

学 位 論 文 題 名

Control of Photoluminescence Properties of Semiconductor Nanoclusters Based on Molecular Recognition at the Surface

（表面近傍での物質認識を機軸とした半導体ナノクラスターの発光制御）

学位論文内容の要旨

近年、化学物質による環境汚染が大きな社会問題となっており、これらを簡便に検出する分析ツールとして発光センサーの必要性が高まっている。そこで本研究では、CdS, CdSe に代表される化合物半導体のナノ粒子（クラスター）を中核素材として用いたゲスト応答型発光センサーの開発を目指した。すなわち、表面に存在する元素の割合が大きく、その性質が近傍の化学・物理的環境に大きく依存することに着目し、表面でのゲスト物質との相互作用（物質認識）に応答して発光特性が変化するような材料の創製、ならびにゲストセンシング系の構築を試みた。

筆者は、明確な構造をもち表面に12個の有機配位子Rを有する分子状クラスター、 $\text{Cd}_{10}\text{S}_4(\text{SR})_{12}$ を用い、これらとゲスト物質との相互作用によって誘起される発光特性の変化について調べた。その結果、有機溶媒中で表面フェニル基修飾 CdS クラスター表面近傍に四級アンモニウムカチオンが π 相互作用を介して集積化し、それに伴ってクラスターの発光強度が著しく増大することを見出した。さらに、その機構について検討を重ねたところ、この応答性の発現は表面有機部位のコンホメーション、もしくは運動性の変化が深く関わっていることが示唆された。また、表面フェニル基への置換基導入や表面 π 系の拡張によって、カチオンとの相互作用およびそれに対する発光応答性が大きく変化することも明らかとなった。

一方、表面に親水性置換基を導入した分子状 CdS クラスターを用いて水中における金属イオンセンシングを検討したところ、11族 d^{10} 金属イオン、特に銅(I)イオンに対して特異的な正の発光応答を示すことを見出した。これに関して SEC 測定、TEM 測定により詳細を調べたところ、発光強度の増大に伴ってクラスターと銅(I)イオンとが S-Cu-S 結合を介して組成 1:1 の集積体を形成することが明らかとなった。さらに、時間分解発光測定からは、集積体の形成により発光の長寿命化が観察され、表面誘起部位の運動性の低下に伴う無輻射失活過程の抑制が正の発光応答と関連していることが示された。

以上の検討より、表面近傍における“物質認識”が、半導体クラスターの発光特性をコントロールする有用な手法であることが明らかとなり、これが on-site 環境分析法の確立に向けた簡便なゲストセンシング系を構築する上での新たな方法論となることが示された。

学位論文審査の要旨

主 査 助 教 授 小 西 克 明
副 査 教 授 田 中 俊 逸
副 査 教 授 中 村 博
副 査 教 授 松 田 冬 彦

学 位 論 文 題 名

Control of Photoluminescence Properties of Semiconductor Nanoclusters Based on Molecular Recognition at the Surface

(表面近傍での物質認識を機軸とした半導体ナノクラスターの発光制御)

近年、化学物質による環境汚染、及び健康被害などが大きな社会問題となっており、これらを簡便に検出する分析ツールとして化学センサーの必要性が高まっている。その中でも特に、発光をアウトプットとして利用した「発光センサー」は感度が非常に高いことから関連研究が活発に検討されている。本研究では、CdS, CdSe に代表される化合物半導体のナノ粒子（クラスター）の特徴的な発光特性に着目し、これらを中核素材として用いたゲスト応答型発光センサーの開発を目指した。すなわち、ナノクラスターにおいては総構成元素に比して表面元素が占める割合が大きく、その性質が近傍の化学・物理的環境変化に対して鋭敏な応答性を示すことを期待し、表面でのゲスト物質との相互作用（物質認識）に応答して発光特性が変化するような材料の創製、ならびにセンシング系の構築を試みた。

申請者は、明確な構造をもち表面に 12 個の有機配位子 R を有し明確な構造をもつ分子状クラスター $\text{Cd}_{10}\text{S}_4(\text{SR})_{12}$ を用い、これらとゲスト物質との相互作用、およびそれに伴う発光特性の変化について調べた。その結果、有機溶媒中、例えばクロロホルム中で表面フェニル基修飾 CdS クラスターと脂溶性有機カチオンのブロマイド塩（セチルピリジニウムブロミド (CPB), セチルトリメチルアンモニウムブロミド (CTAB), テトラオクチルアンモニウムブロミド (TOAB)) とが Br^- -Cd 配位結合形成によって複合化することを見出した。さらに、カチオン近傍の立体障害が比較的小さい CP^+ , CTA^+ の場合には、表面フェニル基とのカチオン- π 相互作用を介してフェニル基の隙間にインターカレーション、集積化することがわかった。次に、 CP^+ , CTA^+ の集積化に伴うクラスターの発光特性変化について調べたところ、 CP^+ に関しては発光消光がみられたのに対して、 CTA^+ の場合には著しい発光増強が観測され界面活性剤カチオンの鋭敏な検出が可能でることが明らかになった。さらに、発光増強メカニズムについて検討を重ねたところ、この応答

性の発現は表面有機部位のコンホメーション、もしくは運動性の変化と深く関わっていることが示唆された。また、表面フェニル基への置換基導入や表面 π 系の拡張によって、カチオンとの相互作用およびそれに対する発光応答性や発光波長を制御できることも見出された。

さらに、申請者は水中で機能する発光センサーの開発を目指し、水溶性 CdS クラスタを用いて重金属イオンをターゲットとしたセンシング系の構築を検討した。その結果、オリゴエチレングリコール置換フェニレン部位を表面に導入した分子状 CdS クラスタが、水中で 11 族 d^{10} 金属イオン、特に銅(I)イオンと相互作用することによって高感度・高選択的に正の発光応答を示すことを見出した。これに関して SEC 測定、TEM 測定により詳細を調べたところ、発光強度の増大に伴ってクラスタ表面の S 原子と銅(I)イオンとが S-Cu-S 結合を介して組成 1:1 の集積体を形成することがわかった。さらに、時間分解発光測定からは、集積体の形成により発光の長寿命化が観察され、表面有機部位の運動性の低下に伴う無輻射失活過程の抑制が正の発光応答性と深く関わっていることが示唆された。

以上の検討より、表面近傍における“物質認識”が、半導体クラスタの発光特性をコントロールする有用な手法であることが明らかとなり、on-site 環境分析法の確立に向けた簡便なゲストセンシング系を構築する上での有力な方法論となることが示された。

審査委員一同は、こち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併せ、申請者が博士（地球環境科学）の学位を受けるのに十分な資格を有するものと判定した。