

平成 30 年 6 月 8 日現在

機関番号：10101

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2016～2017

課題番号：16K17848

研究課題名(和文) 局在プラズモンによる分子制御技術の創出

研究課題名(英文) Establishment of the Novel Molecular Manipulation Technique using Localized Surface Plasmon Resonance

研究代表者

南本 大穂 (Minamimoto, Hiro)

北海道大学・理学研究院・助教

研究者番号：80757279

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：本研究課題では、金属ナノ構造への光照射に伴い形成する光局在場内で生じる輻射圧を効率的に分子へと付与することで、分子捕捉作用による局所化学反応制御技術の確立を目指した。プラズモン特性を規定した種々の金属構造や多様な波長を用いて、分光測定を通じて分子補足の可能性を調査した。さらには電気化学電位を可変とする系を構築することで分子の表面配向を制御し、分子選択性を任意に変化させることにも挑戦した。以上の検証を通じて局在光電場による新しい化学反応制御技術を確立し、反応選択性、効率、速度を任意に制御可能とする新たな概念を打ち立てることを研究の目的とした。

研究成果の概要(英文)： In the present investigation, we have tried to establish the novel molecular manipulation method using localized surface plasmon resonance. Recently, several theoretical studies have expected that very small particles or molecules can be optically trapped in the strong optical field due to its spatial gradient. Based on this fact, we have attempted to observe the plasmonic molecular trapping behavior via surface-enhanced Raman scattering measurements. Furthermore, for the arbitrary control of the molecular trapping behavior, we have introduced the electrochemical method into the system which can control the molecular adsorption state at the metal surface. The present achievements would indicate the possibility for the realization of the future molecular control method and the arbitrary control of the localized chemical reactions.

研究分野：電気化学

キーワード：プラズモン 電気化学反応 化学反応制御技術

1. 研究開始当初の背景

金属ナノ構造へ特定波長の光を照射した場合、金属の自由電子の集団振動である局在表面プラズモン共鳴(LSPR)が誘起される。その際、金属構造表面には光エネルギーが高度に局在した強い光増強場が形成する。この強電場空間内では、光と物質が強く相互作用することが可能になる。近年では、理論と実験の両面から数多くの興味深い光化学現象が発現することが明らかになりつつある。最近になって、局在電場内の極端な電場勾配により生じる輻射圧ポテンシャルにより、分子のブラウン運動等の熱揺動の力を超えて分子を金属ナノ構造近傍にて捕捉し得ることが計算により予想された。この事実は、これまでの光物質操作技術を飛躍的に向上し得るブレイクスルーとして期待されている。

2. 研究の目的

本課題では、プラズモンアクティブな金属ナノ構造を作製し、誘起される LSPR を駆動力とした分子捕捉作用と、それによる局所化学反応制御技術の確立を目的とした。分子に異方的に付与される力は、励起光強度、分子の分極率、電場の空間勾配に依存する。ブラウン運動によって生じる力は等方的で方向性を持たないため、系を精密に制御することによってプラズモンによる分子トラッピングの自在制御が期待される。実験では種々の金属構造や波長を用いて、分光測定を通じて分子補足の可能性を調査する。さらに電気化学電位を可変とする系を構築することで分子の表面配向を制御し、分子選択性を任意に変化させることにも挑戦する。以上の検証を通じて局在光電場による新しい化学反応制御技術を確認し、反応選択性、効率、速度を規定する新規な外部摂動としてその汎用性を拡張する。

3. 研究の方法

本申請課題における研究では、光局在場における分子補足作用を、表面増強ラマン散乱(SERS)観測法を駆使することにより議論する。プラズモニック金属構造としては、導電性基板上に、テンプレート法や電子線リソグラフィ法等の技術を用いて、高効率にプラズモン場を発現する金属ナノ構造を作製し、使用する。補足対象分子は、ラマン活性が高い bpy 分子や、ある種の電気化学条件下においてラマン活性が発現する水分子とする。それらを用いる際は、単一系に加え、同位体共存下でも同様の測定を行い、本系の特色を明らかにする。測定の際には電気化学電位を制御し、各電極電位に依存して変化する分子の配向等の因子が、プラズモニック分子操作に対してどのように作用するかを明らかにする。上記の検討により得られた知見を基に、異なる波長域、偏向光で選択的にプラズモン分子捕捉による反応位置制御へと展開する。これにより、照射光波長に依存したトラッピ

ング作用の制御や、異種分子を空間選択的に光の回折限界以下の空間制度で配置することが可能となる技術が期待される。

4. 研究成果

(1) 導電性基板上にテンプレート法を用いて数ナノメートル程度の間隙を有する金二量体構造を基板表面一様に作製し、その電気化学電位を制御可能な系を構築することで、局所場における分子挙動の評価を可能とした。図1に示すように電気化学表面増強ラマン散乱法により分子由来のラマン散乱強度の経時変化を追跡した結果、特定の電気化学電位において分子の捕捉効果が再現よく発現することを確認した。この理由としては、使用した分子が特定の電気化学電位に依存して金属電極表面に対する吸着配向を変化させるため、吸着状態の制御が再現性の高い分子制御において極めて重要であるためであると予想できる。興味深いことに、分子捕捉効果が電気化学電位に対して可逆的であり、かつ相対分子数が励起光強度に依存することも明らかにした。これら全ての事実は、光局所場における物質捕捉効果の制御因子として、光局所場のデザインに加えて電気化学電位もその制御因子になり得るという事実を示唆しており、局所観測場における分子運動制御に向けては極めて重要な知見と言える。

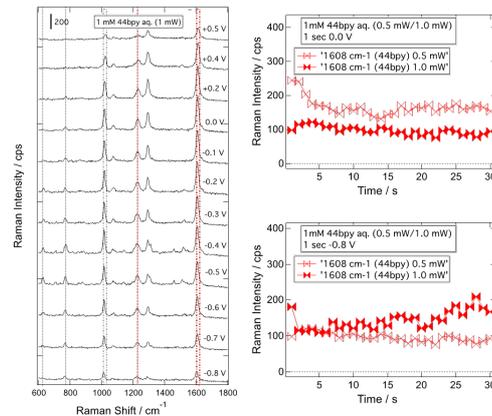


図1. ピピリジン分子を用いて各電位で取得した電気化学 SERS スペクトル(左)。各電位における光照射時間に対する特定バンドのラマン散乱強度変化(右)

次なる試みとして、2種類の構造異性体を混合した試料溶液を用いて同様の検討を試みた。各電気化学電位において取得した SERS スペクトルを図2に示している。特に負電位側の電位領域において、金属表面の優先吸着種が入れ替わる様子が確認できる。それぞれの分子が優先吸着種として観測される電気化学電位において、光照射時間の増加に伴うラマン散乱強度を調査したものが図2の右である。明らかに時間照射に対して選択的に散乱強度が増加するさまが確認できる。これは電気化学的手法を系に導入することで、分子選択能を有する分子操作技術の実現を強く示唆する結果であると考えている。

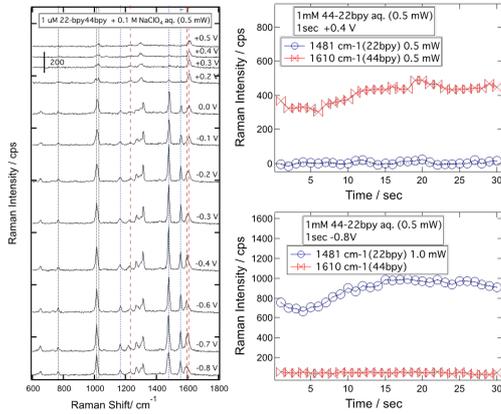


図2. 2種類の構造異性体分子存在下において各電位で取得した電気化学SERSスペクトル(左)。異なる電位で取得した光照射時間に対するそれぞれの分子由来のラマンバンドの散乱強度変化(右)

上記の検討に加えて、プラズモンの光学特性を厳密に規定し、かつ単一の局在場での分子挙動を詳細に調査するために、電子線リソグラフィ手法を用いて図に示すような種々の bow-tie 構造を作製し、単一サイトでの電気化学SERS測定を同位体混合溶液中で行った。結果は図3に示すが、それぞれの電位領域における優先吸着分子由来のラマン散乱が、光照射の増加に伴い徐々に増加する挙動が確認された。これは前述の結果と同様、プラズモン場における電場勾配が選択的に分子に印可されたためであると考えられる。興味深いことに、負電位領域において散乱強度の一時的な増加が確認されるが、これは局在電場空間内への分子の出入り挙動を反映した結果であると予測される。それぞれの分子に光圧が作用する方向は分子の吸着配向により規定される分極率に依存する。理論計算により求めたそれぞれの分極率は、正電位側で得られた結果をよく再現するものであったが、負電位領域で観測された実験事実を説明することは困難であった。これは分子操

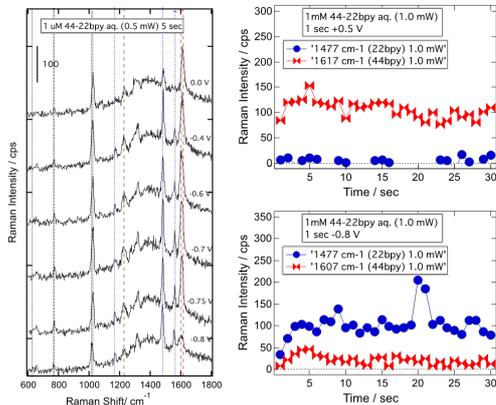


図3. 2種類の構造異性体分子存在下において各電位で取得した電気化学SERSスペクトル(左)。異なる電位で取得した光照射時間に対するそれぞれの分子由来のラマンバンドの散乱強度変化(右)

作の際に、配向規定によるドメイン構造形成等の影響により光と分子の相互作用が著しく増大するような効果が発現するという事実を示唆している。以上の検討を通じて、分子選択能を有する分子操作技術の可能性が示され、将来の局所分子操作による化学反応制御実現の可能性が強く支持された。

(2) 局所ナノ空間における化学反応制御を目指して、電気化学反応が進行する金属電極表面をSERSにより調査した。これまでの多くの先行研究により、本来ラマン活性が低い水分子が、電極の電気化学電位を水素発生が進行するような負電位領域に保持することで電極表面に存在する水分子のSERSスペクトルが取得可能になることが明らかになっている。負電位領域におけるラマン散乱の著しい増加に関しては未だ明確な答えは得られていないが、水素発生反応に伴い電極表面に吸着する水との特異的な電荷移動過程に起因すると予想されている。つまり、形成するプラズモン場において、水分子と光の場が強く相互作用をしているということである。このことを考慮に入れると、水分子と光電場が相互作用している場合においては、進行する電気化学反応に対して何らかの影響を及ぼす可能性を有すると容易に予想される。

本取り組みでは、同位体存在下において、様々な金属種、同位体混合比、過電圧等の因子を変化させながら電気化学SERS測定を行うことで、分子操作技術を駆使した電気化学反応変調に取り組んだ。得られた成果として、ある種の特定の金属、励起光波長を用いた条件にのみ特異的に、図4に示すように同位体種が選択的に電極表面で局所規則構造を形成する様子が確認された。この事実は、光照射により電極表面に形成した局在光増強場内において、通常の電気化学反応とは異なる

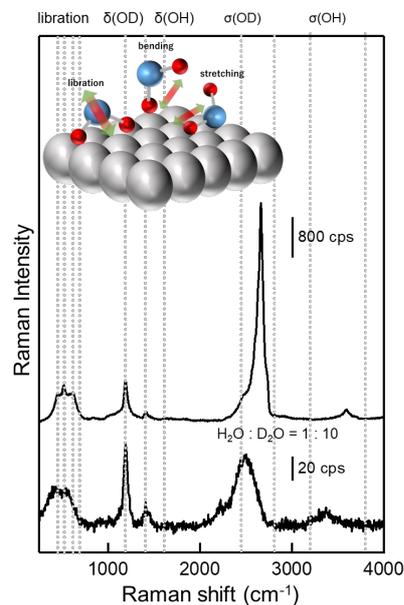


図4. 重水混合溶液において取得した電気化学SERSスペクトル。通常の混合溶液のSERSスペクトル(下)と得られた異常スペクトル(下)

事象が発現している可能性を強く支持するものである。また、得られる規則構造の電気化学電位依存性も確認しており、過電圧の変化に伴う同位体反応性と電極表面の局所で形成する構造が、密接に関わっているという可能性も示された。

(3) 分子操作技術の確立に向けては、如何に光の場のエネルギーを効率よく物質に転写するかが鍵といえる。それに向けては、効率よく光エネルギーを長時間局所場にエネルギーをとどめる必要がある。しかしながら、金属ナノ構造は、双極子放射による散乱やモードの励起失活に支配されるプラズモンの励起寿命が存在するために、励起寿命にはある程度の限界が存在する。一方で、金属微粒子を二次元格子状に配置した格子構造の場合、個々の金属微粒子からの散乱光が隣接粒子のプラズモン誘起に再度利用されることで表面格子共鳴と呼ばれる新たなプラズモンモードを誘起される。このモードは、格子構造平面内に光共鳴的に閉じ込められるために、局在系と比較してより長い励起寿命を有し、より強い増強電場を形成する。そこで、電気化学的手法を系に導入することで、表面格子共鳴の精密制御を行い、光捕捉能の更なる向上の可能性について検討を試みることで、反応場を広域な二次元平面へと展開することを試みた。

電子線リソグラフィにより導電性ガラス基板上に金格子構造を作製し、ハロゲンイオンを含む電解質溶液中にて定電位を印加しながら酸化溶解することで個々の金粒子のサイズを制御した。この際 *in-situ* 顕微消光測定法により、溶解による金のサイズ変化に起因する表面格子共鳴の変化を評価した。得られた消光スペクトルを図5に示すが、電位印加時間の増加に伴いピーク波長が 50 nm

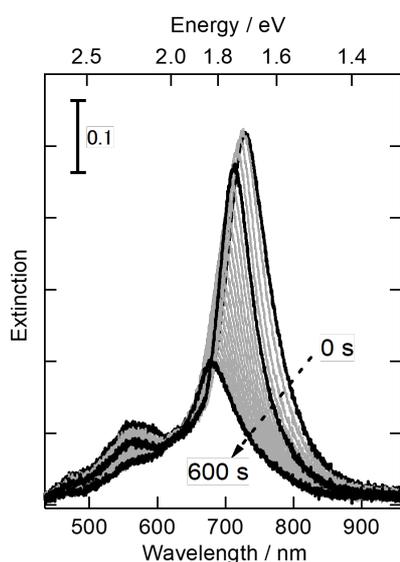


図 5. 表面格子構造の電気化学溶解反応の進行に伴う格子プラズモン共鳴の光学特性変化。

程度短波長側にシフトする様子が観測された。これは、定電位電気化学溶解により電子線リソグラフィ法では困難なサブナノメートルスケールでの構造整形が成されていることを示している。またこの際、スペクトルの半値幅が反応の進行に伴い減少することが確認された。具体的には、電位印加開始より 120 秒後に半値幅が極小値 0.145 eV に達した。半値幅はプラズモンの励起寿命に起因する物理量であり、線幅が減少することはプラズモン励起寿命の長寿命化を意味している。つまり、本手法により表面格子共鳴の光捕捉能が著しく向上したことを意味しており、局所分子操作場への利用を期待させるものであることが示された。

5. 主な発表論文等

(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 9 件)

1. H. Minamimoto, S. Oikawa, T. Hayashi, A. Shibasaki, X. Li, K. Murakoshi, "Electrochemical Fine Tuning of the Plasmonic Properties of Au Lattice Structures" *J. Phys. Chem. C*, in press, 査読有, (2018)
DOI: 10.1021/acs.jpcc.8b01495
2. X. Li, M. D. Paul, O. Paul, H. Minamimoto, K. Murakoshi, "Plasmonically Enhanced Electromotive Force of Narrow Band Gap Quantized PbS Dots Based Photovoltaics" *Phys. Chem. Chem. Phys.*, in press, 査読有, (2018)
DOI: 10.1039/C8CP00767E
3. R. Zhou, S. Yasuda, H. Minamimoto, K. Murakoshi, "Sensitive Raman Probe of Electronic Interaction between Monolayer Graphene and Substrate under Electrochemical Potential Control", *ACS Omega*, **3**(2), 2322–2328, 査読有, (2018).
DOI:10.1021/acsomega.7b01928
4. F. Kato, H. Minamimoto, F. Nagasawa, Y. Yamamoto, T. Itoh, K. Murakoshi, "Active Tuning of Strong Coupling States between Dye Excitons and Localized Surface Plasmons via Electrochemical Potential Control", *ACS Photon.*, **5**(3), 788–796, 査読有, (2018).
DOI:10.1021/acsp Photonics.7b00841
5. S. Oikawa, H. Minamimoto, X. Li, K. Murakoshi, "Nanoscale Control of Plasmon-active Metal Nanodimer Structures via Electrochemical Metal Dissolution Reaction", *Nanotechnol.*, **29**(4), 045702, 査読有, (2018).
DOI:10.1088/1361-6528/aa9e78
6. H. Minamimoto, S. Oikawa, X. Li, K. Murakoshi, "Plasmonic Field Focused to Molecular Size", *ChemNanoMat.*, **3**(12),

- 843-856, 査読有, (2017).
DOI: 10.1002/cnma.201700149
7. S. Oikawa, H. Minamimoto, K. Murakoshi, "Reversible Electrochemical Tuning of Optical Property of Single Au Nano-bridged Structure via Electrochemical Under Potential Deposition", *Chem. Lett.*, **46**(8), 1148-1150, 査読有, (2017).
DOI:10.1246/cl.170427
 8. H. Minamimoto, F. Kato, F. Nagasawa, M. Takase, K. Murakoshi, "Electrochemical Control of Strong Coupling States Between Localized Surface Plasmons and Molecule Excitons for Raman Enhancement", *Faraday Discuss.*, **205**, 261-269, 査読有, (2017).
DOI:10.1039/C7FD00126F
 9. Y. Yonezawa, H. Minamimoto, F. Nagasawa, M. Takase, S. Yasuda, K. Murakoshi, "In-situ Electrochemical Surface-Enhanced Raman Scattering Observation of Molecules Accelerating the Hydrogen Evolution Reaction", *J. Electroanal. Chem.*, **800**, 7-12, 査読有, (2017).
DOI:10.1016/j.jelechem.2017.04.049
- [学会発表](計 28 件)
1. 南本大穂, 加藤郁也, 村越 敬, "電気化学的アプローチによる新規光 - 物質相自在制御の試み", 電気化学会第 85 回大会, 東京都 (2018).
 2. 南本大穂, 村越 敬, "同位体存在下における電気化学水素発生反応の分子挙動の解明", 電気化学会第 85 回大会, 東京都 (2018).
 3. S. Oikawa, H. Minamimoto, K. Murakoshi, "Electrochemical Tuning of Gap Distance of Au Nanodimer in a Single nm Scale", 2017 年光化学討論会, 仙台市 (2017). <発表賞受賞>
 4. 安田健介, 南本大穂, 周 睿風, 保田 諭, 村越 敬, "ラマン分光法によるプラズモン光電変換系における電荷移動過程評価", ナノ学会第 15 回大会, 札幌市 (2017). <ポスター賞受賞>
 5. 及川隼平, 南本大穂, 村越 敬, "電気化学 Au ナノ構造制御と顕微散乱分光評価", ナノ学会第 15 回大会, 札幌市 (2017). <ポスター賞受賞>
 6. 及川隼平, 南本大穂, 村越 敬, "Au 二量体ナノ構造間隙の電気化学制御", 第 33 回ライラックセミナー・第 23 回若手研究者交流会, 小樽市 (2017). <ポスター賞受賞>
 7. 南本大穂, 及川隼平, 村越 敬, "表面増強ラマン散乱を用いた固液界面における水素発生プロセスの解明", 2017 年電気化学秋季大会, 長崎市 (2017).
 8. 南本大穂, 及川隼平, 村越 敬, "電気化学手法を用いたプラズモン金属ナノ構造の極限幾何形状制御", 2017 年電気化学秋季大会, 長崎市 (2017).
 9. 南本大穂, 及川隼平, 保田 諭, 村越 敬, "電気化学的アプローチによる金属ナノ構造のプラズモン特性制御", 電気化学会第 84 回大会, 八王子市 (2017).
 10. 南本大穂, 村越 敬, "表面増強ラマン散乱測定による電気化学水素発生下の水分子挙動の観測", 電気化学会第 84 回大会, 八王子市 (2017).
 11. 南本大穂, 村越 敬, "表面増強ラマン散乱測定を用いた電気化学水素発生反応における同位体効果の解明", 第 11 回分子化学討論会, 仙台市 (2017).
 12. 南本大穂, 村越 敬, "局所反応活性サイトの可視化による電気化学水素発生反応の同位体効果の解明", 2017 年光化学討論会, 仙台市 (2017).
 13. H. Minamimoto, K. Murakoshi, "Observation of Isotopic Effect on Hydrogen Evolution Process using In-situ Electrochemical Surface Enhanced Raman Scattering", the 8th International Conference on Metamaterials, Photonic Crystals and Plasmonics, Seoul, Korea (2017). <招待講演>
 14. H. Minamimoto, K. Murakoshi, "Observation of Water/Deuterium Molecules on Hydrogen Evolution Process via Surface Enhanced Raman Scattering Measurements", The 28th International Conference on Photochemistry, Strasbourg, France, (2017).
 15. H. Minamimoto, K. Murakoshi, "Surface-Enhanced Raman Scattering Measurements Monitoring Isotopic Effect on Hydrogen Evolution Reaction", 2017 International Workshop on Electrofield Interfaces for Energy Conversions, Kanagawa, Japan, (2017).
 16. H. Minamimoto, S. Oikawa, K. Murakoshi, "Fine Tuning of Plasmonic Properties for Au Nano-Structures by Electrochemical Metal Dissolution/Deposition", the 8th International Conference on Metamaterials, Photonic Crystals and Plasmonics, Seoul, Korea (2017). <招待講演>
 17. H. Minamimoto, J. Zhang, X. Li, K. Murakoshi, "Plasmon Active Site for Nanosized Polymerization", The 4th Optical Manipulation Conference 2017, Yokohama, Japan (2017).
 18. 安田健介, 南本大穂, 周 睿風, 保田 諭, 村越 敬, "グラフェン複合プラズモン光電変換系における電荷移動過程の解明", 2016 年電気化学会北海道支部・東海支部合同シンポジウム, 札幌市 (2016). <ポスター賞受賞>
 19. 加藤郁也, 脇坂優美, 南本大穂, 村越 敬, "電気化学制御下における強結合分子系の in-situ 分光評価", 第 32 回ライラックセミナー・第 22 回若手研究者交流会, 小

- 樽市 (2016).<ポスター賞受賞>
20. 及川隼平, 大貫温順, 木村夏実, 南本大穂, 村越 敬, “Au ナノ二量体構造の in-situ 電気化学顕微散乱分光評価”, ナノ学会第 14 回大会, 北九州市 (2016).<ポスター賞受賞>
 21. 南本大穂, “局所光電場空間内における電気化学反応の観察”, 第 32 回ライラックセミナー・第 22 回若手研究者交流会, 小樽市 (2016).<招待講演>
 22. 南本大穂, 戸田貴大, 二嶋 諒, 保田 諭, 村越 敬, “プラズモン誘起化学反応における局所反応活性サイトの可視化”, ナノ学会第 14 回大会, 北九州市 (2016).
 23. 南本大穂, 戸田貴大, 保田 諭, 村越 敬, “プラズモニック光電変換極における電子移動過程の解明”, 第 77 回応用物理学会秋季学術講演会, 新潟市 (2016).
 24. H. Minamimoto, S. Yasuda, K. Murakoshi, “Observation of Water Molecules at Hydrogen Evolution Process using in-situ Electrochemical Surface-Enhanced Raman Scattering”, 67th Annual Meeting of International Society of Electrochemistry, Hague, Netherlands (2016).
 25. H. Minamimoto, S. Yasuda, K. Murakoshi, “Electronic Excitation induced by Confined Electromagnetic Field at Electrified Interfaces”, the XIVth International Conference on Electrified Interfaces, Singapore (2016).<招待講演>
 26. H. Minamimoto, S. Yasuda, K. Murakoshi, “In-situ Surface-Enhanced Raman Scattering Observation of Water Molecules at Hydrogen Evolution Electrodes”, 9th Asian Photochemistry Conference, Singapore (2016).
 27. K. Murakoshi, H. Minamimoto, T. Toda, X. Li, “Plasmon-Induced Deposition of Conductive Polymer on Au Nanostructured TiO₂ Electrode”, 229th ECS Meeting, San Diego, America (2016).<招待講演>
 28. Y. Yonezawa, H. Minamimoto, F. Nagasawa, M. Takase, S. Yasuda, K. Murakoshi, “In-situ Observation of Molecules Catalysis for Hydrogen Evolution Reaction”, 9th Asian Photochemistry Conference, Singapore (2016).<招待講演>

〔図書〕(計 3 件)

1. 安田健介, 李笑璋, 南本大穂, 周 睿風, 保田 諭, 村越 敬, “ラマン分光法によるプラズモニック光電変換系における電荷移動過程評価”, ナノ学会会報, **16**(1), 31-34 (2017).
2. 及川隼平, 南本大穂, 村越 敬, “電気化学 Cu 単原子層修飾手法を用いた Au ナノ二量体構造の光学特性可逆制御”, ナノ学会会報, **16**(1), 15-18 (2017).
3. X. Li, H. Minamimoto, S. Yasuda, K.

Murakoshi, “Surface-Enhanced Raman Spectroscopy for the Characterization of Semiconductor Nanostructure Surfaces”, Chap. 8, 163-180, in *Frontiers of Plasmon Enhanced Spectroscopy*, **Volume 1**, Eds.: Y. Ozaki, G.C. Schatz, D. Graham, T. Itoh, American Chemical Society (2016).

6 . 研究組織

(1)研究代表者

南本 大穂 (MINAMIMOTO, Hiro)

北海道大学・理学研究院・助教

研究者番号 : 80757279