

論文審査の結果の要旨

| | | | |
|---|------------|---|------|
| 報告番号 | 博(生)甲 第96号 | 氏名 | 豊田 歩 |
| 学位審査委員 | | 主査 教授 相樂 隆正 副査 教授 大西 正義 副査 教授 清水 康博 副査 助教授 田邊 秀二 | |
| <p>・論文審査の結果の要旨</p> <p>豊田 歩 君は、長崎大学工学部応用化学科における3年次までの課程を終了後、平成13年4月に、長崎大学大学院生産科学研究科博士前期課程（物質工学専攻）に飛び級入学した。平成15年3月には同課程を修了し、平成15年4月に長崎大学大学院生産科学研究科博士後期課程に進学し、現在に至っている。</p> <p>同君はこれまでに所定の単位を修得するとともに、研究成果の主要な部分をまとめた学位論文を平成18年7月に完成させ、参考論文3編（いずれも審査付きの英文論文で、3編とも公表済）を添えて長崎大学大学院生産科学研究科教授会に博士（工学）の学位を申請した。</p> <p>長崎大学大学院生産科学研究科教授会は、平成18年7月19日の定例教授会において論文内容の要旨を検討し、受理を決定後、上記の審査委員を選定した。委員は主査を中心に論文内容について慎重に審議し、公開論文発表を行わせるとともに口頭による最終試験を行い、論文の審査および最終試験の結果を、平成18年9月13日の研究科教授会に報告した。</p> <p>提出された論文「電極表面上に固定化した金ナノ粒子の特性と挙動に関する分光電気化学的研究」は、金属ナノ粒子を用いて作製した新しい機能性電極のモデル系について、動的機能を支配するマイクロ化学環境を把握し、マクロな分光電気化学的応答を明らかにした研究について述べたものである。電極／溶液界面を反応場とした金ナノ粒子の特性と挙動、また、電極表面上に固定化された素構造体としての金ナノ粒子と近傍に配置した分子種との相互作用を、分光電気化学的手法によって明らかにした結果を中心にまとめられている。</p> <p>本論文は全7章からなる。第1章に緒言として、基本的な金属ナノ粒子の物性、および電極表面上に固定化した金属ナノ粒子の界面機能と分光電気化学的キャラクタリゼーションについての国内外の研究の現状を述べている。また、本研究での問題提起を明示し、研究の位置付けを述べている。第2章では、本研究において主に用いた電位変調透</p> | | | |

過吸収(PMTA)分光法の原理について述べている。第3章では、ITO電極上にシロキサン単分子膜を介して固定化した金ナノ粒子の定電位および電位変調下での紫外・可視透過吸収スペクトルについて述べている。第4章では、シロキサン単分子膜修飾ITO電極上に固定化した金ナノ粒子の電位ステップに応答したスペクトル変化の時間依存性について述べている。第5章では、電極界面における金ナノ粒子のごく近傍にビオロゲンラジカルカチオンを配置したときの特異的なERおよび吸収スペクトルについて述べている。第6章では、金ナノ粒子とビオロゲン分子を共固定化したITO電極の透過分光測定と成長溶液を用いた粒子成長について述べている。第7章では本研究を総括し、本研究全般について考察するとともに、金属ナノ粒子を用いた機能性電極に関する今後の展望について述べている。

本研究では、透明ITO電極上に固定化した金ナノ粒子の透過吸収スペクトルを、定電位および電位変調下で直接測定する手法を確立した。有機単分子膜上の金ナノ粒子の充放電を定量的に把握し、充放電過程の時間スケールが共存アニオンに支配されるものの、常に粒子のプラズモン吸収帯の変化に追従していることを実証した。また、酸化還元色素の共存下で金ナノ粒子が特異的なスペクトル変化を示す場合を明らかにした。紫外・可視波長域において、単分子層レベルのビオロゲン還元体分子の吸光係数が金ナノ粒子の吸光係数よりも桁違いで小さいために、これまでは分子のスペクトル特性は実測されていなかったのに対し、本研究では*in situ*電位変調分光法を用いることによって、微小なスペクトル変化を高感度選択的に検出し、上記のような世界に先駆けた発見へとつながった。この結果は、金ナノ粒子近傍での光学的局所マイクロ化学環境が、プラズモン光励起下で特異な状態にあることを示唆しており、電極界面における金ナノ粒子の動的機能性を本質的に理解するために重要なデータを与えたのみならず、物理・化学・エレクトロニクス分野の発展にも貢献するものである。

上述したように、本研究の成果は、金属ナノ粒子を用いた機能性電極の研究において学術的なインパクトを与えたのみならず、個々の粒子のナノ物性の理解を基礎として、集合化・組織化によって発現する機能を実現させる指針を示したものであり、ナノサイエンス・ナノテクノロジーの学術的発展に貢献するところ大である。

平成18年9月13日開催の研究科教授会は、本論文がナノ物質化学の発展に学術的かつ工業的に大きく寄与するものであると認め、博士(工学)の学位に値するものとして合格と判定した。