

Studies on In-situ Observation and Manipulation of Molecules on Surface of Metal Nanostructure under Light Illumination

(光照射下における金属微細構造表面上の分子のその場観測
ならびに制御に関する研究)

学位論文内容の要旨

単分子レベルでの分子の計測、運動ならびに反応の制御は、化学反応の本質的理解に向けた基礎的な観点と反応の高効率化や微小かつ高密度なデバイス構築などの応用的観点の両面から重要である。近年、光照射下における金属微小構造近傍の生ずる局所光強電場を用いて、分子に空間選択的に摂動を印加することが注目を集めている。プラズモンアクティブな金属構造においては、光照射によって局在プラズモンポラリトンが誘起され、金属表面近傍にエネルギー、波数、分極方位が規定された光電場が形成する。この極めて空間的に局在した光電場内においては、分子が局所的かつ異方的な摂動を受けることから、通常の光電場内における分子とは異なる応答が期待される。本研究では、金属微小構造の最適化により制御された局在光電場を金属表面に構築し、その表面に密度と配向の規定された分子系を導入、単分子レベルでの振動分光によって局在光電場に対する分子の応答を高精度に計測した。そして、分子が吸着する金属の種類、系の化学的環境、照射光強度依存性の検討から、局在光電場における金属表面上の分子の分極、電子励起の特徴を明らかとした。

本論文の第1章では、研究の背景としてこれまでの研究の経過と問題点ならびに本研究の目的についてまとめた。第2章では、局在表面プラズモン共鳴を効率的かつ高強度にて利用可能な場の構築法について検討した。これまで多くの報告では、その表面プラズモン共鳴を利用するため Ag を用いた構造体作成が試みられてきた。しかし、本系では化学的な安定性を担保するため Au を用いた。構造体の大きさ・形状や多量体構造におけるギャップ部の距離などをナノメートルオーダーにて制御し、任意の波長に応答する構造体を作成し、ギャップ部において非常に強い局所強電場が生じることが示された。この増強電場は SERS 高活性サイトとして利用することが可能となった(図1)。また、Au 表面の分子吸着量の制御により単分子の測定に成功

し、局所電場強度とラマン増強率について定量的な評価を可能とした。第3章においては、このような高感度な振動分光測定が可能な場においては、4,4'-bipyridine (44bpy) 分子が Au 構造体への表面吸着量により吸着配向を制御し、詳細な SERS スペクトル計測を行った。実験で得られたスペクトルと DFT 計算により求めた分子の分極率テンソル(ラマンテンソル)に基づく振動モードとの比較により、分子の振動構造の検討を行った。その結果、金属に吸着した状態の分子の振動構造の特徴が示され、さらに、表面吸着量と局在電場強度に依存した分子の吸着配向変化の詳細が明らかとなった。

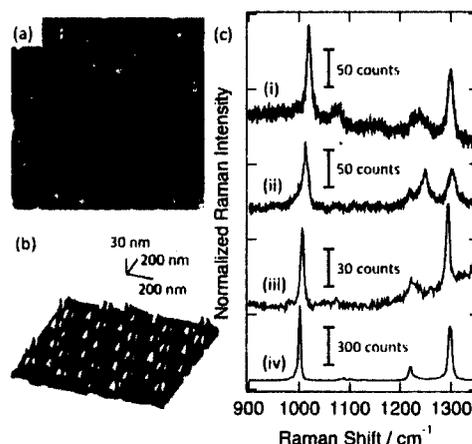


図1. SERS 高活性 Au 二量体構造の AFM 像(a, b), 44bpy の SERS スペクトル(c); Au 二量体(i), Ag 二量体(ii), 10 mM 水溶液(iii), 粉末固体(iv)。

第4章においてはSERS計測時に観測される信号強度の時間に依存した変化について検討を行った。観測開始後、SERS強度が増大する現象が観測され、この変化は光照射の有無に対して可逆的に応答することがわかった。分子の変化させた際の分極率とこの強度ならびに分子配向の相関を詳細に検討した結果、金属構造ナノギャップ部位に誘起される局在光電場内においては、室温下における分子の熱揺動以上のトラッピング力が分子に印可されることが明らかとなった。これより、局所光強電場を利用することにより少数分子の光捕捉並びに光配向制御の可能性が示された。

第5章においては、異種金属構造体 (Au-Ag ヘテロ dimer) のサイズと粒子間隔を最適化することにより、吸着分子のサイト移動のダイナミクスが SERS 計測可能な場が構築されることを示した。2,2'-bipyridine (22bpy) を検出分子とした際には、両金属の表面吸着サイトをダイナミックに行き来する過程の計測に成功した(図2)。また、分子形状の異なる 44bpy においては両金属いずれかへの表面吸着状態を反映するスペクトルとは異なる振動モードが観測され、44bpy 分子の架橋構造形成が示唆された。また、この際には、分子・金属界面における共鳴電子励起過程の寄与が示唆された。

第6章ではプローブ分子を単層カーボンナノチューブ(SWNT)へ拡張し、単一 SWNT のラマン散乱を高感度に計測可能な系を構築した。本系により、カイラリティ(幾何構造)に依存した振動モードについて高精度な計測が可能となった。さらにナノサイズ領域において高度に異方的な分極が誘起され、通常の光では達成できない効率で共鳴励起が可能となり、個々の振動モードの分離計測が可能となった。さらに光電場の局在によって光学選択則そのものが変調される可能性を見出した。これにより局在光電場によって、通常光照射では達成できない物質の電子励起状態の形成が可能となることが示された。第7章では、この特異的な局所光電場中にて化学反応を試みた。その結果、SWNT では図3に示すように時間経過に伴って欠陥由来する振動モードである D-band(1300 cm^{-1})強度が増大する様子が観測された。この現象は Au 二量体構造に担持され水中の SWNT において特に顕著な応答を示し、光照射時のみ構造欠陥の増大を進行させた。通常 UV 照射等により進行する反応が近赤外光によって誘起可能となることを示した。第8章では、以上のことから本研究に関する総括を行った。

以上より、局所光電場における分子の光応答の特徴が明らかになった。SERS 高活性な局所光強電場を有する構造体を構築することにより単分子レベルでの分子認識に加え、光照射による分子の吸着配向の観測と制御を達成した。また、得られる SERS スペクトルの振動モードの詳細を解析することによって局在光電場における分子の電子励起過程の寄与が検討可能となった。さらに、このような特異的な光強電場では、そこに存在する分子の電子遷移が通常とは異なること、全く新たな分子の光化学反応誘起が可能になることが示された。

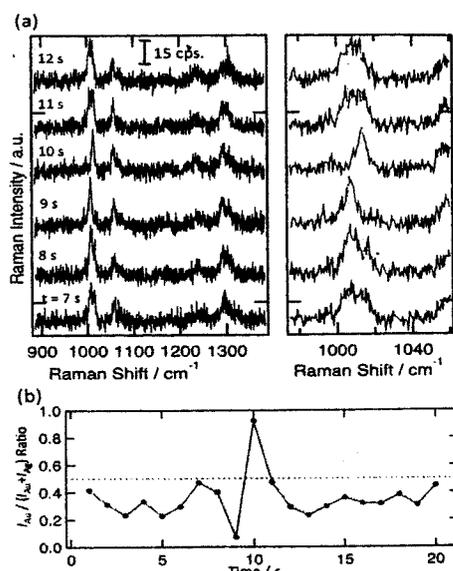


図2. Au-Ag 二量体構造における 22bpy の SERS スペクトル(a), Au 表面への吸着頻度(b)の時間変化。

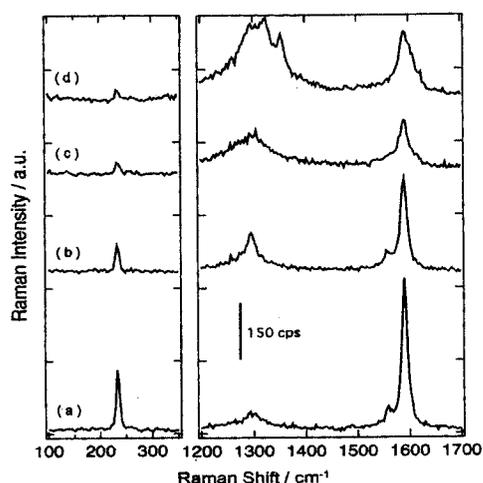


図3. Au 二量体構造に担持した SWNT の水中における SERS スペクトルの時間変化($t=1\text{ s}$ (a), 97 s (b), 208 s (c), 260 s (d))。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 村 越 敬
副 査 客員教授 魚 崎 浩 平
(連携分野教員)
副 査 教 授 喜 多 村 昇
副 査 教 授 鈴 木 孝 紀

学位論文題名

Studies on In-situ Observation and Manipulation of Molecules on Surface of Metal Nanostructure under Light Illumination

(光照射下における金属微細構造表面上の分子のその場観測ならびに制御に関する研究)

単分子レベルでの分子の計測、運動ならびに反応の制御は、化学反応の本質的理解に向けた基礎的な観点と反応の高効率化や微小かつ高密度なデバイス構築などの応用的観点の両面から重要である。近年、光照射下における金属微小構造近傍の生ずる局所光強電場を用いて、分子に空間選択的に摂動を印加することが注目を集めている。プラズモンアクティブな金属構造においては、照射光波長に依存した局在プラズモンポラリトンが誘起され、金属表面近傍にエネルギー、波数、分極方位が規定された光電場が形成する。この極めて空間的に局在した光電場内における分子は、異方的な摂動を受けることから、通常の光電場内における分子とは異なる応答が期待される。本論文では、金属微小構造の最適化により制御された局在光電場を金属表面に構築し、その表面に密度と配向の規定された分子系を導入、単分子レベルでの振動分光によって局在光電場に対する分子の応答を高精度に計測した。そして、分子が吸着する金属の種類、系の化学的環境、照射光強度依存性の検討から、局在光電場における金属表面上の分子の分極、電子励起の特徴を明らかとした。

構造体の大きさ・形状や多量体構造におけるギャップ部の距離などをナノメートルオーダーにて制御し、任意の波長に共振する構造体を作成し、ギャップ部において非常に強い局所強電場が生じることが示された。この増強電場は表面増強ラマン散乱 (SERS) 高活性サイトとして利用することが可能となった。また、Au 表面の分子吸着量の制御により単一分子の測定に成功し、高感度であると同時に、この増強率について定量的な評価が可能となった。このような高感度な測定が可能なのは、4,4'-bipyridine (44bpy) 分子が Au 構造体への表面吸着量によりある程度の吸着配向制御ができ、この時の金属表面に対する様々な吸着状態を分子の吸着配向の違いとして SERS スペクトルから評価できることを明らかとした。SERS スペクトルに対して DFT 計算により求めた分子の分極率テンソル(ラマンテンソル)をもとに詳細な振動モードの帰属を行った。さらに、本系のような局在化した強い光電場に存在する 44bpy 分子は励起光強度の強弱に伴って変化する局在電磁場強度に依存し SERS スペクトルの形状を変化させ、これらが分子の配向変化を示しており、これを照射光強度により制御できることを見出した。

系を単層カーボンナノチューブ(SWNT)へ拡張し、通常困難とされる単一 SWNT のラマン散乱を共鳴波長に依存することなく強く明瞭に観測するため先述した構造体に SWNT を担持・測定を行った。その結果、カイラリティ(幾何構造)により光学物性の規定される SWNT 個々の分光が可能となった。さらにナノサイズ領域において高度に異方的な分極が誘起され、通常的光では達成できない効率で電子励起が可能となることを明らかとした。さらに光電場の局在性によって光学選択則そのものが変調される可能性を見出した。これにより局在光電場によって、これまでの光照射では不可能な物質の電子励起状態の形成が可能となり、表面欠陥を形成する光化学反応が誘起されることを示した。

以上より、局所光電場における分子の光応答の特徴が明らかになった。SERS 高活性な局所光強電場を有する構造体を構築することにより単分子レベルでの分子認識に加え、光照射による分子の吸着配向の観測と制御を達成した。また、得られる SERS スペクトルの振動モードの詳細を解析することによって局在光電場における分子の電子励起過程の寄与が検討可能となった。さらに、このような特異的な光強電場では、そこに存在する分子の電子遷移が通常とは異なること、全く新たな分子の光化学反応誘起が可能になることが示された。本論文の内容の一部は既に国際的に権威ある学術雑誌に掲載され、高い評価を受けている。よって審査員一同は著者が博士(理学)の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。