

氏名	竹内 祐貴
授与した学位	博士
専攻分野の名称	理学
学位授与番号	博甲第 6832 号
学位授与の日付	2023年 3月 24日
学位授与の要件	自然科学研究科 地球生命物質科学専攻 (学位規則第4条第1項該当)
学位論文の題目	Chemical reactions induced by localized light and their application to metal nanofabrication (局在した光により誘起される化学反応とその金属ナノ加工への応用)
論文審査委員	准教授 武安 伸幸 教授 金田 隆 教授 田中 拓男
学位論文内容の要旨	
<p>This thesis presents chemical reactions of molecules bonded on metallic nanosurface, which are induced by localized light, monitored with surface-enhanced Raman scattering (SERS), and their application to metal nanofabrication.</p> <p>In the thesis, the chemical reactions of <i>para</i>-toluenethiol and 1-butanethiol are described by comparing the shape of SERS spectra at different incident intensities, which were measured on silver nanoparticle (AgNP) 2D array prepared by self-assembling method. Furthermore, the SERS monitoring dimerization of <i>para</i>-aminothiophenol was performed with different excitation wavelengths and incident intensities. From the results, it was concluded that shorter excitation wavelength or higher incident intensity promotes the photochemical reaction. The material dependence of the reaction was also evaluated by comparing the reactivity between gold and silver. The comparison of SERS spectra suggested that silver was more favorable for the reaction compared to gold.</p> <p>Based on the results mentioned above, I proposed the geometrical modification of metal nanoparticles (metal nanofabrication) using the chemical reaction induced by localized light at metal nanosurface.</p> <p>First, gold nanoparticles (AuNPs) fixing glass substrate was immersed into a gold ion aqueous solution and illuminated by light. The scanning electron microscope (SEM) images revealed that the gaps of fixed AuNP pairs were filled with gold generated through gold ion reductions under the light illumination. The geometry of the AuNP pairs were transformed to rod-like shape through dumbbell shape by the linkages. The SEM observation and theoretical simulation indicated that the process of the geometrical transformation depended on the spatial distribution of electric fields, implying the reaction induced by light localized at metallic nanosurface. The linkages of AuNPs were also performed for the AuNP oligomers dispersed in the solution by adding gold ions to the solution and illuminating it. High-resolution transmission electron microscopy and energy dispersive X-ray spectroscopy revealed that the gold ions were reduced by localized light and the generated gold bridges AuNPs. It was also confirmed that the extinction peak of AuNP oligomer solution decreased at ~520 nm and the intensities increased at near-infrared (NIR) regions by light illumination. By the theoretical calculation, it was predicted that the extinction peak of AuNP oligomer decreased because the resonance wavelength was shifted to the NIR region due to the linkages, resulting in a new peak at the NIR region. It can be considered that the experimentally observed transition of spectral shape reflects the peak shift through the linkages.</p>	

論文審査結果の要旨

学位論文提出者は、金属ナノ構造表面に局在した光が誘起する化学反応について調べ、その金属ナノ加工への応用を示した。

まず、作製した銀ナノ粒子 2 次元アレイ表面に結合させたパラ-トルエンチオールや1-ブタンチオールの表面増強ラマン散乱計測結果を示すことにより、局在した光がそれらの有機化合物に誘起する化学反応について解説した。さらに、方面増強ラマン計測で観測されたラマンピークの解析結果から、パラ-アミノチオフェノールに誘起される化学反応の照射光波長依存性や照射光強度依存性、材料依存性について解説した。

次に、金ナノ粒子オリゴマーを用いて形成したナノギャップで誘起される金イオン還元について解説した。基板に固定した金ナノ粒子を用いて、金イオン水溶液中で光を照射すると、ナノギャップで金イオンが還元され、ダイマー構造からダンベル構造へ、さらにはロッド構造へと変化することを電子顕微鏡観察により示した。各構造表面に形成される電場の計算結果からこの一連の形状変化を説明した。さらに、塩やエタノールを利用して、溶液中で大量に作製した金ナノ粒子オリゴマーを用いて同様に光照射を行い、照射時間が長いほど、溶液の消光スペクトル中の金イオン由来のピークが減少し、同時に近赤外域で消光度の増加が観測されることを示した。金ナノ粒子連結部の太さが異なるモデルを用いた消光スペクトルの計算を行い、実験で得られた消光スペクトルの変化が金ナノ粒子の連結を意味していることを示した。

また質疑応答に関しても、すべての質問に対して適切に回答した。以上から、学位論文提出者は博士(理学)に相応しいと判定した。