

令和 2 年 6 月 10 日現在

機関番号：13903

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2018～2019

課題番号：18K18999

研究課題名（和文）長距離伝搬モードを利用した非プラズモニック金属のプラズモニクス利用

研究課題名（英文）Plasmonic use of non-plasmonic metals based on long-range surface plasmon mode

研究代表者

池田 勝佳（Ikeda, Katsuyoshi）

名古屋工業大学・工学（系）研究科（研究院）・教授

研究者番号：50321899

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 4,800,000円

研究成果の概要（和文）：物質の電子構造に起因して同じ物質での共存が難しい複数の機能性を融合利用し、新たな機能性を実現する例の一つとして、非プラズモニック金属のプラズモン共鳴を強化することを試みた。その結果、誘電損失の大きい遷移金属表面において従来の100倍強いプラズモンモードを発現させることに成功した。本成果の活用例として、白金表面での電気化学表面増強ラマン計測を行い、高い検出感度が出ることを実証した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

複数の機能性を融合すれば、その協同効果による新たな機能創発につながり、新規機能性材料の開発において大きな可能性を開ける。しかし、それぞれの機能性発現に関与している電子状態が相反する場合が多く、このようなマルチ機能性材料開発の障害となっている。本研究では、d電子由来の機能性とsp電子由来のプラズモン光学特性の両立に対して独自の的方法論によって解決策を提示した。本成果は、光機能とd電子機能性の融合した新規光機能の創発において新しい可能性を開くものである。例えば、光化学反応の革新による光エネルギー利用など、様々な方向性に対して今後の発展が期待される。

研究成果の概要（英文）：It is difficult to develop multi-functional materials when their functions are competitive due to the requirement for the electronic nature. In this study, plasmon resonances of non-plasmonic metals were successfully boosted using a strongly coupled two-interface slab mode. We experimentally demonstrated that Raman scattering signals were indeed significantly enhanced at Pt surface under electrochemical conditions. This strategy provides us a novel avenue for designing plasmonic applications such as plasmon-induced chemical reactions and surface-specific spectroscopic method for the molecular-scale investigation of electrocatalytic reactions.

研究分野：光物理化学

キーワード：表面プラズモン 長距離伝搬モード 非プラズモニック金属

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

金属自由電子の集団運動であるプラズモン共鳴は、光を制御する新しい技術基盤として注目を集めてきた。プラズモン共鳴を使った光エネルギーの局在化では、回折限界を超えるナノ領域における光制御を可能とし、従来の光学技術では不可能な様々な光制御法への展開が研究されてきた。この研究分野の起点ともいえる表面増強ラマン散乱という表面振動分光法は、それ自体は比較的古くから知られている現象であるが、プラズモニクスとの融合によって近年更なる技術的進展を見せている。この表面振動分光研究の過程において、プラズモン共鳴によって金属表面で光反応が誘起されているのではないかと議論が注目を集めるようになってきた。そのメカニズムとして、プラズモン共鳴の緩和過程で生じるホットエレクトロンやホットホールが電子移動反応を誘起している可能性が取りざたされている。これは、プラズモン共鳴によって光化学反応が駆動できる可能性があるということになる。プラズモン共鳴エネルギーは金属ナノ構造の形状によって制御できるため、従来の色素増感タイプの光化学反応とは全く異なる技術へと展開できる可能性を秘めている。このように、単なる光制御技術を超えた新しい光機能性を追求する上で、克服すべき大きな課題が一つある。一般に、強いプラズモン共鳴を示す金属は、金・銀・銅などの貴金属であることが知られている(プラズモニック金属)。一方、前述の光誘起電子移動の反応効率に関係する電極触媒活性は、白金やパラジウムなどの遷移金属で高い傾向にあるが、これらの金属ではプラズモン共鳴が非常に弱いことが知られている(非プラズモニック金属)。このように両者が相反する傾向は、プラズモン共鳴が sp 伝導電子と関係しているのに対して、触媒能や磁性などの様々な金属機能性が局在 d 電子に関係していることから理解される。前述のプラズモン誘起光反応の効率を向上させるには、両者の機能性を同時に向上させることが不可欠であるが、金属の電子構造を考えれば不可能に近い要請である。そこで 2 種類の金属を併用する方法などが模索されているが、本質的な課題解決には至っていない。複数の機能性の共存が可能になれば、機能同士の協同的な効果など様々な相乗効果も期待される。したがって、その実現に向けた課題解決、すなわち非プラズモニック金属での強いプラズモン共鳴の実現が強く望まれている状況であった。

2. 研究の目的

金属のフェルミ準位近傍の sp 伝導電子に由来するプラズモニック特性と d 電子に由来する各種機能性を同時に高いレベルで融合利用する新たな方法論として、非プラズモニック金属のプラズモン共鳴を構造設計によって高める方法論を検討する。これにより、機能性金属の様々な性質を生かしたプラズモニクス技術を実現し、光機能性の創発につなげることを目的とした。

3. 研究の方法

sp 電子由来の機能性と d 電子由来の機能性を高いレベルで両立するには、金属材料の電子状態を変えない新たな方法論が必要である。本研究では構造によって共鳴エネルギーが大きく変わるプラズモン共鳴を積極的に制御し、非プラズモニック金属で強いプラズモン共鳴を得る方法論を検討した。一般にプラズモン共鳴を強めるには、金属ナノダイマー構造がよく使われている。この構造に生じる強結合モードの中で、強い光局在状態は低エネルギー側に現れる(σ モード)。この従来法は、プラズモニック金属に対しては効果的であるが、非プラズモニック金属ではその誘電損失が大きな障害となる。そこで本研究では、金属ナノ薄膜両面に生じるプラズモンが結合したスラブモードの利用を検討する。この結合モードは位相の異なる 2 種類が存在し、高エネルギー側の強結合モードにおいて、高い電場増強効果が期待される。ただし、非プラズモニック金属の弱いプラズモン共鳴においても、このような強結合状態が期待されるかどうかは不明である。そこで、電磁場シミュレーションによる最適構造の設計とその実験的検証により強結合状態の発現を確認し、さらに、実際に白金表面でプラズモン共鳴が増強する様子について、表面増強ラマン散乱を使って実証するという方法を採用して研究を行った。

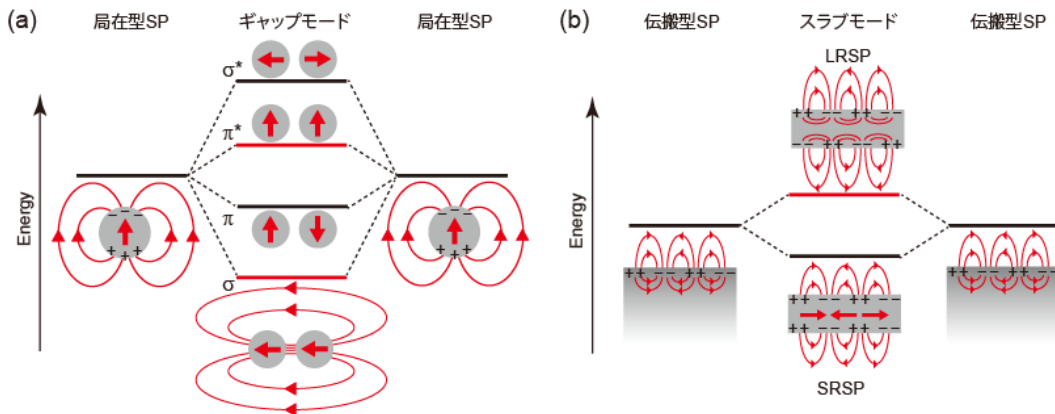


図 1. (a)従来の研究で用いられるナノダイマー構造 (プラズモニック金属に有効) (b) 本研究の対象である薄膜構造

4. 研究成果

(1) 電磁場シミュレーションによる検討

図2は、一般的なプラズモニック構造であるナノダイマー(図1a)について、AgとPtの場合のプラズモン共鳴を計算した結果である。代表的なプラズモニック金属であるAgでは、ダイマー間のギャップを狭めると鋭いプラズモン共鳴ピークが低エネルギーシフトしており、強結合モード特有の挙動が見られる。一方、非プラズモニック金属であるPtでは、ギャップ間隔を狭めても共鳴ピークは観察されず、従来法ではプラズモン共鳴の増強が難しいことが分かる。

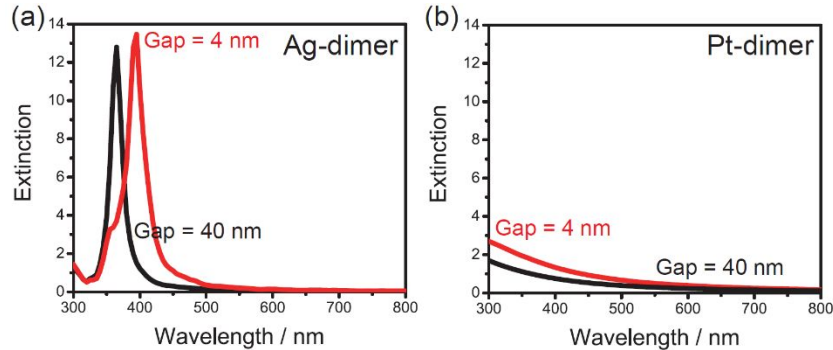


図2. (a)Agと(b)Ptのナノダイマーにおけるプラズモン共鳴の様子。直径40nmの球2個がギャップ間隔40nmもしくは4nmで近接したダイマー構造についてシミュレーションした結果

一方、金属薄膜に生じるスラブモード(図1b)については、プリズム結合によるプラズモン励起を考慮し、図3右に示す構造を採用した。比較のために、金属の片面にだけプラズモンを励起できる状態(図3中央と左)も検討した。それぞれの2次元グラフは、各入射波長と入射角度における反射率を示している。全反射によってプラズモン励起が起こりうる 67° 以上の高角度領域を比較すると、左のKretschmann型ではほぼ全領域で大きな反射損失が起きている。これはプラズモン共鳴というよりは単なる誘電損失であり、光機能性は期待できない。中央のOtto型では近赤外領域にブロードな共鳴が見えている。共鳴角の幅は共鳴の強さと反比例しており、Ptのプラズモン共鳴が弱いことが改めて確認できる。これに対して、右の構造ではOtto型の吸収帯よりも短波長側に鋭い吸収が伸びている様子が確認できる。これが長距離伝搬型のスラブモードであることは、Pt薄膜の厚さを変えた計算によって検証できる。図4は、Pt膜厚20nm、30nm、40nmについて比較した結果である。Pt膜厚が薄くなるほど、特徴的な光吸収帯が短波長側にシフトし、その角度依存性が急峻になる様子(つまり強い共鳴になっている様子)が示されている。したがって、図1bに示す長距離伝搬型のスラブモードが生じ、損失の大きなPt表面で強いプラズモン共鳴を誘起できたことが分かる。このことから、理論計算上は、プラズモン共鳴の弱い金属でも強結合モードの利用が可能であり、金属構造体の工夫でプラズモン共鳴を強められる可能性があることが分かった。

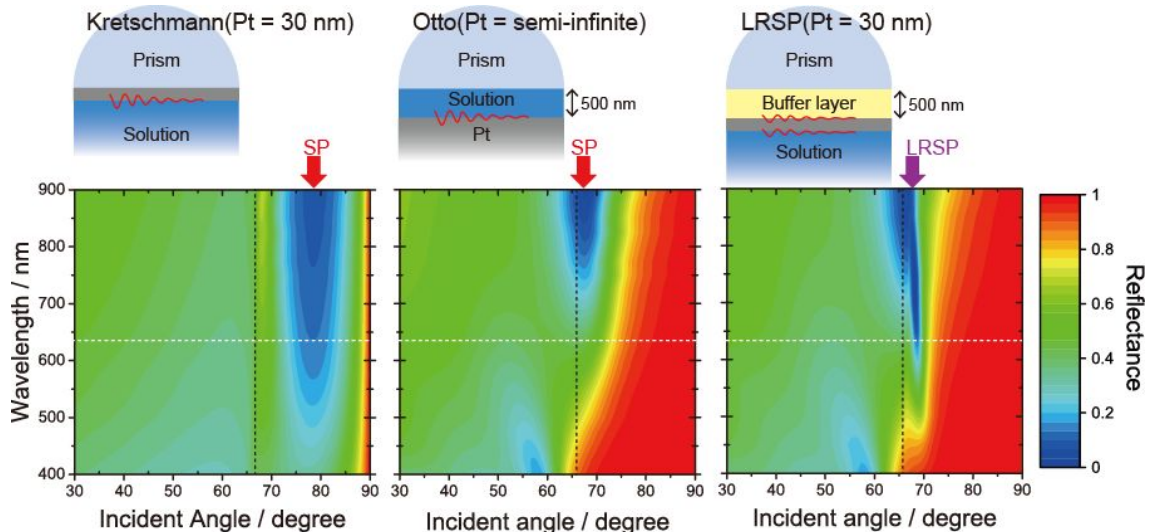


図3. 金属/誘電体界面が1つの構造(Kretschmann型とOtto型)と2つの薄膜構造におけるプラズモン共鳴の様子。誘電体層の屈折率は1.33、プリズムは石英の利用を想定

プラズモン共鳴による電場増強効果を定量的に見積もるために、数値解析による電場増強度の計算を行った。長距離伝搬モードの複素波数は、薄膜厚さ d と入射波長 λ_{in} に対して実部と虚部がそれぞれ次式で表される。

$$k'_{\text{LRSP}} \approx k_0 \epsilon_d^{1/2} \left[1 + \frac{\epsilon_d}{2} \left(\frac{\pi d}{\lambda_{\text{in}}} \right)^2 \frac{(\epsilon_m'^2 + \epsilon_m''^2 - \epsilon_m' \epsilon_d)^2 - \epsilon_d^2 \epsilon_m''^2}{(\epsilon_m'^2 + \epsilon_m''^2)^2} \right] \quad \text{および} \quad k''_{\text{LRSP}} \approx k_0 \epsilon_d^{5/2} \left(\frac{\pi d}{\lambda_{\text{in}}} \right)^2 \frac{\epsilon_m'' (\epsilon_m'^2 + \epsilon_m''^2 - \epsilon_m' \epsilon_d)}{(\epsilon_m'^2 + \epsilon_m''^2)^2}$$

表面増強ラマン散乱で効果を検証することを想定し、電場増強効果によるラマン散乱信号強度の増強度として数値を見積もると、以下の式で計算される(式の詳細は割愛)。

$$EF \approx |E_{10c}/E_0|^4 = \left(\frac{(|q_1|^2 + |k_{\text{LRSP}}|^2) \cos \theta (1 - R)}{k_0 \epsilon_d^{1/2} k''_{\text{LRSP}} \text{Re}\{k_{\text{LRSP}}(\epsilon_d q'_1 + \epsilon_m q'_2)/\epsilon_m q'_1 q'_2\}} \right)^2$$

この式から、Pt 厚さ 20 nm の場合で信号増強度が約 10,000 倍に達する可能性があることが分かった。これは従来の報告が 100 倍前後に留まっていたことを考えると、文字通り桁違いに大きな効果を意味している。しかもこの効果は、構造因子による光学特性制御によって得られた結果であるため、Pt の電子状態自体には変化がない。つまり、Pt 特有の d 電子機能性は保持しているはずであり、d 電子機能性とプラズモン光学特性の融合利用に期待が持てる結果である。

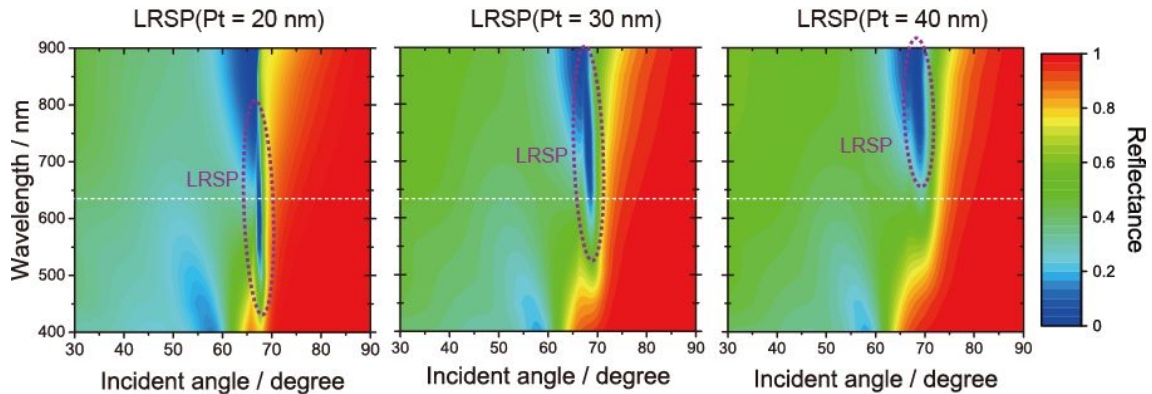


図 4. 長距離伝搬型のスラブモード(LRSP)が Pt 層の厚さによって変化する様子

(2) 実証実験

シミュレーションの結果を実証するために、実際にプリズム構造体を作成した。なお、バッファ層はフッ素系樹脂(屈折率 1.34)をスピコートすることで作成し、Pt 薄膜は電子ビーム真空蒸着で作成した。図 5 に反射率の実測結果を示す。Pt 面と接している誘電層が水(屈折率 1.33)の場合(a)と空気(屈折率 1)の場合(b)を比較したところ、長距離伝搬モードの発現が期待される(a)において強結合モードの存在が確認された。その波長および入射角依存性は、図 4 中央とほぼ同じ結果となった。同じ試料において Pt 界面が空気の場合には、この特徴的な吸収が喪失していることから、長距離伝搬モードの励起を実験的に確認できたと言える。シミュレーションにおける理想モデルと比べると、現実の系では Pt 表面の粗さ、Pt 層の傾き、両界面の屈折率差など、二つの界面の対称性を損なう要素が多くあり、強結合モードの発現に対して障害となりうる。したがって、実験と計算がよく一致する本結果を得たことは、本手法の実用的利用において非常に有意義な結果である。

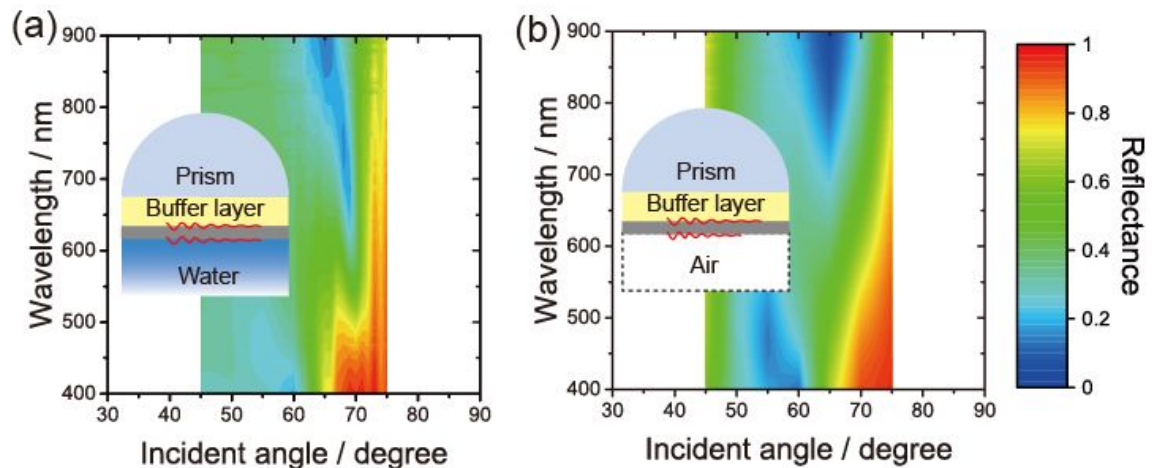


図 5. Pt 厚さ 30 nm の試料における反射率の実測結果。(a)両界面の屈折率が等しくモード結合が生じる条件と(b)屈折率が異なりモード結合が生じない条件の比較

更に、プラズモン共鳴の強化に伴う電場増強効果の実測、更にはプラズモン誘起光反応の検出の両方を兼ねた基礎実験として、上記のプリズム構造を用いた表面増強ラマン散乱スペクトルの測定を試みた。Pt 薄膜を電極として利用することを想定し、プリズムを設置可能な電気化学分光セルを設計して実験を行った。ラマン測定では、モデル分子として鉄フタロシアニンを Pt

表面に吸着させた。図 6(a)は、モード結合の有無による信号強度の違いを比較した結果を示している。モード結合が生じる条件では、明瞭なラマンスペクトルが観察されたのに対して、モード結合が生じない条件では全く信号が検出されなかった。また、図 6(b)では、反射率の入射角依存性とラマン信号強度の入射角依存性が非常に良い一致を示しており、長距離伝播モードの励起による信号増強が確認された。入射角が共鳴条件から外れると信号が見えなくなることから、非常に大きな信号増強が起こっていることが確認できるが、増強度の定量解析は現在行っているところである。理論的に予測された増強度が得られているかどうかについて検証が必要であるものの、非プラズモニック金属に強いプラズモン共鳴が誘起出来ることが実験的に証明されたと言える。また、図 7 に示す通り電極電位による信号応答も確認でき、本手法の様々な応用展開に向けた基礎的な検証を行うことが出来た。

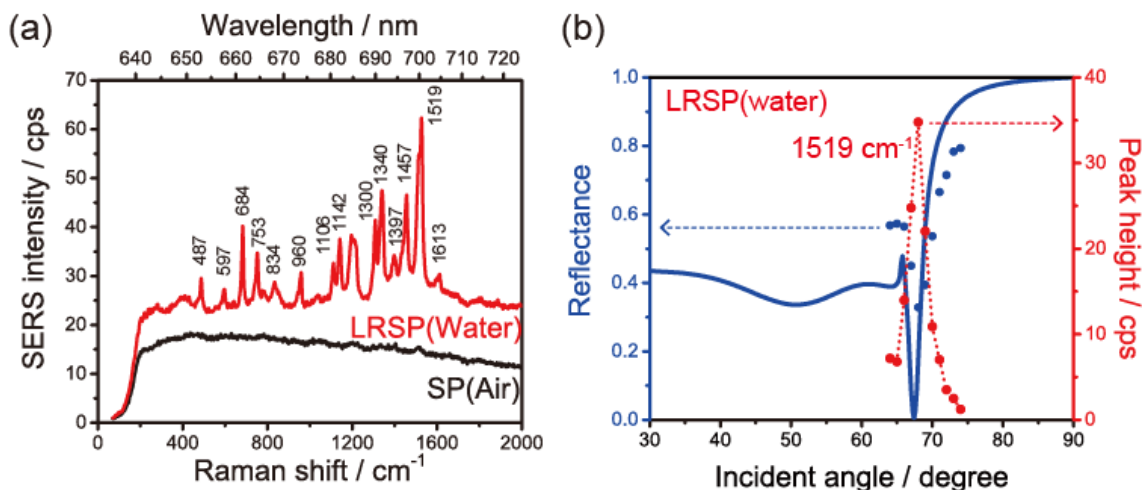


図 6. Pt 表面に吸着した鉄フタロシアニンの表面増強ラマン測定 (a)モード結合の有無による信号強度の比較 (b)入射光の反射率とラマン信号強度の入射角度依存性

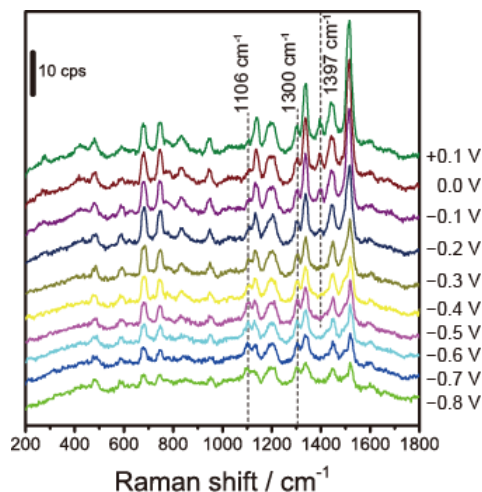


図 7. 表面増強ラマンスペクトルの電位依存性

(3) まとめ

本研究では、金属の sp 伝導電子に由来する光学特性(プラズモン共鳴)と局在 d 電子に由来する機能性(触媒活性や磁性など)を高いレベルで共存させる新たな方法論として、金属の電子状態を維持したままでプラズモン共鳴を強めるための理論および実験的研究を行った。従来の研究ではプラズモン共鳴を強めるためにダイマー構造が用いられていたが、本研究では、誘電損失を積極的に避けるために金属薄膜におけるスラブモードの活用を検討した。理論計算では Pt, Pd, Rh, Ir などの様々な遷移金属について本手法の有効性を検証し、実験では Pt について検証を行った。非プラズモニック金属上でのプラズモン共鳴増強の実施例として、表面増強ラマン測定を試み、実際にスペクトルの検出に成功し、さらに電気化学環境下への展開にも成功した。理論上は従来の報告よりも 100 倍以上大きな効果を達成できる見込みであり、これは例えば燃料電池で使われている Pt 電極触媒等の表面分光計測などに威力を発揮するものと期待される。また、2 種類の機能の共存による協同効果については、プラズモン誘起光化学反応を例にとり、その表面増強ラマン散乱計測を現在も実施中である。以上のように、萌芽研究としての今後の研究の広がり強い期待を持てる成果を得た。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 3件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Motoharu Inagaki, Kenta Motobayashi, Katsuyoshi Ikeda	4. 巻 17
2. 論文標題 Low-frequency surface enhanced Raman scattering spectroscopy at metal electrode surfaces	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Current Opinion in Electrochemistry	6. 最初と最後の頁 143-148
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.coelec.2019.06.001	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Tatsuya Toyama, Shino Sato, Kenta Motobayashi, Kohei Uosaki, Katsuyoshi Ikeda	4. 巻 -
2. 論文標題 A rotating disk electrode study on catalytic activity of iron(II) phthalocyanine-modified electrodes for oxygen reduction in acidic media	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of Solid State Electrochemistry	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1007/s10008-019-04461-9	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Soma Ikegaya, Kenta Motobayashi, Katsuyoshi Ikeda	4. 巻 -
2. 論文標題 Long-range surface plasmon enhanced Raman spectroscopy at highly damping platinum electrodes	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of Raman Spectroscopy	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1002/jrs.5925	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 池田勝佳	4. 巻 73
2. 論文標題 テラヘルツ振動領域における表面増強ラマン散乱	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 化学と工業	6. 最初と最後の頁 106-108
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計10件（うち招待講演 3件 / うち国際学会 6件）

1. 発表者名 池田勝佳
2. 発表標題 電子及び振動ラマン散乱による電気化学反応場のその場計測
3. 学会等名 実用エネルギー材料開発のためのオペランド解析研究会（招待講演）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Katsuyoshi Ikeda
2. 発表標題 Surface enhanced electronic and vibrational Raman scattering at electrode/electrolyte Interfaces
3. 学会等名 The 2nd International Conference on SERS（招待講演）（国際学会）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Soma Ikegaya, Kenta Motobayashi, Katsuyoshi Ikeda
2. 発表標題 Enhancement of Raman scattering at lossy platinum surface using long-range surface plasmon excitation
3. 学会等名 Okinawa Colloids 2019（国際学会）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 池ヶ谷颯馬, 本林健太, 池田勝佳
2. 発表標題 長距離伝搬型表面プラズモンモードを用いた白金表面の増強ラマン観察
3. 学会等名 2019年電気化学秋季大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Katsuyoshi Ikeda
2. 発表標題 Low-frequency SERS spectroscopy for in-situ and simultaneous observation of both sides of electrochemical interfaces
3. 学会等名 The 70th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Katsuyoshi Ikeda
2. 発表標題 Electronic and vibrational SERS spectroscopy at electrochemical interfaces
3. 学会等名 10th International Conference on Advanced Spectroscopy (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Katsuyoshi Ikeda
2. 発表標題 In-Situ Ultra-Low Frequency SERS Observation at Electrified Interfaces
3. 学会等名 235th ECS Meeting
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Katsuyoshi Ikeda
2. 発表標題 Ultra-low frequency SERS spectroscopy for in-situ observation of electrified interfaces
3. 学会等名 ACS Spring 2019 National Meeting (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Katsuyoshi Ikeda
2. 発表標題 Ultra-Low Frequency SERS Spectroscopy for Characterizing and Controlling Metal/Molecule Junctions
3. 学会等名 10th Asian Photochemistry Conference (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 池ヶ谷颯馬, 本林健太, 池田勝佳
2. 発表標題 Pt 電極触媒の高感度観察に向けた長距離伝搬型表面プラズモンモードの研究
3. 学会等名 第49回 中部化学関係学協会支部連合秋季大会
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考