

ジアリールエテン二光子誘起反応におけるプラズモン共鳴効果

(早大理工¹、JST さきがけ²、分子研³) ○溝端秀聡¹、井村考平^{1,2}、岡本裕巳³

【序】金ナノロッドに励起されるプラズモン共鳴は、光電場をナノロッド近傍に局在化し光電場を増強する。光電場強度の増大とともに非線形光学現象は顕著となるため、増強光電場は非線形過程の励起に有用である。ジアリールエテン閉環体(図1右)は、非線形光学過程(二光子励起)により光異性化し開環体(図1左)へと変化する。ジアリールエテンと金ナノロッドとの共存下では、ロッドに光励起されるプラズモン増強光電場により光異性化反応の効率が影響を受ける可能性がある。本研究では、ジアリールエテン二光子誘起異性化反応におけるプラズモン共鳴効果について検討した。

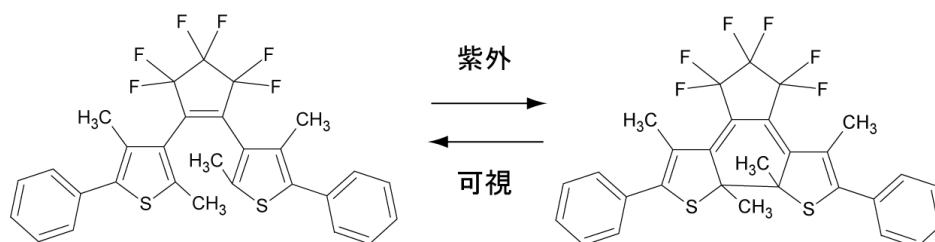


図1. ジアリールエテン開環体(左)と閉環体(右)の分子構造

【実験】金ナノロッドは、界面活性剤 CTAB (cetyltrimethylammonium bromide) を含む水溶液中で異方成長させることにより合成した[1]。溶液中の CTAB を除去後、ナノロッド表面を MPS ((3-mercaptopropyl)trimethoxysilane)、続いて ODS (octadecyltrimethoxysilane) で置換し、ナノロッドを有機溶剤に分散可能な試料とした[2]。測定試料は、ナノロッドとジアリールエテンを混合し調製した。

ジアリールエテンにおける閉環-開環反応は、モードロックチタンサファイアレーザー(波長 800 nm, パルス幅 100 fs 以下)により誘起した。光反応収量は、光照射前後の吸収スペクトル変化より評価した。同様の測定をジアリールエテン単体の試料についても行い、二つの試料の比較からフォトクロミック反応におけるプラズモン共鳴効果を検討した。

【結果・考察】ジアリールエテン閉環体は、近赤外パルス光の二光子励起により、開環体へ異性化する。図2は、ジアリールエテン閉環体の光照射前後の吸収スペクトルを示す。波長 560 nm 付近のピークは、ジアリールエテン閉環体特有の吸収帯である。一方、ロッドが混在している試料(図3)では、波長 560 nm のジアリールエテン閉環体の吸収に加えて、波長 800 nm にロッド長軸モードの吸収が観測される。図から、二つの試料において、ともに光照射後に閉環体の吸収強度が減少していることが分かる。これは、光照射により光異性化反応が起こるためである。

図4に、波長564 nmでの吸光度変化の照射時間依存性を示す。直線は最小二乗フィットの結果である。直線の傾きは反応速度の大きさを表し、その傾きが大きいほど反応速度が大きいことを示す。ジアリールエテンのみの試料と金ナノロッドが混在した試料との比較から、金ナノロッド存在下において、ジアリールエテンの光反応速度が約2.5倍大きいことが明らかとなった。

本研究条件下では、励起波長とプラズモン共鳴波長が一致する。照射によりプラズモンが励起されることから、プラズモン光電場がフォトクロミック反応に影響を及ぼしていることが示唆される。

現在、反応速度の励起波長依存性、プラズモン共鳴波長依存性を研究している。発表当日は、これらの研究結果をもとに、ジアリールエテン二光子誘起異性化反応におけるプラズモン共鳴効果を議論する。

【参考文献】

- [1] B. Nikoobakht, M. A. El-Sayed, *Chem. Mater.* **15**, 1957 (2003).
 [2] K. Mitamura, T. Imae, N. Saito, and O. Takai, *J. Phys. Chem. B* **111**, 8891 (2007).

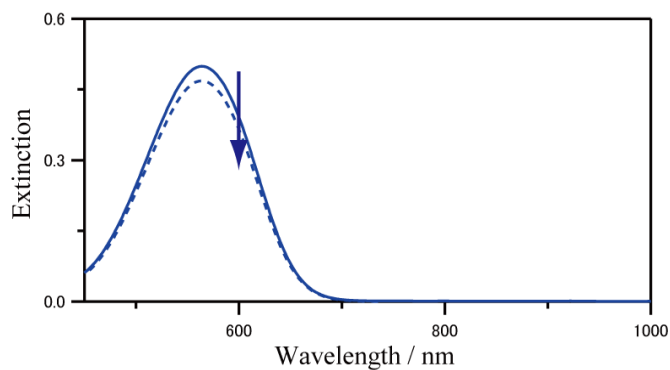


図2. ジアリールエテン閉環体の照射前後の吸収スペクトル（実線：照射前，破線：照射後）。

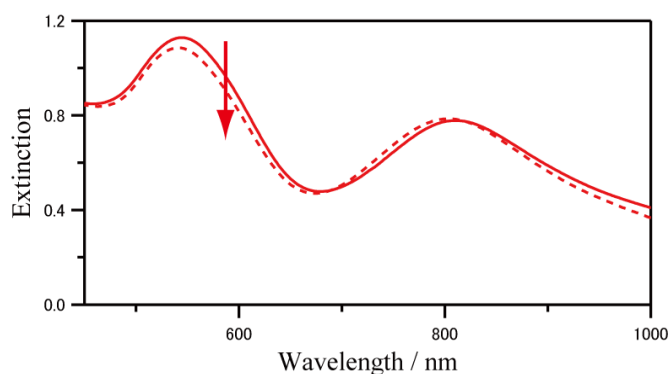


図3. 金ナノロッドとジアリールエテン混合試料の照射前後の消衰スペクトル（実線：照射前，破線：照射後）。

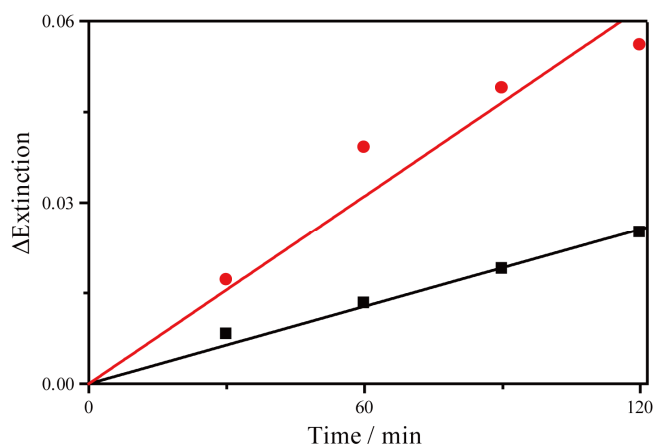


図4. ジアリールエテンの吸光度変化の照射時間依存性。金ナノロッド：あり(●)，なし(■)。