

論文審査の結果の要旨

氏名 高畑 遼

本論文は全 6 章からなり、第 1 章では研究の背景と目的、第 2 章では極細金ナノロッド (Au ultrathin nanorod; AuUNR) の合成、第 3 章では AuUNR の光学特性、第 4 章では AuUNR の原子構造、第 5 章では AuUNR の安定性、第 6 章では総括と展望を、それぞれ述べている。

第 1 章では、ナノ構造体の性質が寸法や形状によってどのように変化するかについて、これまでの研究事例を中心にまとめている。一般に、球状の金ナノ粒子を微細化すると、直径で 2 nm 程度を境として、バルクの金では見られない結晶構造や電子構造が出現し、特異な性質を発現することが知られている。また、金ナノロッドの局在型表面プラズモン共鳴 (localized surface plasmon resonance; LSPR) のように、形状の異方性もナノ構造体の物性を決定する重要な構造因子として認知されている。本研究では、直径が量子化の効果が顕在化する 2 ナノメートル (nm) 以下まで微細化された新規の金ナノロッド (AuUNR) の精密合成法を開発し、その光学物性・原子構造・形態安定性などの基礎物性を評価することを目的としている。

第 2 章では、AuUNR の長さを制御する方法、及びその表面を化学修飾する手法が報告されている。表面保護剤であるオレイルアミンの濃度を調整することで、直径を 2 nm 以下に保ったまま長さを 5–300 nm の範囲で制御することに成功した。表面修飾法としては、チオールによる配位子交換によって、形状を維持したままチオラートで保護された AuUNR の合成に成功した。これらの手法を駆使して合成した、アスペクト比と表面修飾状態が規定された AuUNR を試料として用いて、3 章以降で諸物性を評価している。

第 3 章では、AuUNR の光学特性、特に LSPR の長軸モードの共鳴波長や吸収強度が、アスペクト比や表面状態によってどのように変化するかが報告されている。まず、赤外域に観測されるブロードな吸収帯が LSPR の長軸モードに帰属できることを、吸収強度の偏光角依存性や共鳴波長のアスペクト比依存性から明らかにした。また、保護分子をオレイルアミンからチオラートに変換すると、電子密度が減少するために吸収強度が激減することを見出した。さらに、同じア

スペクトル比を持つ一般的な金ナノロッドと AuUNR の LSPR 共鳴波長を比較することで、AuUNR では誘電率がバルクの金より低下する可能性を指摘した。

第 4 章では、高分解能透過型電子顕微鏡を用いて AuUNR の原子構造を観察し、統計的な解析によって構造モデルを提案している。観測された結晶構造をモデル構造と比較することで、多重双晶・単結晶・多結晶に分類した。その上で 400 個を超える AuUNR の結晶構造を統計的に解析することで、表面修飾状態によらず多重双晶構造が AuUNR の主要な結晶構造であると特定した。さらに、その双晶面間隔の周期性に基づいて、AuUNR が立方 8 面体構造の Au₁₄₇ クラスタが双晶面を介して 1 次元に連結した構造を持つことを提案した。

第 5 章では、AuUNR の形態安定性が調査されている。過剰なオレイルアミンを加えていない溶液中で AuUNR が自発的に直径 2nm を超える球状ナノ粒子へと変化する現象を、紫外可視近赤外分光法と透過型電子顕微鏡観察によって追跡した。その結果、AuUNR がレイリー不安定性により小さな粒子を放出しながら短くなり、この時発生した球状ナノ粒子が凝集・成長することを明らかにした。ロッドの断裂はオレイルアミンの濃度を上げるか、温度を下げることで抑制できることから、オレイルアミンが金原子の表面拡散を抑制しているもの結論した。AuUNR の表面をチオラートにより化学修飾することで、過剰な表面保護剤含まない溶液中においても形状を保持できることを示した。

第 6 章では、第 2、3、4、5 章の総括と、本論文の研究成果を足がかりとした AuUNR の原子精度での精密合成と新しい物性発現の可能性について言及している。

以上のように、本論文では、直径が 2 nm 以下まで微細化された新規異方性ナノ物質 AuUNR について、合成法の開発、光学特性と構造因子の相関の解明、電子顕微鏡観察に基づくモデル構造の提案、自発的な劣化過程の追跡と抑制方法についてまとめられている。得られた成果は、AuUNR が従来の金ナノロッド(直径が数十 nm 程度)とは異なる特異な物性を持つことを示しており、今後のナノサイエンスの進化に資するものと判断される。なお、本論文は佃達哉博士、小安喜一郎博士、山添誠司博士、Warakulwit Chompunuch 博士、Limtrakul Jumras 博士との共同研究であるが、論文提出者が主体となって行った研究であり寄与は十分であると判断される。

したがって、博士(理学)の学位を授与できるものと認める。