

ナノ領域光電場内で物質の特異な光吸収プロセスを観測

～光エネルギーの高効率利用に期待～

ポイント

- ・光エネルギーが局在化したナノ領域光電場内において単層グラフェンの特異な光吸収プロセスを観測。
- ・物質の光吸収プロセスを自在に制御しうる可能性を提案。
- ・高効率光利用による自由な光化学反応制御技術開発への応用に期待。

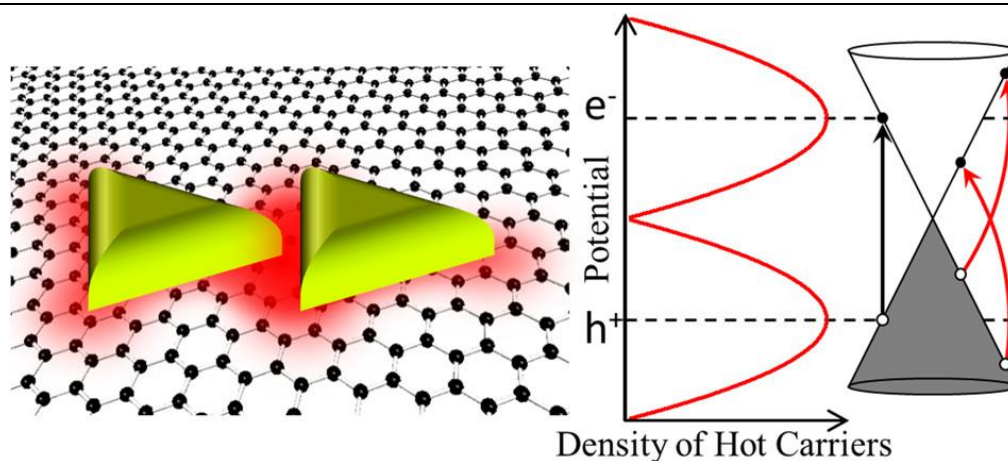
概要

北海道大学大学院理学研究院の村越 敬教授，同研究院及び同大学高等教育推進機構の周 睿風助教らの研究グループは，炭素原子一層からなるグラフェンという材料を金属ナノ構造表面に配置し，その金属構造が作り出すナノ光源を利用することで，その物質が本来は示さない光吸収プロセスを発現しうることを明らかにしました。このことは，これまでの光化学反応の限界を超えた光誘起化学反応を自在に制御しうる可能性につながるばかりではなく，将来の光エネルギー変換技術開発への新たな一歩となる可能性を秘めています。

これまでに研究グループは，ナノ（10億分の1m）領域における光と物質の相互作用に焦点を当て，金属ナノ構造への光照射に伴い生成されるナノ光源を用いることで，通常の光励起プロセスでは起こりえない興味深い現象を誘起できる可能性について調査してきました。調査の中で，金属ナノ構造上に担持された単層カーボンナノチューブにおいて，ナノの光を用いることでその光学選択則^{*1}を打破しうることを実験・理論解析の両面から証明してきました。しかし，その励起によってどのような状態を物質が取りうるかということについては，不明な点が数多く残されていました。

今回，研究グループは単層グラフェン上に構造が非常に制御された系及び物質の電子状態を厳密に規定できる電気化学手法を用いることで，本来は観測されない光学選択則の破れを高精度に制御しうることを見出しました。この成果は，将来の高効率光利用による自由な光化学反応制御技術につながる非常に有用な実験事実です。

なお，本研究成果は，2019年9月26日（木）公開のNano Letter誌に掲載されました。



今回観測した物質の特異な光吸収プロセスの概念図

【背景】

光は無尽蔵なエネルギー源であるため、光エネルギーをいかに有効に外部エネルギーへと変換するかが将来の光技術の鍵になると考えられています。しかし、光で照らす対象が分子のように光の大きさと比較して非常に小さい場合は、その異なるサイズゆえに、物質が光を吸収する割合は極端に小さくなる（ロスが大きくなる）ことが問題の一つとして挙げられます。

その問題の解決策として近年注目が集まっているのは、金属ナノ構造へ光を照射した際に発現するナノ局所空間に光を非常に小さく局在化させる現象です。この局在表面プラズモン^{*2}と呼ばれる本現象により発現する「ナノ光源」は、光とナノ物質間にある空間的なサイズという隔たりを無くし、光と物質の相互作用を極限的に高められることから、光化学の分野に限定されず、生物分野から工学分野まで幅広い領域で積極的な応用がなされています。物質が光を吸収するということは、物質中の電子が光エネルギーを受けてより高いエネルギー状態になることを指します。つまり、特定のエネルギー状態になるためには特定の光エネルギーが必要となることであり、どのような光でもこの現象を誘起できるわけではありません。この決まりは光学選択則として知られ、光エネルギーと物質の種類によって吸収される光が決定されることは、物質の基本的な性質として理解されています。

これまでに研究グループでは、かねてより理論予測されていたこの光学選択則の破れを、ナノ光源で単層カーボンナノチューブを照らすことで、世界に先駆けて実験的に証明することに成功してきました。この発見は、物質が単一波長の光による多様なエネルギー状態を示す系の確立を強く予見させるものであり、光エネルギー変換技術の躍進を強く期待させます。

【研究手法】

本研究では、導電性基板上に、化学気相合成法により合成した欠陥を持たない単層グラフェンを担持した後、グラフェン上に構造を厳密に規定した金のナノ構造体を作製しました。この複合構造が担持された基板の表面に近赤外光を照射し、ラマン散乱光^{*3}を取得することでその表面の電子状態に関する調査を行いました。さらに電気化学手法を系に導入することで、系の電気化学ポテンシャルを厳密に規定した上でラマン分光測定を行いました。この測定によって、電気化学電位に応じてラマンバンドが変化することや特徴的なバンドの出現を観測した上で、ナノ光源に照らされているグラフェンの電子状態について議論しました。

【研究成果】

今回実験で行ったラマン分光測定では、特に物質が光を吸収するような条件において強くラマン散乱光が観測されます。また、欠陥を有さないグラフェンをラマン分光測定により調査すると、その電子状態や光との相互作用に関する情報を正確に観測できることが知られています。

研究グループは、種々の測定を行うことによって、通常の分光測定では見られないような特徴的なラマンバンドが出現することを初めて観測しました。このバンドは、近赤外領域の光照射を起源にしているナノ光源に照らされた単層グラフェンにおいて、通常では起こりえない電子の励起が起こったことに由来しています。また、電気化学電位制御手法に基づく定量解析を慎重に行った結果、本研究により観測された光学選択則の破れを伴う光吸収により、より化学反応性の高い励起状態を生成していることを明らかにしました。

以上の成果は、ナノ光源を用いることにより、これまでの限界をはるかに凌駕した光化学反応、光エネルギー変換デバイスを創成しうる可能性を強く提唱するものであると考えています。

【今後への期待】

近年、エネルギー問題の解決は人類が解決すべき急務の課題とされています。自然エネルギーである太陽光の高効率利用に向けては、物質が吸収した光エネルギーをいかに効率的に外部へと取り出すかに焦点が当てられていました。

そのような背景から、本研究により明らかになった物質の光吸収過程を変革しうる可能性は、従来の既成概念を超えた革新的技術へとつながることが強く期待されます。

論文情報

論文名	NonZero Wavevector Excitation of Graphene by Localized Surface Plasmon (局在表面プラズモンによるグラフェンの非垂直遷移)
著者名	張 晋江 ¹ , 周 睿風 ^{2,3} , 保田 諭 ² , 南本大穂 ² , 村越 敬 ² (1北海道大学大学院総合化学学院, 2北海道大学大学院理学研究院, 3北海道大学高等教育推進機構)
雑誌名	Nano Letter (ナノサイエンス科学の専門誌)
DOI	10.1021/acs.nanolett.9b02947
公表日	2019年9月26日(木)

お問い合わせ先

北海道大学大学院理学研究院化学部門 教授 村越 敬 (むらこしけい)

T E L 011-706-2704 F A X 011-706-4810 メール kei@sci.hokudai.ac.jp

U R L <https://wwwchem.sci.hokudai.ac.jp/~pc/>

配信元

北海道大学総務企画部広報課 (〒060-0808 札幌市北区北8条西5丁目)

T E L 011-706-2610 F A X 011-706-2092 メール kouhou@jimu.hokudai.ac.jp

【用語解説】

- *1 光学選択則 … 今回見いだされた現象では、光は分子中の電子エネルギーとして吸収されている。電子はミクロな世界では波として振る舞うことが知られているが、エネルギーを得る前の波形の対称性と、高いエネルギーの時の波形の対称性が一定の関係を満たす時にのみ、光吸収が起こり、これを光学選択則と呼ぶ。通常、波の形が原点から見て対称な形から反対称な形に（あるいはその逆に）変化する場合にのみ、この光吸収が起こる。この法則では光の波としての振幅が分子中で変化しないことが前提であるが、1 nm程度の分子に対して光は数百 nmの長い波長を持つので、通常この条件は満たされる。しかし、今回の実験では光が1 nm程度に局在したため、この条件が破られた。
- *2 局在表面プラズモン … 直径数十 nm程度の金、銀、銅などの金属微粒子は、人間の目に見える光を当てると、その光エネルギーが微粒子に吸収され微粒子内の電子を集団的に振動させることが知られている。この電子振動のことを局在プラズモンと呼ぶ。この時、光エネルギーは微粒子表面や微粒子の対構造ではその間隙に閉じ込められることになる。
- *3 ラマン散乱光 … 物質に光を当てた際に、少し低いエネルギーになって散乱されてくる成分があるが、これは物質を構成する分子や結晶格子の振動エネルギー分だけエネルギーを受け渡して出てくるため、その際に観測される光のことをラマン散乱光と言う。物質が光を吸収する場合には、このラマン散乱光が強く観測される。