

審査の結果の要旨

氏名 数間 恵 弥 子

貴金属ナノ粒子(NP)は、局在表面プラズモン共鳴(LSPR)により、バルクの金属とは異なる光学特性や、粒子の周りに局在した電場を生じるといったユニークな性質を示す。当研究室は、AuやAgのNPと酸化チタン(TiO₂)を組み合わせた材料に可視光を照射すると、LSPR励起されたNPからTiO₂に電子が移動するLSPR誘起電荷分離を見出し、可視光応答型の光電変換デバイスや光触媒、さらに初のマルチカラーフォトクロミック材料、光駆動型のアクチュエーターなど、今までにない機能を実現している。しかしこれまでは、可視域での検討が主で、赤外域でのLSPR誘起電荷分離挙動の知見はなく、また電荷分離機構は未解明であった。本研究では、可視-赤外域に吸収を示す異方性Ag NPをTiO₂上に作製し、LSPR誘起電荷分離反応の解析を行った。特に、NPの周りに生じる局在電場の寄与に着目した。また、これまで未確認である多極子LSPRによる電荷分離の観測を行った。さらに新規応用として、可視-赤外フォトクロミック材料の開発を行った。本論文は、以上の内容を全6章にまとめた。

第1章は序論として、本研究の背景であるプラズモン共鳴の理論・性質、ならびにTiO₂の構造・物性・反応性から、金属NP-TiO₂界面で起こるLSPR誘起電荷分離の発見、解明、応用展開などの既往研究についてまとめ、最後に本研究の意義について言及した。

第2章では、TiO₂の光触媒反応による金属NPの作製と、それらのLSPR特性について調べた結果をまとめた。ルチルTiO₂単結晶上ではAgがエピタキシャル成長し、反応条件や基板の結晶面を変えることで、二軸または一軸配向したAgナノロッド(NR)、一軸配向したAgナノプレートなどの異方性Ag NPの作製に成功した。これにより、形状に依存した光学特性と、配向による偏光特性が得られた。一方Auでは、同手法によりプレートなどの異方性NPが析出したものの配向はみられず、反応条件の改善の余地があった。Cu NPもLSPRを示すが、化学的に不安定であることから光学特性に関する知見が少ない。TiO₂上でのCu NPの析出挙動、および粒子サイズの変化に伴う光学特性の変化を調べた結果、サイズ増加に伴う吸収ピークのシフトは、Ag NPの場合に比べて極めて小さいため、Ag NPは多色フォトクロミズムに応用されるのに対し、Cu NPは単色フォトクロミズムへの応用が示唆された。

第3章では、第2章で作製した、赤外・偏光に応答し、異方的な局在電場をもつAg NRを用いた電荷分離反応の解析の結果をまとめた。プラズモン誘起電荷分離に基づくAg NRの酸化溶解には0.95 eV以上の光エネルギーを要し、波長・偏光方向に選択的な消光(=吸収+散乱)の減少(ディップ生成)は、NRがアスペクト比・配向方向に選択的に反応した結果で

ある。さらに、反応サイトをナノメートルレベルで可視化し、局在電場の分布と比較し相関を調べたところ、電場の局在する箇所では優先的に酸化溶解が進行している様子が観測された。これにより、LSPRの局在電場が、金属NPとTiO₂間の電荷分離を誘起または促進することが初めて明らかとなった。

第4章では、第3章で見出した赤外域における波長・偏光選択的な消光の変化を利用して、目に見えない画像情報の多重記録への応用を示した。可視-赤外域の多波長の光、また、垂直二偏光による画像の多重記録を実際にデモンストレーションした。記録した画像を消去するため、本研究では新たに、赤外・青色光の交互照射によるAg NRの可逆な形状変化を見出し、これによりスペクトルの可逆変化が達成され、初の赤外・偏光フォトクロミズムを実現した。

第5章では、これまで未確認である多極子のLSPRの励起による電荷分離挙動を初めて観測した。多極子LSPR励起により、高アスペクト比のAg NRが酸化溶解し、照射波長とそれより長波長側で消光の減少によるディップが形成した。これは、Ag NRが酸化溶解して長さが短くなり、それらの1次の消光もシフト・減少したため、複数のディップが形成されたと結論付けられた。さらに、光の入射角によってLSPRの許容・禁制状態が現れることから、入射角度によるディップの形成挙動の解析により、基板面に対し垂直入射では、偶数次のモードが、37.5°のとき3次のモードが禁制となることが実験的に示された。多極子LSPRによるディップ形成を利用して、複雑な画像情報の暗号化が期待される。さらに、赤外域におよぶ消光のディップを利用したセンシングへの応用も期待される。

第6章では、本研究の総括と今後の展望について述べている。

このように本研究では、プラズモン誘起電荷分離の機構解明に向けた電荷分離反応の解析と、本反応を利用した新規の情報記録デバイスやセンシング法への応用を示した。本研究で得られた知見は、プラズモン誘起電荷分離機構の全容解明につながるだけでなく、本反応を利用した情報記録やセンシング、ナノ加工技術への応用につながるものと期待される。以上から、本研究は、光電気化学、ナノフォトニクス、材料化学などの進展に寄与するところが大きい。

よって、本論文は博士（工学）の学位請求論文として合格と認められる。