

## 審査の結果の要旨

氏名 田邊 一郎

金や銀などの金属ナノ粒子は、局在表面プラズモン共鳴(LSPR)により、特定波長の光を吸収・散乱し、また、近傍に強い局在電場が生じることが知られており、様々な分野で研究が進められている。LSPR 波長はナノ粒子のサイズ・形状・周囲の誘電率などから決定される。

これまでに、酸化チタン( $\text{TiO}_2$ )上に担持させた金属ナノ粒子に LSPR 波長の光を照射することで、共鳴粒子から  $\text{TiO}_2$  に電子が移動するプラズモン誘起電荷分離現象が見出され、可視光応答型の光電変換デバイスや光触媒へ応用されている。銀ナノ粒子を用いた場合、電子が  $\text{TiO}_2$  に引き抜かれると同時に、銀が銀イオンへと酸化するため、ナノ粒子の形態・色が変化することを利用して、多色変化材料などが開発された。

本系のより詳細な機構解明や、材料設計指針を得るためには、光照射に伴う金属ナノ粒子の形態と光学特性の変化を観察する必要がある。しかし、これまでの研究では、多分散な粒子群を用いた検討に留まってきた。そこで本研究では、酸化チタン上の単一金属ナノ粒子の形態と光学特性を測定し、プラズモン誘起電荷分離に基づきそれらを制御することを目的とした。

1 章では、本研究の背景をまとめた。さらに、プラズモン誘起電荷分離の発見とこれまでの研究の流れを記述し、最後に本研究の目的と意義について述べた。

2 章では、酸化チタン微粒子膜上に析出した直立銀ナノプレートに注目し、散乱光とその偏光特性の観察と制御を行った。原子間力顕微鏡(AFM)に暗視野顕微鏡を組み合わせ、単一の直立銀ナノプレートの形態と散乱光のスペクトルを同時に観察した。さらに、直立プレートの配向に応じた偏光特性が確認され、これはシミュレーションからも支持された。

このような直立銀ナノプレートの配向に応じた偏光特性を利用することで、その偏光特性を制御できる可能性がある。

3章では、2章で析出させたナノプレートの配向と光学特性を制御することを試みた。まず、直立銀ナノプレートに **LSPR** 波長の光を照射することで、銀と酸化チタンの接触部分である直立プレートの根元で銀が酸化し、直立プレートが転倒することがわかった。

さらに、可視または近赤外域の偏光を照射することで、配向選択的に銀の酸化反応を誘起し、本材料の偏光特性を制御することに成功した。また、水中で偏光を照射することで、配向選択的に直立プレートを除去し、直立プレートの配向が概ね一方向に揃ったサンプルを得ることができた。

このような制御により、他の方法では析出させることが難しい三次元的な構造を持つ直立プレートを析出させ、その配向・偏光特性の制御を可能とした。

一方で、2-3章で光触媒析出させた粒子群では、そのサイズ・形状や粒子間距離を精密に制御することができず、その **LSPR** 波長と粒子形態の関係を系統的に検討することが困難であった。そこで、4章ではサイズや形状を制御した金属ナノ粒子の担持方法について検討した。銀イオンを吸着させた導電性基板と **AFM** カンチレバーの間に電圧を印加することで、銀ナノ粒子を電気化学的に析出させることに成功した。さらに、タッピングモード **AFM** を利用することで、印加電圧や電圧印加時間に応じた析出粒子サイズの制御を達成した。粒子間距離の制御や、長さを制御した銀ナノロッドの析出にも成功した。また、金ナノ粒子も析出することができた。

本検討で開発した技術は、電子線リソグラフィ法などと比較して、非常に安価で簡便な方法である。

しかし4章で開発した手法により析出させた金属ナノ粒子は、その形態の異方性から、**LSPR** に基づく可視散乱光の観察が困難であった。そこで5章では、形態が制御されており、かつ可視散乱光を十分に観察できる金属ナノ粒子として、市販の球状銀コロイド（直径 100 nm）を利用した検討を行った。球状銀ナノ粒子を誘電率の高い酸化チタンに担持することで、ナノ粒子と酸化チタンの界面に振動電場の局在化した **interface mode** がレッドシフトし、粒子全体に電場の広がった **full-surface** モードと分離することができた。次に、それらのモードの一方を選択的に励起することで、各モードに由来する波長の散乱光強度を優先的に減少させ、単一粒子の色を橙色から赤色あるいは緑色に変化させることができた。さらに、両モードを同時に励起すると、散乱光は暗色へと変化した。また、各モードの励起に伴う粒子形態の変化を観察・推察し、それによる散乱スペクトル変化をシミュレーションしたところ、実験結果を支持する結果が得られた。

こうして、単一銀ナノ粒子による多色変化を達成した。さらに、本検討で示された局在電場近傍での優先的な銀の酸化溶解は、プラズモン誘起電荷分離が金属ナノ粒子から酸化チタン伝導帯への電子移動に基づくとする機構を強く支持するものである。

6章では、本研究のまとめと、将来展望について述べた。

本研究により、酸化チタン上の単一金属ナノ粒子の形態と光学特性を解明し、さらにそれらを制御することに成功した。このような単一ナノ粒子の制御は、プラズモン誘起電荷分離をはじめとする、ナノ材料系特有の現象の解明に貢献することが期待される。また、金属ナノ材料の形状や光学特性だけでなく、電氣的・磁氣的な特性や触媒活性などの制御にも利用できると考えられ、新たなナノデバイス・ナノ材料の開発へとつながることが期待される。

よって本論文は博士（工学）の学位請求論文として合格と認められる。