

Title	表面増強ラマン分光スペクトルにおけるランタノイド-クエン酸複合体の実験的および理論的研究
Author(s)	靳, 昊
Citation	
Issue Date	2025-09
Type	Thesis or Dissertation
Text version	ETD
URL	http://hdl.handle.net/10119/20087
Rights	
Description	Supervisor: 山本 裕子, 先端科学技術研究科, 博士

氏 名	Hao JIN
学 位 の 種 類	博士（マテリアルサイエンス）
学 位 記 番 号	博材第 614 号
学 位 授 与 年 月 日	令和 7 年 9 月 24 日
論 文 題 目	Experimental and theoretical investigations on the surface-enhanced Raman spectra of lanthanide-citrate complexes
論 文 審 査 委 員	山本 裕子 北陸先端科学技術大学院大学 准教授
	高村 由起子 同 教授
	安 東秀 同 准教授
	上田 純平 同 准教授
	伊藤 民武 産業技術総合研究所 上級主任研究員

論文の内容の要旨

The works of this thesis present a series of studies focusing on the surface-enhanced Raman spectroscopy (SERS) measurement, spectral analysis, and density functional theory (DFT)-based SERS simulation of lanthanide (Ln)-citrate complexes. Due to their unique 4f electronic configurations, Ln^{3+} ions exhibit exceptional physical properties, such as luminescence and magnetism. Thus, they are important in functional material field. However, their chemical properties remain extremely similar, making their identification and classification challenging. This difficulty highlights the need for advanced spectroscopic techniques, which forms the core motivation of this thesis.

To address this issue, a stable SERS measurement method was first developed using citrate capped silver nanoparticles (citrate@AgNPs), enabling the detection of Ln-citrate complexes at concentrations as low as 10^{-4} M. Simultaneously, we optimized a DFT-based approach for simulating SERS spectra and assigning vibrational modes. Using this integrated method, we systematically studied the SERS spectral features of seven representative Ln-citrate complexes ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}$,

Sm, Eu, Gd) and proposed possible mechanisms for the observed spectral variations. To our knowledge, this is the first systematic SERS investigation of Ln-molecular complexes.

In the initial study, La-citrate and Gd-citrate complexes were measured and compared. Although both exhibited similar SERS peak positions, The relative intensities of peaks around 1065, 1315 and 1495 cm^{-1} were differed significantly. DFT simulations revealed that these SERS signals from vibrational modes localized in the coordination region. The intensity ratio of the peaks around 1065 and 1315 cm^{-1} (I_{1065}/I_{1315}) was found to be approximately 1 for La^{3+} and around 0.55 for Gd^{3+} , providing a qualitative means of distinguishing the two ions.

Further, the SERS spectra of all seven Ln-citrate complexes (Ln = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd) were collected under 488, 532, and 660 nm excitations. All showed three prominent peaks near 1065, 1315, and 1485 cm^{-1} . The intensity ratios I_{1065}/I_{1315} and I_{1485}/I_{1315} varied systematically with the Ln^{3+} species, but remained nearly constant across excitation wavelengths. DFT results indicated that as the number of unpaired 4f electrons increases, the attraction between Ln^{3+} and oxygen strengthens, reducing the dipole moment and vibrational symmetry of the C–O bonds. These insights provide a theoretical foundation for understanding the indirectly influence of 4f electronic configurations on SERS spectral behavior.

In the appendix, we describe preliminary results from a complementary spin-based study using nitrogen-vacancy (NV) centers in diamond to measure the T_1 relaxation times of La-citrate and Gd-citrate complexes. Significant T_1 shortening was observed in Gd^{3+} -coated regions due to magnetic fluctuations from its seven unpaired 4f electrons, while La^{3+} -coated regions showed minimal change,

consistent with its non-magnetic $4f^0$ configuration. This provides experimental validation of their distinct spin properties.

Final, these findings in above works contribute a novel approach for some Ln^{3+} identification based on vibrational and spin characteristics and also laying the groundwork for future Ln-selective detection and studies of SERS variations response to Ln^{3+} .

Keywords: Surface-enhanced Raman scattering, lanthanide, Raman, DFT, Rare earth

論文審査の結果の要旨

本博士論文は、近年注目されるレアアース元素の中でも特にランタノイド元素群に対し、ラマン分光法を用いた検出と同定の可能性を体系的に検討したものである。ランタノイド元素のラマン分析には前例がほとんどなく、ラマン信号も極めて弱いと予想されたため、筆者はラマン信号を高感度化可能な表面増強ラマン分光法（SERS）を適用した。

SERS の増強基盤として、可視光領域で強いプラズモン共鳴を示すリーマイセルクエン酸還元法生成銀ナノ粒子を用い、ランタノイドイオンとクエン酸イオンによる錯体形成を通じて、SERS スペクトルの取得に成功した。取得された SERS スペクトルは予想と異なり、元素ごとに異なる特徴を示したため、密度汎関数法による計算と照合することで、各ピークの振動由来をそれぞれ特定した。

本論文の成果は、これまでほとんど例のなかったランタノイド元素群の体系的なラマン分光分析を可能にしたという点で極めて斬新であり、学術的価値が高い。ランタノイド元素は外殻の電子構造が同一で、内核の $4f$ 核の電子構造のみに違いがあるが、この性質がランタノイドイオン-クエン酸錯体の振動分光の結果を変える理由には当たらないように見えるため、ランタノイド元素の SERS スペクトルがなぜ互いに異なるのかという新たな物理化学の研究課題をもたらした点においても、学術分野の発展に大きく貢献した。

また本論文では、Appendix として副テーマ研究内容であるダイヤモンド NV センターを用いてランタノイド元素のひとつであるガドリニウムを検出した結果についても触れており、ランタノイド元素の新たな分析手法としてのダイヤモンド NV センターの可能性をも示している。

論文の記述、実験結果とその解釈ともに説得力をもって提示されている。論文構成・表現も明快であり、博士論文としての体裁を十分に備えている。

基礎力審査の結果については、ラマン分光の基礎やプラズモン共鳴に関する質問があり、回答内容が審査員の要求水準に達していると認めた。英語力審査については、論文および博士論文試験の両方を英語で行ったことから十分な英語力を備えていると認めた。

以上をまとめると、本論文は、これまでほとんど前例のなかったランタノイド元素群のラマン分光分析を実現し、さらに密度汎関数計算と組み合わせることでランタノイド元素群の体系的な振動分光分析を可能にしたものであり、学術的に貢献するところが大きい。よってマテリアルサイエンス分野の博士学位論文として十分に価値あるものと認めた。