HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Chemical and Physical Synthesis of Cationically Charged Photoluminescent Noble Metal Nanoclusters [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review]
Author(s)	Corpuz, Ryan Dula
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(工学)
Dissertation Number	甲第12899号
Issue Date	2017-09-25
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/67523
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/2.1/jp/
Type	doctoral thesis
File Information	Ryan_Dula_Corpuz_review.pdf, 審査の要旨

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

学位論文審査の要旨

博士の専攻分野の名称　博士 (工学)　氏名　Ryan Dula Corpuz

審査担当者　主　査　教　授　米澤 徹
副　査　教　授　橋本 直幸
副　査　准教授　松島 永佳

学位論文題名

Chemical and Physical Synthesis of Cationically Charged Photoluminescent Noble Metal Nanoclusters
(カチオン性フォトルミネセンス貴金属ナノクラスターの化学および物理合成)

金属クラスターは、ここ数十年の間、実験科学的にも理論科学的にも非常に興味が持たれてきており重要な研究対象とされてきている。この金属クラスターの分野は、これまで欠けていた個々の原子の挙動を制御してナノ粒子を構築するプロセスの理解を可能とすると考えられる。さらに、構成する原子数をそのサイズに応じて制御して増減させて金属クラスターを合成することは、有機化学・物理化学・材料科学の分野において非常に挑戦的なテーマと考えられている。このために、トップダウン (物理法)・ボトムアップ (化学法・凝集法) の両面から様々な手法が提案されている。

最も用いられるボトムアップ法 (化学法) は、金属の前駆体である金属塩に含まれる金属イオンを水素化ホウ素ナトリウムのような還元剤で還元して合成する手法である。その際には、高分子やデンドリマー、金属原子に強く配位する部位を持つ有機配位子、界面活性剤、タンパク質、DNA などの保護分子が導入されて、クラスター表面に吸着し、クラスターの成長を抑制する。その中でも有機配位子のうち、フォスフィン類やチオール類を用いて検討する場合が多い。

その中で本研究では、カチオン性金属配位子を用いて金属クラスターを合成することを試みた。チオール分子は中性・アニオン性・カチオン性に分類することが可能である。チオール分子の共存下、水素化ホウ素ナトリウムで金属イオンを還元して金属ナノ粒子を合成する方法は Brust 法と呼ばれ、その後、クラスター分野に Murray や Whetten らによって拡張された。その手法では、主に中性・アニオン性のチオールを用いての合成が行われていた。カチオン性のチオール、特に 4 級アンモニウム基を末端に持ったチオールを用いた金属ナノ粒子・ナノクラスターの合成例は殆ど見受けられなかった。本研究は、この研究が欠けているカチオン性分子によって保護されたカチオン性ナノクラスターの合成分野を対象とした。また、そのなかで、カチオン性電荷をもつ発光性金属ナノクラスターは極めて重要である。たとえば、カチオン性ナノクラスターは巨大 DNA 分子などに密に容易に吸着できる。

本論文は 5 章からなっている。

第 1 章では、本研究で取り扱う蛍光性金属ナノクラスター一般的な序論を述べたのち、本研究の着手にいたった背景は研究の目的、本研究の位置づけをあきらかにした。

第 2 章では、正に帯電したカチオン性金ナノクラスターの化学還元法による合成に関する実験・結果と考察についてまとめた。本章では最も短い鎖長の 4 級アンモニウムチオールであるチオコリンを用いた合成について述べている。pH の制御と添加剤としてドデシルスルホン酸ナトリウムを

導入することで、チオコリンの対イオンにドデシルスルホン酸イオンを用いて、チオコリンの 4 級アンモニウム同士の電荷反発を大きく抑制することにより、クラスターの粒子径を非常に小さくすることを可能とした。チオコリンとドデシルスルホン酸ナトリウムを混合し、さらに pH 調整剤として水酸化ナトリウムを添加して、特にチオコリン-ドデシルスルホン酸ナトリウム濃度を引き上げると、青色の蛍光を発する金ナノクラスターを得ることができた。

第 3 章では、2 章で用いたチオコリン-ドデシルスルホン酸系に代え、物理的ナノ粒子合成法である真空法、スパッタリング法を用いて金、銀、銅ナノ粒子・ナノクラスターを合成することを試みた。そのときには、やや長鎖の 11-メルカプトウンデシル-N,N,N-トリメチルアンモニウムブロミド (MUTAB) を保護剤として利用した。これによって、銀、銅は青色の、金はオレンジ色の発光を示すクラスターとなることが明らかとなった。

第 4 章では、第 3 章の結果をさらに進め、金-銀バイメタリックナノクラスターの合成を行った。保護剤として第 3 章と同様 MUTAB を用いた。X 線光電子分光スペクトルを詳細に検討した結果などから、合金クラスターの形成を確認できた。その元素の存在比はスパッタ電流を変化させることによって制御できることを明らかとした。また、発光波長をその元素の存在比によって細かく動かすことが可能であった。

最後に第 5 章では、第 1 章から第 4 章までで得られた主な知見をまとめて論文の総括とした。

これを要するに、本学位論文は、これまで実現されなかったカチオン性特に、4 級アンモニウム末端を有するチオールの存在下、金、銀、銅ナノクラスターの合成を対イオンの適切な選択、合成手法の新規設計によって初めて可能とした。さらには金-銀合金系においてその蛍光発光波長の制御にも成功した。これによりナノ粒子・ナノクラスター分野を含む材料工学分野に寄与するところ大なるものがある。よって著者は、北海道大学博士 (工学) の学位を授与される資格があると認める。