ハイブリッド系有機-金属ナノ結晶における 光・電子界面相互作用

及川英俊・増原陽人*・大橋 諭*

笠井 均*・岡田修司*・中西八郎*

独立行政法人 物質・材料研究機構 ナノマテリアル研究所 ☎ 305-0047 茨城県つくば市千現 1-2-1

*東北大学 多元物質科学研究所 ☎ 980-8577 宮城県仙台市青葉区片平 2-1-1

(2003 年 8 月 13 日受理)

Optoelectronic Interfacial Interaction in Organic-Metal Hybridized Nanocrystals

Hidetoshi OIKAWA, Akito MASUHARA*, Satoshi OHASHI*,

Hitoshi KASAI*, Shuji OKADA* and Hachiro NAKANISHI*

Nanomaterials Laboratory, National Institute for Materials Science, 1-2-1 Sengen, Tsukuba, Ibaraki 305-0047

*Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku University

2-1-1 Katahira, Aoba-ku, Sendai, Miyagi 980-8577

(Received August 13, 2003)

Hybridized nanocrystals, which were composed of polydiacetylene (PDA) nanocrystal as a shell layer and silver nanoparticle as a core part, were successfully fabricated by means of the “co-reprecipitation method” and the subsequent UV-irradiation to convert the shell layer of solid-state polymerizable diacetylene into PDA. The hybridized core-shell type structure was investigated using both SEM and TEM observations. Interestingly, the plasmon absorption peak of silver nanoparticle decreased and apparently disappeared during UV-irradiation for solid-state polymerization, while the excitonic absorption peak from π -conjugation of PDA was remarkably red-shifted at the same time, compared with only PDA nanocrystal having the same crystal size as the hybridized nanocrystal. These facts suggest that silver nanoparticle of core part may interact optoelectronically with the shell layer of PDA in hybridized nanocrystals to provide different electron states from the original materials.

1. はじめに

これまでの材料科学・技術分野では、バルク状態の物質・材料を基本的に扱い、分子科学あるいは固体物理学による構造と物性・機能についての基本的解釈がなされた。しかしながら、ナノスケールにおける物質・材料の取り扱いやその高次構造・配列制御の可能性が現実のものになりつつある今日、既述の研究分野の谷間を埋める形での新しい学際的研究領域が形成され、これと連動する新しい技術体系が構築されつつある^{1, 2)}。いわゆる「ナノサイエンス・ナノテクノロジー」という新たな展開を

迎え^{3, 4)}、この分野では従来にも増して、表面・界面の影響や効果が顕著となり、新機能発現にも重要な役割を果たすものと考えられる⁵⁻⁸⁾。

一般に、ナノ構造体の作製法には電子線や放射光を用いたリソグラフィに代表される「トップダウン」型と⁷⁾、原子・分子の自己組織化の性質を巧みに利用した「ボトムアップ」型がある⁸⁾。本稿で述べるナノ結晶・ナノ粒子の作製法は後者の範疇に入る。1980年代には早くも「無機系超微粒子」に関する大型プロジェクトがスタートした⁹⁾。これに対して、有機・高分子系のナノ結晶（以下、単に有機ナノ結晶と略称）の系統的研究は約10年ほど遅れて開始された¹⁰⁾。しかしながら、その当時、既にNeevesらは、Fig. 1に示すような中心のコ

E-mail: OIKAWA.Hidetoshi@nims.go.jp

Core part: polydiacetylene (PDA)

Shell layer: metal (Au or Al)

$$\text{PDA} : \chi^{(3)} = 1 \times 10^{-7} \text{ esu}$$

$$\text{PDA-Au} : \chi^{(3)} = 1 \times 10^{-5} \text{ esu}$$

$$\text{PDA-Al} : \chi^{(3)} = 2 \times 10^{-4} \text{ esu}$$

Fig. 1. Schematic model of core-shell type hybridized nanocrystal, and the third-order nonlinear optical susceptibility $\chi^{(3)}(\omega)$, which values are theoretically predicted and depend not only on the dielectric constants of core and shell materials and of the surrounding medium but also on the radius ratio of core and shell parts.

ア部分が π -共役系高分子であるポリジアセチレン (PDA) のナノ結晶, 周囲のシェル層が金属から構成される複合ナノ結晶において, コアとシェルにそれぞれ閉じ込められた光電場 (光局所場) が表面プラズモン共鳴効果で増大するために, 非線形光学媒質である PDA からの光位相共役の増強と非線形感受率の向上を理論的に予測した¹¹⁾。しかしながら, 明確な実験的検証は未だなされてはいない。その最大の理由は, 複合ナノ結晶の構成要素である有機ナノ結晶の作製法自体が確立されていなかったことによる¹⁰⁾。

このような背景を踏まえて, 本稿では「再沈法」により作製した有機ナノ結晶と金属ナノ粒子とのヘテロ累積多層膜について最初に述べた後, 新たに確立した「共沈法」による複合ナノ結晶化を解説し, π -共役系有機・高分子と金属界面における新たな光・電子界面相互作用について議論する。

2. 有機-金属ヘテロ累積多層膜

有機・高分子物質は一般に熱的に不安定なため, 無機系ナノ粒子の作製法である真空蒸着法や溶融析出法の適

用は困難である。そこで, 加熱操作を伴わない「再沈法」が有機ナノ結晶の作製法としてまず考案・確立された。その概略を以下に述べるが, 詳細は参考文献を参照されたい^{10, 12, 13)}。再沈法では貧溶媒 (通常は水) と無限希釈可能な有機溶媒 (アルコールやアセトン, THF など) に対象化合物を溶解させ, その溶液の一定量 (通常は 100 μL から 200 μL) を激しく攪拌している貧溶媒 (水, 10 mL) 中に速やかに注入する。注入溶液の濃度は数 mM 程度である。対象化合物は貧溶媒中で再沈殿・再析出し, 有機ナノ結晶がその分散液として得られる。このように試料形態が分散液であることは, 金属ナノ粒子との複合化の際に重要な鍵となる。結晶サイズや形状は貧溶媒と有機溶媒との組み合わせ, 注入溶液の濃度と注入量, 貧溶媒の温度と攪拌速度, 界面活性剤の添加などの再沈条件で制御可能である。結晶サイズは通常, 十数 nm から数百 nm である。これまで, PDA をはじめ, フラレーンやペリレンなどの低分子芳香族化合物, フタロシアニン, メロシアニンや DAST などのイオン性有機色素のナノ結晶化に成功した。いずれも π -共役系化合物で, 有機非線形光学材料や次世代の情報・通信用デバイス素子用材料として注目されている。

Fig. 2 は静電交互吸着法によるヘテロ累積多層膜の作製過程を示す¹⁴⁾。PDA ナノ結晶は水分散液中で -40 mV 程度の高い ζ -電位を示し¹²⁾, 分散安定性は極めて高い。一方, 硝酸銀を還元して作製した銀ナノ粒子 (粒径: 約 15 nm, ζ -電位: 約 -30 mV) も安定に水中で分散する。適当な高分子電解質をバインダーとして用い, 表面をアルカリ洗浄したガラス基板を高分子電解質水溶液, 銀ナノ粒子水分散液, PDA ナノ結晶水分散液へと所定の順序で浸漬させ, PDA ナノ結晶と銀ナノ粒子が交互に累積した多層膜を作製した。**Fig. 3** にヘテロ累積多層膜の構造を模式的に示すが, 実際には静電吸着効果を高め, 安定な累積多層構造とするために, 3 種類のポリカチオン (PEI, PAH, PDAC) と 1 種類のポリアニオン (PSS) をバインダーとして組み合わせた。

Fig. 4 にヘテロ累積多層膜の走査型電子顕微鏡 (SEM) 像を示す。比較として, **Fig. 4 (a)** に銀ナノ粒子のみを 3 層累積した場合, **Fig. 4 (b)** に PDA ナノ結晶のみを 5 層累積した場合の SEM 像を示す¹⁵⁾。**Fig. 4 (c)** は 6 層目直上の銀ナノ粒子層であり, **Fig. 4 (d)** は 7 層目の PDA ナノ結晶層である。**Fig. 4 (c)** では高い加速電圧のため 6 層目の PDA ナノ結晶層の一部が見えるが, **Fig. 4 (a)** および **Fig. 4 (b)** の単独 PDA ナノ結晶あるいは銀ナノ粒子の場合同様に, いずれの累積層においてもほぼ均一且つ稠密に静電吸着されていることがわかる。

Fig. 5 はヘテロ累積多層膜の累積数に伴う可視吸収ス

Fig. 2. Scheme of hetero layer-by-layer technique for fabrication of multi-layered thin films composed of polydiacetylene (PDA) nanocrystals and metal nanoparticles. Glass side was washed previously with alkali and acid.

Fig. 3. Schematic structure of hetero multi-layered thin film. As a binder, some kinds of polyelectrolytes were employed: poly(ethyleneimine) [PEI], poly(allylamine hydrochloride) [PAH] and poly(diallyldimethylammonium chloride) [PDAC] as a polycation, and poly(sodium 4-styrenesulfonate) [PSS] as a polyanion.

ペクトル変化である。累積数の増加とともに銀ナノ粒子からのプラズモン吸収ピーク（以下，PAP）位置（約 400 nm）は徐々に長波長シフトした。これは銀ナノ粒子の体積充填率の増加による双極子-双極子相互作用が強くなるためである（Maxwell-Garnet 理論¹⁴⁾。一方，PDA ナノ結晶の励起子吸収ピーク（以下，EAP）位置（約 650 nm）は，同じ結晶サイズの PDA ナノ結晶単独の場合と比較して，約 5 nm 程度長波長側にシフトした。この結果は，バインダーである高分子電解質を介した層間で，銀ナノ粒子と PDA ナノ結晶の間に何らかの電子的相互作用の存在を示唆する。

3. 有機-金属ハイブリッドナノ結晶

既に，還元法を用いて作製した Fig. 1 のような複合ナ

Fig. 4. Scanning electron microscope (SEM) photographs of hetero multi-layered thin films composed of PDA nanocrystals and silver nanoparticles: (a) [Ag]₃, (b) [PDA]₅, (c) [Ag/PDA]₆, and (d) [Ag/PDA]₇. Referred to the text on the notations for multi-layered structure of thin films.

ノ結晶（中心コア部分：PDA ナノ結晶，周囲のシェル層：銀）については報告している¹⁶⁾。本稿では，前節での結果を受けて，逆構造を有する複合ナノ結晶（中心コ

Fig. 5. Visible (VIS) absorption spectral changes of multi-layered thin films with the number of multi-layers.

Fig. 6. Co-precipitation method for fabrication of core-shell type hybridized nanocrystal. In the present case, the core and shell parts are silver nanoparticle and PDA nanocrystal, respectively.

ア部分：銀ナノ粒子，周囲のシェル層：PDA）の新たな作製法の確立と構造解析，特異な光学特性について以下で述べる。

複合化は Fig. 6 に示した「共沈法」により行った¹⁷⁾。ここでは，予め調製した銀ナノ粒子水分散液を貧溶媒とし，ジアセチレン（DA）モノマー溶液を注入した。銀ナノ粒子が一次核として作用し，その表面に DA ナノ結晶のシェル層が形成される。さらに，紫外線照射を行い，DA ナノ結晶を固相重合させ¹⁸⁾，PDA ナノ結晶をシェル層，銀ナノ粒子をコアとする複合ナノ結晶を作製した。

Fig. 7 (a) は複合ナノ結晶の SEM 像である。中央に銀ナノ粒子が埋没した PDA ナノ結晶の凝集体が見られるが，ほとんどはその周囲に存在する球形状のものである。その大きさは元の銀ナノ粒子のサイズより大きく，約 25 から 30 nm 程度であった。Fig. 7 (b) は同試料の

透過型電子顕微鏡 (TEM) 像である。支持膜を張った TEM 観察用メッシュ上には SEM 像中央に見られるような凝集体もトラップされるが，TEM 拡大像から銀ナノ粒子である黒いドットの周囲に背景とは異なるコントラストの PDA ナノ結晶シェル層が確認された。

Fig. 8 は共沈後のシェル層である DA ナノ結晶の紫外線照射による固相重合過程における可視吸収スペクトル変化を示す。固相重合の進行，つまりシェル層が DA ナノ結晶から PDA ナノ結晶へと変換される過程で，銀ナノ粒子からの PAP 強度が次第に減少し，重合が完了した時点で見かけ上消失した。一方，この間，PDA ナノ結晶生成による EAP が 655 nm 付近に明瞭に確認された。

銀ナノ粒子単独の水分散液に紫外線照射を行っても，このような PAP の減少や消失は認められない。さらに，

Fig. 7. (a) SEM photograph of hybridized nanocrystals composed of Ag nanoparticle (core part) and PDA nanocrystal (shell layer). The surrounding spherical shapes are also hybridized nanocrystals of Ag nanoparticle covered with PDA nanocrystals. Referred to the text. (b) Transmittance electron microscope (TEM) photograph of hybridized nanocrystals. The inset shows the magnified TEM photograph of one hybridized nanocrystal.

PDA ナノ結晶と銀ナノ粒子との混合分散液を濃縮・乾燥させ、両成分を接触させた場合の可視吸収スペクトル変化は、基本的に両成分のスペクトルを単純に足し合わせたものに過ぎなかった。

つまり、複合ナノ結晶における PAP の減少や消失はシェル層である π -共役鎖 PDA の生成と明らかに連動している。このことは共沈法に用いる DA モノマー溶液の濃度依存性からも支持される。同じ条件下で、濃度が 5 mM 以上の場合では PAP は消失するが、3 mM 以下では残存する。つまり、低濃度ではコア-シェル構造は不完全であるためと考えられる。

複合ナノ結晶の EAP は前節のヘテロ累積多層膜の場合よりもさらに長波長シフトした。その関係を **Table 1** にまとめた。複合ナノ結晶と同じ結晶サイズを持つ PDA ナノ結晶単独の EAP で比較すると、その長波長シフトの程度が良くわかる。このような PAP の消失や EAP の変化は複合ナノ結晶のコア-シェル界面を介した電子状態の混成、つまり「ハイブリッド化」によるものと示唆

Fig. 8. VIS absorption spectral changes of hybridized nanocrystals dispersion liquid with UV-irradiation time after co-precipitation. Retention time was 20 min. EAP and PAP are, respectively, excitonic absorption peak from π -conjugation of PDA nanocrystal (shell layer), and plasmon absorption peak of silver nanoparticle (core part).

Table 1. Excitonic absorption peak positions of hybridized systems.

Samples	Crystal size/nm	Wavelength of EAP*/nm
PDA nanocrystal	25	634
Hetero-multilayered thin film	120**	650
PDA-Ag hybridized nanocrystal	25	655

*EAP: excitonic absorption peak.

**The crystal size of PDA nanocrystals in the hetero-multilayered thin film.

される。実験上の発現要件としては、「(1) 励起子準位とプラズモン準位が比較的近いこと、(2) 金属ナノ粒子と有機ナノ結晶が制限されたナノ空間で直接、界面接触していること、(3) コア-シェル構造の体積比が適当であること。」が考えられる¹⁷⁾。実際、コア-シェル界面を介した銀ナノ粒子表面のダングリングボンドとPDAの π -共役電子系との相互作用による電荷移動やバンド構造の変化、それによるプラズマ振動のダンピングなどが考えられるものの、まだ推定の域を出ていない。

類似の現象が銀ナノ粒子とメロシアニン色素との複合化でも確認された¹⁹⁾。ここでは、銀ナノ粒子水分散液にメロシアニン溶液を共沈させ、その後アミン処理(2 Mのアンモニア水 50 μ Lを加えて、50 $^{\circ}$ Cに加熱)を施した。一般にメロシアニン色素などはアミン処理を行うとJ-会合体を形成する²⁰⁾。J-会合体内で色素分子はHead-to-Tail状に連なった配向状態を取り、遷移双極子モーメントの相互作用により、元の色素分子より長波長側の可視域に鋭い吸収ピークを与える。J-会合体は増感色素として、銀塩写真フィルム²¹⁾や太陽電池²²⁾に応用されている。

Fig. 9は共沈後の可視吸収スペクトルのアミン処理時間依存性である。処理時間とともに、約395 nmに見られる銀ナノ粒子のPAPおよび535 nmのメロシアニン分

子の吸収ピークの減少が見られた。同時に、450 nm付近に新たな吸収ピークの発現が確認された。この新たな吸収ピークは元のメロシアニン分子の吸収ピーク位置より短波長側にシフトした。

つまり、アミン処理にもかかわらず、J-会合体は生成されず、むしろ、銀ナノ粒子表面でメロシアニン分子は互いにほぼ平行に配列したH-会合体に近い状態にあると考えられる²⁰⁾。このように生成する会合体のタイプは、会合体の π -共役電子系と銀ナノ粒子のプラズモンとの相互作用の結果を反映するものと推定される。

4. ま と め

ハイブリッド系有機-金属ナノ結晶の創製に至った背景とその具体的作製法を紹介し、その可視吸収スペクトルから元の構成物質の光物性とは全く異なる光・電子界面相互作用について解説した。ナノ複合体やナノコンポジットの報告例は多数あるが、電子状態の新たな混成、つまり「ハイブリッド化」を示唆する初めての事例といえる。

本稿では銀ナノ粒子を取り扱ったが、金ナノ粒子との複合化についても展開中である²³⁾。今後、X線光電子分光(XPS)測定なども念頭に置いたハイブリッド系有機-金属ナノ結晶の構造解析と界面相互作用の解明が待たれる。さらに、非線形光学定数の測定などナノデバイス用素材としての機能評価なども行って行く予定である。

謝 辞

最後に、TEM観察の際に大変お世話になりました東北大学多元物質科学研究所の田中通義教授(現東北大学名誉教授)ならびに寺内正巳教授に深く謝意を表します。

文 献

- 1) E.A. Chandross and R.D. Miller: Chem. Rev. **99**, 1641 (1999).
- 2) NATIONAL NANOTECHNOLOGY INITIATIVE (2000).
- 3) 佐藤俊彦: 日本物理学会誌 **53**, 165 (1998).
- 4) 安田英典: 化学工学 **65**, 588 (2001).
- 5) 中西八郎: 化学と工業 **45**, 24 (1992).
- 6) 日本化学会編: 季刊化学総説, No. 42 “無機有機ナノ複合物質”(学会出版センター, 1999).
- 7) 大見忠弘監修: “新しい半導体プロセスと材料”(CMC, 2000).
- 8) 高分子学会編: “ナノテクノロジーと高分子”(NTS, 2002).
- 9) 日本化学会編: 化学総説, No. 48 “超微粒子—科学と応用”(学会出版センター, 1985).
- 10) H. Kasai, H.S. Nalwa, H. Oikawa, S. Okada, H. Matsuda,

Fig. 9. VIS absorption spectral changes of hybridized nanocomplex in an aqueous dispersion liquid, which was composed of silver nanoparticle (core part) and H-like aggregated merocyanine dyes (shell layer), with heating time for amine treatment. The amine treatment for nanocomplex prepared by the coprecipitation method was performed by adding aqueous ammonia solution (2 M, 50 μ L) and subsequently heated at 50 $^{\circ}$ C for a given time.

- N. Minami, A. Kakuta, K. Ono, A. Mukoh and H. Nakanishi: *Jpn. J. Appl. Phys.* **31**, L 1132 (1992).
- 11) A.E. Neeves and M.H. Birnboim: *J. Opt. Soc. Am. B* **6**, 787 (1989).
- 12) H. Oikawa, H. Kasai and H. Nakanishi: "Fabrication of Organic Nanocrystals and Their Optical Properties (Chap. 11)" in "ACS Symposium Series, Vol. 798, ACS Volume Based on Anisotropic Organic Materials, —Approaches to Polar Order—", ed. by R. Glaser and P. Kaszynski (ACS Books, Washington D.C., 2001) p. 158.
- 13) H. Nakanishi and H. Oikawa: "Reprecipitation Method for Organic Nanocrystals" in "NANOSCIENCE AND TECHNOLOGY, Single Organic Nanoparticles", ed. by H. Masuhara, H. Nakanishi and K. Sasaki (Springer-Verlag, Berlin, 2003) p. 17.
- 14) A. Masuhara, H. Kasai, T. Kato, S. Okada, H. Oikawa, M. Terauchi, M. Tanaka and H. Nakanishi: *J. Macromol. Sci., Pure & Appl. Chem. A* **38**, 1371 (2001).
- 15) H. Oikawa, T. Oshikiri, H. Kasai, S. Okada, S.K. Tripathy and H. Nakanishi: *Polym. Adv. Technol.* **11**, 783 (2000).
- 16) H. Katagi, H. Kasai, S. Okada, H. Oikawa, H. Matsuda and H. Nakanishi: *Polym. Adv. Technol.* **11**, 778 (2000).
- 17) A. Masuhara, H. Kasai, S. Okada, H. Oikawa, M. Terauchi, M. Tanaka and H. Nakanishi: *Jpn. J. Appl. Phys.* **40**, L 1192 (2001).
- 18) V. Enkelmann: "Structural Aspects of the Topochemical Polymerization of Diacetylene" in "Adv. Polym. Sci.", ed. by H.-J. Cantow (Springer-Verlag, Berlin, 1984) p. 91.
- 19) 大橋 諭, 増原陽人, 笠井 均, 岡田修司, 及川英俊, 篠原嘉一, 中西八郎: 第63回応用物理学会学術講演会(2002年), 講演予稿集, No. 3, p. 1068 (24 p-ZF-1).
- 20) A.H. Herz: *Adv. Colloid Interface Sci.* **8**, 237 (1977).
- 21) 日置孝徳: 化学と工業 **56**, 781 (2003).
- 22) K. Hara, K. Sayama, Y. Ohga, A. Shinpo, S. Suga and H. Arakawa: *Chem. Commun.* 569 (2001).
- 23) 増原陽人, 笠井 均, 岡田修司, 及川英俊, 中西八郎: 第48回応用物理学会関係連合講演会(2001年), 講演予稿集, No. 3, p. 1220 (30 a-ZW-3).