

2P065

金ナノ構造体を用いたジアセチレン単量体 LB 膜の光重合反応の検討

(埼玉大院理工¹, 分子研²)

○大竹 智史¹, 小林 徹¹, 坂本章¹, 成島 哲也², 岡本 裕巳²

【序論】様々なジアセチレン化合物は一般に熱や紫外光照射により重合反応を起こし、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

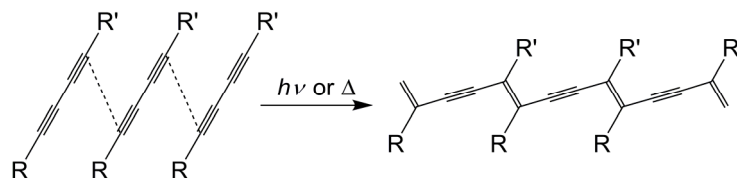


図1 ジアセチレン化合物の重合反応の模式図

(SNOM)を用いて、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で二光子光重合反応を誘起できること、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きた[1]. 本研究では、可視光や近赤外光の照射によって局所的な増強光電場をつくることのできる金属ナノ構造体を用いて、ジアセチレン単量体 LB 膜の光重合反応を Xe ランプや CW レーザー光といった比較的小さな光出力(パワー)で誘起することを目的としている. そのために、ジアセチレン単量体 LB 膜と金ナノ三角形プレートの複合薄膜を作製し、この複合薄膜に対して Xe ランプからの近赤外光のマクロ照射を行い、その後、近接場ラマン散乱測定により光重合反応を検証した.

【実験】10,12-ペンタコサジ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(15 °C, pH 6.8)上に展開し、LB 膜作製装置(LAUDA, FW-2)を用いて、LB 法(表面圧 25 mN m⁻¹)により清浄なガラス基板を1回引き上げて単量体 LB 膜を作製した. この単量体 LB 膜にアニーリング処理(50 °C, 72 時間)を施し、複合薄膜の作製に用いた. 金ナノ三角形プレートは、既報に従い合成し[2], 遠心分離法により分離した. 複合薄膜は単量体 LB 膜上にネブライザー(噴霧器)を用いて金ナノ三角形プレート/ポリビニルアルコール(PVA)混合水溶液を分散することで作製した. 走査型プローブ顕微鏡(Seiko Instruments, SPI3800/SPA300)を用いて複合薄膜の AFM 像を測定した. 複合薄膜に対して、近赤外光透過フィルターをつけた Xe ランプからの近赤外光をマクロ照射(45 分間)し、その後、SNOM を用いて光ファイバーの開口部(<100 nm 径)より He-Ne レーザー光(波長 633 nm)を近接場照射して近接場ラマン散乱測定を行った. 比較のために、単量体 LB 膜に PVA 水溶液のみを分散した試料についても同条件で近赤外光のマクロ照射、および近接場ラマン散乱測定を行った.

【結果と考察】複合薄膜の AFM 像を図2に示す. LB 膜の高さは約 6 nm で、金ナノ三角形プレート(緑色の丸の中)の高さは約 10 nm, 一辺の長さは約 200 nm であった. 高さ約 30 nm の球状の微粒子も存在し、PVA の影響により 2 nm 程度の凹凸が全体にわたって広がっていた.

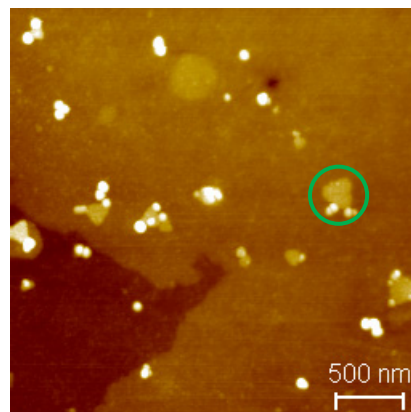


図2 複合薄膜の AFM 像
[3 μm×3 μm]

同じ試料について Xe ランプからの近赤外光のマクロ照射を行った後に SNOM を用いて近接場ラマン散乱測定を行った。その際に得た形状像を図 3(a)に示す。LB 膜の上に金ナノ構造体が存在することが確認できる。近接場ラマン散乱測定では、図 3 の赤い四角を含む数多くの点

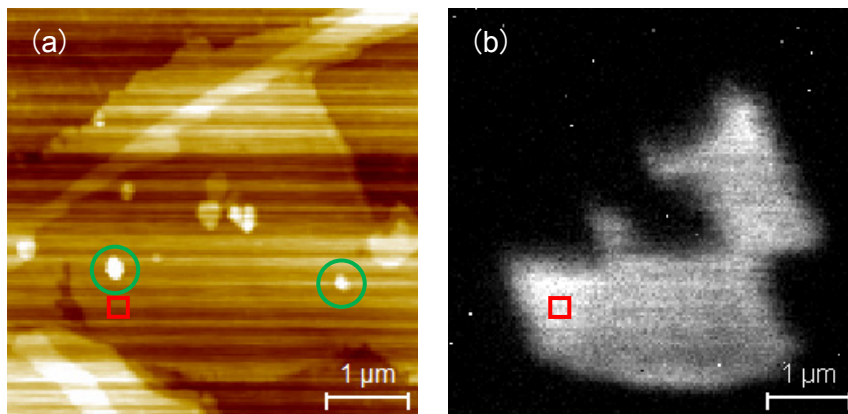


図 3 近赤外光のマクロ照射を行った複合薄膜の (a) 形状像と (b) 同じ領域におけるラマン散乱強度像 (1440 cm^{-1} 付近) [5 $\mu\text{m} \times 5\text{ }\mu\text{m}$]

うな近接場ラマン散乱スペクトルが得られた。2070 cm^{-1} 付近と 1440 cm^{-1} 付近に観測された 2 本のラマンバンドは、それぞれポリジアセチレン骨格の $\text{C}\equiv\text{C}$ 伸縮振動と $\text{C}=\text{C}$ 伸縮振動に帰属される。1440 cm^{-1} 付近のラマンバンド強度を用いてラマン散乱強度像を作成すると図 3(b)が得られた。図 3(b)より、数 μm にわたる広い領域においてポリジアセチレンが生成していることがわかる。比較のために、PVA 水溶液のみを分散し、近赤外光をマクロ照射した試料について同様の近接場ラマン散乱測定を行ったところ、主に LB 膜の端に近い領域で 1 μm 以下の広さでポリジアセチレンが生成しているところはあったが、広い範囲にわたってポリジアセチレンが生成していることはなかった。これらの結果を比較すると、金ナノ構造体が存在する場合の方がより広い範囲にわたってポリジアセチレンが生成しており、このことは金ナノ構造体の存在によって単量体 LB 膜の光重合反応がより強く誘起された可能性を示唆している。また、図 3(a)と (b)を比較すると、ポリジアセチレンが広く生成している領域内には金ナノ構造体が 2 つ程度しか存在していない(例えば緑色の丸の中)。したがって、この実験結果が複合薄膜に対する近赤外光のマクロ照射によって金ナノ構造体(緑色の丸の中)近傍で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唆している可能性があり、非常に興味深い。

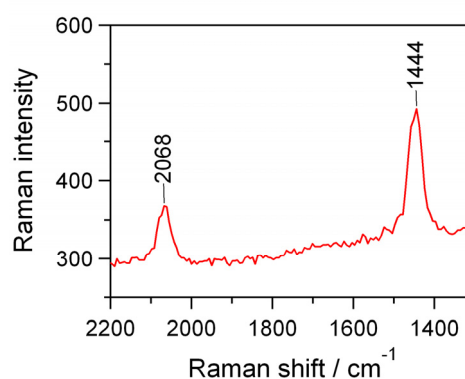


図 4 図 3 の赤い四角における近接場ラマン散乱スペクトル

今後、実験の再現性を確認するとともに、近赤外光を照射していない試料について同様の近接場ラマン散乱測定を行い、金ナノ三角形プレートの存在と近赤外光の照射が光重合反応の誘起に関与していることをより明確にしていく予定である。

【参考文献】 [1] A. Sakamoto, K. Mori, K. Imura, and H. Okamoto, *J. Chem. Phys. C*, **115**, 6190 (2011).

[2] S. S. Shanker, A. Rai, A. Ahmad, and M. Sastry, *Chem. Mater.*, **17**, 566 (2005).