



Title	Studies on Plasmon-induced Photoexcitation Processes of Molecules on Metal Surfaces [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review]
Author(s)	長澤, 文嘉
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(理学)
Dissertation Number	甲第11472号
Issue Date	2014-03-25
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/55729
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/2.1/jp/
Type	doctoral thesis
File Information	Fumika_Nagasawa_abstract.pdf, 論文内容の要旨



学 位 論 文 内 容 の 要 旨

博士の専攻分野の名称 博士 (理学)

氏名 長 澤 文 嘉

学 位 論 文 題 名

Studies on Plasmon-induced Photoexcitation Processes of Molecules on Metal Surfaces

(金属表面上における分子のプラズモン誘起光励起過程に関する研究)

物質の光励起過程の制御は、光エネルギー変換、デバイス応用、高感度分析といった分野のさらなる発展に必要不可欠である。一般的に光と物質の相互作用は、物質が本来有する電子構造によって規定され、その構造最適化による限界はすでに明らかとなっている。一方、光を金属の自由電子の集団運動である局在表面プラズモン (LSP) に変換することによって、高度に局在化した異方的な光電場が金属表面に形成され、近傍の物質系に対して選択的に作用させることが可能となる。このとき光電場の局在化、物質系と金属の相互作用によって、通常の光照射時とは異なる光励起プロセスが誘起されることが期待される。本研究では、局在表面プラズモンを利用して物質系を励起し、その励起プロセスの特徴を明らかにした。金属構造体の制御によって、表面近傍に形成される光電場の強度、方位、局在性、エネルギーを規定した。この構造体近傍にて分子と電場を相互作用させ、*in-situ* にて系の光学特性を評価した。また、光電場と分子の励起状態が強く相互作用する系においては、物質の励起状態が変化して新しい状態を取り得ることを見出し、その状態を電気化学電位によって制御することを試みた。

第1章では、分子の光励起に用いる LSP の特徴と金属ナノ構造の相関を明らかにし、この局在光電場を用いた励起状態形成における現象の支配要因とこれまでの研究の総括を行った。

第2章では、金属二量体構造を構築し、その構造体のナノギャップに LSP を局在させ、構造体に吸着した 4,4'-bipyridine 分子の電子状態と振動構造の評価を行った。手法として、金属近傍に生じる局在電場によって、吸着する 4,4'-bipyridine 分子の分光情報を高感度取得可能となる表面増強ラマン散乱 (SERS) を用いた。励起・散乱偏光方位を制御した測定配置を用いることによって、SERS 光子の偏光解消挙動を計測した。その結果、特定の分子吸着配向において異方的な偏光 SERS が確認され、LSP による励起過程において分子と金属界面の局在化した電子準位が異方的に分極され得ることを見出した。

励起挙動について検出分子の単一性を確保して評

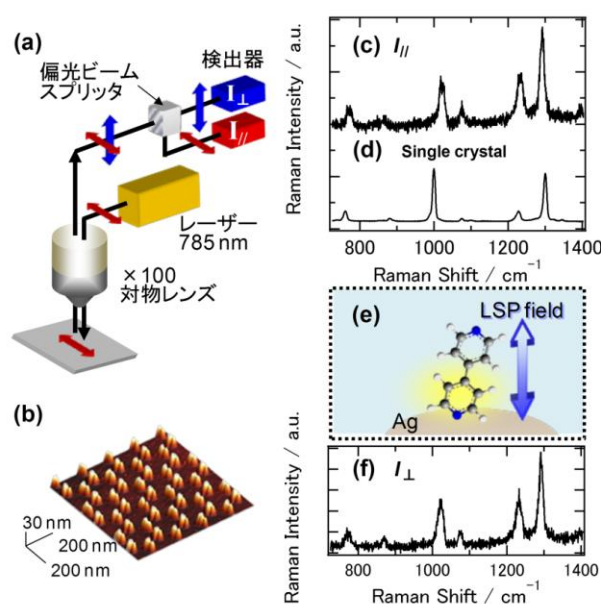


図1. 偏光ラマン測定装置(a), Ag ダイマー基板のAFM像(b), ダイマー方位について平行偏光励起の偏光 SERS スペクトル (平行散乱配置, c), 対応する強度比を有する単結晶の偏光ラマンスペクトル(d), 吸着のモデル図(e), 偏光 SERS スペクトル (垂直散乱配置, f), 露光時間 1 s, 励起光強度 50 μ W.

価を行うために、第3章ではAu電極間に

4,4'-bipyridine 単分子が架橋した構造を構築し、振動分光と伝導度の同時計測を試みた。架橋された単分子の電気伝導度を測定し、同時に間隙に励起されるLSPを利用し、in-situにてSERS測定を行った。電気伝導度から、間隙に存在する分子の数と分子と電極の結合強度がわかる。単分子の架橋状態に依存した特異なラマン振動モードが観測されることが明らかとなった(図2)。スペクトル解析から、局在プラズモンによって分子と金属界面に局在する電子状態が共鳴的に励起され、局在電場方位と異なる方位に、分子の分極が形成されることが明らかとなった。

第4章では、LSPによる異方分極によって形成される励起状態の特徴を明らかにするために、電子構造が幾何構造によって明確に規定される単層カーボンナノチューブ(SWNT)について、電気化学電位制御下において偏光SERS計測を行った。電気化学電位に依存した、偏光解消度の変化が観測され、局在した異方分極によって特定の電子準位が選択的に励起されることが示唆された。

より積極的な励起状態の変調と制御を行うために、第5,6章ではLSPと色素分子内に形成する励起子間の強結合状態の制御を試みた。まず、第5章では、強結合状態を形成する系を構築した。LSPと励起子が強く相互作用すると、強結合と呼ばれるエネルギーの混成状態が形成される。LSPと励起子のエネルギーが一致する際に、分裂した2つの光学吸収として観測される。このエネルギー分裂は、色素分子担持量に依存して増大することから、ナノギャップ間における双極子強度によって制御可能であることが示された(図3a, b)。また、偏光ラマン観測によってLSPの方位に依存した増強が確認され、さらに消光スペクトル強度に比例したラマン強度の増加が観測された(図3c)。これらより、LSPと色素分子間の強結合によって形成される励起状態を介して、共鳴的なラマン散乱が誘起されることが示された。第6章では、強結合状態の電気化学電位依存性を評価した。その結果、電気化学制御下でのin-situ消光スペクトル測定において、混成状態のエネルギー変調が確認された。これにより強結合状態が外部摂動により制御可能となることが示された。

以上、本研究ではLSP特性が制御された金属構造体を構築することによって、光増強電場と局所的な界面電子状態間の相互作用が生じることを見出した。さらに特性の制御されたLSPを利用することで分子の励起子との強い相互作用を誘起し、新しい励起エネルギー状態が創出されることが示された。得られた知見に基づき、物質系とLSPの最適な組み合わせを検討することによって新しい光励起プロセスが開拓され得る。

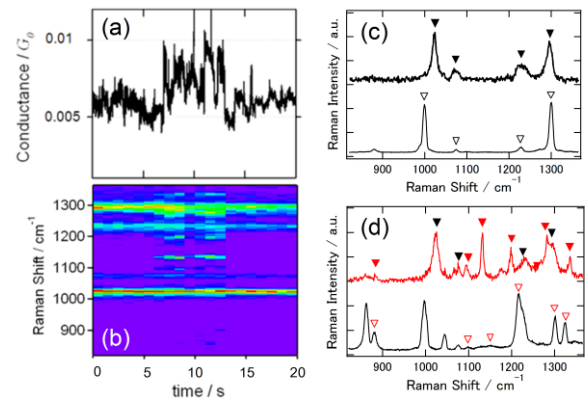


図2. 伝導度、ラマン同時測定結果：伝導度 (a), 4,4'-bipyridine のラマンスペクトル (b)の時間変化, 低伝導度 ($< 0.01 G_0$) 領域における偏光ラマンスペクトル(c, 上)と対応するバルク粉末偏光ラマンスペクトル(c, 下), 単一分子架橋の伝導度 ($= 0.01 G_0$) 領域における偏光ラマンスペクトル(d, 上)と対応する単結晶偏光ラマンスペクトル(d, 下)。

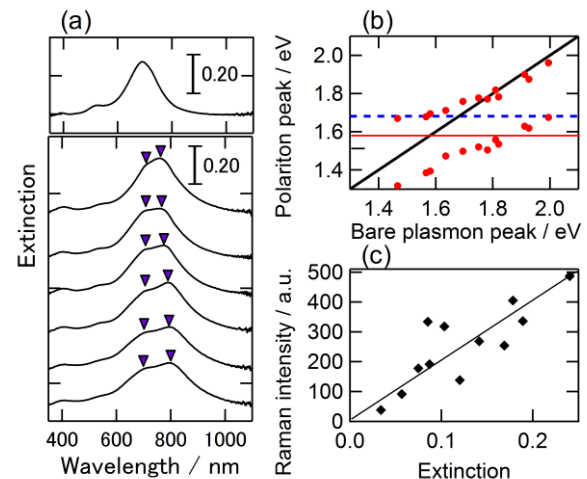


図3. 色素担持前後でのAgダイマー構造の消光スペクトル(a), 基板のエネルギーを制御した時の分裂後のピーク位置のプロット(b), 励起光波長 1.58 eV におけるラマン強度の消光スペクトル強度に対するプロット(c)。

図3. 色素担持前後でのAgダイマー構造の消光スペクトル(a), 基板のエネルギーを制御した時の分裂後のピーク位置のプロット(b), 励起光波長 1.58 eV におけるラマン強度の消光スペクトル強度に対するプロット(c)。