

Title	近接場による光機能性電極の励起
Author(s)	石田, 昭人
Citation	大阪大学低温センターだより. 1988, 103, p. 2-7
Version Type	VoR
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/10998">https://hdl.handle.net/11094/10998</a>
rights	
Note	

*Osaka University Knowledge Archive : OUKA*

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

# 近接場による光機能性電極の励起

産業科学研究所 石田 昭人 (内線8497)

E-mail : ishida@sanken.osaka-u.ac.jp

## はじめに

私は現在、科学技術振興事業団の独創的個人研究育成事業「さきがけ研究21」の個人研究者として現在の光化学の限界を突破するための新たな方法論である「近接場光化学」の展開を図っている。本稿ではその応用例として近接場の一つである「表面プラズモン場」による光機能性電極の励起について解説する。

## (1) 背景

### 1) 光電気化学の今日的意義

新聞記事を見るまでもなく、エネルギー、環境、食料といった地球規模の問題は切迫しつつある。これらの包括的なキーワードはやはり「光合成」であろう。熱帯雨林の保護回復、砂漠化防止などにおいて地道な努力が重ねられてはいるが、これらは数年で結果が得られるものではない。したがって、光合成に近い機能をもつ光触媒システムの構築を短期的に成功させることは人類の命運を左右すると言っても決して過言ではなからう。なかでも光触媒反応を電気化学と組み合わせた光電気化学反応系（広義の「湿式太陽電池」）は分子設計による触媒設計の自由度と光のエネルギーを電流として直接取り出せるというメリットを合わせ持つため大きな期待が寄せられている。とくに大阪大学においては多くの先駆的な研究がなされ、中心的な役割を果たしている。

### 2) 直面している課題

光電気化学反応の要は光触媒を表面に固定化した光機能性電極である。これは光のエネルギーを受け取る「アンテナ」機能と、光エネルギーを電子エネルギーに変換する「電荷分離」機能を合わせ持つが、これまでの研究のほとんどが電荷分離機能に集中してきた。なぜなら一旦分離した電荷が逆電子移動によって再結合してしまうために効率のよい電荷分離は難しく、その解決が急務だからである。電極表面から電子移動の媒体となる分子をポテンシャルの順に積み上げていく方法論が有効で、最近では自己組織化単分子膜の応用も活発に研究されており、ある程度の成果をあげつつある。

一方、「アンテナ」機能の積極的研究は始まったばかりといえる。きっかけは最近ようやく発表された光合成システムのアンテナ系のX線結晶解析で、その分子構造は美しさと合理性が兼ね備えられ、神の造化という感慨を禁じえない。当然それは人工的な構築の困難を意味し、だからこそ挑戦しがいのある課題として構造有機化学的アプローチが活発に行われている。

### 3) 近接場の応用によるアプローチ

アンテナ系に要求される機能は太陽光スペクトルの500-800nm領域を効率良く吸収し、エネルギーを電荷分離系に効率よく輸送することである。しかし、ポルフィリンなどを含む単分子膜や数層の累積

膜を電極上に構築したとしても光吸収効率が低いため大半の光が反射や透過で損失してしまううえ、低エネルギーの赤色光では電荷分離に必要なエネルギーを十分まかなえない。光合成のアンテナ系では平らに並べたポルフィリン分子で吸収断面積を稼ぎ、リング状に並べたポルフィリン分子へ超高速エネルギー移動を行って反応中心へ効率よく輸送する巧妙な構造をもち、しかも、赤色光で電荷分離を行うために2つの反応システムを組み合わせた二光子プロセスとなっている。

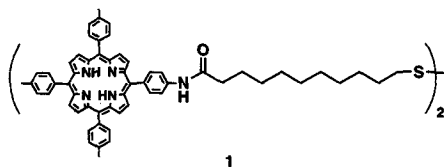
このように高度な光合成のアンテナ系に対して電極表面に修飾する分子系を改変していくこれまでの構造有機化学的アプローチのみで肉薄するには大きな困難が予想される。これをアシストできるよい方法論はないものだろうか？考えているうちに、私は近接場の一つである「表面プラズモン場」の特長を活用すれば既存の分子を使ってアンテナ系の機能が発現できる可能性に気づいた。

#### 4) 表面プラズモン場の特長[1]

表面プラズモン(SP)は金属の自由電子が光のエネルギーを受けて集団運動し、表面に強い局所電場を形成するものである。金属表面を直接光照射してもSPは励起できないが、金や銀薄膜をガラスプリズム上に蒸着し、プリズム側から特定の共鳴角で光照射する全反射減衰(ATR)法が開発されて急速に応用が広まった。その共鳴角は表面に吸着された分子に敏感に応答するので表面プラズモン共鳴(SPR)分光として臨床・生化学領域における極微量分析や電極反応の解析に脚光を浴びつつある。これらは表面近傍の分子によるSPの電場のダンピングを利用している。一方、SPは光としての性質をもち、そのエネルギーは表面に強く局在化されている。ならばその電場で分子を電子励起できないだろうか？可視光領域ではSPは数 $\mu\text{m}$ も伝播するので表面修飾分子の励起効率は直接光照射よりはるかに高いと期待される(伝播距離内にある表面修飾分子を「総なめ」にしてくれるだろう)。さらにSPは電場増強効果という興味深い性質をもつ。これは表面の電場が入射光の電場より増強される現象で、長波長ほど顕著となるのでこれまでの湿式太陽電池が利用できなかった低品位赤色光の有効利用が期待される(太陽光で二光子励起ができるかもしれない)。そこでSPを光機能性電極の「励起光源」として応用する研究を開始した。[2]

## (2) 実験

修飾分子はポルフィリンのジスルフィド誘導体(1)で金や銀表面と反応して自己組織化単分子膜を形成する。[3]金薄膜はBK7直角プリズムの底面に直接50nm真空蒸着した。SPR装置は自作した。SP励起による蛍光スペクトルは市販の蛍光分光計に偏光子とスリット、 $\theta$ ステージを取り付けて測定した。電気化学測定はプリズムに白金対極と銀塩化銀参照極をとりつけた電解セルをオリングで密着し、プリズム上の金薄膜を作用極として行った。



### (3) 結果と考察

#### 1) 表面プラズモン共鳴

金薄膜を蒸着したプリズムをジクロロエタンに1分間浸して乾燥した後 $\theta$ ステージに固定し、633nmのp偏光を照射して反射光強度と入射角の相関を測定したところ44度付近で共鳴が起き、深いディップが得られた(図1)。次にこのプリズムを1の0.5mMジクロロエタン溶液に1分間浸漬し、十分洗浄した後に測定するとディップの位置と深さに変化がみられた(図1)。この共鳴条件の変化は金表面に1が修飾されて屈折率が変化したことに対応する。浸漬時間約2分で共鳴角の変化は飽和した。

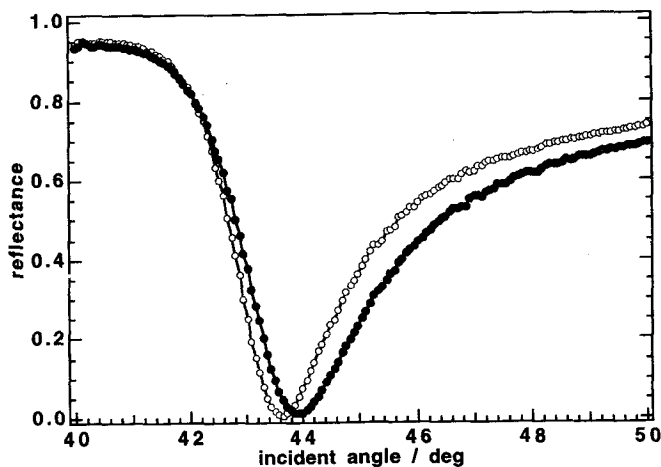


図1. 表面プラズモン共鳴によるポルフィリン自己組織化単分子膜形成の観測(修飾前, ○; 修飾後, ●)

#### 2) 蛍光特性

425nm光を入射角45度でプリズム側から照射してSP励起すると図2に示すように、テトラアリアルポルフィリンに特徴的な蛍光が観測された。スペクトル形状は金表面を直接光照射して得られたものと同様で、期待通り金表面に修飾されたポルフィリンがSPの電場で電子励起されて蛍光を示すことが明らかにされた。

蛍光励起スペクトルを別途平面基板上に作製した修飾金薄膜の透過吸収スペクトルと比較した。発光波長を720nmに固定し、入射角45度で測定された励起スペクトルを図3に示す。透過吸収スペクトルでは430nm付近に強いSoret帯と500~600nmにわずかなQ帯が見られるのに対して、SP励起ではQ帯が異常に強く出ている。一方、表面の直接光照射による励起スペクトルは透過吸収スペクトルと大きな差はみられなかった。

すなわち、同じ修飾金薄膜において、表面の直接光照射ではQ帯の励起効率が低いのにに対し、SP励起ではQ帯が著しく増強され高い励起効率を得られることが明らかになった。SPの電場増強効果は500nm付近から現われはじめ、600nm以上でより顕著となる。[4]この電場強度を透過吸収スペクトルに乗ずるとSP励起で得られた励起スペクトルとよく一致し(図3)、SP励起において長波長領域の励起効率が高い理由がSPの電場増強効果であることが明らかにされた。

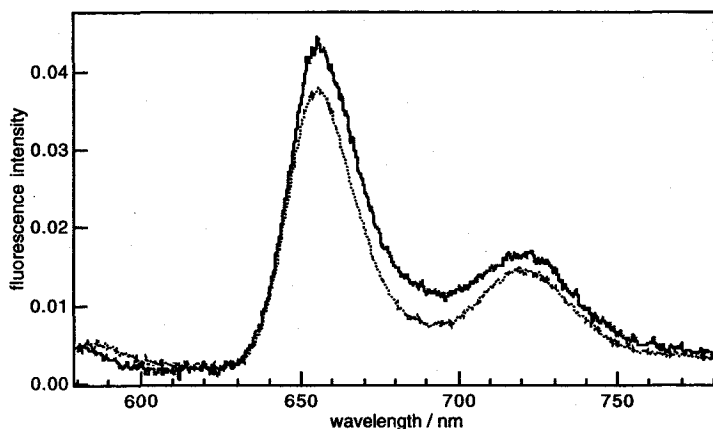


図2. ポルフィリン自己組織化単分子膜の蛍光スペクトル（表面プラズモン励起，実線；直接光照射，点線：励起波長425nm、入射角45°）

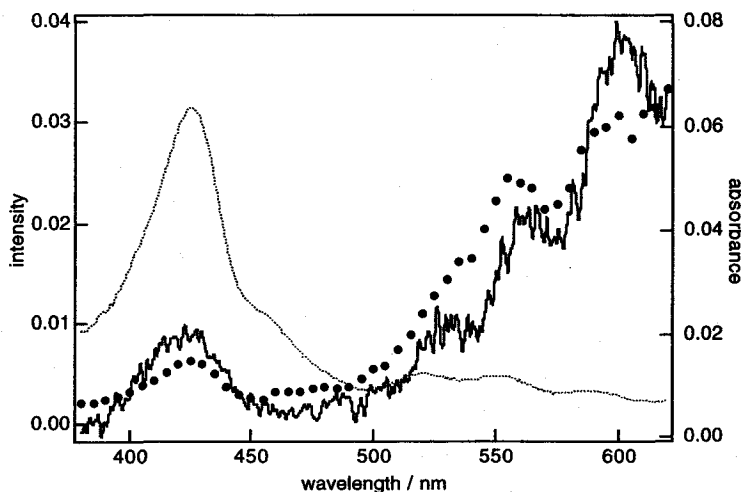


図3. ポルフィリン自己組織化単分子膜の蛍光励起スペクトル（実線、蛍光波長720nm、入射各45°）、透過吸収スペクトル（点線）、および透過吸収スペクトルに電場増強係数を乗じたシミュレーション（●）の比較。

### 3) 光電流発生

表面に修飾された1の蛍光寿命は数百ps～数nsの多成分であり、消光によって光電流発生が期待される。消光剤および電子キャリアとして酸素を飽和させた0.1M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>水溶液を電解セルに入れ、He-Neレーザ(633nm 13 mW P-polar)を用いて共鳴角73度でSP励起した。バイアス0Vにおいて1.12 μAのピーク光電流を観測した(図4)。これに対して、修飾金表面を直接光照射した場合にはわずか160nAが観測されたのみであった。この系に消光剤および電子キャリアとしてメチルピオロゲンを添加するとSP励起による光電流はさらに増大し、40mM添加時の最大光電流密度は27 μAcm<sup>-2</sup>に達した。メチルピオロゲン濃度の増加にともない蛍光強度の減少がみられたのでポルフィリンの励起一重項状態がメチルピオロゲンにより電子移動消光を受け、光電流を発生しているものと推定される。

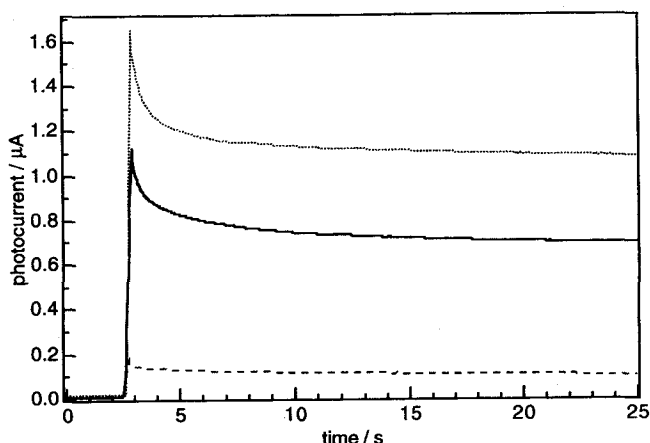


図4. 表面プラズモン励起および直接光照射によるポルフィリン自己組織化単分子膜からの光電流発生 (表面プラズモン励起、実線; メチルピオロゲン40mM添加表面プラズモン励起、点線; 直接光照射、破線)

## おわりに

以上のようにSPを金属表面上の修飾分子に最適な励起光源として応用できることを明らかにした。全く同じ分子を同じ金属表面に修飾しているながらプリズムカップラーを通して裏面から光照射するだけで直接光励起の十倍近い光電流が発生できたことはSP励起の有利さを示す結果といえよう。しかも、直接光励起では有効に利用できなかった633nmという長波長光で高效率励起ができたことは太陽光の長波長領域を効率よく利用できる可能性をも示唆する。この系では金属薄膜はいわばアンテナと光変換器を兼ね備えたユニットとして機能している。これはSP励起による光機能性電極の新しい展開を十分に期待させる。一方、基礎的な観点からは解明すべき興味深い課題が多く残されており、現在検討をすすめている。たとえば、励起機構がSPの電場ベクトルと分子の遷移モーメントの直接的な相互作用によるものであることをごく最近、偏光測定から明らかにすることができた。一方、修飾分子のメチレン鎖長を始めとする分子構造と蛍光特性および光電流特性の相関については一連の分子ライブラリを用いて検討している。これらの結果をもとにSP励起に適した高度なアンテナ機能をもつ光機能性電極を開発していきたい。

## 謝辞

ポルフィリン合成、光電流測定などでご教示いただいた産業科学研究所の坂田祥光教授、今堀博助手に深く感謝する。また、川合知二教授、岩崎裕教授を始め多くの先生方から貴重な御助言を賜ったことに感謝する。

## 参考文献

[1] 大津, 河田編「近接場ナノフォトニクスハンドブック」, オプトロニクス社 (1997).

- [2] A. Ishida et al., *Chem. Lett.* 267, 1998; *Chem. Comm.*, 57, 1998.  
[3] T. Akiyama et al., *Chem. Lett.* 1447, 1994.  
[4] H. Kano and S. Kawata, *Opt. Lett.*, 21, 1848 (1996).

## 用語説明

### 近接場光学

従来の光学では古典的な波としての光を利用していたが、光は波長以下の空間において非伝播光としての性質をもつ。この電磁場の直接的な相互作用を利用しようというのが近接場光学である。光を波長以下の空間に局在化させることにより、単一分子レベルの分光、超高密度光記録、光エネルギーの有効利用などが期待される。

### 自己組織化単分子膜

単分子膜中では隣接する分子同士の相互作用によって膜全体の分子が一定の方向に規則的に並ぶ現象がみられる。このようにして形成された膜を自己組織化単分子膜という。代表的な例が長鎖アルカンチオールなどを金属に接触させて形成した金属表面上の単分子膜で、走査プローブ顕微鏡によって自己組織化の過程が研究されている。

### 種々の光機能性電極

今回紹介したようなクロモフォア分子や電荷輸送分子を化学修飾した金属電極以外に、半導体光触媒と色素を組み合わせた電極が高性能を発揮することが知られている。そのほか、最近では遺伝子工学の手法でクロモフォアや電子輸送性分子を蛋白マトリックス内に埋め込むことによる電子輸送系の構築も試みられている。もちろんこれらもSP励起することができる。今後は電極表面上における高度な分子配向制御が不可欠になり、修飾分子系の3次元構造の精密な設計と応用が展開されよう。