

有機単分子膜保護金ナノ粒子の構造解析と光機能化に関する研究

石田, 拓也

<https://hdl.handle.net/2324/1654840>

出版情報：九州大学, 2015, 博士（工学）, 課程博士
バージョン：
権利関係：やむを得ない事由により本文ファイル非公開（3）



氏 名 : 石田 拓也

論文名 : 有機単分子膜保護金ナノ粒子の構造解析と光機能化に関する研究

区 分 : 甲

論文内容の要旨

エネルギー・環境問題の解決に向けた中心的技術として、『光』の活用が期待されている。近年、この『光』を制御する有力な技術としてプラズモニクスが注目されている。特に、金属ナノ粒子（特に金ナノ粒子や銀ナノ粒子）の局在表面プラズモンは、直接光で励起可能で、かつ光の回折限界を超えた微小領域に光を時間的・空間的に閉じ込めるというユニークな性質を持っており、この性質を利用した分子の励起効率や発光効率の向上が注目を集めている。

一般的に親水性のコロイドとして調製される金属ナノ粒子をナノ材料として活用するためには、有機分子によって表面修飾（表面保護・機能化）することが重要である。また、有機溶媒に可溶な分子修飾ナノ粒子を調製することで、スピコート法やドロップキャスト法、Langmuir-Blodgett法などを用いて、簡便に大面積で単粒子膜を作製することが可能となる。しかしながら、親水性の金属ナノ粒子を有機分子で修飾し、溶液中において安定に分散させることは非常に困難であり、金属ナノ粒子の有機分子修飾法の確立がデバイス応用への鍵となっている。

本研究では、ナノ材料の機能化を目指して、比較的大きな金ナノ粒子の簡便な表面修飾法ならびに金ナノ粒子表面に吸着した分子の物理的・化学的性質に大きな影響を与える吸着状態の解析を行った。また、この研究で調製に成功した疎水性または光機能性金ナノ粒子を用いて、単粒子膜の作製とその光物性を評価した。

第1章は、緒言であり本研究の背景と目的を述べた。

第2章では、金ナノ粒子の調製と修飾を同時に行えるベンゼンチオール誘導体（BD）を用いた、金ナノ粒子の一段階調製法の開発と、BD分子の表面吸着状態の評価を行った。紫外-可視吸収測定と電子顕微鏡観察の結果、BDが還元剤かつ保護剤として働き、金ナノ粒子を調製できることが明らかとなった。二種類のBD（BD1とBD2）から得られた金ナノ粒子の平均粒径は、BD1保護AuNPが18 nm、BD2保護AuNPが30 nmであった。また、溶液中において、BD1保護AuNPは大きな凝集体を形成したが、BD2保護AuNPは孤立分散状態であった。振動分光測定により、金ナノ粒子表面のBD1は低密度、BD2は高密度であることが明らかとなった。この違いは、BD末端の官能基の違いによるものであり、スルフリル基が自己集合単分子膜（SAM）の形成を促進し、また凝集を抑制したと推察される。

第3章では、オクタデカンチオール（ODT）による疎水性金ナノ粒子の調製と単粒子膜の作製を行った。調製した疎水性金ナノ粒子は、粒径が最大で~50 nmであり、有機溶媒中においてプラズモン吸収を示した。この調製法は大量合成が可能であり、簡便である。加えて、調製した疎水性金ナノ粒子は、乾燥後の再分散が可能であり、長期保存が可能であることを示す結果を得た。振動分光法により金ナノ粒子を解析した結果、ナノ粒子表面にODTのSAMが形成されていることが明らか

となった．反応時間が経過するに伴い，SAM 中の gauche 欠陥は減少し，より大きな（曲率の小さな）金ナノ粒子ほど，gauche コンホメーションは早く減少した．これは，曲率の変化に伴う ODT 分子の占有体積の変化に起因していると推察した．調製した疎水性金ナノ粒子を LB 法で基板へ固定化し，異なる粒径の金ナノ粒子を用いることで共鳴波長の制御にも成功した．

第 4 章では，第 3 章で確立した修飾法を応用して，ポルフィリン連結チオール誘導体（PC₁₀S）で修飾された金ナノ粒子（PC₁₀S-AuNP）を調製し，その物性評価を行った後，Langmuir-Schaefer (LS) 法によって作製した PC₁₀S-AuNP の単粒子膜の光学特性を評価した．PC₁₀S-AuNP は，非常に安定で，クロロホルム中でシャープなプラズモン吸収を示した．PC₁₀S-AuNP は，一度乾燥した後，再度クロロホルムに再分散可能であった．また，PC₁₀S と OT の混合 SAM で修飾した金ナノ粒子の調製にも成功し，PC₁₀S と OT の混合比を変えることで，色素の吸着量や吸着状態を制御することができた．調製した PC₁₀S-AuNP のサイズは最大で 80 nm 程度で，これまで報告された疎水性かつ機能性分子修飾された金ナノ粒子のサイズを大きく上回る結果となった．粒径の増加に伴い，モノマーと H 会合体由来の吸収に加え，J 会合体由来の吸収も観測された．PC₁₀S-AuNP の発光測定の結果，Soret 帯を励起した際には消光が起こったのに対して，Q 帯を励起した際には著しく増強された発光を観測した．粒径 75 nm において，増強度は最大値を示し，~15 倍となった．次に，PC₁₀S-AuNP 基板の光物性評価を行った結果，増強電場が Q 帯の励起過程に影響を与えていることを明らかにした．

第 5 章は，結言であり，本研究の成果をまとめた．

以上のように本論文では，金ナノ粒子の分子修飾法を確立し，その表面吸着分子の状態解析や光物性を評価した．さらに，単粒子膜を作製・評価も行った．今後，開発した分子修飾法や単粒子膜の作製技術が，ナノ粒子と分子の相互作用機構の解明や，デバイス応用へ活用されることを期待している．