

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 15 日現在

機関番号：16201

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2014～2016

課題番号：26810013

研究課題名(和文) 強結合を介したプラズモニック化学反応の実証のためのプラットフォーム開発

研究課題名(英文) Platform development for demonstration of plasmonic photochemical reactions via strong coupling

研究代表者

山本 裕子 (Yamamoto, Yuko S.)

香川大学・工学部・特別研究員

研究者番号：00598039

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：現在、プラズモン共鳴(金属の伝導電子の集団振動が照射光と結合する現象)を利用した分子の光応答増強の研究(太陽電池、光触媒、人工光合成等)が世界中で盛んに研究されており、プラズモン共鳴を利用した光応答増強は、太陽光を用いた既存の光化学反応を高効率化する効果が期待されている。本研究の目的は、プラズモン共鳴場で可視光が光化学反応を引き起こすメカニズムを詳細に明らかにしプラズモン共鳴を利用した光応答増強の基礎研究に貢献することであり、得られた成果は、同メカニズムの有力な仮説であるプラズモン共鳴-分子間強結合状態の実験的実証に不可欠な4-アミノベンゼンチオール(4-ABT)の単分子ラマン計測に成功したことにある。

研究成果の概要(英文)：In the last decade, enhancement of optical response using localized surface plasmon resonance (LSPR) is expected to have an effect of improving efficiency of wide variety of photochemical reactions using sunlight. The purpose of this research is to clarify the enhancement mechanism of photochemical reactions using LSPR. Here we succeeded the surface enhanced Raman scattering (SERS) measurement for single-molecule 4-aminobenzenethiol (4-ABT) on the single silver nanoaggregate, which molecule is one of the most important target for understanding of plasmon-based photochemical reactions. We first found that single-molecule SERS spectrum of 4-ABT shows unexpected peaks probably from Raman forbidden modes of 4-ABT and this result gives us the basis of clarification for the strong coupling regime between plasmon and molecule during the plasmon-based photochemical reactions.

研究分野：ラマン分光学、表面増強ラマン散乱

キーワード：表面増強ラマン散乱 表面プラズモン プラズモニック化学反応 銀ナノ粒子 強結合

1. 研究開始当初の背景

銀や金などのプラズモン金属から成るナノ構造体(Plasmonic metallic nanostructure)は2010年代ころから次世代の不均一系光触媒材料として強く有望視されている。例えば水の分解($2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + \text{O}_2$)や水素分子の解離($\text{H}_2 \rightarrow \text{H}^\cdot + \text{H}^\cdot$)など、従来紫外光や遠紫外光を外部から印加しないと起きえないとされてきた化学反応が可視光照射で起きる奇妙な現象がプラズモン共鳴場で起きている例が2013年に入り次々発見されており、世界の抱えるエネルギー問題を解決する技術として大きな期待が寄せられている。申請代表者の山本は、従来紫外光励起でしか報告例のないDNA鑄型銀還元を可視光で世界で初めて成功させた(Y. S. Yamamoto et al, *PCCP*, 2013)。“プラズモニック化学”と総称できるこれらの新奇化学反応にはおそらく、可視領域に存在する銀や金ナノ粒子のプラズモン共鳴が何らかの形で関わっている。しかしながら未だ詳しいメカニズムは明らかでなく、メカニズム解明のための統一的なプラットフォームも存在しない問題があった。

2. 研究の目的

本研究では、可視光を用いたプラズモニック化学反応場における強結合の関与を定量的に明らかにするためのプラットフォーム構築を行うことを目的とする。特に強結合によるプラズモン共鳴スペクトルの分裂と新奇化学反応に伴うSERSスペクトル変化を、リアルタイムで一対一対応させながら定量計測可能とするシステムの構築を目指すこととした。

3. 研究の方法

まずは単一金属ナノ粒子の局在表面プラズモン共鳴(LSPR)、およびナノ粒子間隙近傍に存在する光反応性分子の表面増強ラマン散乱(SERS)を同時測定するための顕微分光システムを構築した。次に、構築した測定用プラットフォームを光反応性分子に適用し、強結合状態を介したプラズモニック化学反応の実証を行った。

4. 研究成果

平成26年度には予定通り、単一金属ナノ粒子の局在表面プラズモン共鳴(LSPR)、およびナノ粒子間隙近傍に存在する光反応性分子の表面増強ラマン散乱(SERS)を同時測定するための顕微分光システムを構築した。平成27-28年度には構築したプラットフォームを用い、光反応性分子を用いたプラズ

モニック化学反応の実証を行った。使用する光反応性分子については27年度に改めて文献調査を行い、4-アミノベンゼンチオール(4-ABT)をモデル分子として選択し用いた。まずは銀ナノ粒子-光反応性分子間の強結合状態の実証を行うために必要な、4-ABTの単分子SERS測定を行い論文にまとめて国際誌へ投稿した。従来法であるナノ粒子の集団計測法を用いた結果では、4-ABT単分子のSERSスペクトルは、バルクの4-ABTのラマンスペクトルと同じ形であるという報告がなされており、国際的なコンセンサスが既に得られている状態である。しかし私たちが今回新たに、単一ナノ粒子分光測定法にて単分子SERS測定を行ったところ、従来知られたものとは異なるSERSスペクトルが観測された。このスペクトルを詳細解析したところ、本来ラマン活性ではないピークが観測されているかあるいはピーク強度が異常に強くなっていることが示唆された。これは4-ABT分子と銀ナノ粒子間の相互作用の結果と考えられるが、具体的にどのような相互作用なのかについて、今後も引き続き検証を進めていく。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 13 件)

Yuko S. Yamamoto*, Yuya Kayano, Yukihiro Ozaki, Zhenglong Zhang, Tomomi Kozu, Tamitake Itoh, and Shunsuke Nakanishi, “Single-Molecule Surface-Enhanced Raman Scattering Spectrum of Non-Resonant Aromatic Amine Showing Raman Forbidden Bands”, arXiv, 1610.0827. (査読無)

Tamitake Itoh, Yuko S. Yamamoto, Yasutaka Kitahama, Balachandran Jeyadevan, “One-dimensional plasmonic hotspots located between silver nanowire dimers evaluated by surface-enhanced resonance Raman scattering”, *Phys. Rev. B* 95, 115441, 2017/03. (査読有)

Tamitake Itoh, Yuko S. Yamamoto, “Recent topics on single-molecule fluctuation analysis using blinking in surface-enhanced resonance Raman scattering: Clarification by electromagnetic mechanism”, *ANALYST*, Vol. 141, pp. 5000 - 5009, 2016/05 (査読有)

Yuko S. Yamamoto*, Yutaro Fujime, Naoshi Takahashi*, Shunsuke Nakanishi and Tamitake Itoh*, “Formation mechanism of plasmonic silver nanohexagonal particles made by galvanic displacement reaction”, *RSC ADVANCES*, Vol. 6, pp. 31454-31461, 2016/03. (査読有)

Tamitake Itoh*, Yuko S. Yamamoto*, Toshiaki Suzuki, Yasutaka Kitahama, and Yukihiro Ozaki, "Darkfield microspectroscopy of nanostructures on silver tip-enhanced Raman scattering probes" *APPLIED PHYSICS LETTERS*, Vol. 108, 021604, 2016/01. (査読有)

Yuko S. Yamamoto*, Tamitake Itoh*, "Why and how do the shapes of surface-enhanced Raman scattering spectra change? Recent progress from mechanistic studies", *JOURNAL OF RAMAN SPECTROSCOPY*, Vol. 47, pp. 78-88, 2016/01. (査読有)

Tamitake Itoh*, Yuko S. Yamamoto, Vasudevanpillai Biju, Hiroharu Tamaru, Shin-ichi Wakida, "Fluctuating single sp² carbon clusters at single hotspots of silver nanoparticle dimers investigated by surface-enhanced resonance Raman scattering", *AIP ADVANCES*, Vol.5, 127113, 2015/12. (査読有)

山本裕子*, 「表面増強ラマン散乱を用いたプラズモニク光化学反応の追跡」, *分光研究*, Vol. 64 (6), pp. 539-548, 2015/12. (査読有)

Yasutaka Kitahama*, Daichi Araki, Yuko S Yamamoto, Tamitake Itoh, Yukihiro Ozaki, "Different behaviour of molecules in dark SERS state on colloidal Ag nanoparticles estimated by truncated power law analysis of blinking SERS", *PHYSICAL CHEMISTRY CHEMICAL PHYSICS*, Vol. 17, pp. 21204-21210, 2015/08. (査読有)

山本裕子, 伊藤民武, 尾崎幸洋, "プラズモン増強分光法の新展開-強い電磁増強場で見えてきたフェルミ黄金律の破綻", *月刊「化学」*, Vol. 70, pp. 68-69, 2015/03. (査読無)

Yuko S. Yamamoto, Yukihiro Ozaki, Tamitake Itoh, "Recent progress and frontiers in the electromagnetic mechanism of surface-enhanced Raman scattering", *Journal of Photochemistry and Photobiology C Photochemistry Reviews*, Vol. 21, pp. 81-104, 2014/12. (査読有)

Yuko S. Yamamoto*, Tamitake Itoh, Hidetoshi Sato and Yukihiro Ozaki, "A simple method for evaluation of optical scattering effect on the Raman signal of a sample beneath an Intralipid layer",

VIBRATIONAL SPECTROSCOPY, Vol. 74, pp. 132-136, 2014/09. (査読有)

Tamitake Itoh*, Yuko S. Yamamoto, Hiroharu Tamaru, Vasudevanpillai Biju, Shin-ichi Wakida, Yukihiro Ozaki, "Single-molecular surface-enhanced resonance Raman scattering as a quantitative probe of local electromagnetic field: The case of strong coupling between plasmonic and excitonic resonance", *PHYSICAL REVIEW B*, Vol. 89, No. 195436, 2014/05. (査読有)

〔学会発表〕(計 15 件)

○山本裕子, 「プラズモン増強ラマン散乱法で見えたもの」, (社)レーザー学会学術講演会第37回年次大会, 徳島大学(徳島), 2017年1月、口頭(招待講演)

○Yuko S. Yamamoto, "Further perspectives on nanostructures for single-molecule vibrational spectroscopy", *NANO CONGRESS 2016*, Manchester, UK, 1-2 August 2016, 口頭(招待講演 Keynote)

○Yuko S. Yamamoto, "Plasmonics for plasmon-enhanced single-molecule spectroscopy", *MATERIAL CONGRESS 2016*, Alicante, Spain, 13-15 June 2016, 口頭(招待講演)

○Yuko S. Yamamoto, "Current understanding for fluctuations in the spectral shape of surface-enhanced Raman scattering", *CRUEF2016*, Xiamen, China, 2016. 4. 2, ポスター

○山本裕子, 茅野優也, 伊藤民武, 中西俊介, 「1分子SERS分光法で追うプラズモニク光化学反応の実際」, *2016年春季第63回応用物理学会学術講演会*, 東工大大岡山キャンパス(東京), 2016. 3.20, 口頭

○Yuko S. Yamamoto, Yuya Kayano, Tamitake Itoh, Shunsuke Nakanishi, "When the Signal is from the Original Molecule Detected: Surface-Enhanced Raman Scattering Measurement of 4-Aminobenzenethiol at Single-Molecule Level", *Pacificchem2015*, Hawaii, US, 2015. 12. 15, 口頭

○山本裕子, 茅野優也, 伊藤民武, 中西俊介, 「表面増強ラマン散乱法を用いたアミノベンゼンチオール単分子計測」, *2015年日本化学会中国四国支部大会*, 岡山大学(岡山), 2015. 11.14, 14SC07, 口頭

○Yuko S. Yamamoto, Tamitake Itoh, “Beyond the electromagnetic mechanism of surface-enhanced Raman scattering - recent progress and frontiers -”, **ISPAN2015**, Trivandrum, India, 28-30 October 2015, 口頭(招待講演)

○山本 裕子, 茅野 優也, 伊藤 民武, 尾崎 幸洋, 中西 俊介, 「表面増強ラマン散乱法を用いたプラズモニク光化学反応生成物の単分子レベルでの計測・同定」, **2015 年第76 回応用物理学会秋季学術講演会**, 名古屋国際会議場(名古屋), 2015. 9. 15, 15p-2G-11, 口頭

○Yuko S. Yamamoto, Tamitake Itoh, “Usefulness of Galvanic Displacement Reactions to Efficiently Fabricate Metal Nanostructures for Surface-enhanced Spectroscopy”, **Nanotechnology-2015**, Frankfurt, Germany, 10-13 August 2015, 口頭(招待講演)

○山本 裕子, 茅野 優也, 伊藤 民武, 中西 俊介, 「銀ナノ粒子表面で起きるプラズモニク光化学反応の単分子計測: 表面増強ラマン散乱法を用いたニトロベンゼンチオール-アミノベンゼンチオール還元反応の追跡」, **平成 27 年度日本分光学会年次講演会**, 東工大(東京), 2015.6.3, 口頭

○Yuko S. Yamamoto, “SERS, as a Probe for Plasmonic Chemistry”, **AnalytiX-2015**, Nanjing, China, 25-28 April 2015, F 2-3, 口頭(招待講演)

○山本 裕子, 茅野 優也, 伊藤 民武, 中西 俊介, 「表面増強ラマン散乱法を用いたニトロベンゼンチオール-アミノベンゼンチオールプラズモニク光化学反応の追跡」, **日本化学会第95 春季年会**, 日本大学(千葉), 2015.3.28, 3F9-32, 口頭

○山本 裕子, 茅野 優也, 伊藤 民武, 中西 俊介, 「表面増強ラマン散乱法を用いたプラズモニク光化学反応の追跡」, **2015 年春季第 62 回応用物理学会学術講演会**, 東海大(神奈川), 2015.3.11, 11p-A12-4, 口頭

○Yuko S. Yamamoto, Tamitake Itoh, “Plasmonic staining of DNA molecules under white light illumination and its future perspective for plasmonic chemistry”, **ICOPVS-2014**, Kerala, India, 8-12 July 2014, 口頭(招待講演)

〔図書〕(計 2 件)

Tamitake Itoh, Yuko S. Yamamoto, “Near-field interaction between single molecule and an electromagnetic field at “hotspot” generated by plasmon resonance”, **Frontiers of Plasmon Enhanced Spectroscopy**, ACS Books, ACS Publications, Washington, US. Chapter 2, pp 23–37, ACS Symposium Series.

山本裕子, 伊藤民武, 鈴木利明, 尾崎幸洋, “第4編第3章第4節: SERS, TERS の原理と TERS のポリマー測定への応用”, **高分子ナノテクノロジーハンドブック -最新ポリマーABC 技術を中心として-**, 西敏夫(編集代表), 株式会社エヌ・ティー・エス, 2014/03, pp. 710-714.

〔産業財産権〕

○出願状況(計 0 件)

○取得状況(計 0 件)

〔その他〕

なし

6. 研究組織

(1)研究代表者

山本 裕子 (Yuko S. Yamamoto)
香川大学・工学部・
日本学術振興会特別研究員 RPD
研究者番号: 00598039

(2)研究協力者

伊藤 民武 (Tamitake Itoh)
産業技術総合研究所・
健康工学研究部門・主任研究員