

## ジアセチレン分子膜の二光子重合におけるプラズモン光電場効果の究明

<sup>1</sup>早大院先進理工, <sup>2</sup>早大理工研, <sup>3</sup>青山学院大学, <sup>4</sup>分子科学研究所  
 ○降幡耀子<sup>1</sup>, 長谷川誠樹<sup>1</sup>, 今枝佳祐<sup>2</sup>, 坂本章<sup>3</sup>, 岡本裕巳<sup>4</sup>, 井村考平<sup>1</sup>

### Study on plasmon-assisted two-photon polymerization of diacetylene molecular films

○Yoko Furihata,<sup>1</sup> Seiju Hasegawa,<sup>1</sup> Keisuke Imaeda,<sup>2</sup> Akira Sakamoto,<sup>3</sup> Hiromi Okamoto,<sup>4</sup> Kohei Imura<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Graduate School of Advanced Science and Engineering, Waseda University, Japan

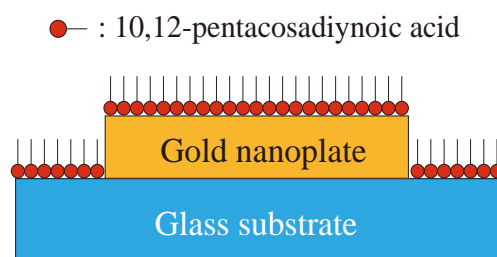
<sup>2</sup> Research Institute for Science and Engineering, Waseda University, Japan

<sup>3</sup> Aoyama Gakuin University, Japan

<sup>4</sup> Institute for Molecular Science, Japan

**【Abstract】** Plasmon excited in a metal nanoparticle confines light spatially as well as temporarily, and induces amplified optical fields. The plasmon-enhanced optical field is promising for a variety of applications. For the application, however, a detailed understanding of plasmon-molecule interaction is essential. In this study, we use Langmuir-Blodgett (LB) films of diacetylene molecules as orientation-controlled molecular system and examine the effects of the plasmon-enhanced two-photon polymerization of the LB film. We observed time-evolutions of the two-photon polymerization in the vicinity of single gold nanotriangles, by detecting two-photon induced photoluminescence and/or Raman signals from the sample. We found from these measurements that the polymerization near the gold triangle proceeded faster than that at the genuine LB film. This result suggests that the plasmon-enhanced fields assist the photochemical reactions effectively.

**【序】** 金属ナノ構造体に励起されるプラズモン共鳴は、構造体近傍に光を閉じ込め増強光電場を形成する。この増強場は、近傍に存在する分子と強く相互作用し、表面増強ラマン散乱や蛍光増強、光化学反応を促進するため、様々な分野での応用が期待されている。プラズモン-分子間の相互作用を幅広い分野で利用するためには、その詳細なメカニズムの解明が不可欠である。これを実現するためには、精密制御された分子系での研究が有効である。本研究では、金属ナノ構造体を分散した基板の上に、配向秩序の高いジアセチレン分子のラングミュア・ブロジェット膜 (LB 膜) を成膜し、プラズモン増強場がジアセチレン分子の光重合反応に与える効果について究明した。

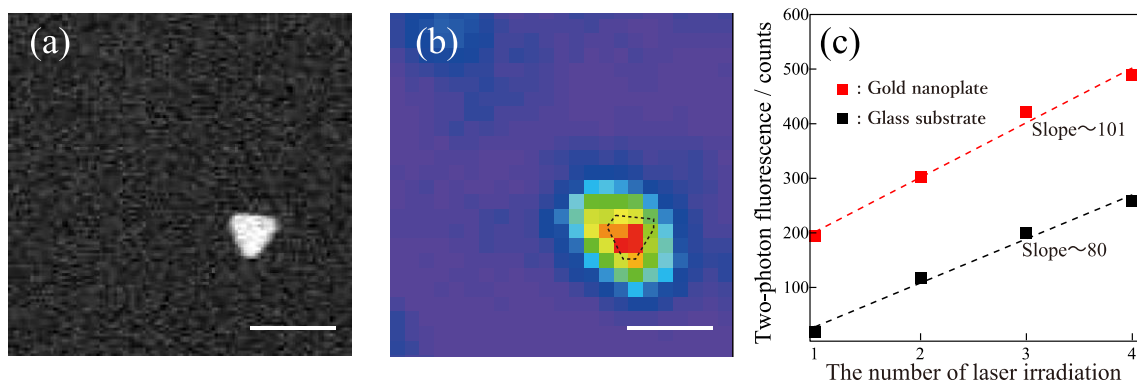


**Fig. 1.** Schematic image of the sample.

**【方法 (実験・理論)】** 10,12-ペンタコサジイン酸 (DA) のクロロホルム溶液 ( $\sim 10^{-4}$  mol dm<sup>-3</sup>) を、CdCl<sub>2</sub>を含む緩衝溶液上に展開し、LB法 (下層水温度 15 °C, 表面圧 25 mN m<sup>-1</sup>) により、ガラス基板の上に DA のカドミウム塩の LB 膜を作製した。また、ガラス基板にあらかじめ化学合成した金ナノプレートを分散し、DA の LB 膜を成膜することで測定試料 (図 1) を作製した。試料の表面形態は原子間力顕微鏡 (AFM)

により評価した。また、モードロックチタンサファイアレーザー（中心波長 820 nm, パルス幅<100 fs, 繰り返し周波数 80 MHz）を試料に照射し、DA の二光子重合反応を誘起した。DA の光重合反応の進行は、生成したポリジアセチレン（PDA）由来の二光子誘起発光を検出することで確認した。さらに、波長 633 nm の CW レーザーを用いて PDA 由来のラマン散乱を測定した。

**【結果・考察】** LB 膜の AFM 像から、厚み 2.7 nm のアイランド状の膜が形成されていることがわかった。この膜厚が DA の分子長とよく一致することから、DA の単層膜が形成されていると考えられる。図 2(a)に、パルスレーザーを照射した試料位置の走査型電子顕微鏡（SEM）像を示す。図から、レーザー照射領域に単一の金三角形プレートが存在することがわかる。図 2(b)に、レーザー照射後に同じ試料位置において測定した二光子誘起発光イメージを示す。図中の黒点線は、ナノプレートの概形を表す。図から、金三角形ナノプレートにおいて強い二光子発光が観測されていることがわかる。また、ナノプレート上だけでなくガラス基板上においても二光子発光が観測された。これらの発光は、重合反応により生成した PDA 由来であると考えられる。ナノプレート上およびガラス基板上的二光子発光強度をレーザー照射回数に対してプロットした結果を図 2(c)に示す。図から、ナノプレートとガラス基板のいずれにおいても、レーザー照射回数が増えるにつれて二光子発光強度が増大することがわかる。これは、レーザー照射回数が増えるにしたがって重合反応が進行し、より多くの PDA が生成したためであると考えられる。また、測定結果を線形フィットした結果、ガラス基板上と比べてナノプレート上の方が、直線の傾きが大きくなることが明らかとなった。この結果は、ガラス基板上よりもナノプレート上において DA の重合反応が速く進行することを示している。これは、金ナノプレートに共鳴励起されるプラズモン増強場が、二光子重合反応を促進していることを示す。いくつかの金ナノプレートにおいて同様の測定を行った結果、プレートのサイズや形状により、重合反応の進行速度が顕著に変化することが明らかとなった。この結果は、ナノプレートに励起されるプラズモンの特性や励起光の偏光が関係していることを示唆する。今後、励起光の波長や偏光を変えた測定についても行い、ナノプレートのプラズモン共鳴が光重合反応に与える影響についても究明する予定である。



**Fig. 2.** (a) SEM image and (b) two-photon fluorescence image of the the gold nanoplate - DA composite film. Excitation wavelength: 820 nm, Detection wavelength: 650-500 nm. Scale bar: 1  $\mu$ m. (c) Two-photon fluorescence intensity versus laser irradiation.