

令和 6 年 6 月 6 日現在

機関番号：32689

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2022～2023

課題番号：22K20544

研究課題名（和文）液中開口型近接場光学顕微鏡の開発とそれを用いたプラズモニック触媒特性の解明と制御

研究課題名（英文）Development of aperture-type near-field optical microscopy working in liquid and revealing and controlling properties of plasmonic catalysts

研究代表者

長谷川 誠樹（Hasegawa, Seiju）

早稲田大学・理工学術院・助教

研究者番号：50962487

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 2,200,000円

研究成果の概要（和文）：本研究の目的は、貴金属ナノ構造体に光励起されるプラズモンが構造体近傍の光化学反応速度を増大させるプラズモニック触媒の特性解明と制御である。本研究課題の遂行を通じて、化学反応速度の増大がナノ構造体の位置に依存することを示唆する結果が得られた。また、観測された位置依存性は、構造体に励起されるプラズモンの空間特性を反映することも示唆された。これらの結果は、構造体に励起されるプラズモンを制御することにより、プラズモニック触媒を制御可能であることを示唆する。

研究成果の学術的意義や社会的意義

プラズモニック触媒特性の詳細を明らかにし制御することは、エネルギーの効率的利用の観点から非常に重要である。本研究で得られた結果は、貴金属ナノ構造体に励起されるプラズモン共鳴を制御することにより、プラズモニック触媒特性を空間的に制御可能であることを示唆する。報告者は、過去に入射光を変調することにより励起されるプラズモンを制御できることを報告しており、両技術を組み合わせることにより、プラズモニック触媒特性の制御につながる事が期待される。

研究成果の概要（英文）：Plasmon resonance excited in a metal nanostructure enhances photochemical reaction rate near the nanostructure. The aim of this study is revealing and controlling of properties of plasmonic catalysts. Results suggested that catalytic properties were dependent on positions of the nanostructures and the position dependency were reflected the spatial distribution of plasmon resonances excited in the nanostructure. These results indicates that control of the plasmon resonances leads to that of catalytic property.

研究分野：光物理化学

キーワード：プラズモン 光化学 金ナノプレート

## 様式 C - 19、F - 19 - 1 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

エネルギー問題が深刻化する現代において、再生可能な太陽エネルギーを化学変換に効率的に利用することは、重要な課題である。1972年に Fujishima らが紫外光照射により  $\text{TiO}_2$  電極上で水分解を行なって以降 (A. Fujishima et al., *Nature* **238**, 37 (1972).), より効率的な光誘起化学変換手法 (触媒) の探索が行われてきた。貴金属ナノ構造体は、光を構造体近傍に集める光アンテナ効果、プラズモンにより生成した熱電子および熱ホールが光化学反応を促進させる触媒効果を示す。そのため、プラズモン共鳴を利用したプラズモニック触媒は、光誘起化学変換の効率化に有望である。貴金属ナノ構造体には、分極方向や空間特性 (分極特性) の異なる複数のプラズモンモードが励起される (K. Imaeda et al., *J. Phys. Chem. C* **122**, 7399 (2018).)。報告者らは、ナノ構造体に励起されるプラズモンと構造体近傍の分子との相互作用が、プラズモンの分極特性に強く依存することを報告している (S. Hasegawa, et al., *J. Phys. Chem. C* **125**, 21070 (2021), A. Yokozawa et al., *J. Phys. Chem. C* **125**, 24515 (2021).)。そのため、プラズモニック触媒特性は、励起されるプラズモンの分極特性に強く依存することが予想される。しかし、プラズモンの分極特性と触媒能との関係は未だ不明である。

### 2. 研究の目的

本研究の第一の目的は、プラズモンの分極特性と触媒特性の関係を解明することである。例えば、ナノ構造体上で高い触媒特性を示す位置は、励起されるプラズモンの空間特性と関連があることが予想される。また、反応する分子の双極子モーメントの向きとプラズモン分極が一致する場合に高い触媒能を示すことが予想される。第二の目的は、プラズモンの選択励起を用いたプラズモニック触媒の制御である。プラズモンは、分極特性に応じて異なる光学選択則を示す。これを利用することにより、入射光の制御を用いた触媒能制御の実現が期待される。

### 3. 研究の方法

プラズモニック触媒反応の空間特性の可視化に取り組んだ。非蛍光性の Resazurin は、光照射により蛍光性の Resorufin へと変換される。本研究では、モデル分子として Resazurin を使用した。また、貴金属ナノ構造体として、化学的に合成した三角形金ナノプレートを選択した。ナノプレートガラス基板に分散し、その上から反応物を溶かしたポリビニルアルコール水溶液をスピコートしたものを試料とした。開口型近接場光学顕微鏡を用いて試料に光を照射しながら、試料からの発光 (光化学反応の進行) を検出した。

### 4. 研究成果

非蛍光性分子である Resazurin は、光照射により近傍の水分子と反応して蛍光性分子である Resorufin へと変換される。Fig.1(a)に Resazurin 水溶液の吸収スペクトルを示す。波長 600 nm に吸収ピークが観測された。Fig.2 (a)に本実験に使用した三角形金ナノプレートの表面形態像を示す。図中のスケールバーは 500 nm である。図中の点線は、プレートの概形を示す。プレートの周囲の盛り上がった領域は、近接場プローブのアーティファクトである。Fig.2 (b)に Fig.2 (a)の破線に沿ったラインプロファイルを示す。図から、プレートの一辺は約 3000 nm、厚みは約 80 nm と見積もられた。

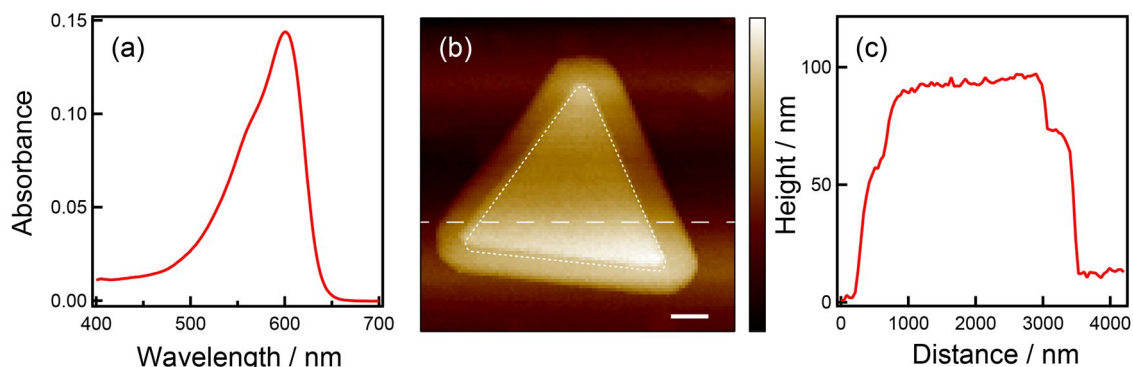


Fig. 1 (a) Absorption spectrum of Resazurin aqueous solution. (b) Topographic image of a triangular gold nanoplate (edge length: 3000 nm, thickness: 80 nm). Dotted line: approximate shape of the nanoplate. Scale bar: 500 nm. (c) Line profile along with a dashed line in (b).

金ナノプレートに励起されるプラズモンの空間特性を明らかにするため、ハロゲンランプを光源に用いて近接場透過測定を行った。Fig.1 (b)に示した金ナノプレートの近接場消衰スペクトルを Fig.2 (a)に示す。近接場消衰は、試料上で測定した透過光強度  $I$  とガラス基板上で測定した透過光強度  $I_0$  を用いて  $1 - I / I_0$  で評価した。波長 780 nm および 900 nm にプラズモン共鳴に由来するピークが観測された。プラズモンの空間特性に関する知見を得るため、近接場透過像を

取得した。消衰ピークが観測された波長 780, 900 nm および励起波長 830 nm, Resazurin の吸収波長である 600 nm における近接場透過像を Fig.2 (b-e) に示す。図中の点線はプレートの概形を示し、スケールバーは 500 nm である。カラスケールは透過光強度を示し、明るい色は、透過光強度が強いことを示す。いずれの波長においてもプレートの内部に特異な空間特性が可視化された。全ての波長において、透過光強度が比較的強い領域がプレート内部に小さい三角形を形成する様子が観測された。小さな三角形内部の空間構造は、観測波長に依存して異なることが明らかとなった。

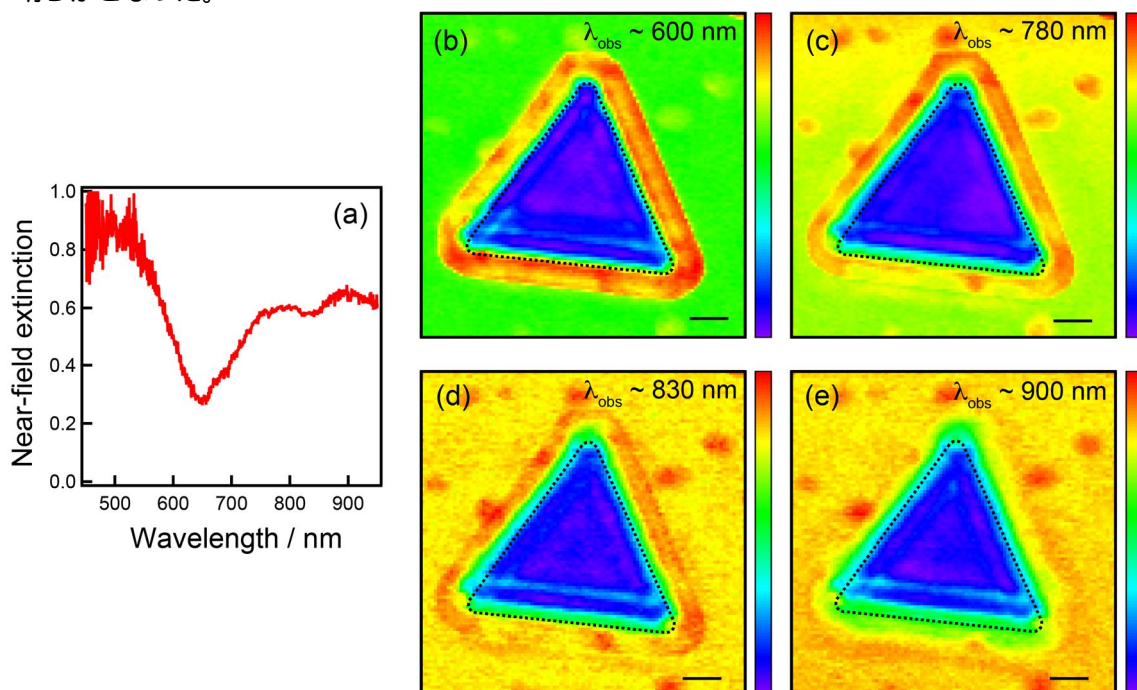


Fig. 2 (a) Near-field extinction spectrum of the nanoplate taken at their apex. (b-e) Near-field transmission images of the nanoplate taken at wavelengths of 600, 780, 830, and 900 nm, respectively. Dotted line: approximate shape of the nanoplate. Scale bars: 500 nm.

次に、Resazurin のポリビニルアルコール水溶液を金ナノプレート上にスピンコートし、金ナノプレート上における光化学反応の進行を追跡した。中心波長 830 nm の Ti:sapphire パルスレーザーを近接場プローブから照射し、試料からの発光を観測した。Fig.3 (a-d) に照射回数 1 回から 4 回の近接場励起像を示す。図中の点線は、プレートの概形を示し、スケールバーは 500 nm を示す。1 回および 2 回の照射時 (Fig.3 (a,b)) では、プレート上およびその近傍における信号強度が非常に弱い。一方、3 回目以降の照射 (Fig.3 (c,d)) では、プレート上およびその近傍で信号が観測された。プレート内部に着目すると、信号強度の周期的な空間特性が観測された。これは、プレート上において空間選択的に光化学反応が進行したことを示唆する。また、その空間特性について詳しく解析したところ、Fig. 2 (b-e) で観測されたプラズモンの空間特性と対応することが明らかとなった。これらの結果は、プレート上における空間選択的な光化学反応の進行にプレートに励起されるプラズモンが関与していることを示唆する。しかし、現時点では、触媒反応の進行による信号増大とプラズモンによる蛍光増強効果との切り分けが不十分であるという問題があり、今後改善を目指す。

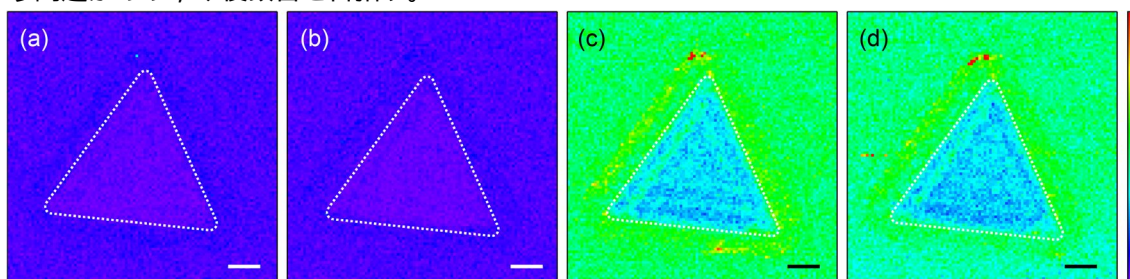


Fig. 3 Near-field excitation images near the nanoplate with laser irradiation. (a-d) 1<sup>st</sup> to 4<sup>th</sup> irradiation. Dotted line: approximate shape of the nanoplate. Scale bars: 500 nm.

また、プラズモンの選択励起を用いたプラズモニック触媒特性の制御に向けて、入射偏光の変調によるプラズモンの選択励起にも取り組んだ。軸対称な偏光特性を持つ入射光を用いることで、通常励起できない禁制プラズモンを選択的に励起できることを実験および電磁気学計算を用いて解明した。得られた結果は、原著論文 (S. Hasegawa et al., *J. Phys. Chem. C* **128**, 2536 (2024).) にて報告した。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 1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 Hasegawa Seiju, Ichikawa Honoka, Imura Kohei	4. 巻 128
2. 論文標題 Selective Excitation of Dark Plasmon Modes Using Cylindrical Vector Beams Studied by Microscopic Imaging of Nonlinear Photoluminescence	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry C	6. 最初と最後の頁 2536 ~ 2542
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.3c07144	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 Tawa Keiko, Shinohara Takeha, Nawa Yasunori, Hasegawa Seiju, Imura Kohei	4. 巻 128
2. 論文標題 Nanoantenna Effect at the Center of the Bull 's Eye Pattern by Controlling the Refractive Indices and Layer Thicknesses of Dielectric Media on a Silver Surface	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry C	6. 最初と最後の頁 3011 ~ 3018
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.3c07171	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16件（うち招待講演 0件／うち国際学会 4件）

1. 発表者名 長谷川 誠樹, 林 ひな, 井村 考平
2. 発表標題 CsPbBr <sub>3</sub> マイクロプレートにおける光閉じ込めモードの近接場イメージング
3. 学会等名 日本化学会 第103回春季年会(2023)
4. 発表年 2022年 ~ 2023年

1. 発表者名 長谷川 誠樹, 市川 帆乃香, 井村 考平
2. 発表標題 ラジアル・アジマス偏光励起光を用いた金ナノプレートの非線形発光特性の究明
3. 学会等名 第70回 応用物理学会 春季学術講演会
4. 発表年 2022年 ~ 2023年



1. 発表者名 篠原 洸羽, 名和 靖矩, 長谷川 誠樹, 井村 考平, 田和 圭子
2. 発表標題 Bull's eye型プラズモニクチップにおけるナノアンテナ増強効果のプラズモン共鳴条件依存性
3. 学会等名 第70回 応用物理学会 春季学術講演会
4. 発表年 2022年～2023年

1. 発表者名 林 ひな, 長谷川 誠樹, 井村 考平
2. 発表標題 CsPbBr <sub>3</sub> ペロブスカイトマイクロ結晶における局在モードの顕微分光
3. 学会等名 2022 年日本分光学会年次講演会
4. 発表年 2022年～2023年

1. 発表者名 Masatoshi Kanoda, Kota Hayashi, Yumiko Takagi, Mamoru Tamura, Seiju Hasegawa, Kohei Imura, Shiho Tokonami, Takuya Iida
2. 発表標題 Reflectance Spectroscopy of Optically Assembled Bio-nanoparticles with Plasmonic Nano-bowl Substrates
3. 学会等名 The 14th Asia-Pacific Conference on Near-Field Optics (APNF014) (国際学会)
4. 発表年 2023年～2024年

1. 発表者名 Motoha Miura, Seiju Hasegawa, Kohei Imura
2. 発表標題 Linear and nonlinear optical properties of gold nanoparticle assembly prepared by laser manipulation
3. 学会等名 The 31st International Conference on Photochemistry (ICP2023) (国際学会)
4. 発表年 2023年～2024年

1. 発表者名 Seiju Hasegawa, Honoka Ichikawa, Kohei Imura
2. 発表標題 Nonlinear photoluminescence from gold nanoplates excited by cylindrical vector beam
3. 学会等名 The 31st International Conference on Photochemistry (ICP2023) (国際学会)
4. 発表年 2023年～2024年

1. 発表者名 甲斐 亨, 長谷川 誠樹, 井村 考平
2. 発表標題 金ナノロッド MoS <sub>2</sub> ハイブリッド体におけるプラズモン エキシトン相互作用の解明
3. 学会等名 第17回分子科学討論会
4. 発表年 2023年～2024年

1. 発表者名 長谷川 誠樹, 市川 帆乃香, 井村 考平
2. 発表標題 金ナノプレートにおける非線形励起像の軸対称偏光依存性
3. 学会等名 第17回分子科学討論会
4. 発表年 2023年～2024年

1. 発表者名 長谷川誠樹, 井村考平
2. 発表標題 金およびシリコンナノ粒子における近接場分光特性と光キララル場の評価
3. 学会等名 第84回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2023年～2024年

1. 発表者名 林ひな, 長谷川誠樹, 井村考平
2. 発表標題 CsPbBr <sub>3</sub> ペロブスカイトマイクロ結晶における顕微イメージング
3. 学会等名 2023年度日本分光学会年次講演会
4. 発表年 2023年 ~ 2024年

1. 発表者名 吉岡 優作, 長谷川 誠樹, 四方田 真輝, 岡本 裕巳, 井村 考平
2. 発表標題 Siナノ粒子単量体および多量体における非線形発光の軸対称偏光依存性
3. 学会等名 第13回CSJ化学フェスタ
4. 発表年 2023年 ~ 2024年

1. 発表者名 金塚 衣澄美, 長谷川 誠樹, 井村 考平
2. 発表標題 金ナノプレートにおける非線形発光の表面特性依存性
3. 学会等名 第13回CSJ化学フェスタ
4. 発表年 2023年 ~ 2024年

1. 発表者名 長谷川誠樹, 笠原陸, 井村考平
2. 発表標題 開口型近接場光学顕微鏡を用いた金ナノプレート近傍における光キラル場の三次元イメージング
3. 学会等名 第71回 応用物理学会 春季学術講演会
4. 発表年 2023年 ~ 2024年

1. 発表者名 笠原陸, 長谷川誠樹, 井村考平
2. 発表標題 金ナノレクタングル近傍における光キラル場のプラズモンモード依存性と立体特性
3. 学会等名 第71回 応用物理学会 春季学術講演会
4. 発表年 2023年 ~ 2024年

1. 発表者名 Seiju Hasegawa, Riku Kasahara, Kohei Imura
2. 発表標題 Imaging of optical chirality near single gold nanoplates illuminated by linearly polarized near-field
3. 学会等名 Optics and Photonics International Congress (OPIC), The 11th Optical Manipulation and Structured Materials Conference (OMC2024) (国際学会)
4. 発表年 2023年 ~ 2024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
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------