

液液界面に作製した金ナノ粒子薄膜の光学特性の化学的制御

¹早大院理工

○神保敦子¹, 井村考平¹

Optical properties of chemically controlled gold nanoparticle thin films prepared at a liquid-liquid interface

○Atsuko Jimbo and Kohei Imura

Department of Advanced Science and Engineering, Waseda University, Japan

【Abstract】 Gold nanoparticles assemblies are often utilized for enhancing optical fields with the aid of plasmon excitations. The enhanced field is promising for non-linear optical devices, photochemical reactions, and sensing applications. In this paper, we prepared the gold nanoparticles assembly / thin film at an interface between water and organic solution, and examined their optical properties. We regulated a particle-particle distance by chemical treatment such as adsorption of thiol compounds on the particle and varying pH of the aqueous solution, to control the optical field strength on the film. We examined the optical field strength on the film by detecting two-photon induced photoluminescence from the gold, and found that the optical field strength varied depending on the particle distance regulated. We also applied the film for enhancing Raman scattering of dye molecules as well as photochromic reactions.

【序】 金ナノ粒子に光を照射すると、光電場の増強など興味深い光学特性を示す。特に金ナノ粒子集合構造は、プラズモン同士のカップリングにより、より強い増強場を発生する。この増強場は、非線形光学デバイスや光化学反応場への応用が期待されている。本研究では、金ナノ粒子の自己集合構造を水-有機相界面に作製し、その光学特性の究明と制御を行った。光学特性の制御には、金ナノ粒子表面の化学修飾や粒子の周りの電気化学的な環境の制御を用いた。また、作製した薄膜の表面増強ラマン散乱 (SERS) や光化学反応への応用を検討した。

【方法 (実験・理論)】 金ナノ粒子薄膜を作製するために、まず金ナノ粒子をシード成長法[1]により水溶液中に合成した。次に、金ナノ粒子コロイド水溶液にヘキサンを添加して二相構造を形成したのち、エタノールを添加することで、水-ヘキサン界面に金ナノ粒子が自己集合した薄膜を作製した。分子内にチオール基を持つ (リンカー) 分子 (システイン (Cys) 及びグルタチオン (GSH)) を金ナノ粒子に吸着させて薄膜を形成し、金ナノ粒子薄膜の安定化を図った。また、リンカー分子のサイズを変えることで、粒子間の距離制御を行った。さらに、アミノ酸の電荷分布が溶液の pH により大きく変化することを活用し、薄膜作製時の溶液の pH 調製により、粒子間距離制御、つまり光学特性を制御した。溶液の pH は、塩酸と水酸化ナトリウム水溶液を用いて調整した。

試料の消衰スペクトルは、ハロゲンランプを光源として用いて測定した。また、二光子励起発光測定およびジアリールエテン (DAE) の異性化反応には、モードロックチタンサファイアレーザー (中心波長 820 nm, 780 nm) を励起光源として用いた。SERS の励起光源には CW レーザー (633 nm, 785 nm) を用いた。全ての測定は、水-有機相界面に生成した薄膜において行った。

【結果・考察】 透過スペクトル測定や二光子励起発光の観測を行うことにより、作製した薄膜の光学特性の評価を行った。金ナノ粒子薄膜の消衰スペクトルは、530 nm 付近の粒子由来のプラズモン共鳴に加えて、500 nm 付近に現れるディップなど金薄膜に類似した透過特性を示した。金ナノ粒子薄膜作製時に、水相の pH を変化させて測定した消衰スペクトルを図 1 に示す。図から、長波長領域において、大きな透過特性変化が観測されることがわかる。近赤外域に現れるピークは、金ナノ粒子の集合構造に由来する共鳴である。観測されるスペクトルのブルーシフトは粒子間距離が大きくなっていることを強く示唆している。この結果は、粒子間距離を変化させてシミュレートした消衰スペクトル変化の傾向とも一致したほか、同一 pH で Cys と GSH の薄膜を比較した際の傾向とも一致した。図 1 の観測結果は、pH によりリンカー分子の電荷状態が変化し、ナノ粒子間の反発が大きくなることで集合様式が変化することを示唆している。同様のスペクトルの変化は、用いるリンカー分子の種類に依存することも明らかとなった。

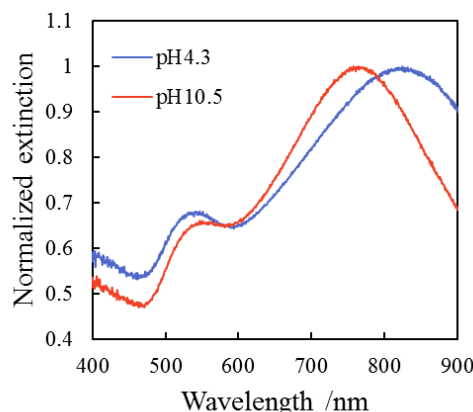


Fig. 1. Extinction spectra of gold nanoparticles thin film prepared with Cys at different pH.

薄膜上では、二光子励起発光が強く励起されることもわかった。このことは、薄膜表面で電場が増強していることを示す。発光強度は、作製時に用いたリンカー分子のサイズが小さい時に、より強くなった。この結果も、リンカー分子により粒子間距離が変化することを示唆する。

作製した薄膜は水と有機溶媒の界面にあることから、溶液試料を用いた系に有用である。まず、液相に分散した色素分子の SERS の測定と光異性化反応への応用を検討した。作製した薄膜を用いて、水相・有機相に分散した色素分子の SERS を測定したところ、薄膜存在下において、増強度 10^6 - 10^7 に達する顕著な信号増強が観測された。また増強度は、薄膜の粒子間距離に依存することが明らかとなった。

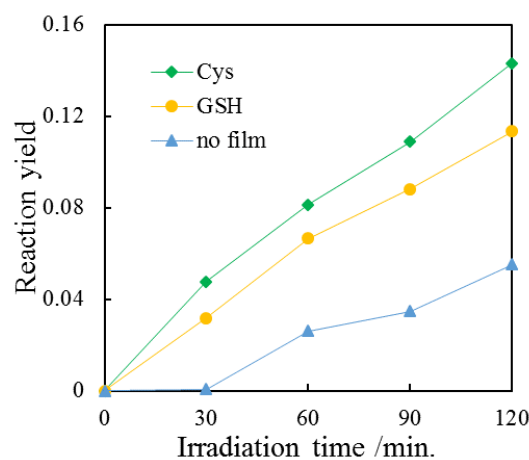


Fig. 2. Time-evolution of the photo-isomerization of the DAE with the laser irradiation time.

◆: gold nanoparticles thin film with Cys. ●: gold nanoparticles thin film with GSH. ▲: neat DAE.

次に、DAE の光異性化反応を薄膜存在下において観測した。DAE は可視光と紫外光の照射により開環体と閉環体間で可逆的に構造変化を起こす。この構造異性化をパルスレーザー照射により二光子励起し、その過程を吸収スペクトル変化から追跡した。この反応収量をレーザー照射にともなう閉環体の吸収ピークの減少から算出し、結果を図 2 に示す。図から、薄膜近傍では異性化反応の速度が DAE 単体よりも速くなり、増強度に換算して 10^6 - 10^7 倍に達することが明らかとなった。また、この増強度も薄膜の粒子間距離に依存することが明らかとなった。

以上のとおり、金ナノ粒子薄膜の光学特性と光化学反応性を化学的に制御することに成功した。

【参考文献】

[1] N. P. Perez, F. J. G. Abajo, A. Frey and R. A. A. Piebla. *Langmuir* **28**, 8909 (2012).