



村越 敬

大阪大学大学院 基礎工学研究科

プロフィール：1963年10月9日千葉県生まれ 1992年北海道大学理学研究科博士課程修了、博士（理学）、同年北海道大学理学部技官をへて大阪大学工学部助手、1992～93年フランス科学研究庁（CNRS）博士研究員、1998年より大阪大学大学院基礎工学研究科助教授、現在にいたる。1998～2001年科技団さきがけ研究21「状態と変革」領域研究員、2000年北海道大学触媒研究所客員助教授。連絡先：kei@chem.es.osaka-u.ac.jp 電気化学を専門として固体／液体界面の反応性制御に関する研究と光機能性材料の開発を行っています。趣味は、旅先で本屋やレコード屋を覗くこと。

光による金属ナノ構造制御

要旨

一般に、粒径が数nmから数十nm程度のAu、Ag、Cu等の金属微粒子は表面プラズモン励起に起因する可視光から近赤外の波長領域に特徴的な光学吸収を有することが知られています。よく例としてあげられるのが教会のステンドグラスで、あのきれいなワインレッドは金ナノ微粒子の光吸収によるものです。プラズモンの励起状態によって生じる電場は、金属のナノ構造に異方性がある場合、特定の場所に局在することが予測されており、そのモードは、金属の種類、形状と照射する波長、偏光方位によって制御可能であることが知られています。実際、この局在電場が、金属とそれを取り巻く媒体の界面に存在する分子の吸収、発光、ラマン散乱を増強することから、これまでに超高感度な分光法などに利用されてきました。一方、この励起状態の寿命は非常に短く大部分は熱として散逸してしまい、その励起エネルギーによって積極的に化学反応を引き起こすことは困難であるとされていました。

本研究では、この金属ナノ構造の表面に局在する電場を利用して、金属微粒子間の相互作用を変化させたり、溶液内にて電気化学反応を誘起させることにより、金属のナノ構造を制御することを目指しました。今回は、大きく分けて金属微粒子と電極の2つの系で検討を行いました。溶液内にて分散している有機分子で表面修飾した金微粒子（直径6 nm）が、光照射によって凝集が促進されることを利用して、数珠状の構造を形成することや、原子レベルで平滑な固体表面に単粒子層を形成する際に特定の波長の光照射を施すことで特徴的な直線配列構造を形成することなどを見出しました（図1）。また、絶縁基板上に固定した銀微粒子においては、光照射と数10V/cm程度の静電場を同時に作用させることによって、孤立した粒子に局所的な電気化学反応が誘起され、形状が制御可能となることがわかりました。これらの金属微粒子の系では、比較的弱い照射光によって微粒子が破壊されることなく表面電場が形成され、それと外部からの電場や分子間力などの摂動が組み合わされることにより構造形成的な作用が発現したものと考えています。電極系では、金（111）の単結晶電極を用いて、溶液内での光溶解挙動ならびに光照射時における局所的な光応答を走査型トンネル顕微鏡によって検討することを行いました。この系においては、光照射によって周期が20nm程度の規則的な細孔構造が形成することを見出しました。研究では、これらの光電気化学的な金属微小構造の形成能を利用して、形状と電子構造の制御された金属のナノ接合を形成することを目標としていました。これまでに電気化学的な手法によりコンダクタンスの量子化が発現するナノ接合を種々の金属で安定に形成する手法を確立することに成功しており（図2）、上記の光を用いた構造形成法の積極的な適用を検討しています。

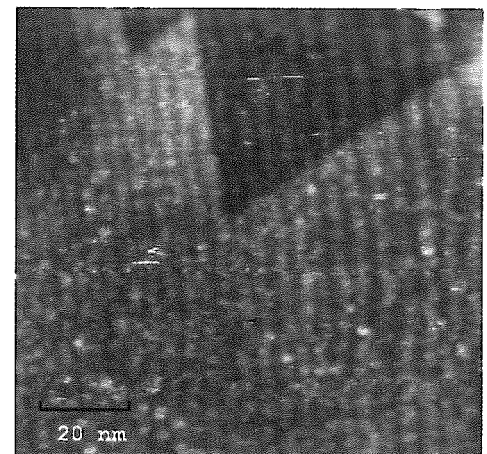
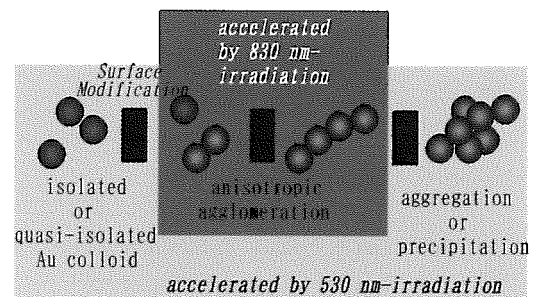


図1 830nm光照射によって形成した金微粒子の直線配列構造（下）、光誘起凝集の概念図（上）

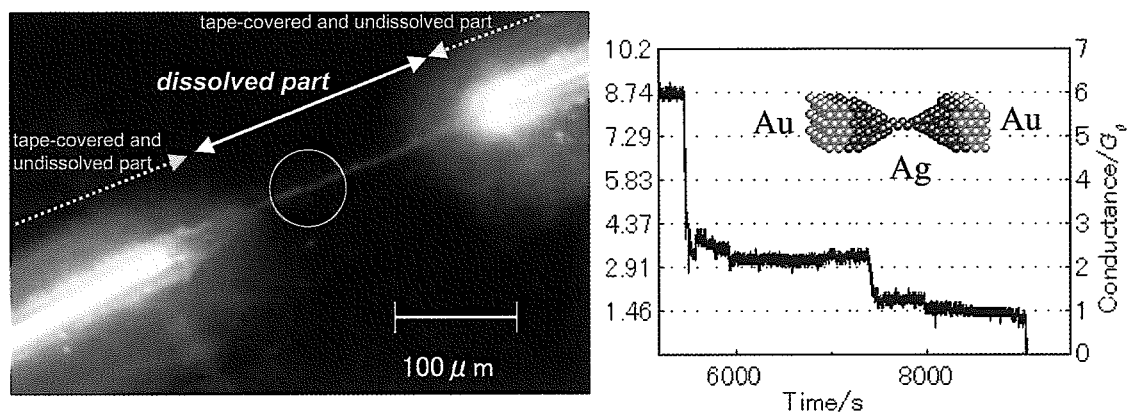


図2 電気化学的に形成した金属微小接合 (左)、接合溶解時に観測されるコンダクタンスの量子化 (右)

一般的に金属の光励起状態は、緩和によって熱となって拡散してしましますが、構造に異方性がある場合、それをきっかけとして局在した電子移動反応などを引き起こすことがわかりました。電気化学では、元来、電極表面の2次元平面内での反応が原子レベルで制御可能ですが、この特徴と光照射によって形成する局所電場の作用を組み合わせることにより、微小領域での金属析出・溶解反応が制御可能となることを示しました。

成果発表

学術論文

1. "Photo-induced Structural Changes of Silver Nanoparticles on Glass Substrate in Solution under an Electric Field", K. Murakoshi, H. Tanaka, Y. Sawai and Y. Nakato, *J. Phys. Chem. B*, in press
2. "Facile Preparation of Sustainable Metal Thin Wire Showing Quantized Conductance in Solution", J. Li, K. Murakoshi and Y. Nakato, submitted.
3. "Localized Photoresponses of Nanostructured Metal Surfaces Observed by a Scanning Tunneling Microscope", K. Murakoshi, T. Kitamura and Y. Nakato, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, in press.
4. "Nanoscale Structural Characteristics of Photodissolved Gold (111) Single Crystalline Surface", K. Murakoshi, T. Kitamura and Y. Nakato, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 40, 1918-1922 (2001).
5. "Formation of Linearly Arrayed Structure of Gold Nanoparticles On Gold Single Crystal Surfaces", K. Murakoshi and Y. Nakato, *Adv. Mater.*, 12, 791-795 (2000).
6. "Anisotropic Agglomeration of Surface-Modified Gold Nanoparticles in Solution and on Solid Surfaces", K. Murakoshi and Y. Nakato, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 39, 4633-4634 (2000).

招待講演

1. K. Murakoshi, The Electrochemical Society 197th Meeting (Toronto, 2000)
2. K. Murakoshi, 222nd National Meeting of American Chemical Society (Chicago, 2001)