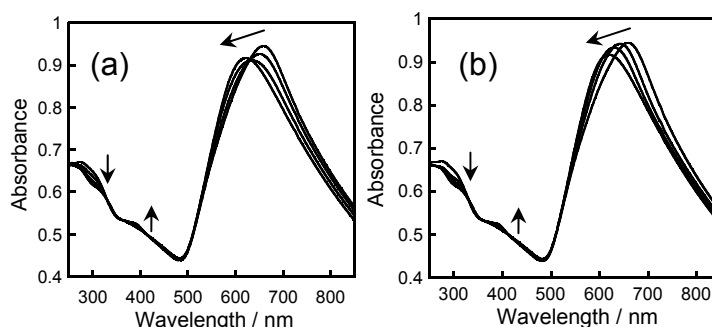
Figure 1. Schematic illustration of Au-poly(DE).

【実験】 鎖長の制御された poly(DE) は、対応するモノマーを 1-フェニルエチルジチオベンゾエート、2,2'-アゾビス(2,4,4-トリメチルペンタン) 存在下で RAFT 重合することにより合成した。poly(DE) の重合度は  $^1\text{H}$  NMR による末端基定量に基づいて決定した。続いて RAFT 重合によって末端に導入されたジチオベンゾエート基を水素化ホウ素ナトリウムで還元し、金や銀と結合可能なチオール基とした[3]。コアとなる金ナノ粒子は、クエン酸還元法、リンゴ酸還元法、および Seeding Growth 法などの各種合成法によって調製し、これらとチオール末端を有する poly(DE) と混合することによって Au-poly(DE) を得た。Ag-poly(DE) は、リンゴ酸ナトリウム存在下で硝酸銀を還元することでコアとなる銀ナノ粒子を調製し、金ナノ粒子とほぼ同様の手法で poly(DE) と複合化することにより合成した。

【結果と考察】 得られた Au-poly(DE) は溶液中、固体状態ともに光照射に伴って可逆的なフォトクロミズムを示した。石英基板上にキャストした平均粒径約 32 nm の Au-poly(DE) の紫外光照射に伴う吸収スペクトル変化を解析したところ、フォトクロミック反応に伴って LSPR バンドがシフトしていることが明らかとなった。これは、粒子周辺の poly(DE) の屈折率が反応に伴って変化しているためであり、Mie 理論を用いた理論的なシミュレーションによっても再現することができる。

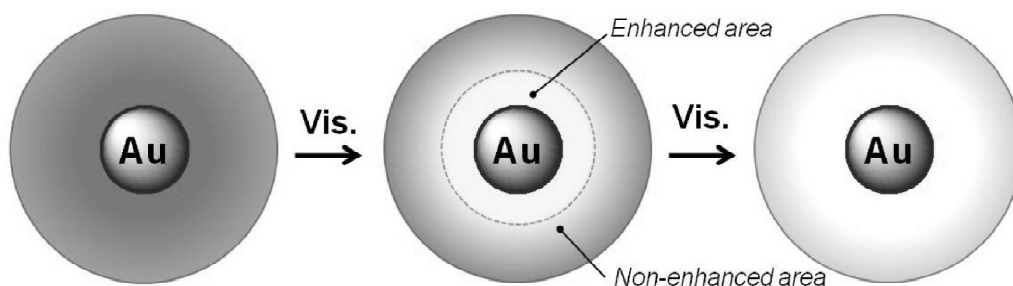
[4]. 図2には500 nmおよび700 nmの可視光照射に伴う吸収スペクトルの変化を示している。この時、先の紫外光照射によってシフトした LSPR バンドが可逆的に元の状態に戻る事が確認できるが、照射波長によってスペクトルの変化の仕方が異なっており、500 nmの可視光照射時には630 nm 付近に等吸収点が存在する

が、700 nmの可視光照射時には存在していないことが分かる。後者は粒子周辺の poly(DE)が不均一に反応していることを示唆している。差スペクトルによる解析から、この不均一な反応が金ナノ粒子の近傍におけるより速いフォトクロミック反応に由来しており、金ナノ粒子が poly(DE)のフォトクロミック反応を増強していることが定性的に示された。



**Figure 2.** Absorption spectral changes of Au-poly(DE) on a quartz glass upon irradiation at (a) 500 nm and (a) 700 nm.

次に、金ナノ粒子間のギャップの効果を最小限にするために、Au-poly(DE)を溶液中に分散させた状態で同様の実験を行った。平均粒径約 18 nm の Au-poly(DE)の可視光照射に伴うフォトクロミック反応挙動を解析したところ、反応速度が poly(DE)のみの状態に比べて速くなっており、その反応の増強が poly(DE)シェル内で不均一に起こっていることが明らかとなった。実験的に得られた反応速度の不均一さを、図3に示すような反応が増強されるエリアとされないエリアの2成分からなるモデルを用いてフィッティングしたところ、金の近傍において2-5倍程度反応が増強されていることが明らかとなった。この増強は照射波長に依存しており、金ナノ粒子の LSPR バンドと何らかの相関があると考えられる。また、より粒径の大きな平均粒径 40 nm の Au-poly(DE)を用いた時にはより顕著な増強効果が見られた。さらに、Ag-poly(DE)の場合には最大で10倍程度の増強が見られたため、金属ナノ粒子近傍における増強効果は照射波長だけではなく、粒子の大きさや金属ナノ粒子の種類とも密接に関係していると考えられる。



**Figure 3.** Proposed model for inhomogeneous photochromic reaction of poly(DE) around a gold nanoparticle upon irradiation with visible light.

#### 【参考文献】

- [1] Ueno, K.; Juodkazis, S.; Shibuya, T.; Yokota, Y.; Mizeikis, V.; Sasaki, K. Misawa, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 6928-6929.
- [2] Tsuboi, Y.; Shimizu, R.; Shoji, T. Kitamura, N. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 12623-12627.
- [3] Nishi, H.; Kobatake, S. *Macromolecules* **2008**, *41*, 3995-4002.
- [4] Nishi, H.; Asahi, T.; Kobatake, S. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 17359-17366.