

## ちょっとしかない分子を見て、いじって、反応させる 依頼講演

【発表番号】 B 1001

【登録タイトル】 少数分子のプラズモニク化学

### 【一般向け解説概要】

化学反応のモニタリングと究極制御には、反応が進行する環境下にて分子一つ一つを「区別して観察」し、かつ「好きにいじれる」ことが求められる。我々は、これまでに金属ナノ構造に光を照射した際に、その金属構造表面に光が局在し、その場にいる分子から分子の構造や電子状態の情報を含む光が散乱放出される「表面増強ラマン散乱(SERS)分光法」に着目し、研究を進めてきた。その過程で、分子数個の分光が可能となるだけでなく、その局在光で分子を並べたり、光化学反応を誘起させたりできることがわかってきた。

【発表者 (○; 登壇者/下線; 連絡担当者)】 北大院理 ○村越 敬

〒060-0810 札幌市北区北 10 条西 8 丁目、011-706-2704、kei@sci.hokudai.ac.jp

化学反応の本質を理解するためには、反応が進行する環境下における単分子レベルでの振動構造、電子状態の情報取得が必要不可欠である。これまでに我々は、表面プラズモン共鳴を利用し分子の詳細な振動情報を得られるラマン散乱光の強度を増大させる表面増強ラマン散乱(SERS)効果に着目し、表面プラズモンを局在させる金属二量体構造の任意構築法を確立した。この金属二量体構造のナノサイズのギャップ部において生じる光強電場においては、単分子レベルでの分子の振動情報の取得が可能となった。本講演においては、このような光照射下の金属二量体構造のナノギャップ領域において生じる強い電場中における、分子の特異的な配向の検出、動的な変化の評価、分子への擾動印加の試みについて報告する。

2,2'-bipyridine(22bpy)あるいは 4,4'-bipyridine(44bpy)分子を検出分子として用い本系において得られた SERS スペクトルについて振動モードごとの詳細な解析から、溶液内分子濃度に依存した吸着分子数ならびに配向が反映されていることが明らかとなった。さらに、この SERS スペクトルの経時計測によって、吸着分子の動的評価が可能となった。また、単層カーボンナノチューブを検出分子として、局所光電場中にて光化学反応誘起を試みた結果、光照射時間依存して SWNT の欠陥に由来する D-band ( $\omega = 1300 \text{ cm}^{-1}$ ) 強度が増大する様子が観測された。この結果は、通常 UV などの高エネルギー光照射が必要な SWNT の光反応が、本系においては近赤外光によって誘起可能となることを示している。

以上より、局所光電場における分子の光応答の特徴が明らかになった。SERS 高活性な局所光強電場を有する構造体を構築することにより単分子レベルでの分子認識に加え、光照射による分子の吸着配向の観測と制御を達成した。また、得られる SERS スペクトルの振動モードの詳細な解析から局在光電場における分子の電子励起過程の寄与が検討可能となった。さらに、このような特異的な光強電場では、そこに存在する分子の電子遷移が通常とは異なること、全く新たな分子の光化学反応誘起が可能になることが示された。