JAIST Repository
https://dspace.jaist.ac.jp/

Title	強結合を介したプラズモニック化学反応の実証のためのプラットフォーム開発（国際共同研究強化）
Author(s)	山本，裕子
Citation	科学研究費助成事業研究成果報告書：1-5
Issue Date	2019-05-31
Type	Research Paper
Text version	publisher
URL	http://hdl.handle.net/10119/16033
Rights	
Description	国際共同研究加速基金（国際共同研究強化），研究期間：2015～2018，課題番号：15KK0188，研究者番号：00598039，研究分野： ラマン分光学、表面増強分光学

JAIST
JAPAN
ADVANCED INSTITUTE OF
SCIENCE AND TECHNOLOGY

Japan Advanced Institute of Science and Technology

様　式　Ｆ－１９－２

科学研究費助成事業　　研究成果報告書

令和　　元 年　　５ 月 ３１ 日現在

機関番号：１３３０２
研究種目：国際共同研究加速基金（国際共同研究強化）
研究期間：2015～2018
課題番号：１５ＫＫ０１８８

研究課題名（和文）強結合を介したプラズモニック化学反応の実証のためのプラットフォーム開発（国際共同研究強化）

研究課題名（英文）Platform development for demonstration of plasmonic chemical reaction via strong coupling(Fostering Joint International Research)

研究代表者
山本　裕子（Yamamoto, Yuko S.）

北陸先端科学技術大学院大学・先端科学技術研究科・准教授

研究者番号：００５９８０３９

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費）　　10,600,000円
渡航期間：　11ヶ月

研究成果の概要（和文）：本研究の目的は、銀ナノ粒子表面で起きる未知の化学反応のメカニズムを検証することにあった。得られた研究成果は (1)4-アミノベンゼンチオール(4-ABT)分子を銀ナノ粒子表面に付着させ可視レーザー光を照射すると通常はアゾ化して二量体の表面増強ラマン散乱(SERS)スペクトルが観測されるが、4-ABT濃度を10＾-8M以下にすると報告例のない新規スペクトルが観測された。 (2)量子化学計算法でSERSスペクトルを再現したところ、この新規スペクトルは化学反応の結果ではなく4-ABT単分子のSERSスペクトルであり、分子の揺らぎに応じて様々なピークが出現していると推測された。

研究成果の学術的意義や社会的意義
4-アミノベンゼンチオール(4-ABT)分子は表面増強ラマン散乱(SERS)研究の分野で既に20年以上研究されてきた重要な分子のひとつである。今回、そのような長い研究の歴史を持つ分子にも拘わらず新たなSERSスペクトルが発見されたため、それ自体に大きな意義がある。またそのSERSスペクトルの由来を計算化学で調べたところ、何かの化学反応の結果ではなく4-ABT分子そのものが由来と推測される結果が得られた。しかも通常、ラマンスペクトルとSERSスペクトルは同一であるが、4-ABT分子では両者が異なっておりこれも新たな発見である。これまでの20年の研究の歴史に新たな風を吹き込むもので非常に意義深い。

研究成果の概要（英文）：The purpose of this study was to verify the mechanism of unknown chemical reactions that occur on the surface of silver nanoparticles. The research results obtained are: (1) When 4-aminobenzenethiol (4-ABT) molecules are attached to the surface of silver nanoparticles and irradiated with visible laser light, they are usually azoized and surface-enhanced Raman scattering (SERS) spectrum of its dimers is observed. However, when the 4-ABT concentration is 10＾-8 M or lower, a new spectrum previously unreported was observed. (2) We reproduced this new SERS spectrum by quantum chemical calculation method. this new spectrum was not the result of the chemical reaction but the SERS spectrum of a single 4-ABT molecule, and various peaks appeared depending on the molecular fluctuation.

研究分野：ラマン分光学、表面増強分光学

キーワード：表面増強ラマン散乱　ラマン分光学　銀ナノ粒子　4-アミノベンゼンチオール　単分子ラマン測定

様　式　Ｆ－１９－２

１．研究開始当初の背景

銀や金などのプラズモン金属から成るナノ構造体(Plasmonic metallic nanostructure)は近年、次世代の不均一系光触媒材料として非常に強く有望視されている (S Linic et al, *Nat. Mat.* 2011)。同ナノ構造体上では本来紫外光の高いエネルギーが必要な化学反応が可視光で引き起こされる奇妙な現象が発見されつつあり(K Ueno et al, *JPPC* 2013, P Christopher et al, *ACS catal*. 2014 等)、これらはプラズモニック化学反応と呼ばれているが、なぜ反応が低エネルギーの光子でも起きるのか、メカニズムが不明瞭な問題がある。

２．研究の目的

本国際共同研究の目的は、現在基課題にて表面増強ラマン散乱(Surface-enhanced Raman scattering, SERS)を用いて遂行中の分子-プラズモン共鳴間に存在する強結合を元とした反応メカニズム実証研究をさらに発展させ、チップ増強ラマン散乱(Tip-enhanced Raman Scattering, TERS)法を用いて、プラズモニック化学反応場におけるプラズモン共鳴の役割を定量的に検証することにある。プラズモン金属担体と銀プラズモン共鳴場間の距離を制御しながら反応効率の変化を測定することで、プラズモニック化学反応におけるプラズモン共鳴の役割を実験的に実証し、反応メカニズムの解明につなげる。

３．研究の方法

（１）TERS を用いた光反応性分子 4-アミノベンゼンチオール(4-ABT)プラズモニック化学反応センシング(平成 28 年度、主に渡航先である独 Deckert 研究室にて)

金または銀製の TERS 探針に 4-ABT を結合、プラズモン金属担体-TERS 探針間の距離を変更しながらラマン測定を行い、4-ABT の化学反応の様子を追う。着目すべき点は、TERS 探針とプラズモン金属担体との距離に依存して本光化学反応に関与する探針先端の”プラズモン場”の性質が異なることにある。距離が数ナノメートル以上の時、プラズモン場は光の入射および放射遷移を増強する働きをする(弱結合領域)。この領域では既知の化学反応が起きるものの、新奇プラズモニック化学反応は起きないと予想される。一方、距離が数ナノメートル以下になると、プラズモン場は反応性分子およびプラズモン金属担体と電磁気学的または電子的強結合を形成し新しい量子状態が出現すると予想される。この領域では反応エネルギーの低下すなわち新奇プラズモニック化学反応が起きると予想できる。これを実証する。

（２） SERS を用いた 4-ABT プラズモニック化学反応センシング(平成 28 年度～、主に国内)

既報(J Wang et al, Angew. Chem. Int. Ed. 2015)を元にプラズモニック化学反応の追試を行いながら、Au を銀などの他のプラズモン金属に変更しても 4-ABT の化学反応が起きることを確認する。他のプラズモン金属でも同様の反応が起きることを実証することで、同プラズモニック化学反応が金属特異的な反応ではなく、プラズモン共鳴に由来する反応であることを証明できる。

４．研究成果

2015 年度の研究目標は、2016 年度 4 月にドイツ　イエナ大学　Deckert 研究室に渡航し国際共同研究の構築を遂行するために、国内での研究環境を整え、研究代表者の渡航準備を行うこととした。研究目標に従い、本年度はまず、香川大学内の研究協力グループ・会計係・庶務係との連携体制を構築し、国際共同研究構築のベース作りを行った。次に国内における研究代替要員として、事務パートおよびテクニカルスタッフ各一名ずつの選定および雇用契約の締結を行い、実務を遂行するためのトレーニングを行った。同時に、研究代表者自身の 2016 年度 4 月からの渡航準備を行った。具体的には、滞在先の確保、長期滞在ビザ申請準備、香川大学内の各部門と調整・認識の共有を行い、適切な予算執行が可能な状態を構築した。

加えて、ドイツ　イエナ大学 Deckert 研究室の Zhang 博士と光反応性分子 4-アミノベンゼンチオール(4-ABT)の一分子振動分光検出法に関する共同研究を行った。同博士が計算機を用いて算出した 4-ABT のラマンスペクトルと研究代表者が実測した 4-ABT のラマンスペクトルを比較したところ、形が異なることが明らかとなった。この事実はこれまで報告されておらず、現在国際的に重要な議論となっている 4-ABT の真の表面増強ラマン散乱(SERS)スペクトルの測定・解釈につながる重要な結果である。

2016 年度の研究目標は、ドイツ　イエナ大学　Deckert 研究室に渡航し国際共同研究を行いながらチップ増強ラマン散乱(TERS)を用いたプラズモニック化学反応センシングに関する研究を遂行することとした。本研究目標に従い研究代表者は、2016 年 4 月末～2017 年 2 月末の日程でドイツに渡航し、Deckert 教授本人と直接共同研究を行った。残念ながら Zhang 博士とは渡航期間の重なりが小さかったため、予定していた形での共同研究はできなかった。

2016 度の研究実績は以下の通りである。まずは今回の渡航での最大の目的である、Deckert 研究室の TERS 測定技術および装置の構築方法を習得した。中でも AFM 探針に銀ナノ粒子をコートする TERS 探針の作り方について、その大まかな手法を理解した。続いて研究の方向性について渡航後に Deckert 教授本人と綿密なディスカッションを行った結果、自由な発想を元に一から再度新たな研究方針を立てることとなった。まずは Deckert 研現有の実験装置で単分子ラマンの TERS 測定が可能か理論・実験の両面からチェックしたが、残念ながら装置の性能上不可能であることが判明したため、研究方向の修正を行うこととした。

次に金ナノプレート上に 4-ニトロベンゼンチオール(4-NBT)の単分子膜を形成し、探針-金属ナノプレート間の距離を変更しながら TERS 測定を行うことで、銀ナノ粒子表面の電子の様子と 4-NBT の化学変化との関連を調べることとした。まずは既に Deckert 研で論文発表実績のある金ナノプレート上の 4-ABT 単分子膜 TERS 測定について、必要な技術を全て一から習得した上で追試を行ったが、既報の結果を再現できず、急きょ他の実験をする必要に迫られた。そこで最後に、日本からドイツへ持ち込んだ銀ナノワイヤ表面に付着するポリマー分子の TERS 測定を行い、ある程度明確な TERS 測定データを得ることができた。

2017 年度は、2016 年度にドイツ　イエナ大学との共同研究のためのドイツ渡航を経て得た経験から、研究の方法についてはより自由な発想のもとに柔軟に選択しながら推進することとした。そこで本年度は、研究フィールドの国際的な現状を鑑み、分子-プラズモン共鳴間に存在するメカニズム実証研究の遂行、特に国内の共同研究者である伊藤民武博士との連携を強化し、これまで代表者が構築してきた SERS 測定手法を用いながらプラズモニック化学反応に対する銀ナノ粒子のプラズモン共鳴の役割を明らかにしていく予定であった。

しかしながら、2017 年度初頭に研究代表者が所属機関を香川大学から北陸先端科学技術大学院大学へと移った際に、これまでの 2 年間で構築した実験装置一式の一部について移動が許可されず、再度一から立ち上げなければならなくなったため、予定していた実験方法を変更した。

2017 年度の研究実績は以下の通りである。本研究に必要な実験装置群一式を一から新たに整え、研究プラットフォームの再構築を行った。また、これまでに得られた実験結果を多方面から解釈し当初の目的を達成するために、新たに、密度汎関数法を用いたラマンスペクトルの計算用プラットフォーム(Gaussian)を立ち上げた。また、2017 年度内に研究代表者が出産し、法定の産前産後休暇を取得したために研究の進捗が予想よりも遅れた。そのため、2015 年度～2017 年度の 3 年間と予定していた研究期間を 1 年間延長し、2015 年度～2018 年度までの 4 年間とした。

2018 年度の研究実績は以下の通りである。密度汎関数法を用いたラマンスペクトルの計算用プラットフォームとして、新たに Spartan を立ち上げた。Gaussian と Spartan を利用し、4-アミノベンゼンチオール分子(4-ABT)の単分子ラマンスペクトルの計算を行った。その結果、表面増強ラマン散乱法(SERS)にて計測した 4-ABT の単分子ラマンスペクトルが、4-ABT バルクのラマンスペクトルと大幅に異なる理由が部分的に明らかとなった。まず、4-ABT バルクのラマンスペクトルは、4-ABT が単独で存在すると仮定した DFT 計算結果とは合わないが、4-ABT が 2 つの 4-ABT のファンデルワールス結晶であると仮定して計算するとスペクトルの形がかなり良く再現できる。4-ABT が高濃度の時は、4-ABT ではなく二量体アゾ化合物 DMAB として銀表面に存在している。4-ABT が 10^-9～^-10M と極低濃度の時は、4-ABT は銀表面に対して寝ている場合と立っている場合の両方の特徴が現れており、測定時間内(5 秒)に 4-ABT が銀表面で揺らいでいる可能性を示唆している。

本結果は、表面増強ラマン散乱現象のメカニズムの一つ、Charge-transfer メカニズムの解明の歴史の中で 20 年余りも重要視されてきた 4-ABT 分子が、ごく簡単な分子構造であるにも関わらず実測のラマンスペクトルについて密度汎関数法で再現できなかった問題をほぼ解決し、さらに銀ナノ構造体表面にてどのように振る舞っているのか、その実態に迫ったものであり、国際的に非常に意義深い結果である。現在、同成果について国際投稿論文の執筆を行っている。

５．主な発表論文等
（研究代表者は下線）

〔雑誌論文〕（計　9　件）

①Tamitake Itoh, Yuko S Yamamoto, Reproduction of surface-enhanced resonant Raman scattering and fluorescence spectra of a strong coupling system composed of a single silver nanoparticle dimer and a few dye molecules, J. Chem. Phys, 149 巻, 2018, 244701, 査読有
DOI: doi.org/10.1063/1.5061816,

②伊藤民武, 山本裕子, 金属コロイド粒子を使ったプラズモン増強の原理検証実験, C & I Commun, 43 巻, 2018, 14-16, 査読無

③Tamitake Itoh, Yuko S. Yamamoto, and Yukihiro Ozaki, Plasmon-enhanced spectroscopy of absorption and spontaneous emissions explained using cavity quantum optics, Chemical Society Reviews, 46 巻, 2017, 3904-3921, 査読有
DOI:　10.1039/C7CS00155J

④山本裕子, プラズモン増強ラマン分光の基礎 -なぜプラズモンでラマン光が増強するのか、どのくらい増強するのか, 光学, 46 巻, 2017, 483-487, 査読無

⑤伊藤民武, 山本裕子, プラズモン共鳴を用いた増強分光：基礎とその展開, 色材協会誌, 90 巻, 2017, 1-6, 査読無

⑥Tamitake Itoh, Yuko S. Yamamoto, Yasutaka Kitahama, Balachandran Jeyadevan, One-dimensional plasmonic hotspots located between silver nanowire dimers evaluated by surface-enhanced resonance Raman scattering, Phys. Rev. B, 95 **巻**, 2017, 115441, **査読有**
DOI: https://doi.org/10.1103/PhysRevB.95.115441

⑦Yuko S. Yamamoto, Yuya Kayano, Yukihiro Ozaki, Zhenglong Zhang, Tomomi Kozu, Tamitake Itoh, Shunsuke Nakanishi, Single-Molecule Surface-Enhanced Raman Scattering Spectrum of Non-Resonant Aromatic Amine Showing Raman Forbidden Bands, arXiv Chemical Physics, 1610.0827, 2016, 1610.0827, **査読無**

⑧Tamitake Itoh, Yuko S. Yamamoto, Recent topics on single-molecule fluctuation analysis using blinking in surfaceenhanced resonance Raman scattering: Clarification by electromagnetic mechanism, ANALYST, 141 **巻**, 2016, 5000-5009, **査読有**
DOI: 10.1039/C6AN00936K

⑨Yuko S. Yamamoto(C.A.), Yutaro Fujime, Naoshi Takahashi, Shunsuke Nakanishi and Tamitake Itoh, Formation mechanism of plasmonic silver nanohexagonal particles made by galvanic displacement reaction, RSC ADVANCES, 6 **巻**, 2016, **査読有**, 31454-31461
DOI: 10.1039/C6RA00685J

〔学会発表〕（計　6　件）
①山本 裕子，森　悦子，伊藤　民武, **単一ナノ粒子分光法を用いた銀ナノ粒子表面で起きるベンゼンチオール誘導体のプラズモニック光化学反応の追跡**, **平成**29**年度日本分光学会年次講演会**, 2017

②山本裕子, **プラズモン増強ラマン散乱法で見えたもの**, **一般社団法人レーザー学会学術講演会第** 37 **回年次大会（招待講演）**, 2017

③ Yuko S. Yamamoto, Further perspectives on nanostructures for single-molecule vibrational spectroscopy, NANO CONGRESS 2016**（招待講演）（国際学会）**, 2016

④Yuko S. Yamamoto, Plasmonics for plasmon-enhanced single-molecule spectroscopy, MATERIAL CONGRESS 2016**（招待講演）（国際学会）**, 2016

⑤Yuko S. Yamamoto, Current understanding for fluctuations in the spectral shape of surface-enhanced Raman scattering, CRUEF2016**（国際学会）**, 2016

⑥山本 裕子，茅野　優也，伊藤　民武、中西　俊介, 1 **分子** SERS **分光法で追うプラズモニック光化学反応の実際**, 2016 **年春季第** 63 **回応用物理学会学術講演会**, 2016

〔図書〕（計　2　件）
①山本裕子、伊藤民武(分担執筆), **化学同人**, **プラズモンと光圧が導くナノ物質科学　ナノ空間に閉じ込めた光で物質を制御する**, 2019 **年**, 216

②Tamitake Itoh, Yuko S. Yamamoto, ACS books, Frontiers of Plasmon Enhanced Spectroscopy Volume 1, 2016, Chapter 2, pp 23-37

〔産業財産権〕
○出願状況（計　0　件）

○取得状況（計　0　件）

〔その他〕
ホームページ等
なし

６．研究組織

研究協力者

〔主たる渡航先の主たる海外共同研究者〕
研究協力者氏名：フォルカー　デッカート

ローマ字氏名：Volker Deckert
所属研究機関名：イエナ大学
部局名：Institute of Physical Chemistry
職名：Professor

〔その他の研究協力者〕

研究協力者氏名：　ジェンロン　ジャン
ローマ字氏名：　Zhenglong Zhang

研究協力者氏名：伊藤　民武
ローマ字氏名：Tamitake Itoh

※科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。