

# 研究報告書

## 「構造規制相界面における重たいフォトンの利用」

研究タイプ: 通常型

研究期間: 平成23年12月～平成29年3月

研究者: 池田 勝佳

### 1. 研究のねらい

エネルギー問題解決への取り組みにおいて、光エネルギーの有効利用は重要な課題のひとつである。植物の光合成のように、光エネルギーから電気・化学エネルギーへと変換する技術は、エネルギー貯蔵の鍵となる基盤技術である。しかし、エネルギー問題への量的貢献という観点では、エネルギー密度の低い太陽光の利用には、受光面積の確保という問題が不可避である。そこで、光エネルギー利用の有望な別の方向性として、環境光利用による省エネルギー光機能技術への展開が考えられる。このとき、光エネルギーの効率的な捕集・ナノ空間への濃縮技術が重要なカギを握る。

光エネルギー変換では、光吸収と電荷分離の両過程を高効率化することが不可欠である。さらに化学エネルギーへ変換する場合には、反応を促進する触媒設計も必要となる。各段階の高効率化と、環境光の有効利用に資する小型デバイスの実現には、植物の光合成のように、分子レベルでの精密な設計が不可欠である。しかし、光はその波動性からマイクロメートル程度の空間広がりを持っており、ナノサイズの色素分子が光を吸収する効率は本質的に低い。色素の厚膜を使って光学厚さを確保すると、電荷分離を担う界面への電荷移動に関わる損失が問題となる。また、化学エネルギーへの変換過程では、エネルギー密度の低い太陽光で多電子移動多段階反応を進行させるという課題の克服も必要である。これら諸問題の解決には、光を捕集して色素分子に送り込む光捕集アンテナ技術が不可欠である。

光捕集アンテナは自然界の植物も利用しているが、金属ナノ構造の示すプラズモン共鳴現象を利用することが出来れば、自然界には無い新たな機能性の実現が期待される。プラズモン共鳴と結合した光、すなわち“重たいフォトン”の利用は、希薄な光エネルギーをナノサイズに局在化・濃縮する手法として、各種光学技術や分光技術への応用が進んでいる。しかし、分子系との融合においては、現状では多くの課題があり、特に電子移動を伴う遅い過程をプラズモン増強できるかどうかについては必ずしも明らかになっていない側面がある。これらを踏まえ、本さきがけ研究では、以下の3点を目標とした。

- ・分子レベルで設計された機能性界面に適用可能な光捕集アンテナ構造の設計技術の確立
- ・高度な光機能発現に必要な分子集積の基盤技術確立
- ・分子技術と光捕集アンテナの融合による多電子移動多段階反応の光駆動

### 2. 研究成果

#### (1) 概要

光エネルギーの有効利用においては、エネルギー密度の低さが常に問題となる。エネルギー問題に対する量的貢献を目指す場合、受光面積の確保が不可欠であり、コスト問題がこれに付随する。一方で、光エネルギーは生活環境中に常に存在しており、これを効果的に利用

してセンサー等の高付加価値な機能を提供するデバイスを駆動すれば、省エネルギーにつながる。本さがけ研究では、後者の方向性でのエネルギー高効率利用を目指した。光エネルギー利用で常に問題となる、「エネルギー密度の低さ」や「光－物質相互作用の弱さ」に対して、省エネルギーの立場から問題解決を図るため、本研究では、プラズモン共鳴を利用した光捕集アンテナの構築により、電極界面のナノ空間への光濃縮を検討し、分子レベルで構造制御された機能性表面との融合を図ることで、光エネルギー変換効率の向上を目指した。

本研究で検討したプラズモン共鳴型の光捕集では、以下の点で従来法と異なる本質的な改善が期待される。

- ・バルクでの光吸収と界面での電荷分離という動作空間の不一致に起因する変換効率限界について、界面へ光エネルギーを集めることによる本質的解決の可能性
- ・2次元面内での回折限界を超えたナノ領域への集光による、光デバイス表面への機能集積化の可能性
- ・従来法では実現不可能な強い局所電場の発生により、多電子多段階反応の進行に必要な反応中間体寿命を十分に確保できない低活性サイトの高効率駆動の可能性

光捕集アンテナの設計においては、電極基板上に構築可能なナノギャップ構造が有望な光捕集アンテナ構造であることを見出し、その共鳴特性制御を理論と実験の両面で実証した。また、光捕集アンテナと組み合わせて機能発現を担う分子層の構築技術について、新たな分子集積技術を開発と電極－分子界面の最適構造化を検討し、単分子層のナノドット複合構造化という新規性の高い分子集積技術の開発に成功した。この技術は、光捕集アンテナと組み合わせることによって、受光面内に機能発現サイトを集積できる全く新しい光デバイス設計の可能性を開くものと期待される。また、界面構造の最適化については、分子デバイス一般において大きな課題である電子移動抵抗を低減できる界面構造制御法を見出した。これにより、光電気化学反応の駆動に必要な過電圧の大幅な削減も期待でき、高効率なエネルギー利用へつながる成果を得た。

上記 2 つの要素技術開発の成果を融合し、実際に光エネルギー変換の高効率化を図るため、単純な 1 電子移動反応モデルと光－化学エネルギー変換の要である多電子移動多段階反応の両方について、プラズモン増強を試みた。その結果、光捕集アンテナの共鳴特性と相関を持つ反応効率向上を確認した。特に、プラズモン共鳴の緩和速度に比べて遅い電子移動過程を含む後者に対するプラズモン増強効果を確認したことは、本研究の目的である環境光利用に基づく省エネルギーデバイスの実現につながる重要な成果である。

## (2) 詳細

### 研究テーマA「高効率な光エネルギー捕集技術の確立」

環境光の有効利用による省エネルギー技術の実現には、様々な場所に設置可能な極小光機能性デバイスを作成する技術が必要である。しかし、十分な光エネルギーを吸収するには、ある程度の受光面積と光学厚さの確保が不可欠であり、微細化が困難な理由のひとつとなっている。また、光－化学エネルギー変換のように多電子移動多段階反応の駆動を必要と

する場合には、光生成したキャリアを反応サイトへ効果的に集める必要もある。これらの問題を解決する手段として、光捕集アンテナの利用が不可欠であり、特に光の回折限界を超えた光エネルギーの濃縮を可能にする、局在プラズモン共鳴の利用が期待される。一方で、環境光を利用した省エネルギー光デバイスの構想が、将来的にエネルギー問題に寄与するためには高い付加価値のある機能性を実現できるポテンシャルを有している必要があり、分子レベルでの精密なデバイス設計が必要となってくる。ところが、従来の所謂プラズモニクス研究で検討されている技術は、分子レベルでの精密設計との両立が困難である。現状は、プラズモン共鳴による光機能の高効率化は、理論および実験の両面で多くの課題を抱えている。本さきがけ研究では、分子レベルで設計された機能性界面に適用可能な光捕集アンテナ構造の設計技術の確立を目標として検討を行い、以下のようにほぼ目標を達成した。

局在プラズモンの利用では、金属ナノ構造の形状とサイズを制御する必要がある。従来は、電極表面にナノ構造を導入してから分子層を構築する方法論が一般的であり、分子層の精密構造制御が困難であった。本研究では、分子集積を行う電極基板と光捕集を担う金属ナノ構造を構造的に分離するため、図1のようなナノギャップ構造におけるプラズモン共鳴の利用を検討した。本構造の共鳴特性について、理論計算と実験における計測により、可視～近赤外の領域における制御性を確認した。また、本構造により、光エネルギーがギャップ内のナノ構造に局在化していることは、ラマン散乱信号を使った各種計測を通じて実証し(論文3)、受光部分と機能性発現サイトを空間分離できる構造であることを確認した。一方、過剰な光局在化は、禁制遷移の直接励起を可能にするという特異な効果が期待できる一方で、プラズモン発光によるエネルギー変換デバイスとしての性能劣化の可能性もあることも確認した(論文5)。

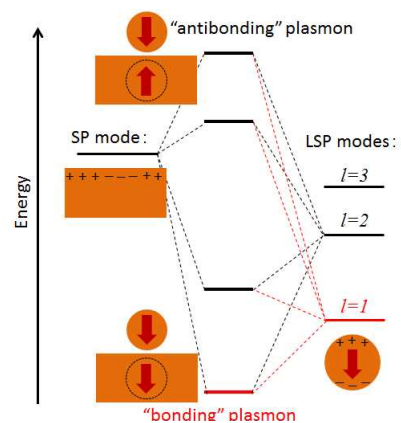


図1: ナノギャップ構造における基板－ナノ構造間のプラズモン相互作用

## 研究テーマ B「分子集積による機能設計」

テーマ A の光捕集アンテナ構造の採用により、分子レベルで精密制御された機能発現層との融合が可能になる。しかし、現状の分子集積技術は極めて不十分な状態であり、高度な機能設計を可能とするには更なる技術開発が求められる。本研究では、分子層集積技術の開発と機能発現に向けた電極－分子界面構造の最適化に取り組んだ。その結果、以下のようにほぼ目的を達成した。

分子層集積技術については、電極面外方向への積層化技術による機能発現と電極面内の2次元ナノ複合構造化に取り組んだ。前者については、電極－分子界面構造の最適化に対する取り組みでも活用した。後者については、単分子層のナノドット構造化とそのサイズ制御に成功し、図2に示すようにナノドット化による機能設計も実現するなど、新規性の極めて高い分子集積技術を開発できた(論文1)。このナノ構造は、光捕集アンテナと組み合わせることで、光捕集サイトと機能発現サイトを空間分離することを可能にし、光デバイスの光利用効率を落とすことなく、受光面内に機能集積できる新たな設計法として利用可能である。



電極-分子界面構造の最適化については、分子デバイス実用化の課題の一つである界面電子抵抗の低減に関して検討した。分子層を金属電極に固定する際によく用いられるチオールの代わりに、イソシアニド基をアンカーとして用いることで、電極表面の1原子層分の置き換えで自在に接合構造を制御できることを示し(論文4)、界面電子移動抵抗を劇的に低減できることを実証した。界面抵抗を下げて反応過電圧を低減できるという成果は、光エネルギー変換の高効率駆動において極めて重要である。また、光捕集アンテナからエネルギーを受け取る光反応中心として、色素分子を電極固定する必要があるが、エネルギー移動を1方向に規定する傾斜構造を取ることで、光エネルギー利用効率が向上することを実験的に確認した。さらに、機能発現サイトと電極間の距離についても、分子機能を設計通りに発現させる上で極めて重要であることを実験的に証明した(論文2)。

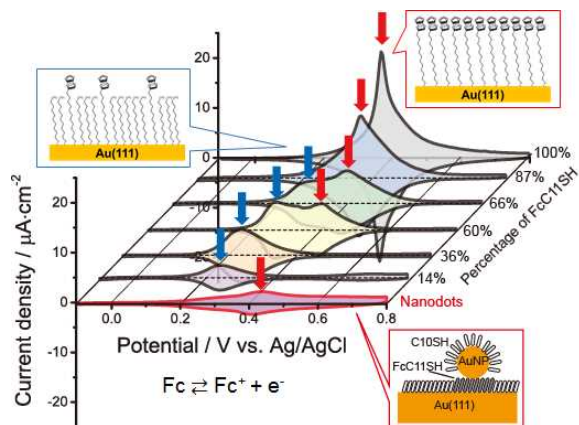


図2：分子層ナノドットのサイズ制御による機能設計

### 研究テーマ C「光エネルギー変換」

テーマAの光捕集アンテナ技術とテーマBの分子集積技術の融合を目指すテーマCでは、1電子移動の簡単なモデル反応系による基礎的検討と光-化学エネルギー変換に資する多電子多段階反応の高効率駆動という2点を本さがけ研究の目的とした。回折限界を超える光技術として光技術分野や分光分野で注目を集めているプラズモン増強を光化学反応へ適用する試みは、表面増強ラマン効果の発見当初から存在するアイデアであるが、実験的困難さもあり、遅い過程を含む光化学反応に対しても効果があるかどうか確証は得られていない。また、多電子多段階反応の効率は、反応中間体の寿命に大きく左右されるため、反応活性中心の分子設計による反応中間体の安定化が従来からの方法論であるが、ここでは光エネルギーの局在化による反応効率の向上の可能性について検討した。その結果、以下のようにほぼ目的を達成する成果を得つつある。テーマCの主要成果に関する論文発表は、今後行う予定である。

1電子移動のモデル反応系を用いた実験では、金属ナノ構造の光学特性の設計だけでなく、逆電子移動の防止など物理化学的設計が極めて重要であることを実証した。また、光捕集アンテナの導入によって、その共鳴特性と相関を持つ光化学反応の高効率化が生じることを実験的に確認することに成功した。また、多電子移動多段階反応への展開については、ポルフィリンが反応活性サイトとして作用する場合に、その中心金属によって反応選択性が変わることを利用して実験的検証を行った。その結果、光捕集アンテナの導入によって、プラズモン共鳴の寿命よりも遥かに遅い過程を含む多電子移動多段階反応においても、反応速度が向上することを確認した。現時点で、反応生成物の同定はまだ行えていないが、起こり得る反応としては2電子移動過程であると考えられ、プラズモニク光化学の基礎と光エネルギー利用技術開発の両面において、重要な成果である。今後、反応生成物の同定に力を注いで本研究の完成度上げることを目指す。また、反応増強度の定量的解析精度を向上させ、多電

子移動多段階反応の高効率化に対して、光の局在化が新たな設計指針と成り得ることを実証していく予定である。

### 3. 今後の展開

本さがけ研究では、光捕集アンテナと分子集積構造という個々の要素技術確立について重点的に研究を行い、両者を組み合わせた光機能性の高効率動作を検証するという方法論を取った。これらの研究過程で、単分子膜ナノドット形成という新しい分子集積技術に大きな進展が見られた。その結果、光エネルギー変換の高効率化への寄与が期待される、光捕集サイトと機能性サイトの空間分離を実現できる可能性が生まれた。また、電極－分子界面の構造制御によって、界面電子移動速度を向上させる方法論も確立した。これらの成果は光エネルギー変換の効率向上に極めて有用な要素技術であるが、すべてを統合したモデル系の構築はまだ検討中であり、今後の展開が期待される。

また、本研究で基礎原理を確立した、プラズモン共鳴を利用した光捕集技術と分子レベルでの機能設計を融合する方法論は、光機能性デバイスの設計において大きな自由度をもたらすと考えられる。分子集積層と光捕集アンテナを分離設計できることで、Ru 錯体等のコストの掛かる金属錯体を利用しない高効率な光化学反応系の構築が可能になるほか、反応活性分子を取り換えるだけで様々な機能性を実現可能な汎用的設計の可能性が広がる。分子機能を利用した実用技術の多くは、均一系触媒の分野で実績を上げているのが現状である。そこで、モデル系を使った本研究の次のステップとして、実用分野での実績のある分子系との組み合わせを検証するプロジェクトを現在計画中である。

### 4. 評価

#### (1) 自己評価

(研究者)

研究計画では、①プラズモン共鳴による光の局所濃縮効果を利用し、光での駆動が難しいとされる多電子移動多段階反応の高効率動作を実現すること、②環境光の有効活用による省エネルギー技術に資する分子レベルでの精密機能設計の基盤技術確立を目標に、エネルギー問題への寄与を目指した。

これまでの研究において、従来研究の課題であった分子系とプラズモン共鳴の効果的な連動を可能にする光捕集アンテナの設計指針を確立し、実験系での実証に成功した。特に、多電子移動多段階反応の効率をプラズモン増強できるという成果は、光エネルギー変換に向けた大きな成果である。また、光の濃縮効果による禁制遷移の直接励起など、これまで実証困難だった様々な現象の確認に成功するなど基礎研究として高い成果を得た。さらに、分子集積技術において新たな方法論を開発し、光デバイス設計において、光利用効率を落とすことなく受光面内に機能発現サイトを集積できる可能性を提示したことは、今後の技術開発に大きな可能性を与えるものである。また、分子デバイスの大きな欠点である、電極－分子間の電子移動抵抗の低減技術など、個々の要素技術開発や基礎研究のレベルでは大きな成果を得たと考えている。

一方で、エネルギー問題への量的貢献という面においては、技術的可能性の提示は現時点

ではやや不十分と認識している。しかしながら、いくつかの可能性については今後の展開が期待できる。例えば、本研究で基礎原理を示した光捕集技術と分子集積技術の融合化は、機能を発現する分子層の設計自由度について飛躍的な改善をもたらすため、これまでの光化学研究で用いられている Ru 錯体のようなコストの掛かる色素の代替に安価な色素を利用できる可能性がある。また、光の局在化が多電子移動多段階反応を促進できるという成果は、従来の光化学研究で十分な反応活性を持たないとされていた触媒分子群の利用について、改めて可能性を開くものである。これらも含めてトータルシステムの低コスト化が図られ、付加価値の高い反応生成物や光機能性の実現と組み合わせることができれば、エネルギー問題に寄与できる光技術となり得ると考えている。

(2) 研究総括評価(本研究課題について、研究期間中に実施された、年2回の領域会議での評価フィードバックを踏まえつつ、以下の通り、事後評価を行った)。

本研究は、分子構造を高度に設計・制御した電極を構築し、そこでのプラズモン共鳴を活用することで、光捕集効率の向上、及び電荷分離状態の長寿命化を実現することにより、光エネルギーから化学エネルギーや電気エネルギーへの高効率な変換に資することを目指すものである。さきがけ研究を通じて、光捕集アンテナの分子レベルでの設計指針を確立し、それを実験的に実証した。また、プラズモン増強を光化学反応、特に多電子移動多段階反応に適用できる可能性を見出したことは、光エネルギー利用に向けた大きな成果である。エネルギー高効率利用への量的貢献には直接的に寄与することは現時点では難しいと考えられるが、付加価値の高い反応プロセスへの1つのアプローチとして期待できる。

その研究の過程において、禁制遷移の直接励起、電子移動抵抗の低減等の種々の知見は、基礎科学として意義深く、多くの論文としても公表されていることを評価する

今後は、多電子移動多段階反応への適用を明確にし、そのメカニズムも含めて具体的に実証することで、さらに科学的知見を深め、又広げることにより科学技術の進展に貢献することが期待できる。

## 5. 主な研究成果リスト

### (1) 論文(原著論文)発表

1. K. Ikeda, Y. Takeuchi, K. Kanamaru, S. Suzuki, K. Uosaki, “Nanostructuring of molecular assembly using electrochemical reductive desorption of locally stabilized thiol monolayers”, J. Phys. Chem. C, 2016, 120, 15823–15829.
2. S. Sato, K. Namba, K. Hara, A. Fukuoka, K. Murakoshi, K. Uosaki, K. Ikeda, “Kinetic behavior of catalytic active sites connected with a conducting surface through various electronic coupling”, J. Phys. Chem. C, 2016, 120, 2159–2165. 表紙に採択
3. J. Hu, N. Hoshi, K. Uosaki, K. Ikeda, “Vibrational spectroscopic observation of atomic scale local surface sites using site-selective signal enhancement”, Nano Lett., 2015, 15,

7982-7986.
4. J. Hu, M. Tanabe, J. Sato, K. Uosaki, K. Ikeda, "Effects of atomic geometry and electronic structure of platinum surfaces on molecular adsorbates studied by gap-mode SERS", J. Am. Chem. Soc., 2014, 136, 10299-10307. 表紙に採択, スポットライト論文に選出
5. K. Ikeda, S. Suzuki, K. Uosaki, "Enhancement of SERS background through charge transfer resonances on single crystal gold surfaces of various orientations", J. Am. Chem. Soc., 2013, 135, 17387-17392.

## (2)特許出願

研究期間累積件数: 1 件

1.

発 明 者: 池田勝佳

発明の名称: 光制御素子

出 願 人: 国立大学法人北海道大学

出 願 日: 2014/5/9

出 願 番 号: 特願 2014-097715

## (3)その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

### <主要な学会発表>

1. (Invited lecture) 249th ACS National Meeting (Denver, USA, 2015/3/23)
2. (Plenary lecture) 7th International Conference on Advanced Vibrational Spectroscopy (ICAVS7) (Kobe, Japan, 2013/8/30)
3. (Award lecture) 7th Asian Photochemistry Conference 2012 (APC2012) (Osaka, 2012/11/13)
4. (Invited lecture) 12th International Fischer Symposium (Lübeck, Germany 2012/6/4)

### <著作物>

1. “単分子膜系光電変換”, プラズモンナノ材料開発の最前線と応用, CMC 出版, Chap. 13, p216-223 (2013)

### <受賞>

1. 平成 24 年度北海道大学研究総長賞 2013/3/15
2. APA prize for young scientists 2011 2012/11/13

## 6. その他関連の情報

### (1)新たに構築した研究ネットワーク:

相手先分類	相手先名称	形態	概要
さががけ内	小野倫也先生	共同研究	金属-分子界面抵抗について、理論計算の面から実験結果の検証をした
大学内	非公開	共同研究	実用に近い分子性触媒と本研究成果の融合を検討
大学内	非公開	共同研究	生体系機能性分子と本研究成果の

			融合を検討
他大学	非公開	試料提供	界面電子移動速度向上のための分子の提供
他大学	非公開	意見交換	太陽光による水分解におけるプラズモン利用について意見交換

(2)研究会・領域会議での助言・指導による研究課題の進め方、方向修正等について  
 当初の研究計画では、人工光合成や水素発生などの効率向上にプラズモン増強を利用することを考えていた。しかし、プラズモン共鳴の利用でしか達成できないことを目指すようにとの助言から、光の局在化が多電子多段階反応を特異的に効率化する可能性の検証や、受光サイトと機能発現サイトをナノスケールで電極面に集積する技術の開発の観点から、光誘起電子移動反応のプラズモン増強を目指すよう軌道修正した。また、プラズモン共鳴が光化学反応を効率化するメカニズム自体が自明ではないとの指摘から、分子系の光励起効率向上の機構解明にも焦点を当てることとした。

(3)さがけ期間を通じて研究手法、実用化への考え方、取り組み方で学んだこと  
 研究者として持っている技術・武器を使って何が実現できるかを考えることは、科学者の常套的な考え方であり、特に基礎研究を行っている研究者にはそのような考え方が一般的である。しかし、本領域では、社会のある問題を解決する為に有効な技術は何かというトップダウン的な考え方とその技術がコスト的に問題解決の手段たり得るのかを常に指摘された。このような考え方によって、技術的課題がより明確になり、出口を見据えた研究をスムーズに行えるだけでなく、基礎研究の進展にも役立つということを学んだ。