

研究報告書

「金属ナノ粒子配列におけるプラズモン特性の分子制御」

研究タイプ: 通常型

研究期間: 平成22年10月～平成27年1月

研究者: 江口 美陽

1. 研究のねらい

局在型表面プラズモン(Localized surface plasmon resonance; LSPR)は金属ナノ粒子の表面における自由電子の集団振動と入射光の結合状態である。電子の集団振動によりナノ粒子表面に増強光電場が発生することが原因で、表面増強ラマン散乱・蛍光増強など特異な現象が観察されてきた。本研究では、金属ナノ粒子に誘起される LSPR と金属ナノ粒子表面に存在する色素分子の電子遷移を共鳴的に結合させ、励起子ポラリトンを形成することに取り組んだ。共鳴的な相互作用には LSPR と色素の双極子の空間配置が重要であると考えられる。しかし、先行研究は色素の会合体を用いた観察が一般的で、会合体の構造多様性などにより巨視的な観察に過ぎなかった。そこで本研究では、金属ナノ粒子、層状ケイ酸塩、色素分子などのナノ材料をビルディングブロックとした精緻なナノ構造制御により、LSPR と単量体色素の共鳴的相互作用を微視的に観察すると同時に色素分子の配向角を変えることによる共鳴的相互作用の制御を目指している。

金属ナノ粒子—色素分子間で共鳴的相互作用を得るためには、両者の消失・吸収帯が一致している必要がある。このために、金属ナノ粒子の粒径を制御することで LSPR 波長を調整し色素の吸収帯と一致させる方針をとった(図1)。また、LSPR と色素分子の双極子の空間配置を制御することを目的とし、層状ケイ酸塩を介した金属ナノ粒子と色素の複合体を調製し、金属ナノ粒子表面に対する色素分子の配向角が制御可能な系を作ることにも挑戦した。

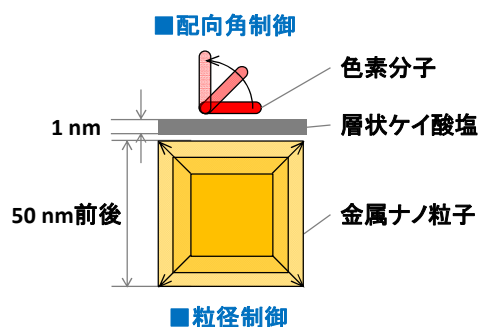


図1. 本研究で目指したナノ構造制御

LSPR と色素分子が共鳴的に相互作用した状態は励起子ポラリトンと呼ばれるが、この複合体からの光化学反応過程については詳細が知られていない。本研究ではこの点についても明らかにする。また、LSPR による集光と色素への光エネルギー伝達を可能とする、ナノ粒子配列の作製へ発展させる予定である。

2. 研究成果

(1) 概要

LSPR と色素の共鳴的相互作用について、微視的な観察を行うことを目指した。このために必要とされる構造上の条件は、色素が単量体であること、金属ナノ粒子表面に対する配向角が決められること、金属ナノ粒子の形状・粒径を制御できることなどが挙げられる。これらを全て満たすものとして層状ケイ酸塩を介した立方体金属ナノ粒子と色素分子の複合化に挑戦

し、成功した。金属ナノ粒子と単量体色素が直接複合化した試料では、消失スペクトルの明確なピーク分裂を観察することができ、これが励起子ポラリトンの形成によるものであると決定することもできた。単量体の色素を用いた強結合の観察はこれが初めてのものとなる。層状ケイ酸塩を介した金属ナノ粒子—色素複合体においても微弱ながらスペクトル分裂を確認することができた。

(2) 詳細

成果A「層状ケイ酸塩を介した金属ナノ粒子—色素複合体の形成」

金または銀ナノ粒子は金または銀前駆体を界面活性剤存在下還元することによってボトムアップ的に調製した。還元剤の濃度を調整することでナノ粒子の形状制御が可能であることを見だし、立方体ナノ粒子を得るための条件を決定した(図2)(Langmuir 2012, 28, 9021.)。立方体ナノ粒子の粒径を調整することで消失スペクトルのピーク位置を制御できることも確認した。(図3)。立方体ナノ粒子は{100}面の露出によって形成されており、原子レベルで平滑な構造をもつ単結晶ナノ粒子である。表面はカチオン性界面活性剤の二分子膜で表面保護されていることが知られており、実際にゼータ電位を測定すると正の電位を確認することができた。

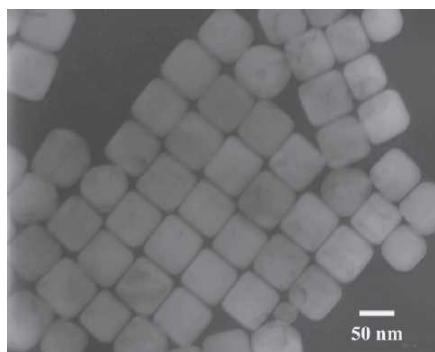


図2. 立方体金ナノ粒子の電子顕微鏡写真

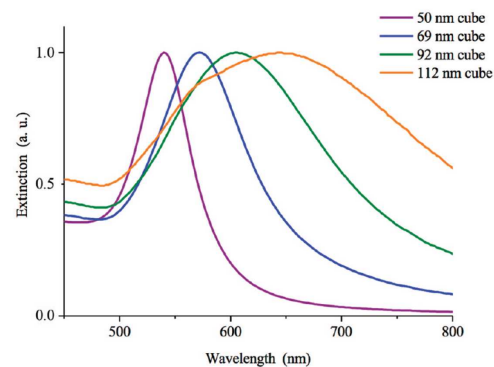


図3. 立方体金ナノ粒子の粒径に依存した消失スペクトル

過去の研究で層状ケイ酸塩表面において色素分子は単量体として配列し、配向角を制御することも可能であることを明らかにしていたことから、本研究にこれを応用することを試みた。すなわち、金属ナノ粒子表面を層状ケイ酸塩で被覆し、その表面上に色素を吸着させることでその配向を決定、制御することを方針とした。表面が正に帯電している金属ナノ粒子とカチオン交換性を有する層状ケイ酸塩は静電的に複合化されるはずであると考え両者を混合したところ、予想通りに金属ナノ粒子が層状ケイ酸塩に被覆された、コアシェル構造を得ることに成功した(図4)。ゼータ電位が負の値を示したことも、金属ナノ粒子の層状ケイ酸塩による被覆の強い証拠となった。得られたコアシェル構造はイオン強度の高い水溶液中においても凝集することなく分散しており、界面活性剤で被覆されただけの物より表

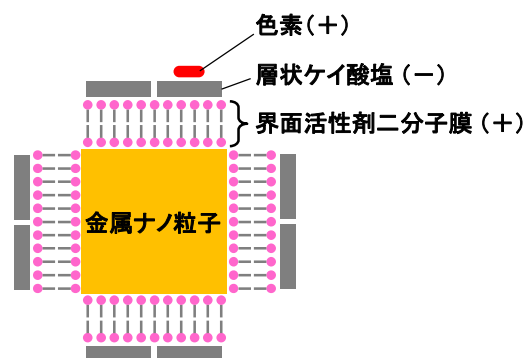


図4. 層状ケイ酸塩を介した金属ナノ粒子と色素の複合体

面安定性に優れていることも明らかになった。さらに、化学的に不安定な銀ナノ粒子も、層状ケイ酸塩による表面被覆で酸化が起こりにくくなることも確認している (Chem. Lett. 2014, 43, 140)。

得られた金属ナノ粒子—層状ケイ酸塩複合体にカチオン性色素を吸着させることができることも確認した。層状ケイ酸塩表面における色素分子の吸着挙動については、その詳細を熱力学的に解明することにも成功した。層状ケイ酸塩表面において色素分子は単量体として吸着し、溶媒組成を調整することでその配向を変化させることができることを過去の研究で明らかにしていた。今回、層状ケイ酸塩—色素複合体分散液の温度を変化させながら各配向成分(平行吸着型・非平行吸着型)の平衡定数を決定することで、両者の間のエネルギー差を見積もることに成功し、非平行吸着型が平行吸着型より 2.5 kJmol^{-1} 安定であることを明らかにした(図5)。また、平行吸着型は層状化合物表面に対し 5° 以下(ほぼ平行)、非平行吸着型は 68° の配向角で吸着していることを明らかにしている。金属ナノ粒子—層状ケイ酸塩—色素分子複合体においても層状ケイ酸塩表面における色素の配向を変化させることで、LSPRと色素の空間配置を制御することができるはずである (J. Phys. Chem. C 2013, 117, 9245., Tetrahedron Lett. 2014, 55, 2662.)。

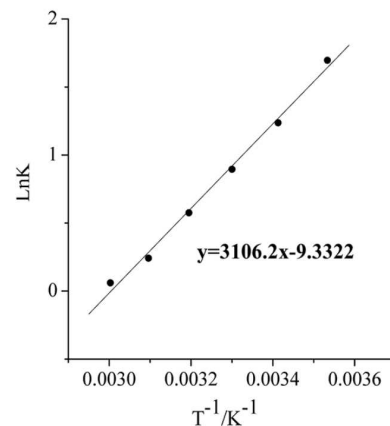


図5. DMF/water=60/40 (v/v) 中における層状ケイ酸塩—ポルフィリン複合体のファンツホッフプロット

成果B「金属ナノ粒子—色素間における共鳴的相互作用の観察」

得られた金属ナノ粒子—色素複合体に関して、共鳴的結合が見られる条件を模索した。共鳴波長帯・層状ケイ酸塩の有無で違いのある4種の複合体を調製し(表1)、消失スペクトルを観察した。色素分子には、比較的大きいモル吸光係数を有するポルフィリンを採用した。金属ナノ粒子と直接複合化させるのにアニオン性ポルフィリン、層状ケイ酸塩を介した複合体作製にはカチオン性ポルフィリンを用い、静電的に複合化させた。ポルフィリンの長波長側の吸収帯(Q帯: 540 nm、 $\epsilon: 10^4$ 程度)との共鳴を観察するためには金ナノ粒子(LSPR波長: 550 nm付近)を(複合体 a, b)、ポルフィリンの短波長側の吸収帯(B帯: 410 nm、 $\epsilon: 2 \times 10^5$ 程度)との共鳴を観察するためには銀ナノ粒子(LSPR波長: 420 nm付近)を複合化させた(複合体 c, d)。層状ケイ酸塩の有無に関わらず、長波長側での消失・吸収を一致させた複合体 a, b では共鳴を示す吸収スペクトルは得られなかった。Q帯の吸光係数が金ナノ粒子の吸光係数に対

表1. 調製された金属ナノ粒子—色素複合体

	複合体 a	複合体 b	複合体 c	複合体 d
金属ナノ粒子 [と電位] (消失ピーク波長)	金 [+] (約 550 nm)	金 [+] (約 550 nm)	銀 [+] (約 420 nm)	銀 [+] (約 420 nm)
層状ケイ酸塩 [表面電位]	無し [N/A]	有り [-]	無し [N/A]	有り [-]
色素 [イオン性] (消失ピーク波長)	TSPP [-] (Q帯: 540 nm)	TMPyP [+] (Q帯: 540 nm)	TSPP [-] (B帯: 420 nm)	TMAP [+] (B帯: 410 nm)
ピーク分裂	なし	なし	あり	あり

して小さすぎることが原因と考えている。一方、短波長側での吸収に消失スペクトルを一致させた複合体では層状ケイ酸塩のない場合(複合体 c)で、消失ピークに明確な分裂が見られ、層状ケイ酸塩を介した複合体(d)では差スペクトルで確認できる程度の分裂が確認された。

複合体 c については測定された分裂が励起子ポラリトンの形成によるものであることを確認するために、LSPR の消失ピーク位置を変化させながらスペクトル分裂へ与える影響を観察した。すなわち、LSPR の消失ピーク波長と色素の吸収ピーク波長が離れている時は両者を複合化したときのピーク位置が互いの影響を受けず、波長が近づくと共鳴によりピークが分裂することを確認した。具体的には、立方体銀ナノ粒子の粒径を調整することで消失ピーク位置を制御した。ポルフィリン B 帯との共鳴によるピーク分裂の様子を観察し、これにより励起子ポラリトンの形成を確認することができた。これは色素の単量体を利用した強結合の観察としては初めての例で、ナノ構造制御による微視的な観察を可能にするものである。

3. 今後の展開

複合体 d においても共鳴的相互作用によると思われるスペクトル分裂を観察している。複合体 c に対して行ったのと同様に強結合に因るものであるかどうかを明らかにしたい。これを確認できれば、蛍光挙動の観察、ポルフィリン配向角の強結合への影響などを明らかにしたい。複合体 d は過去に研究対象となっていたような金属ナノ粒子と色素分子が直接吸着した複合体(a, c も含む)と違い、色素は層状ケイ酸塩を介して金属ナノ粒子と複合化しているために、脱着がほとんど起きていない。この複合体は蛍光スペクトル測定に対して有利なものと言える。これまで強結合に関する研究において蛍光分光が行われた例はほとんどないが、これを正確に行うことのできる特異な試料である。また、色素分子の配向の強結合への影響を観察できるのも、この複合体の特長である。

この複合体を光受容・光反応系として利用するための配列制御(一次元配列)にも成功している(非公開の研究成果参照)。今後この方法を応用し、粒径順に並んだ一次元配列を作製するなどして、受容した光エネルギーを希望の方向に流すことのできる系を実現したい。

4. 評価

(1) 自己評価

LSPR と色素を相互作用させることで新しい機能を見だし、その機能を精緻なナノ構造制御によって解明したいという考えに従い、研究を行ってきた。LSPR と色素の強結合の観察には色素の会合体を利用することが一般的であったが、これを色素の単量体で成し遂げることに成功した。会合体は会合数や配向などに多様性があるため、これまでの研究は巨視的なものであったといえる。単量体による強結合の形成の成功により微視的な観察が可能となったことは大きな成果である。また、層状ケイ酸塩を介した金属ナノ粒子—色素複合体の形成により、強結合の色素配向依存性や励起状態の観察が可能となるが、こういった複合体は他に例がなく、大変重要な発見であったと考えている。今後は、この複合体に形成される強結合を光化学反応と組み合わせ、例えば太陽電池や水分解反応に応用する可能性を探る。

震災被害の処理やそれに伴う実験室の改築、さらに所属研究室の教授の異動などで実験装置等の移動を少なくとも6回行うなど、実験を行える時間が絶対的に短かった。期間中にも

つと実験したかったが、途切れ途切れの数ヶ月間で重要な結果を出し続けることはできた。

(2) 研究総括評価(本研究課題について、研究期間中に実施された、年2回の領域会議での評価フィードバックを踏まえつつ、以下の通り、事後評価を行った)。

金属微粒子に光を照射すると局在表面プラズモンが誘起され、電子の集団振動によりナノ粒子表面には増強光電場が発生することにより、表面増強ラマン散乱・蛍光増強など特異な現象が観察されてきた。

江口研究者は、表面が特定の結晶面からなる金属単結晶微粒子に分子を吸着させることにより局在表面プラズモンがどのような影響を受けるかを明らかにし、局在表面プラズモンと吸着した分子内の電子遷移を共鳴的に結合させることに取り組んだ。その結果、層状ケイ酸塩を介した立方体金属ナノ粒子と色素分子の複合化した系において、消失スペクトルの明確な分裂が観察されたため、強結合が形成したと考えられる。単量体の色素を用いた強結合が観察されたことを意味する。さらに、層状ケイ酸塩を介した金属ナノ粒子—色素複合体においても微弱ながらスペクトル分裂を確認した。

平成23年)3月11日の東日本大震災では、実験室の薬品類が散乱、建物の破損などにより実験室の再立ち上げ、所属研究室の人事異動などによる実験室の移動、さらにはライフイベントによる約9ヶ月の研究活動の中止などを乗り越え、真摯に研究に取り組んだ。共同研究にも積極的に取り組み成果を論文で発表してきたことなどからもその姿勢がうかがわれる。当初の目的であったナノ粒子配列に応用は今後の課題であるが、単結晶の金属微粒子とその表面に吸着させた分子系により強結合系が得られることを示したことは将来の発展につながるものとする。

5. 主な研究成果リスト

(1) 論文(原著論文)発表

1. K. Maeda; **M. Eguchi**; T. Oshima, “Perovskite Oxide Nanosheets with Tunable Band-Edge Potentials and High Photocatalytic Hydrogen Evolution Activity” *Angewandte Chemie, International Edition* **2014**, *53*, 13164–13168.
2. **M. Eguchi**, Y. Watanabe, Y. Ohtani, T. Shimada, S. Takagi, “Switching of Energy Transfer Reaction by the Control of Orientation Factor between Porphyrin Derivatives on the Clay Surface” *Tetrahedron Lett.* **2014**, *55*, 2662–2666.
3. **M. Eguchi**, M. Ito, T. Ishibashi, “Stabilization and Modification of Gold Nanocube Surfaces with Layered Silicate” *Chem. Lett.* **2014**, *43*, 140–142.
4. **M. Eguchi**; T. Shimada; D. A. Tryk; H. Inoue; S. Takagi, “Role of Hydrophobic Interaction in Controlling the Orientation of Dicationic Porphyrins on Solid Surfaces” *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 9245–9251.
5. **M. Eguchi**; D. Mitsui; H-L. Wu; R. Sato; T. Teranishi, “Simple Reductant Concentration-Dependent Shape Control of Polyhedral Gold Nanoparticles and Their Plasmonic Properties” *Langmuir* **2012**, *28*, 9021–9026.

(2)特許出願

研究期間累積件数:0件

(3)その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

【受賞】

1. **江口美陽**「粘土を介した金属ナノ粒子—色素複合体の形成とその光学特性」第 58 回粘土科学討論会優秀講演賞

【招待講演】

1. **M. Eguchi**“The Orientation of Dicationic Porphyrin on Clay Surfaces: a Thermodynamic Study”
7th International Conference on Science and Technology of Advanced Ceramics (STAC7),
(June 2013, Mielparque-Yokohama, Yokohama)
2. **M. Eguchi** “Control of nanostructures toward energy applications”
(2011年9月 中央研究院、台北)