

光電場内における特異な分子濃縮相形成を初めて観測

～新たな物質操作への期待～

ポイント

- ・ 金属の電気化学ポテンシャルに依存した分子挙動の発現を確認。
- ・ 構造異性体分子が共存する系で電気化学電位を制御し分子をナノ光源で照らすと特徴的な濃縮相を形成。
- ・ 高精度分子制御手法などの新規技術開発への貢献に期待。

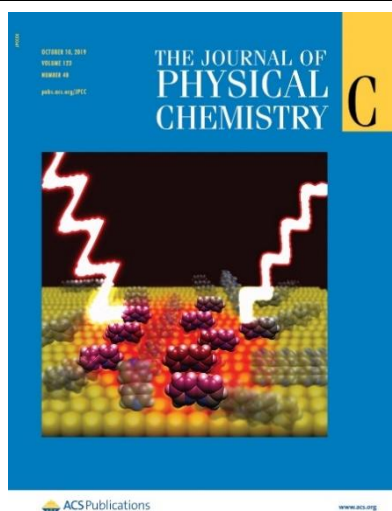
概要

北海道大学大学院理学研究院の村越 敬教授，南本大穂助教らの研究グループは，導電性ガラス電極上に作製した単一の金ナノ二量体構造を用いて，電気化学電位制御下でその二量体の間隙に形成・局在するナノの光源に照らされた二元系分子が，通常と比較して特異な濃縮相を形成することを初めて観測しました。このことは，これまで電気化学電位と物質自体の性質に依存していた物質の吸着状態を，光という摂動*1を用いることでさらなる自由度が獲得されることを示唆しています。

これまでに本研究グループは，ナノ（10億分の1m）領域で，電気化学電位が規定された場において固液界面に存在する分子の挙動について調査してきました。調査の中で，光をナノ空間に閉じ込めたナノ光源に分子が照らされている場合（例えば電気化学反応において触媒作用を持つような分子の場合），その触媒機構に変化が起こること等を実験的に明らかにしてきました。しかし，その光が局在した場において，分子の動的な動き自体を任意に変調させることに関しては，化学の極限的な技術であり実験的な困難さから実現していませんでした。つまり，物質の空間配置や電子状態の精密な制御を達成できると，化学の分野において革新的な技術となり得ます。

今回，本研究グループでは，構造異性体分子が共存する系において金属の電気化学電位を制御した状態で分子を照らすことで，その局在場において分子が非常に特徴的な濃縮相を形成することを明らかにしました。この成果は，将来の高精度分子制御手法につながる非常に有用な実験事実です。

なお，本研究成果は，2019年9月10日（火）公開の Journal of Physical Chemistry C 誌に掲載されました。



研究成果のイメージ図が Journal of Physical Chemistry C 誌表紙を飾る

【背景】

人間の目でとらえることができる光は、波長が 380 nm から 800 nm のものです。これは化学反応で扱うような分子と比較してとてつもなく大きい規模になります。そのため、光と分子の相互作用は非常に小さいということが光化学の分野では常識でした。この常識を打破する術として、光のサイズよりもずっと小さい金属ナノ構造を使う手法が提案されています。これは、金属ナノ構造への光照射に伴い光のエネルギーが転写され、ナノ光源として金属ナノ構造近傍に局在化するという局在表面プラズモン^{*2}として知られています。このナノ光源に物質が照らされた場合は、物質は通常の光照射下では発現しないような特異な光吸収等の非常にユニークな光応答を示すことが知られています。

局在表面プラズモンが引き起こす興味深い現象の一つに、表面増強ラマン散乱 (SERS) ^{*3} と呼ばれている現象が挙げられます。これは、ナノの光で分子を照らすと、分子の振動情報に由来する散乱光の強度が増幅されるというものです。この手法を用いると、たとえ 1 分子であってもその分子の界面における情報を高感度で取得可能であるため、幅広い分野で応用されています。特に SERS 測定においては、分子とナノ光源との相互作用が重要であり、その観測される光の強度や観測される振動情報がその相互作用に強く依存することが知られています。これまでに研究グループでは、金属内部の電子の化学ポテンシャル、すなわち電気化学電位を変調することで、このナノ光源と分子の相互作用を変調可能であることを明らかにしてきました。このことは、電気化学電位とナノ光源を厳密に制御することでナノの光と物質の相互作用を極限的に高め、新たな光特性を引き出すことが可能であることを意味しています。

【研究手法】

本研究では、導電性ガラス基板の表面に、半導体加工手法を用いて構造を厳密に規定した金のナノ構造体を作製しました。この構造が担持された基板を用いて、電気化学手法を系に導入し、系の電気化学ポテンシャルを厳密に規定した上で近赤外光照射下においてラマン散乱光を取得しました。測定対象物質には、二種類の構造異性体を特定の比で混合させたものを用いて測定を行いました。電気化学電位に応じてラマンバンドが変化することや、特徴的なバンドの出現を観測した上で、ナノ光源に照らされている分子の電極界面における分子の状態について調査しました。

【研究成果】

今回実験で測定したラマン散乱測定の結果からは、使用する金属ナノ構造の電気化学電位を制御すると、構造異性体存在下において金属ナノ構造表面に吸着する分子をその分子配向も決定しながら自由に制御可能であることを見出しました。さらに、ナノ空間の光源と相互作用した際に見られる特徴的なラマン散乱が現れることも明らかにしており、本研究で提案する手法を用いることで、光と分子の相互作用の度合いを自在に変革し得ることを初めて明らかにしました。非常に興味深いことに、ラマン散乱スペクトルの経時変化を確認したところ、ナノ空間に局在している光の電場空間内において、分子の界面における分子運動が通常の場合と比較して遅くなり、通常の電極界面では見られないような特徴的な分子濃縮相が形成している可能性が示唆されました。このことは、ナノ空間に局在化した光電場空間においてナノ光光源という新たな摂動を用いることで、これまでに非常に困難であった動的な分子運動を制御可能であるという大変興味深い事実を示唆していると考えています。

また、本研究成果の重要性が認められ、掲載雑誌の表紙にその概念が示されました。

【今後への期待】

化学の分野において、分子の動的な動きを任意に制御するという事は、反応効率や新たな分子エネルギーデバイスの創生に向けて非常に大事な概念です。しかし、分子の溶液中における運動は、基本的には溶媒自身の粘性や分子の拡散係数事態に依存するため、それを自由に変調することは困難です。

しかし、それらを変革し、新たな分子濃縮相を形成可能であるという本研究における結果は、将来の任意化学反応制御、もしくは化学反応選択性の実現という、無限の可能性を期待させる新規技術へと繋がる可能性を秘めています。

論文情報

論文名 In Situ Observation of Unique Bialytle Molecular Behaviors at the Gap of a Single Metal Nanodimer Structure via Electrochemical Surface-Enhanced Raman Scattering Measurements (電気化学表面増強ラマン散乱観測手法を用いた金属ナノ二量体間隙における特異分子挙動のリアルタイム観測)

著者名 小山田伸明¹, 南本大穂¹, 村越 敬¹ (¹北海道大学大学院理学研究院)

雑誌名 Journal of Physical Chemistry C (アメリカ化学会の専門誌)

D O I 10.1021/acs.jpcc.9b07361

公表日 2019年9月10日(火)

お問い合わせ先

北海道大学大学院理学研究院化学部門 教授 村越 敬 (むらこしけい)

T E L 011-706-2704 F A X 011-706-4810 メール kei@sci.hokudai.ac.jp

U R L <https://wwwchem.sci.hokudai.ac.jp/~pc/>

配信元

北海道大学総務企画部広報課 (〒060-0808 札幌市北区北8条西5丁目)

T E L 011-706-2610 F A X 011-706-2092 メール kouhou@jimu.hokudai.ac.jp

【用語解説】

- *1 摂動 … ある力を受けて運動している物質の運動を変調するために与える付加的な力。
- *2 局在表面プラズモン … 直径数十 nm 程度の金、銀、銅などの金属微粒子は、人間の目に見える光を当てるとその光のエネルギーが微粒子に吸収され、微粒子内の電子を集団的に振動させることが知られている。この電子振動のことを局在プラズモンと呼ぶ。この時、光のエネルギーは微粒子表面や微粒子の対構造ではその間隙に閉じ込められることになる。
- *3 表面増強ラマン散乱 (SERS) … 物質に光を当てた際に、少し低いエネルギーになって散乱される成分があるが、これは物質を構成する分子や結晶格子の振動エネルギー分だけエネルギーを受け渡して出てくるため、その際に観測される光のことをラマン散乱光と言う。物質が光を吸収する場合には、このラマン散乱光が強く観測される。また局在表面プラズモンが光源となった場合、その光の閉じ込めの効果によってさらに強い散乱が観測される。