

原子・分子レベルで制御された金属—有機分子界面における プラズモニック光化学

(北大院理) 池田 勝佳

【はじめに】 光エネルギー変換をはじめとする様々な光機能の高効率化において、光と分子系の相互作用効率の向上は極めて重要な課題である。分子設計に基づく効率向上に加えて、近年、光の制御による高効率化の試みが大きな注目を集めている。特に、金属ナノ構造体の示す表面プラズモン共鳴を利用する方法論が脚光を浴びており、トップダウン的な手法を駆使したナノ構造形成技術の導入によって飛躍的な発展を遂げつつある。ところが、光化学反応の効率向上には、光吸収過程の高効率化に加えて光励起後の電荷移動過程なども含めた全体の高効率化が不可欠である。光励起後の効率は分子系の周囲環境に大きく依存し、金属ナノ構造を分子系に導入する場合には大きな問題となっていた。本研究では、分子科学的な立場からプラズモン共鳴の利用について検討し、原子・分子レベルで制御された金属—有機分子界面において、光と分子系の効率的な相互作用を可能にする手法について提案した。分子系の周囲の環境を高度に制御しつつ、プラズモン共鳴の精密な制御も可能になり、光機能性界面の設計法や界面現象の基礎的理解に対して貢献するものと期待される。

【プラズモン共鳴構造の最適化】 電極表面へ機能性分子を固定することで様々な機能性電極を構築できるが、その特性は原子・分子レベルでの界面構造に敏感である。一方、金属ナノ構造のプラズモン共鳴特性を制御するには、サブ波長程度の大きさと形状の制御が重要であり、このような構造体の表面を原子レベルで規制することは技術的に困難である。本研究では、両方の観点における制御性に優れたナノ構造として、Sphere-plane 型のナノギャップ構造に注目した (図 1)。分子修飾電極での利用を前提に考えると、本構造はいくつもの利点を有している。例えば、本構造の構築は分子修飾電極の表面にボトムアップ的に金属ナノ粒子を吸着させるだけで実現されるが、そのプラズモン共鳴特性はスペーサーとしての分子層の厚さによって精密に制御可能である。しかも、光電場がギャップ内に局在するため、分子層がその強い局在場の作用を効率的に受ける。つまり、分子層はプラズモン共鳴波長の制御と光機能性の発現という 2 つの役目を担っている。

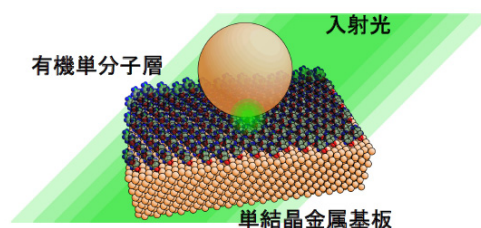


図 1: 構造規制界面へ適用される Sphere-plane 型のプラズモン共鳴構造

【表面増強ラマン散乱への適用】 ナノ構造化した金属表面での光局在化現象の応用例として、表面増強ラマン散乱がよく知られている。光化学反応のような複雑な系とは異なり、光局在の効果はラマン散乱光強度の増大として直接的に現れるため、非常に精力的に研究されている。強いプラズモン共鳴の実現による測定感度の向上が図られてきたが、従来の金属ナノ構造体構築法では、界面構造の規制を行うことは不可能であり、金属—分子界面の状態を調べるといふ分光測定本来の目的に対しては極めて不満足な状態が続いていた。これに対して本研究では、Sphere-plane 構造を導入するこ

とで単結晶金属表面のような構造規制表面での表面増強ラマン観察を可能とした。その結果、吸着分子構造の面方位依存性が観測できるようになっただけでなく、スペクトル形状と信号強度の再現性も飛躍的に向上し、界面電子状態と吸着分子構造の正確な議論が行えるようになってきた。また、電極自身をナノギャップ構造の一部として利用することで、電極表面での光局在度が向上し、従来はプラズモン増強が利用できないと考えられていた Pt や Pd のような金属種へも適用できるようになった。これらの金属種は触媒金属として有用であり、分子との相互作用を分光学的に調べることは極めて重要である。このように、構造規制界面での簡便な表面増強ラマン散乱測定を実現したことで、界面分光法としての可能性を大きく広げたといえる。

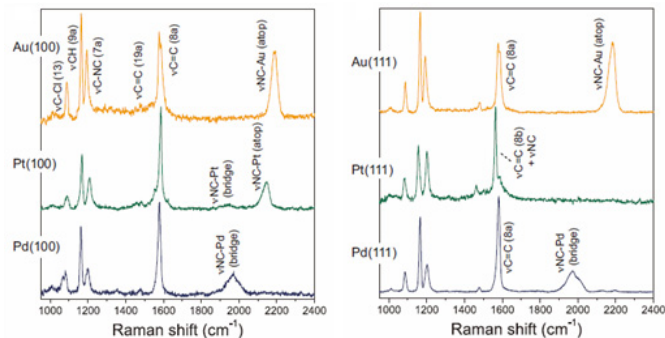


図 2: Au, Pt, Pd の(111)および(100)面におけるアリルイソシアニド単分子層のラマンスペクトル観察。2000~2200 cm^{-1} 付近の NC 伸縮振動が基板との吸着構造の違いを反映している。従来は SERS の面方位依存性観察は不可能に近く、Pt や Pd での信号取得も困難であったが、すべて解決された。

【光エネルギー変換への適用】 分子の実励起を伴う光化学反応へ金属ナノ構造を導入すると、エネルギー移動によるクエンチが大きな問題となる。また、分子修飾電極においては、ナノ構造の導入による分子層の密度・配向性の低下が逆電子移動の増加につながる。構造規制電極において Sphere-plane 型のナノ構造を導入することで、光機能性分子層の配向性を保ちながら光局在化の恩恵を得ることが出来るため、反応全体の効率向上が期待できる。例えば、ポルフィリンフェロセン連結分子における光誘起電子移動反応に本構造を適用した場合、金属ナノ構造の共鳴波長において光電流の大幅な増加が認められた。吸着させる金属ナノ粒子の直径によって共鳴波長を制御可能であることも確認され、様々な光機能性界面への適用の可能性が期待される。また、電場増強効果と分子-金属相互作用の両面で精密制御されていることにより、理論解析との厳密な比較も可能であり、高効率なエネルギー変換実現に向けた基礎的概念の構築に資するものと期待される。

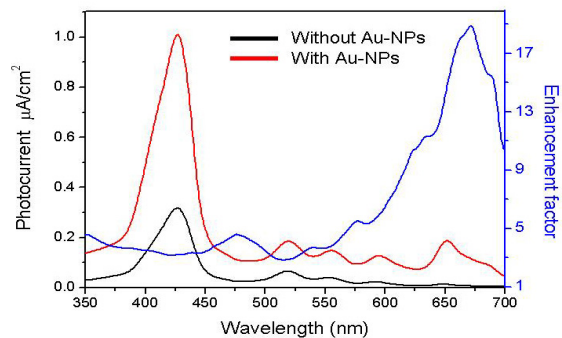


図 3: ナノギャップ構造の導入による光誘起電荷移動の効率向上 (670 nm において平均 20 倍。各ホットスポットあたり 50 倍)

【謝辞】 本研究は、魚崎浩平北大名誉教授のご指導の下、増田卓也博士・藤本憲宏・鈴木脩斗・佐藤潤・高橋健二各氏をはじめとする多くの方々の協力によって行われました。この場を借りてお礼申し上げます。

【参考文献】

1. [K. Ikeda, S. Suzuki, K. Uosaki, *Nano Lett.* **11**, 1716-1722 \(2011\).](#)
2. [K. Ikeda, K. Takahashi, T. Masuda, K. Uosaki, *Angew. Chem. Int. Ed.* **50**, 1280-1284 \(2011\).](#)