

局在表面プラズモンの基礎とその光化学反応への展開

押切友也*・上野貢生*・三澤弘明*,**,†

*北海道大学電子科学研究所 北海道札幌市北区北21条西10 (〒001-0021)

**台湾国立交通大学応用化学科 1001 University Road, Hsinchu 300, Taiwan, ROC

† Corresponding Author, E-mail: misawa@es.hokudai.ac.jp

(2017年10月3日受付, 2017年10月19日受理)

要 旨

光化学反応を利用した機能性材料や光エネルギー変換系はわれわれの豊かな生活を支えるために必要不可欠なものとなっている。しかし、一般的な分子の吸収断面積は小さく、一つの光子を1,000万にも及ぶ分子と相互作用させることによって初めてその中の1分子が励起される。効率的な光反応を実現するためには、光と物質の相互作用を増大させ、入射した光をきわめて少ない物質により完全に吸収する高効率な光励起プロセスを可能にする光反応場の設計・構築が必要となる。一方、金属ナノ微粒子が示す局在表面プラズモンは、可視～近赤外領域での入射光を時間的・空間的に閉じ込めることで有効に利用可能な光捕集アンテナとして研究されてきた。筆者らは、これまでに緻密に設計・作製した金属ナノ構造が示す局在表面プラズモンのさまざまな性質について研究を進めてきた。本稿では、局在表面プラズモンが形成する光反応場が可能にする特異な光化学反応、とくに可視光を用いた光-化学エネルギー変換反応の現状について解説する。

キーワード：局在表面プラズモン，光化学反応，エネルギー変換

1. はじめに

光化学反応を利用した機能性材料や光デバイスは、われわれの豊かな生活を支えるために必要不可欠なものとなっている。これらの光化学反応は、物質が光を吸収することによりエネルギーを獲得し、光電子移動反応や光エネルギー移動反応などが誘起されることにより生じる。しかし、一般的な分子の吸収断面積は小さく、一つの光子を1,000万にも及ぶ分子と相互作用させることによって初めてその中の1分子が励起される。分子の光吸収効率を増大させるためには、光と物質の相互作用を増大させ、入射した光をきわめて少ない物質により完全に吸収する高効率な光励起プロセスを可能にする“光反応場”の設計・構築が強く求められる。

一方、金属ナノ微粒子が示す局在表面プラズモンは光をナノメートルサイズの空間に時間的・空間的に閉じ込めることが可能で、またその応答波長は微粒子の形状や大きさによって紫外から赤外の幅広い波長域において自在に制御可能である。したがって、局在表面プラズモンは、光捕集アンテナとして研究対象となってきた。

本稿では、局在表面プラズモンを利用した光化学反応の現状について解説する。とくに局在表面プラズモンに基づく電荷分離を利用した水分解、窒素固定反応について詳細に述べる。

2. 局在表面プラズモン

光の波長よりも小さな金属のナノ微粒子は、その大きさや形状に応じて微粒子表面近傍に存在する自由電子が特定の波長の光と共鳴し、それらの集団運動が誘起される。このような電子の集団運動により、金属微粒子の表面近傍に近接場と呼ばれる電磁場、すなわち「光」が形成される。この一連の現象は、局在表面プラズモンと呼ばれる。古くから知られているステンドグラスや切子ガラスの鮮やかな色は金属ナノ粒子の局在表面プラズモン共鳴に由来するものである。

入射光によって誘起された自由電子の集団運動の位相は、時間経過とともに乱れて緩和するが、位相緩和によって図-1に示す光散乱（輻射過程）や金属ナノ微粒子自身への光吸収（無輻射過程）が誘起される。このとき、光吸収にともない、金属

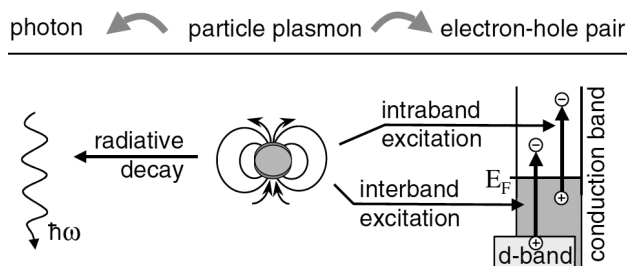


図-1 プラズモン緩和の輻射（左）および無輻射（右）過程の略図¹⁾



〔氏名〕 おしきり ともや
〔現職〕 北海道大学電子科学研究所 助教
〔経歴〕 2008年3月に大阪大学大学院理学研究科博士後期課程を修了し、博士（理学）の学位を取得。2008年4月から三菱レイヨン（株）研究員を経て、2012年12月より現職。