

Newsletter

プラズモニック化学研究会

2016 年度 No.2

CONTENTS

【研究紹介】

層状ケイ酸塩を利用したナノ構造制御による励起子ポラリトンの観察
江口 美陽（物質・材料研究機構）

【会議報告】

PACIFICHEM 2015 “Challenges in Plasmonic Photochemistry”
上野 貢生（北海道大学電子科学研究所）

【開催案内】

- ・ 2016 年度プラズモニック化学研究会総会
- ・ 第 10 回プラズモニック化学シンポジウム

層状ケイ酸塩を利用したナノ構造制御による励起子ポラリトンの観察

江口 美陽 (物質・材料研究機構)

表面プラズモン共鳴 (Surface Plasmon Resonance, SPR) と有機分子がコヒーレントな相互作用をしている状態は励起子ポラリトンと呼ばれる。1998 年以降、エネルギーの近い金属ナノ構造と色素分子を近接させることで観察されてきた[1-3]。本研究では、金属ナノ構造とその表面における色素分子の空間配置を精緻に調整することで、励起子ポラリトンの結合強度を制御することを目指している。より具体的には、金属ナノ構造と色素分子の距離や遷移モーメントの空間的な関係と励起子ポラリトンの結合強度との相関を明らかにすることを目標としている。本稿では、最近確認した、銀ナノ粒子とポルフィリンの複合体による励起子ポラリトンの形成について紹介する。

本研究では、銀ナノディスクの局在型表面プラズモン共鳴(Localized Surface Plasmon Resonance, LSPR)とカチオン性ポルフィリンを使用した。両者は層状ケイ酸塩のナノシート (Figure 1) を介して静電的に複合化した[4]。層状ケイ酸塩表面上ではカチオン性ポルフィリンの吸着挙動 (吸着密度・配向角度) を決定できるため[5,6]、これにより金属ナノ粒子とポルフィリンの空間的な配置を明確にすることができる。得られた複合体は Figure 2 の様な構造を持つと考えられる。この複合体中においてポルフィリンは単量体であり、層状ケイ酸塩表面に対してほぼ平行に吸着している。励起子ポラリトンに関する過去の研究では色素分子は蒸着や堆積によって、または高分子に分散されて塗布されており、色素分子の構造を十分に把握できるものではなかったことを考慮すると、本複合体がナノレベルで精緻に構造制御されたものであるとすることができる。

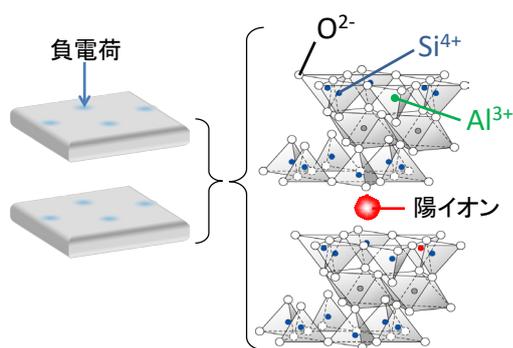


Figure 1. 層状ケイ酸塩の構造

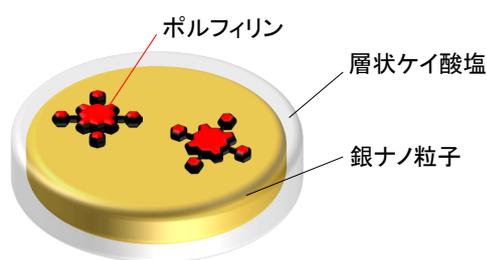


Figure 2. 層状ケイ酸塩を介した銀ナノ粒子-ポルフィリン複合体の構造

この複合体においてコヒーレントな相互作用を確認するために、445 nm に LSPR の極大消失を示す銀ナノディスクに対し、層状ケイ酸塩表面で 451 nm に極大吸収を示す銅ポルフィリンを作用させた (エネルギー差 (detuning); 0.01 eV)。得られた消失 (吸収) スペクトルを Figure 3a に示す。複合体のスペクトルは分裂し、相互作用が認められた。分裂幅は 210 meV でこれまでの報告と矛盾しないものであった[1-3]。一方、detuning がより大きく 0.15 eV のマンガ

ンポルフィリンを用いた場合にはスペクトル分裂は観察されず、相互作用が起きていないことが示唆された (Figure 3b)。Detuning の異なる他のポルフィリンでも同様の検討を行い、detuning が小さいほどスペクトル分裂が大きいことを確認できたことから、これが LSPR と色素分子のコヒーレントな相互作用によるものであると結論した。単量体の色素分子でも励起子ポラリトンの形成が見られることを確認した初めての例と言える。

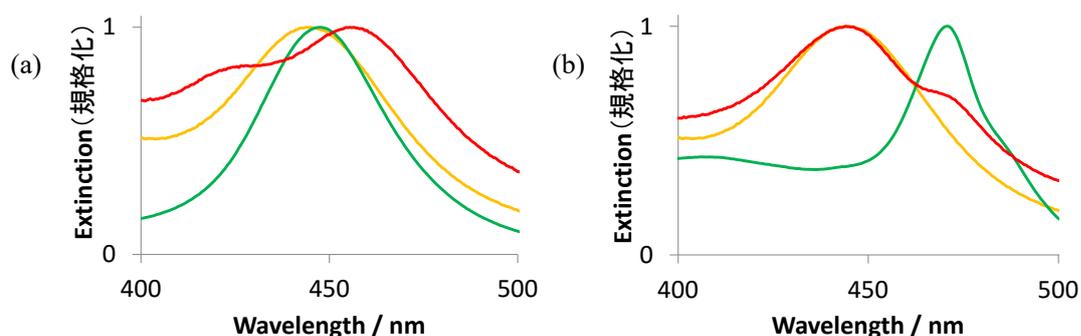


Figure 3. (a) 銅ポルフィリン (緑) と銀ナノ粒子 (黄) からなる複合体の規格化消失スペクトル (赤) (b) マンガンポルフィリン (緑) と銀ナノ粒子 (黄) からなる複合体の規格化消失スペクトル (赤)

また、SPR と色素分子のコヒーレントな相互作用としては表面プラズモン誘起透明化も挙げられるが、これは一方のモードの損失が非常に小さい場合にのみ観察されるものであり、本系は該当しないものと考えている。

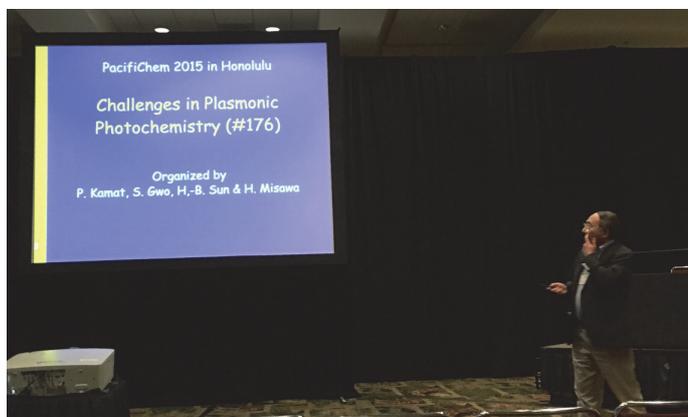
これまでの研究でポルフィリンは水中において層状ケイ酸塩表面に対し平行に、非プロトン性の溶媒中において 70° 程度の角度を持って吸着していることを明らかにしている[5,6]。本系は水中で観察しているため、銀ナノディスク LSPR の双極子とポルフィリンの遷移モーメントは同一面内にあると言える。今後は溶媒によって制御したポルフィリンの配向角度が励起子ポラリトンの結合強度に及ぼす影響を明らかにする。

[1] D. G. Linsey et al. *Nature* **1998**, *395*, 53-55.
 [2] T. W. Ebbesen et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 8748–8751.
 [3] H. Misawa et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 7824–7828.
 [4] M. Eguchi et al. *Chem. Lett.* **2014**, *43*, 140-142.
 [5] M. Eguchi et al. *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120*, 7428–7434.
 [6] M. Eguchi et al. *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 9245-9251.

PACIFICHEM 2015 “Challenges in Plasmonic Photochemistry”

上野 貢生（北海道大学電子科学研究所）

プラズモニク化学研究会が主催するシンポジウム「Challenges in Plasmonic Photochemistry」が、2015年12月18日～20日に環太平洋国際化学会議2015（The 2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem 2015, Honolulu, USA)）において開催された。前回5年前のPacifichem 2010では、文部科学省科学研究費特定領域研究（光-分子強結合反応場の創成（代表：三澤弘明））が主催してプラズモニク化学に関連する世界各国の気鋭の研究者が一堂に会し5年後のプラズモニク化学研究の発展を誓った。実際に、この5年間でプラズモニク化学に関する研究は大きな発展を遂げた。5年前のシンポジウムでは、ナノギャップを形成したり、構造のエッジがシャープな構造を作製したりすることによって生じるプラズモン増強効果により、光と分子が相互作用する効率が増大し、光励起確率の増大と光化学反応の促進に関する研究が主に報告された。つまり、プラズモンによる物理的過程の増強である。一方、本シンポジウムでは、ホットキャリアの生成による光触媒反応や光誘起電子移動反応による水分解などプラズモンが物理的な増強効果だけではなく、化学過程の増強にも有用であること、そして単純にナノギャップを形成することによって高い光電場増強場を創出する研究ではなく、光散乱による損失の小さい四重極子モード等の高次のプラズモン共鳴モード、およびエキシトンとプラズモンの強結合を利用したハイブリッドシステムの形成に基づく化学過程の増強などに関する報告が目立つなど、この5年でプラズモニク化学研究はさらなる深化を遂げた。これら化学過程の増強のメカニズムについては明らかになっていない点も多く、まさにシンポジウムのタイトルにもあるように、プラズモニク化学の新たな挑戦であると言える。



北大三澤教授によるイントロダクトリートーク

米国ライス大学のHalas教授が、アルミニウムナノ構造を利用したホットキャリアの生成と水素分子の解離について報告した。続いて、北大三澤教授は、ホットエレクトロンによるプロトンや窒素の還元に基づく水素発生やアンモニア合成に関する研究成果を述べ、ホットエレクトロンの生成とその反応だけではなく、ホットホールの所在やエネルギー準位、およびその反応（例えば水分解やアンモニアの合成では水の酸化反応）も同時に考慮することの重要性を議論した。また、北大の村越教授は、ポリピロールの電解反応を利用してホットホールによって酸化反応が誘起される活性サイトを可視化し、三澤教授が報告したプラズモン増強場（金/半導体/水の界面近傍）において、半導体の表面準位にトラップされた多数のホールが水分子を効率的に酸化することによって水の分解反応が誘起されるといった仮説をサポートする研究

結果を報告した。現在でもプラズモンによって生成されるホットキャリアに基づいた化学反応は多数の研究者により議論されており、本シンポジウムにおいても白熱した議論が交わされた。

北大の笹木教授は、ナノ構造に円偏光を照射したときに、ナノ空間でも光電場が完全に円偏光を保持するナノ構造の設計指針を示した。また、分子研の岡本教授は、キラルな形状を有するナノ構造の局所円偏光二色性を近接場光学顕微鏡により明らかにした研究成果を紹介した。近年、レーザー加工、バイオイメーシング、およびレーザーマニピュレーション技術において、ベッセルビームやラゲールガウスビームなど光そのものの制御が注目されているが、笹木教授や岡本教授は、ナノ空間においても光、つまり近接場光そのものを制御することを実現しつつある。また、独国ルートヴィヒ・マクシミリアン大学ミュンヘンの Feldmann 教授は、金属ナノ微粒に誘起される局所熱やプラズモンによって誘起される光誘起力を利用して物質をマニピュレーションし、高感度な化学センサーに応用する研究を紹介した。

米国ライス大学の Nordlander 教授は、Fano 効果やプラズモンハイブリダイゼーションの理論的研究を報告した。また、同じくライス大学の Link 教授は、ナノギャップを有して金属のナノディスク構造を複数個基板上に配置した構造に誘起される Fano 効果の分光特性について報告した。同様に台湾清華大学の Gwo 教授は、金属ナノディスクを多数配列した構造において、Fano 効果が関与しているかどうかは不明だが、表面増強ラマン散乱において著しいシグナルの増強が得られることを発表した。一方、筆者はテラヘルツ帯域におけるプラズモンと分子/分子間振動の相互作用によりスペクトルが変調されることを利用して少数分子の高感度検出が可能であること、そして産総研の伊藤博士はプラズモンと分子のハイブリッド状態の形成は古典的結合振動子モデルによって解析でき、強結合が表面増強ラマン散乱シグナルにも影響することを述べた。三澤教授は、金ナノロッドを基板上に平行に並べて、さらにその先端にロッドの側面を近接させた dolmen 型構造の遠方場でのスペクトル特性だけではなく、光電子顕微鏡により近接場のスペクトル特性を明らかにし、近接場と遠方場のそれぞれのスペクトルが同様に分裂することから、これまで遠方場スペクトルから考えられてきた Fano 効果によるスペクトルの分裂ではなく、プラズモンモードのハイブリダイゼーションより anti-bonding と bonding の 2 つのモードが形成することによってスペクトルが分裂することを示した。他にもこれらの研究に関連する多数の報告がなされたが、中には、ハイブリッド状態の形成と位相緩和時間の異なるモード間の遠方場における干渉の区別が明瞭でない発表が複数あった。本シンポジウムでは、これらの問題に関して大阪府大の石原教授が理論的に考察しているように (*J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 25493)、単なる遠方場でのスペクトルから議論するのではなく、近接場スペクトルや励起スペクトルなど、局在プラズモンの吸収過程に関連するスペクトルを計測することの重要性について、化学のみならず物理の研究者も含め研究分野の垣根を越えて踏み込んだ議論が繰り広げられた。

本シンポジウムは、学会の終盤にプログラムが編成されていたため、プラズモニク化学研究会メンバーと招待講演者の食事会はシンポジウムの前夜である 12 月 17 日に行われた。18 日の夜にはポスター発表も行われ、若手研究者を中心に討論や意見交換が活発に行われた。20 日には、三澤教授からプラズモニク化学研究の今後の発展と 5 年後の本シンポジウムへの期待が述べられ、本シンポジウムの幕を閉じた。

【開催案内】

2016年度プラズモニク化学研究会 総会

【日時】2016年6月10日(金) 11:30 - 12:00

【場所】首都大学東京 秋葉原サテライトキャンパス

第10回プラズモニク化学シンポジウム

【日時】2016年6月10日(金) 13:20 - 17:30

【場所】首都大学東京 秋葉原サテライトキャンパス

【プログラム】

- 13:20-13:30 はじめに 三澤弘明 (北大)
- 13:30-14:45 (チュートリアル) 民谷 栄一 氏 (大阪大学)
「プラズモニクバイオセンシング」
- 14:45-15:00 休憩
- 15:00-15:50 (研究発表) 柳瀬 雄輝 氏 (広島大学)
「プラズモン共鳴を利用した生細胞解析と医療応用」
- 15:50-16:00 休憩
- 16:00-16:50 (研究発表) 彼谷 高敏 氏 (コニカミノルタ株式会社)
「表面プラズモン増強蛍光分光を用いた体外診断システムの開発」
- 16:50-17:20 総合討論 ―新しい光エネルギー変換に向けて―
- 17:20- クロージングトーク
- 17:30 懇親会

【参加費】プラズモニク化学研究会会員 無料 非会員 3000円