

研究種目：特定領域研究

研究期間：2007～2010

課題番号：19049003

研究課題名（和文）金属ナノギャップにおける少数分子の光応答その場追跡

研究課題名（英文）In-situ Observation of a Small Number of Molecules in Strong Photon-Molecule Coupling Field at Metal Nano-Gap

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

研究代表者の専門分野：物理化学

科研費の分科・細目：材料化学・機能材料、デバイス

キーワード：局所光増強場, 表面プラズモン, 表面増強ラマン散乱, 単一分子検出, 光化学反応

### 1. 研究計画の概要

(1) 可視から近赤外の波長領域の光励起に応答性を有する二次元金属微小配列構造を構築し、さらに光化学的・電気化学的な金属の選択的析出・溶解反応制御に基づいた微小構造制御を行う。

(2) これにより得られた金属微小構造体近傍に局在化する増強電場を利用し、分子の吸着構造・励起状態に関する情報を取得する。

(3) ターゲット分子の光散乱、発光、温度（振動励起状態）、化学的反応性を単一分子レベルで制御し、位置選択的重合、酸化還元反応、置換反応の反応速度制御など光-分子強結合反応場の構成基本単位を構築する。

(4) さらにそれら単位構造におけるイベントを二次元空間にて相互に相関を持たせることを試み多色照射光への応答性を有する場を形成する。

### 2. 研究の進捗状況

(1) 自己集合配列させたポリスチレンビーズを蒸着テンプレートとして利用するナノスフェアソグラフィ技術を用いて、二次元金属ナノダイマー配列構造の構築に成功した。本手法により、ビーズの直径、蒸着角度により構造体のサイズ・周期性・形状異方性・ダイマー間隔の制御が可能であることを明らかにした。また、本構造体の光学吸収スペクトル測定の結果から、可視から近赤外領域の広い波長領域にわたってプラズモン共鳴吸収バンドの波長領域を制御可能であることも示された。

(2) 上記基板上にモデル分子としてピピリジ

を担持して金属微小構造体近傍における顕微ラマンスペクトル測定を行った。二つの金属構造体がナノオーダーで近接したナノダイマー構造において、著しく強いラマン散乱スペクトル（表面増強ラマン散乱）が得られることが明らかとなり、理論計算からダイマー間隙における局所電場増強効果に由来するものであると予測された。また、スペクトルの散乱強度、ピーク波数、相対強度などについてストークス散乱とアンチストークス散乱領域にて検討を行った結果、電場強度や分子濃度に依存した吸着配向特性の変調が観測され、ダイナミックな吸着配向変化の単一分子レベル検出に成功した。

(3) モデル分子に単層カーボンナノチューブを適応し、金属微小構造体近傍における表面増強ラマンスペクトルの散乱強度、ピーク波数、相対強度などについてRBMモード、Dバンド、Gバンド領域にて検討を行った。その結果、従来の共鳴ラマン散乱測定では測定困難であった中間周波数モードを高感度測定可能であることを示した。また、観察された一部の中間周波数モードが、ナノチューブの欠陥成分に帰属されるDバンドと同様、欠陥構造に関与していることを明らかにし、欠陥近傍で誘起される化学反応をリアルタイムでモニタリング可能であることを示した。

(4) また、ある条件下においてナノチューブの欠陥成分由来のDバンドの強度が段階的に増加する現象が観察され、局所光増強電場による欠陥導入反応を人為的に誘起することに成功した。

(5) 入射電場の偏向依存性について評価を行った。入射電場が直線偏光においては、偏光方位に依存して各バンドの散乱強度が変調

されるのが観察された。また、その角度依存性の解析から、この散乱強度変化は光増強電場の形成効率に対する入射電場方位依存性が反映されたものであることが明らかとなった。

(6)入射偏光に円偏光を用いた場合、その偏光方位によりDバンドとGバンドの強度比において強い依存性が現れた。光増強電場に関する電磁気学的計算を行った結果、入射光の円偏光方位により光増強電場の形成位置がシフトすることが示唆され、そのシフト量はナノメートルの分解能にて制御可能であることも明らかとなった。つまり、本研究にて観測されたDバンドとGバンドの強度比の円偏光方位依存性は、単一単層カーボンナノチューブにおいて数ナノメートル程度離れた異なる部位を検出していたことになる。従来の通常光を用いた場合では、光の解説限界により数百ナノメートル以下の空間分解能を持って分光することは原理的に不可能であったのに対し、本研究では光増強電場を用いることで光励起場を数ナノメートルに閉じ込め、さらに、その照射エリアを数ナノメートルの分解能にて制御することで、従来の分光法とは全く異なる新奇な高分解分光システムを構築することに成功した。

### 3. 現在までの達成度

①当初の計画以上に進展している。

(理由)

研究計画で上げた項目の多くを達成してきており、また、部分的であるが2. 研究の進捗状況の(5)といった将来さらなる発展が期待される研究成果が得られている。

### 4. 今後の研究の推進方策

(1)局所光増強場中における分子の振動モードのテンソル成分の詳細と吸着による共鳴励起準位の寄与に関する知見を得るため、同時偏光ラマン散乱スペクトル測定を行う。これにより光-分子強結合場における局所電場と分子の相互作用の本質を明らかとする。

(2)局所光増強場による単一単層カーボンナノチューブの欠陥導入反応の誘起に成功した。今後、ラマンスペクトルの定量解析を試み、光反応量子収率をはじめとした反応の定量化に加え、反応を誘起する空間分解能についての検討も試みる。また、酸化還元反応、置換反応の反応速度制御や位置選択的反応の可能性についても検証を行う。

(3)単一単層カーボンナノチューブのラマンスペクトルから、共鳴励起時における分極方位ならびに励起に関与する電子準位がわかる。これらから、Gバンドスペクトルの相対強度変化について偏光ラマン分光を適用し詳細な検証を進め、光-分子強結合反応場

における電子遷移の選択則変調や禁制励起の可能性を探る。

(4)上記情報を基に、単層カーボンナノチューブ以外の様々な分子系への拡張を試み、光-分子強結合反応場の構成基本単位を構築するための基礎的知見を得る。

### 5. 代表的な研究成果

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計44件)

①B. Takimoto, H. Nabika and K. Murakoshi "Enhanced Emission from Photo-Activated Silver Clusters Coupled with Localized Surface Plasmon Resonance", *J. Phys. Chem. C* 113(27), 11751-11755 (2009). 査読あり

②Y. Sawai, B. Takimoto, H. Nabika, K. Ajito and K. Murakoshi "Observation of a Small Number of Molecules at a Metal Nanogap Arrayed on a Solid Surface Using Surface-Enhanced Raman Scattering", *J. Am. Chem. Soc.* 129, 1658-1662 (2007). 査読あり

③Y. Sawai, B. Takimoto, H. Nabika and K. Murakoshi "Anti-Stokes/Stokes Ratio of Surface-Enhanced Raman Scattering Spectra Observed at a Metal Nano-Gap Arrayed on a Solid Surface", *Can. J. Anal. Spectros.* 52, 142-149 (2007). 査読あり

[学会発表] (計225件)

①村越敬, “固液界面における少数原子・分子系の構造制御と機能化” 日本化学会第90春季年会 日本化学会第27回日学術賞受賞講演 2010/03/28 近畿大学

[図書] (計2件)

①H. Nabika and K. Murakoshi John Wiley and Sons Ltd: *Molecular Nano Dynamics* “Molecular segregation at periodic metal nano-architectures on solid surface” p1200 (2009).

[産業財産権]

○出願状況 (計2件)

名称: カーボンナノチューブの製造方法

発明者: 村越敬、保田 諭、アハマド シャウキイ

権利者: 北海道大学

種類: 特許

番号: 特願 2010-054888

出願年月日: 2010年3月11日

国内外の別: 国内