

博士論文

金属ナノ構造担持酸化チタンの  
非対称な光学挙動とその制御

齋藤 滉一郎



## 目次

第1章 序論	
1.1 緒言	2
1.2 表面プラズモン共鳴	2
1.2.1 伝搬型表面プラズモン共鳴	3
1.2.2 局在型表面プラズモン共鳴	3
1.2.3 局在型表面プラズモンの共鳴波長を決定する因子	5
(a) 金属の種類	5
(b) 粒子サイズ	5
(c) 粒子形状	7
(d) 周囲の媒質の屈折率	8
(e) 粒子間距離	8
1.3 局在表面プラズモンの光マネジメントへの応用	10
1.3.1 透過光の制御	10
(a) カラーフィルター	10
(b) 波長板	11
1.3.2 反射光の制御	12
(a) カラープリンティング	12
(b) 高効率光吸収体	12
(c) カラーディスプレイ	13
(d) 波長板	14
1.3.3 散乱光の制御	14
(a) カラールーター	14
(b) 透明映写スクリーン	14
(c) カラーピクセル	15
(d) カラーホログラム	16
1.4 局在表面プラズモンの光マネジメントへの応用	17
1.4.1 プラズモン誘起電荷分離の機構	18
(a) ナノ粒子から半導体への電子移動	18
(b) 電子移動の機構	18
(c) プラズモン誘起電荷分離による酸化反応	20
(d) プラズモン誘起電荷分離の反応部位	21
1.4.2 プラズモン誘起電荷分離の応用例	22
(a) 多色フォトクロミック材料	22
(b) アクチュエータ	23

(c) 電気信号出力型プラズモンセンサー	24
(d) 固体光電変換素子	25
(e) 可視光応答光触媒	25
(f) 人工光合成	25
1.5 本研究の目的	26
1.6 参考文献	27
第2章 銀ナノキューブ担持酸化チタンの非対称な光学挙動	
2.1 緒言	32
2.2 基板上の銀ナノキューブについて報告されている光学特性	32
2.3 銀ナノキューブ担持酸化チタンの非対称光学挙動	34
2.3.1 測定機器	34
2.3.2 実験	34
(a) 基板の前処理	34
(b) 基板への TiO <sub>2</sub> の製膜	34
(c) Ag ナノキューブの合成	35
(d) 反応機構	36
2.3.3 Ag ナノキューブ担持 TiO <sub>2</sub> 薄膜の光学特性	36
2.3.4 基板のスペクトル測定およびシミュレーション計算	37
(a) 有限差分時間領域法(FDTD 法)	37
(b) 計算条件	37
(c) 結果	38
2.3.5 Ag ナノキューブ担持 TiO <sub>2</sub> 単結晶の光学特性	40
(a) TiO <sub>2</sub> 単結晶の前処理	40
(b) 結果	40
2.3.6 非対称光学挙動の原理	41
(a) 表入射の場合	41
(b) 裏入射の場合	43
(c) 電場の偏りの FDTD 計算	44
2.3.7 非対称散乱の特徴	45
2.4 透明映写スクリーンへの応用	45
2.4.1 スクリーンの設計	46
(a) Ag ナノキューブのサイズの検討	46
(b) 膜厚の最適化	47
2.4.2 スクリーンの作製と評価	50
2.5 異種粒子を用いた非対称散乱挙動の一般化	51

2.5.1	基板の設計	51
2.5.2	実験	54
(a)	ナノ粒子	54
(b)	Au ナノロッド合成	54
(c)	基板への粒子担持	54
2.5.3	作製した基板の光学特性	55
2.5.4	粒子配置を入れ替えた場合	55
2.5.5	散乱強度の増大の検討	57
2.6	まとめ	58
2.7	参考文献	59
第3章 酸化チタン上銀ナノキューブの部位選択的形狀制御		
3.1	緒言	62
3.2	研究背景および目的	62
3.2.1	粒子配置を入れ替えた場合	62
3.2.2	Ag ナノスフィアを用いた検討	63
3.2.3	研究目的	64
3.3	Ag ナノキューブ群の光学特性および形状の変化	66
3.3.1	実験	66
3.3.2	Distal mode 励起	66
3.3.3	Proximal mode 励起	67
3.4	単一 Ag ナノキューブの光学特性および形状の変化	69
3.4.1	実験	69
3.4.2	光照射前の粒子観察	70
3.4.3	Distal mode 励起	71
3.4.4	Proximal mode 励起	73
3.5	形状変化における熱の影響	75
3.5.1	Ag ナノキューブの光吸収および光散乱	75
3.5.2	温度上昇の計算	76
3.5.3	粒子が集団の場合の温度上昇	78
3.5.4	Ag ナノキューブを加熱した場合の形状変化	79
3.6	熱電子の平均自由行程について	80
3.7	まとめ	81
3.8	参考文献	82

第4章 Ag ナノ粒子の部位選択的な酸化溶解反応の応用	
4.1 緒言	85
4.2 酸化チタン上銀ナノキューブの非対称散乱挙動の高機能化	85
4.2.1 Proximal mode 励起	85
4.2.2 Distal mode 励起	87
4.3 Ag ナノキューブの安定性の向上	90
4.3.1 PVC 被膜による安定性の向上	90
(a) 基板の作製	90
(b) Ag ナノキューブへの PVC 被膜と安定性	91
4.3.2 ダイヤモンド基板による安定性の向上	92
4.4 PICS を利用した Ag ナノ構造体の成長制御	94
4.4.1 実験	94
4.4.2 Ag ナノ直方体の垂直成長	94
4.4.3 基板の光学特性	95
(a) 斜め入射した場合の消光特性	95
(b) 基板の散乱特性	98
(c) 垂直成長の機構	100
4.5 まとめ	101
4.6 参考文献	102
第5章 円偏光 PICS によるナノ粒子加工	
5.1 緒言	105
5.2 金属ナノ構造体のキラリティー	105
5.2.1 キラルな金属ナノ構造の円偏光二色性	106
5.2.2 アキラルなナノ構造の局所的な円偏光二色性	107
5.3 円偏光 PICS による金ナノ直方体上へ酸化鉛 (IV) の析出	108
5.3.1 実験	109
(a) 酸化チタン基板上での Au ナノ直方体の成長	109
(b) 照射光波長の検討	109
(c) 円偏光照射による酸化鉛 (IV) 析出	111
5.3.2 酸化鉛 (IV) 析出基板の SEM 観察	111
5.3.3 PbO <sub>2</sub> 析出基板の円偏光二色性	112
(a) 析出量の増加	112
(b) CD スペクトル測定	113
(c) SEM 観察	115
(d) FDTD 計算による CD スペクトルのシミュレーション	116

5.4 まとめ	118
5.5 参考文献	118
第6章 結論	121
研究業績	124
謝辞	126





# 第 1 章

## 序論

# 第1章 序論

## 1.1 緒言

光の吸収や散乱を制御する技術は、光による高速通信や情報記録、表示、熱や電気エネルギーへの変換、光化学反応など、光を利用したあらゆる技術に深くかかわる。そのため、光との相互作用を回折限界以下の極小領域で生じる表面プラズモン共鳴は、光の制御技術として非常に大きな注目を集めている。例えば、光の波長より微細な金属のナノ構造体は、入射した光の波長、強度、位相、進行方向を精密に制御して透過、反射させることが可能であり、その構造設計がナノ光学において重要な研究分野の一つとなっている。また、光の波長よりも小さい金属ナノ粒子は表面近傍に光をトラップするアンテナとしても働くことから、表面増強ラマン散乱、蛍光増強、太陽電池の光電流増強などに利用できる。さらに、特定波長の光を強く吸収、散乱する性質から鮮やかに呈色するため、色材やバイオセンサーなどにも用いられている。このように、金属ナノ粒子の表面プラズモン共鳴は物理的な性質（光学特性）だけでも非常に多岐にわたって応用が期待されているが、半導体上に担持された状態で光と共鳴させた場合に、光電変換や化学反応を引き起こすことが可能である。当研究室で見出されたこの現象はプラズモン誘起電荷分離（PICS）と呼ばれており、光電変換素子、光触媒、フォトクロミック材料、センサーなど様々な応用が報告され、大きな広がりを見せている。近年では、まだ未解明な部分の多い機構の詳細に関する研究も盛んとなっている。本研究では、PICS を利用した光機能材料、デバイスをさらに高機能化し、新規応用へ発展させるため、半導体基板上での金属ナノ構造の光学挙動を詳細に調べ、その制御を試みることで、PICS 機構の解明につなげ、応用範囲を拡大することを目的とした。

本章ではまず、表面プラズモン共鳴の理論と特性について概説し、その物理的性質を利用した応用について紹介する。特に、本研究で注目した光散乱特性については、応用例を詳述する。次に PICS については、応用例と機構に関して現在までに明らかにされている部分と未解明な部分を説明する。最後に本研究の具体的な目的と本論文の構成について述べる。

## 1.2 表面プラズモン共鳴

金属中の自由電子が集団として元の位置から変位した場合を考えると、電荷の正負の偏りによって生じる電界が自由電子を引き戻す復元力を生じる。これにより自由電子の運動は単振動で表され、その周波数はプラズマ周波数と呼ばれる。プラズマとは、電子とイオンが電離して自由に運動できる状態を指すが、金属は自由電子を持ち、プラズマの一種とみなすことができる。プラズマ中の電子やイオンの集団的な振動はプラズマ振動と呼ばれることから、上述の自由電子の集団振動もプラズマ振動であり、それが量子化されたものがプラズモンである。プラズモンは自由電子の疎密波(縦波)であるため、横波である光などの電磁波とは相互作用できないが、金属表面においては特定の振動数において共鳴が生じ得る。この現象が表面プラズモン共鳴(Surface Plasmon Resonance : SPR)である[1]。

### 1.2.1 伝搬型表面プラズモン共鳴

金属表面（誘電体との界面）におけるプラズモンを表面プラズモンと呼び、一般に伝搬型と局在型に分けられる。伝搬型は主に平滑な金属表面に生じ、局在型は金属ナノ粒子、ナノ構造などの表面で生じる。ただし、凹凸が大きく、荒い表面などでは両者の区別が明確でなくなる。平滑な金属表面では表面プラズモンが表面に沿って伝搬することから伝搬型と呼ばれるが、これを光によって励起して共鳴させるには、それぞれの波の角周波数と波数（エネルギーと運動量）を一致させる必要がある。媒質中を伝搬する光では一致させられないが、プリズムなどによる全反射で生じるしみ出し光（エバネッセント波）であれば、表面プラズモンの角周波数と波数に一致させられる。そのため、伝搬型表面プラズモン共鳴を励起させる構造として、プリズムの反射面に金属薄膜を製膜した Kretschmann 配置などが考案されている。誘電体（周囲の媒質）と金属の界面で生じる表面プラズモンは、誘電体の屈折率に敏感であるため、バイオセンサ等に実用化されている[2]。

### 1.2.2 局在型表面プラズモン共鳴

局在型表面プラズモン共鳴(Localized Surface Plasmon Resonance, LSPR)は、金属微粒子などの表面で生じる(図 1-1)。共鳴振動が伝搬せず微粒子近傍に局在することで、粒子の周囲に強い近接場(局在電場)が生じる。直径数 nm から数百 nm 程度の Au や Ag の微粒子(ナノ粒子)の場合は可視光を強く吸収、散乱するため、鮮やかに呈色し、古くからステンドグラスなどに用いられている[3]。この性質を利用して、様々な応用が報告されているが詳しくは 1.3 節で紹介する。

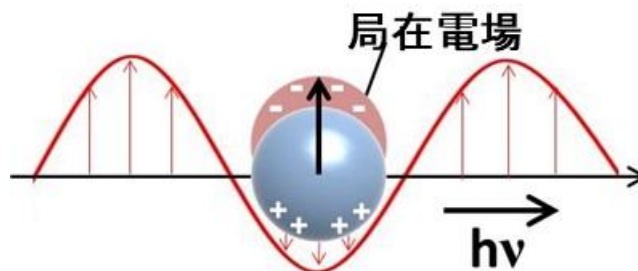


図 1-1 局在表面プラズモン共鳴 (LSPR)。

LSPR がどのような条件で励起され、光を吸収、散乱するのかについては、金属微小球の直径が光の波長よりも十分小さい場合に、静電気学的に取り扱う（静電近似）ことができる[4]。誘電率  $\epsilon_m$  の媒質中に誘電関数  $\epsilon(\omega)$  をもった球形の金属微粒子が存在し ( $\omega$  は光電場の振動の角周波数)、そこに外部電場  $\mathbf{E}_0$  が印加されている場合を考える。金属微粒子内部の電子が力を受けて変位し、分極  $\mathbf{P}$  が誘起される。しかしそれと同時に、微粒子表面には外部電場と逆方向の電場を発生させるような表面電荷が誘起される。これは反分極場( $\mathbf{E}_d$ )とよばれ、

媒質が真空であれば、

$$\mathbf{E}_d = -4\pi L\mathbf{P} \quad (1.1)$$

と表される。 $L$ は微粒子の形状に依存する反分極係数と呼ばれる定数であり、球形粒子の場合、 $x,y,z$ 軸方向に等方的であるため $L=1/3$ となる。

物質中の Maxwell 方程式を考える場合、物質の分極および磁化を考慮する必要がある。cgs 単位系では真空の誘電率 $\epsilon_0$ が1で無次元数であり、 $\mathbf{D} = \epsilon(\omega)\mathbf{E} = \mathbf{E} + 4\pi\mathbf{P}$  ( $\mathbf{E}$ : 物質中の電場,  $\mathbf{D}$ : 電束密度,  $\mathbf{P}$ : 電気分極,  $\epsilon(\omega)$ : 物質の誘電関数)と表される。そのため、分極 $\mathbf{P}$ は以下の式で表される。

$$\mathbf{P} = \frac{\epsilon(\omega) - 1}{4\pi} \mathbf{E} \quad (1.2)$$

微粒子内部の電場 $\mathbf{E}_i$ は、外部電場 $\mathbf{E}_0$ と反分極場 $\mathbf{E}_d$ の和として $\mathbf{E}_i = \mathbf{E}_0 + \mathbf{E}_d$ で表すことができるので(1.1), (1.2)式と合わせ、誘電率 $\epsilon_m$ の媒質中における分極 $\mathbf{P}$ は $\epsilon(\omega)$ を $\frac{\epsilon(\omega)}{\epsilon_m}$ と置き換えて、式(1.3)で表される。

$$\mathbf{P} = \frac{1}{4\pi} \frac{\frac{\epsilon(\omega)}{\epsilon_m} - 1}{1 + L \left[ \frac{\epsilon(\omega)}{\epsilon_m} - 1 \right]} \mathbf{E}_0 \quad (1.3)$$

$L=1/3$ となる球状粒子のとき、

$$\mathbf{P} = \frac{3}{4\pi} \frac{\epsilon_m [\epsilon(\omega) - \epsilon_m]}{\epsilon(\omega) + 2\epsilon_m} \mathbf{E}_0 \quad (1.4)$$

(1.4)式から、 $\epsilon(\omega) = -2\epsilon_m$ が成立する時、電気分極 $\mathbf{P}$ は発散することになる。実際には $\epsilon(\omega)$ が虚数部をもつため発散しないが、 $\text{Re}[\epsilon(\omega)] = -2\epsilon_m$ の条件下で非常に大きな絶対値をとることになる。この状態が局在表面プラズモン共鳴であり、特定波長の光電場によって励起されることがわかる。また、周囲の媒質の誘電率 $\epsilon_m$ に応じて共鳴波長が変化することもわかる。

ここで、電気分極 $\mathbf{P}$ は単位体積当たりの双極子モーメント $\mathbf{p}$ であり、分極率を $\alpha$ とすると $\mathbf{p} = \epsilon_m \alpha \mathbf{E}_0$ でもあるため、(1.4)式と対応させると $\alpha$ は球の体積に比例し、 $\alpha \propto r^3$  ( $r$ は球の半径)となる。LSPRにおける双極子振動から生じる双極子放射(光散乱)の電磁場は、双極子モーメント $\mathbf{p}$ を用いて計算される。そしてそのエネルギー(ポインティングベクトル)は電場と磁場の外積で表され、 $|\mathbf{p}|^2$ に比例する。つまり、LSPRにおける散乱の強度(散乱断面積 $C_{\text{scat}}$ )は分極率 $\alpha^2$ に比例するため、 $C_{\text{scat}} \propto r^6$ となる。一方、光の吸収は光エネルギーの損失であるため、吸収断面積 $C_{\text{abs}}$ は分極率 $\alpha$ の虚部に比例し、 $C_{\text{abs}} \propto r^3$ となる。これは、金属微粒子のサイズが大きくなるにつれて吸収と散乱強度が増加するが、散乱の方がより強くなること示している。実際に球状粒子に限らず、サイズの大きい粒子ほど散乱が強くなることが知られている[5]。

### 1.2.3 局在型表面プラズモンの共鳴波長を決定する因子

局在表面プラズモン共鳴(LSPR)の共鳴波長や強度は上の式で示したように、金属の誘電率、周囲の媒質の誘電率、粒子サイズ、形状など様々な因子に依存する。共鳴波長の制御により光吸収または散乱による呈色を変えられるため、それを色材に利用したり、呈色の変化を観測することでナノ粒子または周囲の変化を検出するといった応用が可能である。以下に、LSPR 波長を決定する因子と、共鳴波長変化の挙動について簡単に紹介する。

#### a. 金属の種類

Au や Ag ナノ粒子の分散液は、直径 40 nm 程度ではそれぞれ赤色と黄色を呈する。これは Au ナノ粒子が緑色光を、Ag ナノ粒子が青色光を LSPR により吸収していることに起因する。Au, Ag の自由電子密度が異なり、それにより異なる誘電率をもつため吸収波長が異なる。そのため、Au-Ag 合金ナノ粒子は組成比を変えることで吸収波長を制御可能である (図 1-2) [6]。自由電子密度は金属ナノ粒子に電位を印加することでも変化させられるため、これを利用した電位走査型のプラズモンセンサなども報告されている[7]。また、ディスク上のナノ粒子に関しては、直径が厚みよりも十分大きくなると (Au の場合は 15 倍程度)、平たい回転楕円体とみなすことができ、この場合、プラズモン共鳴を生じる角周波数において、近似的に材質に依存する項 (自由電子密度) と厚みの項が表れなくなるため、共鳴波長が金属の種類に依存せず、直径のみで決まるようになる[8,9]。

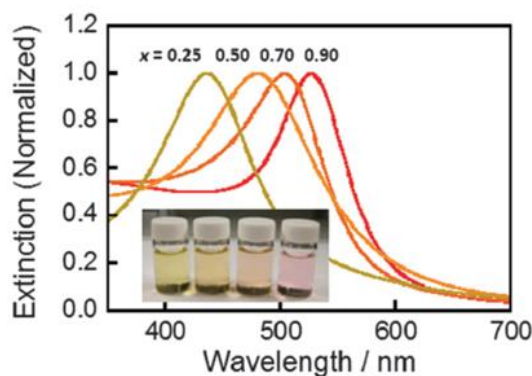


図 1-2 Au-Ag 合金ナノ粒子 ( $x = [\text{Au}] / ([\text{Au}] + [\text{Ag}])$ ) の消光スペクトル[6]。

Reproduced from Ref. 6 with permission of the PCCP Owner Societies.

#### b. 粒子サイズ

1.2.2 節の LSPR の共鳴条件式では粒子直径を十分に小さいと仮定していたが、光の波長に対して無視できない程度の直径になると、粒子が一様な光電場を感じることができず、光が入射する側と出射する側で電場が逆方向になる。これを位相遅延と呼び、四重極子などの高次の振動モードが生じる (図 1-3)。このような球状粒子の LSPR を考える際には、波長程度の球状粒子で用いられる Mie 散乱の理論で共鳴波長を求められる。サイズが増大するに

つれて共鳴ピーク位置は長波長側にシフトして半値幅が広がり、短波長側に高次モードの消光ピークが現れる (図 1-4) [10]。ここでの消光とは吸収と散乱効率の和、つまり(消光断面積) = (吸収断面積) + (散乱断面積)と定義されている。

1.2.2 節で述べたように、サイズの増大に伴ってナノ粒子は共鳴波長を変化させるとともに強い散乱を示すようになる。実際に図 1-5 に示すように、球状銀ナノ粒子の粒径が増加するにつれて、透過光色 (上段) が黄色から赤色へ変化し、散乱光色 (下段) が青緑色の濁りとして観測されるようになる。このように金属ナノ粒子は透過と散乱で呈色が異なるため、光源を内側に置くか外側に置くかで呈色が異なることで有名なローマ時代のリクルゴス酒杯 (図 1-6) [11]も、金属ナノ粒子の LSPR によるものと考えられている。

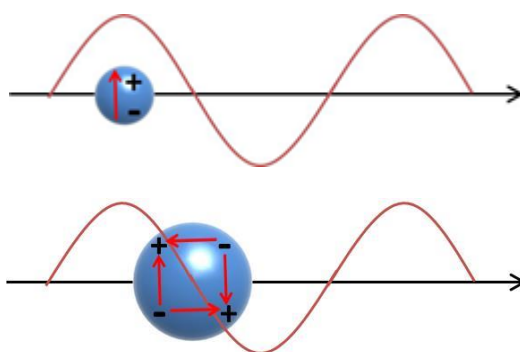


図 1-3 位相遅延による四重極子モードの励起。

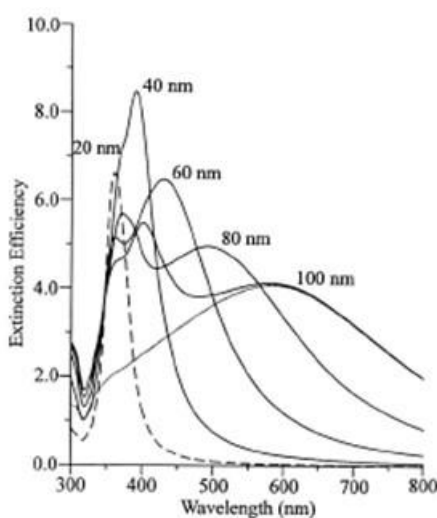


図 1-4 Mie 理論に基づいて計算された Ag ナノ粒子の消光スペクトル[10]。

Reprinted by permission from Springer Customer Service Centre GmbH: Springer Nature, Journal of Cluster Science, “Electrodynamics of Noble Metal Nanoparticles and Nanoparticle Clusters”, T. Jensen *et al.*, 1999.

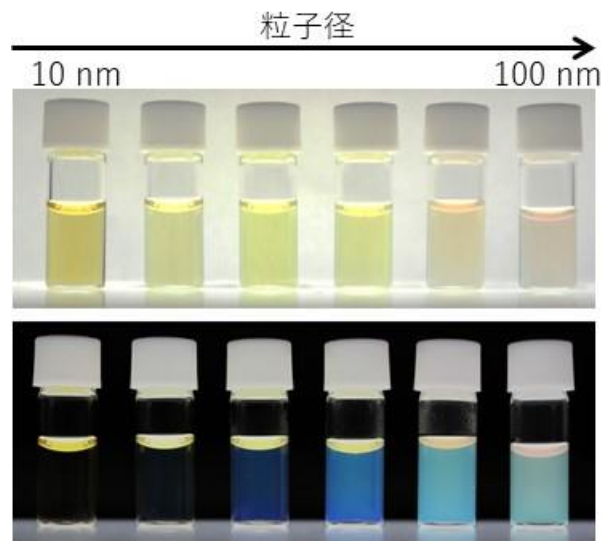


図 1-5 球状銀ナノ粒子分散液の透過光色（上段）と散乱光色（下段）  
 粒径は左からそれぞれ 10, 20, 40, 60, 80, 100 nm。

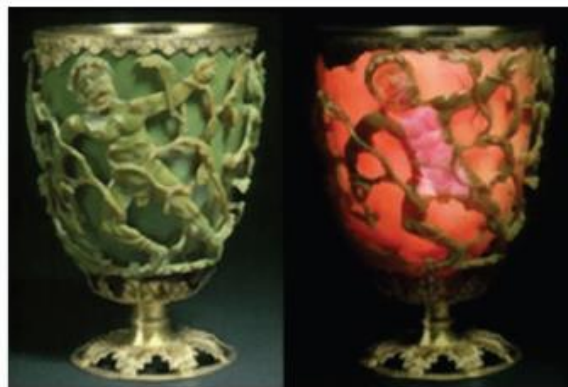


図 1-6 リクルゴス酒杯（左）杯の外側に光源（右）杯の内側に光源[11]。

Copyright 2013 Wiley. Used with permission from Ref. 11.

### c. 粒子形状

粒子形状が異なれば分極の仕方が変化するため、LSPR の共鳴波長も変わる。異方性の大きな粒子は球状粒子に比べて長波長側に共鳴波長を持つ傾向がある。例えば、正三角形のナノプリズムの角を切り取って、形状を正六角形に近付けていくと異方性が失われて吸収ピークがブルーシフトする [12]。

棒状粒子（ナノロッド）の場合は、入射光の電場の方向が長さ方向または幅方向に沿っているかで異なる共鳴を示す。長さ方向の長軸モードは長波長側に、幅方向の短軸モードは短波長側にピークが生じる。また、長さ：幅のアスペクト比が増加するにつれて長軸モード

がレッドシフトし、短軸モードがブルーシフトする[13]。図 1-7 [14] に示すように、アスペクト比の制御によって共鳴波長が大きく変化するため、センサ[15]や情報記録媒体[16]などへの応用が期待されている。

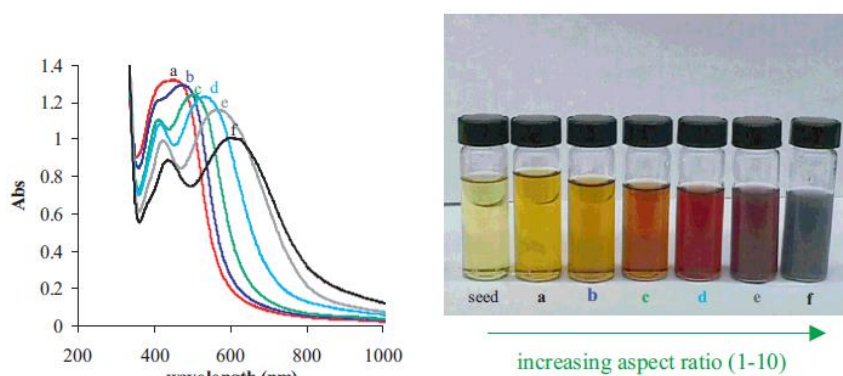


図 1-7 異なるアスペクト比の Au ナノロッドの吸収スペクトル及び対応する溶液の写真[14]。

Copyright 2002 Wiley. Used with permission from Ref. 14.

#### d. 周囲の媒質の屈折率

1.2.2 節、(1.4)式に表されるように、LSPR 波長は粒子周囲の媒質の誘電率に依存する。屈折率は誘電率の 1/2 乗で表されるため、ナノ粒子の吸収、散乱光色は粒子近傍の屈折率変化に対して応答して変化することになる。この性質は粒子表面近傍での抗原抗体反応などを検出するバイオセンサなどに利用されている[17]。

また、屈折率の異なる複数の物質に接しているとき、それぞれの屈折率の影響を受ける[18]。これはガラス基板などにナノ粒子を担持した場合にも同様であり、接触面積の大きさに応じて屈折率の影響の大きさが異なり、共鳴のモードや波長が変化することになる[19]。基板上のナノ粒子の LSPR 挙動については第 2 章で詳しく述べる。

#### e. 粒子間距離

LSPR における双極子振動からは、自由空間に伝搬する双極子放射（光散乱）のほかに、粒子近傍での静電場（局在電場）が生じる（図 1-8, 左）。局在電場は粒子サイズ程度まで広がるため、2つの粒子に関して粒子間の距離が近づくと双極子-双極子相互作用が表れ、粒子同士のギャップ部分に単一粒子のものよりも強い電場が局在する（図 1-8, 右）。[20, 21]

図 1-9 [10]に示すように、粒子間距離が近づくとピークが2つに分裂し、さらに近づくと長波長側のピークがレッドシフトしてブロードになる。このような現象はプラズモンカップリングと呼ばれ、数 nm の距離の変化で大きく LSPR 挙動が変化することから、分子や DNA の鎖長を測る定規としての応用も期待されている[22]。



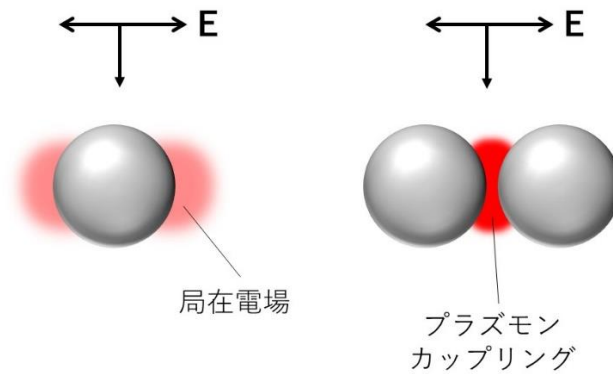


図 1-8 プラズモン共鳴による粒子近傍の局在電場と互いに近接した 2 粒子間におけるプラズモンカップリング。

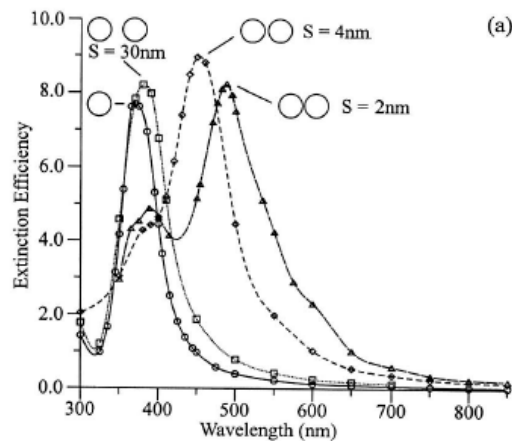


図 1-9 シミュレーションから求めた、近接 Ag ナノ粒子の粒子間距離と消光スペクトルの関係[10]。

Reprinted by permission from Springer Customer Service Centre GmbH: Springer Nature, Journal of Cluster Science, “Electrodynamics of Noble Metal Nanoparticles and Nanoparticle Clusters”, T. Jensen et al., 1999.

以上で紹介したように、ナノ粒子は金属の種類、サイズ、形状、周囲の誘電率、粒子間距離などに応じて LSPR 波長が大きく変化する。これは、LSPR 波長を様々なアプローチによって自在に調節できることを示しており、光制御の観点からも非常に重要であることがわかる。どのような形状、または構造がどのような共鳴を示すかは解析的に求められないものの、数値計算によって実験とよく一致する結果を得ることができる。これにより、要求される光学特性を示す形状、構造をシミュレーションにより設計してから作製して実証するといった手法が可能となり、応用研究への大きな助けとなっている。次節では金属ナノ粒子の

LSPR を利用した多様な応用研究について紹介する。

### 1.3 局在表面プラズモンの光マネジメントへの応用

LSPR を用いた身近な応用例に、ステンドグラスや切子の赤色の呈色がある。Au ナノ粒子が 500 nm 付近に LSPR の吸収を持ち、鮮やかな赤色を呈する性質を利用している。さらに、LSPR によってナノ粒子は近傍に局在電場（近接場光）を生じるため、光の回折限界以下の領域において光を制御可能である[23]。この局在電場により、ナノ粒子は近傍に光エネルギーを留めることができ、光捕集アンテナとしても機能する[24]。そのため、金属ナノ粒子のプラズモン共鳴自体は、表面増強ラマン散乱（SERS）[25]、蛍光増強[26]、太陽電池の光電流増強[27, 28]などにも幅広く応用されているが、以下では本研究と関わりの深い光マネジメント（透過、反射、散乱の制御）の応用例について詳しく紹介する。

#### 1.3.1 透過光の制御

##### a. カラーフィルター

金属薄膜に光の波長以下の微細な開口構造を周期的に作製するとそこに入射した光は、開口面積あたりに入射する光強度よりも大きな強度をもって透過することが知られている。[29]。この現象は異常透過と呼ばれ、開口部で電場増強が生じることで透過光が強くなっていると考えられている。その機構は完全に解明されていないものの、開口面積と開口部分構造の周期を調節することで異なる波長の光を透過するようになるため、図 1-10 に示すようなカラーフィルターなどに応用されている[30]。また、テクスチャ構造の開口部を用いて、光を波長と偏光に応じてソーティングする光ソーターも報告されている[31]。

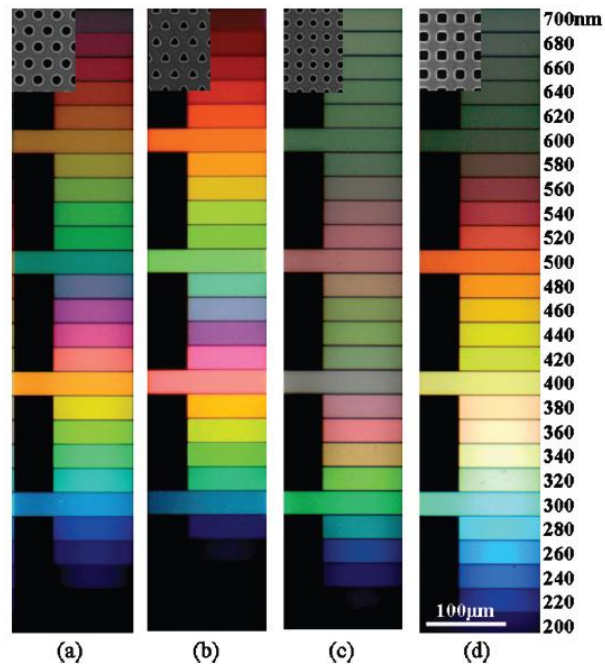


図 1-10 アルミニウムの微小開口を用いたカラーフィルター[30]。

(a) 六角形格子状に配列した円形開口、(b) 同三角形開口、  
(c) 四角形格子状に配列した円形開口、(d) 同四角形開口。

右端の値は開口部分の周期を表している。

Reprinted from Ref. 30, with the permission of AIP Publishing.

## b. 波長板

直線偏光を円偏光に変換するには、直線偏光を互いに直交する 2 成分に分けた場合の互いの位相を 4 分の 1 波長分だけずらせばよい。このような位相差を与える光学素子を波長板と呼ぶ。通常、波長板にはフレネルロムと呼ばれるプリズムや、複屈折を示す結晶を用いるが、小型化が難しい、特定の波長でしか望みの位相差が得られないなどの問題がそれぞれにある。ナノロッドなどの異方性金属ナノ粒子は偏光依存性が大きく、サイズやアスペクト比によって双極子モーメントの位相が異なる。これを利用して、2 種類のナノロッドを T 字型に配置させた規則構造により、透過光の x,y 成分に 4 分の 1 波長 (90°) の位相差を与えられることが報告されている[32, 33]。ナノレベルの薄さで、設計に応じて広い波長域で任意の位相差が得られることが特長である。この種の極薄の二次元構造は、自然界にない光学特性を示すことからメタ表面とも呼ばれ、注目を集めている[34]。本研究でも第 5 章において円偏光によるプラズモン共鳴を利用して、メタ表面の一種であるキラルなナノ構造体作製を試みている。

### 1.3.2 反射光の制御

#### a. カラープリンティング

画像の解像度は、理論的には光の回折限界まで高精細化できる。金属ナノ粒子の LSPR 波長はサイズ、粒子間距離などによって大きく変化させることが可能であり、かつ金属ナノ粒子は可視光の波長よりも小さいため、画像表示に適している。この特性を利用して、電子線リソグラフィーによって作製したドット構造にディスク状の Ag と Au を積層することで、光の回折限界レベルでのカラープリンティングを可能にした報告がある(図 1-11)[35]。LSPR により吸収された光の色の補色が反射の色として観測される。Au ナノディスクと Au 薄膜間のカップリングを利用して発色を制御している例[36]や、安価な Al の利用も近年報告されている[37]。これらの構造はナノ粒子一つ一つが光の波長以下の極小領域に波長(色)の情報を有していることを意味し、高密度な情報保存媒体としても応用が期待されている。

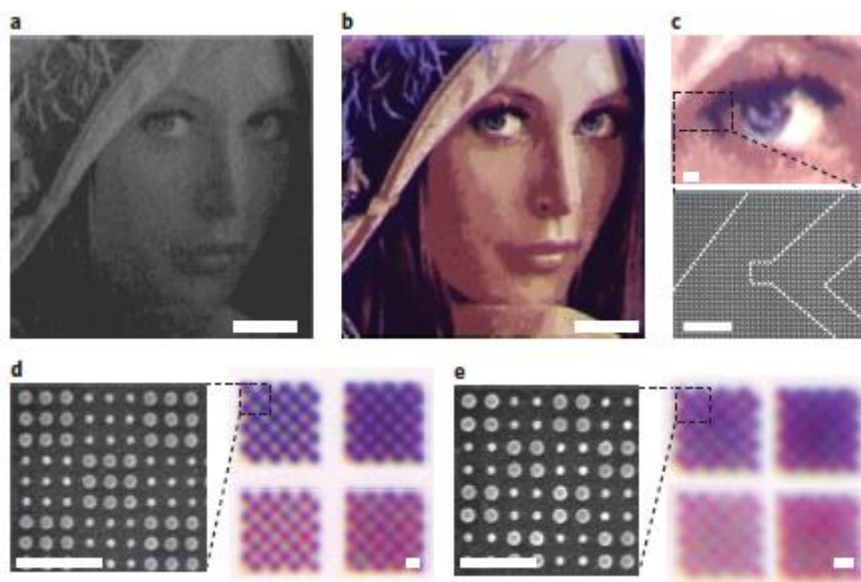


図 1-11 Ag/Au ナノディスクを用いたフルカラー画像[35]。

スケールバーはそれぞれ 10  $\mu\text{m}$  (a, b), 1  $\mu\text{m}$  (c), 500 nm (d, e)。

Reprinted by permission from Springer Customer Service Centre GmbH: Springer Nature, Nature Nanotechnology, “Printing colour at the optical diffraction limit”, K. Kumar *et al.*, 2012.

#### b. 高効率光吸収体

特定波長の光の反射率がほぼ 0%、つまり光を 100%吸収する光吸収体が報告されている[38]。この構造は、銀ナノキューブが基板と面接触することにより、大きな接触面積を持つことを利用しており、Ag ナノキューブと Au 薄膜の間に高分子層を導入することでプラズモンカップリングを生じさせている。その構造上、図 1-12 に示すように全ての Ag ナノキ

キューブが Au 薄膜とカップリングすることになるため、これにより大きな吸収を達成している。スペーサーとなっている高分子層に蛍光分子を混ぜ込むと蛍光が大幅に増強されることも確かめられている[39]。このように、銀ナノキューブと基板との相互作用においては、球状粒子では見られない特異な光学特性が表れるため、本研究においても特に注目した（第2章）。

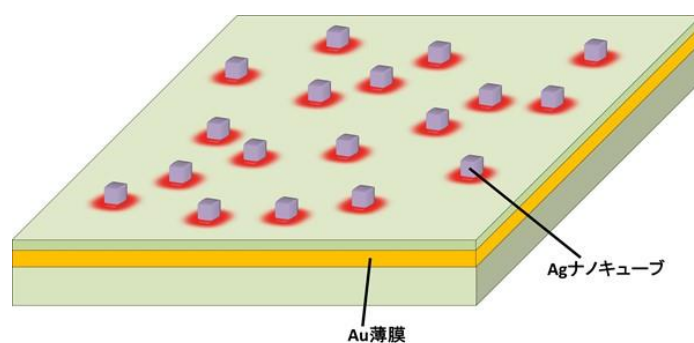


図 1-12 Ag ナノキューブと Au 薄膜とのカップリングを利用したアブソーバー。

### c. カラーディスプレイ

LSPR による呈色が ON、OFF 可能になれば、ディスプレイとして用いることができる。ガラスや PET 上に Ag 薄膜、アルミナ層、Au ナノホール層を順に積層した MIM (Metal-Insulator-Metal) 構造は、アルミナ層の厚みに応じて赤、青、緑色を呈する (図 1-13) [40]。MIM 構造によるファブリーペロー干渉とナノホールの LSPR による吸収及び散乱に基づき、その補色が反射による呈色として観測される。金ナノホール自体を作用極として、ナノホールに吸着したポリピロールに電位を印加し、酸化還元により光吸収を制御することで、呈色の ON、OFF が可能になる。自らは発光せず、光の反射を利用しているため、発光型のディスプレイと比較して消費電力を抑えられる。

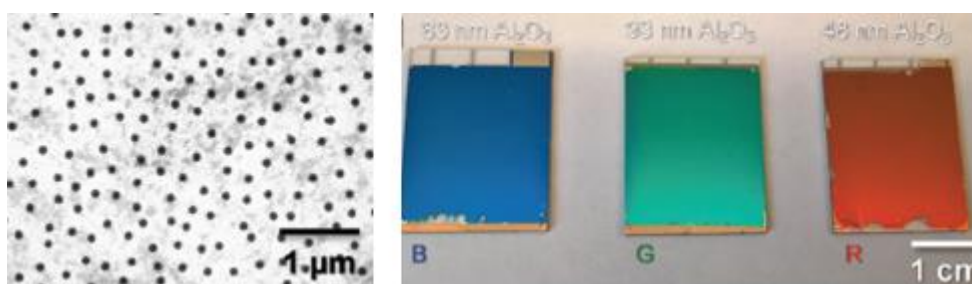


図 1-13 Au ナノホールと各アルミナ膜厚における呈色[40]。

(83 nm: 青、93 nm: 緑、48 nm 赤)。

Copyright 2016 Wiley. Used with permission from Ref. 40.

#### d. 波長板

1.3.1 節で紹介した金属ナノ構造による透過型の波長板は、反射損失によって透過率が低く、位相の変調効率が悪いいため、ナノ構造が担持されている層の下に鏡として機能する金属薄膜を導入して、高い反射率に基づく、高効率な反射型波長板も報告されている[41]。また、一方向に揃った規則構造でなく、各ナノ粒子の配向を少しずつずらした配置により、左右円偏光、直線偏光がそれぞれ異なる反射角で得られる素子も報告されており[42]、設計次第で多彩な光学特性が得られる。

### 1.3.3 散乱光の制御

#### a. カラールーター

光の進行方向をナノレベルで制御することは、単一の蛍光分子、量子ドットなどからの情報を得やすくするために重要な要素である。金属ナノ構造の LSPR を用いることで散乱光の指向性を制御できることが報告されている[43]。また、図 1-14 のような、波長に応じて右や左に光を散乱するカラールーターも報告されている[44]。金属の LSPR は 1.2.2 節で述べたように、散乱のみではなく吸収も持つため、指向性散乱を行う場合は光吸収が熱に変換され、入射光エネルギーの損失となる。そのため、吸収の少ない誘電体のナノ粒子を用いる例もあるが[45]、LSPR はナノ粒子、構造の形状、サイズ、粒子間距離の制御によって自在に共鳴波長を変えられる利点がある。

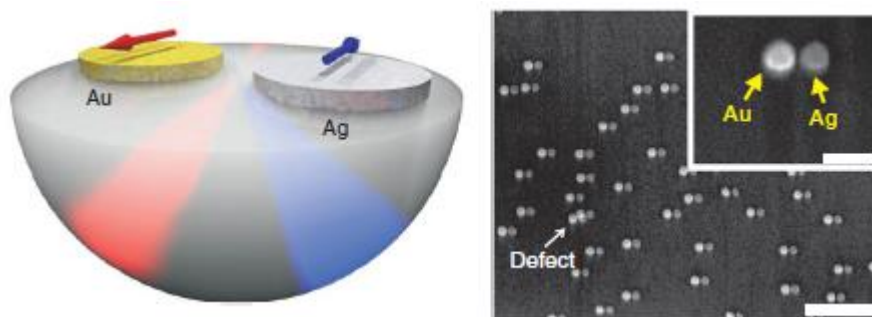


図 1-14 波長に応じて左右に光を散乱するカラールーター[44]。

スケールバーは右上 200 nm、右下 1  $\mu\text{m}$ 。

Reprinted by permission from Springer Customer Service Centre GmbH: Springer Nature, Nature Communications, “A bimetallic nanoantenna for directional colour routing”, T. Shegai *et al.*, 2011.

#### b. 透明映写スクリーン

ヘッドアップディスプレイなどへの応用が期待される透明映写スクリーンは、映写光を十分に散乱する必要があるが、同時に広波長域のブロードな環境光を透過する性質も持つことが求められる。ナノ粒子はプラズモン共鳴により特定波長にシャープで強い散乱ピークを示すため、RGB それぞれに対応する光散乱を示す粒子を用いれば高い光透過率を保ち

つつ、フルカラーに映写可能と期待される。光吸収に比べて散乱の強い Ag ナノ粒子をポリマー (PVA) 膜中に分散させたフィルムを用い、青色光のみを散乱して映写可能にする透明スクリーンが報告されている (図 1-15) [46]。

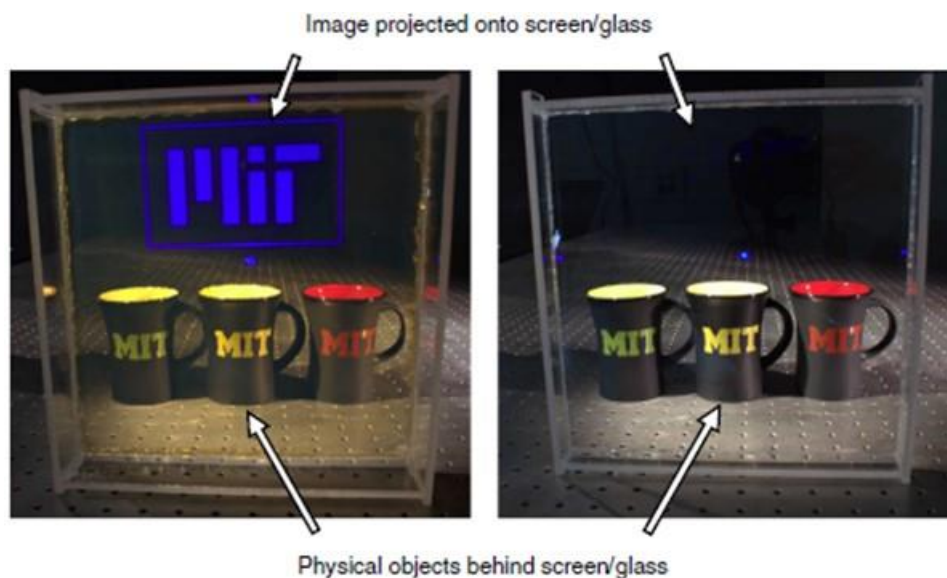


図 1-15 (左) Ag ナノ粒子分散フィルムスクリーンへの画像映写。  
(右) ガラスへの画像映写[46]。

Reprinted by permission from Springer Customer Service Centre GmbH: Springer Nature, Nature Communications, “Transparent displays enabled by resonant nanoparticle scattering”, C. H. Hsu *et al.*, 2014.

### c. カラーピクセル

LSPR による呈色では、光吸収の補色に基づく反射の色は基本的に中間色 (パステルカラー) として観測されるが、光散乱はシャープな散乱ピークに対応する原色として観測される。そのため、金属ナノ粒子は、一つ一つが鮮やかな光散乱を示す画素とみなすことができる。画素を集積してカラー画像表示に用いるには多様な散乱色が求められるが、ナノロッドや球状粒子が連結したオリゴマーなどを配置すれば呈色の幅が広がる。電子ビームリソグラフィ (EBL) を用いてレジスト膜に適切な大きさの穴 (長方形や円) をあけ、穴のサイズに合った粒子を入れた、プラズモニックカラーピクセルが報告されている (図 1-16) [47]。長方形の穴は向きを揃えられるので、偏光に依存して散乱色変化を示す基板も作製可能で、セキュリティタグやデータ保存などにへの応用が期待されている。

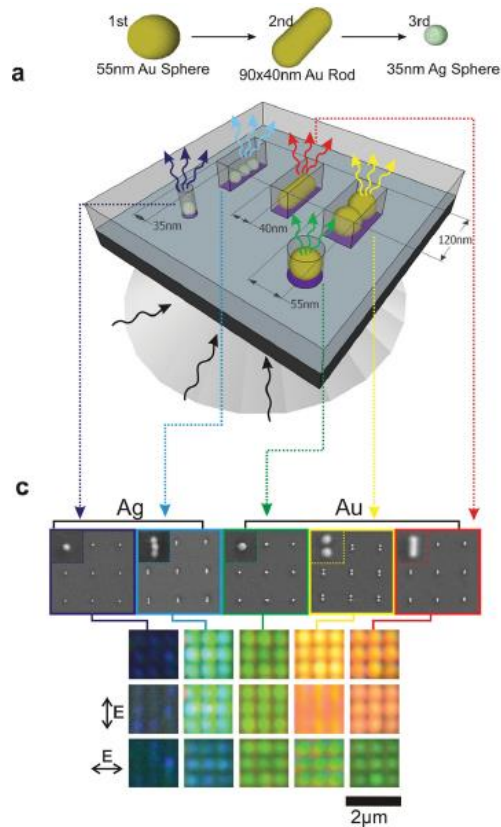


図 1-16 一粒子ごとの散乱光を利用したカラーピクセル[47]。

Copyright 2016 Wiley. Used with permission from Ref. 47.

#### d. カラーホログラム

光の強度（振幅）、色（波長）、位相の全ての情報を記録することで、物体の三次元像を記録したものをホログラムと呼ぶ。金属ナノ粒子は、サイズ、形状に依存して、光散乱の強度、波長を制御できる。また、上述の波長板への応用で紹介したように、適切に配置することで光の位相も制御できる。これを利用して、Ag ナノロッドのプラズモン散乱を利用した、偏光依存性のホログラムが報告されている[48]。また、Ag ナノスフィアの二量体と Ag ナノロッドのプラズモン散乱を用いることで青と赤の多色ホログラム画像も報告されている（図 1-17） [49]。通常のホログラムはレーザーで感光材料に干渉縞を生じさせることで作製するが、ナノ粒子を用いる場合はシミュレーションによってナノ粒子の配置を決定し、望みの画像がホログラムとして表示される構造をリソグラフィーで作製している。そのため、レーザーを必要とせず、 $\lambda/2$  四方の領域にそれぞれの散乱色の粒子を配置することで高密度な情報記録が可能となっている。また、ナノ粒子ではないが、干渉縞を記録した感光材に銀薄膜を蒸着し、その伝搬型プラズモンを白色光で励起した場合に得られる光散乱を利用したフル



カラーホログラムも報告されている[50]。

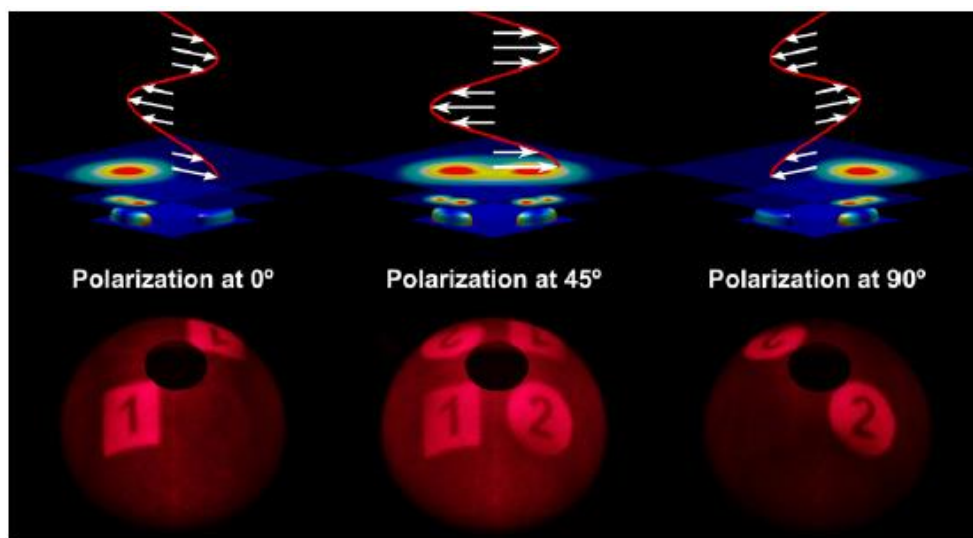


図 1-17 Ag ナノロッド（赤色散乱）による偏光依存性ホログラム[48]。

Reprinted with permission from Ref. 48. Copyright 2014 American Chemical Society.

#### 1.4 プラズモン誘起電荷分離

金属ナノ粒子が酸化チタンなどの半導体上に担持された状態で LSPR が励起されると、半導体側へ電子が移動する場合がある[51]（図 1-18）。当研究室で見出されたこの現象はプラズモン誘起電荷分離（PICS: Plasmon-Induced Charge Separation）と呼ばれ、大きな注目を集めている。半導体への電子移動は電流として取り出すことが可能なため、光電変換素子として利用できる[51]。また、電子移動によってナノ粒子が電子を失い酸化力[51]を持つことで表面での酸化反応を駆動でき、半導体表面上では還元反応を駆動できるため、これを利用した様々な応用が国内外から多く報告されている[52,53]。本節では、PICS の機構と応用例について述べる。

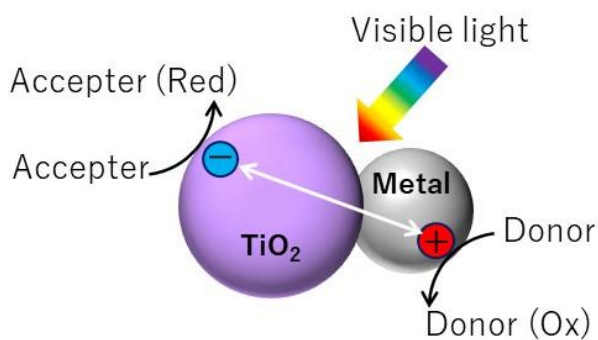


図 1-18 プラズモン誘起電荷分離（PICS）。

### 1.4.1 プラズモン誘起電荷分離の機構

#### a. ナノ粒子から半導体への電子移動

金属ナノ粒子から半導体への電子移動 (PICS) の根拠は、光電気化学測定によって示されている[51]。導電性 ITO 上に多孔質酸化チタンを製膜し、酸化チタン上に Au ナノ粒子を担持した電極を作用極とした湿式セルを用いており、光起電力と照射光子-電流変換効率 (IPCE) の作用スペクトルを測定している (図 1-19 a) [51]。電極上で酸化電流 (Au / TiO<sub>2</sub> から ITO への電子の流れ) が観測され、Au ナノ粒子の光吸収スペクトルと作用スペクトルがよく一致することから、LSPR に由来する光電流が生じていることがわかる。これにより、Au ナノ粒子から酸化チタンへの電子移動が示唆されるが、酸化チタンは欠陥準位などによって可視光でもごくわずかに励起されることがあり、その励起を LSPR で増強している可能性もある。しかし、ITO 上に直接金ナノ粒子を担持し、酸化チタンで被覆した電極を用いた場合には、還元電流 (ITO から Au / TiO<sub>2</sub> への電子の流れ) が観測され、電流の方向が逆転することから、金ナノ粒子から酸化チタン側への電子移動であることが示されている[54]。また、金ナノ粒子からの電子は酸化チタンの伝導帯へ注入されていることが、フェムト秒過渡吸収分光により観測されている (図 1-19 b) [55]。

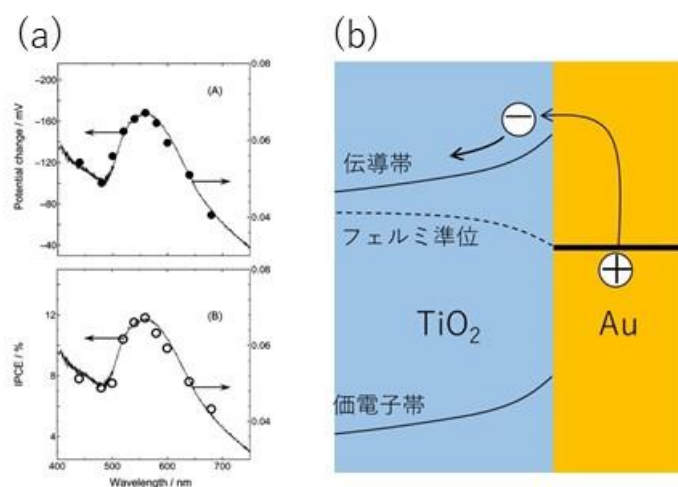


図 1-19 (a) Au-TiO<sub>2</sub> 複合材料の光電位と IPCE のアクションスペクトル[51]。Reprinted with permission from Ref. 51. Copyright 2005 American Chemical Society. (b) PICS における金属から酸化チタン伝導帯への電子移動。

#### b. 電子移動の機構

ナノ粒子の LSPR を励起すると、そのエネルギーは光散乱または光吸収を経て減衰する。光散乱では光のエネルギーが保たれたまま放射され、光吸収ではエネルギーの大部分が熱に変わる。吸収されたエネルギーの一部は、ナノ粒子近傍の色素や半導体の励起に使われることがあり、その場合はそれらの効率を増強することが可能である。また、光を捕捉したと

き、ナノ粒子中の電子は一時的に LSPR の励起エネルギーを得る。ナノ粒子が半導体と接触している場合、半導体の種類によってはショットキー接合となり、半導体側にはバンドの曲りが形成される (図 1-20 a)。バンドの曲り方はそれぞれの仕事関数の大小などによって決定される。Au や Ag と  $\text{TiO}_2$  の場合はショットキー接合となり、界面にショットキー障壁  $E_{sb}$  が形成される。ここで、LSPR により電子が励起されて熱電子となり、そのエネルギー  $E_{LSPR}$  がショットキー障壁を越えていけば、金属と半導体の界面まで熱電子が移動し、半導体の伝導帯へ電子が注入される場合がある (図 1-20 b)。このとき、ナノ粒子側には正の電荷が残り、電荷分離が生じる。この機構は外部光電効果、または熱電子注入と呼ばれる。励起された熱電子の寿命は実験的には測定されておらず、理論モデルから予測された値も、0.05 から 1 ps 程度と幅が大きい[56]。そのため、熱電子がどのような機構で生じ、そして半導体側へ注入されるのかといった詳細な機構に関しては不明であり、現在も研究が進められている[57]。また、他の電子移動の機構として、金属と半導体の界面において金属のフェルミ準位またはその下の準位から半導体の伝導帯側へ直接電子が励起される界面電荷移動遷移機構 (図 1-20 c) も提案されている[58-60]。界面電荷移動遷移は界面でのみ生じるが、熱電子注入に関しては、エネルギーの損失なく電子が移動できる範囲 (平均自由行程) であれば、界面から離れた位置からでも生じると考えられる。ただし、界面電荷移動遷移では電子がショットキー障壁を越える必要がなく、より高効率になると考えられている[60]。

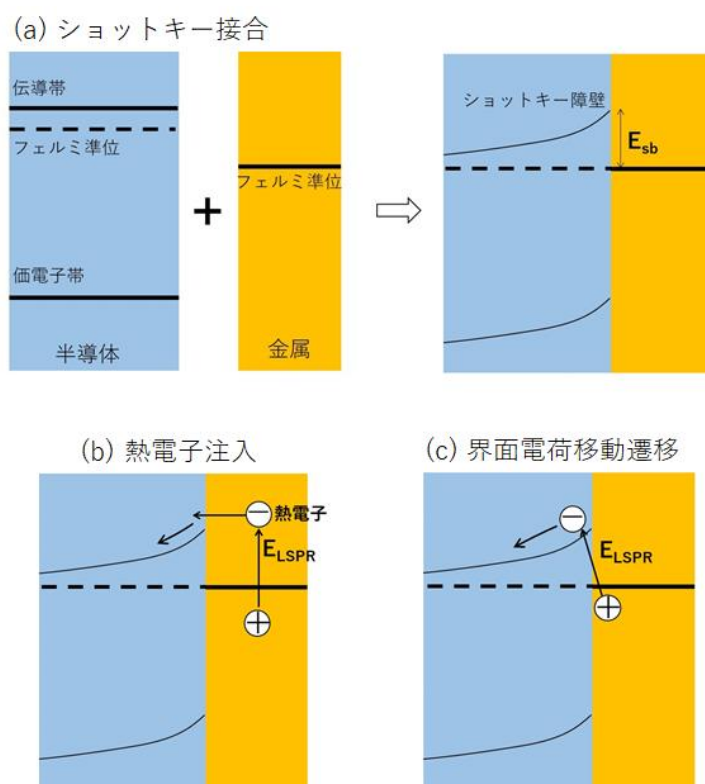


図 1-20 (a) 半導体と金属の接触によるショットキー接合。  
(b) 熱電子注入および (c) 界面電荷移動遷移の模式図。

### c. プラズモン誘起電荷分離による酸化反応

プラズモン誘起電荷分離 (PICS) により金属ナノ粒子から電子が奪われることで、ナノ粒子は酸化力を生じるため、これを化学反応に利用できる。この酸化反応は、Ag ナノ粒子の PICS において、Ag が  $\text{Ag}^+$  へと酸化溶解することから見出されている (図 1-21) [61-65]。溶出した  $\text{Ag}^+$  は注入された電子と酸化チタン上で再結合することで再析出粒子を粒子近傍に生じるため、これが  $\text{Ag}^+$  生成の根拠の一つとなっている [64, 66-68]。一方、Au ナノ粒子の場合は酸化溶解しないため、PICS により内部の電子が減少し、電位が正にシフトする。実際にケルビンプローブフォース顕微鏡 (KFM) を用いて酸化チタン上に析出した Au ナノ粒子の表面電位を測定すると、近赤外光照射によって PICS を生じさせたときには電位が正にシフトする様子が観測され (図 1-22 b)、反対に紫外線を照射すると励起電子が蓄積されることで電位が負にシフトする (図 1-22 a) [69]。

Au ナノ粒子は PICS によって自身が酸化されにくいため、周囲の有機物などの電子ドナーを酸化することができる。当研究室では、Au ナノ粒子の PICS により、どのようなものまで酸化することが可能であるか、つまり酸化力がどの程度であるかも報告している [70, 71]。その酸化力評価から、PICS によって可視光による水から酸素への酸化反応も可能であることが示されている。ただし、これらの酸化反応が、金属ナノ粒子から半導体への電子移動によってナノ粒子の電位 (フェルミ準位) が酸化反応を駆動できる程度まで正にシフトしたことによるものなのか (図 1-23 a)、それとも上述の熱電子の生成と同様に、酸化力の強い熱正孔が生成し、酸化反応を生じているか (図 1-23 b) までは分かっておらず、詳細な機構は未解明となっている。

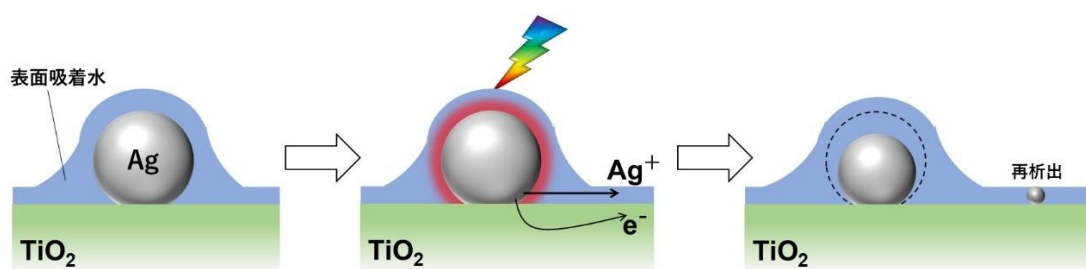


図 1-21 PICS による Ag ナノ粒子の酸化溶解と再析出。

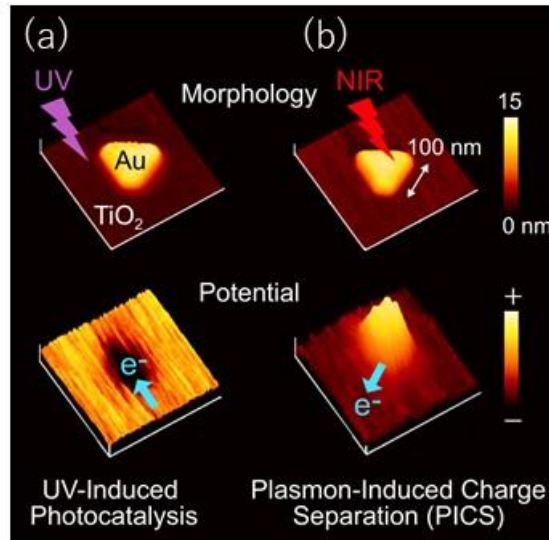


図 1-22 (a) 紫外線照射時の酸化チタン上 Au ナノ粒子とその表面電位。(b) 近赤外光照射時の酸化チタン上 Au ナノ粒子とその表面電位[69]。Copyright 2014 Wiley. Used with permission from Ref. 69.

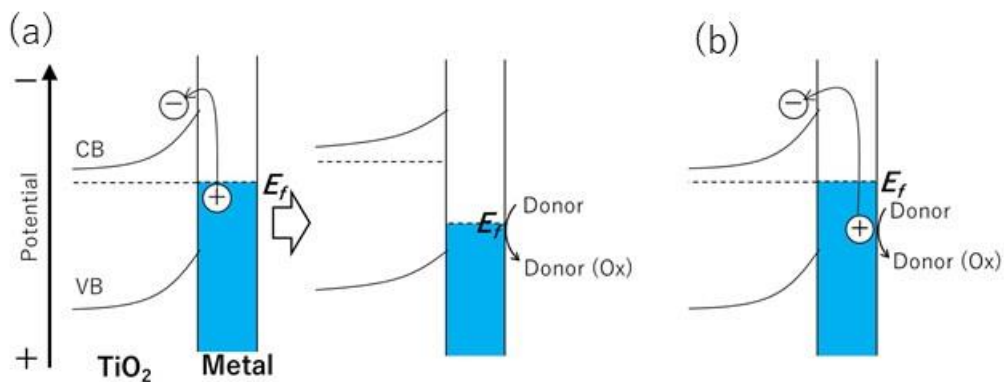


図 1-23 (a) PICS の電子注入による金属のフェルミ準位変化に基づく酸化反応。  
(b) PICS で生じた熱正孔による酸化反応。

#### d. プラズモン誘起電荷分離の反応部位

PICS による反応がナノ粒子表面のどこで主に生じているか、つまり反応部位に関する検討も行われている。詳細については第 3 章で述べるが、Ag ナノ粒子の局在電場の強い部分で優先的に酸化溶解が進行し、その近傍で還元再析出反応が進むことが当研究室から報告されている。[67,72]。また、Au ナノ粒子によるピロールの酸化反応を利用して、ポリピロールを粒子表面に析出させることで反応部位を観測した報告もある (図 1-24) [73,74]。この反応は Au 表面もしくはそのごく近傍で起こることが示された。ポリピロールは接触面付近で主に析出する傾向にあるものの、凹部であるために析出が起こりやすい可能性もある。い

ずれにせよ一部の反応では少なくとも局在電場が PICS による反応を促進していることと考えられるが、いずれも界面近傍での反応である。そのため、局在電場によって PICS そのもの、つまり電子注入が促進されているのか、それとも熱正孔による酸化反応が促進されているのかまでは明確にされていない。

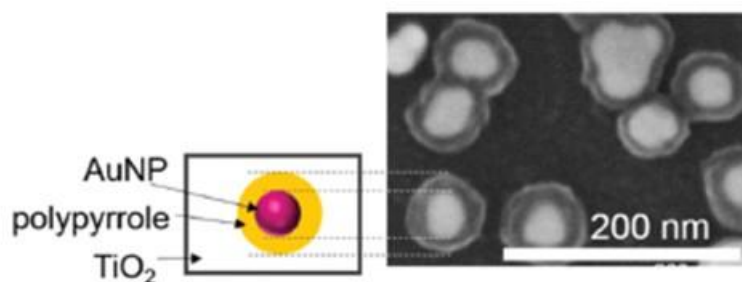


図 1-24 Au ナノ粒子周囲に析出したポリピロールの SEM 像[73]。

Reproduced from Ref. 73 with permission of The Royal Society of Chemistry.

#### 1.4.2 プラズモン誘起電荷分離の応用例

1.4.1 節で述べたように PICS の機構については未解明な部分もまだ多く、現在も研究が盛んにおこなわれている。しかし同時に応用研究も国内外で様々に広がっている。以下では、PICS の幅広い応用例について紹介する。

##### a. 多色フォトクロミック材料

当研究室では、酸化チタン多孔膜に Ag ナノ粒子を析出させた材料に可視光を照射することで、当てた色とほぼ同じ色に変化することを見出している (図 1-25a) [61,62]。この材料は紫外光を照射することで再び元の色に戻るため多色フォトクロミック材料として機能する。上で述べたように PICS によって Ag ナノ粒子は酸化溶解するが、ナノ粒子の LSPR 波長は粒子サイズ、形状に応じて変化するため、様々なサイズや形状の粒子を含む粒子群に単色光を照射し続けると、その光を吸収する粒子が、光を吸収しなくなるサイズ、形状にまで変化する。その結果、吸収されなくなった光が反射して目に入るようになるため、当てた光と同じ色に着色して見えるようになる (図 1-25 c)。一方、紫外光照射により酸化チタンが励起されると、酸化溶解した  $\text{Ag}^+$  が再び還元されて元の大きさの銀ナノ粒子に戻る。これにより色も元に戻るため可逆的な色変化が可能となっている。

また、赤外域に共鳴波長をもつ Ag ナノロッドを利用して、赤外フォトクロミック材料も報告されている (図 1-25 b)。目に見えない赤外光で情報を記録できるため、情報保護、認証技術などへの応用が期待されている[68]。さらに Au ナノ粒子についても、ハロゲン化物イオンを添加して酸化電位を負側にシフトさせることで錯化溶解が可能になるため、PICS による多色フォトクロミズムが可能であることも報告している[75]。

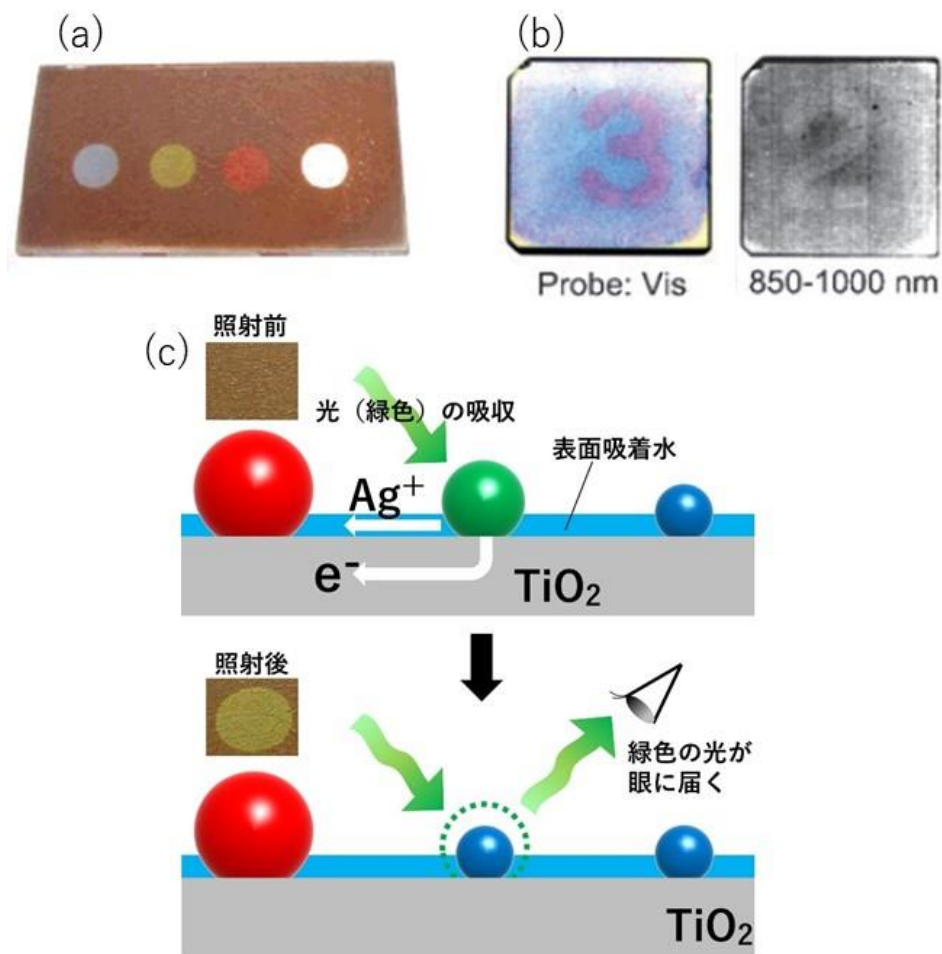


図 1-25 (a) Ag-TiO<sub>2</sub> 複合体によるマルチカラーフォトクロミック材料[62]。Reprinted with permission from Ref. 62. Copyright 2004 American Chemical Society. (b) Ag ナノロッドを用いた同一基板上における可視および赤外域の画像記録[68]。Reproduced from Ref. 68 with permission of The Royal Society of Chemistry. (c) 多色変化の機構。

### b. アクチュエータ

ポリアクリル酸ゲルに Ag<sup>+</sup>イオンと TiO<sub>2</sub> ナノ粒子を取り込んだ構造は光駆動型のアクチュエータとして機能する (図 1-26) [65]。ゲルに UV を照射すると TiO<sub>2</sub> の光触媒反応によって Ag<sup>+</sup>イオンが還元されて、TiO<sub>2</sub> 上に Ag ナノ粒子が析出する。これによってポリアクリル酸に含まれるカルボキシル基と Ag<sup>+</sup>イオンの相互作用が無くなり、ゲルが膨潤することになる。そこに可視光を照射するとプラズモン誘起電荷分離によって TiO<sub>2</sub> 上の Ag ナノ粒子が酸化溶解して Ag<sup>+</sup>イオンを生成し、再びカルボキシル基と相互作用して収縮する。電気的なアクチュエータで用いるような電極を用いる必要がなく、局所的な光照射による部分的な膨潤伸縮が可能である。

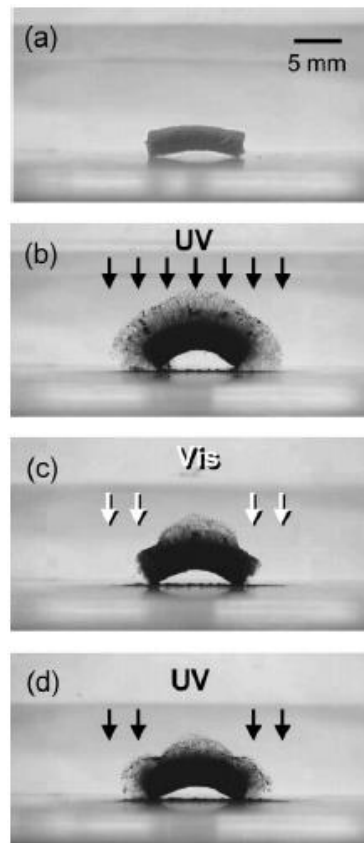


図 1-26 PICS を利用した光駆動型アクチュエータ[65]。

Copyright 2007 Wiley. Used with permission from Ref. 65.

### c. 電気信号出力型プラズモンセンサー

金属ナノ粒子は周囲の屈折率に敏感に応答し、共鳴波長を変化させるため屈折率センサーとして利用でき、粒子表面に特定の化学種に対するレセプタを固定化することで、化学センサーやバイオセンサーとして利用できる。これらのセンサーは測定系が単純で小型化が可能のため、実用化に向けた研究が盛んにおこなわれている。しかし、共鳴波長のシフトを透過光測定によって検出する方式が多く、試料の色や濁りの影響を受けやすいといった欠点がある。

当研究室では PICS を利用した電気信号出力型センサーにより、色や濁りを持つ溶液中でも屈折率変化を検出できることを報告している[76]。PICS によって Au ナノ粒子から酸化チタン側へ電子が移動すると酸化チタンの導電率が上昇するため、その作用スペクトルは Au ナノ粒子の吸収スペクトルに対応する。つまり、屈折率変化による共鳴波長の変化が電気信号の作用スペクトルの変化として表れる。透明電極を通してセンサーの裏側から、試料溶液を通さずに光を照射すれば、試料溶液が光を通さなくても測定が可能となる。



#### d. 固体光電変換素子

PICS による光電変換は色素などの不安定な有機物を必要としないため、固体セルにした場合、安定な無機物から全てが構成される光電変換素子となる。例として In/TiO<sub>2</sub>/Au or Ag ナノ粒子/ITO とした構造の全固体太陽電池が報告されている[77]。また、有機物を使用するものの、ホール輸送層に Spiro-OMeTAD を導入して効率を向上させた報告もある[78]。これは PICS においてホールの生成とその移動が重要であることを示唆している。近年では、規則配列したシリカ球に酸化チタンを被覆した構造に Au, Ag, Cu などの金属薄膜を蒸着したハーフシェルアレイによる固体セルも報告されている。金属薄膜自体を光吸収体および電極として利用でき、ナノ粒子の状態では不安定な Ag や Cu でも安定に動作する。Ag は光電変換効率が高く、Cu は Au, Ag に比べて非常に安価なため、高効率化と低コスト化を実現している[79]。その効率は太陽電池に利用できるレベルではないが、応答波長の制御をしやすく、赤外域にも展開できるという利点がある。

#### e. 可視光応答光触媒

当研究室では Au ナノ粒子の PICS により、可視光照射でメタノール、ホルムアルデヒド、酢酸エチルなどの有害な有機物を酸化できることを最初に示している[51]。このような可視光応答光触媒は他の研究グループにおいても注目されている。大谷らは Au ナノ粒子を担持させた TiO<sub>2</sub> 微粒子懸濁液を用いて、プラズモン誘起電荷分離による 2-プロパノールの酸化反応のアクションスペクトルを解析することで、反応速度が TiO<sub>2</sub> の粒子サイズ、表面積、結晶形及び Au ナノ粒子のサイズ、形状に強く依存することを報告している[80]。古南らは ZrO<sub>2</sub>、TiO<sub>2</sub>、CeO<sub>2</sub> の微粒子に Au ナノ粒子を担持してギ酸を酸化させた際に生じる CO<sub>2</sub> 量を測定することで、それぞれの光触媒活性を比較している[81]。Au-CeO<sub>2</sub> が最も高い活性を示し、CeO<sub>2</sub>、TiO<sub>2</sub>、ZrO<sub>2</sub> の順となる。高い活性を示した半導体は伝導帯がより正側に位置しているため、Au とのショットキー障壁が低くなり、PICS における励起電子が伝導帯に注入されやすくなったことが原因ではないかと考えられる。また、Au-CeO<sub>2</sub> は、緑色光照射下で芳香族アルコールを選択的にアルデヒドへ酸化するなど[82]、様々な光触媒反応が報告されている[52,53,83]。

#### f. 人工光合成

プラズモン誘起電荷分離を広義の人工光合成系（エネルギー獲得型光触媒系）に適用する研究も近年盛んに行われている。Au-TiO<sub>2</sub> の複合材料を用いて可視光照射による水の酸化と還元を行った例が報告されている[84]。ただしこれは、それぞれの反応を電子ドナー、アクセプターの反応と組み合わせて別々に行っている。Au ナノロッド上に水素発生及び酸素発生を促す助触媒それぞれ担持することで、純粋に水のみから酸素と水素を同時に発生させた報告もある[85]。また、Au のアレイ構造を TiO<sub>2</sub> 上に作製して近赤外光で水の酸化を行った例も報告されている[86]。TiO<sub>2</sub> の代わりに SrTiO<sub>3</sub> を用い、基板の片側に Au ナノ粒子を

担持し、もう一方に Pt 膜を作製した構造によって、pH 勾配によるバイアスを印加することで水の酸化と水素発生(プロトン還元)を基板の両側でそれぞれ同時に行った例もある[87]。PICS は反応の補助として使われているが、還元側の助触媒によっては窒素からアンモニアを合成することなども可能である[88]。

以上で紹介してきたように、PICS を利用した応用は非常に多岐にわたっている。近年では、量子ドットのアップコンバージョン発光も[89,90]報告されており、応用の範囲がますます広がっている。しかし一方で、その機構には未解明の部分も多く、高効率化、高機能化を目指すには、機構の詳細を検討していく必要があると考えられる。特に、1.4.1 節で述べたように、PICS の酸化反応がどのような機構で進行しているのか、そしてその際に LSPR による局在電場がどのような役割を果たすのかについて未解明でありながら、酸化反応を利用した光触媒、人工光合成系、光電変換素子等が数多く報告されていることを考えれば、その機構解明はそれらの触媒、素子設計において大きなインパクトをもたらすと予想される。

## 1.5 本研究の目的

本研究では、化学反応を駆動することで様々な応用が期待される PICS について、高機能化および新規応用へのさらなる発展に向けて反応機構の詳細な検討が必要と考えた。加えて、金属ナノ粒子、ナノ構造体が、その物理的性質のみでも光学材料として非常に多岐にわたる応用が展開されていることにも着目した。そこで、金属ナノ構造担持酸化チタンについて系統的な光学特性評価を行ったうえで、その PICS に基づくナノ構造の形状、光学特性制御を試みることにより機構解明につなげることを研究の目的とした。光学特性については主に光散乱に注目し、PICS の機構については、プラズモン共鳴による局在電場の影響に注目した。

これまでのところ PICS において、ナノ粒子近傍に生じる局在電場によって電子注入が促進されているのか、それとも酸化力の強い熱正孔が生じて酸化反応が促進されているのかは不明である。もし、熱正孔による酸化反応が促進されているのであれば、光の回折限界を超えたナノサイズの領域で化学反応の生じる部位を制御可能であること意味するため、精密なナノ構造制御や光触媒、光電変換素子の研究において非常に重要な設計指針を与えることになる。ただし、局在電場と酸化反応の関係を検討するためには、PICS によってナノ粒子表面上で部位選択的な酸化反応が可能であるかどうかを明確に観測する必要がある。

以上を踏まえて、2 章ではまず、形状が一様に整っており、光学特性や化学反応の観測に適した銀ナノキューブを合成し、高屈折率の酸化チタン上に担持された場合の光散乱や透過、反射といった光学特性を、光の入射方向に対する依存性まで含めて系統的に調べた。さらに、そこで見出された光学現象(非対称散乱挙動)を有限差分時間領域(FDTD)法によるシミュレーション計算を用いて解析し原理を明らかにすることで、光学材料への応用や高機能化を試みた。

3章では、銀ナノキューブが酸化チタン上に担持された場合に、キューブの上部と底面で明確に異なる位置に局在電場を生じることを利用し、部位選択的な銀の酸化溶解反応を試みた。暗視野顕微鏡を用いて酸化溶解に基づく散乱光色の変化を一粒子レベルで観測し、走査型電子顕微鏡 (SEM) で観測した形状の変化と対応させることで、部位選択的の反応を調べた。ただし、プラズモン共鳴で吸収された光のエネルギーは大部分が熱として消費されるため、ナノ粒子の温度が上昇することが予想される。つまり、形状変化が、PICS による酸化反応ではなく、熱の影響によるものである可能性が排除できない。そこで、プラズモン共鳴による銀ナノキューブの温度上昇がどの程度であるかを有限要素法によりシミュレーションし、形状変化に影響するのかについても検討を行った。

4章では、3章で確認された部位選択的な銀の酸化溶解反応の応用を試みた。まず、2章で見出された銀ナノキューブ担持酸化チタンの非対称散乱挙動について、部位選択的の形状変化による散乱色の選択的变化を検討した。続いて、銀ナノ立方体合成時の成長過程において、部位選択的に析出を抑制することで基板上での異方的な垂直成長を試みた。

5章では、円偏光を用いた PICS に基づく部位選択的酸化反応を利用して、ボトムアップ的にキラルなナノ構造体を作製することを試みた。金ナノ立方体は、巨視的には円偏光二色性を示さないアキラルな構造である一方、局所的に見れば左右の円偏光に応じて異なる角に電場を局在させることに注目した。左右円偏光照射により、金ナノ立方体の異なる角へ部位選択的に酸化鉛 (IV) を析出させることでキラルなナノ構造体の作製を検討した。

## 1.6 参考文献

- [1] 岡本隆之, 梶川浩太郎, プラズモニクス—基礎と応用, 講談社, **2010**.
- [2] J. Homola, *Chem. Rev.* **2008**, 108, 462.
- [3] G. Molina, S. Murcia, J. Molera, C. Roldan, D. Crespo, T Pradell. *J Nanopart Res* **2013**, 15: 1932.
- [4] 山田淳, プラズモンナノ材料の開発と応用, シーエムシー出版, **2011**.
- [5] P. K. Jain, K. S. Lee, I. H. E.-Sayed, M. A. E.-Sayed, *J. Phys. Chem. B* **2006**, 110, 7238.
- [6] H. Nishi, T. Torimoto, T. Tatsuma, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, 17, 4042.
- [7] H. Nishi, S. Hiroya, T. Tatsuma, *ACS Nano* **2015**, 9, 6214.
- [8] I. Zorić, M. Zäch, B. Kasemo, C. Langhammer, *ACS Nano* **2011**, 5, 2535.
- [9] M. Schwind, B. Kasemo, I. Zorić, *Nano Lett.* **2013**, 13, 1743.
- [10] T. Jensen, L. Kelly, A. Lazarides and G. C. Schatz, *J. Cluster Sci.* **1999**, 2, 295.
- [11] M. R. Gartia, A. Hsiao, A. Pokhriyal, S. Seo, G. Kulsharova, B. T. Cunningham, T. C. Bond, G. L. Liu, *Adv. Optical Mater.* **2013**, 1, 68.
- [12] K. L. Kelly, E. Coronado, L. L. Zhao and G. C. Schatz, *J. Phys. Chem.* **2003**, 107, 668.
- [13] S. Link, M. A. El-Sayed, *J. Phys. Chem. B* **1999**, 103, 8410.
- [14] C. J. Murphy and N. R. Jana, *Adv. Mater.* **2002**, 14, 80.

- [15] A. Jakab, C. Rosman, Y. Khalavka, J. Becker, A. Trugler, U. Hohenester, C. Sonnichsen, *ACS Nano* **2011**, 5, 9, 6880.
- [16] P. Zijlstra, J. W. Chon, M. Gu, *Nature* **2009**, 459, 410.
- [17] J. N. Anker, W. P. Hall, O. Lyandres, N. C. Shah, J. Zhao, R P. Van Duyne *Nat. Mater.* **2008**, 7, 442.
- [18] G. Xu, M. Tazawa, P. Jin, S. Nakao and K. Yoshimura, *Appl. Phys. Lett.* **2003**, 82 , 3811.
- [19] L. J. Sherry, R. Jin, C. A. Mirkin, G. C. Schatz, R. P. Van Duyne. *Nano Lett.* **2005**, 5, 2034.
- [20] L. Gunnarsson, T. Rindzevicius, J. Prikulis B. Kasemo, M. Käll, S. Zou, G. C. Schatz, *J. Phys. Chem. B* **2005**, 109, 1079.
- [21] C. E. Talley, J. B. Jackson, C. Oubre, N. K. Grady, C. W. Hollars, S. M. Lane, T. R. Huser, P. Nordlander, N. J. Halas, *Nano Lett.* **2005**, 5, 8, 1569.
- [22] C. Sönnichsen, B. M. Reinhard, J. Liphardt, A. P. Alivisatos, *Nat. Biotechnol.* **2005**, 23, 741.
- [23] D. K. Gramotnev, S. I. Bozhevolnyi, *Nat. Photon.*, **2010**, 4, 83.
- [24] J. A. Schuller, E. S. Barnard, W. Cai, Y. C. Jun, J. S. White, M. L. Brongersma, *Nat. Mater.* **2010**, 9, 193.
- [25] J. Reguera, J. Langer, D. J. de Aberasturi, and L. M. Liz-Marzán, *Chem. Soc. Rev.* **2017**, 46, 3866.
- [26] A. Kinkhabwala, Z. Yu, S. Fan, Y. Avlasevich, K. Mllen, W. E. Moerner, *Nat. Photon.* **2009**, 3, 654.
- [27] H. A. Atwater, A. Polman, *Nat. Mater.*, **2010**, 9, 205.
- [28] T. Kawawaki, H. Wang, T. Kubo, K. Saito, J. Nakazaki, H. Segawa, T. Tatsuma, *ACS Nano* **2015**, 9, 4165.
- [29] T. W. Ebbesen, H. J. Lezec, H. F. Ghaemi, T. Thio, P. A. Wolff, *Nature* **1998**, 391, 667.
- [30] D. Inoue, A. Miura, T. Nomura, H. Fujikawa, K. Sato, N. Ikeda, D. Tsuya, Y. Sugimoto, Y. Koide, *Appl. Phys. Lett.* **2011**, 98, 093113.
- [31] E. Laux, C. Genet, T. Skauli, T. W. Ebbesen, *Nat. Photonics* **2008**, 2, 161.
- [32] Y. Zhao, A. Alù, *Phys. Rev. B* **2011**, 84, 205428.
- [33] Y. Zhao, A. Alù, *Nano Lett.* **2013**, 13, 1086.
- [34] H. T. Chen, A. J. Taylor, N. Yu, *Rep. Prog. Phys.* **2016**, 79, 076401.
- [35] K. Kumar, H. Duan, R. S. Hegde, S. C. W. Koh, J. N. Wei, J. K. W. Yang, *Nat. Nanotechnol.* **2012**, 7, 557.
- [36] A. S. Roberts, A. Pors, O. Albrechtsen, S. I. Bozhevolnyi, *Nano Lett.* **2014**, 14, 783.
- [37] M. Miyata, H. Hatada, J. Takahara, *Nano Lett.* **2016**, 16, 3166.
- [38] A. Moreau, C. Ciraci, J. J. Mock, R. T. Hill, Q. Wang, B. J. Wiley, A. Chilkoti, D. R. Smith, *Nature* **2012**, 492, 86.
- [39] A. Rose, T. B. Hoang, F. McGuire, J. J. Mock, C. Ciraci, D. R. Smith, M. H. Mikkelsen, *Nano Lett.* **2014**, 14, 4797.

- [40] K. Xiong, G. Emilsson, A. Maziz, X. Yang, L. Shao, E. W. H. Jager, A. B. Dahlin, *Adv. Mater.* **2016**, 28, 9956.
- [41] F. Ding, Z. Wang, S. He, V. M. Shalaev, A. V. Kildishev, *ACS Nano*, **2015**, 9, 4111.
- [42] P. C. Wu, W. Y. Tsai, W. T. Chen, Y. W. Huang, T. Y. Chen, J. W. Chen, C. Y. Liao, C. H. Chu, G. Sun, D. P. Tsai, *Nano Lett.* **2017**, 17, 445.
- [43] T. Kosako, Y. Kadoya, H. F. Hofmann, *Nat. Photon.* **2010**, 4, 312.
- [44] T. Shegai, S. Chen, V. D. Miljkovic, G. Zengin, P. Johansson, M. Käll, *Nat. Commun.* **2011**, 2, 481
- [45] Y. H. Fu1, A. I. Kuznetsov, A. E. Miroshnichenko, Y. F. Yu, B. Luk'yanchuk, *Nat. Commun.* **2013**, 4, 1527
- [46] C. W. Hsu, B. Zhen, W. Qiu, O. Shapira, B. G. DeLacy, J. D. Joannopoulos, M. Soljačić, *Nat. Commun.* **2014**, 5, 3152.
- [47] T. Chen, B. M. Reinha, *Adv. Mater.* **2016**, 28, 3522.
- [48] Y. Montelongo, J. O. Tenorio-Pearl, W. I. Milne, T. D. Wilkinson, *Nano Lett.* **2014**, 14, 294.
- [49] Y. Montelongo, J. O. Tenorio-Pearl, C. Williams, S. Zhang, W. I. Milne, T. D. Wilkinson, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2014**, 111, 12679.
- [50] M. Ozaki, J. Kato, S. Kawata, *Science* **2011**, 332, 218.
- [51] Y. Tian and T. Tatsuma, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 7632.
- [52] T. Tatsuma, H. Nishi, T. Ishida, *Chem. Sci.* **2017**, 8, 3325.
- [53] C. Clavero, *Nat. Photon.* **2014**, 8, 95.
- [54] N. Sakai, Y. Fujiwara, Y. Takahashi, T. Tatsuma, *ChemPhysChem* **2009**, 10, 766.
- [55] A. Furube, L. Du, K. Hara, R. Katoh, M. Tachiya, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 14852.
- [56] A. Manjavacas, J. G. Liu, V. Kulkarni, P. Nordlander, *ACS Nano* **2014**, 8, 7630.
- [57] G. V. Hartland, L. V. Besteiro, P. Johns, A. O. Govorov, *ACS Energy Lett.* **2017**, 2, 1641.
- [58] C. Creutz, B. S. Brunshwig, N. Sutin, *J. Phys. Chem. B* **2006**, 110, 25181.
- [59] C. Boerigter, U. Aslam, S. Linic, *ACS Nano* **2016**, 10, 6108.
- [60] K. Wu, J. Chen, J. R. McBride, T. Lian, *Science* **2015**, 349, 632.
- [61] Y. Ohko, T. Tatsuma, T. Fujii, K. Naoi, C. Niwa, Y. Kubota, A. Fujishima, *Nat. Mater.* **2003**, 2, 29.
- [62] K. Naoi, Y. Ohko, T. Tatsuma, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 3664.
- [63] K. Kawahara, K. Suzuki, Y. Ohko, T. Tatsuma, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, 7, 3851.
- [64] K. Matsubara, T. Tatsuma, *Adv. Mater.* **2007**, 19, 2802.
- [65] T. Tatsuma, K. Takada, T. Miyazaki, *Adv. Mater.* **2007**, 19, 1249.
- [66] K. Matsubara, K. L. Kelly, N. Sakai, T. Tatsuma, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, 10, 2263.
- [67] E. Kazuma, N. Sakai, T. Tatsuma, *Chem. Commun.* **2011**, 47, 5777.
- [68] E. Kazuma, T. Tatsuma, *Chem. Commun.* **2012**, 48, 1733.

- [69] E. Kazuma, T. Tatsuma, *Adv. Mater. Interfaces* **2014**, 1, 1400066.
- [70] Y. Konishi, I. Tanabe, T. Tatsuma, *Dalton Trans.* **2013**, 42, 15937.
- [71] H. Nishi, T. Tatsuma, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2016**, 55, 10771.
- [72] I. Tanabe and T. Tatsuma, *Nano Lett.* **2012**, 12, 5418.
- [73] Y. Takahashi, Y. Furukawa, T. Ishida, S. Yamada, *Nanoscale* **2016**, 8, 8520.
- [74] H. Minamimoto, T. Tada, R. Futashima, X. Li, K. Suzuki, S. Yasuda, K. Murakoshi, *J. Phys. Chem. C* **2016**, 120, 16051.
- [75] Y. Konishi, I. Tanabe, and T. Tatsuma, *Chem. Commun.* **2013**, 49, 606.
- [76] T. Tatsuma, Y. Katagi, S. Watanabe, K. Akiyoshi, T. Kawawaki, H. Nishi, E. Kazuma, *Chem. Commun.* **2015**, 51, 6100.
- [77] Y. Takahashi, T. Tatsuma, *Appl. Phys. Lett.* **2011**, 99, 182110.
- [78] P. Reineck, G. P. Lee, D. Brick, M. Karg, P. Mulvaney, *Adv. Mater.* **2012**, 24, 4750.
- [79] L. Wu, G. M. Kim, H. Nishi, T. Tatsuma, *Langmuir* **2017**, 33, 8976.
- [80] E. Kowalska, R. Abe, B. Ohtani, *Chem. Commun.* **2009**, 241.
- [81] H. Kominami, A. Tanaka, K. Hashimoto, *Chem. Commun.* **2010**, 46, 1287.
- [82] A. Tanaka, K. Hashimoto, H. Kominami, *Chem. Commun.* **2011**, 47, 10446.
- [83] C. Wang, D. Astruc, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, 43, 7188.
- [84] C. G. Silva, R. Juárez, T. Marino, R. Molinari, H. García, *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, 133, 595.
- [85] S. Mubeen, J. Lee, N. Singh, S. Kramer, G. D. Stucky, M. Moskovits, *Nat. Nanotechnol.* **2013**, 8, 247.
- [86] Y. Nishijima, K. Ueno, Y. Kotake, K. Murakoshi, H. Inoue, H. Misawa, *J. Phys. Chem. Lett.* **2012**, 3, 1248.
- [87] Y. Zhong, K. Ueno, Y. Mori, X. Shi, T. Oshikiri, K. Murakoshi, H. Inoue, H. Misawa, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53, 1.
- [88] T. Oshikiri, K. Ueno, H. Misawa, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, 55, 3942.
- [89] G. V. Naik, J. A. Dionne, *Appl. Phys. Lett.* **2015**, 107, 133902.
- [90] G. V. Naik, A. J. Welch, J. A. Briggs, M. L. Solomon, J. A. Dionne, *Nano Lett.* **2017**, 17, 4583.

## 第 2 章

# 銀ナノキューブ担持酸化チタンの 非対称な光学挙動

## 第2章 銀ナノキューブ担持酸化チタンの非対称な光学挙動

### 2.1 緒言

本研究の目的である酸化チタン上の金属ナノ構造体の部位選択的な形状、光学特性制御の検討に適したナノ粒子として、まず Ag ナノキューブに注目した。形状が一様に揃っており、シャープな角をもつため、形状の変化を観測しやすいと期待されるためである。ただし、プラズモン誘起電荷分離による形状制御を試みる前に、酸化チタン上の銀ナノキューブがどのような光学特性を示すかを、十分に把握する必要がある。そこで本章では、第1章で紹介したように、局在表面プラズモン共鳴 (LSPR) が光制御の分野で大きく注目されていることも考慮し、銀ナノキューブ担持酸化チタン基板の透過、反射、散乱特性を系統的に調べ、そこで得られた特性について、新規な光学材料等に応用が可能であるかについても検討することを目的とした。

まず、2.2 節では銀ナノキューブがガラス基板等に担持された場合および銀や金のナノスフィアが酸化チタン上に担持された場合について報告されている光学挙動について簡単に紹介する。2.3 節では実際に行った実験として、作製した銀ナノキューブ担持酸化チタン基板が示した非対称光学挙動について述べる。続く 2.4 節では 2.3 節で得られた非対称光学挙動の原理に基づき、透明映写スクリーンへ応用した例や異種粒子を用いた一般化について報告する。

### 2.2 基板上の銀ナノキューブについて報告されている光学特性

金属ナノ粒子と基板が接触すると基板の屈折率の影響を受けてスペクトルが変化する。ガラス基板上に担持された銀ナノキューブの場合、顕微分光を用いて一粒子の散乱スペクトルを測定した場合はピークが二つに分裂することが見出されている[1]。それぞれのピーク波長における電場分布は図 2-1 に示すように、短波長側では基板から離れたキューブの上部に電場が局在し、長波長側では基板と接したキューブの底部に電場が局在する。それぞれの LSPR モードは Distal mode (短波長側)、Proximal mode (長波長側) と呼ばれている[2]。Proximal mode は基板の屈折率 (ガラスであれば 1.5 程度) の影響を強く受けるので長波長側に LSPR ピークを生じ、Distal mode では周囲を屈折率 1 程度の空気に囲まれているため短波長側に LSPR ピークを生じることになる。この分裂は、Ag ナノキューブが基板と面接触し、基板の屈折率の影響を受けやすいために生じる現象である。そのため、屈折率 2.5 程度の高屈折率な  $\text{TiO}_2$  を基板に用いれば、接触面積の小さい Au や Ag の球状粒子でも分裂した二つのピークが観測されることが、当研究室から報告されている[3,4]。

ピークの分裂については、これをファノ共鳴に類似したものとして機構を説明する報告がなされている[5]。第1章で粒子サイズが大きくなるにつれて多重極子のモードが励起されるようになることを紹介したが、四重極子については、それが二つの双極子からなると考えると、二つの双極子同士が互いに打ち消し合うことで双極子放射 (散乱) を生じない共鳴



モードが励起される。これを暗モード (Dark mode) と呼び、逆に強い双極子放射を生じる双極子の共鳴モードは明モード (Bright mode) と呼ばれる。四重極子モードと双極子モードの共鳴波長が近い場合は、それらが混成することになる。四重極子モードは散乱によるエネルギーの損失が抑えられることで、プラズモン共鳴の寿命が双極子モードよりも長くなり、消光スペクトルではシャープなピークとなるため[6]、混成した際にはファノ共鳴で見られるような非対称なスペクトルを示すことになる。

プラズモン共鳴モードの混成 (Hybridization) は分子軌道法における結合性、反結合性軌道との類似で説明することができる[7]。これによると、双極子、四重極子モードの混成によって、高エネルギー (短波長) と低エネルギー (長波長) の共鳴モードが新たに生じることになる。図 2-2 に示されるように銀ナノキューブの場合、双極子 (Dipolar) モードと四重極子 (Quadrupolar) モードとの混成で生じる二つのモードは、それぞれキューブの片側の面に電荷の振動が局在化したモードとなる。ここで、高屈折率の基板に接触していると片側の面は屈折率の影響を受けて、長波長 (低エネルギー) の Proximal モードとなり、短波長 (高エネルギー) の Distal モードと明確に分裂するようになる。そのため、基板の屈折率が高いほど分裂は大きくなる。このことから、酸化チタン上の銀ナノキューブは大きなピーク分裂を示す[8]。

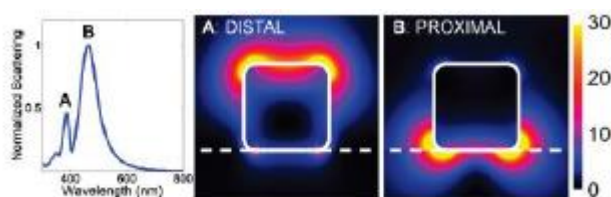


図 2-1 屈折率 1.5 の基板上一辺 78 nm の Ag ナノキューブを担持した場合の散乱スペクトルと各ピーク波長における電場強度分布のシミュレーション計算結果[2]。Reprinted with permission from Ref. 2. Copyright 2010 American Chemical Society.

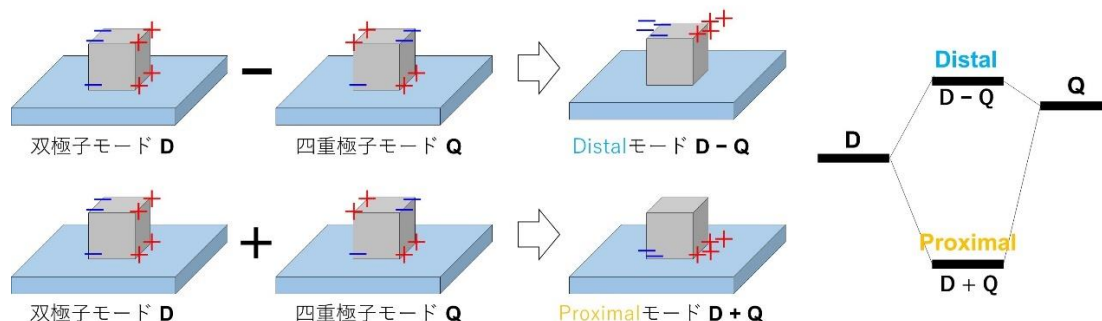


図 2-2 基板によって誘起される Ag ナノキューブの新たな共鳴モードの模式図。

## 2.3 銀ナノキューブ担持酸化チタンの非対称光学挙動

### 2.3.1 測定機器

本研究で用いた測定機器を以下に示す。

- ・紫外可視近赤外分光光度計 V-670 (日本分光)

積分球ユニット：ISN-723

パラメータ：UV/Vis バンド幅 2.0 nm、NIR バンド幅 8.0 nm

走査速度 400 nm min<sup>-1</sup>

回折格子切替波長 850 nm

- ・走査型電子顕微鏡(SEM)(日本電子)

JSM-7500FA

試料台：真鍮製水平試料載台、真鍮製試料載台 45°用

観察時はさらに台を 0~25°傾けて観察した。

サンプル固定法：カーボンテープで固定し、観察表面と試料台を導通させている。

測定パラメータ：印加電圧 5~15 kV

エミッション電流 10~20 μA

### 2.3.2 実験

#### a. 基板の前処理

1. パイレックスガラス(AGC ファブリテック)または ITO ガラス(甲子光学工業, シート抵抗 10Ω/□、膜厚~200 nm)を 1.1~1.3 cm×4.0 cm に切り出す。
2. 洗剤(ピュアソフト, アズワン)を純水で 5 倍程度に希釈した洗浄液に浸して 30 min~1 h 程度の超音波洗浄。
3. 純水でよくすすぎ、ダスターで乾燥。

#### b. 基板への TiO<sub>2</sub> の製膜

マスキングテープを用いて基板の片面にのみディップコーティング法によって TiO<sub>2</sub> を製膜した。チタンアルコキシド溶液に基板を浸漬し、乾燥後、焼成して TiO<sub>2</sub> を結晶化するゾルーゲル法であり、基板を引き上げる際の変換速度を制御することが可能である。

1. N<sub>2</sub> ガスフローにより湿度 10%以下の乾燥雰囲気になったグローブボックス中で、基板を NDH-510C 溶液(日本曹達)に浸漬して、1 mm s<sup>-1</sup>~4 mm s<sup>-1</sup> の速さで引き上げる。(ディップコート法)
2. 予め加熱して 120 °C に保持している電気炉に基板を入れ、40 min 乾燥。
3. そのまま 1 h かけて 500 °C まで昇温し、1 h 保持、炉内で自然冷却。これによりアナタ

ーゼ型の結晶構造の  $\text{TiO}_2$  が得られる[9]。

NDH-510C を用いた場合の基板引き上げ速度と焼成後における  $\text{TiO}_2$  膜厚の関係は以下のとおりである。

表 2-1 NDH-510C を用いたディップコート法による引き上げ速度と酸化チタン膜厚の関係 [10]

引き上げ速度	1 mm s <sup>-1</sup>	2 mm s <sup>-1</sup>	3 mm s <sup>-1</sup>	4 mm s <sup>-1</sup>
膜厚	40 nm	60 nm	80 nm	100 nm

一度製膜した  $\text{TiO}_2$  上に、さらに製膜を施すことでより大きな膜厚を得ることも可能である。例えば、100~110 nm 程度の膜厚の基板は、40 nm 厚の基板を作製後、その上にさらに 60 nm 厚の  $\text{TiO}_2$  を成膜することで作成できる。。

### c. Ag ナノキューブの合成

既報[11]をもとに Ag ナノキューブの合成を行った。

1. 20 mL バイアル瓶にエチレングリコール(EG) 5 mL を加え、セプタムで密封し 800 rpm 程度で撹拌しながらオイルバス中 140~145 °C に 1 h 保つ。
2. 3 mM HCl in EG 1 mL を添加後 10 min 保つ。(140~145 °C)
3. 147 mM Poly(vinylpyrrolidone) (PVP, Mr~55000) in EG 3 mL, 94 mM AgNO<sub>3</sub> in EG 3 mL を、シリンジポンプを用いて 45 mL h<sup>-1</sup> の滴下速度で加えたのち再び密封状態で 2~3 h 程度保つ。(140~145 °C)
4. バイアル瓶をオイルバスから引き揚げ、室温の水につけて反応を停止させる。
5. 反応溶液の 2 倍量のアセトンを加えて 25 °C、2000g で遠心分離する。
6. 沈殿を 5 mL エタノール中に再分散させる。

550 nm 付近にブロードな双極子メインピークが表れ、それより短波長側に 2 つの多重極子モードのピークも見られる (図 2-3 a)。SEM では一辺  $72 \pm 8$  nm 程度 (粒子 30 個について) の Ag ナノキューブが観測された (図 2-3 b)。

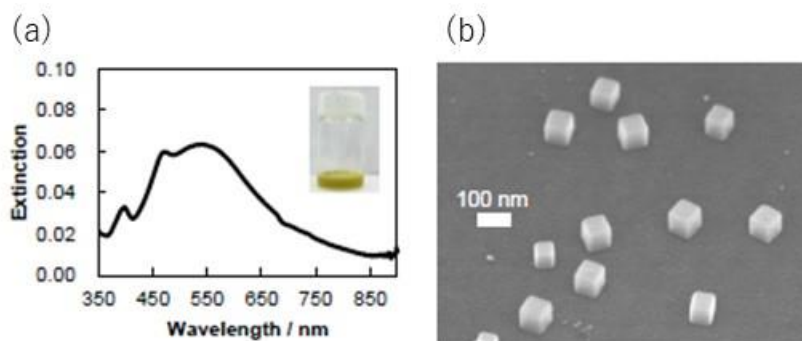
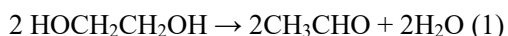


図2-3 (a) Agナノキューブ分散液の消光スペクトル。  
(b) TiO<sub>2</sub>基板上に担持したAgナノキューブのSEM像。

## b. 反応機構

本方法において、エチレングリコールは溶媒かつ還元剤として機能する[11]。



詳細な機構は解明されていないが、ここに微量の HCl が導入されると、Cl<sup>-</sup>が銀ナノ粒子の種 (seed) を保護し、(2)式の反応で生じたプロトンと硝酸銀の NO<sub>3</sub><sup>-</sup>による HNO<sub>3</sub>が Ag を再酸化しないように働くと言われている。ただし、格子ひずみの大きい粒子は反応性が高く、再酸化されやすいため最終的に格子ひずみのないきれいなナノ粒子の結晶が得られるとされている[11]。PVP はナノ粒子の凝集を防ぐ保護剤として働き、さらに Ag の(100)面を保護する[12]。保護された面は粒子の成長が遅れるため、結果的に(100)面が露出した立方体粒子、つまり銀ナノキューブが生成することになる[13]。

### 2.3.3 Ag ナノキューブ担持 TiO<sub>2</sub> 薄膜の光学特性

上で得られた分散液を膜厚 40 nm の TiO<sub>2</sub> 薄膜上にキャストし、自然乾燥させることで銀ナノキューブを担持した。粒子の担持密度は  $7 \times 10^8 \text{ particles cm}^{-2}$  程度である。得られた基板について、透過、反射、散乱挙動を観測したところ、図 2-4 に示すように、入射光波長に応じてそれぞれの光学特性が異なっており、非対称なカラールーターとして機能することがわかった。図 2-4 a では、銀ナノキューブ側から白色光を当てている (表入射)。透過光が赤色、反射光が黄色であり、青色の後方散乱光が基板表面の色として観察される。一方、図 2-4 b ではガラス基板側から光を当てた (裏入射)。透過光は光の相反原理に基づいて図 2-4 a と同じ赤色だが、反射光と後方散乱光は逆となり、それぞれ青色と黄色であった。波長によって光の進路を分けることができ、基板の表と裏で分け方を変えられる。

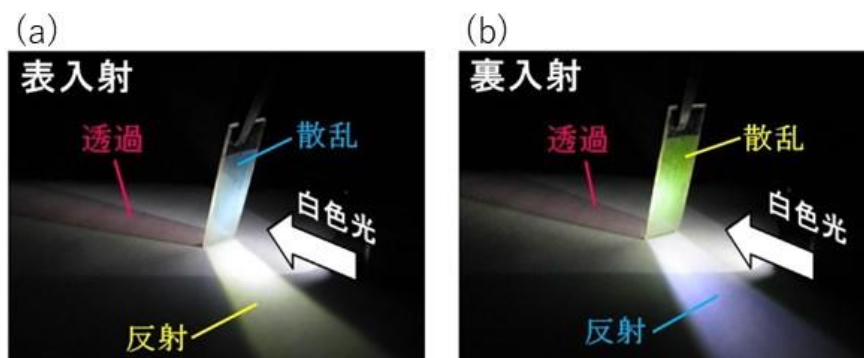


図 2-4 Ag ナノキューブ担持 TiO<sub>2</sub> 薄膜基板に白色光を照射した場合の透過、反射、散乱挙動。  
 (a) ナノキューブが担持されている表側に向けて光照射した場合（表入射）。(b) ナノキューブが担持されていない裏側に向けて光照射した場合（裏入射）。

### 2.3.4 基板のスペクトル測定およびシミュレーション計算

分光器と積分球を用いて、基板の透過、反射、散乱スペクトルを測定した。また、同時に有限差分時間領域（FDTD）法を用いて各スペクトルをシミュレーション計算により求め、非対称な光学挙動の原理の解明を試みた。まず、FDTD 法について簡単に述べる。

#### a. 有限差分時間領域法(FDTD 法)[2,3]

FDTD(Finite Difference Time Domain)法は、電磁場の数値計算手法であり、1966 年に Yee によって提唱された[14,15]。電場と磁場を Yee 格子と呼ばれる直方体格子点上の点で離散化し、Maxwell 方程式を用いて格子点上で与えられた初期電磁場に対して時間発展を計算する。用いられる Maxwell 方程式は以下の二つである。

$$\nabla \times \mathbf{E} = -\mu_0 \mu \frac{\partial \mathbf{H}}{\partial t}, \nabla \times \mathbf{H} = \varepsilon_0 \varepsilon \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t}$$

#### b. 計算条件

既報[2]を参考に右図 2-5 のような、単一の Ag ナノキューブが TiO<sub>2</sub> 薄膜上に担持されたモデルを用いて FDTD 計算を行った。第 1 章 1.2.2 節で示したように、サイズの大きい粒子ほどプラズモン共鳴による光吸収、散乱への寄与が大きいため、Ag ナノキューブ一辺の長さ  $d$  を 80 nm とし、保護剤の PVP の厚みを考慮して基板に密着させず、距離 2 nm だけ離れた[2]。また、Ag ナノキューブの頂点部分の角は、実際はやや丸みを帯びているため、その曲率

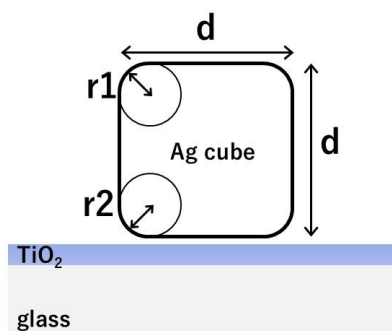


図 2-5 計算モデル。

半径は  $r_1 = r_2 = 10 \text{ nm}$  とした。Ag の誘電関数は Palik のデータ集から引用した[16]。

基板はガラス上に  $\text{TiO}_2$  薄膜が密着した状態で、表面は平滑なモデルとした。 $\text{TiO}_2$  はルチル型とアナターゼ型で誘電関数が若干異なっており、ルチル型は Palik[16]、アナターゼ型は Jellison [17]のデータを採用した。ガラスは Palik のデータを採用している。

格子のメッシュサイズは、小さくするほど Maxwell 方程式の厳密解に近づくが、計算量が膨大になりやすいため、できるだけ抑える必要がある。本研究では、一辺  $4 \text{ nm}$  の立方体セルから成る、 $550 \times 550 \times 550 \text{ nm}$  の計算領域を設定し、Ag ナノキューブが含まれる中央の領域( $400 \times 400 \times 400 \text{ nm}$ )をさらに細かい 3 次元のメッシュ( $2 \text{ nm}$ )で囲んだ。

また、散乱光の強度を FDTD 法により計算する際、通常はナノ粒子の周囲を 6 枚のモニターで立方体状に取り囲むことで全方位への散乱光を検出し、その総和を算出する。しかし、実際に基板の色として観測している散乱光は、光の入射方向とは逆方向に散乱した後方散乱光である。そこで、シミュレーションを実験の条件に近付けるため、散乱を検出するモニター( $500 \times 500 \text{ nm}$ )1 枚を、基板と平行にして光源と同じ側 (粒子との距離は  $250 \text{ nm}$ ) に配置することで、後方散乱を計算した。

### c. 結果

散乱スペクトルでは、実験結果でも計算結果でも、表入射では  $400 \text{ nm}$  付近、裏入射では  $550 \text{ nm}$  付近で大きなピークが見られた (図 2-6 a, b)。それらのピーク波長における、粒子周囲の電場分布をみると (図 2-6 b)、短波長側と長波長側のピークはそれぞれ、上述の distal mode と proximal mode に対応することが確認された。つまり、表入射では主に distal mode により青色光が、裏入射では proximal mode により黄色光が非対称に散乱される (図 4-6 c)。FDTD 計算においては、Ag ナノキューブを保護する PVP 層の屈折率 ( $n = 1.52$  [17]) を計算の簡単のため無視しているものの、実験結果をよく再現できている。粒子への吸着層による共鳴波長の変化  $\Delta\lambda$  は、

$$\Delta\lambda \approx m(n_{\text{adsorbate}} - n_{\text{medium}})(1 - e^{-2d/ld})$$

で表される[18]。、 $m$  は屈折率感度 [ $\text{nm RIU}^{-1}$ ]、 $n_{\text{adsorbate}}$  と  $n_{\text{medium}}$  はそれぞれ吸着質と媒質の屈折率[RIU]、 $d$  は吸着層の厚み[ $\text{nm}$ ]、 $ld$  は電磁波減衰距離 [ $\text{nm}$ ]である。空気が媒質の場合は屈折率 1 となる。一辺  $60 \text{ nm}$  程度の Ag ナノキューブの屈折率感度は約  $113 \text{ nm RIU}^{-1}$  [19]であり、電磁波減衰距離は粒子直径程度であるため  $60 \text{ nm}$  とし、吸着層の厚みを  $2 \text{ nm}$  として計算すると、 $\Delta\lambda$  は  $4 \text{ nm}$  程度となり、共鳴波長に大きな影響を及ぼさないことがわかる。

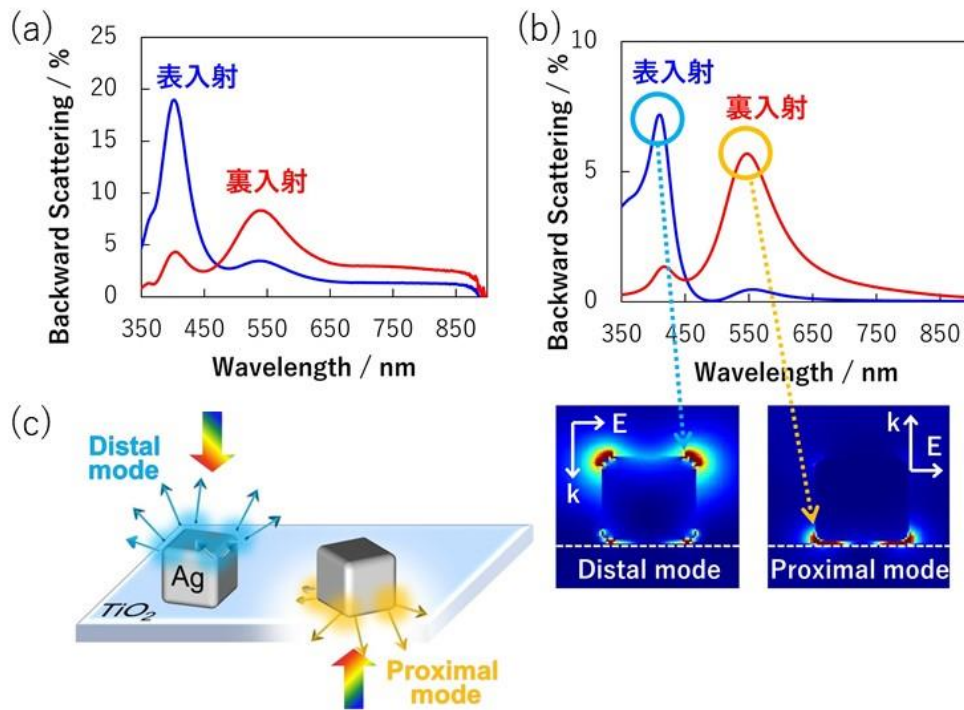


図 2-6 (a) Ag ナノキューブ担持基板へ光が表入射または裏入射した場合の後方散乱スペクトル。(b) FDTD 計算から求めた厚さ 40 nm の  $\text{TiO}_2$  薄膜上の Ag ナノキューブ(一辺 80 nm) の後方散乱スペクトルおよびピークに対応した電場強度分布。(c) 非対称な散乱挙動の模式図。

反射率と透過率に関しても、実験と計算結果が概ね一致した。反射率 (図 2-7 a, b) は、キューブなしの場合には (破線)、短波長ほど大きくなる。これは酸化チタンの屈折率が短波長ほど大きいことと[20]、酸化チタン薄膜の干渉の効果によるものである。キューブありの反射スペクトルでは (実線)、表から入射した場合は 400 nm 付近、裏からの入射では 550 nm 付近にディップが見られる。上記のように、表入射では distal mode により 400 nm 付近の光が強く散乱される。大まかには、酸化チタン薄膜により青と黄色の光が反射され、そのうち青色光がキューブの distal mode により散乱されるため、残りの黄色光が主に反射される。そして反射も散乱もされない赤色光が透過する (図 2-7 c, d)。

裏入射では、上記のように proximal mode により 550 nm 付近の光が強く散乱される。酸化チタン薄膜により、やはり青と黄色の光が反射されるが、そのうち黄色光がキューブの proximal mode により散乱されるため、青色光が主に反射される。そしてやはり、残った赤色光が透過する。

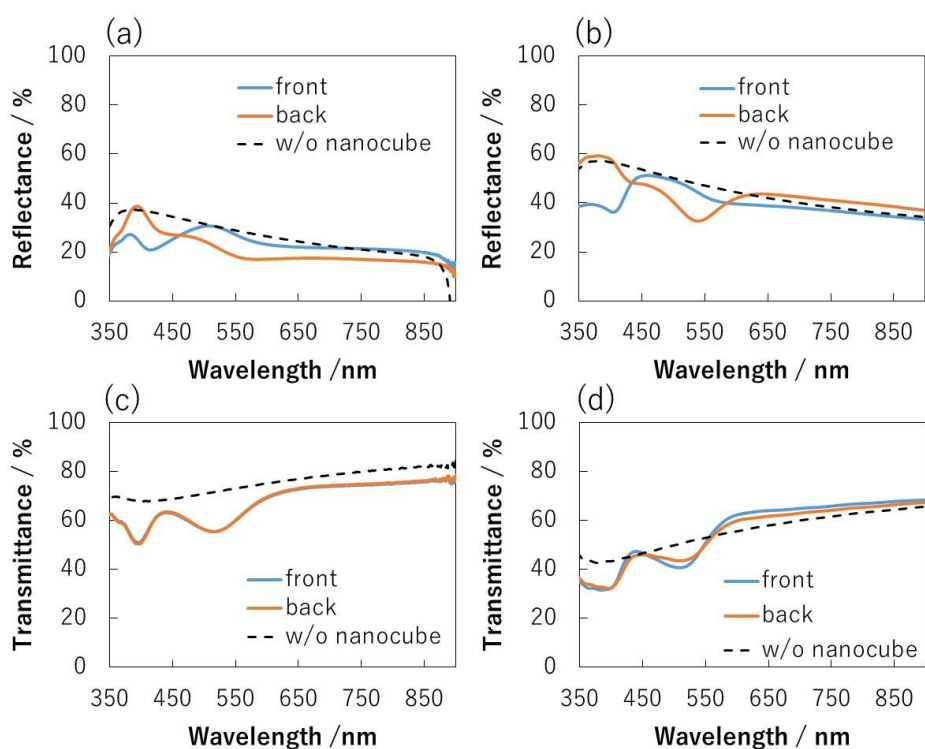


図 2-7 TiO<sub>2</sub> 薄膜上の Ag ナノキューブの反射スペクトル ((a) 実験値, (b) FDTD 計算) および透過スペクトル ((c) 実験値, (d) FDTD 計算)。

### 2.3.5 Ag ナノキューブ担持 TiO<sub>2</sub> 単結晶の光学特性

2.3.3 節で用いた酸化チタンは薄膜であるため、薄膜干渉が非対称な光学挙動に影響している可能性がある。そこで、薄膜干渉が生じない酸化チタン単結晶上に Ag ナノキューブを担持し、非対称散乱が観測されるか調べた。

#### a. TiO<sub>2</sub> 単結晶の前処理

(110)面の露出したルチル TiO<sub>2</sub> 単結晶基板(15×15×0.5 mm, 信光社)を用いた。前処理として、アセトンと水で洗浄後、20% フッ化水素(HF)水溶液に 10 min 浸漬し、化学エッチングを行った。超純水でリンスし乾燥後、大気条件下で焼成を行った。

焼成条件：

1. 8 h かけて室温から 900 °Cまで昇温。
2. 900 °Cで 1 h 保持する。
3. 6 h かけて 300 °Cまで降温させ、その後自然冷却。

#### b. 結果

薄膜干渉の生じない酸化チタン単結晶上に Ag ナノキューブを担持した場合でも、非対称



散乱が観測された (図 2-8)。裏側の散乱ピーク波長がレッドシフトし、黄色からオレンジ色に変化していることについては、アナターゼよりルチルの方が高い屈折率をもつこと (波長 500 nm においてそれぞれ 2.54 と 2.71)[16, 20]が原因の一つと考えられる。また、単結晶基板は表面が原子レベルで平坦であり、Ag ナノキューブとの接触がよく、より基板の屈折率の影響を受けやすいのではないかと考えられる。いずれにせよ、非対称散乱挙動は、Ag ナノキューブの2つの LSPR モードが酸化チタンから影響を受けることによるものと考えられる。

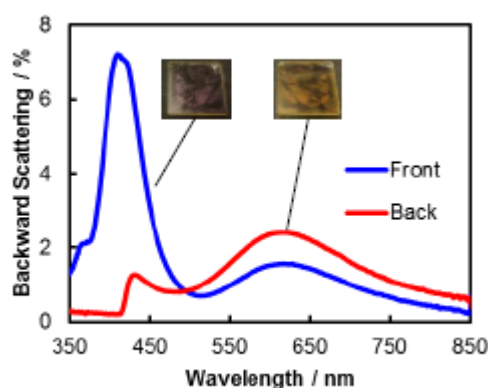


図 2-8 Ag ナノキューブ担持 TiO<sub>2</sub> 単結晶の後方散乱スペクトル。

### 2.3.6 非対称光学挙動の原理

光の表入射で distal mode、裏入射で proximal mode が励起される原因について考察を行った。光の表入射、裏入射で LSPR の強度が異なることについてはいくつかの報告があり、薄膜シリコン太陽電池に Ag ナノ粒子を導入して光電流増強を行う際に、表または裏入射でそれぞれ変換効率が変化することが確認されている[21]。基板に担持した銀ナノ粒子による SERS において、裏側から入射した方が SERS シグナルが強くなる現象も報告されている[22]。また、酸化チタン(TiO<sub>x</sub>)の薄膜上に Ag ナノキューブを担持した場合に表裏で吸収が異なることが報告されているが[8]、その理由については説明がされていない。

#### a. 表入射の場合

表側から光が垂直入射した場合、入射光と反射光が干渉して定在波が生じることに注目した (図 2-10)。屈折率の低い空気から高い酸化チタンへ入射した際の反射は固定端反射となるため位相が  $\pi$  だけずれ、反射する酸化チタン表面では常に反射光と入射光が打ち消し合う (定在波の節)。これにより、Proximal mode が表れる表面近傍では常に光電場が弱く、Proximal mode の励起は抑えられる (図 2-11)。一方、表面から 1/4 波長だけ離れた位置では、反射光と入射光が強め合う (定在波の腹)。ここで distal mode による青色の散乱光の波長 (400 nm 程度) を考えると、1/4 波長は約 100 nm であり、その付近の光電場が強くなる。

実験に用いた Ag ナノキューブの高さは 80 nm 程度であるため、キューブ上部の近傍で光電場が強く、結果として Distal mode が強く励起されることになる。つまり、表入射の場合は入射光と反射光の干渉により、Ag ナノキューブ近傍に光電場の偏りが生じることで Proximal mode が抑えられる一方で、Distal mode が強く励起されるため、Distal mode の青色散乱光が強く観測される。ただし、実際には、Ag ナノキューブが担持されている場合、その存在によって自身が受ける電場強度も変化すると考えられ、また酸化チタンが薄膜であれば内部での多重反射（薄膜干渉）なども加わるため、非対称光学挙動に影響することが予想される。

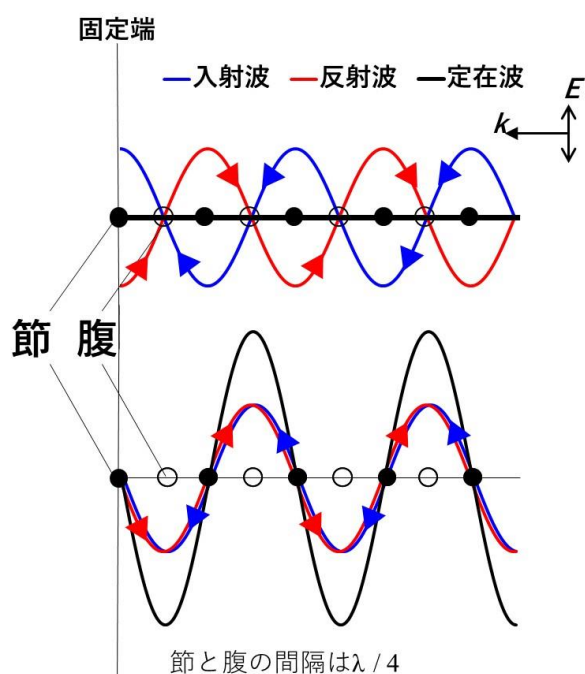


図 2-10 固定端(位相が  $\pi$  ずれる界面)における入射波と反射波によって形成される定在波の模式図。

上：全ての点で変位が 0 の時刻

下：変位が最大となる時刻

(節は常に変位 0 となる。空気-TiO<sub>2</sub> 界面の場合は入射光を完全に反射するわけではなく、界面での光電場強度は常に 0 とはならないが、常に弱め合いが生じている。)

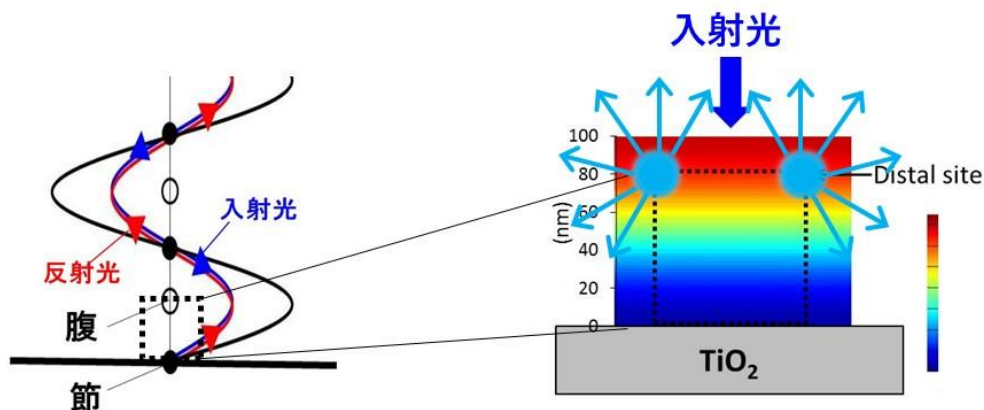


図 2-11 表入射により TiO<sub>2</sub> 表面近傍に生じる電場の偏りの模式図。

#### b. 裏入射の場合

光が基板裏側から入射した場合、入射光と反射光の干渉による電場の偏りは Ag ナノキューブが担持されていない酸化チタン内部で生じる。一方、Ag ナノキューブ近傍には電場の偏りがなく、透過光のみが均一に Ag ナノキューブを励起する。しかし実際は、裏入射で Proximal mode の後方散乱が Distal mode に比べて強く観測される。これは、上で述べたように、キューブの存在によってキューブ自身が受ける電場強度も変化した可能性が考えられる。

また、屈折率の異なる 2 つの媒質の界面近傍で生じる散乱光や蛍光は、屈折率の高い媒質側へ優先的に伝わることを知られている [23-25]。この性質はエバネッセント波を用いた蛍光顕微鏡などに利用されている。ガラス基板と試料側媒質の界面での全反射によって生じたエバネッセント波を界面近傍の蛍光分子試料の励起に用い、ガラス基板を伝わってきた蛍光を検出する仕組みである。

Proximal mode の散乱光は、TiO<sub>2</sub> 基板と Ag ナノキューブの接触面近傍、つまり TiO<sub>2</sub> と空気の界面において双極子が振動することで生じている。そのため、Proximal 散乱光は屈折率の高い TiO<sub>2</sub> 基板側へ優先的に伝わりとされる。これによって、裏入射の場合は図 2-12 のように Proximal 散乱光が主に後方散乱光として TiO<sub>2</sub> 側へ伝わり、Distal mode よりも強く検出されたものと考えられる。

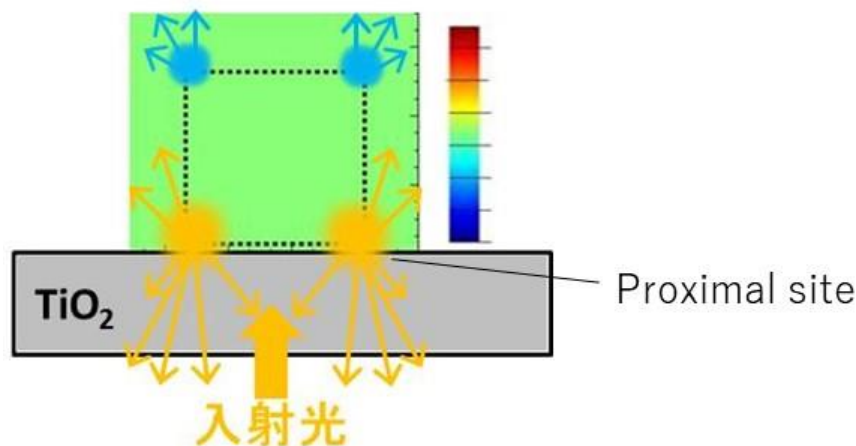


図2-12 表入射により TiO<sub>2</sub>表面近傍に生じる電場の偏りと TiO<sub>2</sub>側へ優先的に伝わる Proximal 散乱光の模式図。

### c. 電場の偏りの FDTD 計算

続いて、Ag ナノキューブなしの TiO<sub>2</sub> 薄膜 (40 nm) 被覆ガラス基板に光を入射させた場合の電場分布を FDTD 計算によって求めた。Ag ナノキューブの各共鳴モードの位置 (Distal site: 酸化チタン表面から 82 nm 離れた位置、Proximal site: 2 nm 離れた位置) における電場強度と、実際に Ag ナノキューブがある場合のプラズモン共鳴の強度と比較させた。プラズモン共鳴の強度に対応するとみなせる規格化消光 (= 吸収 + 散乱) 断面積 (表 2-1) は、対応する規格化電場強度と似た傾向を示す。裏入射の Distal mode の規格化消光は規格化電場強度よりやや低い、これは、キューブの存在によって、キューブが受ける電場強度が影響されることを示唆している。また、消光に対する後方散乱の割合も表 2-1 に示す。これによると、Proximal mode による散乱は、表入射では弱く、裏入射では強くなっている。上で述べたように、高誘電率の媒質に対しては優先的に散乱光が伝播することで、酸化チタンとの界面で起こる Proximal mode の散乱光が屈折率の高い酸化チタン側に主に伝わるものと考えられる。この効果が、電場強度分布の効果に加わることで、非対称性がより強く現れたと考えられる。いずれにせよ、FDTD 計算の結果から、電場強度分布とプラズモン共鳴強度、後方散乱強度は概ね対応していることがわかり、電場強度の偏りが非対称光学挙動 (非対称散乱) の主な原因だと考えられる。

表 2-2 FDTD 計算から求めた単一 Ag ナノキューブの Distal site と Proximal site の規格化電場強度および対応する共鳴モードの規格化消光強度、消光強度に対する後方散乱強度の割合。

	表入射		裏入射	
	Distal	Proximal	Distal	Proximal
規格化電場強度	1.00(std)	0.28	0.56	0.61
規格化消光強度	1.00(std)	0.29	0.30	0.66
後方散乱強度 / 消光強度	0.17	0.04	0.11	0.20

### 2.3.7 非対称散乱の特徴

粒子担持密度を小さくした (約  $1.5 \times 10^8$  particles  $\text{cm}^{-2}$ ) Ag ナノキューブ担持酸化チタン薄膜基板は、間接光 (室内光) のもとではほぼ無色透明に見える (図 2-13 a, b 左図)。これに直接白色光を照射して観察すると、表裏で異なる散乱光色が観測され、かつ半透明であるため基板の背景が透けて見える (図 2-13 a, b 右図)。このように、半透明でありながら表と裏で明確に呈色の異なる材料は、調べた限りこれまで報告がなく、高意匠な色材やカード、紙幣等の偽造防止技術への応用が期待される。

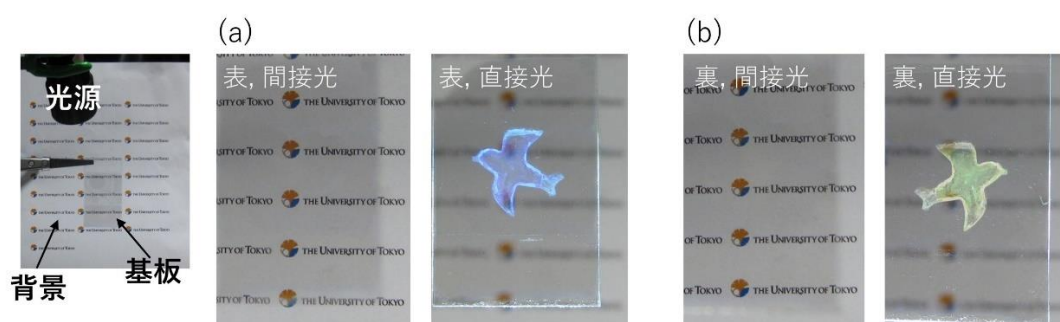


図 2-13 TiO<sub>2</sub> 薄膜基板の上に Ag ナノキューブを担持することで描いた鳥の絵柄。

(a) 左 間接光 (室内光) のみ、基板表側、右 間接光+Xe ランプ、基板表側。

(b) 左 間接光のみ、基板裏側、右 間接光+Xe ランプ、基板裏側。

### 2.4. 透明映写スクリーンへの応用

透明映写スクリーンは、プロジェクターなどにより映像を投影可能でありながら背景が透けて見える。そのため、カーナビ情報を車のフロントガラスに表示するヘッドアップディスプレイに用いることが可能であるほか、宣伝や広告を窓ガラスに表示することも可能であり、様々な応用が考えられる。マイクロレンズアレイからの反射を用いるもの[26,27] は複雑な微細加工を必要とする。一方、簡便かつ大面積に透明スクリーンを作製する方法としては透明媒質にナノダイヤなどのより屈折率の高い粒子を散乱体として分散させる手法が多い [28]。第 1 章で紹介したように、金属ナノ粒子も LSPR により光を強く散乱する。

LSPR による散乱は球状粒子の場合、粒子体積の 2 乗に比例する。一方で、体積が大きいほど共鳴波長がレッドシフトする性質をもつため[29]、短波長の青色散乱を出すことが難しい。直径 60 nm 程度の球状銀ナノ粒子を用いて青色のみ散乱する透明スクリーンが報告されている[30] が、ポリマー中に分散させる必要があり、分厚く (460  $\mu\text{m}$ )、吸収も大きいいため透過がやや黄色く色づいて見える (第 1 章 図 1-15)。比視感度を考えると人間の目は青色の光を感じにくいいため[31]、青色の散乱が重要である。青色光はエネルギー消費が大きいことから、青色散乱が強いスクリーンが望ましい。しかし、フルカラースクリーンを得るためには、他の波長の光も散乱しなければならない。ここでは、2.3 節で得られた Ag ナノキューブ担持酸化チタンの光学特性の知見をもとに、人間の比視感度の低い青色と赤色をより強く散乱し、透過光がほぼ無色なプラズモニク透明プロジェクションスクリーンの開発を試みた。

## 2.4.1 スクリーンの設計

### a. Ag ナノキューブのサイズの検討

一辺 80, 100, 120 nm の銀ナノキューブが十分厚い (800 nm) アナターゼ型酸化チタン上に担持されている場合の後方散乱スペクトルについて、FDTD 計算した結果を図 2-14 に示す。粒子サイズが大きくなるにつれて Distal mode、Proximal mode とともにピークがレッドシフト (Distal mode: 412  $\rightarrow$  455 nm, Proximal mode: 565  $\rightarrow$  729 nm)している。実験に用いる銀ナノキューブはサイズに多少ばらつきがあるため、ピークの半値幅が広がると予想される。そのため、比視感度が低くなる 400~440 nm および 640~680nm の波長領域にピークがある一辺 100 nm 程度の銀ナノキューブが適していると結論した。粒子サイズが大きいほど散乱が強い一方で、粒子サイズが大きくなるほど合成が難しくなる点からも 100 nm 程度が最適と考えた。ただし、このままだと青色散乱は強いが、フルカラーに映写するには緑、赤の散乱が弱い。そこで、酸化チタン薄膜の厚さを変えることで、干渉を利用したスペクトルの制御を試みた。

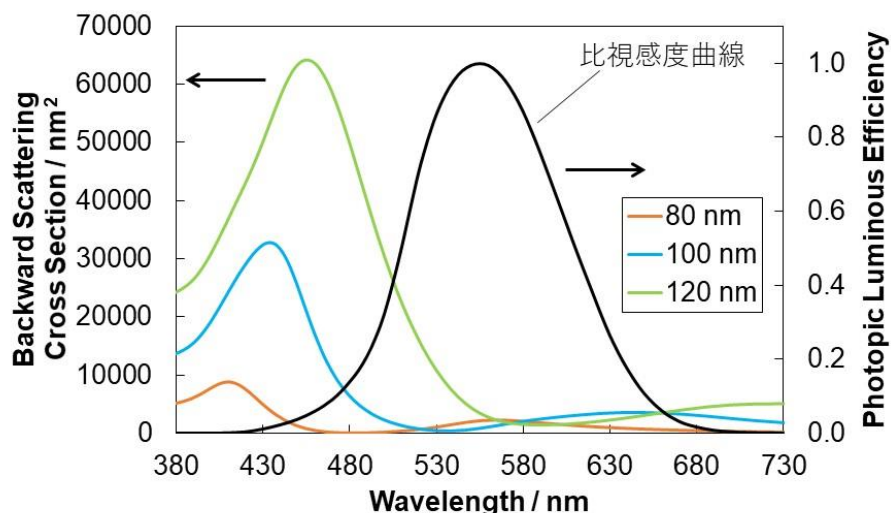


図 2-14 各粒子サイズにおける Ag ナノキューブ担持酸化チタンの後方散乱スペクトルの FDTD 計算結果および比視感度曲線。

#### b. 膜厚の最適化

図 2-15 a-c に、酸化チタンの膜厚を 40, 110, 160 nm とした場合の distal mode, proximal mode のピーク波長における各電場強度分布 (Ag ナノキューブなし) を示す。基板から 100 nm 離れた Distal site をみると、膜厚 40, 110 nm の場合は電場が強い一方、160 nm では弱くなっている。また、基板表面の Proximal site に注目すると、膜厚 110, 160 nm の場合に電場が強く、40 nm で弱くなっている。この電場強度を 2.3.6 節と同様に、銀ナノキューブが担持された場合の各モードの消光断面積の大きさと比較した。表 2-2 は銀ナノキューブを基板に担持した際の消光断面積とキューブが担持されていない場合の各部位における電場強度を比較したものである (一辺 100 nm の銀ナノキューブを考え、Distal site を 72~102 nm の範囲、Proximal site を 2~32 nm の範囲と仮定している)。膜厚 40 nm の場合の消光断面積と電場強度でそれぞれ規格化しており、Distal mode では各膜厚において両者が近い値をとっている。Proximal mode では膜厚 160 nm の場合に両者の値が大きく異なっている。銀ナノキューブの存在によって、自身が受ける電場強度も変化することが原因と考えられるほか、膜厚の違いによって Proximal mode のピーク波長が変化するため、単純にピークの消光断面積で比較できない。

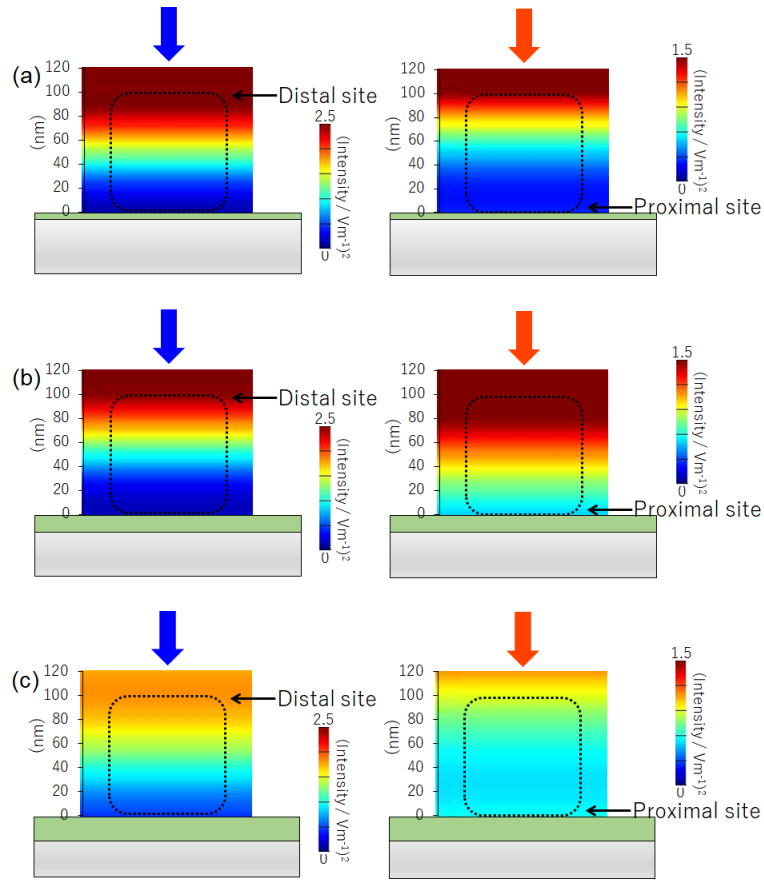


図 2-15 (a) 膜厚 40 nm の酸化チタン薄膜表面近傍の電場強度分布 (左: 432 nm, 右: 603 nm)。(b) 膜厚 110 nm (左: 432 nm, 右: 648 nm)。(c) 膜厚 160 nm (左: 449 nm, 右: 700 nm)。

表 2-3. FDTD 計算から求めた銀ナノキューブの消光断面積と銀ナノキューブなしの基板近傍の電場強度。(両者ともに膜厚 40 nm の場合の値で規格化した。)

Distal			Proximal		
	Extinction	$E^2$		Extinction	$E^2$
40 nm	1	1	40 nm	1	1
110 nm	0.857174	0.878482	110 nm	2.561725	2.995835
160 nm	0.654247	0.733132	160 nm	0.933957	2.423602

次に、各膜厚における distal mode、proximal mode の後方散乱ピーク強度を調べ、透明スクリンに適する膜厚を検討した。一辺 100 nm の銀ナノキューブが各膜厚の酸化チタン上に担持されているモデルで計算を行った。図 2-16 横軸に酸化チタン膜厚、縦軸に各 LSPR モードにおける後方散乱ピーク強度をとってプロットしたものである。黄色で覆われた膜



厚 100~120 nm 付近では distal mode、proximal mode の散乱強度が近いことから、透明スクリーンに適していると考えられる。レーザープロジェクターに用いられる光源の RGB を考えると、主に B : 440、G : 530、R : 630 nm 付近の波長が用いられている。膜厚 110 nm の場合は distal mode : 427 nm、proximal mode : 648 nm であり、レーザープロジェクターの B と R に近い波長となる。また、斜めからスクリーンを見た場合の色の見え方の変化についても FDTD 計算を行った。観測角 0° (スクリーンの真正面) から 90° (真横) について、15° 刻みで基板から等距離 (400 nm) 離れた点に散乱光の電場強度を観測するモニターを設置し、計算した。図 2-17 に示すように、観測角が大きくなるにつれて、Proximal mode の散乱光強度は大きく変化しないが、Distal mode の散乱光強度が減少する。このため、色調に大きな違いなく観測角できる角度は 30° 程度以内だと考えられる。

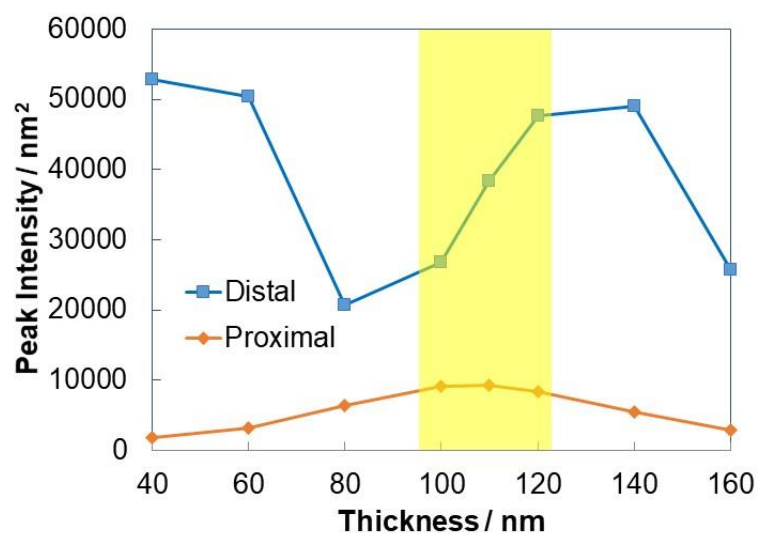


図 2-16 FDTD 計算から求めた Ag ナノキューブ担持 TiO<sub>2</sub> 基板の膜厚と Distal mode、Proximal mode の後方散乱ピーク強度の関係。

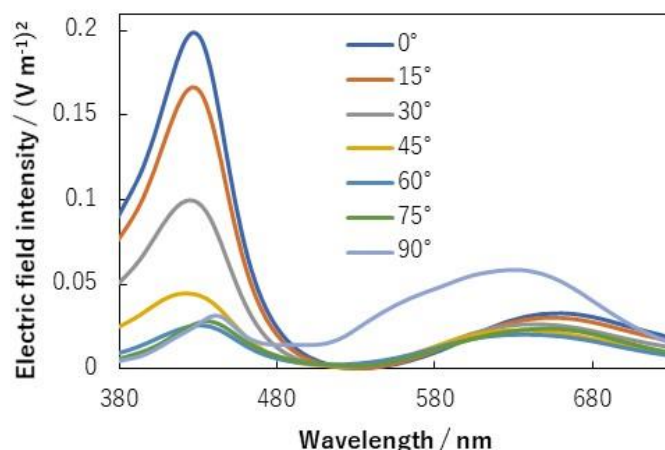


図 2-17 Ag ナノキューブ担持 TiO<sub>2</sub> 基板の後方散乱スペクトルの観測角依存性。

#### 2.4.2 スクリーンの作製と評価

以上の設計をもとに、実際にガラス基板の片面に厚さ 110 nm 程度の酸化チタンを製膜し、一辺 100 nm 程度の銀ナノキューブを担持した基板を作製した (粒子担持密度  $\Gamma \approx 3.5 \times 10^8$  particles cm<sup>-2</sup>)。酸化チタン薄膜の製膜法や、Ag ナノキューブの合成法は 2.3 節と同様である。図 2-18 a は作製した基板の後方散乱スペクトルと比視感度曲線である。Distal mode のピーク波長は 417 nm、Proximal mode では 638 nm となっており、比視感度の低い領域で強く散乱している。また、粒子サイズに分散があるため、ピークのない 530 nm 付近でも散乱率が 0 とならず可視光の全波長域で散乱することができる。透過スペクトルについては図 2-18 b に示すように概ね平坦な形状であり、ほぼ無色透明となっている。実際に 450、532、635 nm のレーザーダイオードの光を照射した場合と、液晶プロジェクター (EPSON EB-1761W、ピーク波長は B : 442、G : 552、R : 612 nm、ダイクロイックミラーを用いた 3 原色投影方式) を用いて、基板上に画像を投影した写真を図 2-18 c, d に示す。フルカラーの画像を投影できているが、投影していない場合にはほぼ透明である。以上から、フルカラーで画像を投影できる透明映写スクリーンを開発することができた。このスクリーンは、ポリマー中に粒子を分散させたフィルムと違い、基板上で単層に担持された銀ナノ粒子を利用することで安価かつ大面積に作製可能という利点がある。ただし、酸化チタン上の Ag ナノ粒子はプラズモン誘起電荷分離により徐々に酸化溶解するため、実際に使用する場合はポリマー層やフルオロアルカンチオールなどの単分子膜により粒子を保護する必要がある [32]。酸化チタン上 Ag ナノキューブの安定性については第 4 章で詳述する。

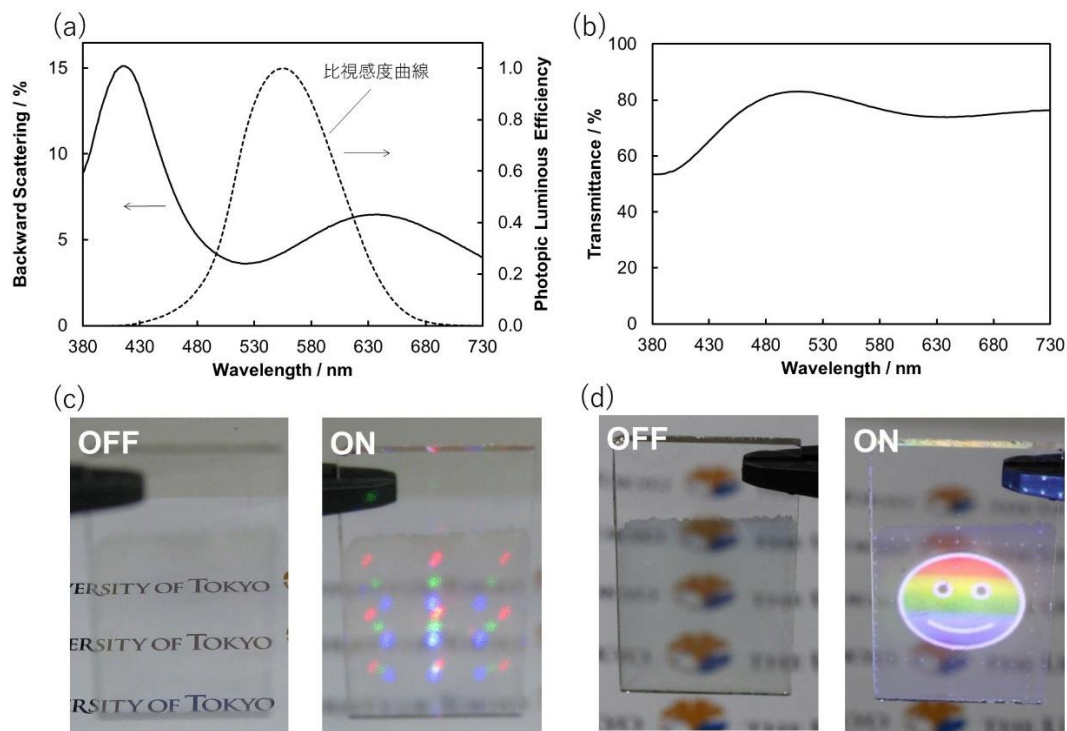


図 2-18 (a) 作製した Ag ナノキューブ担持 TiO<sub>2</sub> 基板の後方散乱スペクトルおよび比視感度曲線。(b) 基板の透過スペクトル。(c) 基板に青、緑、赤 (450、532、635 nm) のレーザー光を (左) 照射しない場合 (右) と照射した場合。(d) 基板に液晶プロジェクターによるフルカラー画像を (左) 映写しない場合 (右) と映写した場合。

## 2.5 異種粒子を用いた非対称散乱挙動の一般化

Ag ナノキューブ担持酸化チタンの示す非対称散乱挙動は、2.3 節で示したように、入射光と反射光の干渉による電場の偏りに基づくものであった。これは、非対称散乱は必ずしも Ag ナノキューブに限られた現象ではないことを意味する。そこで、本節では非対称散乱をより一般化し、自由度を高めることを目的とした。表入射と裏入射における電場の偏りをより精密に制御し、かつ、二種類の粒子の配置を制御して、表入射時には一方の粒子、裏入射時にはもう一方を選択的に共鳴させることで、任意の面から任意の散乱色が観測できるようにするための設計を行い、実証する。

### 2.5.1 基板の設計

高屈折率 (屈折率  $n_H$ ) の材料は表面で光を強く反射するが、低屈折率の媒質から高屈折率の膜へ光が入射する場合 (表入射)、反射光の位相は  $\pi$  (半波長分) ずれて反転する。そのため、高屈折率膜表面近傍では反射光が入射光をある程度打ち消すため、電場が弱くなる。一方、表面から  $\frac{1}{4}$  波長分 ( $\lambda/4n_L$ ) 離れた位置では反射光が入射光の電場を強める。

ここで、電場の強い位置と弱い位置に、異なる種類のナノ粒子 ( $NP_A$  と  $NP_B$ ) を配置することを考える。粒子  $NP_A$  を電場の強い位置に配置するためには、低屈折率 (屈折率  $n_L$ ) の膜を用いて固定する必要がある。低屈折率膜と高屈折率膜の屈折率差が大きいほど反射光が強くなり、電場の偏りの効果をより大きく得られる。屈折率  $n_L$  において  $NP_A$  の共鳴波長が  $\lambda_A$  だとすると、 $NP_A$  は、2つの膜の界面から  $d_1 = (1 + 2m_1)\lambda_A/4n_L$  ( $m_1 = 0, 1, 2, \dots$ ) 離れた低屈折率膜中に設置すべきである (図 2-19 a)。 $NP_A$  は、表入射の際に強く共鳴する。一方、 $NP_B$  は、低屈折率膜中の、高屈折率膜との界面に接するように設置する。その共鳴波長に関わらず、この位置の電場が弱くなる。

次に、高屈折率膜の裏側から光を照射する場合 (裏入射) について考える。従来の Ag ナノキューブ担持酸化チタンの系、つまり粒子を載せた高屈折率膜が空気中にある場合は、裏入射だと、粒子周辺に電場の偏りは生じない。しかし本研究では、低屈折率膜中に粒子を設置するため、この膜と空気との界面で光の反射が起こる。この反射は、相対的に屈折率の高い膜側から空気側へ入射するため位相が反転しない。したがって、この界面から  $d_2 = (1 + 2m_2)\lambda_A/4n_L$  ( $m_2 = 0, 1, 2, \dots$ ) 離れた低屈折率膜中では、反射光が入射光を弱めることになる。つまり、膜厚を  $(1 + m_1 + m_2)\lambda_A/2n_L$  としたとき、 $NP_A$  は表入射で最も強く、裏入射で最も弱く共鳴することになる (図 2-19 b)。一方、裏入射時には、 $NP_B$  をより強く共鳴させたい。屈折率  $n_L$  において  $NP_B$  の共鳴波長が  $\lambda_B$  だとすると、低屈折率膜-空気界面と  $NP_B$  との距離が  $d_3 = m_3\lambda_B/2n_L$  ( $m_3 = 0, 1, 2, \dots$ ) のとき、 $NP_B$  は強く共鳴することになる。ただ、実際には粒子の位置が最適位置から多少ずれても電場の偏りの効果は得られると考えられる。また、低屈折率膜中では (高屈折率膜中でも)、多重反射が起こるため、実際の電場分布は FDTD 法などでシミュレートして評価し、それを基に粒子の配置を決める必要がある。

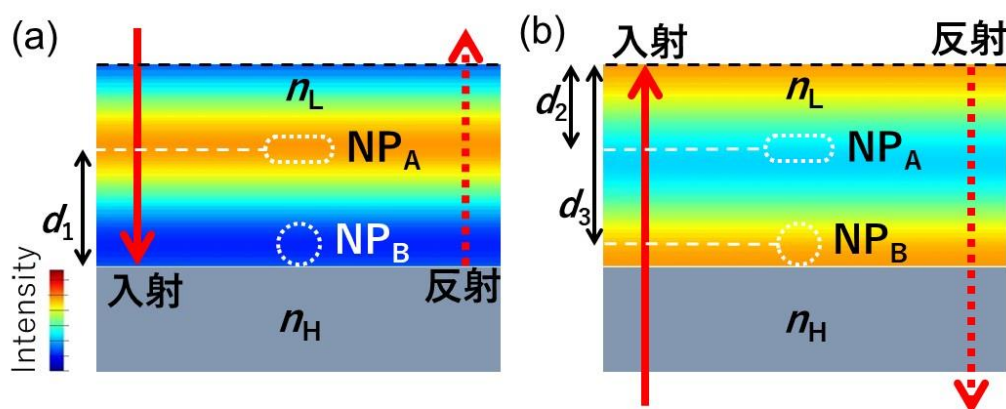


図 2-19 (a) 表入射, (b) 裏入射におけるシリカ膜中の光電場の偏り。

本節では、高屈折率膜として酸化チタン、低屈折率膜としてシリカ、粒子は共鳴波長の位置が大きく異なる銀ナノスフィア (AgNS) と金ナノロッド (AuNR) を用いることにした。酸化チタンは非常に高い屈折率 (2.5 程度) を持つが、第 1 章で述べたように、酸化チタンと金属ナノ粒子が接触するとプラズモン誘起電荷分離 (PICS) が起こり[33]、その結果、銀[34]や銅[35]などのナノ粒子の場合は、酸化されてダメージを受ける可能性がある。シリカは、低屈折率 (1.5 程度) であるうえ、ナノ粒子の酸化による劣化を防ぐ効果も持つ[32]。酸化チタンは自身の薄膜干渉の影響を抑えるため、ガラス上に 40 nm の膜厚で設置し、その上に NP<sub>B</sub> として直径 60 nm の銀ナノスフィアを配置した。NP<sub>A</sub> である金ナノロッド (幅 33 nm、長さ 70 nm) の長軸モードの共鳴波長はシリカ中では 693 nm となるため、シリカの屈折率を考慮すれば酸化チタンからおおよそ 120 nm 離れた位置が適当である。この位置に金ナノロッドを配置し、シリカ膜の厚みを 240 nm とすると  $\lambda_A = 693$  nm の光を表入射した場合は金ナノロッド周囲の電場が強くなる (図 2-20 d)、裏入射した場合は弱くなる (図 2-20 e)。一方、銀ナノスフィア周囲の電場分布に着目すると、共鳴波長  $\lambda_B = 470$  nm では表入射で電場が弱く (図 2-20 b)、裏入射で電場が比較的強くなる (図 2-20 c)。表入射、裏入射それぞれの場合についての後方散乱スペクトル (偏光方向はロッドの長軸方向) の FDTD 計算結果を図 2-20 a に示す。FDTD 計算は 2.3.4 節と同様に行ったが、Au の誘電関数として Johnson [36] のデータを用いている。表入射 (実線) では長波長の、ロッドの散乱が強くなるのに対し、裏入射 (破線) では短波長の、スフィアの散乱がより強く得られ、非対称散乱挙動が表れることが予測される。

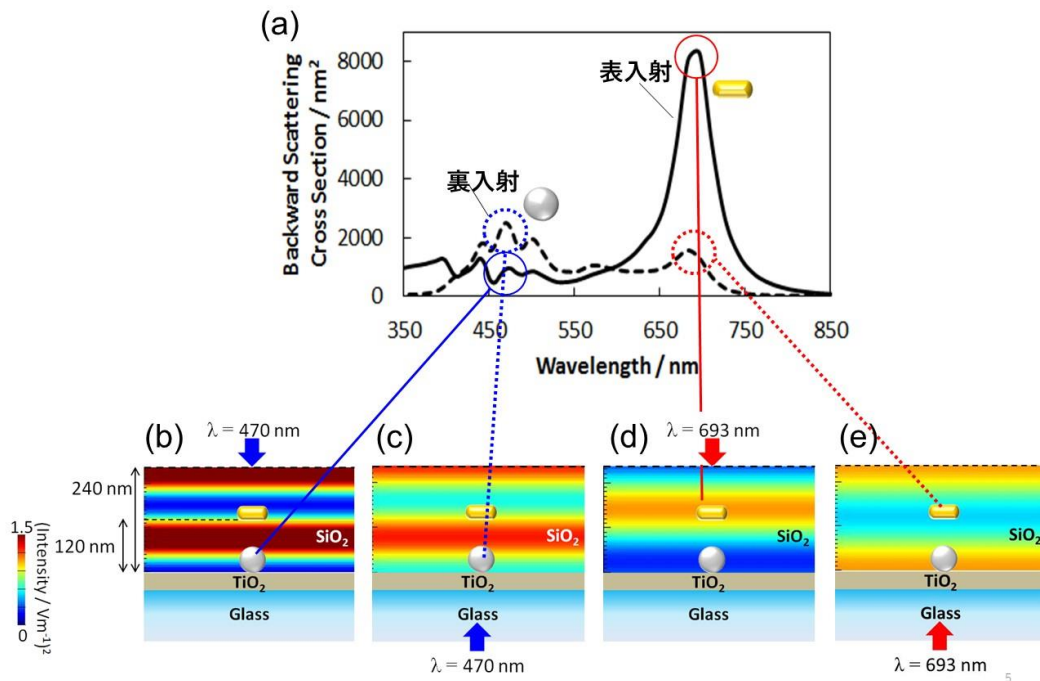


図 2-20 (a) 非対称散乱挙動の FDTD 計算結果 (TiO<sub>2</sub> / AgNS / SiO<sub>2</sub> / AuNR / SiO<sub>2</sub>)。

波長 470 nm の光が (b) 表入射または (c) 裏入射した場合の電場分布。

波長 693 nm の光が (d) 表入射または (e) 裏入射した場合の電場分布。

## 2.5.2 実験

### a. ナノ粒子

Ag ナノスフィア (直径 60 nm) 分散液は Sigma-Aldrich から購入した。Au ナノロッド (長さ約 70 nm、アスペクト比 2 程度) は既報[37]に基づき、種結晶 (Seed) を Growth 溶液中で成長させる Seed-mediated growth 法により合成した。

### b. Au ナノロッド合成

Seed 溶液: 0.01 M H<sub>2</sub>AuCl<sub>4</sub> · 4H<sub>2</sub>O 水溶液 0.25 mL と 0.1 M 、 Cetyltrimethylammonium Bromide (CTAB)水溶液 9.75 mL を混合し、1000 rpm 程度で激しく攪拌しながら、氷冷した 0.01 M NaBH<sub>4</sub> 水溶液 0.6 mL を一気に加える。2 h 以上攪拌。

Growth 溶液: 0.1 M CTAB 水溶液 40 mL に 0.01 M AgNO<sub>3</sub> 水溶液 0.2 mL、0.01 M H<sub>2</sub>AuCl<sub>4</sub> · 4H<sub>2</sub>O 水溶液 2 mL、0.1 M アスコルビン酸水溶液 0.32 mL、1 M 塩酸 0.8 mL を攪拌しながら順に加えていく。

合成: Seed 溶液 20 μL を Growth 溶液に加えてすぐに振り混ぜて 6 h 以上静置。

### c. 基板への粒子担持

Ag ナノスフィアは、(3-aminopropyl)triethoxysilane (APTES) を用いて基板の上に担持した。ドライボックス(湿度<7%)中で 10 vol%の APTES エタノール溶液に前処理済み基板を 18 時

間浸漬し、エタノールで基板をよくすすいだのち、120°C の電気炉で乾燥させた。この基板に Ag ナノスフィア分散液 200  $\mu\text{L}$  をキャストして 2 h 静置することで粒子を担持した。

Au ナノロッドは、まず合成後の分散液を遠心分離 (7000 g, 10 min) により沈殿させ、純水で再分散させることで余剰の CTAB を取り除く操作を 2 回行った。得られた分散液の pH を希硫酸 (約 0.1 wt %) で 2.4 程度に調整し、基板を 20 h 浸漬させて担持した。

### 2.5.3 作製した基板の光学特性

FDTD 計算の結果をもとに実際のサンプルを作製した。ガラス基板の片面にゾルゲルディップコート法で膜厚 40 nm 程度の酸化チタンを製膜し、その表面に APTES によりアミノ基を導入後、直径 60 nm の Ag ナノスフィアを吸着させた。この基板を常温乾燥型の塗布剤 (N-103X, コルコート社) を用いてディップコート法により膜厚 120 nm (引き上げ速度 2  $\text{mm s}^{-1}$ , 2 回) のシリカで被覆し、その上に金ナノロッドを載せ、さらに膜厚 120 nm のシリカで被覆して最終的な膜厚を 240 nm とした。基板の後方散乱スペクトルを測定すると表入射では金ナノロッドに対応する 665 nm の散乱ピークが、裏入射では銀ナノスフィアに対応する 527 nm の散乱ピークが観察され (図 2-21 a)、表側からはオレンジ色、裏側からは緑色の非対称な散乱が観測された (図 2-21 b)。

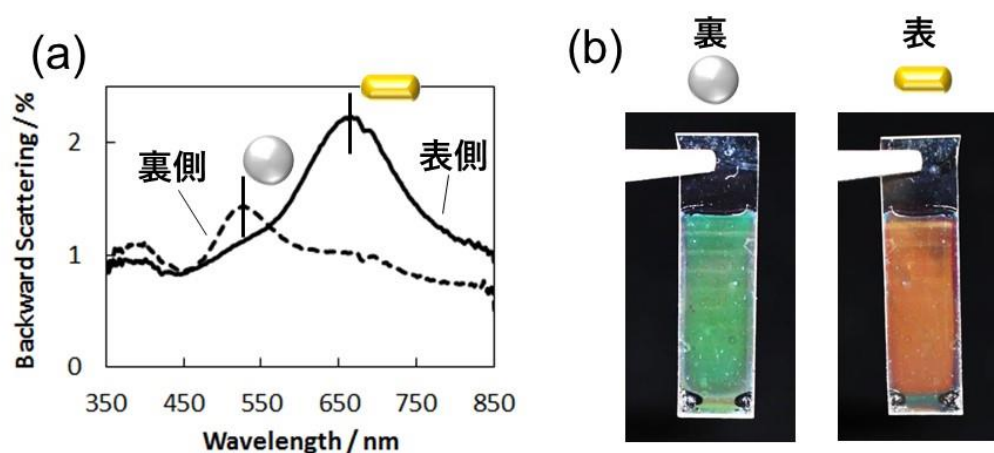


図 2-21 (a) 作製した基板の後方散乱スペクトルおよび (b) 基板の散乱色を示した写真。

### 2.5.4 粒子配置を入れ替えた場合

続いて、銀ナノスフィアと金ナノロッドの配置を入れ替えたサンプルも作製した。まずは同様に FDTD 法による設計を行った。酸化チタン膜厚は 40 nm、その上に  $\text{NP}_B$  として上述の金ナノロッドを置き、 $\text{NP}_A$  は直径 40 nm の銀ナノスフィア (Sigma-Aldrich) とした。 $\lambda_A = 428 \text{ nm}$  を考慮して、 $\text{NP}_A$  は酸化チタン表面から 70 nm 離れた配置とした。最後にシリカの厚さを最適化して、280 nm とした。このとき、 $\lambda_A = 428 \text{ nm}$  では、表入射では銀ナノスフィア周囲の電場が強く (図 2-22 b)、裏入射では弱い (図 2-22 c)。 $\lambda_B = 742 \text{ nm}$  では、表入射で

は金ナノロッド周囲の電場が弱く (図 2-22 d)、裏入射では強くなる (図 2-22 e)。その結果、やはり非対称散乱挙動が期待される (図 2-22 a)。計算モデルに基づいて実際のサンプルを作製した。膜厚 70 nm のシリカ層はディップコート法で、引き上げ速度  $2.6 \text{ mm s}^{-1}$  として製膜した。こちらの場合でも予測した通り、表裏で異なる散乱色の基板を作製することができた (図 2-23 a)。表側で青色、裏側で赤紫色の散乱色を示す (図 2-23 b)。

金ナノロッドは同じアスペクト比のものを用いているが、図 2-21 a では金ナノロッド由来の散乱色がオレンジ色に見え、図 2-23 b では赤紫色に見える。これは図 2-21 a の基板では金ナノロッド周囲全体が低屈折率のシリカであるのに対し、図 2-23 b では高屈折率の酸化チタンに接しており、その影響で共鳴波長がレッドシフトしたのだと考えられる。銀ナノスフィアの散乱色の違いについても同様と考えられるが、こちらは直径が 60 nm と 40 nm で異なることも影響している。いずれにしても、銀ナノキューブのみを用いた試料では原理上、裏側が長波長となるものしか作れなかったが、本節で作製した試料では、粒子の配置を変えることで、キューブの場合と同様に裏側がより長波長の光を散乱するものや、逆に表側でより長波長の光を散乱するような基板を作製できることが示された。

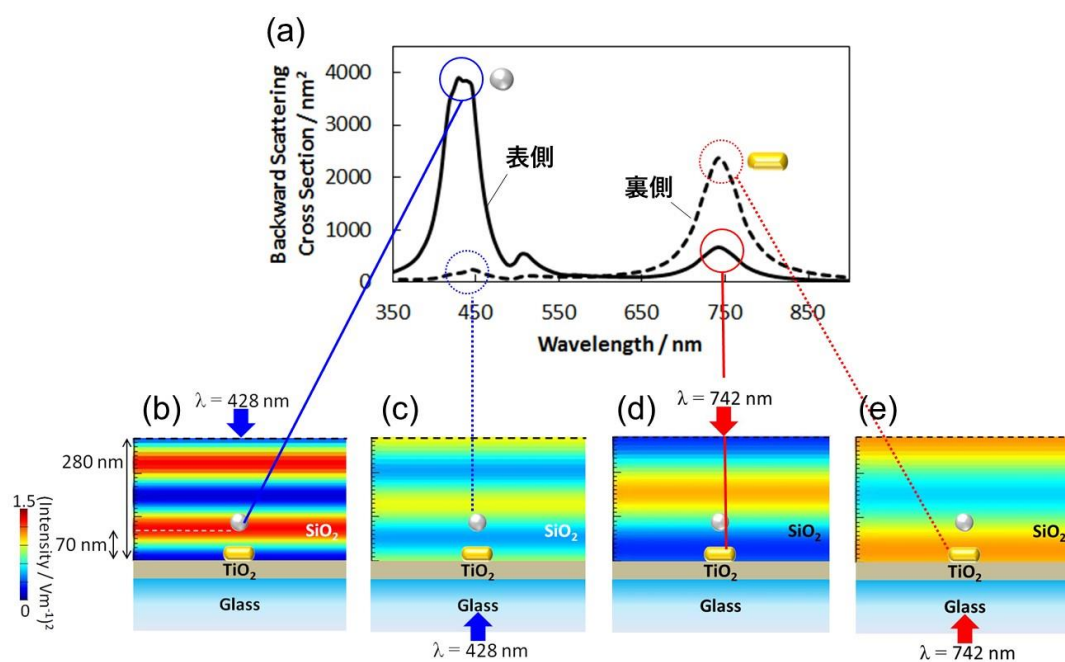


図 2-22 (a) 非対称散乱挙動の FDTD 計算結果 ( $\text{TiO}_2 / \text{AuNR} / \text{SiO}_2 / \text{AgNS} / \text{SiO}_2$ )。

波長 428 nm の光が (b) 表入射または (c) 裏入射した場合の電場分布。

波長 742 nm の光が (d) 表入射または (e) 裏入射した場合の電場分布。



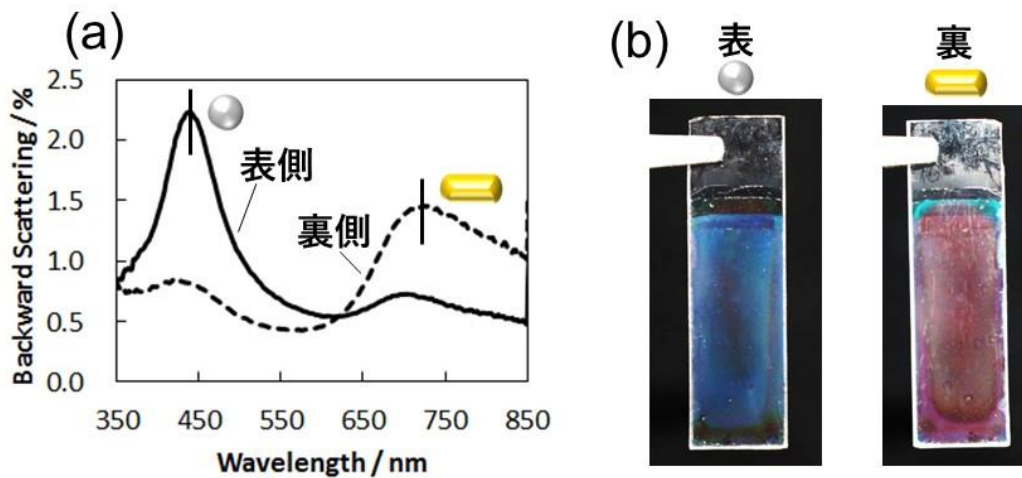


図 2-23 (a) 作製した基板の後方散乱スペクトルおよび (b) 基板の散乱色を示した写真。

### 2.5.5 散乱強度の増大の検討

散乱をより強くする手法についても検討した。粒子の担持量を同一平面で二次元的に単純に増やしていく場合、担持量には限界がある。また、粒子担持密度が上昇するにつれて粒子同士が近接しやすくなるため、プラズモンカップリングの影響で共鳴波長が変化する可能性もある。しかし、三次元方向に粒子担持量を増やすことができれば、散乱強度をさらに増大させられる。FDTD 計算により高さ方向に粒子をさらに 1 段ずつ増やして 2 段ずつ配置したところ、非対称散乱を示しつつも粒子が一段ずつだった場合に比べて散乱を強くできることが確認された (図 2-24)。膜厚や位置を最適化していく必要はあるが、理論的には非対称散乱の強度をさらに増加させられることが示された。

原理的には、3 種類以上の粒子を用いることも可能であり、また、1 種類の粒子の 2 つの共鳴モード、たとえばナノロッドの短軸モードと長軸モードに基づく散乱光を、それぞれ表と裏からのみ観測できるようにすることも可能と考えられる。また、量子ドット等と組み合わせることで非対称な蛍光発光なども期待できる。

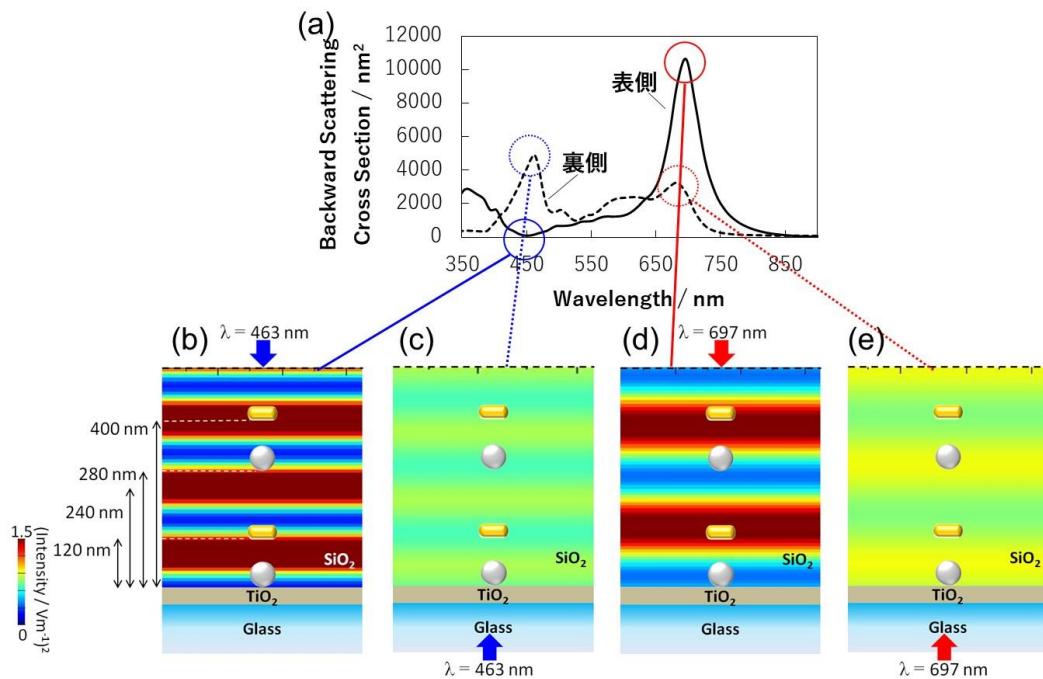


図 2-24 高さ方向に粒子数を増やした場合の非対称散乱挙動の FDTD 計算結果。

## 2.6 まとめ

本章では、Ag ナノキューブ担持酸化チタン薄膜基板の光学特性を光の入射方向まで含めて系統的に調べることで、基板の表裏で反射、散乱の色が異なる非対称光学挙動を新規に見出した。FDTD 法によるシミュレーション計算により、表側から光が入射した場合は Distal mode による青色の散乱が、裏から入射した場合には Proximal mode による黄色の散乱が主に観測されることが分かった。表裏で異なる共鳴モードの散乱が強く観測される原因は、酸化チタン表面からの反射光が入射光と干渉することで Ag ナノキューブ近傍に電場の偏りを生じることによって主に由来していることも判明した。Ag ナノキューブ担持酸化チタン基板は間接光の下ではほぼ無色透明だが、直接白色光を照射すると表裏で異なる散乱色が観測される。このような非対称散乱挙動は報告がなく、高意匠の色材や偽造防止技術などに応用が期待される。

続いて、Ag ナノキューブ担持酸化チタン基板が、フルカラーの透明映写スクリーンへ応用できると考えた。Ag ナノキューブ近傍の電場の偏りは、酸化チタン薄膜の膜厚を制御することで変化させられるため、光の表入射で Distal mode、Proximal mode 両方を励起し、可視全波長域の光を散乱することが可能となる。最適な Ag ナノキューブサイズ、酸化チタン膜厚を FDTD 計算により検討し、実際に作製した基板は、非映写時にはほぼ無色透明で、映写時にはフルカラーの画像を映し出すことができた。

さらに、非対称散乱挙動について、Ag ナノキューブ以外の異種粒子 (Au ナノロッド、Ag ナノスフィア) を用いた一般化も試みた。高屈折率の酸化チタン膜と低屈折率のシリカ膜を

用いて、2種類のナノ粒子による非対称散乱挙動を示す基板の設計指針を示し、その実証に成功した。粒子の配置を変えることで、表側の散乱を長波長にしたり、逆に裏側の散乱を長波長にしたりすることができ、非対称散乱について、その制御性と自由度の大幅な向上が可能であることが可能となった。

## 2.7 参考文献

- [1] L. J. Sherry, R. Jin, C. A. Mirkin, G. C. Schatz, R. P. Van Duyne, *Nano Lett.* **2005**, 5, 2034.
- [2] E. Ringe, J. M. McMahon, K. Sohn, C. Cobley, Y. Xia, J. Huang, G. C. Schatz, L. D. Marks, R. P. Van Duyne, *J. Phys. Chem. C* **2010**, 114, 12511.
- [3] I. Tanabe and T. Tatsuma, *Nano Lett.* **2012**, 12, 5418.
- [4] I. Tanabe and T. Tatsuma, *Chem. Lett.* **2014**, 43, 931.
- [5] S. Zhang, K. Bao, N. J. Halas, H. Xu, P. Nordlander, *Nano Lett.* **2011**, 11, 1657.
- [6] D. E. Gómez, Z. Q. Teo, M. Altissimo, T. J. Davis, S. Earl, A. Roberts, *Nano Lett.* **2013**, 13, 3722.
- [7] E. Prodan, C. Radloff, N. J. Halas, P. Nordlander, *Science* **2003** 302, 419.
- [8] A. Bottomley, A. Ianoul, *J. Phys. Chem. C* 2014, 118, 27509.
- [9] H. Irie, K. Tsujia, K. Hashimoto, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, 10, 3072.
- [10] 藤原祐輔, 東京大学大学院工学系研究科, 修士論文 (2008).
- [11] S. H. Im, Y. T. Lee, B. Wiley, Y. Xia, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 2154
- [12] W. A. Al-Saidi, H. Feng, K. A. Fichthorn, *Nano Lett.* **2012**, 12, 997.
- [13] Y. Xia, X. Xia, H. C. Peng, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, 137, 7947.
- [14] K. S. Yee, *IEEE Trans. Antennas Propagat* **1966**, 14, 302.
- [15] G. Mur, *IEEE Trans. Electromagn. Compat* **1981**, 23, 4, 1073.
- [16] D. W. Lynch, W. R. Hunter, In *Handbook of Optical Constants of Solids*; E. D. Palik, Ed.; Academic Press: New York, 1985.
- [17] M. Tagliazucchi, M. G. Blaber, G. C. Schatz, E. A. Weiss, I. Szleifer, *ACS Nano*, **2012**, 6, 8397.
- [18] J. N. Anker, W. P. Hall, O. Lyandres, N. C. Shah, J. Zhao, R. P. Van Duyne, *Nat. Mater.* **2008**, 7, 442.
- [19] M. A. Mahmoud, M. Chamanzar, A. Adibi, M. A. El-Sayed, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 6434.
- [20] G. E. Jellison, L. A. Boatner, J. D. Budai, B. S. Jeong, D. P. Norton, *J. Appl. Phys.* **2003**, 93, 12, 9537.
- [21] F. J. Beck, S. Mokkaṭpati, A. Polman, K. R. Catchpole, *Appl. Phys. Lett.* **2010**, 96, 033113.
- [22] S. Jayawardhana, L. Rosa, S. Juodkazis, P. R. Stoddart, *Sci. Rep.*, **2013**, 3, 2335.
- [23] W. Lukosz, R. E. Kunz, *J. Opt. Soc. Am.* **1977**, 67, 1607.
- [24] J. Mertz, *J. Opt. Soc. Am. B* **2000**, 17, 11, 1906.

- [25] T. Shegai, S. Chen, V. D. Miljkovic, G. Zengin, P. Johansson, M. Käll, *Nat. Commun.* **2011**, 2, 481.
- [26] M. K. Hedili, M. O. Freeman, H. Urey, *Opt. Express* **2013**, 21, 24636.
- [27] K. Hong, J. Yeom, C. Jang, G. Li, J. Hong, B. Lee, *Opt. Express* **2014**, 22, 14363.
- [28] J. F. Goldenberg, T. S. McKechnie, *J. Opt. Soc. Am. A* **1985**, 2, 2337.
- [29] S. Link, M. A. El-Sayed, *J. Phys. Chem. B* **1999**, 103, 8410.
- [30] C. W. Hsu, B. Zhen, W. Qiu, O. Shapira, B. G. DeLacy, J. D. Joannopoulos, M. Soljačić, *Nat. Commun.* **2014**, 5, 3152.
- [31] T. Smith, J. Guild, *Trans. Opt. Soc.* **1931**, 33, 73.
- [32] K. Naoi, Y. Ohko, T. Tatsuma, *Chem. Commun.* **2005**, 1288.
- [33] Y. Tian and T. Tatsuma, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 7632.
- [34] Y. Ohko, T. Tatsuma, T. Fujii, K. Naoi, C. Niwa, Y. Kubota, A. Fujishima, *Nat. Mater.* **2003**, 2, 29.
- [35] T. Yamaguchi, E. Kazuma, N. Sakai, T. Tatsuma, *Chem. Lett.* **2012**, 41, 1340.
- [36] P. B. Johnson, R. W. Christy, *Phys. Rev. B* **1972**, 6, 4370.
- [37] T. Ming, L. Zhao, Z. Yang, H. J. Chen, L. D. Sun, J. F. Wang, C. H. Yan, *Nano Lett.* **2009**, 9, 3896.

## 第 3 章

# 酸化チタン上銀ナノキューブの 部位選択的形狀制御

## 第3章 酸化チタン上銀ナノキューブの部位選択的形狀制御

### 3.1 緒言

第2章で示したように、Ag ナノキューブが酸化チタン上に担持された場合、LSPR の共鳴波長が大きく分離し、それぞれの波長の光によって誘起される局在電場の位置がキューブの上部と底部で、明確に異なる。第1章1.4.1節で紹介したように、局在電場はプラズモン誘起電荷分離 (PICS) による反応を促進することが示唆されているが、その反応は電子が注入される界面近傍で生じているため、促進されているものが電子注入なのか熱正孔による酸化反応なのかは明確にされていない。そこで、本章では界面から離れた部位に局在電場を生じる Ag ナノキューブを用い、PICS による酸化溶解反応について検討することで、PICS の反応機構を明らかにすることを目的とした。

まず、3.2節では研究背景として、PICS の反応部位に関する先行研究について紹介する。3.3節では光照射による酸化チタン上 Ag ナノキューブの光学特性および形状の変化を調べ、PICS による酸化溶解反応の部位選択性について検討した。続く3.4節では、PICS による酸化反応と局在電場の関係をより明確にするため、Ag ナノキューブの光吸収によって生じる熱が形状変化に与える影響をシミュレーション計算と実験から検討した。

### 3.2 研究背景および目的

第1章1.4.1節でも紹介したように、Au ナノ粒子の PICS によるピロールの酸化反応を利用して、ポリピロールを粒子表面に析出させることで反応部位を観測した報告がある [1,2]。この反応は Au 表面もしくはそのごく近傍で起こることが述べられているが、ポリピロールが析出しやすい接触面付近は、局在電場が強いものの凹部でもあるため、局在電場が酸化反応に及ぼす影響については明確になっていない。また、光照射による Ag ナノロッドやナノスフィアの形状変化を観測することで、局在電場と酸化反応の関係を調べた報告もある [3,4]。

#### 3.2.1 Ag ナノロッドを用いた検討

Ag ナノロッドは以下の図 3-1a, b に示すように、電場の振動方向(偏光)に応じて長軸モード(Longitudinal mode)と短軸モード(Transverse mode)の二つの LSPR モードを励起可能である。長軸モードの励起では電場が4つの角に局在するが、短軸モードでは長辺に沿って電場が局在している。このような性質を持つ Ag ナノロッドに対して、TiO<sub>2</sub> 上で長軸モードを励起するとロッドが長軸方向に短くなり、さらに長軸方向に再析出粒子が分布する(図 3-1a) [3]。この再析出粒子は、プラズモン誘起電荷分離によって TiO<sub>2</sub> へ移った電子が、Ag ナノロッドから溶出した Ag<sup>+</sup>イオンと結合して生じるものである。一方、短軸モードを励起すると短軸方向に再析出粒子が分布する(図 3-1b)。この結果は、Ag ナノロッドの酸化溶解が局在電場の強い位置で優先的に進行していることを示唆している。ただし、あくまで再析出粒子の分布の傾向を示した結果であるため、局在電場が Ag<sup>+</sup>イオンの還元反応を促進している可能性もある。実際、短軸モードの励起後の形状では、長軸、短軸長さが共に大きく変化して

おらず、局在電場によって酸化溶解反応が促進されている様子は直接的には観測されていない。

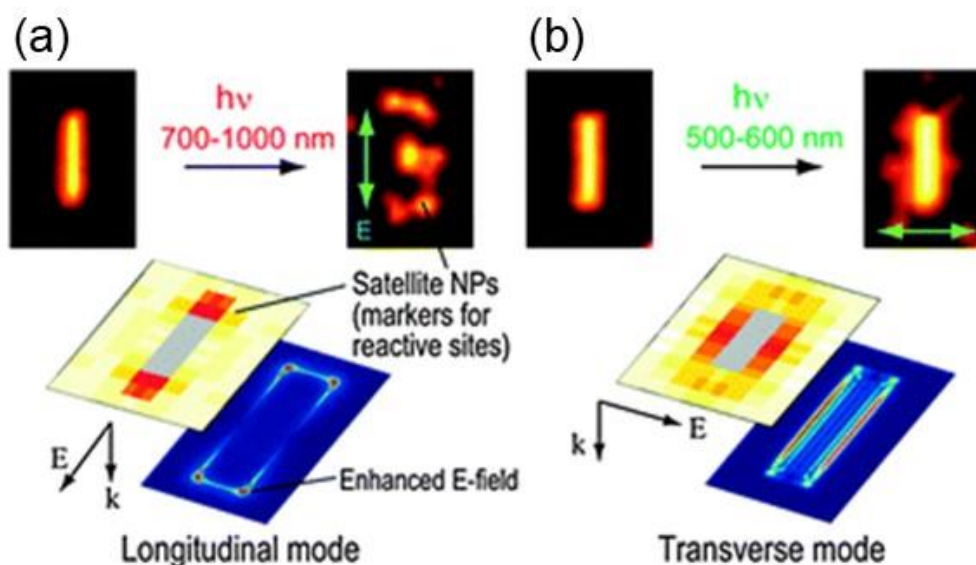


図 3-1 (a)長軸方向の偏光または(b)短軸方向の偏光による Ag ナノロッドの局在電場および対応する共鳴モード励起による Ag ナノロッド周囲の再析出粒子の分布 [3]。

Reproduced from Ref. 3 with permission of The Royal Society of Chemistry.

### 3.2.2 Ag ナノスフィアを用いた検討

Ag ナノスフィアを用いた検討では、TiO<sub>2</sub>上に担持した際に生じる共鳴モードの分離を利用し、各共鳴モードを励起した場合の形状変化を調べている[4]。実際の球状 Ag ナノ粒子は真球ではなく歪であるため、高屈折率な TiO<sub>2</sub>表面へ面接触し、これにより Ag ナノキューブと同様に共鳴モードの分離が見られる(図 3-2a)。それぞれのピーク波長における局在電場は、Ag ナノキューブや Ag ナノロッドほど明確に位置が分離することはないが、粒子全体に局在化する Full-surface mode と、粒子-TiO<sub>2</sub>界面に局在化する Interface mode に分かれる(図 3-2b, c)。顕微鏡の暗視野像を観察するとそれぞれのモードに対応した、緑(Full-surface mode)と赤(Interface mode)が合わさった橙色の散乱光が観測される。そこで、異なる波長の光照射によって、それぞれのモードを励起すると図 3-2d のように、橙色が赤色または緑色に変化する。この色変化の違いは、局在電場の強い位置で優先的に酸化溶解が進行していることで生じている可能性が考えられる。まず、Full surface mode の励起については局在電場の分布から、粒子全体が溶けて小さくなり、主に Interface mode が残ることになるので赤色になる。Interface mode の励起では、TiO<sub>2</sub>との接触面で溶解が進み接触面積の減少から Interface mode が弱まる一方で、粒子全体のサイズに大きな変化が生じないため Full surface

mode が残って緑色となる。このような形状変化に伴う散乱色変化が生じることが FDTD 計算から確かめられている。光の波長よりも小さいナノ粒子の色を一粒子レベルで多色に変化させられることから、ナノスケールの光学デバイス、高密度記録材料などへの応用が期待されている。しかし、形状変化は原子間力顕微鏡 (AFM) を用いて観測した粒子の高さや幅の変化をもとにしており、接触面で酸化溶解が生じているかどうかを直接観測しているわけではない。そのため、照射光波長に応じて酸化溶解挙動が異なることは明らかにされている一方で、局在電場による部位選択的な酸化溶解が生じているのかについては明確になってはいない。

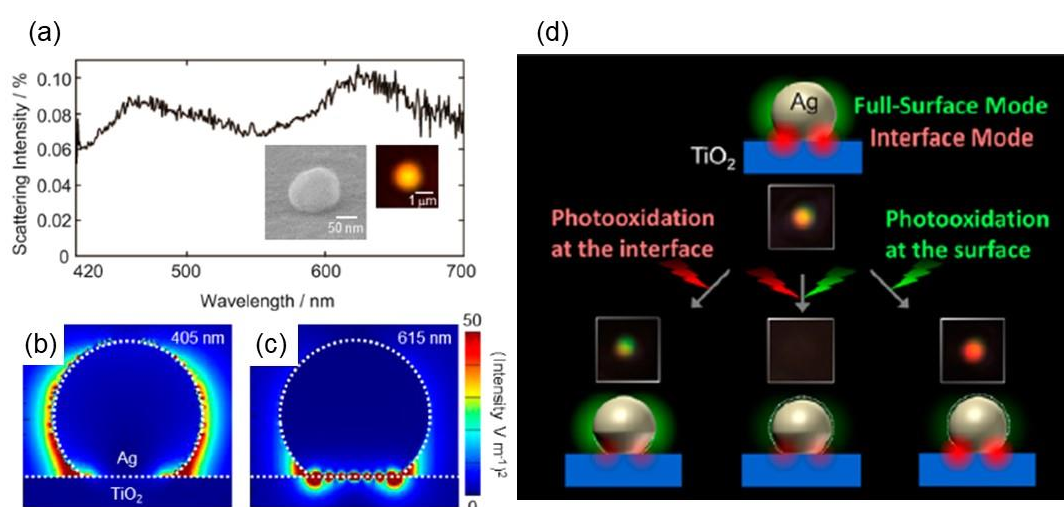


図 3-2 (a) 酸化チタン上の単一球状 Ag ナノ粒子の散乱スペクトルと SEM 像、暗視野像。FDTD 法による (b) Full surface mode と (c) Interface mode の電場強度分布。(d) 単一球状 Ag ナノ粒子の多色変化の模式図 [4]。

Reprinted with permission from Ref. 4. Copyright 2012 American Chemical Society.

### 3.2.3 研究目的

以上のように、様々なアプローチによって、PICS における酸化反応部位の観測が報告されており、それらの結果は電場が局在する部位において酸化反応が優先的に進行することを示唆しているが、いずれも明確には示されていない。また、古部ら[5]と数間ら[6]の結果から、PICS においては励起電子（界面電子移動遷移を含む）が酸化チタン側へ注入される一方で、ナノ粒子の表面電位が酸化チタンよりも正になっていることから、フェルミ準位が正にシフトしていることも考えられ[7]、必ずしも熱正孔による酸化反応を伴わなくとも電子移動は生じると考えられる。つまり、第 1 章、1.4.1 節で述べたように、酸化反応はフェルミ準位の低下（電位的に正側へのシフト）によって駆動されている可能性も十分に考えられ、詳細な機構は不明のままである。しかし、PICS の酸化反応は、様々な光触媒反応や光電変換素子等に应用されており[8,9]、それらの高効率化、高機能化には機構の解明が非常に



重要である。

そこで本研究では、PICS による銀の酸化反応がフェルミ準位の変化に基づくものか、それとも熱正孔が局在電場部位に生じることで駆動されるものかを明らかにするために Ag ナノキューブを利用することを考えた。第 2 章で示されたように、酸化チタン上の Ag ナノキューブは異なる波長の光によって、局在電場の位置が明確に異なる 2 つの共鳴モード (Distal mode, Proximal mode) を別々に励起することが可能である。特に基板から離れた上部の面に電場が局在する Distal mode に着目すると、Distal mode を励起した場合の形状変化は図 3-3 に示すように、それぞれの酸化反応モデルによって異なると考えられる。フェルミ準位の変化によって粒子全体の電位が正にシフトして酸化反応が進行するのであれば、粒子全体が溶解するが (図 3-3a)、熱正孔による酸化反応の場合は、上面が部位選択的に酸化されると予想される (図 3-3b)。球状粒子の場合は上述のように真球ではないため、形状変化をしらべるためには、反応前後で同一の粒子を観察しなければならない。しかし AFM では粒子手部の形状変化は観察できず、SEM で反応前に観察を行うと電子線の照射によって粒子がダメージを受ける。これに対し、Ag ナノキューブは形状が一様に揃っているため、このような形状変化の観測に適している。そのため、Ag ナノキューブを用いて部位選択的な形状変化を試みることで、どちらの機構であるかを明確にすることができると期待され、PICS の酸化反応機構についての重要な知見が得られると考えられる。

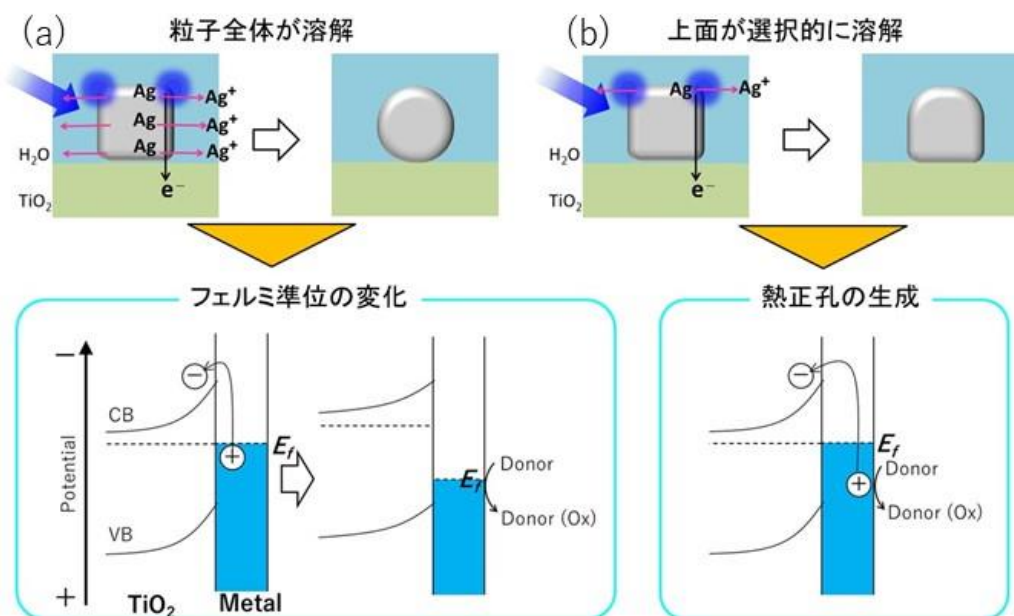


図 3-3 Distal mode 励起による Ag ナノキューブの酸化溶解のイメージ図。

(a) フェルミ準位の変化または (b) 熱正孔の生成によって酸化反応が駆動されるモデル。

### 3.3 Ag ナノキューブ群の光学特性および形状の変化

まず、各共鳴モードを励起した場合に基板全体としての散乱スペクトルの変化を測定し、それに対応する Ag ナノキューブの形状変化を観測することを試みた。これにより、それぞれ異なるスペクトル変化および形状変化の傾向が見られれば、局在電場部位での選択的な形状変化を支持する結果となる。

#### 3.3.1 実験

Ag ナノ粒子をプラズモン誘起電荷分離によって酸化溶解させる場合、基板表面に吸着水が必要である。実際、相対湿度が 0% のときに光照射をおこなっても、スペクトル変化はほぼ観測されず、粒子が溶解しないことが報告されている[9]。また、湿度を高くするほど粒子が速く溶解してスペクトルが大きく変化することも確認されている。基板から離れた Distal mode を励起する場合、Ag ナノキューブの上部も十分に表面吸着水に覆われていなければ、Distal 部位での選択的な酸化溶解を観測できないと考えられる。そのため、相対湿度 (RH) を飽和状態に近い 80% 以上にして光照射を行った。

基板については、走査型電子顕微鏡 (SEM) で粒子形状を高倍率で観察するためには、基板に導電性が必要であるため、ITO (膜厚 150 nm 程度) 被覆基板上に膜厚 40 nm の TiO<sub>2</sub> を製膜した基板を用いた。光照射には Xe ランプ (Luminar Ace, LA-251Xe, Hayashi Watch Works) を用いた。

#### 3.3.2. Distal mode 励起

一辺 80 nm 程度の Ag ナノキューブ (第 2 章で用いたものと同じ分散液) を担持した基板に対し、RH > 80%、420 nm 単色光 (バンドパスフィルター MX0420、半値幅 10 nm、Asahi Spectra)、0.5 mW cm<sup>-2</sup> の強度で 2 h 光照射した。

基板表裏の後方散乱スペクトルの変化を図 3-4a, b に、2 h の光照射前後の Ag ナノキューブ形状 (同一の基板ではない) を図 3-4c, d に示す。図 3-4a の Distal mode ピークは 410 nm → 389 nm で 21 nm のブルーシフト、図 3-4b の Proximal mode ピークは 549 nm → 532 nm で 17 nm のブルーシフトが観測された。Distal mode ピークの方が若干変化が大きい。図 3-4a は表入射であるが、ITO 膜による干渉の影響で Proximal mode もはっきりと確認されている。金属ナノ粒子の局在表面プラズモン共鳴 (LSPR) では粒子のサイズが大きいほど共鳴波長は長波長側に表れるため[10]、ピークがブルーシフトした原因は PICS による酸化溶解で Ag ナノキューブのサイズが減少したためと考えられる。

図 3-4c の SEM 像から、Ag ナノキューブ上部の角が丸くなっている傾向が確認できる。再析出粒子は明確に観測されなかったが、吸着水層が厚いため Ag<sup>+</sup> イオンがより遠くまで移動できるので、プラズモン共鳴の弱い銀ナノ粒子上に析出している可能性が考えられる。Distal mode ピークの変化量が大きいことと、上部の角が丸くなった Ag ナノキューブが多数確認されたことから、Distal mode の励起による選択的酸化溶解が生じていることが示唆さ

れた。

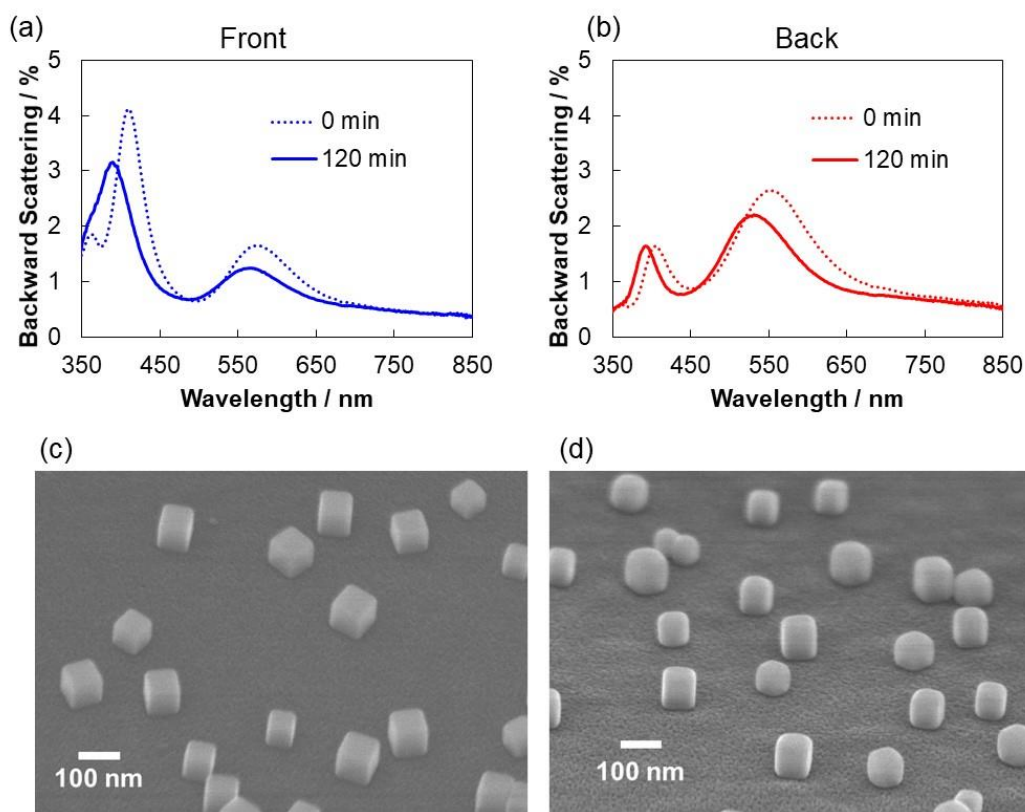


図 3-4 Distal mode を励起した場合の (a) 基板表側、(b) 基板裏側の散乱スペクトル変化。(c) 光照射していない基板と(d) 照射した基板の SEM 像。

### 3.3.3 Proximal mode 励起

Distal mode の励起によるキューブ上部の選択的酸化溶解が示唆されたため、次に Proximal mode の励起によるスペクトル変化及び形状変化の観測を試みた。光照射条件は 620 - 700 nm、 $5 \text{ mW cm}^{-2}$ 、 $\text{RH} > 80\%$  とし、4 h 照射した。光学フィルターにはロングパスフィルター： $\geq 620 \text{ nm}$  (SCF-50S-62R, Sigma Koki)、ショートパスフィルター： $\leq 700 \text{ nm}$  (CLDM-50S, Sigma Koki)を用いている。

Proximal mode は Distal mode よりもピークがブロードであるため、単色光ではなく広い波長域の光を用いた。また、長波長の光はエネルギーが弱く、短波長照射に比べてスペクトル変化が遅いと予想されるため、光強度を Distal mode の励起時よりも強くした。後方散乱スペクトルの変化を以下の図 3-5a, b に、光照射後の Ag ナノキューブ形状を図 3-5c に示す。

図 3-5a の Distal mode ピークは  $409 \rightarrow 398 \text{ nm}$  で  $11 \text{ nm}$  のブルーシフト、図 3-5b の Proximal mode ピークは  $548 \rightarrow 516 \text{ nm}$  で  $32 \text{ nm}$  のブルーシフトが観測された。Proximal mode ピークの方が変化が大きい。図 3-5c の左の SEM 像では、元のキューブ形状を保っているものも多

いが、底部が少しえぐれているような粒子や、上部から底部にかけて細くなっているような粒子が見られる。右の SEM 像では、キューブが上部から底部にかけて明らかに細くなっている様子が確認できる。このような粒子は Distal mode の励起の場合には見られなかったことから、Proximal mode の励起によってキューブ底面での優先的な酸化溶解が生じていることが示唆される。また、Distal mode 励起時に見られた、上部が優先的に丸みを帯びたような形状の粒子がほとんど見られなかったことから、異なる共鳴モードの励起によって形状変化の傾向が異なることが確認された。

以上から、異なる共鳴モードの励起によって、散乱スペクトル変化については、それぞれの共鳴モードに対応したピークが大きくブルーシフトする結果となり、形状変化に関しては、それぞれキューブの上面または底面が選択的にエッチングされる傾向が観測された。これは、LSPR による局在電場の強い部位で熱正孔が生成し、PICS の酸化反応を駆動しているモデル (図 3-3b) を支持する結果である。ただし、分光測定で得られた結果は基板上的 Ag ナノキューブ全体としての変化の傾向であり、実際に各 LSPR モードの変化、つまり色変化が部位選択的な形状変化に対応しているかは必ずしも断言できない。

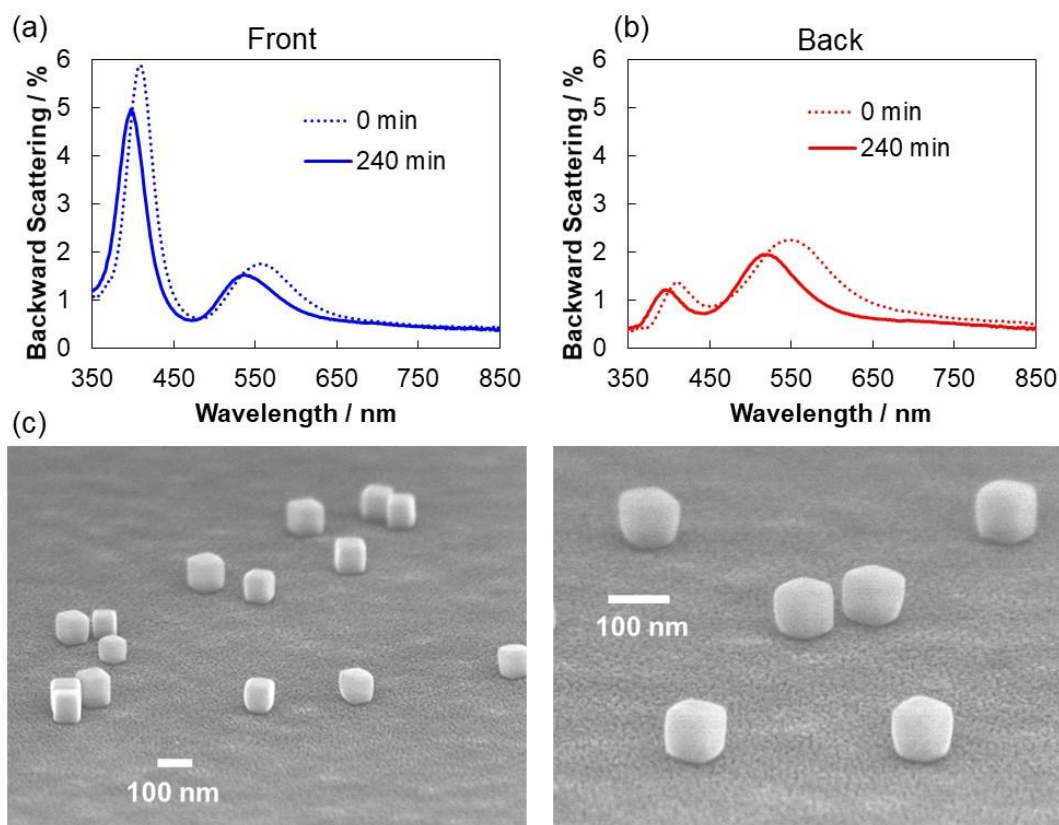


図 3-5 Proximal mode を励起した場合の(a) 基板表側、(b) 基板裏側の散乱スペクトル変化。(c) 光照射後の基板の SEM 像。

### 3.4 単一 Ag ナノキューブの光学特性および形状の変化

各粒子の散乱色変化が部位選択的な形状変化に対応しているのかを直接観測するため、暗視野顕微鏡と SEM を用いた同一粒子の観測を試みた。暗視野顕微鏡は、プローブ光を基板に対して斜めから入射させるため、プローブ光自身は検出されず基板上の粒子の散乱光のみを観測できる[11]。単一粒子からの散乱光および、周囲の屈折率変化による散乱色変化も観測できるため[12]、バイオセンサ[13]や化学反応のセンシング[14]などに利用されている。3.2 節で紹介したように、当研究室でも暗視野顕微鏡を用いて、PICS による銀の酸化溶解に基づく Ag ナノスフィアの散乱色変化を観測している[4]。暗視野顕微鏡で見られたそれぞれの粒子は、基板上に傷などをつけて目印とすることで SEM による観測が可能となる。これにより、PICS による Ag ナノキューブの散乱色変化と形状変化を対応づけて直接観測できるようになる。

#### 3.4.1 実験

暗視野観察に用いた顕微鏡の仕様は以下の通りである。

- ・システム生物顕微鏡 BX51 (Olympus)

落射蛍光システム U-LH100HGAPO

対物レンズ 100 倍対物レンズ(UMPlanFl-BDP 100x)

※油浸レンズを用いないため、レンズとサンプル間の媒質は空気である (屈折率  $n = 1$ )。開口数(NA)が 0.9 であるため、暗視野像観察時の光の入射角  $\theta$  は、 $NA = n \sin \theta$  の式から、 $\theta = 64^\circ$  となる。

暗視野像観察用光源 100 W 超高圧水銀ランプ(USH-103OL)

- ・ CCD カメラ(浜松ホトニクス)

デジタル 3CCD カメラ C7780-20

画像取得ソフトウェア HC Image (Ver1.1.3.1)

基板については、ITO(150 nm 厚)被覆ガラス基板に膜厚 120 nm 程度の  $\text{TiO}_2$  を製膜することで、第 2 章 2.4 節で紹介したように薄膜の干渉を利用して基板表側から Distal mode と Proximal mode の散乱光色が明確に観測可能な基板とした。作製した基板に一辺  $105 \pm 15.7$  nm の Ag ナノキューブを担持した ( $2 \times 10^7$  particles  $\text{cm}^{-2}$ )。基板表側の散乱スペクトルを図 3-6a に示す。410 nm と 617 nm にそれぞれピークが見られる。第 2 章で行った有限差分時間領域 (FDTD) 法によるシミュレーション計算により、一辺 100 nm の Ag ナノキューブが glass / ITO (150 nm) /  $\text{TiO}_2$  (120 nm) の基板に 2 nm 離れて担持されているモデルで後方散乱スペクトルを求めると、図 3-6b に示すように、それぞれ短波長側のピークが Distal mode、長波長側のピークが Proximal mode に対応している。FDTD 計算で用いた ITO の屈折率は文献値[15]をもとにしている。

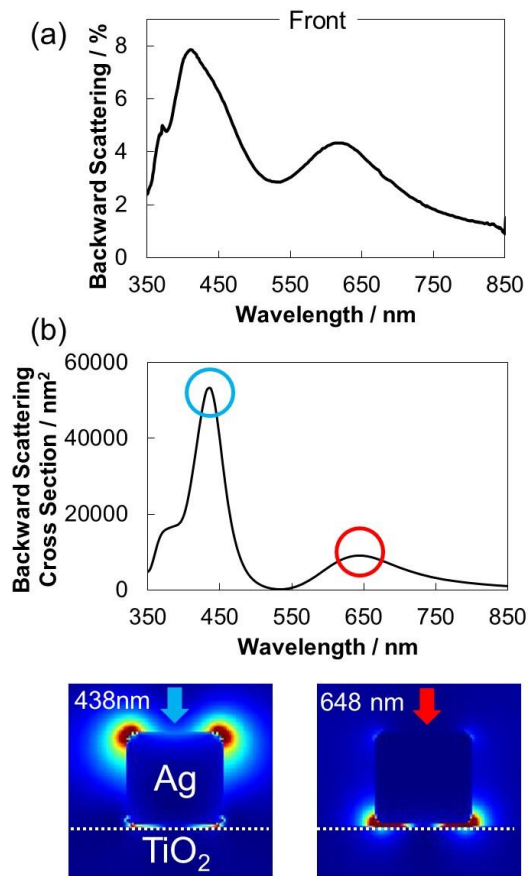


図 3-6 (a) Ag ナノキューブ担持酸化チタン基板の表側の後方散乱スペクトル。  
 (b) FDTD 計算から求めた 120 nm TiO<sub>2</sub> 薄膜上の Ag ナノキューブ(一辺 100 nm)の後方散乱スペクトルおよびピークに対応した電場強度分布。

### 3.4.2 光照射前の粒子観察

光照射していない粒子の観測結果を図 3-7a, b に示す。粒子の配置から、暗視野顕微鏡で観測した粒子と同一の粒子を SEM でも観測できていることがわかる。図 3-7c は基板上的の銀ナノキューブ (粒子 a1, a2, a3) の暗視野像である。Distal mode に基づく青色と、Proximal mode に基づく赤色の散乱光が重なっている様子が観測される。暗視野顕微鏡で観測したものと同一の粒子 a1, a2, a3 を SEM で観察した (図 3-7d)。粒子 a2 は a1, a3 に比べて小さく、散乱光も暗いが、粒子体積が大きいほど散乱光が強いこと[16]を考慮すれば、リーズナブルな結果である。以上から、ここで得られた Ag ナノキューブ担持酸化チタン基板は、各共鳴モードを励起した場合の散乱色変化および形状変化の観測に適していると考えられる。

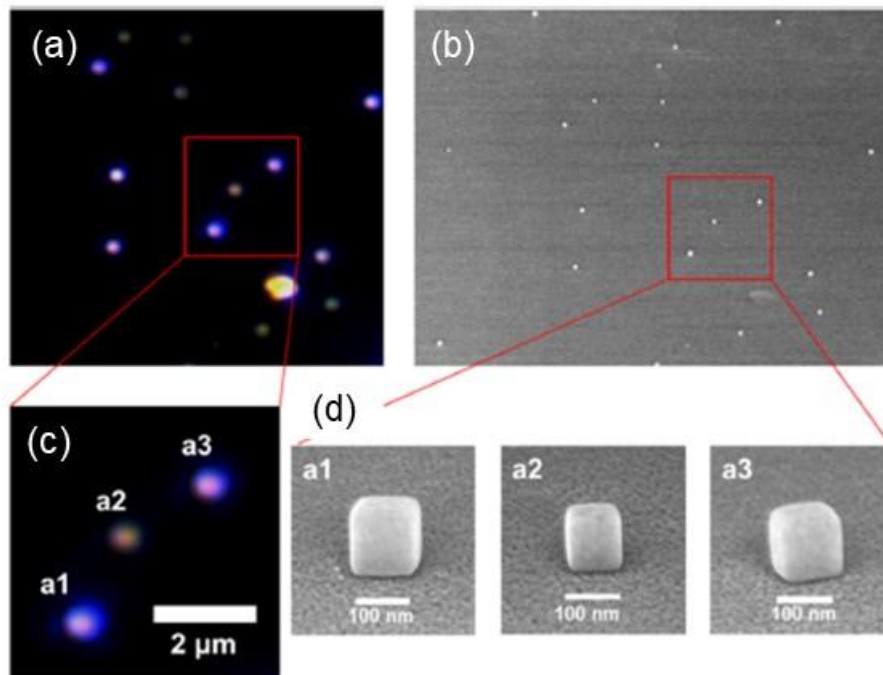


図 3-7 (a, c) 基板上 Ag ナノキューブの暗視野像。  
(b, d) 暗視野像に対応する同一粒子の SEM 像。

### 3.4.3 Distal mode 励起

基板全体のスペクトル変化の実験では、空気中で光照射を行っていたが、酸素の存在が Ag ナノキューブの酸化溶解に影響を及ぼす可能性があるため[17]、本実験では湿潤窒素雰囲気下で光照射を行った。Distal mode のみを励起するために 420 nm の単色光 ( $5 \text{ mW cm}^{-2}$ ) を、窒素雰囲気下 RH>80% で 12 h 照射した。Distal mode はシャープなピークであるため、単色光を照射し、ブロードな Proximal mode の励起を抑えた。結果を図 3-8 に示す。Ag ナノキューブの Distal mode による青色散乱光が減少し、Proximal mode に基づく赤色散乱光を示す粒子が多数観測された。そうした粒子 (b1, b3, b4, b5) は確かにキューブ上部の角がエッチングにより丸みを帯びていることがわかる。FDTD シミュレーションで、キューブ上面の曲率半径を 10 nm から 30 nm に増加させると、ほぼ Distal mode の散乱ピークのみが変化した (図 3-9)。やはり暗視野像の色変化と対応する。一方で粒子 b2 のように全体的にやや丸みを帯びた粒子も観察された。散乱色は赤色ではなく緑色に変化している。底面もエッチングされることで基板との接触面積が減少し、基板の屈折率の影響を受けにくくなり Proximal mode の共鳴波長がブルーシフトした可能性が考えられる。粒子全体がエッチングされた原因は、Distal mode を励起した場合、キューブ上面だけでなく、底面にも若干の局在電場が生じること (図 3-6b) が考えられる。また、Ag ナノキューブを覆う保護剤の厚みや、場所ごとに酸化チタンの親水性が異なり、吸着水の厚さも一様でない可能性がある。いずれにせよ、

Distal mode の選択的励起によってキューブの上面が優先的にエッチングされ、それに伴い Distal mode に基づく青色の散乱光が減少することが明らかとなった。つまり、局在電場の強い部位で熱正孔が生じ、それが  $\text{Ag}^+$  として放出されることで酸化反応が駆動されるモデルを支持する結果が得られた。

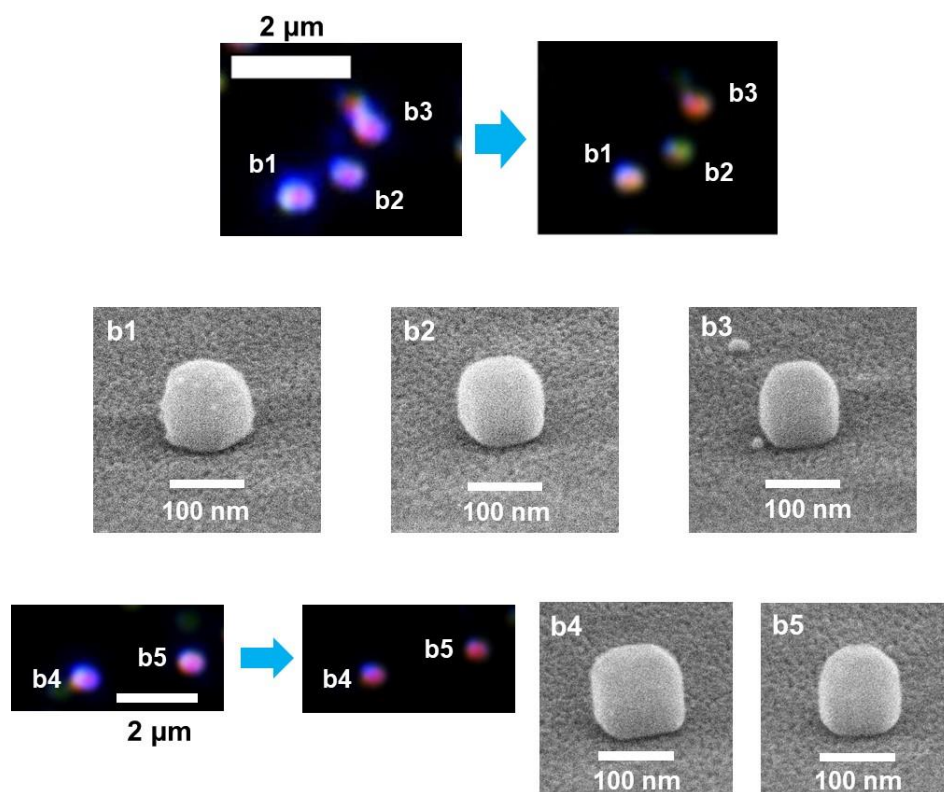


図 3-8 Distal mode 励起時の暗視野像変化および対応する粒子の光照射後の SEM 像。



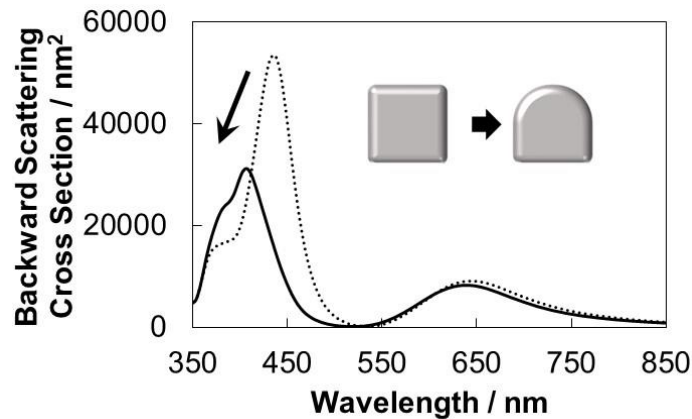


図 3-9 キューブ上面のみが丸みを帯びた場合の散乱スペクトル変化の FDTD 計算結果。

### 3.4.4 Proximal mode 励起

Distal mode 励起による部位選択的な形状変化が達成されたことから、Proximal mode 励起によっても同様に部位選択的变化が可能と期待される。光照射条件は 620–700 nm、15 mW cm<sup>-2</sup>、窒素雰囲気下 RH > 80 %、1 h とした。

粒子 c4 を除いて、明確に底面がえぐれており (図 3-10)、暗視野像でも赤色が弱くなっていることが確認できる。FDTD シミュレーションで、キューブ底面の曲率半径を 10 nm から 30 nm に増加させると、Proximal mode の散乱ピークが大きくブルーシフトし、赤色の散乱が減少した実験結果と対応している (図 3-11)。粒子 c4 は斜めに傾いており、暗視野像では光照射前より明るくなっていることが分かる。基板上的キューブに対して、真上 (入射角 0°) からではなく斜めから光を入射させた場合、入射角の増加に伴って消光強度が増加し、分裂した二つのピークが一つのピークに近づいていくことが報告されており [18]、粒子 c4 も斜めになったことで散乱が増大したものと考えられる。斜めになる理由については、底面で酸化溶解が生じ、すぐに再析出が生じることで再析出粒子がキューブ全体を底から持ち上げている可能性が考えられる。

以上から、Proximal mode 励起によってキューブ底面の部位選択的なエッチングが可能であることが示され、局在電場の強い部位で生じる熱正孔が酸化反応を駆動していると考えられる。

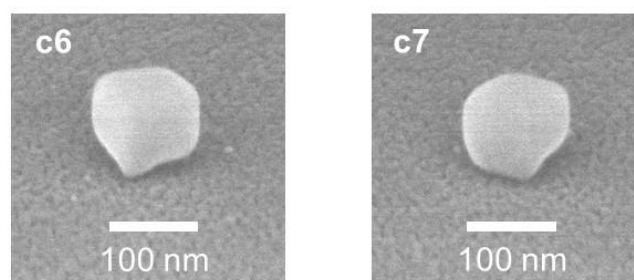
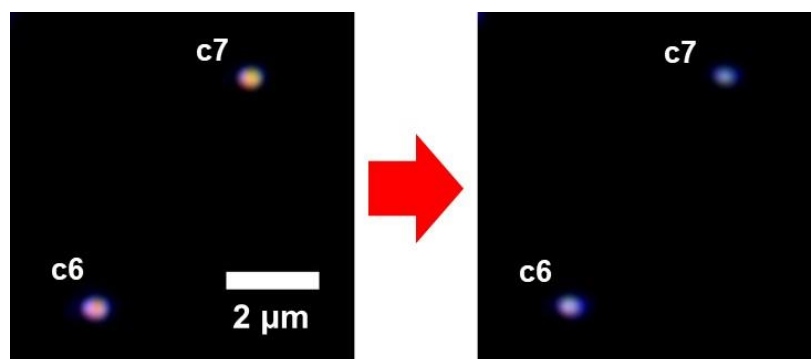
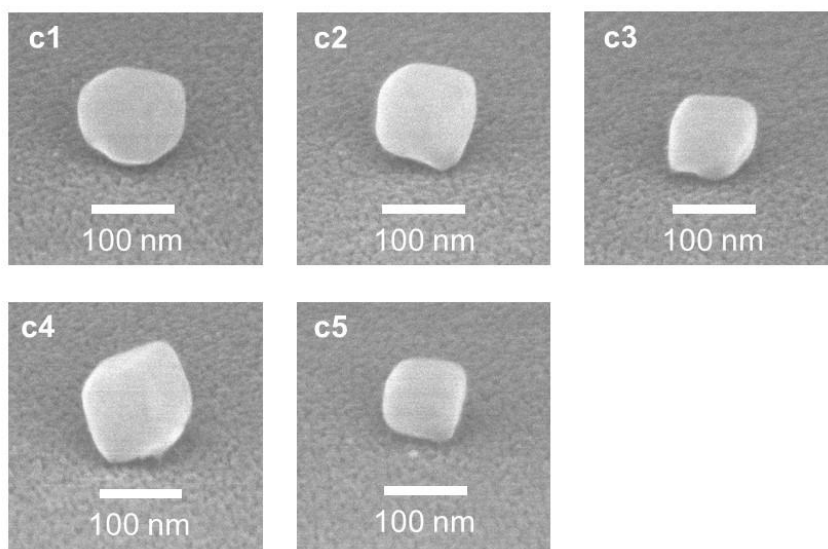
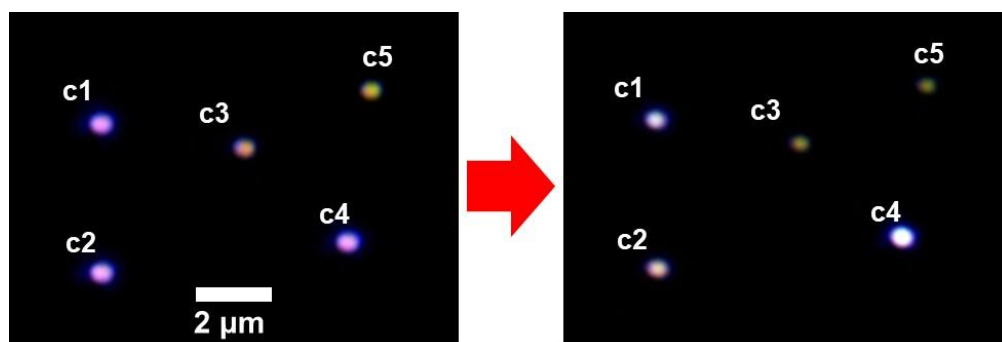


図 3-10 Proximal mode 励起時の暗視野像変化および対応する粒子の照射後の SEM 像。

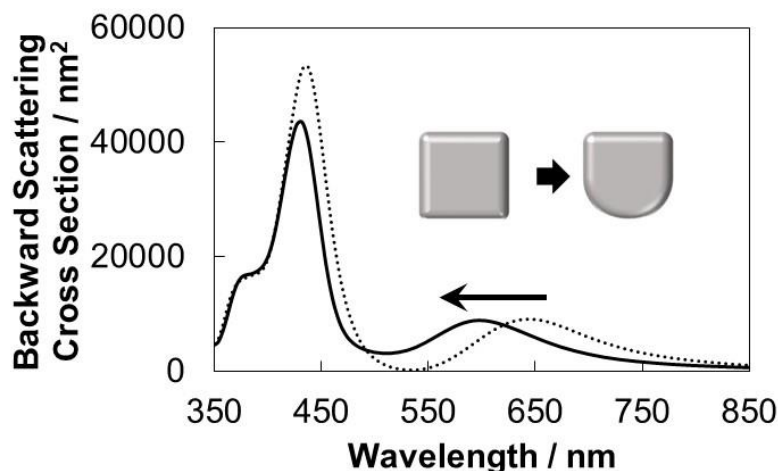


図 3-11 キューブ底部のみが丸みを帯びた場合の散乱スペクトル変化の FDTD 計算結果。

### 3.5 形状変化における熱の影響

上述の結果から、Ag ナノキューブの部位選択的な形状変化の達成により、PICS の酸化反応は局在電場の強い部位で熱正孔が生じて駆動されるモデルが支持される。一方で、粒子が熱によって変形したという可能性は、低湿度では変形が起こらなかったことなどから否定されると考えられる。低湿度では吸着水を介した、あるいは吸着水の揮発による熱の散逸が起きにくいいため、発熱が変形の主因であれば、低湿度の方が変形しやすくなるはずだからである。しかし、光照射下における粒子の温度を測定することは困難であり、その温度において粒子が変形しうるのかについても、明らかではない。そこで、有限要素法 (FEM) による熱伝導のシミュレーション計算を行い、プラズモン共鳴による Ag ナノキューブの温度上昇について検討した。シミュレーション計算については、大阪大学 宮坂研究室との共同研究で、瀬戸浦 健仁 博士、伊都 将司 准教授、宮坂 博 教授のご協力のもと行った。

#### 3.5.1 Ag ナノキューブの光吸収および光散乱

金属の温度が異なると誘電率も変化するため[19]、まず FDTD 法を使って、ナノキューブの吸収および散乱スペクトルを、室温(283 K)および高温条件の 598 K において計算した。Ag ナノキューブは一辺 80 nm、角の曲率半径 10 nm とし、基板は ITO (膜厚 60 nm) 上に酸化チタン (膜厚 40 nm) が製膜され、酸化チタンとキューブとの gap は 2 nm、周囲の媒体は空気とした[20]。室温における銀の誘電関数は Johnson らの実験データがよく用いられる[21]。一方、Otter らは、283 K および 598 K における銀の誘電率を測定しているが、測定データの波長レンジが 440 – 640 nm に限られている[22]。そのため、380 – 440 nm の波長範囲では Johnson らのデータを使って室温のみでスペクトルを計算した。波長 440 – 640 nm の範囲においては、Otter の誘電率で室温と 598 K のスペクトルを計算した。他の物質の誘電率は温度に依存しないと仮定している。

室温で得られた計算結果は、表入射時の散乱スペクトルではピークが 400 nm と 530 nm に見られ (図 3-12a)、3.3.1 節の実験結果と概ね一致した。次に、温度計算のために必要な光吸収断面積  $C_{\text{abs}}$  を図 3-12b に示す。ピークの見やすさのため片対数プロットで表示してある。吸収スペクトルにおいても、ピークが 400 nm と 530 nm に見られた。温度効果については、室温から 598 K へと大きく温度上昇させても、スペクトルに大きな違いはなかった。詳細は以下で示すが、本節では室温から 50 K 程度までの温度上昇を議論するため、 $C_{\text{abs}}$  の温度変化は無視できる。以上から、温度計算においては、室温における 2 つの吸収ピークの  $C_{\text{abs}}$  を用いることにした。 $C_{\text{abs}}(400 \text{ nm}) = 3.89 \times 10^{-14} [\text{m}^2]$ 、 $C_{\text{abs}}(530 \text{ nm}) = 2.11 \times 10^{-15} [\text{m}^2]$  である。

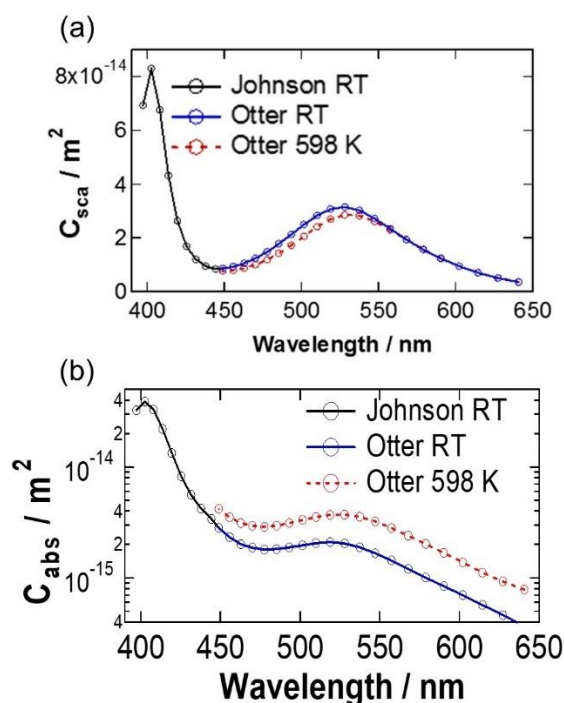


図 3-12 FDTD 計算から求めた、室温および 598 K における Ag nanocube の (a) 散乱および (b) 吸収スペクトル。

### 3.5.2 温度上昇の計算

ここでは、光照射による銀ナノキューブの温度上昇を、熱伝導方程式に基づいて見積もる。考えられる最高の温度上昇を見積もるために、銀ナノキューブが吸収した光エネルギーは、PICS または輻射緩和には消費されず、100%が熱に変換されると仮定する。ナノ粒子の吸収エネルギー  $Q$  [W] は励起波長における単一ナノキューブの吸収断面積  $C_{\text{abs}}$  [ $\text{m}^2$ ] と単位面積あたりの励起光強度  $I$  [ $\text{W m}^{-2}$ ] の積で表される[23]。

上述の FDTD 法で得た  $C_{\text{abs}}$  に基づいて、ナノキューブの温度上昇を計算する。温度計算には、ポアソンとラプラスの熱伝導方程式を適用し、有限要素法によって数値解を求めた

[24]。温度計算のジオメトリーは、FDTD法で使ったものを、計算の簡単のために2次元化(x-z)して用いた。シミュレーションでの入力変数は、均一熱源として単一Agナノキューブに与える $Q$  [W]のみであり、出力はx-z平面における定常2次元温度マップである。また、定常光を照射した場合、ナノ粒子の温度はサブマイクロ秒で定常状態に達し、熱伝導率の高い金属ナノ粒子内部の温度は均一となることが知られている[25,26]。ここで用いたポアソンとラプラスの熱伝導方程式は以下の通りである。

$$k_{\text{NP}}\nabla^2 T(x,z) = Q(x,z), k_{\text{med}}\nabla^2 T(x,z) = 0, k_{\text{sub}}\nabla^2 T(x,z) = 0$$

$k_{\text{NP}}$ ,  $k_{\text{med}}$ ,  $k_{\text{sub}}$  はそれぞれ、ナノ粒子、周囲の媒質、基板の熱伝導率であり、 $Q$  が熱源、 $T$  が温度である。

吸着水層 (2 nm) 有り無しについて、定常状態における粒子温度を励起光強度の変数として計算した。図 3-13a に示すように照射光強度が  $1 \times 10^5 \text{ mW cm}^{-2}$  以下であれば、400 nm (distal mode)、530 nm (proximal mode) いずれの波長でも、吸着水の有無にかかわらずキューブの温度上昇は 1 K よりはるかに小さい結果となった。この光強度は、上述の光照射実験 ( $5 - 15 \text{ mW cm}^{-2}$ ) よりも 4 桁大きい値である。キューブと酸化チタンとのギャップが 2 nm 以下の場合には、熱が基板に逃げるため、昇温はさらに低い。昇温効果の高かった 400 nm 光照射の場合、さらに 1000 倍の強度である  $1 \times 10^8 \text{ mW cm}^{-2}$  の強度の光を照射した場合 (ギャップ = 2 nm) の温度分布を図 3-13b, c に示す。吸着水層がある場合には、ない場合に比べ、熱が基板に逃げやすく、昇温が小さい。これに対して酸化チタン上銀ナノ粒子の光誘起形状変化の実験においては、湿度が高い、つまり吸着水層が厚い方が大きく形状変化するするため[3,4,9]、やはりこの点からも熱による形状変化とは考えにくい。

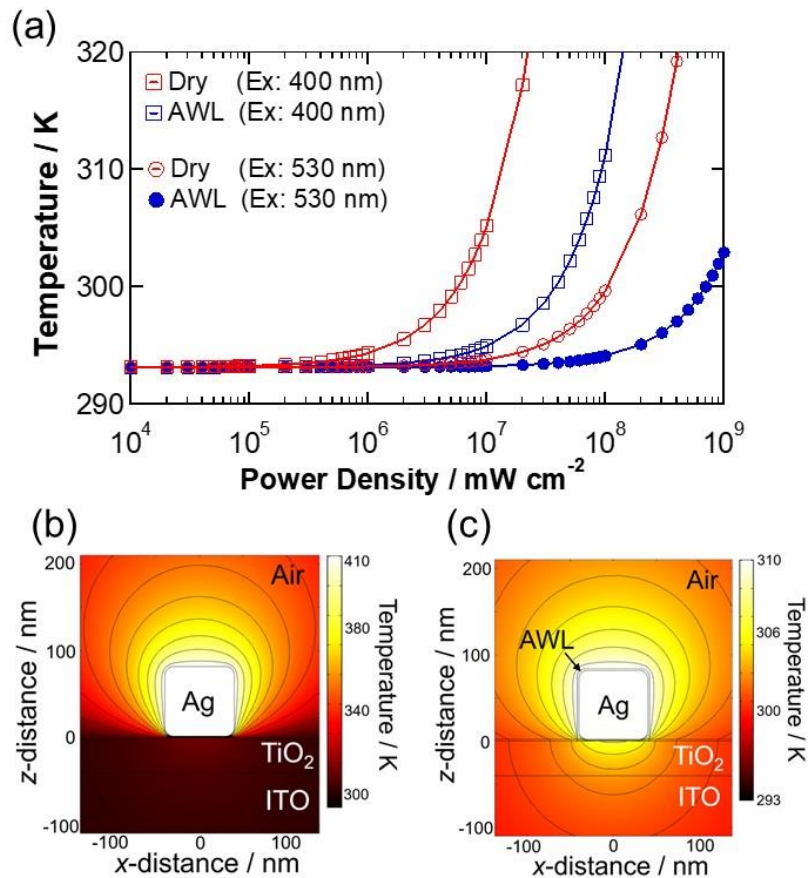


図 3-13 (a) 吸着水層有り無しの場合における Ag ナノキューブの温度上昇の光強度依存性の計算結果。

$1 \times 10^8 \text{ mW cm}^{-2}$  の照射下における、吸着水層 (a) 有りと (b) 無しの場合の温度分布。

### 3.5.3 粒子が集団の場合の温度上昇

上述の計算結果は単一粒子に対するものであり、粒子密度が上がれば集団効果により熱の横方向への散逸が制限され、昇温しやすくなる[27]。ナノ粒子数が膨大な場合について基板上的ナノ粒子集団を周期的な配列とみなし、熱伝導方程式を解析的に解くアプローチが研究されてきた[28]。ここでは、Baffou らが導いた集団的光熱効果の解析解に基づき[29]、粒子密度と照射光強度に対する温度上昇の依存性を計算した。粒子は無限遠の周期的な正方配列とし、すべての粒子が均一な強度で照射される場合を考えた。その結果を図 3-14 に示す。3.3.2 節で用いた程度の粒子密度 ( $\sim 2 \times 10^7 \text{ particles cm}^{-2}$ ) であれば、光強度が  $100 \text{ mW cm}^{-2}$  でも、昇温は 1 K 以下だと計算される。

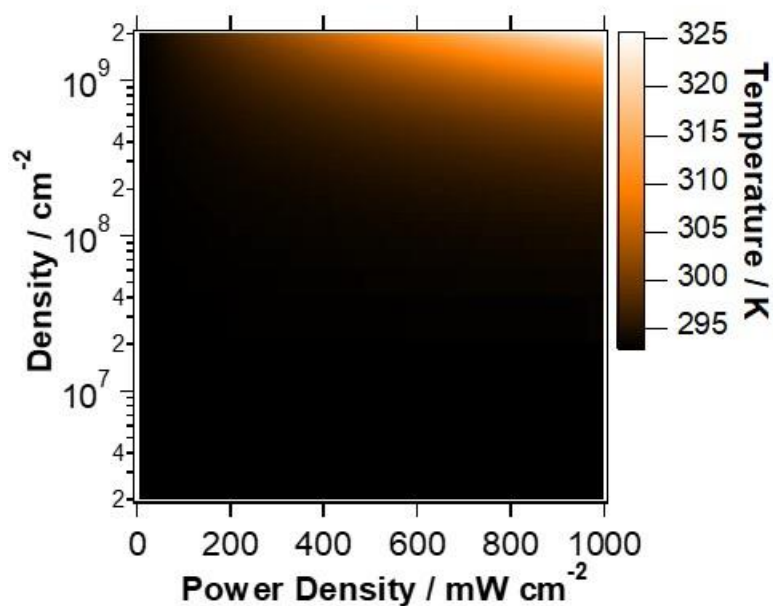


図 3-14 正方配列した Ag ナノキューブ集団の温度上昇の光強度および粒子密度依存性の計算結果。

#### 3.5.4 Ag ナノキューブを加熱した場合の形状変化

実際に、Ag ナノキューブを加熱した場合の変化についても検討した。電気炉に Ag ナノキューブ担持酸化チタン基板 (glass/TiO<sub>2</sub> (40 nm)) を入れ、200 °C (473 K) の高温で 2 h 保った場合、図 3-15a, b に示すようにスペクトルがほぼ保たれ、粒子の形状が大きく変化していないことが示唆された。実際、SEM で観察しても明確な形状変化は認められなかった (図 3-15c)。以上から、光照射に伴う部位選択的の形状変化に対するプラズモン共鳴による発熱の効果は無視でき、PICS のみによって進行していると結論付けられる。

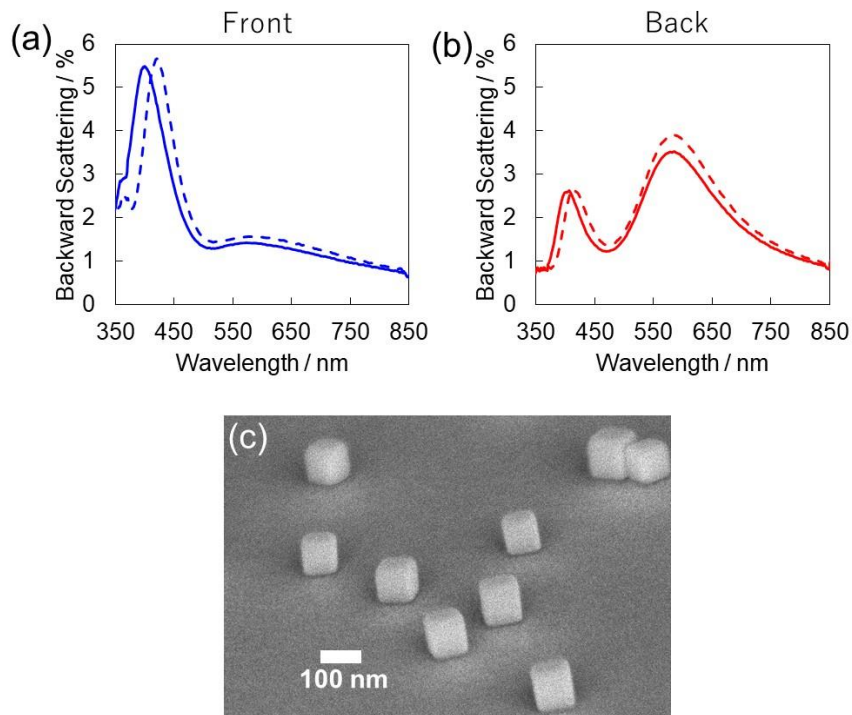


図 3-15 200 °Cでの加熱前後の Ag ナノキューブ担持基板の (a) 表側、(b) 裏側の散乱スペクトル（加熱前が破線、加熱後は実線）。(c) 加熱後の Ag ナノキューブの SEM 像。

### 3.6 熱電子の平均自由行程について

Ag ナノキューブの各共鳴モードの励起により部位選択的な形状変化が可能だと示されたことから、局在電場の強い部位で優先的に熱正孔が生じることで銀の酸化溶解が進行していると考えられる。しかし、Distal mode 励起の場合を考えると、酸化チタンとの界面から離れたキューブ上面で、熱電子、正孔対が生じ、その熱電子が酸化チタンとの界面まで移動し、酸化チタン側へ注入される必要がある。エネルギーの高い熱電子は移動の過程で、他の低エネルギーの電子または、格子振動（フォノン）によって散乱されエネルギーが損失するため、全ての熱電子が光励起によって得たエネルギーを保ったまま酸化チタンとの界面まで移動できるわけではない。熱電子が散乱されることなく移動できる平均の距離（平均自由行程）は、熱電子のエネルギーによって異なるが、Ag と  $\text{TiO}_2$  の間の理想的なショットキー障壁 (0.84 eV) [30,31]をちょうど越えられるエネルギー ( $E - E_F$ ,  $E_F$  は Ag のフェルミエネルギー) を持った熱電子を仮定すると、文献値[32]から 56 nm 程度と推定される。

ここで、酸化チタンとの界面から距離  $L$  (80–100 nm) 離れたキューブ上面で生じた熱電子が界面に対して垂直に移動すると仮定し、界面までエネルギーの損失なく移動できる確率  $P$  を考えると、平均自由行程を  $l_e$  (56 nm) として、

$$P = e^{-\frac{L}{l_e}}$$
 で与えられるため[33]、 $P = 0.17 - 0.24$  となる。つまり、Distal mode 励起で



キューブ上面に生じた熱電子のうち、ショットキー障壁をちょうど越えられる程度のエネルギーのものであれば、20%程度が界面まで損失なく移動できることになる。一方、Proximal mode 励起の場合は熱電子が全て界面近傍に生じる。これは Distal mode 励起による熱電子注入の効率が Proximal mode 励起の場合よりも低くなることを示している。また、実際には熱電子の進む方向は不規則であるため、上面から界面まで垂直に最短距離で進む熱電子はさらに少ないと考えられる。ただし、Distal mode は波長 400 nm 程度 ( $\sim 3$  eV) の高エネルギーの光によって励起されるため、多少のエネルギー損失があってもショットキー障壁を越えて酸化チタン側へ注入され得ると考えられる。いずれにせよキューブ上面で生じた熱電子は、効率は低いものの理論上は酸化チタン側へ注入され、PICS を引き起こすことが可能であるため、熱正孔による Ag ナノキューブの部位選択的な形状変化を十分に説明できる。

### 3.7 まとめ

本章では、プラズモン誘起電荷分離 (PICS) において未解明であった酸化反応機構を明らかにすることを目的とし、酸化チタン上 Ag ナノキューブの部位選択的な形状制御を試みた。その結果、図 3-16a に示すようにキューブ上面の Distal mode を励起した場合は、上面がエッチングされ、底面の Proximal mode を励起した場合は底面がエッチングされ、部位選択的な形状制御が可能であることが示された。形状変化に対する熱の影響もシミュレーション計算と実験から検討し、熱が与える影響は無視できることを示した。以上の結果から、局在電場の強い部位において、優先的に熱正孔が生じ、それが  $\text{Ag}^+$  として放出されることで銀の酸化溶解が進行していることが明らかとなった。すなわち、PICS による銀の酸化反応はフェルミ準位の変化ではなく、熱正孔に基づいていると考えられる (図 3-16b)。熱正孔による酸化反応を実験的に直接観測した例は調べた限りでは、これが初めてである。PICS による他の反応も同様の原理により進行する可能性があり、本章で得られた知見は、高効率、高機能な PICS 光触媒や光電変換素子の開発につながると期待される。例えば、適切な p 型半導体とナノ粒子を組み合わせ、ナノ粒子中に生じた熱正孔を半導体側へ注入することで、熱正孔の酸化力を保持できると考えられる。これにより、多電子移動反応の駆動や酸化エネルギー貯蔵型光触媒として夜間にも反応させることなどが可能になると期待される。

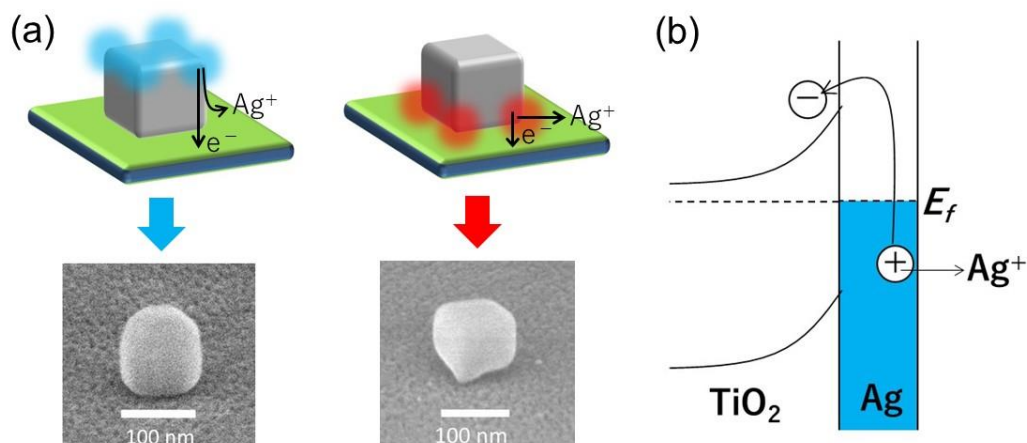


図 3-16 (a) 熱正孔による酸化反応に基づく Ag ナノキューブの部位選択的形狀変化。  
 (b) 熱正孔の生成によって銀の酸化溶解反応が駆動されるモデル。

### 3.8 参考文献

- [1] Y. Takahashi, Y. Furukawa, T. Ishida, S. Yamada, *Nanoscale* **2016**, 8, 8520.
- [2] H. Minamimoto, T. Tada, R. Futashima, X. Li, K. Suzuki, S. Yasuda, K. Murakoshi, *J. Phys. Chem. C* **2016**, 120, 16051.
- [3] E. Kazuma, N. Sakai, T. Tatsuma, *Chem. Commun.* **2011**, 47, 5777.
- [4] I. Tanabe and T. Tatsuma, *Nano Lett.* **2012**, 12, 5418.
- [5] E. Kazuma, T. Tatsuma, *Adv. Mater. Interfaces* **2014**, 1, 1400066.
- [6] A. Furube, L. Du, K. Hara, R. Katoh, M. Tachiya, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 14852.
- [7] H. Nishi, T. Tatsuma, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2016**, 55, 10771.
- [8] C. Wang, D. Astruc, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, 43, 7188.
- [9] T. Tatsuma, H. Nishi, T. Ishida, *Chem. Sci.* **2017**, 8, 3325.
- [10] K. Matsubara, K. L. Kelly, N. Sakai, T. Tatsuma, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, 10, 2263.
- [11] T. Jensen, L. Kelly, A. Lazarides, G. C. Schatz, *J. Cluster Sci.* **1999**, 2, 295.
- [12] M. Hu, C. Novo, A. Funston, H. Wang, H. Staleva, S. Zou, P. Mulvaney, Y. Xia, G. V. Hartland, *J. Mater. Chem.* **2008**, 18, 1949.
- [13] J. J. Mock, D. R. Smith, S. Schultz, *Nano Lett.* **2003**, 3, 485.
- [14] I. Ament, J. Prasad, A. Henkel, S. Schmachtel, C. Sönnichsen, *Nano Lett.* **2012**, 12, 1092.
- [15] L. Shi, C. Jing, W. Ma, D.-W. Li, J. E. Halls, F. Marken, Y.-T. Long, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 1.
- [16] T. A. F. Konig, P. A. Ledin, J. Kerszulis, M. A. Mahmoud, M. A. El-Sayed, J. R. Reynolds, V. V. Tsukruk, *ACS Nano* **2014**, 8, 6182.
- [17] P. K. Jain, K. S. Lee, I. H. E.-Sayed, M. A. E.-Sayed, *J. Phys. Chem. B* **2006**, 110, 7238.

- [17] K. Kawahara, K. Suzuki, Y. Ohko, T. Tatsuma, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, 7, 3851.
- [18] A. Bottomley, D. Prezgot, A. Staff, A. Ianoul, *Nanoscale* **2012**, 4, 6374.
- [19] K. Setoura, D. Werner, S. Hashimoto, *J. Phys. Chem. C* **2012**, 116, 15458.
- [20] E. Ringe, J. M. McMahon, K. Sohn, C. Cobley, Y. Xia, J. Huang, G. C. Schatz, L. D. Marks, R. P. Van Duyne, *J. Phys. Chem. C* **2010**, 114, 12511.
- [21] P. B. Johnson, R. W. Christy, *Phys. Rev. B* **1972**, 6, 4370.
- [22] M. Otter, *Eur. Phys. J. A* **1961**, 161, 539.
- [23] A. O. Govorov, H. H. Richardson, *Nano Today* **2007**, 2, 30.
- [24] K. Setoura, Y. Okada, D. Werner, S. Hashimoto, *ACS Nano* **2013**, 7, 7874.
- [25] G. Baffou, R. Quidant, *Laser Photonics Rev.* **2013**, 7, 171.
- [26] P. Keblinski, D. G. Cahill, A. Bodapati, C. R. Sullivan, T. A. Taton, *J. Appl. Phys.* **2006**, 100, 054305.
- [27] H. H. Richardson, M. T. Carlson, P. J. Tandler, P. Hernandez, A. O. Govorov, *Nano Lett* **2009**, 9, 1139.
- [28] A. O. Govorov, W. Zhang, T. Skeini, H. Richardson, J. Lee, N. A. Kotov, *Nanoscale Res. Lett.* **2006**, 1, 84.
- [29] G. Baffou, P. Berto, E. B. Urena, R. Quidant, S. Monneret, J. Polleux, H. Rigneault, *ACS Nano* **2013**, 7, 6478.
- [30] A. W. Dweydari, C. H. B. Mee, *Phys. Status Solidi A* **1973**, 17, 247.
- [31] R. Könenkamp, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **2000**, 61, 11057.
- [32] K. W. Frese Jr., C. Chen, *J. Electrochem. Soc.* **1992**, 139, 3234.
- [33] A. V. Uskov, I. E. Protsenko, R. S. Ikhsanov, V. E. Babicheva, S. V. Zhukovsky, A. V. Lavrinenko, E. P. O'Reilly, H. X. Xu, *Nanoscale* **2014**, 6, 4716.



## 第 4 章

# Ag ナノ粒子の部位選択的な 酸化溶解反応の応用

## 第4章 Ag ナノ粒子の部位選択的な酸化溶解反応の応用

### 4.1 緒言

本章では、第3章で示された Ag ナノキューブの部位選択的な酸化溶解の応用について検討した。まず、4.2 節では、第2章で報告した非対称散乱挙動[1,2]について、Ag ナノキューブの部位選択的な酸化溶解による形状変化と組み合わせることで、高機能化を試みた。ただし、酸化溶解が可能だということは同時に、酸化チタン上 Ag ナノキューブが光に対して不安定であることを意味している。そのため、第2章で報告した、Ag ナノキューブ担持酸化チタン薄膜に基づく非対称散乱基板[1]や透明映写スクリーン[3]は、安定性が実用化への課題となる。そこで、4.3 節ではポリ塩化ビニル (PVC) 薄膜によるキューブの被覆やプラズモン誘起電荷分離 (PICS) を生じない基板の利用などにより、安定性を改善する方法を検討した。4.4 節では、PICS による Ag の酸化溶解を利用し、Ag ナノ立方体合成時の成長過程において部位選択的に銀の析出を抑制することで基板上での異方的な粒子成長を試みた。

### 4.2 酸化チタン上銀ナノキューブの非対称散乱挙動の高機能化

部位選択的な形状制御によって銀ナノキューブの上面または底面を優先的に酸化溶解させれば、それぞれ Distal mode、Proximal mode に由来する光散乱が大きく変化すると期待される。これを利用して非対称散乱挙動の高機能化を試みた。

#### 4.2.1 Proximal mode 励起

ガラス板上に膜厚 40 nm 程度の酸化チタンを被覆し、その上に Ag ナノキューブ ( $85 \pm 13$  nm) を担持して ( $\sim 2 \times 10^8$  particles  $\text{cm}^{-2}$ )、Proximal mode の励起によるキューブ底面の部位選択的な酸化溶解を試みた。

基板に対し、窒素雰囲気下、相対湿度 50–60% で波長 580 nm の単色光 ( $5 \text{ mW cm}^{-2}$ ) を裏側から 6 h 照射することで Proximal mode のみを励起した。図 4-1a, b に基板表側と裏側の後方散乱スペクトルの変化を示す。表側の Distal mode ピークの変化はわずかだが、裏側の Proximal mode ピークは大きくブルーシフトしている。これは、第3章でも示したように、底面が酸化溶解によりエッチングされることで、高屈折率の酸化チタンと Ag ナノキューブの接触面積が減少したことによるものと考えられる (図 4-1d)。

図 4-1c に示すように表側から光入射した場合は Distal mode の青色散乱のみが強く観測されるため、底面がエッチングされていても変化がわからないが、裏側から光入射した場合 Proximal mode の散乱光色を観測できるため、黄色から青緑色への変化を視認できる (図 4-1d)。

この結果に基づき、マスキングにより基板の一部にのみ光照射を行うことで光描画を試みた。その結果、表側からは基板を通して背景が見えるにも関わらず裏面の絵柄はほとんど

見えず (図 4-1e,g)、しかし裏側からは絵柄を明瞭に見ることができた (図 4-1f,h)。これにより、一方向からのみ画像を視認できる半透明光学材料の作製に成功した。

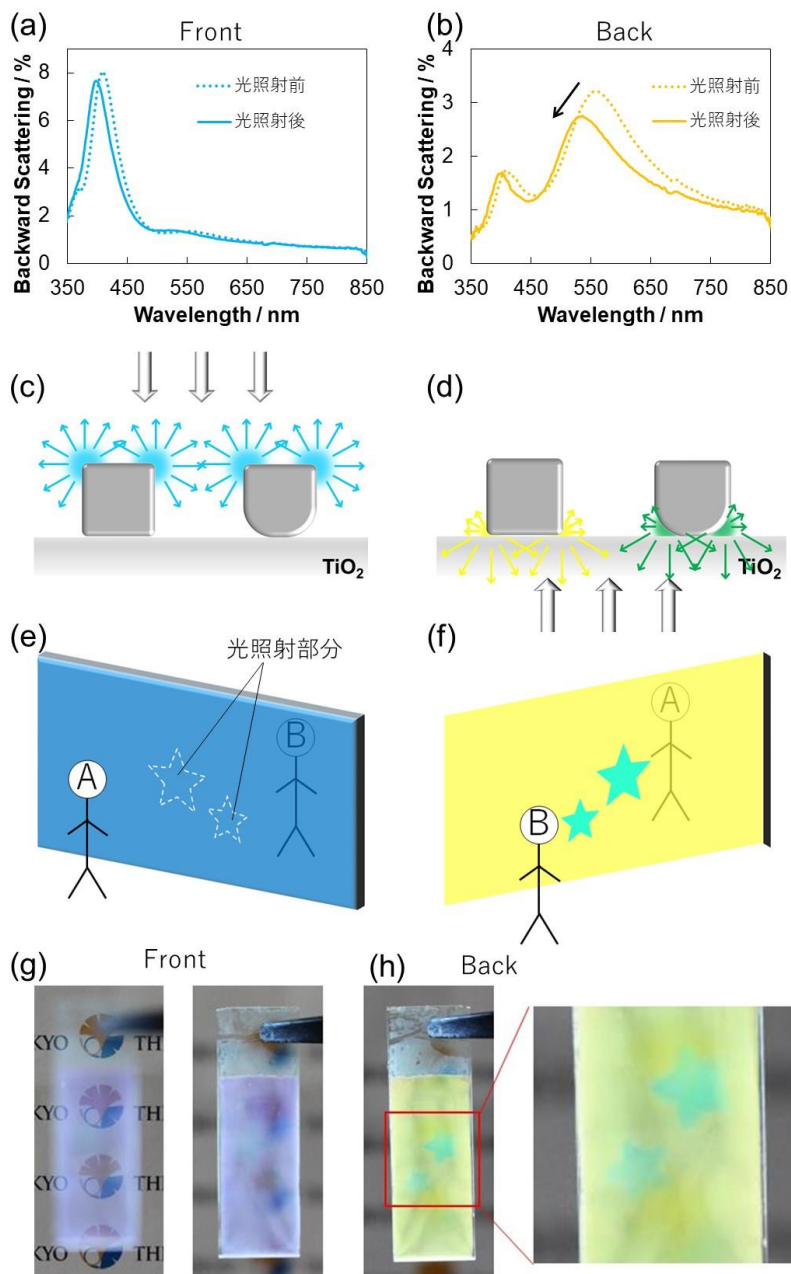


図 4-1 Ag ナノキューブの部位選択的の形状変化に基づく光学特性の変化。

(a) 基板表側および (b) 基板裏側の後方散乱スペクトル変化。

底面がエッチングされた場合の (c) 表側の散乱挙動および (d) 裏側の散乱挙動。

(e) 表側からは観測されず、(f) 裏側からは観測できる画像の模式図。

光描画された基板の (g) 表側と (h) 裏側の写真。((g)の左は背景に焦点、右は基板に焦点を合わせている。)

#### 4.2.2 Distal mode 励起

Proximal mode 励起の結果に続いて、Distal mode 励起による上面のエッチングを考えたが、Distal mode の散乱光色は青色であるため、エッチングによってピークが多少ブルーシフトしても、Proximal mode のような黄から緑色のような明瞭な変化は観測しにくいと考えられる。ただし、上面での酸化溶解が優先的に進行し続ければ、キューブは高さが減少し、図 4-2a に示すような扁平な形状の粒子に変化し得ると予想される。扁平な粒子は粒子高さ（厚み）と幅の異方性をもち、その異方性が大きいほど共鳴波長がレッドシフトする[4]。実際、FDTD 計算から、一辺 100 nm の Ag ナノキューブの高さのみを 80, 60, 40, 20 nm と減少させると、表入射の Distal mode は大きく減少するが（図 4-2b）、裏入射の Proximal mode の散乱ピークはレッドシフトする（図 4-2c）。

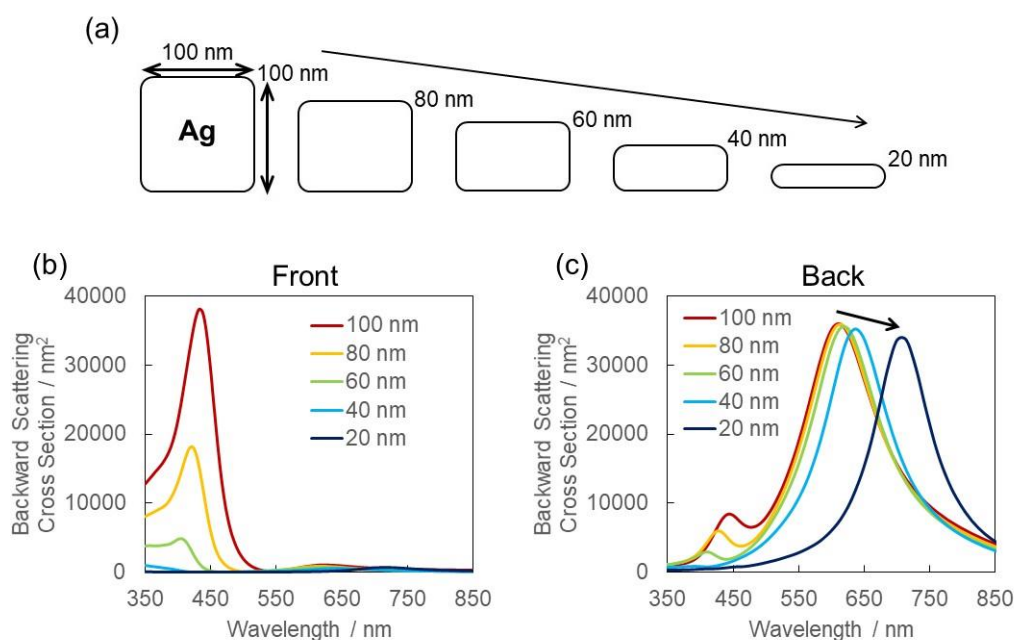


図 4-2 (a) Ag ナノキューブの高さのみが減少した場合の扁平粒子の模式図。

高さ減少に伴う Ag ナノキューブ担持酸化チタン基板の (b) 表側および (c) 裏側の散乱スペクトル変化の FDTD 計算結果。

そこで、Distal mode を十分に励起することでキューブ上面を十分に酸化溶解させることを試みた。酸素は Ag-TiO<sub>2</sub>系における PICS の電子アクセプターとして機能するため[5]、ここでは反応を十分に進行させることを優先し、大気条件下で光照射を行った。また、酸素をアクセプターとする場合、湿度が高く、厚い吸着水層が酸化チタン表面に形成されると、表面への酸素の供給が抑えられる可能性がある。そのため、相対湿度を 50–60%とし、4.2.1 節と同様の Ag ナノキューブ担持酸化チタン基板へ 440 nm 単色光 (MX0440, Asahi Spectra)



を、基板表側から強度  $5 \text{ mW cm}^{-2}$  で 4 h 照射した。

その結果、光が表側から入射した場合の Distal mode の散乱ピークは大きく減少する一方で (図 4-3a)、裏側から入射した場合の Proximal mode は減少しながらも長波長側 ( $>650 \text{ nm}$ ) の散乱強度が増加した (図 4-3b)。SEM で粒子形状を観察すると、扁平な粒子が多数観測された (図 4-3c)。Ag ナノキューブの高さのみを減少させた上の計算結果 (図 4-2b, c) とスペクトル変化の傾向が一致するため、扁平粒子は Ag ナノキューブ上面の酸化溶解により生じたものと考えられる。しかし、元のキューブ形状がほぼ保たれておらず、横幅も元のキューブの横幅 (80-100 nm) に比べて明らかに大きくなっているものが見られる。

酸化チタンの光触媒反応においては、酸素の還元により過酸化水素が生成することが知られている [6,7]。過酸化水素は、Ag ナノ粒子を酸化溶解させることも報告されており [8]、部位選択的でない Ag ナノキューブの形状変化が生じた原因は、PICS により酸化チタン側へ注入された電子の一部が酸素を還元し、過酸化水素を生成したためと考えられる。また、より大きい粒子の方が熱力学的に安定なため、粒子の溶解と成長が同時に起きる状態では、相対的に小さい粒子はより小さく、大きい粒子はより大きくなる (Ostwald Ripening) [9]。これによってサイズの大きい扁平粒子が形成されたものと考えられる。Distal mode の励起によって基板裏側の散乱光色が黄色から赤色に変化するため、Proximal mode 励起の結果と合わせれば多色変化が可能である (図 4-3d)。光照射部分のみ、照射光波長に応じた異なる散乱色変化を生じさせることが可能であり (図 4-3e)、非対称散乱挙動の高機能化に成功した。

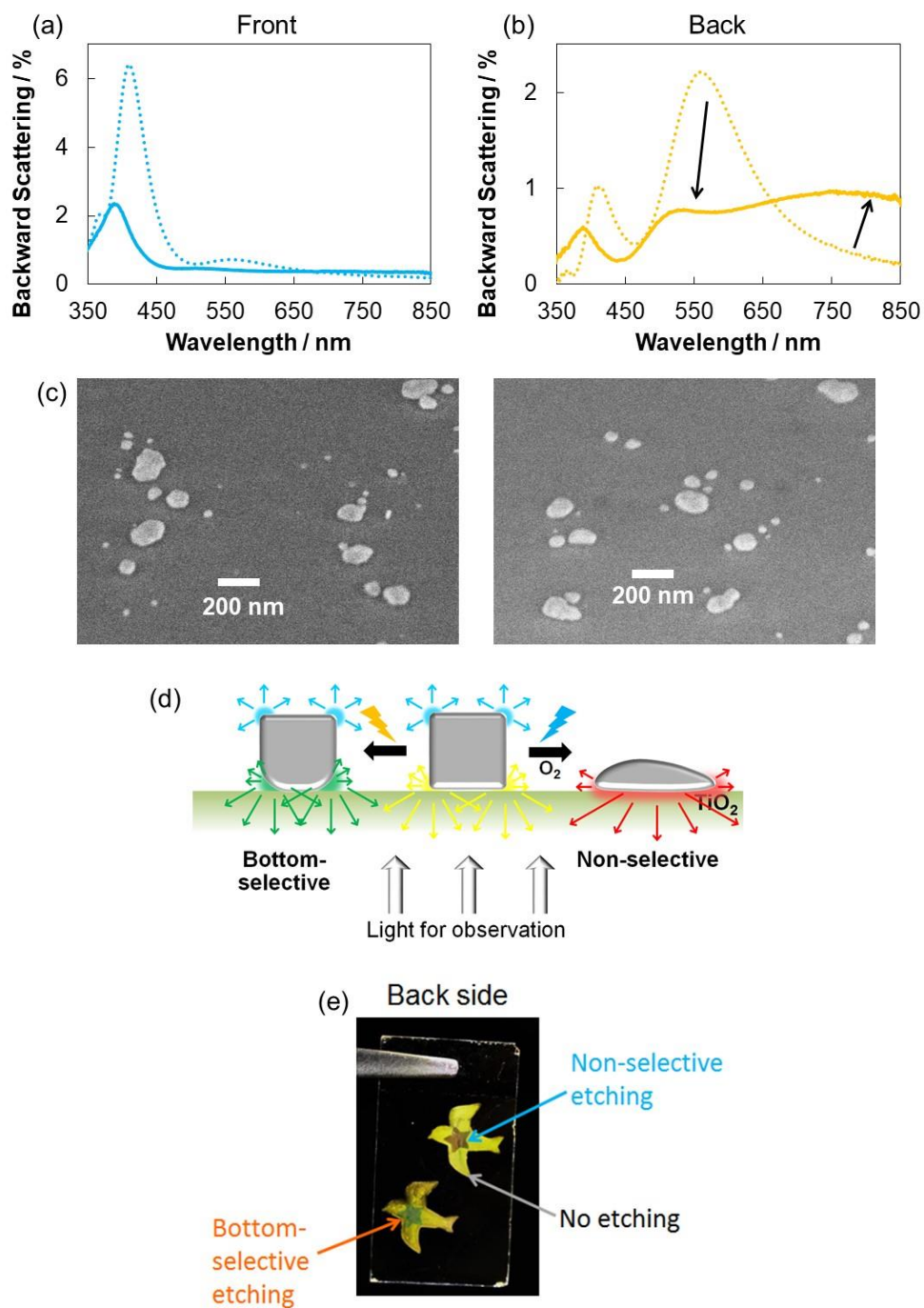


図 4-3 (a) 表側または (b) 裏側から観測した空气中 Distal mode 励起による Ag ナノキューブ担持酸化チタン基板の散乱スペクトル変化。(c) Distal mode 励起後の SEM 像。(d) Ag ナノキューブの多色散乱変化の模式図。(e) 空气中 Distal mode 励起および窒素中 Proximal mode 励起によって光描画された多色散乱画像。

### 4.3 Ag ナノキューブの安定性の向上

上述の光描画による画像は、Ag ナノキューブの酸化溶解に基づくものである。このことは、室内光のもとでは酸化溶解が遅くとも進行し、画像が徐々に失われていくことを意味する。本節ではポリ塩化ビニル (PVC) 薄膜によるキューブの被覆や PICS を生じないダイヤモンド基板の利用などにより、Ag ナノキューブの安定性を改善する方法を検討した。

#### 4.3.1 PVC 被膜による安定性の向上

第 3 章では、光照射による Ag ナノキューブの部位選択的形狀変化は PICS により電気化学的に進行していると結論した。そのため、酸化サイトである Ag ナノキューブと還元サイトである酸化チタンの間におけるイオン移動を抑制すれば、形状変化を抑制できると予想される。実際に、銀ナノ粒子-酸化チタン系でも、乾燥条件で PICS の進行が抑えられることが報告されている[10]。しかし実用上は、乾燥状態を常に保つことは容易ではない。そのため、ポリ塩化ビニル(PVC)薄層により銀ナノキューブを被覆して保護することを試みた。

##### a. 基板の作製

第 2, 3 章と同様のディップコート法により、膜厚 80-90 nm 程度の酸化チタンをガラス基板上に製膜した。4.2 節で用いたものと同様の Ag ナノキューブを基板に担持して実験に用いた。酸化チタン膜の厚さが 80 nm 程度であれば、膜内での多重反射の影響で膜外の電場分布も小さくなり、表入射でも Distal、Proximal mode 両方のピークを観測することができ、フルカラー透明映写スクリーンなどに応用できる[3]。

Ag ナノキューブ担持基板へのポリ塩化ビニル (PVC) 薄膜の被膜もディップコート法(引き上げ速度  $3 \text{ mm s}^{-1}$ ) を用いて行った。PVC 粉末をテトラヒドロフラン (THF) にそれぞれ、1.0, 1.5, 2.0 wt%となるように溶解させた溶液を用いた。PVC の膜厚は、PVC 被覆後の酸化チタン基板の反射スペクトルと FDTD 計算から求めた反射スペクトルを比較することで見積もった。計算は第 2, 3 章と同様の条件で行い、PVC の屈折率は 1.52 とした[11]。実験結果 (図 4-4a) と FDTD 計算結果 (図 4-4b) を比較すると、1.0, 1.5, 2.0 wt%の溶液で被覆した場合の PVC 膜厚はそれぞれ 30, 50, 80 nm 程度だと考えられる。

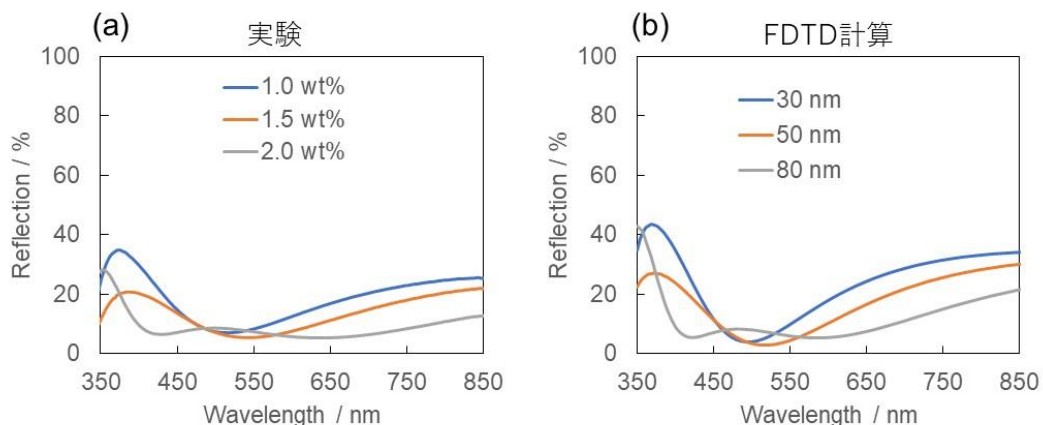


図 4-4 (a) 各 PVC 濃度で被膜した場合の酸化チタン基板（厚さ 80-90 nm）の反射スペクトル。(b) FDTD 計算から求めた、各膜厚の PVC が酸化チタン薄膜（厚さ 90 nm）に被膜された場合の反射スペクトル。

#### b. Ag ナノキューブへの PVC 被膜と安定性

PVC 被膜後の Ag ナノキューブ担持酸化チタン基板の SEM 像を図 4-5a に示す(厚さ約 30 nm)。ナノキューブの下部が絶縁性の PVC で覆われて見えなくなっていることがわかる。図 4-5b は PVC 保護基板の散乱スペクトルである。Distal、Proximal mode それぞれのピークが保たれているが、PVC 膜が厚くなるにつれてレッドシフトした。これは、Ag ナノキューブ周囲の屈折率が増加したためである[12]。レッドシフトに応じて散乱光色の変化も見られた(図 4-5c)。ただし、膜厚 30nm 程度であれば、Distal mode のピークシフトは約 15 nm であり、見た目もあまり変わらない。

続いて、スペクトルや色に対する影響の少ない厚さ 30 nm 程度の PVC で保護された基板とされていない基板について光照射 ( $\lambda > 420$  nm、 $100 \text{ mW cm}^{-2}$ 、15 h、RH = 50–60%) をすることで、安定性を調べた。保護されていない基板は光照射によって散乱強度が大幅に減少し、ピークが消失している(図 4-5d)。プラズモン共鳴による光散乱は粒子サイズが小さいほど弱くなるため[13]、PICS により銀が溶解してサイズの小さい粒子のみになったことが原因と考えられる。一方、PVC 保護された基板は、強い光を長時間照射したにもかかわらず散乱強度の変化は小さく、Distal mode と Proximal mode のピーク分離は保たれており(図 4-5-e)、保護により安定性が向上していることが分かる。保護ありにもかかわらずピークが減少したのは、図 4-5a に示すようにキューブ上部の被覆が薄いためと考えられる。より完全な保護のためには、ナノキューブに対する親和性と撥水性を兼ね備えたポリマーを探索する必要がある。

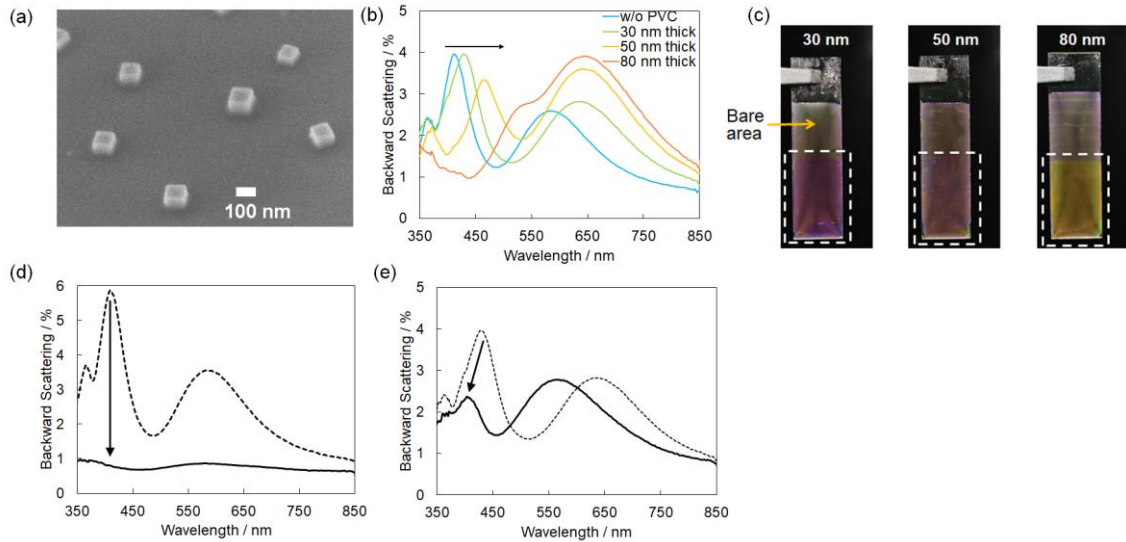


図 4-5 (a) PVC 被膜 (膜厚~30 nm) された Ag ナノキューブの SEM 像。 (b) 各 PVC 膜厚における Ag ナノキューブ担持酸化チタン基板の表側の散乱スペクトルおよび (c) 基板の写真。 (d) PVC 保護なしと (e) 保護ありの基板における光照射前後のスペクトル変化。

#### 4.3.2 ダイヤモンド基板による安定性の向上

Ag ナノキューブの光散乱のみを利用し、PICS による形状制御を行わない場合は (非対称散乱[1,2]、投影映写スクリーン等[3])、酸化チタンのように高い屈折率を持ちつつも、銀からの電子移動が生じない基板を使う方法も考えられる。そこで、PICS を生じないと予想される単結晶ダイヤモンド基板を用いて、安定性の向上を試みた。ダイヤモンド基板は東京大学 光田研究室より貸与して頂いた合成単結晶ダイヤモンド基板を用いた。これは EDP 社製のダイヤモンド(100)面単結晶基板であり、少量の窒素を含んだメタンと水素の混合ガスを用いたプラズマ化学蒸着法で作製されている。窒素濃度は 2 ppm 以下である。

ダイヤモンドはバンドギャップが大きく ( $>5$  eV)、伝導帯の下端 ( $\sim 0.3$  eV) が酸化チタンよりも 3 eV 以上高い位置にある[14]。Ag(100)面の仕事関数はおよそ 4.64 eV であるため[15]、ダイヤモンドの伝導帯と Ag のフェルミレベルのギャップは 4 eV 以上ある。そのため、可視光照射によって電子が Ag のフェルミレベルからダイヤモンドの伝導帯まで励起されることはなく、PICS は Ag とダイヤモンドの界面では生じないと考えられる。

実際に Ag ナノキューブをダイヤモンド基板上に担持したところ、光の表入射で 420 nm 付近に Distal mode に基づく散乱ピークが表れ、裏入射で 590 nm 付近に Proximal mode に基づくピークが表れた (図 4-6a, b 破線)。そのため、散乱色は表側は青色、裏側は赤褐色であり、非対称散乱挙動が観測される (図 4-6c)。光照射 ( $\lambda > 420$  nm、 $100 \text{ mW cm}^{-2}$  の、15 h) 前後の散乱スペクトルを図 4-6a, b に示す。ピークはほぼ変化せず Ag ナノキューブが安定に保たれている (図 4-6a, b 実線)。若干の変化は、空気中の酸素による影響が考えられる。

ガラス基板を用いて同様の光照射を行った場合でもスペクトルは大きく変化せず（図 4-7a,b）、安定性は向上する。しかし、ガラスが低屈折率であるため、表裏の色の違いに必要な Distal mode と Proximal mode の明確な分離が得られなかった。いずれにせよ、PICS を生じないダイヤモンド基板を用いることで Ag ナノキューブの安定性が大きく向上することがわかった。この結果は同時に、Ag ナノキューブの形状変化が PICS により進行していることを強く裏付けるものである。

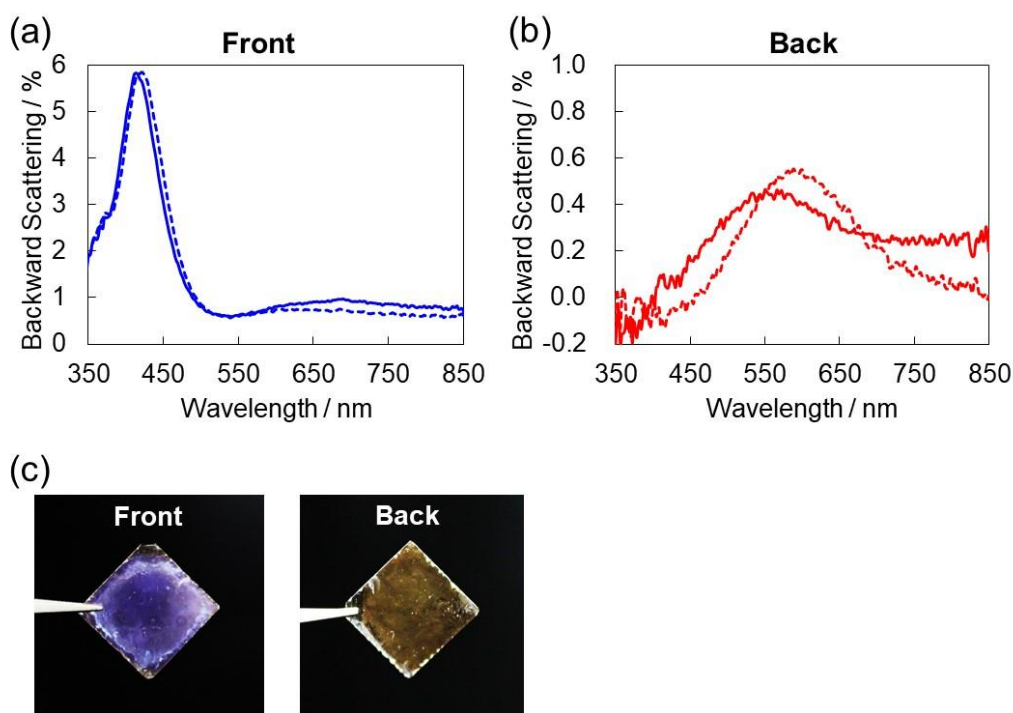


図 4-6 Ag ナノキューブ担持ダイヤモンド基板の (a) 表側および (b) 裏側の光照射前(破線)、光照射後(実線)の散乱スペクトル。(c) 基板の表裏の散乱光色。

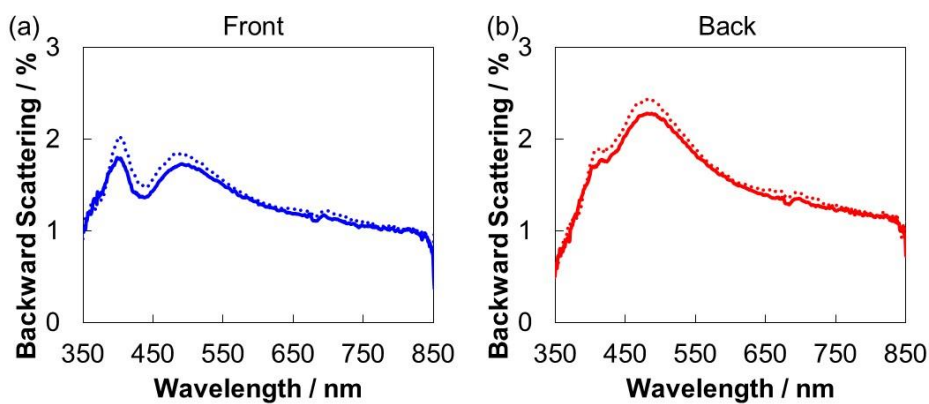


図 4-7 Ag ナノキューブ担持ガラス基板の (a) 表側および (b) 裏側の光照射前(破線)、光照射後(実線)の散乱スペクトル。

#### 4.4 PICS を利用した Ag ナノ構造体の成長制御

局在表面プラズモン共鳴 (LSPR) を示す金属ナノ構造を固体表面に構築することで、カラーホログラム[16-18]、光学スイッチ[19,20]、偏光子[21-23]、波長板[24,25]などのユニークな光学特性を持つ様々な表面構造 (メタ表面) が開発されている。また、光電変換デバイス[26-28]や光触媒[26,29-31]、センシング[32]、データ記録[33]等に応用する際にも、固体基板に担持して用いる場合が多い。

本節では、PICS による銀の酸化反応が進行する部位では、銀の還元反応による析出が生じにくくなると考え、これを利用して、酸化チタン上での銀ナノ構造体の成長制御を試みた。Au ナノロッドを核とした Ag ナノ直方体のコロイド合成反応を参考にし、ロッドから Ag ナノ直方体を成長させる際に、酸化チタン基板上で、かつ可視光照射下で行うことで、奥行きよりも高さの方が大きい”Nanobuilding”の集合体である”Nanocity”を構築できることを見出した。また、新たなメタ表面としての光学特性も評価した。

##### 4.4.1 実験

ITO ガラス上に厚さ約 40 nm の酸化チタンをディップコート法により製膜し、既報[34]に従い合成した Au ナノロッドを吸着させた。酸化チタンと粒子の接触性を向上させるため、200 °C 10 min, 200 °C 30 min, 250 °C 2 min × 5 のアニーリング処理を行った。アニール後の Au ナノロッドは、長さ  $72.1 \pm 7.2$  nm、直径は  $28.1 \pm 3.8$  nm (粒子 60 個の平均 ± 標準偏差) であった (図 4-8 a)。

Au@Ag コアシェル直方体の合成条件[35]を基に、 $\text{AgNO}_3$  (0.625 mM)、保護剤として Hexadecyltrimethylammonium chloride (CTAC, 12.5 mM)、還元剤として Ascorbic acid (AA, 78 mM)を順に添加、溶解した溶液中に基板を浸漬した。これに、 $\lambda > 620$  nm、 $\sim 2$  mW cm<sup>-2</sup>、4 h の光照射により、ナノロッドの長軸モード (Au@Ag コアシェル直方体の底面の共鳴モード) を励起した。

##### 4.4.2 Ag ナノ直方体の垂直成長

光照射後の粒子を走査型電子顕微鏡 (SEM) で観察すると、いずれも直方体となり、そのほとんどが基板表面に対して垂直方向に優先的に成長した Nanobuilding であった (図 4-8b)。こうして得られた Nanobuilding の集合体を Nanocity と呼ぶ。Nanobuilding の平均高さは  $68.2 \pm 9.5$  nm、幅は  $81.5 \pm 8.3$  nm、奥行き  $47.7 \pm 6.2$  nm であった (粒子 60 個について)。高さとおよび奥行きの比は 1.4 程度である。基板には Au ナノロッドが見られなかったことから、Nanobuilding は Au@Ag コアシェル直方体が垂直成長したものと考えられる。実際、基板を濃硝酸に浸漬し、Ag を溶解させると、もとの Au ナノロッドと同じ形状の粒子が基板に残っていた (図 4-8c)。保護剤としての CTAC は Cl<sup>-</sup>イオンを含み、Ag をエッチングするため[36]、濃度を 6 倍の 75 mM とした場合は Ag の析出が抑制され、Nanobuilding の形成に 12 h の光照射時間が必要となった。

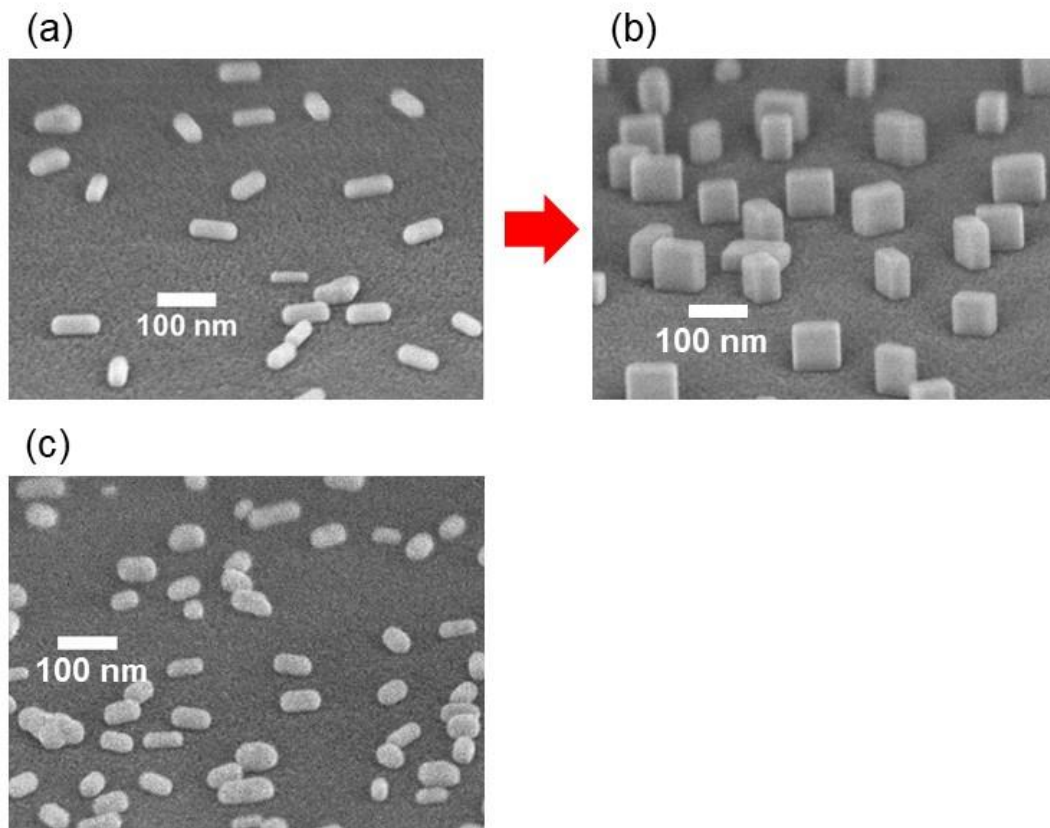


図 4-8 (a) 酸化チタン上に担持された Au ナノロッドおよび(b) Au@Ag ナノ直方体 (Nanobuilding) から成るナノ構造体 (Nanocity) の SEM 像。(c) Nanocity を濃硝酸で処理した後に残った Au ナノロッドの SEM 像。

#### 4.4.3 基板の光学特性

##### a. 斜め入射した場合の消光特性

Nanocity 基板の消光スペクトルを、p 偏光、s 偏光それぞれが斜め入射 (入射角  $0^\circ - 60^\circ$ ) した場合について測定した。消光スペクトルは、酸化チタン基板のみのスペクトルを差し引き、斜め入射による基板の透過率変化および光入射部分における粒子数の増加分を補正してある。

垂直入射 (入射角  $0^\circ$ ) の場合は、470 nm と 640 nm 付近に 2 つのピークが表れる (図 4-9a, b)。第 1 章でも紹介したように、異方性を持つナノロッドは一般的に、長軸と短軸にそれぞれ平行な方向に電場が振動する長軸モードと短軸モードを示す。また、長軸モードの方が短軸モードよりも強い共鳴を示す。一方、基板上に担持されたナノキューブは、基板に対して平行な電場振動が上面と底面にそれぞれ局在化した Distal mode と Proximal mode を示す [37,38]。そのため、基板上のナノ直方体は、Distal 短軸、Distal 長軸、Proximal 短軸、Proximal 長軸モードの、少なくとも 4 つの共鳴モードを示す可能性がある。



FDTD 法により高さ、幅、奥行きをそれぞれ 68, 82, 48 nm とした Ag ナノ直方体が膜厚 40 nm の酸化チタン薄膜上に担持されている場合の消光スペクトルを計算した。長軸に平行な偏光方向で垂直入射した場合、430 nm 付近にピークの肩が、650 nm 付近にピークが表れた。電場の正負の分布から、この 2 つのピークは、Distal 長軸、Proximal 長軸モードに対応していることがわかる (図 4-10a)。短軸方向に平行な偏光が垂直入射した場合は、560 nm 付近にピークが表れ、Proximal 短軸モードに対応するが (図 4-10b)、長軸モードに比べて弱い。そのため、実験で観測されたピークは Distal 長軸、Proximal 長軸モードに対応すると考えられる。

s 偏光が斜め入射した場合の実験結果を見ると (図 4-9a)、入射角が増加してもピークが大きく変化しない。s 偏光の光電場の振動は入射角が変わっても基板に平行であるため、入射角に依存せず、同様に両方の共鳴モードが励起されたものと考えられる (図 4-9c)。

一方、p 偏光が斜め入射した場合の実験結果では、入射角の増加に伴って 500 nm 付近にピークの肩が表れる (図 4-9b)。p 偏光は基板に垂直な方向の電場成分を含んでおり、入射角の増加とともにその電場成分は強くなる (図 4-9d)。そのため、500 nm のピークは垂直方向の共鳴モードに帰属すると考えられる。実際、p 偏光の入射角が 45° の場合の FDTD 計算結果では、500 nm 付近に強い消光ピークが表れ、垂直方向に電場が振動する (図 4-11a, b)。

P 偏光の場合、基板に対して平行な電場成分は入射角の増加に伴って減少する (図 4-9d)。これにより、640 nm 付近の Proximal mode ピークは徐々に減少する。460 nm 付近の Distal mode ピークも同様に減少するはずだが、増加する 500 nm のピークと大きく重なるため変化が複雑になっている。いずれにせよ、Nanocity 基板は斜め入射による高さ方向の共鳴モード励起で光学特性が大きく変わる性質を持つメタ表面であるため、入射角に応じて色変化する偏光子としての応用が期待される[39]。また、高さ方向のモードだけでなく、Distal mode や Proximal mode も含む複数の共鳴モードは、異方性の小さいナノ粒子にはない特徴であり、より高度な画像記録[40,41]や、単一粒子への高密度な情報記録[33, 40, 42]を可能にすると期待される。Nanocity 基板では異方性ナノ粒子が不規則な方向に並んでおり、それ自体では基板に平行な方向に偏光特性を持たない。これを利用して、逆に偏光の照射によって偏光の情報をもつ画像の記録にも適している[43]。

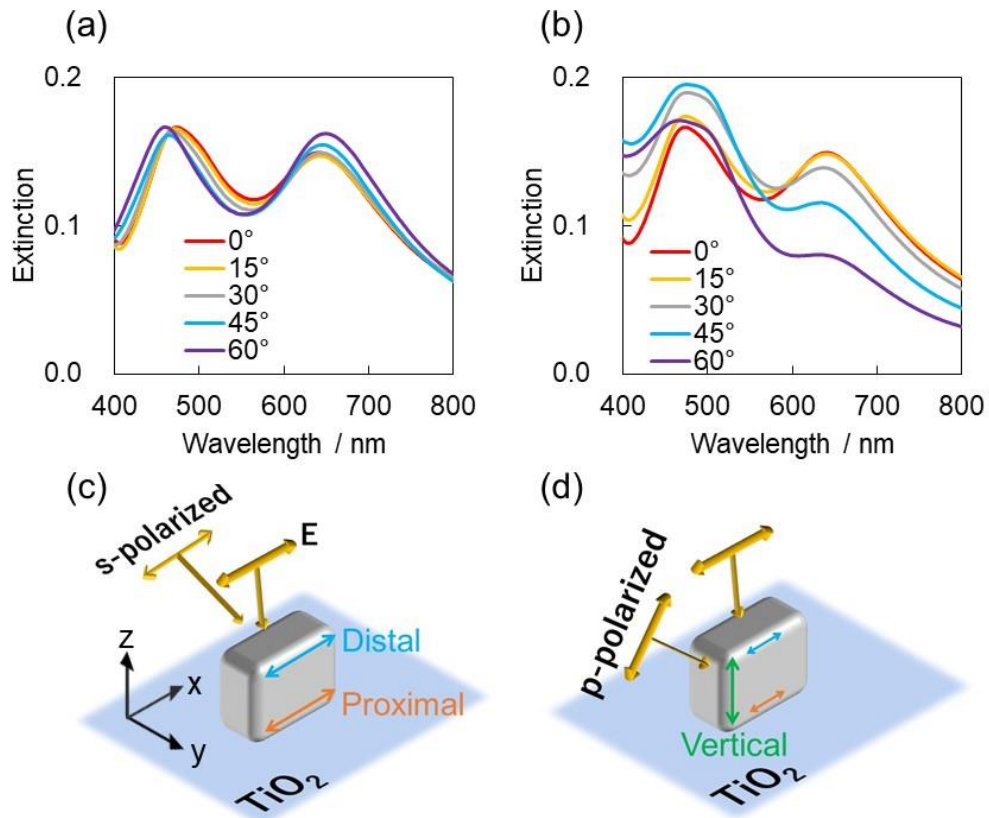


図 4-9 (a) Nanocity 基板に (a) s 偏光または (b) p 偏光が斜め入射した場合（入射角  $0^\circ - 60^\circ$ ）の消光スペクトル。(c) s 偏光または (d) p 偏光が斜め入射した場合の共鳴モードの模式図。

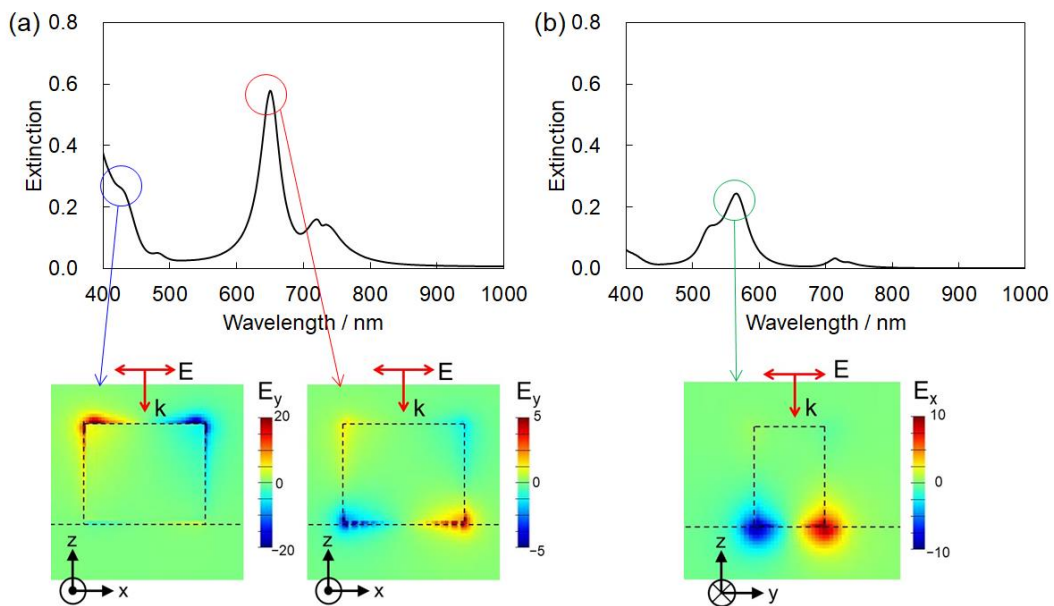


図 4-10 (a) 長軸または (b) 短軸に平行な偏光が垂直入射した場合（入射角  $0^\circ$ ）の消光スペクトルおよび各ピーク ((a) 430 nm, 650nm, (b) 560nm) に対応する電場振動の正負の分布。

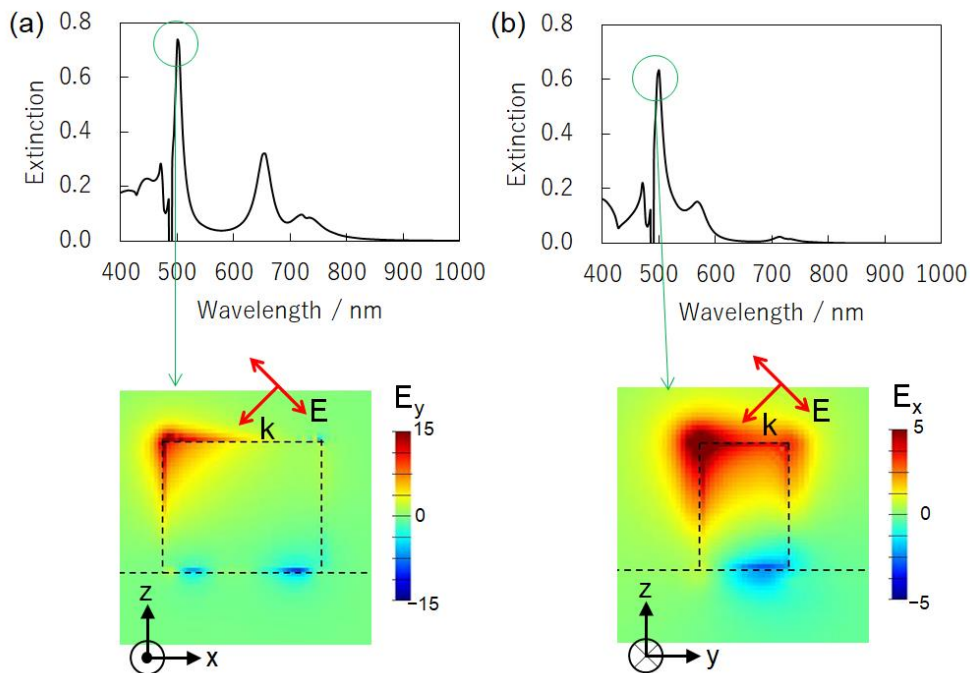


図 4-11 (a) 長軸または (b) 短軸に沿った p 偏光が入射角  $45^\circ$  で入射した場合の消光スペクトルおよびピーク (500 nm) に対応する電場振動の正負の分布。

## b. 基板の散乱特性

続いて、Nanocity 基板に光が垂直入射した場合の光散乱特性について検討した (図 4-12a, b)。Proximal mode に対する Distal mode の散乱強度の割合が消光の場合に比べて低くなっている。これは、Nanobuilding の高さ (68 nm) が十分でなく、上面の面積も小さいことが原因と考えられる。実際、筒状の Ag ナノ粒子について、高さと上面の面積が Distal mode の散乱強度に大きく影響することがわかっている[44]。また、基板表側の散乱強度は基板裏側よりも小さいが、これは第 2 章で示したように入射光と反射光の干渉による光電場強度の偏りによるものと考えられる。暗視野顕微鏡を用いて、偏光フィルターを通して基板を観察すると、各粒子からの明るい散乱光が観測される (図 4-12c)。偏光フィルターを  $0^\circ, 45^\circ, 90^\circ, 135^\circ$  と回転させると散乱色が大きく変化する。ナノロッドの場合、その共鳴モードは長軸モードと短軸モードに分離し、長軸モードの方が強い共鳴を示す。Nanobuilding の場合も上記の通り、Proximal 長軸モードと Proximal 短軸モードが表れると考えられ、長軸の共鳴モードが強いものの、それぞれの散乱色が観測されることになる。

次に、強い Distal mode 散乱を得るため、CTAC 濃度を 12.5 mM、光照射時間を 4 h から 12 h として、粒子をより成長させた (図 4-13a)。その結果、基板表側から Distal mode が、裏側から Proximal mode に対応する散乱ピークが明瞭に観測された (図 4-13c, d)。表からは青色、裏からは橙色に見える (図 4-13b, 左)。散乱が強いため、室内光下で白い背景であっても表

裏の色の違いが判別できる (図 4-13b, 右)。第 2 章で得られた非対称散乱基板[1,2]では、観測者側からの光が基板背後からの光よりも十分に強い場合にのみ散乱光色を明瞭に観測できるが、ここで得られた基板は、散乱光がより強いため表裏の色の違いをより判別しやすく、偽造防止技術等への応用が期待される。

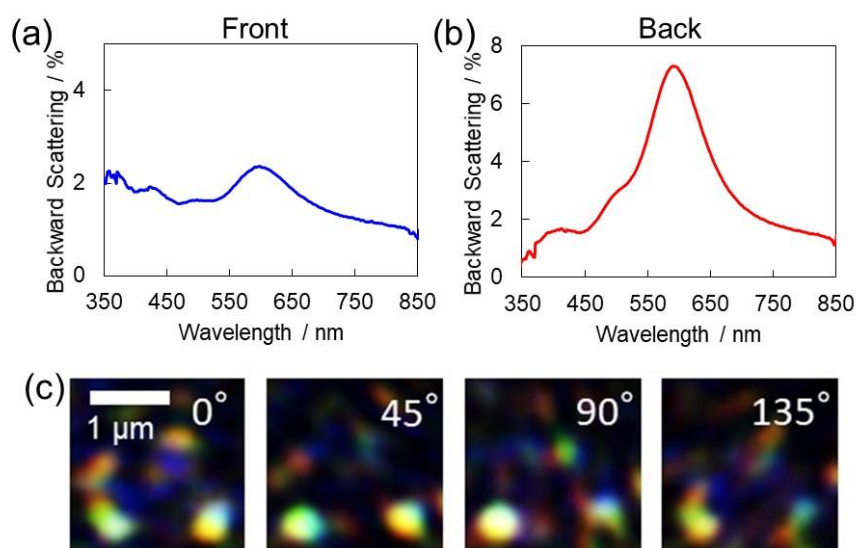


図 4-12 Nanocity 基板の (a) 表側と (b) 裏側の散乱スペクトルおよび (c) 偏光フィルターを通して観測した暗視野顕微鏡像。

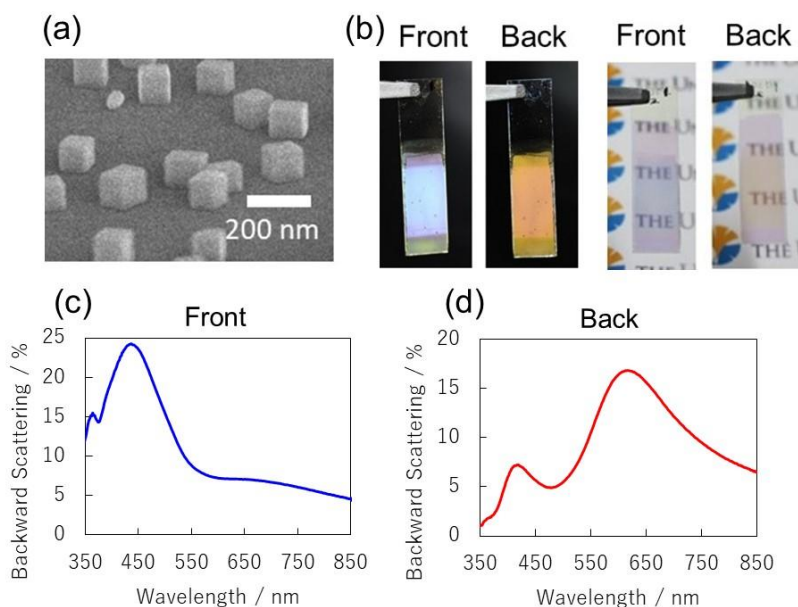


図 4-13 (a) 析出時間を 4 h から 12 h とした場合の Ag ナノ直方体の SEM 像。(b) 基板の散乱光色 (左: 黒い背景、右: 白い背景)。(c) 基板表側と(d) 裏側の散乱スペクトル。

### c. 垂直成長の機構

Ag ナノ直方体が垂直成長した Nanobuilding は光照射下で成長させることで得られたが、Ag ナノ直方体は液相合成の場合と同様に[35]、光照射無しでも形成される (図 4-14a)。ただし、高さ、幅、奥行きはそれぞれ  $63.1 \pm 4.7$  nm,  $100.9 \pm 8.5$  nm,  $67.1 \pm 5.7$  nm となり (粒子 60 個について)、粒子高さが奥行きとほぼ同じである。また、Nanobuilding のサイズと比べると、高さは同程度だが幅と奥行きは約 20 nm 短い。つまり、光照射下では横方向の成長が抑制されていることになる。また、ガラス基板上に Au ナノロッドを担持し、同様の溶液、光照射条件で成長させた場合は粒子が十分に成長せず形状も歪である (図 4-14b)。これらの結果は、垂直成長には可視光照射と酸化チタンが必要であることを示唆している。そのため、垂直成長においてはプラズモン誘起電荷分離 (PICS) が重要な役割を果たしていると考えられる。

これらのことを踏まえ、PICS による垂直成長の機構について述べる。まず、図 4-14a より、光照射なしであっても直方体の析出が進行することから、溶液中で Ag ナノ直方体を合成する場合と同様に[35]、アスコルビン酸は酸化チタン上の金ナノロッドにも電子を注入し、その表面で  $\text{Ag}^+$  イオン (または  $\text{AgCl}$ ) の還元反応が起きる (図 4-15a)。その際、銀の(100)面に CTAC が選択的に吸着するため、(100)面以外の面で優先的に析出が起これ、その結果(100)面に囲まれた銀ナノ直方体が成長する[45]。上述のように、酸化チタン上の Ag ナノ直方体は、Distal 長軸モードと Proximal 長軸モードに分かれる。そのため、長波長 (>620 nm) の光照射によって Proximal 長軸モードが励起され、電場は底面の四隅と四辺に広がる。第 3 章で示したように、局在電場の強い部位で Ag の酸化溶解が進行するため、側面方向への成長が抑制される。一方、上面では電場が局在しないため Ag 析出が抑制されない結果、側面方向の成長よりも垂直方向の成長が優先的に進行することになる (図 4-15b)。

酸化チタン側へ移動した電子は、酸化チタン表面上で溶液中の溶存酸素を還元するか、他の隣接する Ag ナノ直方体へ移動し、Ag 析出に使われると考えられる。また、側面方向の成長は、Ag ナノ直方体の底面と酸化チタンとの接触面積を増加させるため、酸化チタンに接触せずに析出できる高さ方向の成長よりも速度論的に不利であることも垂直成長に寄与している可能性がある。いずれにせよ、PICS による部位選択的反応により、垂直成長が促進されることが考えられ、得られる Nanocity 基板は偏光子としての応用や、単一粒子への高密度な情報記録などへの応用が期待される。また、Au ナノロッドをポリマー中に分散させ、ポリマーを一方向に伸ばすことで配向を揃えることが可能であり[46]、これを利用すれば偏光特性を持った Nanocity 基板の作製なども期待できる。

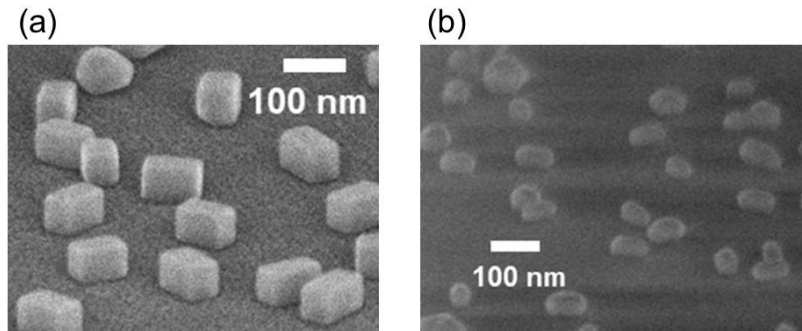


図 4-14 (a) 暗所で Au ナノロッドから成長させた酸化チタン上 Ag ナノ直方体。  
(b) 光照射下 (>620 nm) で Au ナノロッドから成長させたガラス上 Ag ナノ粒子。

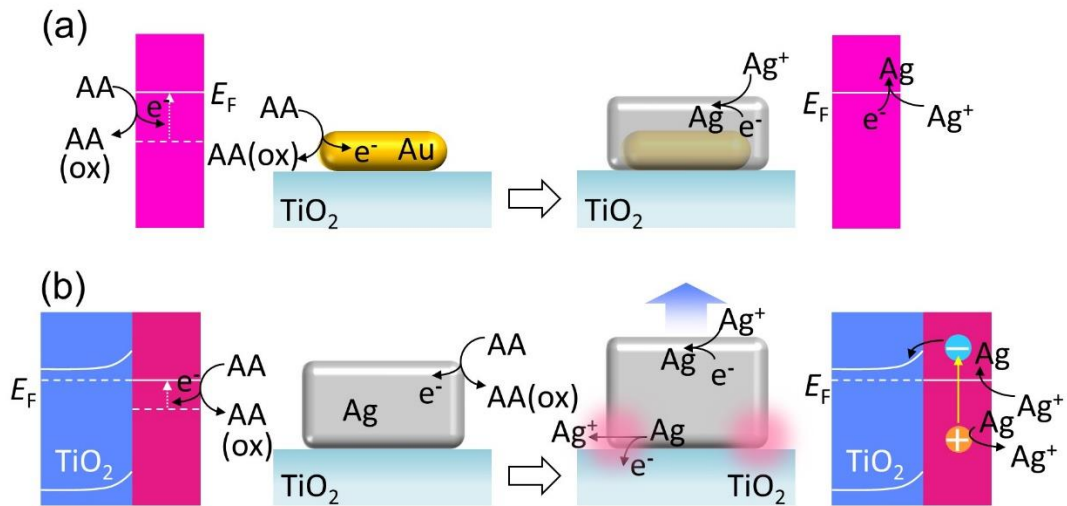


図 4-15 析出機構の模式図。

- (a) 光照射無しでも進行する Au ナノロッドから Au@Ag ナノ直方体への成長。  
(b) 光照射下で進行する Nanobuilding の成長。

#### 4.5 まとめ

本章では、第 3 章で確認された部位選択的な Ag の酸化溶解反応の応用を試みた。まず、第 2 章で見出された Ag ナノキューブ担持酸化チタンの非対称散乱挙動について、部位選択的の形状変化による散乱色の選択的变化を試みた。これにより、半透明でありながら基板の片側からのみ視認できる画像の光描画に成功した。また、多色散乱画像の光描画も可能にした。非対称散乱挙動の高機能化を達成した。さらに、Ag ナノキューブをポリマーで被覆することによって PICS の進行を抑制し、安定性の向上も達成した。非対称散乱や透明映写スクリーンなど、Ag ナノキューブの光散乱のみを利用する場合には、PICS を生じない高屈折率ダイヤモンド基板上に Ag ナノキューブを担持することでさらに安定性を向上させられるこ

とも示した。

続いて、PICS による Ag の酸化反応が進行する部位では、Ag の還元反応による析出が生じにくくなると考え、これを利用して、酸化チタン上での銀ナノ構造体の成長制御を試みた。Ag ナノ直方体合成時の成長過程において、PICS によって底面で選択的に銀の酸化溶解を進行させて銀の還元析出を抑制することで、垂直方向に優先的に成長した直方体ナノ粒子 (Nanobuilding) とその集合体 (Nanocity) が得られた。形状の対称性が高い銀ナノキューブと比べて、幅、奥行き、高さの比を制御することで波長の異なる様々な共鳴モードを利用できるため、光学材料や PICS デバイスの発展へ寄与することが期待される。

#### 4.6 参考文献

- [1] K. Saito, T. Tatsuma, *Adv. Opt. Mater.* **2015**, 3, 883.
- [2] K. Saito, T. Tatsuma, *ACS Photonics* **2016**, 3, 1782.
- [3] K. Saito, T. Tatsuma, *Nanoscale* **2015**, 7, 20365.
- [4] J. Nelayah, M. Kociak, O. Stéphan, N. Geuquet, L. Henrard, F. J. García de Abajo, I. Pastoriza-Santos, L. M. Liz-Marzán, C. Colliex, *Nano Lett.* **2010**, 10, 902.
- [5] K. Kawahara, K. Suzuki, Y. Ohko, T. Tatsuma, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, 7, 3851.
- [6] H. Goto, Y. Hanada, T. Ohno, M. Matsumura, *J. Catal.* **2004**, 225, 223.
- [7] W. Kubo, T. Tatsuma, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 16034.
- [8] Q. Zhang, C. M. Cobley, J. Zeng, L.-P. Wen, J. Chen, Y. Xia, *J. Phys. Chem. C* **2010**, 114, 6396.
- [9] P. L. Redmond, A. J. Hallock, L. E. Brus, *Nano Lett.* **2005**, 5, 131.
- [10] K. Matsubara, K. L. Kelly, N. Sakai, T. Tatsuma, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, 10, 2263.
- [11] D. Tahir, S. Tougaard, *J. Appl. Phys.* **2012**, 111, 054101.
- [12] C. Novo, A. M. Funston, I. Pastoriza-Santos, L. M. Liz-Marzán, P. Mulvaney, *J. Phys. Chem. C* **2008**, 112, 3.
- [13] P. K. Jain, K. S. Lee, I. H. E.-Sayed, M. A. E.-Sayed, *J. Phys. Chem. B* **2006**, 110, 7238.
- [14] C. E. Nebel, B. Rezek, D. Shin, H. Uetsuka, N. Yang, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2007**, 40, 6443.
- [15] A. W. Dweydari, C. H. B. Mee, *Phys. Status Solidi A* **1975**, 27, 223.
- [16] Y. Montelongo, J. O. Tenorio-Pearl, C. Williams, S. Zhang, W. I. Milne, T. D. Wilkinson, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2014**, 111, 12679.
- [17] Y.-W. Huang, W. T. Chen, W.-Y. Tsai, P. C. Wu, C.-M. Wang, G. Sun, D. P. Tsai, *Nano Lett.* **2015**, 15, 3122.
- [18] W. Wan, J. Gao, X. Yang, *ACS Nano* **2016**, 10, 10671.
- [19] Y. Montelongo, J. O. Tenorio-Pearl, W. I. Milne, T. D. Wilkinson, *Nano Lett.* **2014**, 14, 294.
- [20] D. Wen, F. Yue, G. Li, G. Zheng, K. Chan, S. Chen, M. Chen, K. F. Li, P. W. H. Wong, K. W.

- Cheah, E. Y. B. Pun, S. Zhang, X. Chen, *Nat. Commun.* **2015**, 6, 8241.
- [21] J. K. Gansel, M. Thiel, M. S. Rill, M. Decker, K. Bade, V. Saile, G. Freymann, S. Linden, M. Wegener, *Science* **2009**, 325, 1513.
- [22] T. Ellenbogen, K. Seo, K. B. Crozier, *Nano Lett.* **2012**, 12, 1026.
- [23] P. C. Wu, W.-Y. Tsai, W. T. Chen, Y.-W. Huang, T.-Y. Chen, J.-W. Chen, C. Y. Liao, C. H. Chu, G. Sun, D. P. Tsai, *Nano Lett.* **2017**, 17, 445.
- [24] N. Yu, F. Aieta, P. Genevet, M. A. Kats, Z. Gaburro, F. Capasso, *Nano Lett.* **2012**, 12, 6328.
- [25] Y. Zhao, A. Alù, *Nano Lett.* **2013**, 13, 1086.
- [26] Y. Tian, T. Tatsuma, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 7637.
- [27] Y. Takahashi, T. Tatsuma, *Appl. Phys. Lett.* **2011**, 99, 182110.
- [28] Y. K. Lee, C. H. Jung, J. Park, H. Seo, G. A. Somorjai, J. Y. Park, *Nano Lett.* **2011**, 11, 4251.
- [29] E. Kowalska, R. Abe, B. Ohtani, *Chem. Commun.* **2009**, 241.
- [30] H. Kominami, A. Tanaka, K. Hashimoto, *Chem. Commun.* **2010**, 46, 1287.
- [31] C. G. Silva, R. Juárez, T. Marino, R. Molinari and H. García, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 133, 595.
- [32] T. Tatsuma, Y. Katagi, S. Watanabe, K. Akiyoshi, T. Kawawaki, H. Nishi, E. Kazuma, *Chem. Commun.* **2015**, 51, 6100.
- [33] I. Tanabe, T. Tatsuma, *Nano Lett.* **2012**, 12, 5418.
- [34] T. Ming, L. Zhao, Z. Yang, H. Chen, L. Sun, J. Wang, C. Yan, *Nano Lett.* **2009**, 9, 3896.
- [35] K.-K. Liu, S. Tadepalli, L. Tian, S. Singamaneni, *Chem. Mater.* **2015**, 27, 5261.
- [36] B. Tang, S. Xu, J. An, B. Zhao, W. Xu, J. R. Lombardi, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, 11, 1028.
- [37] L. J. Sherry, S. H. Chang, G. C. Schatz, R. P. Van Duyne, B. J. Wiley, Y. N. Xia, *Nano Lett.* **2005**, 5, 2034.
- [38] E. Ringe, J. M. McMahon, K. Sohn, C. Cobley, Y. N. Xia, J. X. Huang, G. C. Schatz, L. D. Marks, R. P. Van Duyne, *J. Phys. Chem. C* **2010**, 114, 12511.
- [39] M. A. Mahmoud, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, 8, 23827.
- [40] T. Tatsuma, H. Nishi, T. Ishida, *Chem. Sci.* **2017**, 8, 3325.
- [41] K. Saito, K. Setoura, S. Ito, H. Miyasaka, Y. Mitsuda, T. Tatsuma, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, 9, 11064
- [42] K. Saito, I. Tanabe, T. Tatsuma, *J. Phys. Chem. Lett.* **2016**, 7, 4363.
- [43] E. Kazuma, T. Tatsuma, *Chem. Commun.* **2012**, 48, 1733.
- [44] A. Okumura, K. Saito, T. Tatsuma, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, 18, 7007.
- [45] Y. Okuno, K. Nishioka, A. Kiya, N. Nakashima, A. Ishibashi, Y. Niidome, *Nanoscale* **2010**, 2, 1489.
- [46] J. Pérez-Juste, B. Rodriguez-Gonzalez, P. Mulvaney, L. M. Liz-Marzan, *Adv. Funct. Mater.* **2005**, 15, 1065.



## 第 5 章

# 円偏光 PICS によるナノ粒子加工

## 第5章 円偏光 PICS によるナノ粒子加工

### 5.1 緒言

LSPR を示す構造や粒子は、特殊な光学特性を示すメタ表面やメタマテリアルの構成要素としても注目されている。そうした構造は一般に、リソグラフィを用いたトップダウン法で作られるが、第3,4章で報告した PICS によるナノ加工を利用すれば、照射光の特性に応じた光学特性を示す構造をボトムアップ的に得られると期待される。ここでは、金ナノ直方体の円偏光二色性 (CD) に着目した。金ナノ直方体は巨視的にはアキラルであり CD を示さないが、局所的には示すことが報告されている[1]。このとき、左右の円偏光に応じて、異なる角に電場が局在する。そこで本章では、局在電場部位におけるプラズモン誘起電荷分離 (PICS) の部位選択的な酸化反応を利用して、キラルナノ構造のボトムアップ法による作製を試みた。5.2 節では、金属ナノ構造体のキラリティーについて簡単に紹介する。5.3 節では、円偏光 PICS による金ナノ直方体上へ酸化鉛 (IV) の析出を試み、CD スペクトル測定と FDTD 計算による評価、検討を行った。

### 5.2 金属ナノ構造体のキラリティー

物体の鏡像が元の物体と重ね合わせることのできない性質をキラリティー (掌性) と呼び、キラリティーのある分子や構造はキラル分子、キラル構造などと呼ばれる。また、キラリティーがなく、鏡像と元の物体が重ね合わせられることをアキラルという。キラルな物質は、左右の円偏光に対する応答 (屈折率や吸光係数) が異なり、吸光係数の違いによって吸光度差が生じる性質が円偏光二色性 (CD: circular dichroism) である。光の伝播に伴って光電場の振動の軌跡がらせんを描く光を楕円偏光と呼び、円偏光は振幅が一定である楕円偏光を指す。円偏光は回転方向によって右円偏光 (RCP) と左円偏光 (LCP) に分けられる (図 5-1)。円偏光の回転方向は、回転を見る方向やある面での電場の回転方向によって定義されるが、本章では、電場振動の軌跡が右回りのものを RCP、左回りのものを LCP と定義する。この場合、例えば RCP について、円偏光の入射を受ける側から見て受け手が感じる電場の回転方向は右回りとなる。

生体分子のほとんどがキラルであり、分子のキラリティーに関する研究は古くから盛んに行われているが、近年キラルな構造を持った金属ナノ構造体のプラズモン共鳴が注目されている[2]。キラル金属ナノ構造体の近傍に生じる近接場光は、もとの円偏光よりも大きなキラリティーを示すため、これを利用して生体分子やタンパク質のキラリティーを高感度に検出できることが報告されている[3,4]。また、負の屈折率を実現可能なメタマテリアルとしても注目されている[5,6]。負の屈折率は、透明マント (クローキング技術) [7]や解像度の制限がない完全レンズ[8]など従来の光学では考えられなかった応用につながることを期待されている。

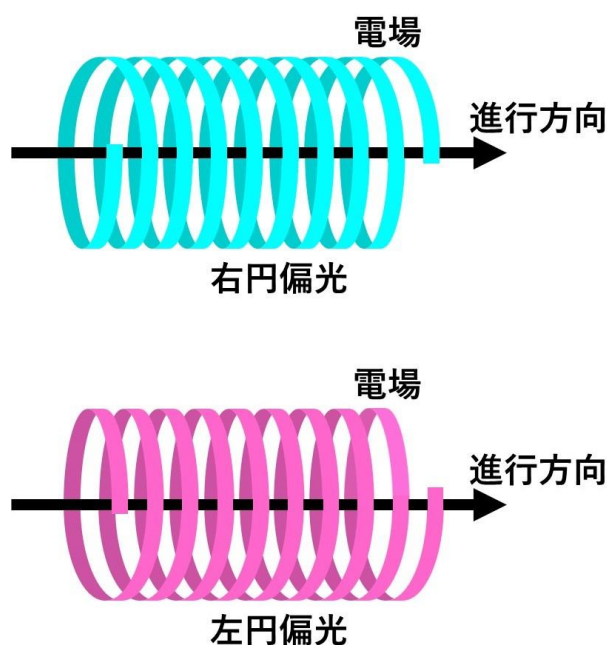


図 5-1 右円偏光 (RCP)、左円偏光 (LCP) の模式図。

### 5.2.1 キラルな金属ナノ構造の円偏光二色性

上述のように、キラル金属ナノ構造体は非常に興味深い性質をもつが、その構造は三次元的なものや二次元的なものに分けられる。三次元キラルナノ構造の代表的なものはらせん構造であり、片方の円偏光をほぼ透過しないなど特異な性質をもつ[9]。また、 $\pi$ 型構造をプロペラのように少しずつ回転させて積層した構造も三次元キラリティーを示す[6]。三次元キラルナノ構造は入射方向の表裏によらず同じ円偏光二色性 (CD) を示す[10, 11]。これは定性的には、右または左回りのらせんを表から見ても裏から見ても同じ回り方のらせんになっているためである。

二次元キラル構造は、S字のように二次元平面内でのみ鏡像と重ね合わせられない構造を指す。三次元キラル構造と異なり、S字は紙面の裏側から見ると鏡像になって見えるため、キラリティーは逆となり、CD スペクトルの正負が逆転する[12, 13]。この光学活性が生じる機構については詳細には解明されていないが、誘電体の二次元キラルナノ構造は CD を示さないことから、プラズモン共鳴による光吸収が必要であることが示されている[14]。また、 $\pi$ 型のように4回回転対称であり、高い対称性をもつ場合は金属ナノ構造でも CD が表れない[6]。ただし、ガラス基板上に $\pi$ 型を担持した構造では、ガラス基板と $\pi$ 型構造を一つの図形みなすと、その鏡像と重ね合わせることができなくなる。つまり、空気-金属界面、金属-ガラス界面の非対称性によって三次元的なキラリティーをもつようになる[10]。実際、構造は入射方向の表裏によらず同じ CD スペクトルを示し、三次元キラルナノ構造体の特徴をもつ。以上のように、二次元キラルナノ構造の光学活性は近年になって注目され始めたものであり、未解明の部分もあるが、キラル分子の高感度センシング[3,4]などへの応用が期待さ

れ、研究が盛んに行われている。

### 5.2.2 アキラルなナノ構造の局所的な円偏光二色性

ここまでは、巨視的に観測されるキラルナノ構造体の CD について述べたが、アキラルな構造でも局所的に見れば CD を示す。固体基板上的金のナノ直方体はアキラルな構造であるため巨視的には CD を示さないが、走査型近接場光学顕微鏡 (SNOM) を用いた観測により、角においては局所的な CD が表れることが報告されている[1]。さらに、左右の円偏光が入射した際に Au ナノ直方体近傍に生じる局在電場の位置が異なることも同時に報告されている (図 5-2)。

局所的な CD については、角での局所的な分極に着目して説明されている。円偏光の電場は回転するため、直方体の長軸方向、短軸方向のどちらにも電場振動し、それに伴って金ナノ直方体の角で生じる分極の方向も回転する。図 5-3 の Au ナノ直方体の左上と右上の角について、空気から金属側への分極に着目する。長軸方向に関しては左上の角は左から右、右上の角は右から左の方向が同じ大きさの分極となる。短軸方向はともに上から下への方向の分極が同じ大きさとなる。Au ナノ直方体の短軸モードと長軸モードは共鳴波長が異なるため、分極の大きさが異なる。ここで、矢印で囲まれた部分を基板ごと切り取って一つの図形として見ると、左右の図形は二次元的に鏡像関係となっており、互いに重ね合わせられない。つまり、角部を局所的に見るとキラリティーをもっていることがわかる。このため、局所的な CD が観測されたものと考えられる[1]。電場の局在位置が左右の円偏光で逆になるのは、それぞれの角のキラリティーが異なることにより、各円偏光に対する応答 (吸光度) の大きさも異なることに由来すると考えられる。

ただし、長軸モードと短軸モードの共鳴波長の違いがどの程度、局所的なキラリティーに影響しているのか、つまり金ナノ直方体の長軸、短軸のアスペクト比の影響など、詳細な機構については未解明である。しかし、FDTD 等の数値計算で電場の局在位置を確認することは可能であるため、これによりプラズモン誘起電荷分離における反応サイトを予測できる。

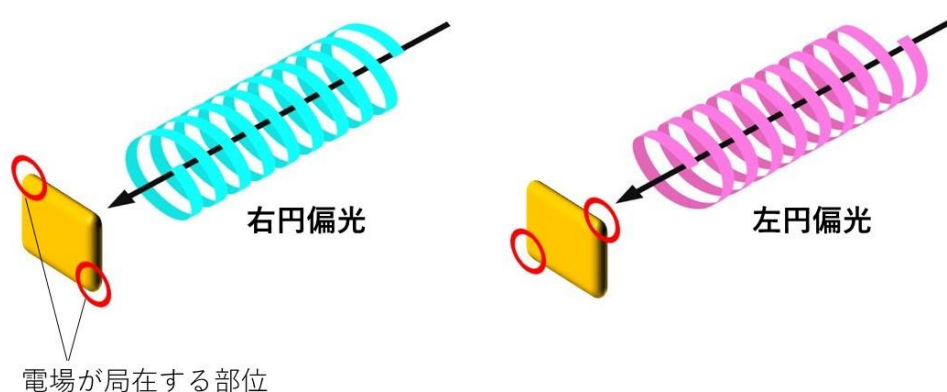


図 5-2 各円偏光に応じて Au ナノ直方体の異なる角に表れる局在電場の模式図 (基板は省略した)。

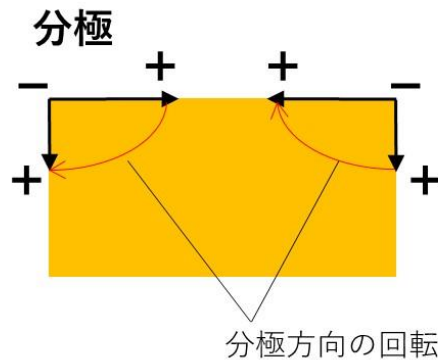


図 5-3 円偏光によって Au ナノ直方体の角に誘起される分極の模式図（基板は省略した）。

### 5.3 円偏光 PICS による金ナノ直方体上へ酸化鉛 (IV) の析出

PICS に基づく酸化反応によって、 $\text{Pb}^{2+}$ を酸化し  $\text{PbO}_2(\text{IV})$ として Au ナノ粒子の周囲に析出させられることが報告されている[15]。 $\text{Pb}^{2+}$ の酸化反応によって析出する  $\text{PbO}_2(\text{IV})$ は、光触媒反応サイトのマーカーとしてよく用いられるが、PICS の反応サイトの観測にも同様に用いることができる[16-18]。第三章で示したように、PICS の酸化反応は局在電場の強い部位で優先的に進行するため、Au ナノ直方体に左右の円偏光を照射した場合に局在電場の位置が異なる現象[1]を利用すれば、図 5-4 に示すように、それぞれ異なる部位に  $\text{PbO}_2(\text{IV})$ が析出すると予想される。実際に、局在電場の生じる部位で優先的に  $\text{PbO}_2(\text{IV})$ の析出が生じることが、Au ナノスフィア、Au ナノロッド、Au ナノキューブを用いた系で確かめられている。Au ナノ直方体も同様に部位選択的な  $\text{PbO}_2(\text{IV})$ の析出が予想されるが、析出を生じた Au ナノ直方体は二次元的にキラルな形状となる。つまり、アキラルな構造から、局所的な円偏光二色性 (CD) を利用した PICS によってキラルナノ構造体をボトムアップ的に作製できると期待され、巨視的な CD も観測できるようになる可能性がある。

キラルナノ構造体については、様々な作製方法が報告されている。トップダウン的な手法としては、電子ビーム[10]や収束イオンビーム[9]を利用したリソグラフィー法によるものや、基板を傾けて回転させながら金属蒸着を行って作製する“glancing angle deposition” [19,20]などが報告されている。ただし、これらの手法は、一つ一つのキラル構造のサイズが数百 nm ~ 数  $\mu\text{m}$  程度と大きくなりがちである。一方、液晶[21]や、アミノ酸[22,23]、DNA[24]などをテンプレートとしたボトムアップ的な手法であれば構造を小さく作れるが、テンプレートが壊れたり除去されるとキラリティーを失ってしまう。また、キラル分子存在下で結晶成長させることで結晶のねじれによるキラリティーをもった構造体を作製した報告もあるが、粒子のサイズが数百 nm 程度となる[25]。本章で提案する作製法は、テンプレートを使用せず、円偏光のみをキラリティーの源として 100 nm 程度以下のサイズでキラルナノ構造を簡便に作製することのできる新規な手法になると期待される。

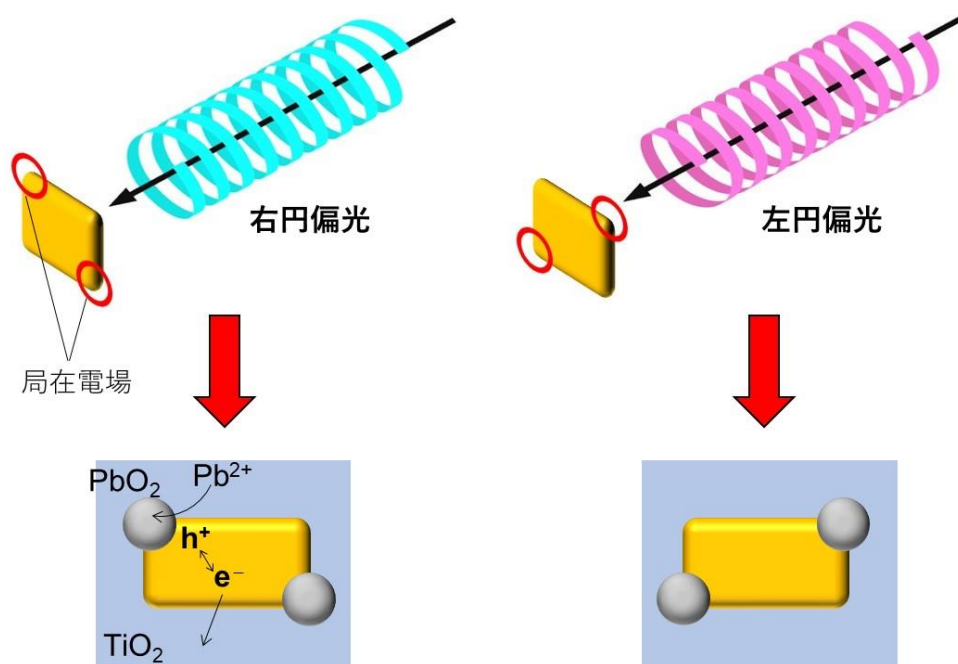


図 5-4 円偏光 PICS による Au ナノ直方体上への部位選択的な PbO<sub>2</sub>(IV)析出の模式図。

### 5.3.1 実験

#### a. 酸化チタン基板上での Au ナノ直方体の成長

ITO (厚さ 150 nm 程度) 被覆ガラス板上に約 40 nm の酸化チタンをディップコート法により製膜し、既報[26]に従って合成した Au ナノロッドを第 2 章 2.5.2 節と同様の方法で吸着させた。

Au ナノロッドから Au ナノ直方体への成長は、液相合成の既報[27]を参考にして行った。CTAC aq (0.2 M) 5 mL に純水 3.5 mL, HAuCl<sub>4</sub> aq (10 mM) 0.15 mL, Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> aq (2.5 mM) 20 μL, ascorbic acid (0.1 M) 1 mL を添加し、Au ナノロッド担持基板を浸漬させて 12 h 程度静置することで Au ナノ直方体 (高さ、奥行き~40 nm, 幅~110 nm) 担持酸化チタン基板を作製した。

#### b. 照射光波長の検討

高さと奥行きを 40 nm, 幅を 110 nm, 角の曲率半径 10 nm とした Au ナノ直方体が、glass / ITO (150 nm) / TiO<sub>2</sub> (40 nm) の基板に 2 nm 離れて担持されているモデルについて、右円偏光 (RCP) または左円偏光 (LCP) を基板裏側から入射させた場合の後方散乱スペクトルを計算した。円偏光は振幅の等しい 2 つの直線偏光を直交させ、位相を ±90° ずらして重ね合わせることで得ている。実験値 (図 5-5a) と同様に 750 nm 付近にピークが表れ、左右の円偏光でスペクトルは完全に一致した (図 5-5b)。

一方、Au ナノ直方体底面の電場分布を見ると RCP、LCP 入射時でそれぞれ互いに対称な

位置に電場が局在する (図 5-6a, b)。この結果から、750 nm の波長の光を照射することで部位選択的反応が可能と考えられるが、エネルギーの低い光であるため、金-酸化チタン界面のショットキー障壁を越えにくく、PICS による反応も生じにくくなる恐れがある。よりエネルギーの大きい、短波長側の光での電場分布を調べると、650 nm, 550 nm 付近でもピーク波長 (750 nm) の場合と同様の位置に局在電場が生じ (図 5-6c, d)、照射光波長に依存しないことが確認された。そこで、ロングパスフィルター (Sigma Koki, SCF-25C-52Y-HEAT) を用いて照射光波長を  $\lambda > 520$  nm とすることにした。

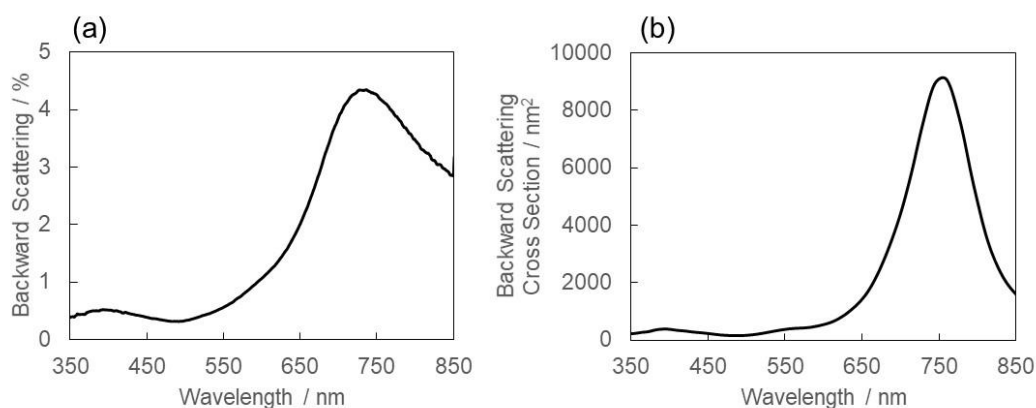


図 5-5 (a) Au ナノ直方体担持酸化チタン基板裏側の後方散乱スペクトルの実験値。  
 (b) Au ナノ直方体担持酸化チタンへ円偏光を裏側から入射させた場合の後方散乱スペクトルの FDTD 計算結果。(右円偏光、左円偏光とも一致。)

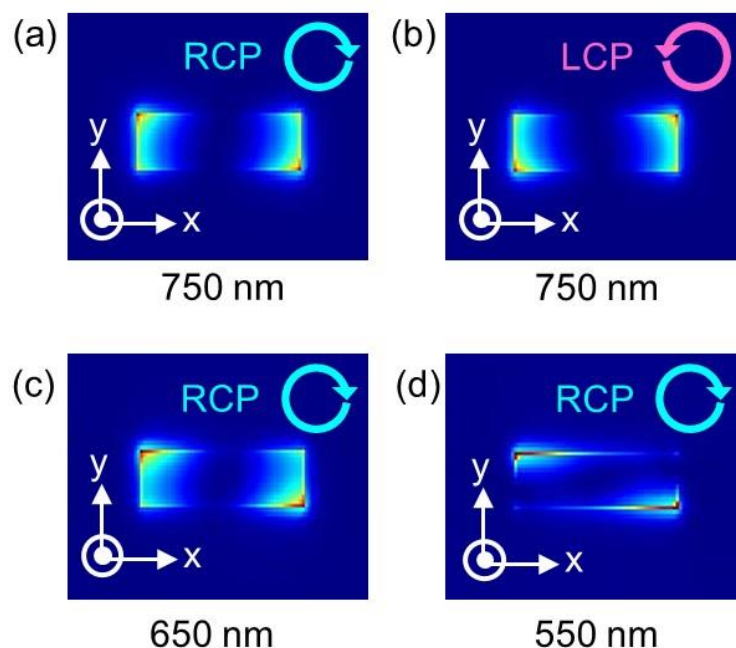


図 5-6 (a) 右円偏光 (RCP, 750 nm) または (b) 左円偏光 (LCP, 750 nm) が裏側から入射した場合に Au ナノ直方体底面に生じる局在電場。(c) 波長 650 nm、(d) 550 nm の右円偏光 (RCP) が入射した場合の局在電場。

### c. 円偏光照射による酸化鉛 (IV) 析出

Au ナノ直方体表面へ  $\text{PbO}_2(\text{IV})$  を析出させるため、電子ドナーを  $\text{Pb}^{2+}$  とし、電子アクセプターは  $\text{Ag}^+$  とした。 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  aq (50 mM) を入れたセルに Au ナノ直方体担持基板 (作用極) を浸漬させ、別のセルの  $\text{AgNO}_3$  aq (50 mM) に浸漬させた ITO 基板 (対極) と導線で接続した。 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  aq と  $\text{AgNO}_3$  aq は  $\text{KNO}_3$  の塩橋でつないである。これにより、ドナーとアクセプターが別々のセルに分けられるため、PICS の還元反応による Ag の析出が Au ナノ直方体担持基板上では生じず、酸化反応による  $\text{PbO}_2(\text{IV})$  析出のみを観測することができる。

円偏光照射にはフレネルロム波長板 (Sigma Koki, FRB-1515-4) と直線偏光子 (Sigma Koki, WGP-30C) を用いた。フレネルロム波長板は菱形のプリズムであり、光の全反射において p 偏光と s 偏光に位相のずれが生じることを利用して直線偏光を円偏光に変換する光学素子である。これを用いて、左右の円偏光 ( $\lambda > 520$  nm,  $\sim 17 \text{ mW cm}^{-2}$ ) をそれぞれ基板裏側から、40 h 照射した。

### 5.3.2 酸化鉛 (IV) 析出基板の SEM 観察

右円偏光 (RCP)、左円偏光 (LCP) を照射後のそれぞれの基板について SEM 観察を行った。Au ナノ直方体の角が析出物で覆われているものが見られた (図 5-7a, b)。基板を浸漬していた水溶液に含まれているのは  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  のみであるため、 $\text{PbO}_2(\text{IV})$  が PICS に基づく



$\text{Pb}^{2+}$ の酸化反応により、Au ナノ直方体表面上に析出したものと考えられる。

FDTD 計算による電場分布の結果 (図 5-6a, b) から期待される部位に析出を示した粒子も観測された (図 5-7a, b の黄線で囲まれた粒子)。対角となる 2 つの角に析出を生じている粒子は、S 字型のように二次元的にキラルな構造となっている。一つの角にしか析出が見られない粒子も多数見られたが、こちらも L 字型と同様、キラルな構造である。左右の円偏光照射でそれぞれ対称な角に析出が表れ、互いに鏡像関係にあるキラルナノ構造となっていたことから、円偏光の回転方向に応じて、析出部位を制御可能であることが示唆される。

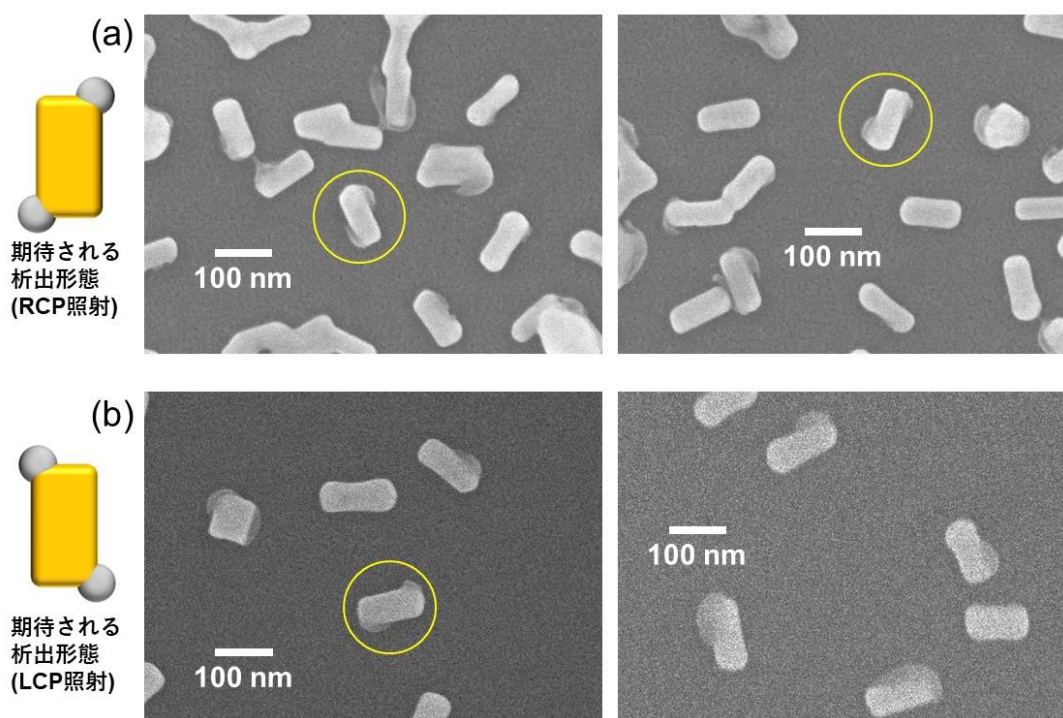


図 5-7 (a) 右円偏光 (RCP) および (b) 左円偏光 (LCP) 照射後の Au ナノ直方体担持酸化チタン基板の SEM 像。

### 5.3.3 $\text{PbO}_2$ 析出基板の円偏光二色性

十分に部位選択的な酸化反応が進行しているのであれば、析出を生じた粒子のキラリティーに基づく円偏光二色性 (CD) が巨視的に観測できると予想される。しかし、5.3.2 節で観測した基板では、析出を生じていないアキラルな Au ナノ直方体の方が多く観測され、巨視的な CD を検出するには不十分と考えられる。そこで、 $\text{PbO}_2(\text{IV})$ の析出量を増加させ、キラルナノ構造を十分に生じさせた基板を作製し、CD スペクトル測定を試みた。

#### a. 析出量の増加

5.3.2 節では、PICS に基づく酸化反応による析出が生じていることを確認するために、 $\text{Pb}^{2+}$

の酸化反応を生じる基板（作用極）と、 $\text{Ag}^+$ の還元反応を生じる基板（対極）を別々に分けていた。ここでは、 $\text{PbO}_2(\text{IV})$ の析出量をより増やすため、PICSにより酸化チタン側へ注入された電子をすぐにアクセプターで消費させることで逆電子移動を防ぎ、 $\text{Pb}^{2+}$ の酸化反応が進みやすくなるよう、ドナー（ $\text{Pb}^{2+}$ ）とアクセプター（ $\text{Ag}^+$ ）を混合した溶液（濃度はともに 50 mM）中で円偏光照射を行った。左右の円偏光（ $\lambda > 520 \text{ nm}$ ,  $\sim 17 \text{ mW cm}^{-2}$ ）をそれぞれ基板裏側から、40 h 照射した。その結果、散乱ピークがともに大きくレッドシフトした（図 5-8 a,b）。これは、Au ナノ直方体の表面上に  $\text{PbO}_2(\text{IV})$ が析出することで近傍の屈折率が大きくなり、共鳴波長がレッドシフトしたためと考えられる。

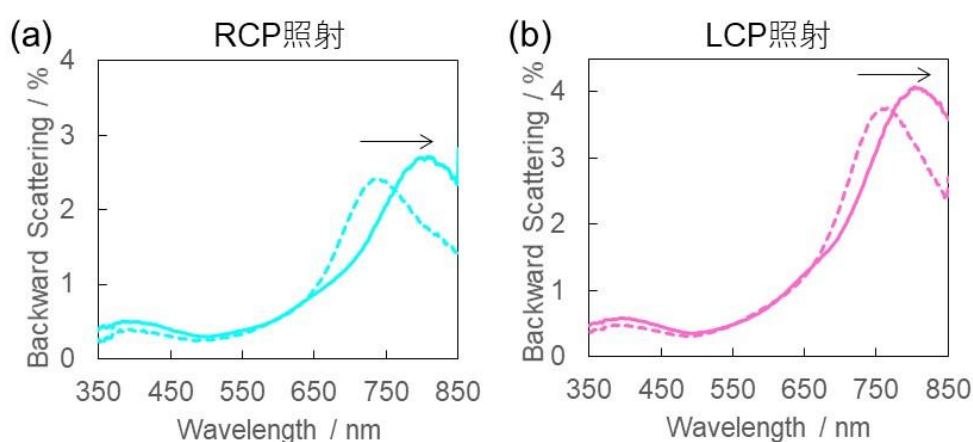


図 5-8 (a) 右円偏光 (RCP) または (b) 左円偏光 (LCP) 照射前後の Au ナノ直方体担持酸化チタン基板の散乱スペクトル変化。

#### b. CD スペクトル測定

右円偏光(RCP)、左円偏光(LCP)それぞれを照射した基板について、円二色分散計(JASCO, J-720)を用いてCDスペクトル(各波長における楕円率 $\theta$ )を測定した。その結果、図 5-9aに示すように巨視的なCDが観測され、それぞれの基板がどちらの円偏光(RCPまたはLCP)照射によって析出を生じているかに応じて値の正負が逆転していた。これは、円偏光の照射によりキラル構造が生じていることを示しており、さらに、それぞれの基板に生じたキラル構造は鏡像関係にあることを示唆している。CDの値に差があるのは、もとのAuナノ直方体の担持量に差があり、吸光度の大きさが異なっていることが原因と考えられる。酸化チタン基板および、 $\text{PbO}_2(\text{IV})$ の析出を生じる前のAuナノ直方体担持酸化チタン基板についてCDスペクトルを測定したところ、CDは全く表れなかった(図 5-9b)。また、固体試料のCDを測定する場合、結晶に光学異方性があれば直線偏光に対する二色性が表れ、その信号がCDスペクトルでも観測される。そのため、光の入射方向を軸に試料を回転させてCD測定を行い、それらの平均をとることで直線偏光二色性の成分を打ち消し、正しいCDスペクトルを得る手法がとられる。本研究で用いたAuナノ直方体はランダムな配向で担持されているた

め、図 5-9b に示すように CD スペクトルに影響を及ぼさないが、 $\text{PbO}_2(\text{IV})$ 析出後の基板については直線偏光二色性が生じている可能性が否定できない。そこで、RCP 照射により析出を生じた基板（図 5-9a の基板とは異なる）を回転させて CD 測定を行った。30°ずつ回転させて測定したところ CD スペクトル形状にほぼ変化はなく、直線偏光二色性はほぼ表れないことが示された（図 5-10）。以上の結果から、円偏光照射による  $\text{PbO}_2(\text{IV})$ の析出によってキラリティーが生じていることが強く示唆される。

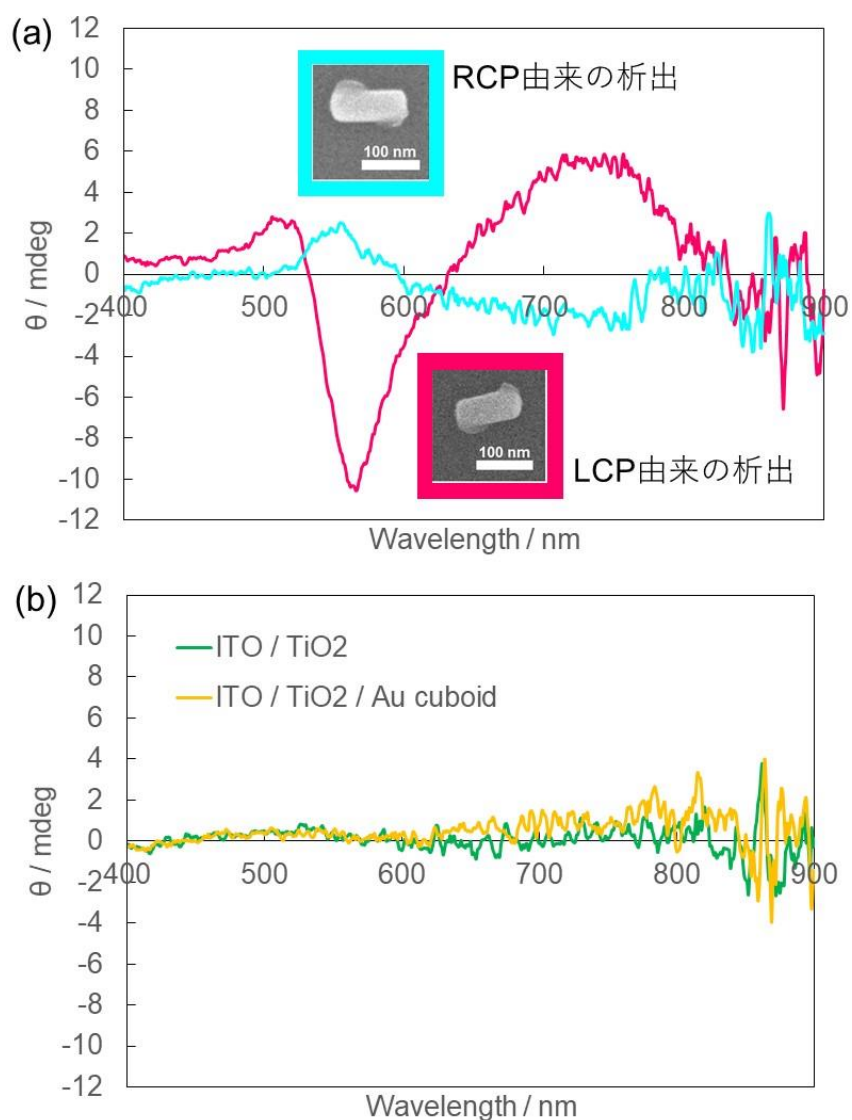


図 5-9 (a) 各円偏光 (RCP, LCP) 照射によって析出を生じた Au ナノ直方体担持酸化チタン基板の CD スペクトル。(b) 酸化チタン基板のみの CD スペクトルおよび円偏光による析出を生じる前の Au ナノ直方体担持酸化チタン基板の CD スペクトル。  
(いずれも基板の表側から光を入射させて測定した。)

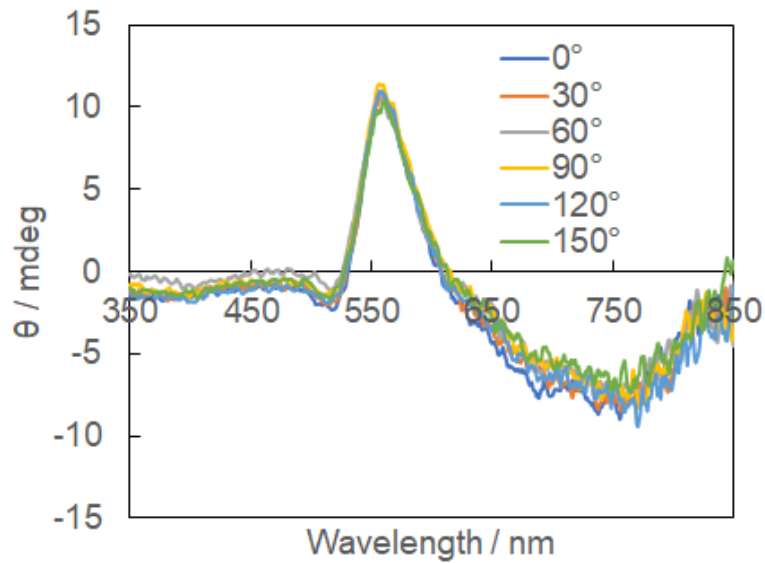


図 5-10 RCP 照射によって析出を生じた Au ナノ直方体担持酸化チタン基板の CD スペクトルの基板回転角依存性。

c. SEM 観察。

LCP 照射による析出を生じた基板について、SEM 観察を行った。図 5-11a に示すような LCP 照射に由来すると見られるキラルナノ構造が多数観測された。基板上には一部、数百 nm 程度の粗大粒子が観測されたが (図 5-11b)、これは PICS により還元析出した Ag 粒子と考えられる。基板を傾けて斜めから観測すると、側面に張り付いているような析出形態が多く見られた (図 5-12)。この観察結果に基づき、Au ナノ直方体表面上に  $\text{PbO}_2(\text{IV})$  が析出した構造の CD スペクトルを FDTD 法により検討した。

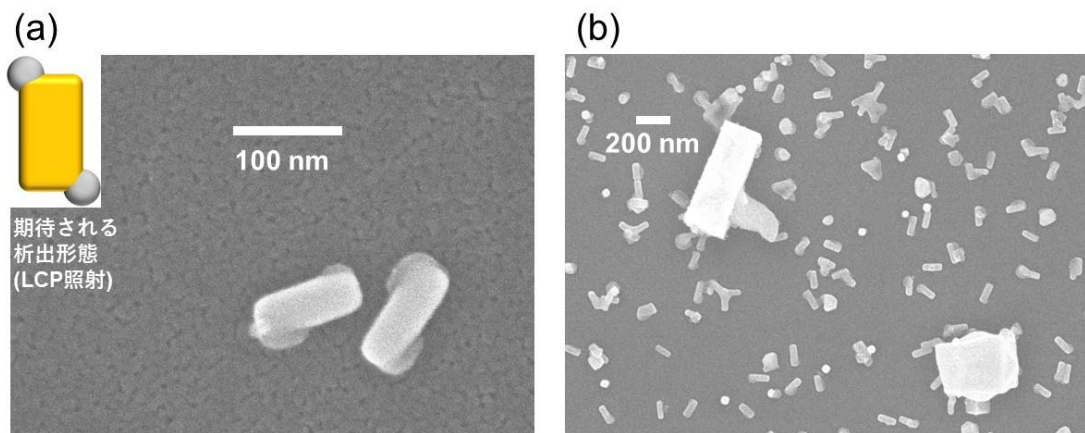


図 5-11 (a) 左円偏光 (LCP) 照射により  $\text{PbO}_2(\text{IV})$  析出を生じた Au ナノ直方体の真上から観察した SEM 像。(b) 基板上に生じた粗大粒子。

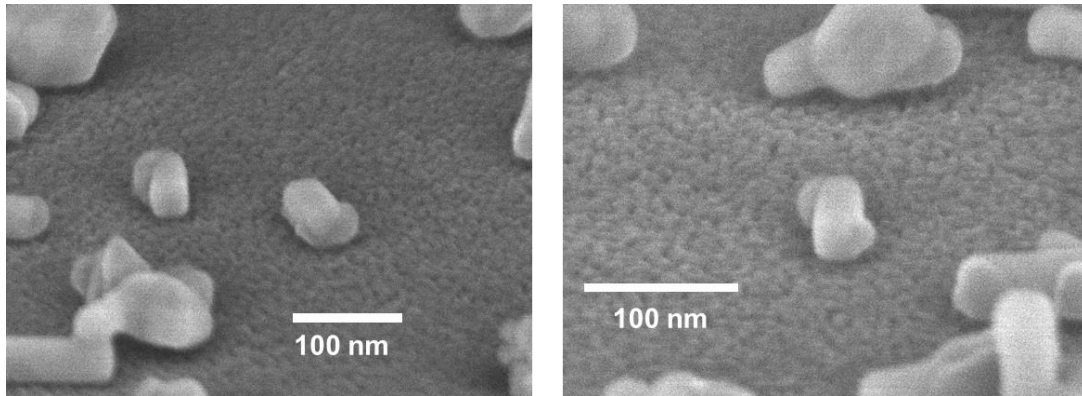


図 5-12 左円偏光 (LCP) 照射により  $\text{PbO}_2(\text{IV})$ 析出を生じた Au ナノ直方体について、基板を  $70^\circ$ 傾けて観察した SEM 像。

#### d. FDTD 計算による CD スペクトルのシミュレーション

図 5-13 に示すように Au ナノ直方体 (高さ, 奥行き: 40 nm, 幅: 110 nm)、 $\text{PbO}_2$  (直径 40 nm) を配置し、一つの角が  $\text{PbO}_2$  で覆われたキラルナノ構造とした。この構造は LCP 照射時に期待される  $\text{PbO}_2$  の析出形態である。 $\text{PbO}_2$  の屈折率は文献[28]に基づき、2.3 とした。また、互いに対角となる 2 つの角が  $\text{PbO}_2$  で覆われたキラルナノ構造についても計算した。円偏光の入射方向は基板の表側からとした。

FDTD 計算から求めた左右円偏光に対する透過率をそれぞれ吸光度  $A_R, A_L$  に変換し、CD 測定における楕円率  $\theta$ [mdeg] を以下の関係式から求めた[29]。

$$\theta \text{ [rad]} = \frac{e^{-\frac{A_R}{2} \ln 10} - e^{-\frac{A_L}{2} \ln 10}}{e^{-\frac{A_R}{2} \ln 10} + e^{-\frac{A_L}{2} \ln 10}}$$

FDTD 計算から求めた CD スペクトル (図 5-14 a) は形状、ピーク位置が実験結果 (図 5-9a, 赤線) とよく対応していた。 $\text{PbO}_2$  が一つの角にのみ配置されている場合と二つの角に配置されている場合でスペクトル形状は大きく変化せず、CD の大きさ (楕円率) のみ二つの角に配置されている場合の方が大きくなった (図 5-14a, b)。これは二つの角に  $\text{PbO}_2$  が析出したキラル構造の方が大きなキラリティーをもつことを示している。

また、基板裏側から円偏光が入射した場合についても計算すると、表入射と裏入射で CD スペクトルの形状がほぼ一致し (図 5-15a)、実際の基板でも一致していた (図 5-15b)。光の入射方向の表裏によらず同じ光学活性を示すのは三次元キラル構造の特徴である[10]。 $\text{PbO}_2$  で角が覆われた Au ナノ直方体による二次元キラル構造が、酸化チタン上に担持されていることで、光の入射方向に非対称性が生じていることが原因と考えられる。いずれにせよ、FDTD 計算結果は実験で得られた CD スペクトルをよく再現しており、Au ナノ直方体への部位選択的な  $\text{PbO}_2$  析出が光学活性の原因であることを示している。

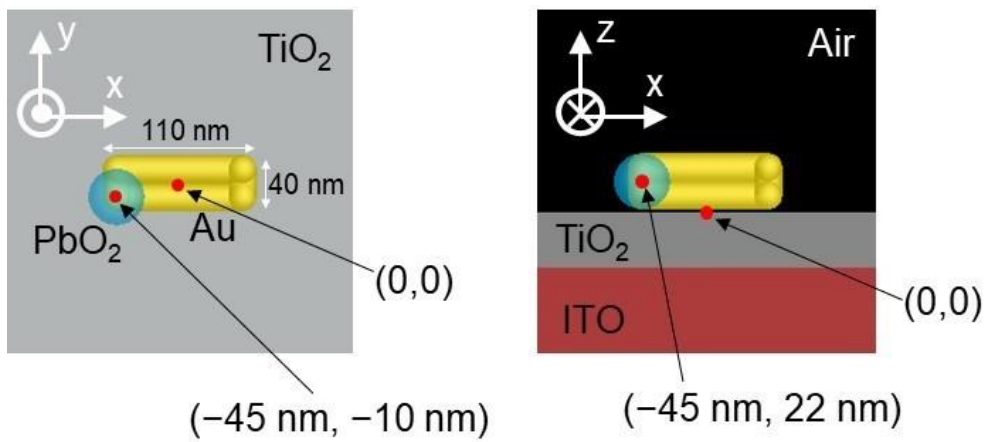


図 5-13 FDTD 計算における各粒子の配置

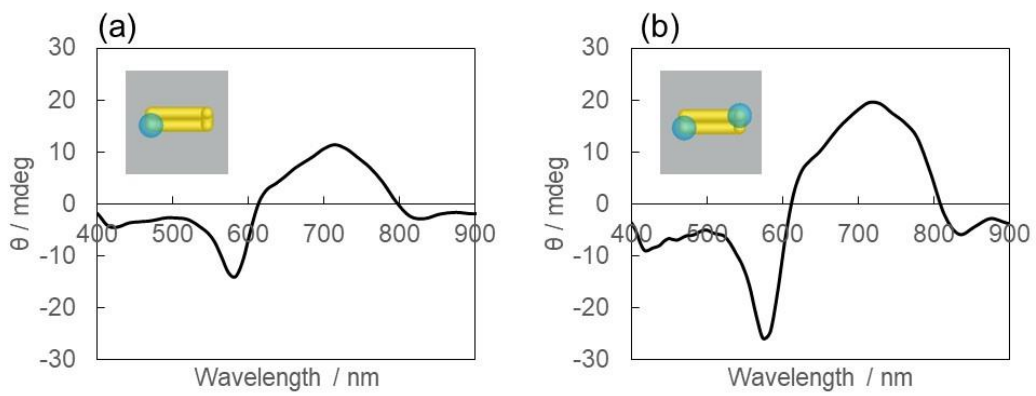


図 5-14 Au ナノ直方体上の (a) 一つまたは (b) 二つの角が  $\text{PbO}_2$  で覆われている場合の CD スペクトルの FDTD 計算結果。

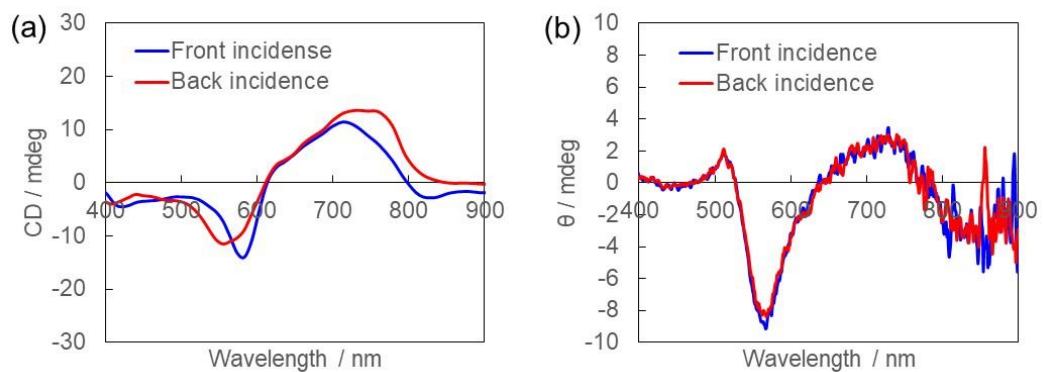


図 5-15 基板表側または裏側から円偏光を入射させた場合の CD スペクトルの (a) FDTD 計算結果および (b) 実験値。

## 5.4 まとめ

本章では、Au ナノ直方体の局所的な円偏光二色性に注目し、PICS による部位選択的な酸化反応を利用して、キラルナノ構造体のボトムアップ的な作製を試みた。円偏光 PICS による金ナノ直方体上への部位選択的な  $\text{PbO}_2(\text{IV})$  析出により、キラルナノ構造体の構築に成功し、巨視的な CD が観測できるようになった。円偏光のみをキラリティーの源として、ナノサイズのキラルナノ構造体をボトムアップ的に作製した例は調べた限り報告がなく、簡便かつ大面積にキラルナノ構造を構築できる新規な手法である。さらに、析出した  $\text{PbO}_2(\text{IV})$  を他の金属に置き換えたり、表面上にナノ粒子や量子ドット等を吸着させることで、キラリティーを大きくしたり、円偏光に応じた光学特性を示すような機能を付与することも可能になると期待される。

## 5.5 参考文献

- [1] S. Hashiyada, T. Narushima, H. Okamoto, *J. Phys. Chem. C* **2014**, 118, 22229.
- [2] K. Smith, S. Link, W.-S. Chang, *J. Photochem. Photobiol., C* **2017**, 32, 40.
- [3] E. Hendry, T. Carpy, J. Johnston, M. Popland, R. V. Mikhaylovskiy, A. J. Laphorn, S. M. Kelly, L. D. Barron, N. Gadegaard, M. Kadodwala, *Nat. Nanotechnol.* **2010**, 5, 783.
- [4] R. Tullius, A. S. Karimullah, M. Rodier, B. Fitzpatrick, N. Gadegaard, L. D. Barron, V. M. Rotello, G. Cooke, A. Laphorn, M. Kadodwala, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, 137, 8380.
- [5] J. B. Pendry, *Science*, **2004**, 306, 1353.
- [6] E. Plum, J. Zhou, J. Dong, V. A. Fedotov, T. Koschny, C. M. Soukoulis, N. I. Zheludev, *Phys. Rev. B* **2009**, 79, 035407.
- [7] J. B. Pendry, D. Schurig, D. R. Smith, *Science* **2006**, 312, 1780.
- [8] J. B. Pendry, *Phys. Rev. Lett.* **2000**, 85, 3966.
- [9] J. K. Gansel, M. Thiel, M. S. Rill, M. Decker, K. Bade, V. Saile, G. von Freymann, S. Linden, M. Wegener, *Science* **2009**, 325, 1513.
- [10] M. Kuwata-Gonokami, N. Saito, Y. Ino, M. Kauranen, K. Jefimovs, T. Vallius, J. Turunen, Y. Svirko, *Phys. Rev. Lett.* **2005**, 95, 227401.
- [11] H.-H. Jeong, A. G. Mark, T.-C. Lee, M. Alarcón-Correa, S. Eslami, T. Qiu, J. G. Gibb, P. Fischer, *Nano Lett.* **2016**, 16, 4887.
- [12] V. A. Fedotov, P. L. Mladyonov, S. L. Prosvirnin, A. V. Rogacheva, Y. Chen, N. I. Zheludev, *Phys. Rev. Lett.* **2006**, 97, 167401.
- [13] T. Narushima, H. Okamoto, *J. Phys. Chem. C* **2013**, 117, 23964.
- [14] A. B. Khanikaev, N. Arju, Z. Fan, D. Purtseladze, F. Lu, J. Lee, P. Sarriugarte, M. Schnell, R. Hillenbrand, M. A. Belkin, G. Shvets, *Nat. Commun.* **2016**, 7, 12045.

- [15] S. Wang, Y. Gao, S. Miao, T. Liu, L. Mu, R. Li, F. Fan, C. Li, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, 139, 11771.
- [16] 坂本真澄, 北里大学理学部, 卒業論文 (2016) .
- [17] 西 弘泰, 立間 徹, 2017 年光化学討論会, 3C02.
- [18] H. Nishi, M. Sakamoto, T. Tatsuma, International Workshop on Advanced Nanoscience and Nanomaterials 2017.
- [19] K. Robbie, D. J. Broer, M. J. Brett, *Nature* **1999**, 399, 764.
- [20] Y. Fang, R. Verre, L. Shao, P. Nordlander, M. Käll, *Nano Lett.* **2016**, 16, 5183.
- [21] H. Qi, K. E. Shopsowitz, W. Y. Hamad, M. J. MacLachlan, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 3728.
- [22] C. Li, K. Deng, Z. Tang, L. Jiang, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 8202.
- [23] A. Ben-Moshe, S. G. Wolf, M. B. Sadan, L. Houben, Z. Fan, A. O. Govorov, G. Markovich, *Nat. Commun.* **2014**, 5, 4302.
- [24] G. Shemer, O. Krichevski, G. Markovich, T. Molotsky, I. Lubitz, A. B. Kotlyar, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 11006.
- [25] L. Ma, Y. Cao, Y. Duan, L. Han, S. Che, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, 56, 8657.
- [26] T. Ming, L. Zhao, Z. Yang, H. Chen, L. Sun, J. Wang, C. Yan, *Nano Lett.* **2009**, 9, 3896.
- [27] Q. Zhang, Y. Zhou, E. Villarreal, Y. Lin, S. Zou, H. Wang, *Nano Lett.* **2015**, 15, 4161.
- [28] S. Venkataraj, J. Geurts, H. Weis, O. Kappertz, W. K. Njoroge, R. Jayavel, M. Wuttig, *J. Vac. Sci. Technol. A* **2001**, 19, 2870.
- [29] J. T. Collins, C. Kuppe, D. C. Hooper, C. Sibia, M. Centini, V. K. Valev, *Adv. Opt. Mater.* **2017**, 5, 1700182



## 第 6 章

### 結論

## 第6章 結論

金属ナノ粒子およびナノ構造体は特定波長の光電場と共鳴し、強い光吸収、散乱を示す。この現象は局在表面プラズモン共鳴 (LSPR) と呼ばれ、粒子近傍に局在電場を生じることから、光を回折限界以下の領域で制御可能にもすることから、ナノテクノロジー分野において大きく注目されている。また、当研究室では、酸化チタンなどの半導体上に担持された金や銀のナノ粒子へ可視光を照射した場合に、LSPR によって励起されたナノ粒子中の電子が半導体側へ移動するプラズモン誘起電荷分離現象 (PICS) が生じることを見出している。さらに、PICS を利用した電気化学反応が可能であることに着目し、光電変換素子だけでなく、可視光応答光触媒、光駆動型アクチュエータ、多色フォトクロミック材料、電気信号出力型化学・バイオセンサなど多様な応用を報告してきた。これにより、PICS は様々な分野から広く注目を集めているが、機構の詳細については未解明な部分が多い。そのため、PICS を利用した材料、デバイスのさらなる高機能化および新規応用へ発展させるには、半導体基板上における金属ナノ構造の光学挙動をより詳細に調べ、その制御を試みることにより PICS 機構の解明につなげていく必要がある。そこで本研究では、形状が一様に整っており、光学特性や形状の変化を観測するのに適した銀ナノキューブ類を主に用いた。PICS については特に酸化反応の機構に注目し、それがフェルミ準位の変化に基づくものか、それとも熱正孔が局在電場部位に生じることで駆動されるものかを、Ag ナノキューブの部位選択的形狀変化の検討によって明らかにすることを目指した。

第2章では、形状が一様に整っており、光学特性や化学反応の観測に適した銀ナノキューブを合成し、高屈折率で透明な酸化チタン薄膜上に担持した場合の光散乱や透過、反射といった光学特性を、光の入射方向に対する依存性も含めて系統的に調べた。その結果、入射光の方向に応じて反射と散乱の色が異なる非対称な光学挙動を新規に見出した。銀ナノキューブ担持酸化チタン基板は間接光の下ではほぼ透明で表裏の違いがわからないが、非対称な光散乱挙動によって、強めの白色光を照射することで表裏が違った色に見える特徴をもつ。このため、意匠性色材や紙幣・カード等の偽造防止技術への応用が期待される。

続いて、有限差分時間領域法 (FDTD) によるシミュレーション計算による検討を行った。その結果、非対称な光散乱挙動は、入射光が高屈折率な酸化チタンからの反射光と干渉することで銀ナノキューブ周囲に生じる光電場強度の偏りに由来していることを見出した。光電場強度の偏りは、酸化チタン薄膜の厚さに依存して生じる干渉によっても変化する。そこで、酸化チタン膜厚を最適化し、可視全波長域の光を散乱できるように基板を設計することで、フルカラーの透明映写スクリーンとして利用できることも実証した。

次に、銀ナノキューブで見出された非対称散乱は入射光と反射光の干渉に基づいていることに注目し、銀ナノキューブの代わりに2種類のナノ粒子を適切に配置すれば、同様の光学特性がより高い自由度で得られると考えた。各ナノ粒子を電場の強い位置、弱い位置に配

置するために、適切な厚みの低屈折率シリカ膜を高屈折率酸化チタン膜上に被覆し、その上に粒子を担持してさらに被膜する構造とした。FDTD 法によって最適な位置を検討し、酸化チタン上に銀ナノスフィア、シリカ膜中に金ナノロッドを配置すると、表入射で金ナノロッド、裏入射で銀ナノスフィア由来の散乱光が強く観測され、それぞれ橙色、緑色を呈した。粒子の配置を逆にした場合は、表から青、裏から赤色の散乱が観測され、2種類の粒子を用いた系により、非対称散乱挙動の一般化と、呈色の自由度向上による高機能化に成功した。

第3章では、銀ナノキューブが酸化チタン上に担持された場合にキューブの上部と底面で明確に異なる位置に局在電場を生じることを利用し、PICSによる部位選択的な銀の酸化溶解反応を試みた。暗視野顕微鏡を用いて酸化溶解に基づく散乱光色の変化を一粒子レベルで観測し、走査型電子顕微鏡(SEM)で観測した形状の変化と対応させることで、部位選択的の反応を調べた。その結果、異なる波長の光照射によって、キューブの上面または底面が選択的にエッチングされ、部位選択的な形状変化が達成された。本結果は、未解明であったPICSの酸化反応機構について、局在電場の強い部位に生じる熱正孔によって酸化反応が駆動されることを実験的に示した初の報告である。

ただし、LSPRによってナノ粒子に吸収された光のエネルギーは、大部分が熱へと変換されるため、部位選択的な形状変化は局所的な加熱に起因する可能性もある。そこで、光照射に伴う銀ナノキューブの温度上昇について、大阪大学 宮坂研究室との共同研究により、有限要素法を用いたシミュレーション計算を行ったところ、温度上昇は実験の104倍強い光でも1K上昇する程度であることが示された。また、酸化チタン上の銀ナノキューブを200℃に加熱してもほとんど形状変化しないことから、光照射による部位選択的の形状変化への熱の寄与は無視でき、PICSによる酸化反応に基づくことを明らかにした。本章で得られた知見は、高効率、高機能な光触媒、光電変換素子等の重要な設計指針となることが期待される。

第4章では、第3章で確認された部位選択的な銀の酸化溶解反応の応用を試みた。まず、2章で見出された銀ナノキューブ担持酸化チタンの非対称散乱挙動について、部位選択的の形状変化による散乱色の選択的变化を試みた。これにより、半透明でありながら基板の片側からのみ視認できる画像の光描画に成功し、非対称散乱挙動の高機能化を達成した。

続いて、PICSによる銀の酸化反応が進行する部位では、銀の還元反応による析出が生じにくくなると考え、これを利用して、酸化チタン上での銀ナノ構造体の成長制御を試みた。酸化チタン上での銀ナノ立方体合成時の成長過程において、PICSによって底面で選択的に銀の酸化溶解を進行させて銀の還元析出を抑制することで、垂直方向に優先的に成長した板状の立方体が得られた。対称性の高い銀ナノキューブと比べて、幅、奥行き、高さの比を制御することで波長の異なる様々な共鳴モードを利用できるため、光学材料やPICSデバイスの発展へ寄与することが期待される。

第 5 章では、金ナノ直方体が巨視的にはアキラルであり円偏光二色性を示さないにもかかわらず、一方で、局所的にはキラリティーを持つため、左右円偏光照射時の局在電場の位置がそれぞれ異なることに注目し、第 3 章で述べた部位選択的酸化反応と組み合わせることでキラルナノ構造体の作製を試みた。左右円偏光照射による、金ナノ直方体の異なる角への部位選択的な酸化鉛 (IV) の析出が電子顕微鏡 (SEM) から観測された。円二色性スペクトルの測定により、巨視的な円偏光二色性も確認され、キラルナノ構造体が生じていることが示された。本結果は、キラル分子のセンシング、PICS による不斉反応などへの応用につながることを期待される。

本研究で得られた非対称散乱挙動から見出された光電場の偏りに関する知見は、量子ドット等を用いた発光素子や、より複雑なフォトニック構造などへ展開することが期待される。また、Ag ナノキューブの部位選択的形狀変化から見出された、PICS の酸化反応が熱正孔によって駆動されているという知見は、例えば熱正孔の酸化力を保持する p 型半導体等との組み合わせ (図 6-1a) によって水の酸化分解などを含む多電子反応を促すといった高機能化につながると考えられる (図 6-1b)。さらに、円偏光 PICS によりアキラルな構造からキラル構造を構築できることも示され、キラル分子のセンシング、不斉反応など、さらに応用が広がることを期待される。これらにより、PICS を利用した光触媒、光電変換素子に関する研究は今後、より大きく発展してくものと考えられる。

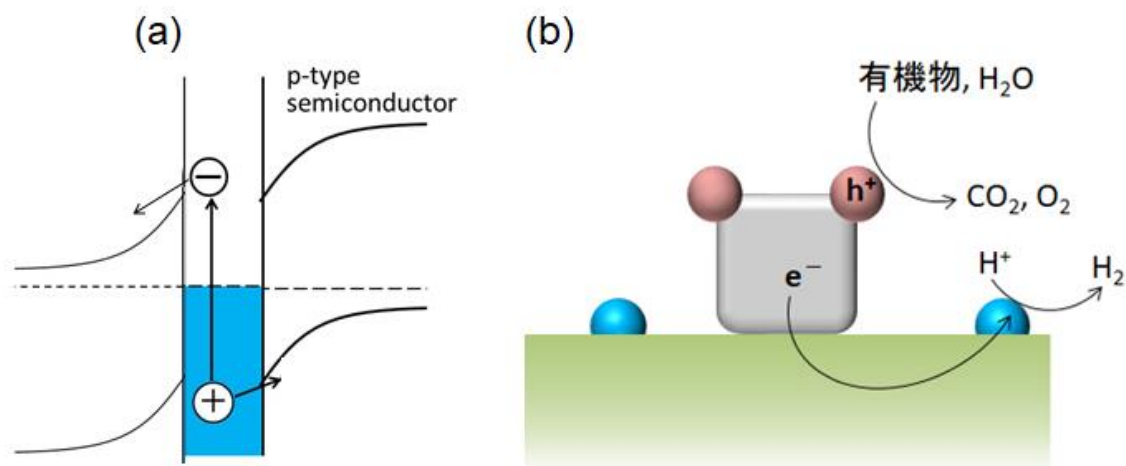


図 6-1 (a) PICS で生じた熱正孔の p 型半導体への移動。(b) 熱正孔の酸化力を保持する構造での PICS の模式図。

## 研究業績

### 本学位論文を構成する審査付き原著論文

- [1] K. Saito and T. Tatsuma, “Asymmetric Three-Way Plasmonic Color Routers”, *Adv. Opt. Mater.* **2015**, 3, 883. [on a frontispiece of the issue] (第2章)
- [2] K. Saito and T. Tatsuma, “A transparent projection screen based on plasmonic Ag nanocubes”, *Nanoscale*, **2015**, 7, 20365. (第2章)
- [3] K. Saito and T. Tatsuma, “Control of Asymmetric Scattering Behavior of Plasmonic Nanoparticle Ensembles”, *ACS Photonics* **2016**, 3, 1782. (第2章)
- [4] K. Saito, I. Tanabe and T. Tatsuma, “Site-Selective Plasmonic Etching of Silver Nanocubes”, *J. Phys. Chem. Lett.* **2016**, 7, 4363. (第3章)
- [5] K. Saito, K. Setoura, S. Ito, H. Miyasaka, Y. Mitsuda and T. Tatsuma, “Plasmonic Control and Stabilization of Asymmetric Light Scattering from Ag Nanocubes on TiO<sub>2</sub>”, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, 9, 11064. (第3,4章)
- [6] K. Saito and T. Tatsuma, “Photoassisted bottom-up construction of plasmonic nanocity”, *Nanoscale*, **2017**, 9, 18624. (第4章)
- [7] K. Saito and T. Tatsuma, “Fabrication of Plasmonic Chiral Nanostructures by Circularly Polarized Light”, submitted. (第5章)

### その他の審査付き原著論文

- [1] A. Okamoto, K. Saito, K. Inoue, K. H. Neilson, K. Hashimoto and R. Nakamura, “Uptake of self-secreted flavins as bound cofactors for extracellular electron transfer in *Geobacter* species”, *Energy Environ. Sci.* **2014**, 7, 1357.
- [2] T. Kawawaki, H. Wang, T. Kubo, K. Saito, J. Nakazaki, H. Segawa and T. Tatsuma, “Efficiency Enhancement of PbS Quantum Dot/ZnO Nanowire Bulk-Heterojunction Solar Cells by Plasmonic Silver Nanocubes”, *ACS Nano* **2015**, 9, 4165.
- [3] A. Okumura, K. Saito and T. Tatsuma, “Asymmetric Optical Properties of Photocatalytically

Deposited Plasmonic Silver Nanoparticles”, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, 18, 7007.

[4] K. Akiyoshi, K. Saito and T. Tatsuma, “Enhancement of Plasmon-Induced Charge Separation Efficiency by Coupling Silver Nanocubes with a Thin Gold Film”, *J. Photonics Energy*, **2016**, 6, 042505. [Invited Paper]

#### 学会発表

K. Saito, I. Tanabe, and T. Tatsuma, “Control of Morphology and Optical Properties of Silver Nanocubes Based on Plasmon-Induced Charge Separation”, 2016 年光化学討論会, 東京, 2016, 9. [優秀学生発表賞]

他、応用物理学会、日本化学会[2016 学生講演賞]、電気化学会等、口頭発表 8 件

#### 受賞

[1] (公社) 日本化学会第 4 回 CSJ 化学フェスタ 優秀ポスター賞, 齋藤滉一郎, 2014.11.10

[2] (公社) 日本化学会第 96 春季年会(2016)学生講演賞, 齋藤滉一郎, 2016.4.13

[3] 光化学協会 2016 年光化学討論会優秀学生発表賞, 齋藤滉一郎, 2016.9.7

## 謝辞

立間研究室での修士、博士課程を振り返ってみて、その研究室生活が本当に多くの方に支えられていたものであり、非常に恵まれていたことを改めて実感しました。

本博士論文の主査である東京大学生産技術研究所 立間徹教授には、指導教官として研究の進め方や考え方、成果の表現の仕方など、研究者に不可欠なことを数えきれないほど多く教えていただきました。また、充実した研究環境のもとで様々な研究テーマに取り組むことができ、非常に有意義な5年間でした。立間先生にご迷惑をおかけし続けた5年間でもありましたが、それでも親身になって丁寧にご指導して下さったことを心より感謝しております。

西弘泰助教には、研究に関する様々なご助言を頂いただけでなく、研究室の運営も含めて大変お世話になりました。西さんの信じられないほどの実験量、そしてその実験経験に基づく洞察力には常に驚かされるばかりでした。4年半の間、その凄さを間近で見ることができ、幾度となくディスカッションしていただいたことは本当に貴重な経験だったと思います。

黒岩善徳技術専門職員には研究以外にも、進路の相談など様々な面でご助言、サポートいただき、本当にありがとうございました。黒岩さんのおかげで充実した研究生生活を送ることができました。

研究員の Kao Kun-Che 博士、石田拓也博士にもそれぞれの背景に基づく深い専門知識によるご助言をいただき、感謝しております。

田邊一郎博士（現 大阪大学助教）、古郷敦史博士（現 産業技術総合研究所研究員）、川脇徳久博士（現 京都大学 学振特別研究員 SPD）からは、博士課程の先輩として非常に多くのことを学ばせていただき、そのおかげで大きく成長できたと考えております。

研究室の5年間では、共に過ごした諸先輩方、同期、後輩の皆様にも大変お世話になりました。博士課程で同期であった Kim さん、Wu さんと共に切磋琢磨できたことは本当に幸運だったと思います。また、学年と研究テーマの関係上、接する機会の多かった後輩の秋吉君、相澤さんには、指導するどころか逆に支えてもらい、感謝しています。

独立行政法人日本学術振興会には、特別研究員（DC2）として、学生・研究生生活を送る上で多大なご支援を賜りました。この場を借りて御礼申し上げます。

ご多忙の中、副査として私の博士論文を審査して下さった、東京大学 石井和之教授、山口和也教授、渡邊力也講師、東京工業大学 中村龍平教授に厚く御礼申し上げます。多くの有意義なご助言を賜り、ありがとうございました。

最後に、長い学生生活を支えてくれた家族に心より感謝しています。本当にありがとうございました。

2018年2月  
齋藤 滉一郎