

平成 26 年 6 月 16 日現在

機関番号：10101

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2013～2013

課題番号：25620003

研究課題名(和文)低エネルギー光子による化学反応駆動とその利用

研究課題名(英文)Chemical Reaction and Application and by Low Energy Photon

研究代表者

村越 敬(Kei, Murakoshi)

北海道大学・理学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：40241301

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円、(間接経費) 930,000円

研究成果の概要(和文)：分子の励起状態とプラズモン電場が強く相互作用する強結合系を創出し、可視・近赤外領域の低い光エネルギーにて光化学反応を誘起する系を構築する。強結合系を用いて、通常の光照射の場合と比して低いエネルギーの光によって所望の電気化学ポテンシャルを有する電子・正孔を系の局在分子軌道に形成し、多電子移動反応を高効率に誘起する反応系を開拓する。

研究成果の概要(英文)：We create strong coupling state which interacts between molecular excitation state and plasmon electric field and consequently fabricate the system that can induce photochemical reaction by low energy photon around visible and near-infrared. Using strong coupling state, electron and hole having certain electrochemical potential are produced at localized molecular orbital by low energy photon. We develop the system that can generate highly efficient multi electron transfer reaction.

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学・物理化学

キーワード：表面・界面

1. 研究開始当初の背景

特定の分子においては、ある波長の照射下においては入射エネルギーに対してほぼ量子効率 100%の光電変換や光反応、発光が達成されている。しかし、如何に精妙に構造設計された分子においても、光子との相互作用断面積は 10^{-14} cm^2 程度でありこれは、一つの励起電子・正孔対(励起子)形成のために最低 10^7 個の光子が必要であることを意味しており、もはや構造最適化のアプローチのみでは光励起の高効率化に限界があることは明らかである。さらに、光化学反応制御の観点において、常温常圧といった室温熱雑音に環境分子の揺動が加わった状態での制御は、従来の有機化学合成における実験的経験と巨大な系における ab initio 量子化学精密計算に基づく知見を駆使しても未だ達成が困難であることが意識されている。

2. 研究の目的

本研究では、分子の励起子と局在プラズモン(Local surface plasmon : LSP)が強く相互作用する現象を利用する。この現象は、学術的には強結合 (strong coupling)と言われ、分子の誘電分極と分子の周囲の環境にある近接場の電磁分極が強く相互作用することによって系全体に量子的な分極の融合状態が生ずることを指す。本研究では、上記に示した分子の励起子とLSPの相互作用を利用し、通常光吸収応答が無い低エネルギー光子によって、所望の電気化学ポテンシャルを有する電子・正孔が局在分子軌道に形成され、従来の反応座標に囚われない酸化・還元反応を分子内・分子間にコヒーレントに誘起し、複数分子間での多電子移動反応が光によって高効率に誘起される反応系を開拓する。

上記、反応系を構築する基礎的知見を得るために、アプローチとして(1)反応場に用いる強結合系の設計と構築、(2)強結合状態における励起エネルギーの誘起と変調効果、について詳細な解析を行った。

3. 研究の方法

局在プラズモン場を作成するため、ガラス上に自己集合配向させたポリスチレンビーズを作製し、その上から Au 金属を真空蒸着した。ポリアセチレンビーズを有機溶媒により除去することで、ビーズ間に蒸着された Au ナノダイマー構造体を作製した。実際に作製したナノダイマー構造について原子間力顕微鏡を用いて評価を行った結果、ダイマー間距離は、およそ数ナノメートルオーダーで近接しているのが明らかとなった。また、表面増強ラマン散乱(SERS)を用いて、分子の分光情報を高感度取得することを行った。

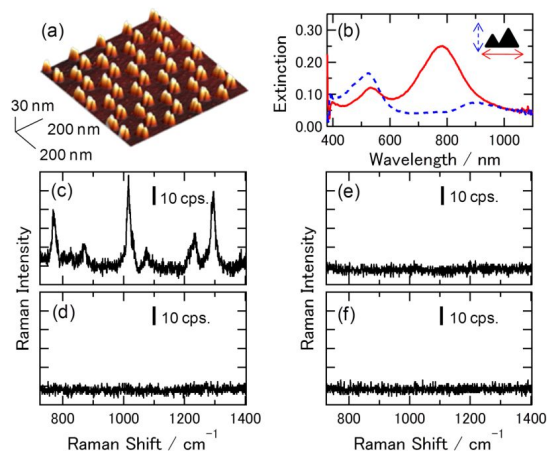


図 1. Ag ダイマー基板の AFM 像(a), 入射偏光方位を変えた時の消光スペクトル(b), ダイマー方位について平行偏光励起の偏光ラマンスペクトル(平行散乱配置, c), (垂直散乱配置, d), 垂直偏光励起の偏光ラマンスペクトル(平行散乱配置, e), (垂直散乱配置, f), 露光時間 1 s, 励起光強度 50 μW .

4. 研究成果

金属ダイマー構造体の構築と吸着した分子の同定と評価を行った。評価には、金属近傍に生じる局在電場によって吸着する分子の分光情報を高感度取得可能となる SERS を用いた。励起・散乱偏光方位を制御した測定配置を用いることによって、局在場に依存した、高く偏光制御された SERS スペクトルが取得された(図 1)。さらに、特定の吸着配向では異方的な SERS 増強が確認され、LSP だけではなく金属表面に吸着した分子との電子的な相互作用が形成され、分子と金属界面の局在化した電子準位が特異的な励起挙動を示すことが見出された。

これらの知見をもとに、より積極的な強結合状態における励起エネルギーの変調を試みた。一般に、LSP と励起子が強く相互作用

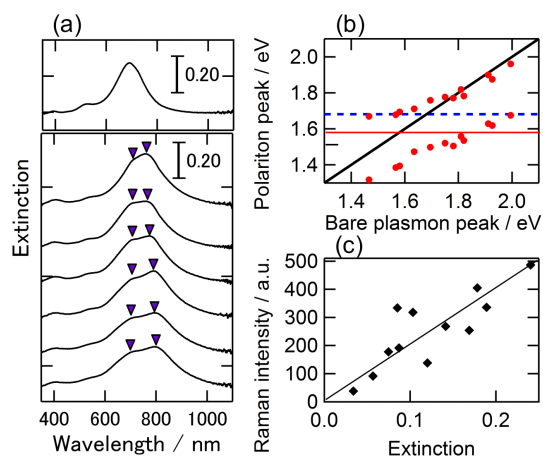


図 2. 色素担持前後での Ag ダイマー構造の消光スペクトル(a), 基板のエネルギーを制御した時の分裂後のピーク位置のプロット(b), 励起光波長 1.58 eV におけるラマン強度の消光スペクトル強度に対するプロット(c).

する際に、電子状態の混成が生じ、バンド位置に変調が生じる。2つのバンドのエネルギーが近接し、相互作用が生じると、強結合と呼ばれるエネルギーの混成状態が形成される。LSP共鳴と色素分子が一致する際に分裂した2つの状態として観測される。本研究では、状態の確認として色素分子の担持量に依存した吸収エネルギーの変化と、LSPRエネルギーを制御することによる分裂の変化を観測した(図2a, b)。また、偏光ラマン観測をおこなうことによってLSPの方位に依存した増強を確認すると共に、消光スペクトル強度に比例したラマン強度の増加が確認された(図2c)。これらによって、LSP共鳴と色素分子間の強結合状態の達成が確認され、共鳴的な電子励起プロセスがラマン散乱測定によって明らかになった。さらに、強結合状態の形成と吸収波長について電気化学環境にて評価を行った。電気化学電位依存性をin-situにて消光スペクトル測定することによって調べた。LSP共鳴エネルギーは自由電子密度の変調に伴ってシフトし、分子の励起子との混成状態の変調が確認された。これによって構造体形状、物質の環境を変えずに、自由電子密度の制御によって電子励起プロセスを変調させることが出来る可能性が示唆された。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計10件) 査読有

F. Nagasawa, M. Takase, K. Murakoshi
 “Raman Enhancement via Polariton States Produced by Strong Coupling Between Localized Surface Plasmon and Dye Excitons at Metal Nano-Gap” J. Phys. Chem. Lett., 5, 14-19(2014).

T. Motegi, H. Nabika, K. Murakoshi
 “Single-Molecule Observations for Determining the Orientation and Diffusivity of Dye Molecules in Lipid Bilayers” Phys. Chem. Chem. Phys., 15 (31), 12895-12902 (2013).

M. Takase, H. Ajiki, Y. Mizumoto, K. Komeda, M. Nara, H. Nabika, S. Yasuda, H. Ishihara, K. Murakoshi
 “Selection-Rule Breakdown at Plasmon-Induced Electronic Excitation of an Isolated Single-Walled Carbon Nanotube” Nature Photonics, 7, 550-554 (2013).

[学会発表](計47件)

1. 村越敬, 局在光による少数分子マニピュレーション, 日本化学会第94春季年会, 2014. 3. 27, 名古屋市.

2. 村越敬, 保田諭, 鳥本司, 亀山達矢, 微小空間分子動態操作と化学反応応用に向けた光と物質の強結合場デザイン, 光マニピュレーション研究会, 2013. 11. 14, 大阪市.
3. 村越敬, 局在プラズモンによる分子配向・電子励起状態制御, 日本光学会年次学術講演会, 2013. 11. 13, 奈良市.
4. K. Murakoshi, Plasmon-induced Photoexcitation of Molecules on Metal Surfaces, 64th Annual Meeting of International Society of Electrochemistry, 2013. 9. 11, Queretaro, Mexico.
5. K. Murakoshi, Selection-Rule Breakdown at Plasmon-Induced Electronic Excitation of an Isolated Single-Walled Carbon Nanotube at Metal Nanogap, ICAVS-7, 2013. 8. 25, 神戸市.
6. K. Murakoshi, Breakdown in the Selection Rule at Plasmon-Induced Electronic Excitation, ICP 2013 (Pre-conference), 2013. 7. 19, Leuven, Belgium.
7. A. Shawky, S. Yasuda, K. Murakoshi, Preparation and Characterization of Nano-Carbon Materials under Electrochemical Potential Control, the Collaborative Conference on 3D & Materials Research, 2013. 6. 24, Jeju Island, South Korea.
8. 村越敬, 固液界面の単分子光科学, バイオテンプレート研究会第3回講演会, 2013. 4. 26, 東京都.

[図書](計0件)

[産業財産権]
出願状況(計0件)

取得状況(計0件)

[その他]

<http://wwwchem.sci.hokudai.ac.jp/pc/>

6. 研究組織

(1)研究代表者

村越 敬 (MURAKOSHI KEI)
 北海道大学・大学院理学研究院・教授
 研究者番号: 40241301

(2)研究分担者
なし

(3)連携研究者

保田 諭 (YASUDA SATOSHI)
北海道大学・大学院理学研究院・講師
研究者番号：90400639