

## 局在表面プラズモン共鳴を用いた光熱変換

阿川裕晃\*・松下祥子\*†・中島 章\*

\*東京工業大学 東京都目黒区大岡山2-12-1 (〒152-8550)

† Corresponding Author, E-mail: matsushita.s.ab@m.titech.ac.jp

(2017年8月25日受付, 2017年9月20日受理)

## 要 旨

金微粒子は局在表面プラズモン (LSP) のために大きな吸収断面積をもつ。この特性のため古くから色材として用いられてきた。近年, LSPによる光吸収にともなう加熱の研究が盛んである。プラズモンによる加熱は空間的に限定されているため, 系全体の温度を室温に保ちつつ高温環境での化学反応を起こすことができる。また, 加熱領域が狭いため熱慣性が小さく, 素早い温度切り替えが可能である。この特性から, 医療分野では光熱がん治療, 化学分野では触媒反応や水熱合成などの化学反応への応用がされている。本総説ではLSPの光熱変換特性と化学反応への応用について述べる。

キーワード: プラズモニクス, 金属, ナノ構造, サーマプラズモニクス, 局所加熱

## 1. 緒 言

金属ナノ粒子は局在表面プラズモン (LSP) の光吸収のため, 鮮やかな色を呈することが知られている。とくに金のナノ粒子は赤色を呈するが, これは古来よりステンドグラスやベネチアグラス, 江戸切子などのガラスの着色に用いられてきた<sup>1,2)</sup>。とくに古代ローマのリュクルゴス杯は有名である。一方, LSPは光の散乱・吸収だけでなく局所的な電場増強を生じること知られている。表面プラズモンによる近接場増強を用いたラマン増強<sup>3-7)</sup>, 光圧トラップ<sup>8-11)</sup> や屈折率センシング<sup>12-15)</sup> はここ20年ほどの間に広く研究されてきたテーマである。これらの近接場増強や屈折率センサとしてのパフォーマンスは熱損失により低下するため, これまで熱の発生を小さくする研究がなされてきた<sup>16,17)</sup>。が, 逆にLSPを熱源として捉えれば, 通常のヒーターの加熱では不可能なナノ領域に限定された加熱が可能になる。LSPの熱源としての応用は, 光熱がん治療<sup>18-21)</sup> やドラッグデリバリー<sup>22-24)</sup>, ナノ手術<sup>25)</sup> などの医学の分野で多くなされている。近年は, プラズモニク加熱による太陽光-水蒸気発生の研究が盛んである<sup>26-29)</sup>。化学反応への応用は10年ほど前から始まり, CVD<sup>30,31)</sup> や水熱合成<sup>32)</sup>, スチームリフォーミング<sup>33)</sup> 等が報告されてきた。また, 局所加熱源としての材料は金がおもに用いられてきたが, より高効率な光熱変換材料としてTiNやZrNなどの金属窒化物セラミックスが提案されて

いる<sup>26,34-36)</sup>。

## 2. プラズモニク加熱の原理

LSPによる光の特異的な吸収, 散乱は金属ナノ構造内の自由電子が外部電場と共振することにより生じる。波長より十分に小さい金属球の場合, 微粒子が感じる場は粒子全体にわたって均一とみなせる (準静電場近似)。このとき粒子には電気双極子が誘起され, その分極率 $\alpha$ は次式で与えられる<sup>37)</sup>。

$$\alpha = 4\pi\epsilon_0 a^3 \frac{\epsilon_1(\omega) - \epsilon_2}{\epsilon_1(\omega) + 2\epsilon_2} \dots\dots\dots (1)$$

ここで,  $a$ は金属球の半径,  $\omega$ は入射光の周波数,  $\epsilon_1(\omega)$ は金属の誘電率,  $\epsilon_2$ は周囲の誘電体媒質の誘電率である。ここで, 金属の誘電率 $\epsilon_1(\omega)$ は周波数依存性があり, バンド間遷移の影響が無視できる場合Drudeの自由電子モデルによってあらわされる<sup>37)</sup>。

$$\epsilon_1(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\Gamma\omega} \dots\dots\dots (2)$$

$\omega_p$ はプラズマ周波数,  $\Gamma$ は減衰定数であり, 金属の種類によって決まる。金属の誘電率の虚部が小さく, 式 (1) の分母の実部が $\text{Re}(\epsilon_1(\omega) + 2\epsilon_2) = 0$ を満たすとき, 分極率 $\alpha$ は非常に大きくなる。この状態が局在プラズモン共鳴である<sup>38)</sup>。また, 粒子の吸収断面積 $\sigma_{abs}$ と散乱断面積 $\sigma_{scat}$ は次式で与えられる<sup>37)</sup>。

$$\sigma_{abs} = \frac{k}{\epsilon_0} \text{Im}(\alpha) \dots\dots\dots (3)$$

$$\sigma_{scat} = \frac{k^4}{6\pi\epsilon_0^2} |\alpha|^2 \dots\dots\dots (4)$$

$k$ は波数,  $\epsilon_0$ は真空の誘電率である。吸収断面積, 散乱断面積ともに,  $\alpha$ が非常に大きくなるプラズモン共鳴の条件 $\text{Re}(\epsilon_1(\omega) + 2\epsilon_2) = 0$ を満たす周波数においてピークをもつスペクトルを示す。金微粒子の場合は共鳴波長が500 nm付近に存在するため散乱光は緑に, 透過光は赤く見え, さらに緑色の光を強く吸



〔氏名〕 あがわ ひろあき  
〔現職〕 東京工業大学物質理工学院材料系  
〔趣味〕 卓球  
〔経歴〕 2017年東京工業大学工学部無機材料工学科卒業。