



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Studies on Plasmonically-powered Processes for Electronic Excitation [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review]
Author(s)	张, 晋江
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(総合化学)
Dissertation Number	甲第13358号
Issue Date	2018-09-25
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/71979
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/
Type	doctoral thesis
File Information	ZHANG_Jinjiang_review.pdf, 審査の要旨



学 位 論 文 審 査 の 要 旨

博士の専攻分野の名称 博士（総合化学） 氏名 張 晋江

主 査 教 授 加藤 昌子
審査担当者 副 査 教 授 武田 定
副 査 教 授 島田 敏宏
副 査 教 授 村越 敬

学 位 論 文 題 名

Studies on Plasmonically-powered Process for Electronic Excitation

(プラズモニック誘起電子励起プロセスに関する研究)

本論文は、プラズモン光励起過程や光励起子電荷移動過程に関して、電気化学手法や表面増強ラマン散乱 (SERS) 計測を駆使して、局在電場内にある物質特有の光励起プロセスを探索し、制御因子を明らかにすることを目的とした。

本論文は、全5章から構成されている。

第1章は序論であり、プラズモン励起に関する一般的な説を紹介し、プラズモン緩和過程である電子-正孔対形成や熱緩和過程、さらにはプラズモンが誘起する特徴的な光励起プロセスについて論じ、本研究の目的を明確にしている。

第2章では、特定の構造に依存して形成するプラズモンモードが、プラズモン誘起電気化学重合反応に及ぼす影響について調査した結果について報告している。これまでに申請者が所属する研究グループでは、導電性高分子であるポリピロールをプラズモン誘起電荷移動反応により合成することで、プラズモン誘起反応の反応サイトの可視化、電荷移動プロセスの議論が可能になることを報告してきた。申請者は、更なる系の発展として、プラズモンを厳密に規定した構造体を用いて、電荷移動プロセスにおけるプラズモンモードと反応性の相関に関して議論した。特筆すべき点としては、ロッド構造に誘起されるプラズモンモードを反応に利用した場合に、励起される高次モードに依存した反応性の違いを、電気化学 SERS 測定を用いた検証により明らかにし、高次プラズモンモードを利用したプラズモン電荷移動反応制御に向けた指針を得た。

第3章では、前章において得られた知見をさらに拡張すべく、高密度光子光源であるパルス光源と、種々のプラズモンモードを誘起するロッド構造を用いて、プラズモン誘起電荷移動反応制御を試みた。種々の条件において検討を重ねた結果、高密度光子照射下による金属構造表面の劇的な温度上昇により、酸化チタン電極からの金属構造剥離や、温度上昇による表面熔融、構造変形を確認した。電界計算を行うことにより、それらの剥離、変形挙動が、照射光波長と共鳴条件を示すような構造において特に顕著に観測されたことが明らかになった。これにより、高密度光子照射条件下において、構造体が共鳴条件を有するときは、電荷移動過程よりも熱上昇過程が支配的になるという、プラズモン誘起電荷移動反応に関する新たな知見を得た。

第4章では、それまでに得られた熱上昇過程がプラズモン誘起化学反応に与える影響について詳細を調査した。炭素の単原子層材料であるグラフェンを、金ナノ構造の表面に被覆し、プラズモン共鳴波長の単一波長光を異なる光強度で照射し、グラフェンの構造変調を SERS 観測により評価した。グラフェン固有のラマンバンドである D バンドと 2D バンドの比を調査した結果、比較的弱い光強度を用いた場合は熱上昇による金構造変調が発生したのに対して、高い光強度照射下においては不可逆的なグラフェンの酸化反応が進行することを見出した。これらの知見は、プラズモン誘起化学反応制御に向けて、光強度の増加が物質に及ぼす影響について明確な指針を与えるものである。

第5章では、プラズモンが誘起する特異な電子遷移プロセスについて、電気化学 SERS 手法を用いた詳細な実験により明らかにしている。興味深い実験事実として、共鳴条件にある金構造が誘起するプラズモン場において、

本来単一バンドとして観測されるGバンドが複数に分裂するような挙動が確認されたことが挙げられる。これは、電気化学制御下において、局在化したエネルギーが効率よく物質に付与されることで、本来禁制である間接遷移が光励起されたことを意味している。加えて、より正電位印加条件において、Gバンド強度の量子干渉が消失することから証明された。研究で得られたでプラズモン存在下における励起プロセスは、これまでに観測されていない新たな実験事実であり、当該分野において非常に重要な知見を与えるものである。

以上、申請者は、博士学位研究期間にプラズモンが誘起する電子遷移過程、およびそれによる光電気化学反応に関して詳細な調査を行った。それにより熱上昇過程がプラズモニック構造と反応物の両者に明確なにおいて影響を与えることを視覚的に明らかにしただけでなく、プラズモン光電場によって物質の光遷移過程が変調し、本来の光吸収能を越えて物質に光応答能を付与できる可能性を強く示唆する結果を得ることに成功した。その光遷移過程が、物質だけでなく、電気化学電位変調によっても変化し、形成する電子-正孔対の絶対電気化学ポテンシャルを能動的に変調し得るという事実は、将来の光利用の可能性を拡張し得ることを示している。これらの成果を踏まえ、申請者は、北海道大学博士（総合化学）の学位を授与される資格が十分にあると判断する。