

構造が規定された金属ナノ構造体を利用した プラズモン誘起色素分解反応

Plasmon-induced dissociation reaction of a dye molecule utilizing well-defined metal nanostructures

東工大 理¹, 物材機構² °金子 哲¹, 葛西 伸哉², 塚越 一仁², 木口 学¹

Tokyo Tech.¹, NIMS², °Satoshi Kaneko¹, Shinya Kasai², Kazuhito Tsukagoshi², Manabu Kiguchi¹

E-mail: skaneko@chem.titech.ac.jp

金属ナノ構造体を用いた光化学反応は局在プラズモン共鳴により反応の高効率化や新規反応の開拓が期待できる為注目を集めている。光電場増強効果はプラズモン誘起光化学反応において反応の効率を担う重要な因子であるが、反応の進行への光電場増強効果の寄与に関する知見はいまだ十分でない。光電場増強効果は金属ナノ構造体の形状に強く影響を受ける為、精密に金属ナノ構造体を作製する必要がある。そこで我々は微細加工技術により作製した金ナノ二量体構造を用い、有害物質の分解反応のモデルとして色素分解反応に着目して、プラズモン誘起光化学反応における光電場増強効果の寄与の解明を目指した。

実験には電子線描画、リフトオフにより作製した金ナノ二量体構造を用いた(Fig.1 挿入図)¹。二量体間のギャップ間隔を変化させる事で光電場増強効果を制御した。室温・大気中において波長 785 nm のレーザー光を照射し、*in-situ* で二量体構造におけるローダミン B の表面増強ラマン散乱(SERS)の観測を行った²。Fig.1a にギャップ間隔 10 nm におけるローダミン B の SERS スペクトルの時間変化を示す。ローダミン B に由来した振動モードのピーク強度は時間の経過に従って減少した。1560 cm^{-1} におけるキサンテン環の伸縮振動の SERS 強度の時間変化をプロットしたところ指数関数的に減少し、その減衰速度はギャップ間隔が 35 nm の二量体を用いた場合に比べて大きな値であった(Fig.1b)。通常、バルク状態

では 600 nm 以上の波長ではローダミン B の分解反応は進行しないため、SERS 強度の減少は局在プラズモン共鳴により励起された Hot electron によるローダミン B の分解反応に由来していると考えられる。また、ギャップ間隔に依存した分解反応速度変化はギャップ間隔が狭い場合ではプラズモン間のカップリングが強く、強い光増強効果が得られた為であると考えられる。以上より、局在プラズモン共鳴により誘起された分解反応における光電場増強効果の影響の観測に成功した。

[1] S. Watanabe, S. Kaneko, M. Kiguchi, *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.* 56, 065202, (2017).

[2] S. Kaneko, D. Murai, M. Kiguchi, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* 138, 1294, (2016).

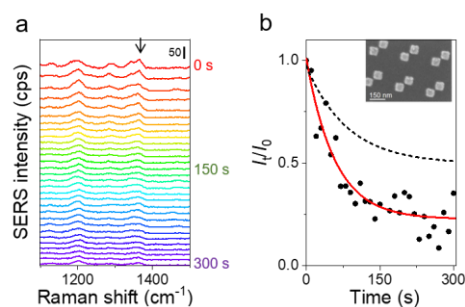


Fig. 1 a. Time course of the SERS spectra of Rhodamine B. b Time course of the SERS intensity of the vibration of the Xanthene ring observed at the gap size of 10 nm. The SERS intensity (I_t) was normalized by the SERS intensity at initial states (I_0). The red solid line indicates the fitting by the exponential function. The dotted line is the fitting obtained at the gap size of 30 nm. The inset shows SEM image of gold nano dimmers.