

氏名・(本籍)	よこ やま たか ひろ 横 山 喬 大
学位の種類	博 士 (理 学)
学位記番号	理博第 2 6 3 7 号
学位授与年月日	平成 23 年 3 月 25 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当
研究科, 専攻	東北大学大学院理学研究科 (博士課程) 化学専攻
学位論文題目	表面プラズモンが関与する重合反応に関する研究
論文審査委員	(主査) 教授 及 川 英 俊 教授 和 田 健 彦 教授 米 田 忠 弘 准教授 笠 井 均

論 文 目 次

- 第 1 章 序論
- 第 2 章 金属(コア)-(14,8-ADA)(シェル)型ナノ構造体の作製
- 第 3 章 金属(コア)-(14,8-ADA)(シェル)型ナノ構造体における重合反応
- 第 4 章 金属-DCHD コンポジット型ナノ構造体の作製
- 第 5 章 金属-DCHD コンポジット型ナノ構造体における重合反応
- 第 6 章 表面プラズモン反応基板としての金属ナノ構造体の作製
- 第 7 章 金属ナノ構造体を用いた多光子重合反応
- 第 8 章 総括

論 文 内 容 要 旨

第 1 章 序論

表面プラズモンを励起すると、金属表面近傍で光電場増強が起こることが知られている。従来は表面増強ラマン散乱 (SERS) や蛍光増強に代表されるように、分光手法における感度向上が光電場増強効果の主な応用展開であったが、近年になり光化学反応への応用が注目を集めている。現在いくつかの報告例があるが、依然として深く理解されていない部分も多く、さらに反応例証を充実させることが求められている。

一方、これまで著者は、金属とジアセチレンから構成されるハイブリッドナノ構造体の作製技術を確立しており、表面プラズモンが関与するジアセチレンの重合反応という特異的な反応を検証できる状況にあった。

そこで本研究では、金属ナノ構造体上におけるジアセチレンの重合反応を検証し、表面プラズモンとの関連性を明らかにすることとした。また同時に、表面プラズモンを励起できる金属ナノ構造体を新たに設

計・作製し、それを反応基板として用いて、ラジカル重合・カチオン重合などの一般的な重合反応を検証することで、基礎的知見の充実を目的とした。

第2章 金属（コア）-（14,8-ADA）（シェル）型ナノ構造体の作製

両親媒性ジアセチレン誘導体 10,12-heptacosadiynoic acid (14,8-ADA) を用い、金属とのナノハイブリッド化を行った。従来の再沈法に、密封系でのマイクロ波照射プロセスを導入することで、金属（コア）-（14,8-ADA）（シェル）型ナノ構造体の作製に成功した。消失スペクトル測定によるエキシトン吸収ピークの計測から、金属ナノ構造体コア表面に形成された 14,8-ADA シェルにおいて、14,8-ADA 分子が重合可能な分子配列状態（すなわち結晶状態）をとっていることが明らかとなった。このことにより、第3章において、コア-シェル型ナノ構造体における 14,8-ADA の重合反応を検証できることとなる。また、コア-シェル型ナノ構造体の生成機構として、マイクロ波照射に伴う加熱により、14,8-ADA ナノ粒子の半熔融状態が形成され、金属ナノ構造体をコアとしたシェル化が起こるというプロセスを提案した。

第3章 金属（コア）-（14,8-ADA）（シェル）型ナノ構造体における重合反応

第2章で作製した金属コアと 14,8-ADA シェルから構成されるコア-シェル型ナノ構造体において、波長 532 nm のレーザー光を励起光とした顕微ラマン分光法により、14,8-ADA の重合反応を追跡した。その結果、金属ナノ構造体存在下では、重合反応速度が向上することを明らかにした。具体的には、ガラス基板および真空蒸着法により作製した金属アイランド構造体上における 14,8-ADA のスピコート膜の場合と比較して、コア-シェル型ナノ構造体において、数桁大きい重合反応速度定数が見積もられた。これらのことから、コア-シェル型ナノ構造体における強い光電場増強効果が示唆された。コア-シェル型ナノ構造体において、金属アイランド構造体上の 14,8-ADA スピコート膜よりも大きい重合反応速度定数が得られたのは、金属ナノ構造体表面と 14,8-ADA 分子の接触状態およびそれぞれのナノ構造体における光電場増強度の違いによるものと考察した。また、コア-シェル型ナノ構造体における重合反応において、重合反応速度定数が励起光強度のおよそ 2 乗に比例することを明らかにし、重合反応が二光子過程（二光子重合）により進行することを実証した。

第4章 金属-DCHD コンポジット型ナノ構造体の作製

単結晶相転移型の重合反応性を示す 1,6-di(*N*-carbazolyl)-2,4-hexadiyne (DCHD) を用い、金属ナノ構造体とのナノハイブリッド化を検討した。第2章と同様に、再沈法にマイクロ波照射プロセスを導入した手法を採用したところ、金属ナノ構造体が DCHD ナノ結晶内部に埋没したコンポジット型ナノ構造体を得ることに成功した。また、コンポジット化することにより、表面プラズモン共鳴波長のチューニングに成功した。さらに、コンポジット型ナノ構造体の生成機構についても考察した。

第5章 金属-DCHD コンポジット型ナノ構造体における重合反応

金属-DCHD コンポジット型ナノ構造体において、第3章と同様に波長 532 nm のレーザー光を励起光として重合反応を検証した。コンポジット型ナノ構造体において、単独の DCHD ナノ結晶に比べて約 40 倍の重合反応速度が観測された。また、DCHD が単結晶相転移型の重合反応を示すことに起因する特異的な励起光強度依存性を確認した。これは、ある閾値以上の励起光強度において、一定の重合反応速度をとる傾向が現れることによるものと結論付けた。

第6章 表面プラズモン反応基板としての金属ナノ構造体の作製

表面プラズモンを利用した光化学反応を検証する上で、反応基板となる金属ナノ構造体を設計・作製した。その設計指針としては、光電場増強効果が極めて強いとされるナノギャップ構造を有していること、そして簡便にかつ大量に再現性良く基板の作製が可能であることを挙げた。これらの点に留意し、本研究では主に2種類の金属ナノ構造体を提案した。一つは自己集積化により配列したシリカビーズ単粒子層上に金属を蒸着・コートした構造体（金属蒸着シリカビーズ配列構造基板）であり、SEM観察から表面ラフネスおよびナノギャップ構造の形成を確認した。また、SERS測定から、極めて強い光電場増強効果が期待された。もう一つは金属ナノシェルと呼ばれる構造であり、シリカ微粒子をコア、金属ナノ粒子をシェルとする構造体である。この構造体においては、シェルの成長を制御することにより、表面プラズモン共鳴波長をチューニングすることが可能であることを示した。

第7章 金属ナノ構造体を用いた多光子重合反応

第6章で作製した金属ナノ構造体を反応基板として用い、ネガ型フォトレジストSU-8のカチオン重合および多官能性アクリレートモノマーのラジカル重合を検証した。金属蒸着シリカビーズ配列構造基板、金属ナノシェル、いずれの金属ナノ構造体反応基板においても、インコヒーレント光による多光子重合反応を誘起できることを明らかにした。金属ナノシェルにおいては、表面プラズモン共鳴波長依存性を確認した。また、金属蒸着シリカビーズ配列構造基板については、作製が簡便であり、なおかつ大量作製も可能であることから、使い捨て可能な（disposable）反応基板として活用できる可能性を示した。また、金属の蒸着条件等を変えることにより、重合反応に対する金属ナノ構造体の形状依存性を検証できることを示した。さらに、これらの重合反応が表面プラズモン励起に伴う発熱によるものではないことを示した。

第8章 総括

以上の結果の総括として、金属ナノ構造体上におけるジアセチレンの重合反応およびカチオン重合・ラジカル重合などの一般的な重合反応を検証し、光電場増強効果による重合反応の高効率化を実証した。また、本研究で実証した金属ナノ構造体表面近傍での局所的な光重合反応は、新規ナノ構造体創製のアプローチとなり得ると今後期待される。

論文審査の結果の要旨

横山喬大提出の本論文では、表面プラズモンにより誘起される光増強電場が光化学反応に及ぼす効果について、金属ナノ構造体反応基板の設計・作製も含めて、系統的に実証した。

第2章では、再沈-マイクロ波照射法を確立し、両親媒性ジアセチレン誘導体 10,12-heptacosadiynoic acid (14,8-ADA) を用い、金属とのナノハイブリッド化を行った結果、金属ナノ構造体コア表面に形成された 14,8-ADA シェルが重合可能な分子配列状態であることを明らかにした。つまり、このコア-シェル型ナノ構造体を用いて 14,8-ADA の重合反応を検証できることを意味する。さらに、コア-シェル型ナノ構造体の生成機構の提案に成功した。

第3章では、前章で確立した作製手法を用いて、金属コア/14,8-ADA シェル型ナノ構造体における 14,8-ADA の重合反応を顕微ラマン分光法により追跡した。波長 532 nm のレーザー光を励起光とした。ガラス基板および真空蒸着法により作製した金属アイランド構造体基板上にスピコートした 14,8-ADA と比較検討した。その結果、この二種類の反応基板に対して、コア-シェル型ナノ構造体では重合反応速度定数が数桁上昇することを見出した。さらに、励起光強度依存性から、コア-シェル型ナノ構造体での重合過程が二光子重合であると結論付けた。このような反応場における差異は、金属ナノ構造体表面と 14,8-ADA の接触状態およびそれぞれのナノ構造体における光電場増強度の違いによるものと考察した。

第4章では、単結晶相転移型の重合反応性を示す 1,6-di(*N*-carbazolyl)-2,4-hexadiyne (DCHD) と金属とのナノコンポジット化に成功した。作製手法は第2章で確立した再沈-マイクロ波照射法であるが、14,8-ADA モノマー結晶と DCHD モノマー結晶との硬度の差により、得られる試料形態は全く異なった。また、このナノコンポジット化により、表面プラズモン共鳴波長のチューニングにも成功した。さらに、このコンポジット型ナノ構造体の生成機構についても詳細な検討を加えた。

第5章では、金属/DCHD コンポジット型ナノ構造体の重合反応を、第3章と同様に、顕微ラマン分光法（励起光波長：532 nm）で解析した。単独の DCHD ナノ結晶と比較して、重合反応速度は約 40 倍に上昇したが、励起光強度依存性は殆ど無いという極めて特異な傾向を初めて見出した。この要因は、ある一定の励起光強度の閾値以上では、単結晶相転移型であるために重合反応速度に殆ど影響を及ぼさないためと推察した。

第6章では、表面プラズモン誘起光化学反応の検証に適した反応基板を設計・作製した。つまり、光電場増強効果が極めて高いとされるナノギャップ構造を有していること、さらに簡便且つ大量に再現性良く基板の作製が可能であることとなる。これらを実現するために、一つは自己集積化により配列した単層シリカ微粒子上に金属を蒸着した金属蒸着シリカ微粒子配列構造基板であり、極めて強い表面増強ラマン散乱活性を示した。もう一つは金属ナノシェルシリカ微粒子であり、シェル厚みの制御により、表面プラズモン共鳴波長のチューニングが可能であった。

第7章では、前章で作製した反応基板を用いた結果、ネガ型フォトリソ SU-8 のカチオン・開環重合と多官能性アクリレートモノマーのラジカル・付加重合が、インコヒーレント光による多光子重合反応を起こすことの確認に初めて成功した。また、金属ナノシェル微粒子においては、表面プラズモン共鳴波長依存性も確認した。表面プラズモン効果によるインコヒーレント光による多光子重合反応の一般性を示すとともに、これらの反応基板が検証用の使い捨て可能な (disposable) 反応基板として有用であることを明らかにした。

以上、本論文は著者が自立して研究活動を行うに必要な高度の研究能力と学識を有することを示している。したがって、横山喬大提出の博士論文は、博士（理学）の学位論文として合格と認める。