

【特別推進研究】  
理工系



研究課題名 ナノ共振器－プラズモン強結合を用いた高効率光反応システムの開拓とその学理解明

北海道大学・電子科学研究所・教授 みさわ ひろあき  
三澤 弘明

研究課題番号： 18H05205 研究者番号：30253230

キーワード： プラズモン, ナノ共振器, 強結合, 電子移動反応, 光電子顕微鏡

【研究の背景・目的】

サステナブル社会実現に向け、極めて少ない物質により無尽蔵とも言える太陽光に含まれる可視光を効率良く利用できる革新的光化学反応システムの開拓が強く求められている。我々は、金ナノ微粒子/酸化チタン/金フィルムの積層ナノ電極構造を作製して分光特性や光電変換特性を検討したところ、構成要素である酸化チタン/金フィルムがナノサイズのファブリ・ペロー(FP)共振器となり、酸化チタン上の金ナノ微粒子の局在プラズモンと強結合して幅広い波長域で大きな光電場増強が発現すること、また非強結合系電極に比べ水を電子源とした光電変換の量子収率が增大することを見出した。本研究は、さらに大きな光電場増強と、量子収率の増大を可能にする強結合系電極を開拓するとともに、本系におけるプラズモン誘起電子移動反応の学理を解明することを目的とする。

【研究の方法】

高い量子収率を示すプラズモン誘起電子移動反応を実現するためには、1)強結合系積層ナノ電極の最適化、2)局在プラズモン誘起電子移動反応機構の解明が鍵となる。強結合系積層ナノ電極は、図 1a に示す構造を有している。本電極の特徴は、酸化チタン/金フィルム上に金ナノ構造を形成すると色が黄色から黒色に変化し、可視域の幅広い波長の光を強く吸収することにある(図 1b)。本研究では、研究分担者である北大電子研の笹木教授と共同で電磁場シミュレーションを用い、より大きな光電場増強を可能にするナノ FP 共振器や、金ナノ構造の設計を導出し、それによって強結合系積層ナノ電極構造を作製するとともに、それらの分光特性、および光電変換特性を計測することにより、最適構造設計にフィードバックすることを図る。

これらの研究と並行し、プラズモン誘起電子移動反応の機構解明に向けた研究を推進する。本予算で、現有する時間分解光電子顕微鏡にパルス幅 $\sim 20$  fs、中心波長 800 nm(基本波,  $\omega$ )のパルスレーザーとその3倍波( $3\omega$ , 267 nm)発生システム、およびその時間遅延光学系を導入し、励起電子・正孔のエネルギー分布を計測す

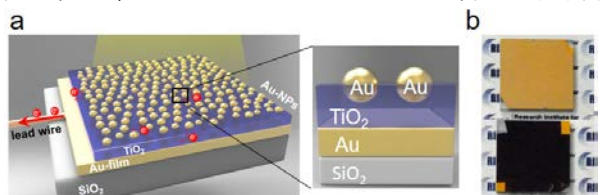


図 1 a 強結合系積層ナノ電極の略図, b 酸化チタン/金フィルム電極(上段)と強結合系積層ナノ電極の写真(下段)

ための時間分解 2 光子光電子顕微鏡を構築する(図 2a)。本装置の $\omega$ を用いて金ナノ微粒子の局在プラズモン共鳴を励起してホットエレクトロンを生成させるとともに、これらを  $3\omega$  によりさらに励起して光電子を発生させる。生成した光電子のエネルギー分布を測定することにより光電子移動反応に關与するホットエレクトロン、および正孔のエネルギー分布について検証する(図 2b)。また、近接場スペクトル、位相緩和時間、および電子移動ダイナミクスについても明らかにする。さらに、研究分担者である北大理学研究院の村越教授と共同で本電極における水の酸化反応の中間体を表面増強ラマン散乱分光により捕捉し、酸素発生メカニズムの解明を行う。

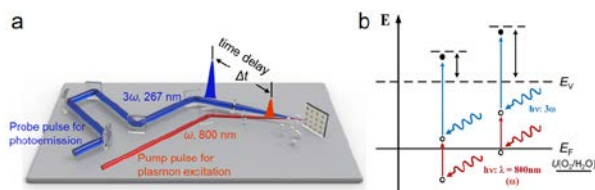


図 2 a 時間分解 2 光子光電子顕微鏡の光学系, b  $\omega$  により生じた励起電子を  $3\omega$  により光電子放出する概念図

【期待される成果と意義】

強結合系積層ナノ電極を用いた光電子移動反応は、可視域全ての光を利用できるという優れた特徴のみならず、可視全領域における光電場増強と、反応の量子収率の増大を実現することが可能であり、プラズモンを利用した太陽光エネルギー変換や、光触媒研究にも大きなインパクトを与えるものと期待される。また、用いる金ナノ構造のサイズやナノ FP 共振器の共振器長を選択することにより光電場増強を発現させる波長を自在に変化させることが可能になり、プラズモン化学のみならず、プラズモニクス、ナノフォトニクス、分光研究などの広い研究分野のパラダイムシフトを誘導するものと考えられる。

【当該研究課題と関連の深い論文・著書】

- H. Yu, Q. Sun, H. Misawa et al., "Exploring coupled plasmonic nanostructures in the near field by photoemission electron microscopy", *ACS Nano* **10**, 110373-10381 (2016).
- K. Ueno, T. Oshikiri, Q. Sun, X. Shi, H. Misawa, "Solid-state plasmonic solar cells", *Chem. Rev.* **118**, 2955-2993 (2018).

【研究期間と研究経費】

平成 30 年度－34 年度 477,700 千円

【ホームページ等】

<http://misawa.es.hokudai.ac.jp>