

光機能性有機超薄膜におけるプラズモニック光ナノアンテナの利用

(1 北大院理, 2 物材機構) ○池田勝佳¹、魚崎浩平^{1,2}

【序】

機能性分子で電極表面を修飾することで、様々な機能性を有する修飾電極を構築することが可能である。このような有機分子-金属界面を持つ機能性表面の特性は、界面構造に敏感であることが良く知られている。特に、有機単分子層を用いた高配向な機能性分子膜修飾においては、原子・分子レベルで界面構造を制御することが求められる。

光感応性の分子膜修飾による光機能性界面の構築や、有機分子-金属界面構造の分光解析においては、吸着分子と光子との相互作用効率を向上させることが重要である。金属表面においては、このような目的に対して表面プラズモン共鳴を利用できることが知られている。しかし表面プラズモンを励起するためには金属表面にサブ波長程度の幾何構造を構築する必要があり、分子・原子レベルで構造規制された界面構築との両立は一般に困難である。

これまでに我々は、構造規制された有機分子-金属界面における高効率な分子-光子相互作用を実現するために、Sphere-Plane型のギャップモードプラズモン共鳴構造を利用したプラズモニック光ナノアンテナの有効性について検討を行ってきた[1,2]。既に、単結晶電極表面での増強ラマン測定に対して有効であることを確認し、面方位によるスペクトルの違いや表面増強ラマン不活性と考えられていた白金表面での高感度測定などについて報告した。本発表では、光機能性分子膜へのプラズモニック光ナノアンテナ導入の効果について検討した結果を示す。ポルフィリンベースの単分子膜における光誘起電子移動反応の高効率化を中心に、光誘起構造変化を示すアゾベンゼン分子膜の *in situ* 観察などについて報告する。

【実験】

金基板には火炎溶融法により作成した単結晶金属ファセット面かラフネス1.1程度の平滑な金ディスク電極を用いた。これらの基板上に自己組織的に単分子膜を形成し、さらに金ナノ粒子を吸着させることで金ナノ粒子-金基板からなるSphere-Plane型のアンテナ構造を構築した。光電変換の実験においては、ポルフィリン-フェロセナーチオール連結分子の単分子膜を利用し[3]、メチルビオロゲンを電子アクセプターとした系で光アンテナの有無による光電変換電流の変化を測定した。

【結果と考察】

図1はポルフィリン-フェロセン連結系における光誘起電子移動反応のエネルギーダイアグラムである。ポルフィリンの光誘起によって、up-hillの電子移動が可能になることが分かる。この分子膜-Au電極構造に対して、図に示すようにAuナノ粒子を吸着させることでプラズモンキャビティを構成すると、ギャップ内での電場強度が増強され、光電変換における光利用効率が向上することが見込まれる。つまり、系の量子効率を落とすことなく光捕集効率を増強することが出来ると期待される。

図2は実際に光ナノアンテナがある場合と無い場合で光電流を比較した結果である。図に示すとおり可視光全域にわたって光電流の増大が認められた。この実験では、最初にアンテナ構造を持たない系について測定を行ない、同じ試料に対してアンテナを追加した状態での測定を行なったため、ポルフィリンの総量が両者において変化することはない。したがって、純粋に光アンテナの効果であるといえる。増強度の波長依存性を調べると、670 nmあたりで最大となっており、20倍程度の増強度となっていた。増強度の波長依存性は、本構造において予想されるアンテナ効果の波長依存性と一致しており、ギャップ構造特有の波長依存性であった。また、ナノ粒子の吸着密度と光電流増強度に比例関係が確認され、金属ギャップが光アンテナとして機能していることが示された。吸着密度を考慮して各光アンテナにおける増強度を見積ったところ約50倍となった。当日は、アゾベンゼン分子膜の単結晶基板表面における光誘起構造変化の観察も結果も含めて詳細に報告する。

【参考文献】

1. K. Ikeda, J. Sato, N. Fujimoto, N. Hayazawa, S. Kawata, and K. Uosaki, *J. Phys. Chem. C* **113**, 11816–11821 (2009).
2. K. Ikeda, N. Fujimoto, H. Uehara, and K. Uosaki, *Chem. Phys. Lett.* **460**, 205-208 (2008).
3. K. Uosaki, T. Kondo, Z.-Q. Zhang, M. Yanagida, *J. Am. Chem. Soc.* **119**, 8367-8368 (1997).

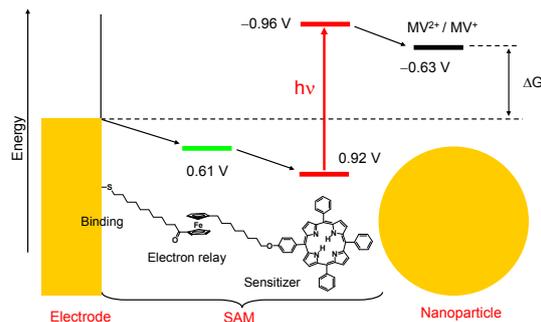


図1: ポルフィリン系分子膜における光誘起up-hill反応のエネルギーダイアグラム

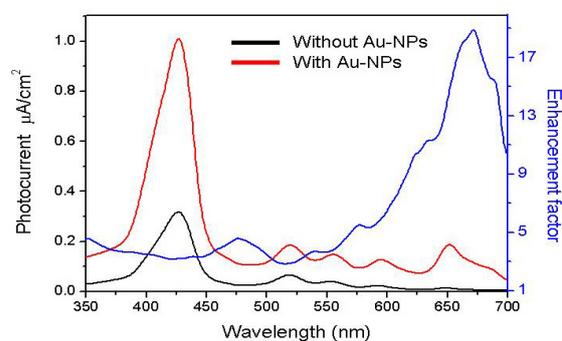


図2: ナノギャップ構造の導入による光誘起電荷移動の効率向上 (670 nm において平均20倍。各ホットスポットあたり50倍)