



Title	フェムト秒顕微光散乱分光システムの開発と単一ナノ粒子への応用に関する研究
Author(s)	伊藤, 民武
Citation	大阪大学, 2002, 博士論文
Version Type	VoR
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/2750">https://hdl.handle.net/11094/2750</a>
rights	
Note	

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

氏名	伊藤民武
博士の専攻分野の名称	博士(工学)
学位記番号	第17001号
学位授与年月日	平成14年3月25日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当 工学研究科応用物理学専攻
学位論文名	フェムト秒顕微光散乱分光システムの開発と単一ナノ粒子への応用に関する研究
論文審査委員	(主査) 教授 増原 宏
	(副査) 教授 河田 聰 助教授 朝日 剛 助教授 中村 收 助教授 笠井 康弘 助教授 木村 吉秀

### 論文内容の要旨

従来より、ナノ粒子の物性、反応、機能を明らかにする分光測定は集団系を対象として行われてきたが、それらナノ粒子の性質を一粒毎にサイズ、形状、局所環境などの関数として解明することはナノ粒子の理解に必要不可欠である。単一ナノ粒子分光法として顕微発光分光法が主であったが、測定対象は強い発光を示すものに限られている。本論文では、新しい分光手法として顕微光散乱分光法の開発を行い、それを単一ナノ粒子への応用した結果を示した。

第1章では、本研究の背景、目的、意義について述べた。

第2章では、測定原理と本分光システムについて述べた。暗視野照明法を分光測定に導入し、測定領域にナノ粒子が一つあればその光散乱スペクトルを測定し電子基底状態に対応した知見を得ることを可能とした。照明光としてフェムト秒パルス光を用いることで時間分解光散乱スペクトル測定を可能とした。本システムの検出限界は金ナノ粒子で半径30nm、時間分解能は400fs、測定波長域は420~780nmであることを確認した。

第3章では、単一金ナノ粒子の表面プラズモン(SP)共鳴に基づく光散乱スペクトルの粒径、形状依存性について述べた。高分子膜中に存在する金ナノ粒子の光散乱スペクトルが粒子毎に異なることを示し、各スペクトルのピーク波長のピーク強度依存性から粒子毎の違いを粒子半径に基づくSP共鳴バンドの違いとして明らかにした。更に2つピークを持つ光散乱スペクトルについて、各々のピーク強度の偏光依存性から、粒形の球からのはずれにより生じるSP共鳴の異方性として説明した。

第4章では、単一金ナノ粒子のSP共鳴の環境依存性について述べた。異なる媒体中で同一金ナノ粒子の光散乱スペクトル測定を行い、媒体によるスペクトル変化をSP共鳴の周囲の屈折率依存性として説明した。更に、粒子を被う膜厚の増加とともにナノ光散乱スペクトルの長波長シフトから、SP共鳴は粒子の周囲約200nmの屈折率で決まることを明らかにした。

第5章では、単一金ナノ粒子の超高速電子ダイナミクスについて述べた。フェムト秒光パルス励起前後の光散乱スペクトル測定を行い、時間分解光散乱スペクトルを励起パルス到達時間の関数として求めた。測定結果は励起直後の電子温度上昇に続く電子系から格子系へのエネルギー移動(時定数4ps)と金ナノ粒子から周りの媒体への熱エネルギー移動(時定数>25ps)として説明した。

第6章では、本分光システムをサイズ1.0~20μmのペリレン微結晶と約200nmのポリジアセチレンナノ結晶に応用した結果を述べた。

### 論文審査の結果の要旨

ナノ粒子は限られた空間に分子、原子、電子が閉じこめられていること、表面・界面の寄与が相対的に大きいことから、新しい構造、物性、反応、機能が見出され活発な研究が行われており、単一原子・分子とバルクの物質を結びつけ、物質の本質を理解する上で極めて重要な研究対象と考えることができる。ナノ粒子を单一粒子レベルで分光測定する手法を開発することは、ナノ粒子の電子状態と光励起緩和ダイナミクスをサイズ、形状、環境の関数として解明していく上で必要不可欠である。本論文では、顕微光散乱分光法を単一ナノ粒子分光法として開発し、主に代表的なナノ粒子に応用した結果をまとめている。本研究の主な成果を要約すると次の通りである。

(1)暗視野照明条件でナノ粒子からの散乱光のみを検出する顕微光散乱分光システムを開発している。顕微光散乱分光システムにフェムト秒ポンプ・プローブ法を導入することによりフェムト秒の時間分解能で単一ナノ粒子の光散乱スペクトルの測定を可能としている。単一金ナノ粒子の実験結果から時間分解能400fsで広帯域(420~780nm)の光散乱スペクトルを簡便に測定出来ることを示している。また本分光システムの検出限界は、ナノ粒子の場合粒径約30nmであることを明らかにしている。

(2)本分光システムによって測定された単一金ナノ粒子の光散乱スペクトルが粒径、形状、周辺環境の関数として説明できることをMie散乱理論を用いた解析により検証している。高分子中に分散した金ナノ粒子が2つのピークを有する場合について各ピーク強度の偏光角度依存性を調べ、2つのピークが粒子形状が球からずれることによるプラズモンバンドの分裂により生じたことを示している。更に、同一金ナノ粒子について媒体や被う高分子膜厚を変化させ、それにともなう光散乱スペクトルの変化を測定し、サイズや形状と周辺環境を分けて議論することを可能としている。その結果、表面プラズモン共鳴は周り約200nmの屈折率で決まり、周囲数10nmの媒体の屈折率に非常に敏感に応答することを示している。更に本分光システムは有機ナノ粒子にも適用可能なことをポリジアセチレンナノ結晶を用い実証している。

(3)金ナノ粒子一粒毎の時間分解光散乱スペクトルの測定に成功し、更にこの光励起加熱冷却過程のサイズ依存性について実験しMie散乱理論を用いて考察している。

以上のように、本論文はナノ粒子の電子スペクトルと電子ダイナミクスを单一粒子レベルで測定する手法の開発とその応用についてまとめたものである。今後、本分光手法は光触媒、高速光デバイス、バイオセンサーなどとして開発されてくる様々なナノ粒子の物性、反応、機能を一粒毎のサイズ、形状、局所環境などの関数として解明する手法として高く評価される。本論文で得られた知見は応用物理学、とくにナノ分光学の発展に寄与するところが多い。よって本論文は、博士論文として価値があるものと認める。