

学 位 論 文 題 名

Studies on Preparation and Application of Metal Nanostructures Providing Ultra-Small Photo-Active Site

(極微小光機能部位を有する金属ナノ構造の構築と応用に関する研究)

学位論文内容の要旨

近年高度に進展した構造制御技術においても数～数十ナノメートルのサイズ領域における物質の構造制御は困難である。今後の技術発展には新しい構造制御技術の検討が必須である。また、上記サイズ領域においてはバルク材料とは全く異なった興味深い光学的・電子的・磁気的な特性が発現することが知られているが、構造制御の困難さによりその利用も限られている。このサイズ領域における自在構造制御が可能となれば、種々の新規物性の積極的応用が可能となる。一般に、Au、Ag、Cuなどの金属ナノ構造においては、可視から近赤外領域の光照射下において特定波長の光が効果的に散乱・吸収されるが、その際に表面プラズモン励起により金属表面に高度に局在する電場が形成される。本研究ではこの局在電場に着目し、これにより光電気化学的に金属微粒子の溶解・析出反応を局所的に誘起することを試みた。さらに、得られた知見に基づき制御された微小構造単位を高度集積化することを試みた。その結果、原子レベルから数十ナノメートルのサイズ領域にて構造を規定することにより局在電場の空間分布が制御され、電場内に存在する小数の分子の振動情報が高感度に分得られることが明らかとなった。

第1章では、絶縁体上の金属ナノ微粒子薄膜に対し、白色光照射と静電場印加を同時に行うことにより局所的な金属の溶解・析出反応が誘起されることが示された。照射光強度と電場強度を制御することにより試料と非接触にてナノメートルオーダーでの金属構造制御が可能となった。

第2章では、電気化学走査型トンネル顕微鏡 (STM) を用い、溶液内 Au 電極表面と非常に鋭利な金属探針間への光照射によって局在電場を形成し、Cu ナノドットの局所電析反応を位置選択的に誘起させることに成功した。照射レーザー光強度と Au 電極電位によって、析出 Cu ナノドットの形状がナノメートルオーダーで制御可能となることを示した。

上記の光電気化学的なナノメートルオーダーの構造形成によって、金属構造近傍に形成される局在電場の空間分布制御が可能となる。この局在電場においては表面増強ラマン散乱 (SERS) 効果によって電場中に存在する分子の分光情報が高感度に分得られることが知られている。

第3章では光照射と電場印加による金属ナノ構造制御技術を利用した SERS 応答の制御・最適化に関する検討を行った。膜厚 50 nm の Ag 微粒子薄膜において、光照射と静電場印加による構造変化とともに SERS 強度が増大することが明らかとなった。可視～近赤外吸収スペクトル、原子間力顕微鏡 (AFM) 像ならびにラマンイメージング測定から Ag 微粒子薄膜の溶解とともに形成される微粒子間隙において非常に強い SERS 信号が得られることが示唆された。以上の結果によって、微粒子間隙をナノメートルオーダーにて制御することにより強い SERS が得られることが実験的に示された。次いでさらに積極的に微粒子間隙を制御し、構造単位を二次元平面に集積化することを試みた。二次元規則配列金属微粒子二量体構造の作製法を確立し、この構造を有する基板表面にて SERS 活性を検討したところ上記 Ag 薄膜構造に対して 10^2 倍以上の検出感度が増大することが明らかとなった。

次いで、第4章では二次元規則配列 Ag 微粒子二量体構造の粒子間距離制御によって SERS 活性を最適化し、形成された SERS 高活性サイトにおける小数分子のラマンスペクトル測定から活性サイトとその周囲における分子のダイナミックな挙動について検討を行った。二量体間の距離を 10 nm 以下の領域で制御することにより SERS 活性を最適化することに成功した。ラマンイメージングによりラマン散乱強度の著しく強い輝点が空間的に不均一に存在している様子が観測された。輝点の強度は、励起光の偏光方向及び二量体間の間隙に依存して大きく変化した。以上のことから二次元規則配列した Ag 二量体構造特有の近赤外光学吸収に起因して粒子間の間隙において非常に増強率の大きなサイトが形成され、安定かつ強いラマン信号が得られることが明らかとなった(図1)。二成分分子混合系の単一サイトにおけるラマンスペクトルの時間変化を測定した結果、いずれか一方の分子のみのスペクトルが観測され、それがもう一方の分子のスペクトルへと入れ替わる現象が観測された。1 μM の混合水溶液中ではピーク幅が非常に狭く、また、高頻度でどちらか一方のみのスペクトルが観測されたことから本基板においては単一分子レベルの検出感度を得られることがわかった(図2, 3)。さらに、単一分子測定条件下において特異的に現れるラマンバンドについて、非経験的分子軌道計算結果と比較することにより、それらのバンドは局所的な異方電場の存在下にて分子が特異的な吸着配向を示した場合に出現し得ることが示された。これらの結果から本基板を用いることにより単一分子の吸着配向性の時間変化を追跡することが可能であることが示された。

第5章では、単一サイトにて anti-Stokes 散乱と Stokes 散乱を同時に連続測定することにより SERS 活性サイトの Stokes 散乱に対する anti-Stokes 散乱の強度比を評価した。その結果、強度比はボルツマン分布から予測される値から大きく逸脱しつつダイナミックに変動することが示された。また、その比は同一基板内においても SERS 活性サイトごとに異なる値となることが明らかとなった。以上の結果は、SERS 活性に分子の吸着状態が重要な役割を果たしており、活性サイトのサイズが単分子レベルであることを示唆するものである。本基板を用いることにより、これまでの複数サイト・複数分子の統計的な SERS 測定からでは得られない実験事実を明確にすることができた。

以上、これまで形成が困難であった数〜数十ナノメートルオーダーのサイズ領域にある金属ナノ構造を大面積・短時間あるいは局所的・位置選択的に制御する手法を見出した。また、表面プラズモン励起に起因する局所電場がナノ構造制御に利用可能であることを明らかにした。さらにその構造制御技術によって形成された物質では、これまでになく少数分子の超高感度検出が可能となることが実証された。

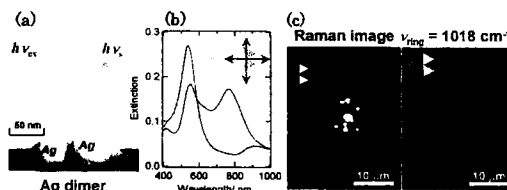


図 1. 二次元規則配列 Ag 微粒子構造の AFM 像(a)と散乱スペクトル(b)ならびに本基板を用いて測定した 4,4'-bipyridine の SERS イメージ(c).

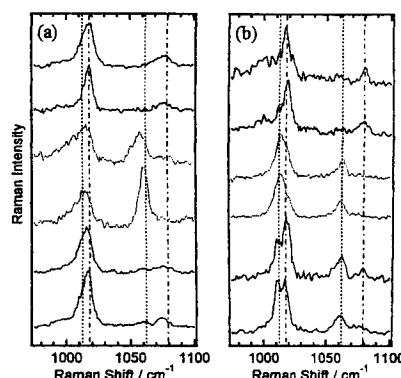


図 2. 4,4'-bipyridine と 2,2'-bipyridine の混合水溶液中において測定した SERS; (a) 100 μM 混合水溶液中, (b) 1 μM 混合水溶液中.

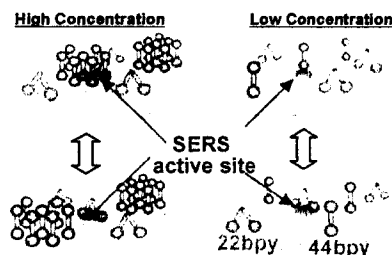


図 3. 4,4'-bipyridine と 2,2'-bipyridine の Ag 表面上 SERS 活性サイト近傍における吸着様式

学位論文審査の要旨

主 査	教 授	村 越	敬
副 査	教 授	魚 崎	浩 平
副 査	教 授	喜多村	昇
副 査	教 授	鈴 木	孝 紀

学 位 論 文 題 名

Studies on Preparation and Application of Metal Nanostructures Providing Ultra-Small Photo-Active Site

(極微小光機能部位を有する金属ナノ構造の構築と応用に関する研究)

近年高度に進展した構造制御技術においても数～数十ナノメートルのサイズ領域における物質の構造制御は困難である。今後の技術発展には新しい構造制御技術の検討が必須である。また、上記サイズ領域においてはバルク材料とは全く異なった興味深い光学的・電子的・磁気的な特性が発現することが知られているが、構造制御の困難さによりその利用も限られている。学位申請論文「Studies on Preparation and Application of Metal Nanostructures Providing Ultra-Small Photo-Active Site」において申請者はこのサイズ領域の構造制御を試み、確立した構造制御技術を利用することにより高感度な表面分光法である表面増強ラマン散乱 (SERS) 活性な基板作製へと応用を試みた。まずナノ構造制御において、申請者は上記サイズ領域の貴金属微粒子に特有の表面プラズモン励起に起因する局在電場に着目し、その局所場において金属の溶解・析出反応を誘起し構造制御することに成功した。さらに、この構造制御法をその感度が金属ナノ構造に非常に敏感に応答する SERS 活性基板の作製へと応用した。その結果構造変化に起因してラマン散乱強度が増大する現象を見出し、従来困難であった積極的な構造制御による SERS 活性の制御に成功した。さらに得られた知見に基づき、精密に制御された SERS 基板を作製し、最適化を行うことにより、単一分子レベルのラマン信号が検出可能であることを示した。また、その様な SERS 高活性サイトは従来電磁気学的な理論から予測されていたサイズよりもはるかに小さく、分子と同程度の大きさを有することを明らかにした。以上、本論文の内容は数～数十ナノメートルのサイズ領域における新しい構造制御法を示したものであり、その構造制御技術が単一分子の認識へと応用可能であることを実証したものである。さらにはこれまで構造制御の困難さから不明な現象が多く存在していた SERS 効果に関しても新たな知見を与えたものである。よって申請者は、北海道大学博士（理学）の学位を授与される資格あるものと認める。