

プラズモン共鳴を利用した 酸化チタン上の単一銀ナノ粒子のマルチカラー変化

Multicolor Changes of Single Plasmonic Silver Nanoparticles on TiO₂

東大生研 ○田邊 一郎[#], 立間 徹

Institute of Industrial Science, University of Tokyo ○Ichiro Tanabe[#], Tetsu Tatsuma

E-mail: i-tanabe@kwansei.ac.jp

1. 緒言

銀ナノ粒子(Ag NP)は局在表面プラズモン共鳴(LSPR)に基づいて光を吸収・散乱し、その波長は粒径や形状に依存する。当研究室では、酸化チタン(TiO₂)上に担持させた多分散な Ag NP 群を用いて、照射した光の色に変化するマルチカラー材料を開発した¹⁾。これは、共鳴 Ag NP から TiO₂ へと電子が移動するプラズモン誘起電荷分離に基づき、照射光に共鳴する NP が選択的に酸化 (Ag → Ag⁺ + e⁻) することでその形態と色が変わることを利用している²⁾。本研究では、直径 100 nm の Ag NP を TiO₂ に担持することで、電場が粒子全体に広がった full-surface mode と、TiO₂-Ag 界面に局在化した interface mode の共鳴波長を分離した。さらにそれぞれの mode を選択的に励起することで、単一粒子の色と形態の制御を行った。

2. 実験

市販の球状 Ag NP (直径 100 nm) を、Pyrex ガラス上に製膜した TiO₂ 微粒子膜上に担持させ、単一粒子の AFM・SEM・暗視野像と散乱スペクトルを測定した。次に各波長 (450-500, 600-700, 450-700 nm; 5 mW cm⁻², 5 min) の光を照射し、その前後の形態と散乱光の変化を観察した。Ag NP の形態と光学特性について、シミュレーション(FDTD 法)による検討を行った。

3. 結果と考察

単一 Ag NP からの散乱スペクトルを測定したところ、2 つのプラズモンピークが観察された (Figure 1a)。FDTD 法により TiO₂ 上の単一 Ag NP の散乱スペクトルと電場分布を計算した結果、Peak 1 では電場が粒子全体に広がり (full-surface mode, Figure 1b)、Peak 2 では TiO₂-Ag 界面に局在化している (interface mode, Figure 1c) ことがわかった。各モードの共鳴波長を照射したところ、full-surface mode を選択的に励起すると粒子全体が酸化されて小さくなり、Peak 1 が減衰して散乱光が橙から赤へ変化した(Figure 1d)。interface mode を励起すると界面で酸化が起きたと考えられ、Peak 2 が減衰して散乱光が緑へ変化した(Figure 1e)。さらに、白色光を照射して両モードを同時に励起すると、散乱強度は全波長域にわたって弱くなり暗色となった。それぞれの形態変化と散乱スペクトルの変化は、シミュレーションからも支持された。こうして単一粒子によるマルチカラー変化を達成した³⁾。

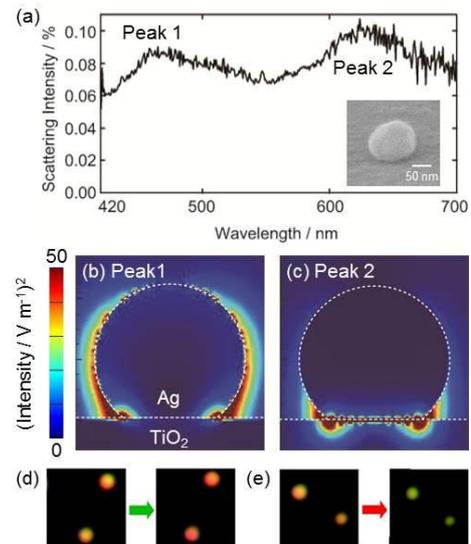


Figure 1. (a) Typical scattering spectrum and a SEM image (inset) of the same single Ag nanosphere. (b, c) Simulated spatial distributions of electric field intensity and (d, e) color changes of scattering lights based on (b, d) peak 1 and (c, e) peak 2.

(1) Ohko, Y.; Tatsuma, T.; Fujii, K.; Naoi, K.; Niwa, C.; Kubota, Y.; Fujishima, A. *Nature Mater.* **2003**, *2*, 29.

(2) Matsubara, K.; Tatsuma, T. *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 2802. (3) Tanabe, I.; Tatsuma, T. *Nano Lett.* **2012**, *12*, 5418.

[#] Present address: Department of Chemistry, School of Science and Technology, Kwansai Gakuin University, Sanda, Hyogo 669-1337