

# 博士学位論文審査等報告書

審査委員 主査 石田 昭人

副査 矢内 純太

副査 細矢 憲

1 氏 名 熊谷 圭祐

2 学位の種類  
博士 (学術)

3 学位授与の要件  
学位規程第3条第3項該当

4 学位論文題目  
特異な形態を有する金銀ナノ粒子の成長プロセスおよび  
分光学的特性の解明とその応用に関する研究

5 学位論文の要旨および審査結果の要旨

【学位論文の要旨】

別紙に記載

【論文目録】

別紙に記載

## 【審査結果の要旨】

第 1 章では、ナノフォトニクス研究の中心課題の一つであるプラズモン関連諸現象とプラズモニック材料、特に金銀異形ナノ粒子の形態制御や成長プロセスに関する国内外の研究を概説した後、コンピュータシミュレーションの一つである FDTD (3次元有限差分時間領域) 法による電場局在・増強の評価法について整理し、研究の背景と目的としてまとめている。

第 2 章ではプラズモニック材料を  $\mu$ TAS (マイクロ流体分析デバイス) の検出系に応用することを前提として、金コロイド単体の蛍光増強特性を明らかにするとともに、より強いプラズモン電場を実現するためのギャップモード形成に向けた新たな方法論を提案・実証している。これは親水性アミノ基をコーティングしたガラス表面を金コロイド溶液に浸漬するもので、高密度吸着された金コロイドの間隙が数 nm 以下となってギャップモードが形成されることを見出し、その表面に蛍光分子を吸着させることでギャップモードによる蛍光増強を実証している。

第 3 章ではプラズモニック材料としての応用が期待される特異な形態を有する金銀ナノ粒子の形態選択的な合成を実証するとともに、その形成過程の解明を試みている。金イオンと銀イオンの共存系においてアスコルビン酸による還元反応を行う際、高分子保護剤である PVP (ポリビニルピロリドン) を添加するとバラ花型の金銀ナノ粒子が生成する一方、PVP 無添加系ではスパイクボール型の金銀ナノ粒子が生成することを見出し、特異な形態をもつ金銀ナノ粒子のワンポット合成と簡単な作り分けが可能であることを実証している。さらに、中間生成物の分離や高速分光法による検討から、PVP 無添加系では成長速度が非常に速いため銀を主体とする初期核からスパイクが急速に伸長してスパイクボール型のナノ粒子が生成するのに対し、PVP 添加系では金を主体とする初期核の表面が PVP で保護されることでスパイクの伸長反応が抑制され、隣接スパイクとの間隙部分に還元反応とガルバニックな交換反応による銀の沈着が起こり、花卉状構造体が形成される機構を提案している。

第 4 章では第 3 章において合成したバラ花型およびスパイクボール型金銀ナノ粒子について、反応条件のマトリックスによる形態観察と中間生成物の分離などによる詳細な検討によって、それぞれの形成機構を確定している。一方、消衰スペクトルの測定と FDTD 計算によるスペクトルと電場局在分布のシミュレーションから、金銀ナノ粒子の形態と光学特性の相関を解明している。さらに、これらの知見をもとにして、可視光全域に特異な消衰スペクトルを有する銀コロイドを合成して古代ローマ時代由来とされるリュクルゴス杯と呼ばれるガラスの色調の再現に成功している。

第 5 章では総括として、本研究で得られた金銀ナノ粒子の合成における形態制御と電場局在・増強制御の方法論について、その有効性を評価検証するとともに、プラズモニック材料開発への応用の可能性を展望している。

これらの知見は、従来、多段階の方法でしか合成できなかった異形金属ナノ粒子をワンポットでわずか数秒～数十秒で合成できる新規な方法論を確立するとともに、その成長機構と光学特性をともに解明したものであり、化学に立脚したナノフォトニクス研究において大きな成果とみなされる。さらに、本研究の成果は異形金銀ナノ粒子の優れた電場増強特性を応用することでラマン分光や蛍光分光の数十倍の高感度化を可能にするものであり、実用的視点からも意義深いと考えられる。よって、以上の内容は本学の博士論文として価値あるものと判断した。

## 6 最終試験の結果の要旨

平成 26 年 5 月 29 日 (木) 午後 4 時 30 分より図書館視聴覚室にて博士論文発表会を実施した。口頭発表後、最終試験としての質疑応答を行った。質問内容は形態制御に関わる諸要因の中の保護剤の位置づけ、保護剤の種類や分子量などの影響、金属組成比と形態の関係、先鋭構造の安定性、初期生成核の組成と保護剤の関係、保護剤と金属表面の結合の詳細と形態制御の関係、残存溶液中の金銀イオンの存在の有無、FDTD シミュレーションのモデルの金属組成と計算結果への影響や妥当性、花型構造の形成機構と金属の局所的な組成、FDTD シミュレーションによる電場局在の最適化や形態設計の可能性、粒子全体のサイズと光学特性の相関、微小構造体の研究における本研究の新規性など、非常に多岐にわたったが、いずれの質問に対しても的確に回答がなされた。最終試験の結果、審査委員全員一致で合格とした。