

機関番号：10101

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

研究成果の概要（和文）：

光-分子強結合反応場となる、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の構築に成功した。金属微小構造体近傍に少数分子を担持することにより、局在化した光増強電場に起因した高効率な異方的分極励起による光励起選択則の変調や局所化学反応が発現する実験的知見が得られた。これらの結果から、光-分子強結合反応場の局所特性や光化学反応性に関する特徴を明らかにした。

研究成果の概要（英文）：

Well-defined Au metal dimer arrays were successfully fabricated for obtaining the optimal local surface plasmon and consequently highly localized electromagnetic field. We demonstrated that such highly-polarized electromagnetic field in the gap induces not only relaxation of forbidden excitation for the molecule but local photo chemical reaction. These results provides us fundamental feature related to the strong photon-molecule coupling field (SPMCF) at metal nano-gap, and will contribute to the development of future photochemistry.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007 年度	17,400,000	0	17,400,000
2008 年度	26,100,000	0	26,100,000
2009 年度	25,100,000	0	25,100,000
2010 年度	16,400,000	0	16,400,000
年度			
総計	85,000,000	0	85,000,000

研究分野：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：光-分子強結合反応場、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. 研究開始当初の背景

金属微小構造体に光を照射すると、その金属近傍には増強電場が形成される。このような増強電場中に分子が存在する場合(光-分子強結合反応場)、表面増強ラマン散乱などが誘起され、高感度な単一分析への適応が検証されている。また、局所的に凝集した増強電

場による分子の励起状態や光化学反応性の制御も期待される。しかしながら、このような増強電場を積極的な摂動として用い、制御することは今まで成されていなかった。

2. 研究の目的

本研究では、以下の三課題を順次行い研究

を進める。

- (1)可視から近赤外の波長領域の光励起にตอบสนอง性を有する二次元金属微小配列構造を精密に構築する技術確立。これにより、多色照射光にตอบสนองする増強電場を作り出す。
- (2)上記構造体近傍に局在化する増強電場を利用して、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基本的特徴に関する知見を得る。

3. 研究の方法

- (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（ナノスフェアリソグラフィ技術）を用いて、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体の構築を行う。
- (2)モデル分子を上記手法で作製した金属微小構造体に担持する。顕微ラマン分光法を適応し、観察される表面増強ラマン散乱スペクトルから、局在増強電場による分子の励起状態や吸着状態について検証する。
- (3)金属構造体の形態を制御することで、金属構造体近傍の増強電場も制御する。これにより、モデル分子への振動励起状態や局所光化学反応性の制御を単一分子で試みる。

4. 研究成果

- (1)ナノスフェアリソグラフィ技術を用いて、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体の構築に成功した(図1)。ビーズの直径、蒸着角度を制御することで、所望のサイズ・周期性・形状異方性・ダイマー間隔をもつ構造体の作製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、プラズモン共鳴吸収バンドを、可視から近赤外領域にわたり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2,2'-bipyridine、4,4'-bipyridine分子（それぞれ22bpyと44bpy）を担持して、増強電場にお

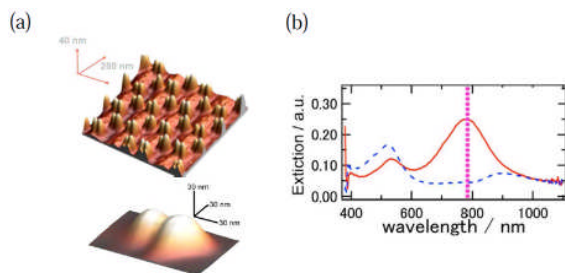


図1. (a)ナノスフェアリソグラフィ技術を用いて作製した構造制御ナノダイマー構造体と、(b)その可視光吸収スペクトルの偏光依存性. 赤スペクトルが二量体の長軸方位、青スペクトルが垂直方位の偏光スペクトル。

ける分子の吸着構造・励起状態に関する基礎的評価を行った。二量体構造には、

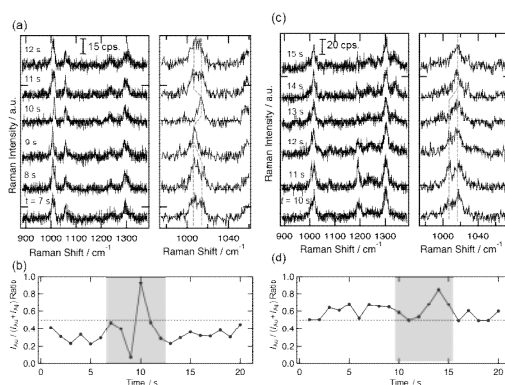


図2. (a) Au-Ag ヘテロ二量体構造を用いた 22bpy 分子の 1 s ごとに連続測定した SERS スペクトルと (b)Au 表面吸着由来の振動強度と、両金属表面吸着由来のそれぞれの振動強度の和の比の時間変化. (c) Au-Ag ヘテロ二量体構造を用いた 44bpy 分子の 1 s ごとに連続測定した SERS スペクトルと (d)Au 表面吸着由来の振動強度と、両金属表面吸着由来のそれぞれの振動強度の和の比の時間変化。

AuとAgからなるヘテロ二量体構造を用いた。顕微ラマンスペクトル測定の結果、ダイマー間隙における局所電場増強効果に由来する、表面増強ラマン散乱(SERS)が得られた。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(図2)。

- (3)単分子架橋構造から生ずるビピリジン分子のSERSスペクトルについて、その振動バンド強度と偏光異方性を計測し、単分子計測の確証を得るとともに光励起状態の分子/金属界面での局在性について検証を行った。単分子

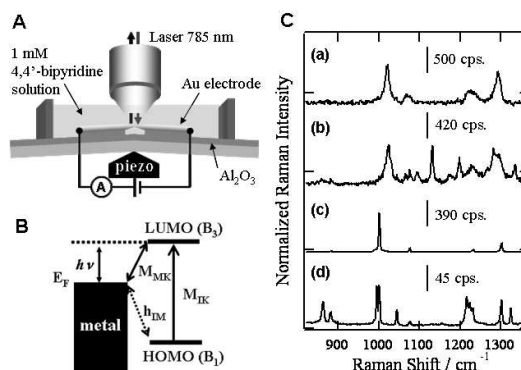


図3. (a)単分子架橋構造作製のための測定装置概念図. (b)CT機構のエネルギーダイアグラム. (c)偏光ラマンスペクトル。

の伝導度とSERSスペクトルの同時測定を行った(図3(a))。SERS高活性な界面では、金属の電子状態を介した電子励起状態が振動励起状態と共にSERSプロセスに関与する。本実験では、典型的なSERSスペクトルバンドに加え、単分子接合において特徴的なバンドが観測された(図3(c))。これらは分子軌道計算ならびにバルク結晶の偏光ラマンスペクトルから非全対称の振動として帰属され、接合の電場方位と分子の架橋配向の情報を含むことが示された。

(4)少数分子の単一金属構造体における異方電場成分を偏光ラマン計測によって同時観測することにより、局在電場ならびにそこに存在する分子の動的な挙動について検討を行った。SERSシグナル強度は以下の式で示される。

$$I \propto (\omega_i - \omega_R)^4 L^2(\omega_i) L^2(\omega_R) \sum_{\sigma, \rho} |\alpha_{\sigma\rho}|^2$$

ここで、 $\omega_i, \omega_i - \omega_R$ は入射光、ラマン散乱光の振動数、 L は各振動数における増強因子、 $\alpha_{\sigma\rho}$ が分極率テンソルの各成分を表す。これより増強場の偏光方位と平行の誘起双極子モーメントを有するモードが選択的に増強されることが予測される。本実験は図4(a)に示す偏光ラマン装置を用いてAgナノダイマー構造体の長軸に対して平行の偏光を有する入射光に対して、平行・垂直偏光を有するSERS強度を同時に取得した。SERSスペクトルは図4(b)のようになり、垂直時にはシグナルが観測されることがわかった。これよりAg構造体の局所的な増強電場方位は完全な異方性を有していることが示唆された。また、スペクトルの経時変化を種々の濃度を有する44bpy水溶液にて測定した。濃度に依存して、各振動モードの相対強度比が変化した。これらをDFT計算によるラマンシグナル強度比と比較することにより、分子の金属表面での吸着配向が明らかとなった。以上より金属表面における局在

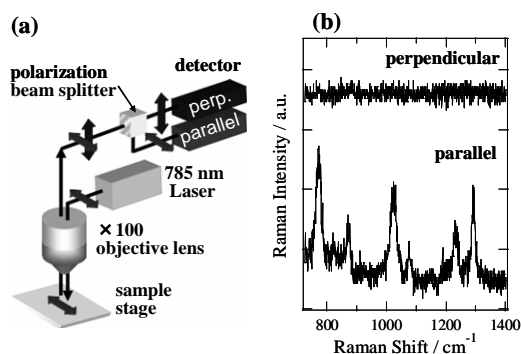


図4. (a)偏光ラマン分光装置の概念図。(b) Agナノダイマー構造体の長軸に対して平行の偏光を有する入射光に対して取得した平行・垂直偏光SERSスペクトル。

電場、並びに分子の動的な挙動が明らかとなった。

(5)モデル分子に単層カーボンナノチューブ(SWNT)を適応した。SWNTを金属微小構造体に担持し、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検証を行った。直線偏光照射時におけるSERSスペクトルを図5に示す。得られたSERSスペクトルは、SWNT特有の直径方位振動RBM(Radial Breathing Mode, $\omega = 100 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$)、炭素鎖間の欠陥構造により誘起される振動バンドDバンド(Disorder band, $\omega = 1250 \sim 1350 \text{ cm}^{-1}$)、グラファイト特有の振動バンドGバンド(Graphite band, $\omega = 1500 \sim 1600 \text{ cm}^{-1}$)に帰属される明瞭なラマンシグナルが観測され、その信号強度は、通常の共鳴ラマン散乱スペクト

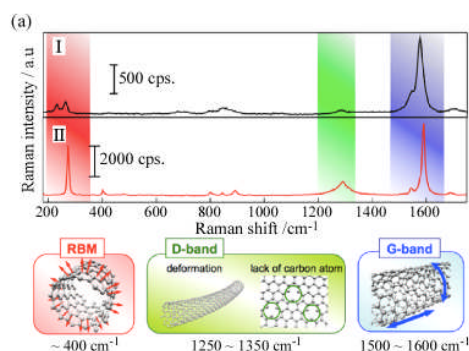


図5. Auナノ二量体上に担持した単層カーボンナノチューブのラマンスペクトル。Iは、通常の共鳴ラマンスペクトル、IIは、SERSスペクトル。

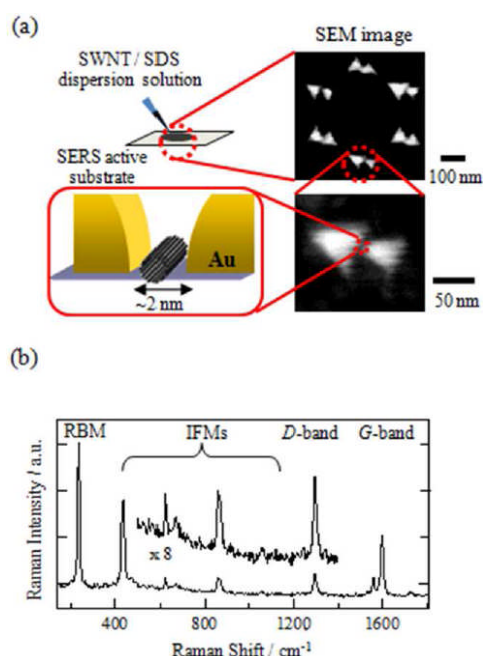


図6. (a)Auナノ二量体上に担持した単層カーボンナノチューブの概念図。(b)観察された表面増強ラマンスペクトル。

ルよりも、100~1000倍程度で大きく観察され

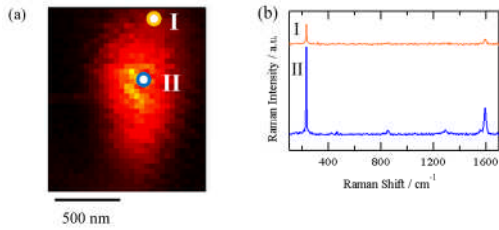


図 7. (a)二次元ラマンマッピング像と(b)I、IIで観察されたラマンスペクトル.

ることが明らかとなった。また、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、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が明らかとなった(図6)。単一SWNTのSERSスペクトルは空間的に広がった分布を持ち、Au二量体近傍において最も強いラマンシグナルが観察されるのも示す。図7(a)は、Au二量体近傍においてAu二量体の長軸方向と平行の直線偏光を照射して観察された波数 240 cm^{-1} のRBM強度の偏光SERSイメージである。二量体より離れた位置IにおけるSWNTからは、図7(b)のスペクトルIに示すように、弱いSERS強度のスペクトルが観察される。一方、増強電場が誘起している二量体間近傍のSWNTにおいては、スペクトルIIに示すように強いSERS強度が得られた。以上、Au二量体間近傍の増強電場内に存在するSWNTの局部から最も強いSERSシグナルが観察されるのが示された。(6)偏光応答異方性を有するGバンドに着目し、光増強場特性についても検証を行った。ナノチューブのグラフェン骨格振動由来のGバンドは、その一次元構造から主に非全対称振動モードの E_2^- , E_2^+ , 全対称振動モードの A^+ モードから構成される。また、チューブ軸に対する入射偏光方位により光学遷移に関与する準位が異なるため、各モードは図8に示すような入射偏光と散乱光の関係を満たすときに観察される。図9には、いくつかの異なる観察サイトにおいて、RBMの波数からそれぞれ直径 0.86nm の単一SWNTからのSERS信号であることを確認の上、観察を行ったGバンドスペクトルを示した。同一直径のSWNTであるが、Gバンドの E_2^+ ならびに A^+ モードが選択的に観測されていることがわかる。これは金属ナノギャップにおいて、偏光方位が高度に規定された電場が単一のSWNTに印可されていることを示している。一般に、ナノチューブは入射電場方位が軸平行の場合に大きな光吸収をもつため、観察されるGバンドスペクトルは主に A^+ モードに起因する。しかしながら本研究で観察された明瞭な E_2^- , E_2^+ モードは、光増強電場において、偏光方位が高度に規定された電場により軸垂直励起が効率よく誘起する結果も示された。

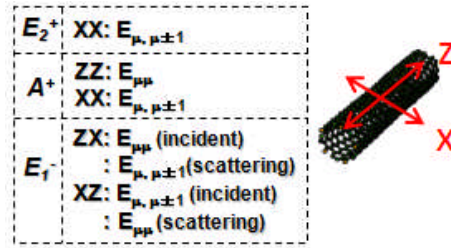


図 8. 光学遷移のチューブ軸に対する入射偏光方位依存性.

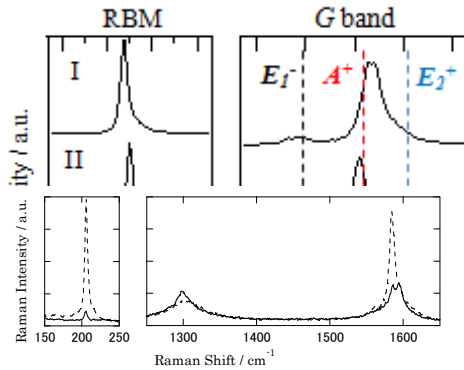


図 10. カイラル指数(11,0)の単層カーボンナノチューブのSERSスペクトル.

図 9. カイラル指数(11,0)の単層カーボンナノチューブのSERSスペクトル.

(7)金属ダイマー構造に円偏光が照射された際、ダイマーのギャップ部において旋光方位に依存した局所電場が形成されることが予測されている。そこで、SWNTが存在するAuナノダイマーに対して右円偏光ならびに左円偏光を照射し、円偏光SERS測定を行った。得られたSERSスペクトルについて各入射円偏光に対するSERSシグナル強度、Gバンドスペクトル形状を比較すると、サイトごとに異なる振動強度変化、形状変化が観測された(図10)。Gバンドのスペクトル形状はSWNTが構成する A_{1g} , E_{1g} , E_{2g} 対称の振動の数とSERSシグナル強度の違いにより規定される。振動数はSWNTの直径に、SERSシグナル強度はSWNTのカイラリティと局在プラズモン電場による分極の方向に依存して決まる。得られたSERSスペクトルからは波数の変化は観測されておらず、各対称性の振動モードのSERSシグナル強度比の変化が観測された。従って、円偏光照射によりAuナノダイマー間の局在プラズモン電場の方位が変化、それによるSWNTの異方的な分極、励起が示唆される。本研究では入射円偏光の旋光性による局在プラズモン共鳴の制御、それに伴うSERSスペクトルの変化の解析による微小領域におけるSWNTの評価が可能であることが実験的に証明されたものと考えている。さらに、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理論的計算からも明らかとなった。つまり、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可能であると考えられる。

(8)電気化学制御下において、ナノチューブの欠陥成分由来の 1300cm^{-1} 近傍の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(図11)。局所光増強電場により、欠陥生成に関与した振動モードが選

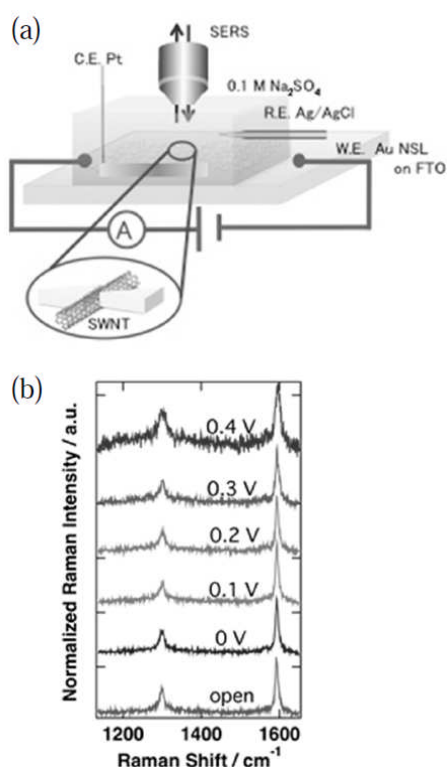


図 11. 電気化学制御下における、Au 二量体構造に担持された単層カーボンナノチューブの概念図。(b)各電気化学電位における表面増強ラマンスペクトル。

択的に振動励起されたものと示唆される。また、この結果は、単一欠陥構造を一つ一つ導入可能であること、また、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も示した。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 55 件)

① M. Takase, Y. Sawai, H. Nabika and K. Murakoshi "Detection of Adsorption Sites at the Gap of a Hetero-metal Nano-dimer at the Single

Molecule Level" J. Photochem. Photobiol. A (2011) in press. 査読あり

② F. Nagasawa, M. Takase, H. Nabika and K. Murakoshi "Polarization Characteristics of Surface-enhanced Raman Scattering from a Small Number of Molecules at the Gap of a Metal Nano-dimer", Chem. Commun., 47, 4514–4516 (2011). 査読あり

③ H. Nabika, M. Takase, F. Nagasawa and K. Murakoshi "Toward Plasmon-Induced Photoexcitation of Molecules", J. Phys. Chem. Lett. 1 (16), 2470-2487 (2010). 査読あり

B. 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

④ Y. 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

⑤ Y. 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. Sci. Spectros. 52, 142-149 (2007). 査読あり

〔学会発表〕(計 251 件 内招待講演 : 7 件)

① K. Murakoshi "Catalytic Activity of An Individual Single-Walled Carbon Nanotube using Surface-Enhanced Raman Scattering", Novel Nanostructures and Catalysis -Seeking for Breakthrough- 2010/7/24 Lake Toya, invited.

② 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

③ K. Murakoshi "In-situ observation of a single molecule in strong photon-molecule coupling field at metal nano-gap" The 3rd Taiwan-Japan Joint Symposium on Organized Nanomaterials and Nanostructures Related to Photoscience, 2010/3/22-3/24 Hualien, Taiwan, invited.

④ K. Murakoshi "Structural Dependence on the Molecular Segregation at Metal Nanogate", 12th SNU and Hokkaido University Joint Symposium On Nano Green Chemistry for Sustainable Society, 2009/11/19-20 Seoul, Korea, invited.

〔図書〕(計 2 件)

① H. Nabika and K. Murakoshi John Wiley and

Sons Ltd: *Molecular Nano Dynamics* "Molecular segregation at periodic metal nano-architectures on solid surface" p1200 (2009).

②並河 英紀、村越 敬 "金属ナノ・マイクロ粒子の形状・構造制御技術" 第8章 米澤 徹、シーエムシー出版 (2009)

〔産業財産権〕

出願状況 (計2件)

①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 シヤウキイ

権利者：北海道大学

種類：特許

番号：出願 PCT/JP2011/055689

出願年月日：2011年3月10日

国内外の別：国内

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

並河 英紀 (NABIKA HIDEKI)

北海道大学・大学院理学研究院・助教

研究者番号：30372262

(3) 研究分担者

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