

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 11 日現在

機関番号：12102

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2011～2013

課題番号：23655184

研究課題名(和文) 様々な形態を持つ貴金属ナノ粒子に近接する色素会合体の分光学的特性

研究課題名(英文) Spectroscopic properties of dye aggregates on the spherical and nonspherical noble metal nanoparticles

研究代表者

佐藤 智生 (SATO, Tomoo)

筑波大学・数理物質系・准教授

研究者番号：50205944

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円、(間接経費) 960,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、色素J会合体を貴金属ナノ粒子に近接させた時に起こる特異な分光学的特性と、表面プラズモン励起に大きな影響を与える貴金属ナノ粒子の形態との関係を明らかにした。これまで、表面プラズモンの影響下に置かれた単分子の挙動は、表面増強ラマン散乱あるいは近接場光学に関連して広く研究されてきたが、色素会合体に励起されるフレネル励起子と表面プラズモンとの相互作用について研究された例は少なく本研究は有意義である。

研究成果の概要(英文)：We have reported that silver nano-particles covered with J-aggregate of cyanine dye showed the characteristic spectroscopic properties. In this study, we have examined the effect of particle shapes and sizes on the characteristic spectroscopic properties of the spherical and nonspherical noble metal nanoparticles covered with dye aggregate. As a result of this study, we found that the characteristic spectroscopic properties, which are presumed to be originated from the interaction between exciton and surface plasmon, changed with the particle shapes and sizes.

研究分野：界面光物理化学

科研費の分科・細目：材料化学・有機工業材料

キーワード：色素 色素会合体 J会合体 分子励起子 貴金属ナノ粒子 表面プラズモン 分光学的特性

### 1. 研究開始当初の背景

太陽電池のような光エネルギー変換システムの高効率化を考えると、電荷分離の効率を高めることはもちろん大切であるが、天然の光合成におけるアンテナ色素系・光捕集網を想起することも有用である。光合成におけるアンテナ色素系・光捕集網では、膜タンパク質により規則的に配列した色素会合体により、高効率な光エネルギー捕集と輸送が実現されている。一方、人工的にはシアニン色素の J 会合体が、銀塩写真システムにおける分光増感剤・光捕集剤として古くから利用され、その構造や光物理化学過程も詳しく研究されてきた。J 会合体は、レンガ状の配列構造を持ったナノスケールの分子結晶・分子クラスターとも言え、その分光学的特性は、光によりフレネル励起子が J 会合体中に励起されることに由来する。励起子が、会合体中あるいは会合体間を非常に速く、かつ、エネルギー損失なく移動することにより光エネルギーを反応場に効率的に集めることが可能になっている。

励起子の励起は数十個の分子が関わった集団的な励起である。一方、金や銀などの貴金属ナノ粒子の光物性を特徴づける表面プラズモンの励起もまた、集団的励起の一つの例である。特徴的な光吸収特性を示す貴金属ナノ粒子は、古くからステンドグラスの着色などに用いられてきたが、近年においては、表面増強ラマン散乱や非線形光学効果を示す材料としても注目されている。これらの特異な分光学的特性の多くは、表面プラズモン励起による局所電場増強と関連しているといってもよい。光エネルギーが一点に集中するため局所電場増強がおけるとみなせば、貴金属ナノ粒子も光捕集アンテナ系と考えることができる。

フレネル励起子で特徴づけられる色素会合体と表面プラズモンで特徴づけられる貴金属ナノ粒子を近接して配置したナノスケールでの構造体を構築することができれば、この特徴的な 2 つの集団的励起が結合した新しい光物性・光機能が発現することが期待される。実際、我々は以前の研究で、色素会合体の励起子吸収帯の強度が、近接する貴金属ナノ粒子中に誘起される表面プラズモンにより強く影響を受けることを初めて見いだした (T. Sato, F. Tsugawa, T. Tomita, and M. Kawasaki, *Chem. Lett.* **2001**, 402.)。励起子吸収帯の強度は、抑制される場合もあれば増強される場合もある。この特異な現象は、色素の電子構造に大きな変化がある場合を除き、励起子吸収帯を持つシアニン色素 J 会合体と、可視域に表面プラズモン吸収帯を持つ貴金属ナノ粒子の組合せに特有なものであると今のところ考えられているが、その励起子吸収帯の増減を支配する因子は必ずしも明らかにはなっていない。

### 2. 研究の目的

前節で記したように、色素会合体と貴金属ナノ粒子を近接して配置したナノ構造体では、色素会合体の励起子吸収帯の強度が、近接する貴金属ナノ粒子に誘起される表面プラズモンにより強く影響を受ける。このような特異な分光特性を支配する因子を明らかにし、そのコントロールを目指すことが最終的な目標であり、その端緒として本研究では、表面プラズモン励起に大きな影響を与える貴金属ナノ粒子の形態と、この特異な分光特性との関係を明らかにすることを目的とする。本研究は、色素会合体と貴金属ナノ粒子を近接して配置したナノ構造体を用い、色素会合体中の励起子と表面プラズモンが相互作用する系を構築している点で独創的である。

先に記したように我々は、色素会合体の励起子吸収帯の強度が、近接する貴金属ナノ粒子中に誘起される表面プラズモンにより強く影響を受けることを初めて見いだした (T. Sato, F. Tsugawa, T. Tomita, and M. Kawasaki, *Chem. Lett.* **2001**, 402.)。更に我々は、最近、銀ナノディスク表面にシアニン色素 J 会合体を吸着させると、J 会合体の光吸収波長において、銀ナノディスクの表面プラズモン吸収帯に先に報告したものより顕著な窪みが生じるといふ、特異な分光学的特性を報告してきた (T. Sato, A. Omura, and Y. Kobayashi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2010**, 83, 1052.)。その特異な分光特性をコントロールし、発現原理を解明し、励起子吸収帯の強度を増大させるような因子を明らかにできれば、先に述べたような高効率光捕集網実現のための新たな基礎原理を示すことができる可能性がある。

### 3. 研究の方法

貴金属ナノ粒子に色素 J 会合体を担持させた時に発現するこの特異な分光特性と表面プラズモン励起に大きな影響を与えるナノ粒子の形態との関係を明らかにするため、図 1 に示すような様々な形態をもつ貴金属ナノ粒子に着目し、(1) ~ (5) に記した方法で研究を行った。



図 1 様々な形態を持つ貴金属ナノ粒子 (表面プラズモン) に近接する J 会合体 (励起子) の貴金属ナノ粒子の形態により表面プラズモン励起は大きく変化する。

(1) 様々な形態をもつ銀ナノ粒子の液相法による作製

表面プラズモン吸収帯が可視域にある銀ナノ粒子に着目し、球状および様々な形態をもった非球状ナノ粒子の作製を種々液相法により試みた。作製した銀ナノ粒子の形態および分光特性を、透過型電子顕微鏡(TEM)、動的光散乱度計(DLS)および吸収分光光度計(Abs)により評価した。

#### (2) シアニン色素J会合体被覆銀ナノ粒子の作製

我々の以前の報告(T. Sato, F. Tsugawa, T. Tomita, and M. Kawasaki, *Chem. Lett.* **2001**, 402.; T. Sato, A. Omura, and Y. Kobayashi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2010**, 83, 1052.)に従い、(1)で作製した様々な形態を持つ銀ナノ粒子表面をハロゲン化したのちシアニン色素を吸着させることにより、その表面にJ会合体(図2)を形成させた。

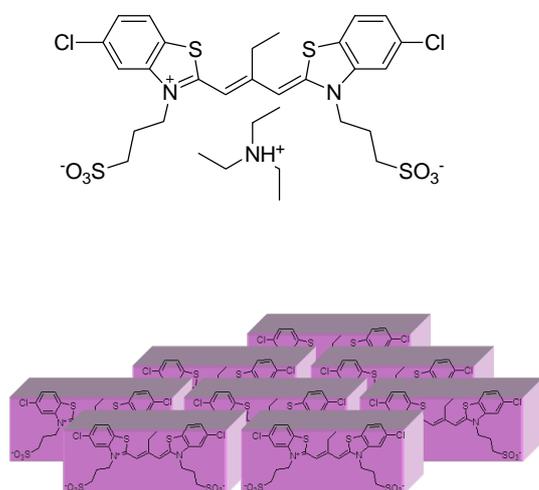


図2 本研究で使用したシアニン色素の一例と、そのJ会合体

#### (3) J会合体被覆銀ナノ粒子の吸収・発光スペクトル評価

先に示した様々な条件で作製したシアニン色素J会合体被覆銀ナノ粒子の吸収スペクトル・発光スペクトルの評価を行い、粒子形態との相関を検討した。

#### (4) シアニン色素J会合体被覆金ナノ粒子の作製と吸収・発光スペクトル評価

表面プラズモン吸収帯が可視～近赤外領域に現れる金ナノ粒子にも着目し、様々な形態をもつ金ナノ粒子の液相法による作製と評価を銀ナノ粒子同様に行った。更に、シアニン色素J会合体被覆金ナノ粒子の作製を銀ナノ粒子を用いた場合と同様に行った。更に、このように作製されたJ会合体被覆金ナノ粒子の吸収・発光スペクトル評価をJ会合体被覆銀ナノ粒子同様に行った。

#### (5) ポルフィリン色素J会合体被覆銀ナノ粒子の作製と吸収・発光スペクトル評価

ポルフィリン色素など、シアニン色素以外でJ会合体を形成する色素にも着目し、ポルフィリン色素J会合体被覆貴金属ナノ粒子の作製とその吸収・発光スペクトル評価をシアニン色素J会合体被覆貴金属ナノ粒子同様に行った。

以上の平成23～25年度の研究により、貴金属ナノ粒子に近接する色素J会合体の特異な分光特性と、表面プラズモン励起に大きな影響を与える貴金属ナノ粒子の形態との関係を調べた。

#### 4. 研究成果

##### (1) 様々な形態をもつ銀ナノ粒子の液相法による作製

液相において球状および様々な軸比をもった回転楕円体銀ナノ粒子(平板銀ナノ粒子(銀ナノディスク)および棒状銀ナノ粒子(銀ナノロッド))の作製を試み、その生成反応条件を詳しく検討した。その結果、単分散性は必ずしも良くないものの、望みの軸比と表面プラズモン吸収ピーク位置を持つ銀ナノディスクおよび銀ナノロッドを得ることができた。特に、銀ナノディスクについては、Brus法(M. Maillard, P. Huang, and L. Brus, *Nano Lett.* **2003**, 3, 1611.)を改良した光化学的な方法により、粒子サイズと厚さの比(軸比)が異なる銀ナノディスクすなわち表面プラズモン吸収帯の波長が異なる銀ナノディスクを作製することができた。

##### (2) シアニン色素J会合体被覆銀ナノ粒子の作製と吸収・発光特性

表面をハロゲン化した球状および様々な軸比をもった回転楕円体銀ナノ粒子(銀ナノディスクおよび銀ナノロッド)(液相に分散)にシアニン色素を吸着させることによりシアニン色素J会合体被覆銀ナノ粒子を作製した。本法を液相に分散したナノ粒子に適用する場合には、ナノ粒子の表面電荷の変化による凝析(いわゆる塩析)も同時に起こりうるため、ナノ粒子濃度、塩濃度、色素濃度、温度、溶媒など吸着条件の最適化と制御が必要であった。また、様々な形態をもったナノ粒子はその表面特性も異なるため、それぞれについて上記の最適化が必要であった。

貴金属ナノ粒子に色素J会合体を担持させた時に発現する特異な分光特性と表面プラズモン励起に大きな影響を与えるナノ粒子の形態との関係を明らかにするために、このようにして作製されたシアニン色素J会合体被覆銀ナノ粒子の吸収・発光特性を評価した。例えば、サイズの異なる銀ナノディスク表面にシアニン色素J会合体を吸着させ、その分光学的特性の評価を行った。粒子サイズおよび軸比が大きく、 $\lambda = 675$  nm付近に表面プラズモン吸収帯をもつ銀ナノディスク

にシアニン色素を吸着させた場合、 $\lambda = 650$  nm 付近に特異な窪みが現れた。この窪みは、励起子と表面プラズモンとの抑制的相互作用により発現するものと考えられる。この他、様々な粒子サイズあるいは軸比に由来する、様々な表面プラズモン吸収帯を持つ銀ナノディスクにシアニン色素を吸着させた場合にも、J 会合体の光吸収波長において窪みが見られ、抑制的相互作用の大きさと関係する特異な分光特性の発現強度と、銀ナノ粒子の軸比に依存する表面プラズモン吸収ピーク位置との間に相関関係があることが見いだされた。更に、この相関関係は、表面プラズモンと励起子間の相互作用を双極子 - 双極子相互作用で近似したシミュレーションから予想される関係と定性的に一致することが分かった。また、J 会合体被覆リポソームの吸収・発光特性の評価も行った。表面プラズモンの励起が起こらない有機ナノ粒子であるリポソーム（液相に分散）上に形成された J 会合体は、銀ナノ粒子上の J 会合体の吸収・発光特性を評価するうえでの参照試料として活用できた。

### (3) シアニン色素 J 会合体被覆金ナノロッドの作製と吸収・発光特性

様々な軸比をもった金ナノロッドにシアニン色素を吸着させた J 会合体被覆金ナノロッドにおいても、シアニン色素 J 会合体被覆銀ナノ粒子と同様な特異な分光特性が現れ、その分光特性の発現強度と、貴金属ナノ粒子の軸比に依存する表面プラズモン吸収ピーク位置との間に相関関係があることを明らかにした。

### (4) ポルフィリン色素 J 会合体被覆銀ナノ粒子の作製と吸収・発光特性

シアニン色素以外で会合体を形成する他の色素（ポルフィリン色素）で覆われた銀ナノ粒子を作製し、その吸収・発光特性を評価した。例えば、球状銀ナノ粒子に、表面修飾剤を介してポルフィリン色素を吸着させ、更に塩酸を加えて J 会合体を形成させた。銀ナノ粒子表面にポルフィリン色素が吸着した時にだけ J 会合体を作り、銀ナノ粒子から離れた溶液中では J 会合体を作らないように塩酸濃度を調節した。球状銀ナノ粒子に表面修飾剤を添加すると、球状銀ナノ粒子の凝集により元の表面プラズモン吸収帯より長波長側に新たなピークが生じ、ピークもブロード化する。同じ銀ナノ粒子に表面修飾剤、ポルフィリン色素、塩酸を添加すると、表面プラズモン吸収帯全体は同様に変化しつつ、ポルフィリン色素 J 会合体の光吸収波長において、表面プラズモン吸収帯に窪みが現れた。励起子と表面プラズモンとの抑制的相互作用により発現するものと推定される。シアニン色素以外の色素で特異な窪みを発現させた例はこれまでになく初めての例である。さらに、様々な軸比をもつ銀ナノ粒子（銀ナノ

ディスク、銀ナノロッド）に、ポルフィリン色素を会合体として吸着させたポルフィリン色素 J 会合体被覆銀ナノ粒子においても、シアニン色素 J 会合体被覆銀ナノ粒子と同様な特異な分光特性が現れ、その分光特性の発現強度と、貴金属ナノ粒子の軸比に依存する表面プラズモン吸収ピーク位置との間に相関関係があることを明らかにした。

本研究は、色素会合体と貴金属ナノ粒子を近接して配置したナノ構造体を用い、励起子と表面プラズモンが相互作用する系を構築している点で独創的であり、貴金属ナノ粒子に吸着させる色素として、自己組織的に大きな会合体を形成し、その会合体が強い励起子吸収帯を有する色素を用いている点が特色である。これまで、表面プラズモンの影響下に置かれた単分子の分光学的挙動は表面増強ラマン散乱あるいは近接場光学に関連して国内外において広く研究されてきたが、表面プラズモンと色素会合体に励起されるフレネル励起子との相互作用について研究された例は少なく本研究は有意義である。

## 5. 主な発表論文等

〔学会発表〕(計3件)

大木悠貴、佐藤智生、シアニン色素 J 凝集体で覆われた銀ナノディスクの光吸収特性に及ぼす粒子サイズの影響、*日本化学会第94春季年会*、3C5-30、2014年3月29日、名古屋大学（名古屋）。

片山 美樹雅、山藤 吉志規、大木悠貴、佐藤智生、ポルフィリン色素凝集体を担持した銀ナノ粒子の光吸収特性、*日本化学会第93春季年会*、2A6-30、2013年3月23日、立命館大学（草津）。

佐藤智生、土屋新平、國谷 彩、肥田 藍、2種類の色素凝集体を含むリポソームの発光特性、*日本化学会第92春季年会*、1PC-171、2012年3月25日、慶応義塾大学（横浜）。

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

佐藤 智生 (SATO, Tomoo)

筑波大学・数理物質系・准教授

研究者番号：50205944