HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	分子性金クラスターの特異な光学物性と応答機能［論文内容及び審査の要旨］
Author(s)	杉内, 瑞穂
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(環境科学)
Dissertation Number	甲第13116号
Issue Date	2018-03-22
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/70381
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/
Type	doctoral thesis
File Information	Mizuho_Sugiuchi_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（環境科学）　　氏 名 杉 内　瑞 穂

審査委員　主査　教 授　小 西 克 明
副査　教 授　八 木 一 三
副査　教 授　野 呂 真一郎
副査　准教授　七 分 勇 勝

学 位 論 文 題 名

分子性金クラスターの特異な光学物性と応答機能
（Unique optical properties and response functions of molecular-sized gold clusters）

種々の環境問題の根源である汚染物質に適切に対処し、持続的発展を維持するためには、対象となる化学物質を選択的に高感度で検出・分析するための化学センサーの開発が極めて重要である。中でも人間の視覚（色）や汎用の分光・蛍光光度計で検出できるクロモジェニックなセンサーは、モニタリングやオンサイト分析などにおける有用性が期待されている。一方、数十個以下の金属原子の集合体である分子性のクラスター化合物は、離散的電子構造に由来する特徴的な可視光吸収・発光特性を示すことが近年明らかにされ、化学センサーの発色団の有力候補として台頭してきた。こうしたクラスター化合物固有の分子性に基づく光学物性を外的要素によって制御する手法を確立できれば、化学センサーなどへと展開可能と期待されるが、光学物性を支配する因子等についてはまだ不明確な部分が多い。本学位論文では、１０個程度の金原子を含有する分子性クラスター群に注目し、π電子系と金骨格の間に働く有機無機間での電子的相互作用、金骨格間での電子的相互作用、金クラスターの集合状態の効果など、金クラスター由来の光学物性に外場環境が与える影響を考察するとともに、外部刺激に対する応答機能の可能性を模索している。

第１章では、８電子系の超原子クラスターで二十面体骨格をもつ１３核金クラスターに注目し、骨格の頂点部位に種々のアセチリド配位子を導入して、吸収および発光スペクトルを評価することでアセチリドπ電子と金骨格の間に電子的カップリングが生じることを示している。これまで、アセチリド配位金化合物の例が数多く報告されているが、C≡Cのπ電子系と金クラスター骨格の間の電子的相互作用が明らかにしたのは本系がはじめての例である。さらに密度汎関数理論（DFT）計算を通じて、両者の間での電子的カップリングの存在を電子構造の側面から明示することにも成功している。

第２章では、非球状型骨格構造を有する６核金クラスターを用いて、集合状態が光学物性にあたえる影響について調べている。液相中で適当な条件を用いて集合化させた場合に、クラスター固有の吸収波長の大きなレッドシフトとともに、近赤外域に見られる発光の増大を観察しており、平面

有機色素に見られるＪ会合体と類似した挙動を見いだしている。さらに溶液中での小角Ｘ線散乱の結果からクラスター分子が規則的配列構造をとることを明らかにしており、クラスターが特定の配向で整列した場合に配位子シェルをまたいだ遷移双極子モーメントのカップリングがおこるものと推定している。

第３章では、集合化に誘起される光学物性の変化について、非球状型８核クラスターを用いた検討を行い、上述した６核クラスターにおいて観察されたＪ会合体的挙動は示さないものの、集合体の形成にともない長波長領域に新しい発光帯が出現することを見いだしている。さらに発光寿命の評価により、集合体形成にともない同一分子由来の発光種が蛍光性からリン光性へとスイッチすることを明らかにしており、分子性クラスターがもつ独特な側面を明らかとしている。さらに、励起スペクトルを組み合せた検討から新たに出現したリン光性発光はクラスター分子が規則的に配向した組織体に由来すること、またその発光量子収率は極めて高いことが示唆されている。実際、クラスター分子が究極に組織化した結晶相においてはリン光性発光のみが特異的に観察され、その時の量子収率が単量体由来の蛍光発光に比し極めて大きいことを明らかにしている。

第４章では、上記の８核クラスターについて固体発光特性をさらに詳細に調べ、結晶構造に大きく依存する場合があること見いだしている。さらに非発光性の結晶に特定の有機蒸気を暴露すると結晶構造の転移を伴いながら発光性へと変化することを見いだし、有機配位子部位間での弱い分子間力に支えられた柔らかい結晶としての性質を活用することで、外部基質の発光センサーへと応用可能であることを示している。

以上のように本学位論文では、種々のジホスフィン配位型分子性金クラスターを用いて、金骨格とπ電子系の間、金骨格間での電子的相互作用（カップリング）の存在を明らかとすることで、クラスター固有の光学物性を外的要素によってチューニングする手段を見いだすとともに、結晶中での分子配列によって発光性を著しく変化させることができることも見いだしている。これらの結果は、外部刺激に対する応答機能へと実現するための有用な方法論を提供するものであり、クラスター固有の構造、特性と集合状態、動的性質をあわせて制御することで戦略的に化学センサー等へと応用するための基盤となり得ると評価される。

審査委員一同は、これらの成果を高く評価し、また研究者として誠実かつ熱心であり、大学院博士課程における研鑽や修得単位などもあわせ、申請者が博士（環境科学）の学位を受けるのに充分な資格を有するものと判定した。