

審査の結果の要旨

氏名 齋藤 滉一郎

金属ナノ粒子およびナノ構造体は特定波長の光電場と共鳴し、強い光吸収、散乱を示す。この現象は局在表面プラズモン共鳴（LSPR）と呼ばれ、大きく注目されている。また、酸化チタンなどの半導体上に担持された金や銀のナノ粒子へ可視光を照射した場合に、LSPR によって励起されたナノ粒子中の電子が半導体側へ移動するプラズモン誘起電荷分離現象（PICS）が生じる。PICS は様々な分野から広く注目を集めているが、機構の詳細については未解明な部分も多い。そのため、PICS を利用した材料、デバイスのさらなる高機能化および新規応用へ発展させるには、半導体基板上における金属ナノ構造の光学挙動をより詳細に調べ、その制御を試みることにより PICS 機構の解明につなげる必要がある。そこで本研究では、形状が一様で光学特性や形状の変化の観測に適した銀ナノキューブ類を主に用いた。PICS の酸化反応の機構に注目し、それがフェルミ準位の変化に基づくものか、それとも熱正孔が局在電場部位に生じることで駆動される系が存在するのかについて、Ag ナノキューブの部位選択的形狀変化の検討に基づく解明を目指した。

第 2 章では、形状が一様で光学特性や化学反応の観測に適した銀ナノキューブを合成し、酸化チタン薄膜上に担持した場合の光散乱や透過、反射などの光学特性を、光の入射方向に対する依存性も含めて系統的に調べた。その結果、入射光の方向に応じて反射と散乱の色が異なる非対称な光学挙動を新規に見出した。この現象は意匠性色材や偽造防止技術への応用が期待される。

続いて、有限差分時間領域法（FDTD）計算に基づき、非対称な光散乱挙動は銀ナノキューブ周囲に生じる光電場強度の偏りに由来していることを見出した。そこで、酸化チタン膜厚を最適化して光電場強度の偏りを制御し、可視全波長域の光を散乱できるように基板を設計し、フルカラーの透明映写スクリーンに利用できることも実証した。

次に、銀ナノキューブの代わりに 2 種類のナノ粒子を適切に配置すれば、同

様の非対称散乱挙動がより高い自由度で得られると考え、**FDTD** 法によって最適な位置を検討した。実際に銀ナノスフィア、金ナノロッドを用いて作製した基板は非対称散乱が観測され非対称散乱挙動の一般化と、呈色の自由度向上による高機能化に成功した。

第 3 章では、銀ナノキューブが酸化チタン上に担持された場合にキューブの上部と底面で明確に異なる位置に局在電場を生じることを利用し、**PICS** による部位選択的な銀の酸化溶解反応を試みた。暗視野顕微鏡を用いて酸化溶解に基づく散乱光色の変化を一粒子レベルで観測し、電子顕微鏡で観測した形状の変化と対応させることで、部位選択的の反応を調べた。その結果、異なる波長の光照射によって、キューブの上面または底面が選択的に酸化され、部位選択的な形状変化が達成された。本結果は、未解明であった **PICS** の酸化反応機構について、局在電場の強い部位に生じる熱正孔によって酸化反応が駆動される系があることを実験的に示した初の報告である。

光照射に伴う銀ナノキューブの温度上昇について、大阪大学 宮坂研究室との共同研究により、有限要素法を用いたシミュレーション計算も行った。その結果、光照射による部位選択的な形状変化への熱の寄与は無視でき、**PICS** による酸化反応に基づくことを明らかにした。本章で得られた知見は、高効率、高機能な光触媒、光電変換素子等の重要な設計指針となることが期待される。

第 4 章では、第 3 章で確認された部位選択的な銀の酸化溶解反応の応用を試みた。まず、2 章で見出された銀ナノキューブ担持酸化チタンの非対称散乱挙動について、部位選択的な形状変化による散乱色の選択的な変化を試みた。これにより、半透明ながら基板の片側からのみ視認できる画像の光描画に成功し、非対称散乱挙動の高機能化を達成した。

続いて、**PICS** による銀の酸化反応が進行する部位では、銀の還元反応による析出が生じにくくなることを考え、これを利用し、酸化チタン上での銀ナノ直方体合成時の成長過程において、**PICS** によって側面での銀の成長を抑制し、垂直方向に優先的に成長した銀ナノ直方体を得た。

第 5 章では、左右円偏光照射時の金ナノ直方体の局在電場の位置がそれぞれ異なることに注目し、第 3 章で述べた部位選択的な酸化反応と組み合わせることでキラルナノ構造体の作製を試みた。左右円偏光照射による、金ナノ直方体の異なる角への部位選択的な酸化鉛 (IV) の析出が顕微鏡により観測された。巨視的な円偏光二色性も確認され、キラルナノ構造体が生じていることが示された。本結果は、キラル分子のセンシング、**PICS** による不斉反応などへの応用に

つながることが期待される。

本研究で得られた、非対称散乱挙動から見出された光電場の偏りに関する知見は、量子ドット等を用いた発光素子や、より複雑なフォトニック構造などへ展開することが期待される。また、PICSの酸化反応が熱正孔によって駆動されているという知見は、例えば熱正孔の酸化力を保持する材料との組み合わせによって、光触媒反応などの高機能化につながると考えられる。さらに、円偏光PICSによりアキラルな構造からキラル構造を構築できることも示され、キラル分子のセンシング、不斉反応など、さらに応用が広がると期待される。これらにより、PICSを利用した光触媒、光電変換素子に関する研究は今後、より大きく発展してくものと考えられる。

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。