

氏 名	奥 良 彰
学位(専攻分野)	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	工 博 第 1799 号
学位授与の日付	平 成 11 年 3 月 23 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 4 条 第 1 項 該 当
研 究 科 ・ 専 攻	工 学 研 究 科 分 子 工 学 専 攻
学 位 論 文 題 目	Properties and Functions of Ultrasmall Silver and Gold Clusters on AgBr Microcrystals for Silver Halide Imaging (感光性臭化銀微結晶表面における超微小銀クラスターおよび金クラスターの特性と機能)
	(主査)
論文調査委員	教 授 川 崎 昌 博 教 授 吉 田 郷 弘 教 授 尾 崎 邦 宏

論 文 内 容 の 要 旨

ハロゲン化銀微結晶をベースにした伝統的な光情報記録システムでは僅か数個の銀あるいは金原子からなる分子レベルの金属クラスターがすでに工業レベルで応用されているが、システムそのものの著しい複雑さもあって学術的な観点からはこれらクラスターの本質的な役割は未知のまま残されている。本論文はこの物理的な障害を克服して、当該超微小クラスターの静的及び動的な電子特性を一連の系統的な実験を通じて評価し、相互の関係を物理化学的な立場から探求した研究の成果をまとめたものであって、序論、主論文6章、および結論からなっている。

序論では、原子とバルク結晶の中間に横たわる超微粒子の物理と化学に関する学術分野として近年急速に発展した金属クラスター科学を概観するとともに、その中での本研究の明確な位置づけを行い、あわせて本論文の学術的、実証的な意義を要約している。

第1章では、現像と呼ばれる微小金属クラスターの化学的な増幅法が、極めて高感度でかつサイズ選択性を有するクラスター検出法として利用できる事を実証し、これに基づいて、実用的な系における数個以下の原子からなる超微小銀クラスターおよび金と銀の両原子を含むクラスターの光イオン化エネルギーとそのサイズ依存性を測定した。これにより実用的な環境に置かれた微小金属クラスターの電子エネルギー準位 (HOMO準位) が定量的に評価されると共に、基体のAgBr微結晶が与える電子的な摂動の大きさが明らかにされている。

第2章は、光分解微小銀クラスターと基体のAgBr粒子中に生成した光正孔との直接的な反応に関する詳細な速度論的研究の結果を論じている。まずこの反応の速度あるいは実効的な量子収率が、第1章で評価されたクラスターのHOMO準位の高さと密接な相関を有することを実験的に明らかにした。また測定された反応量子収率の絶対値の意味を詳細に吟味することにより、光分解の進行中に、クラスターが光正孔によって破壊される事象は無視できるという、実用的に重要な結論を引き出している。

第3章には、AgBr乳剤層のごとく光を強く散乱するマトリックス中に埋め込まれた極低濃度の分子種による極めて微弱な光吸収を効率的に測定するための手法としての拡散透過分光法の確立とその具体的な応用が記述されている。この方法により、AgBr乳剤層の化学的な還元処理によって生成する微小な銀クラスターが銀原子の2量体である事、また光分解で生成するクラスターとは質的に異なる、その特異な光化学的挙動が、分光学的な手法により初めて明らかにされた。

第4章では、前章で実測された銀原子2量体の分子性吸収帯の光化学的な機能として、AgBr粒子に対する高効率分光増感作用が定量的に評価されている。その作用スペクトルは吸収スペクトルとは完全には一致せず、これは当該電子移動過程において有意なエネルギー障壁の存在を示唆している。

第5章では化学的に生成した銀原子2量体のHOMOレベルについて一連の独立した実験を行い、その結果をAgBrの光分

解で生成する銀原子 2 量体のそれと比較することにより、AgBr微結晶表面という特殊な表面に担持された微小銀クラスターのポテンシャル表面の形状を詳しく論じている。この議論を通じて、クラスターが持つ局所的な部分電荷やイオン結晶表面の電子的な摂動がクラスターの電子状態に与える影響が明らかにされている。

第 6 章では、AgBr乳剤層を 1 価の金錯イオン水溶液で処理することにより発現する極めて高効率の超増感を見出し、この増感をもたらす主体が微小金クラスターである事を明らかにすると共に、その形成の機構および光化学的な作用における銀クラスターとの本質的な相違について、ハロゲン化銀感光材料の更なる高感度化にもつながる重要な結論を導き出している。

最後に結論では、本論文で得られた成果について要約している。

論文審査の結果の要旨

本論文は、ハロゲン化銀微結晶をベースにした実用光情報記録システムにおける、僅か数個の銀あるいは金原子からなる分子レベルの金属クラスターの静的及び動的な電子特性を、著しい系の複雑性という問題を克服しながら一連の系統的な実験により評価したものであり、得られた主な成果は次のとおりである。

1. いわゆる現像と呼ばれる手法が、極めて高感度でかつサイズ選択性を有するクラスター検出法として利用できる事を実証し、これに基づいて、実用的な系における数個以下の原子からなる超微小銀クラスターおよび金と銀の両原子を含むクラスターのHOMO準位とその量子サイズ依存性を初めて実測した。

2. 超微小な光分解銀クラスターと基体のAgBr粒子中に生成した光正孔との直接的な反応に関する詳細な速度論的研究を行い、その速度あるいは量子収率が、上述のHOMO準位の高さと定量的な相関を有することを明らかにした。

3. 光を強く散乱させるマトリックス中に埋め込まれた極低濃度の分子種による極めて微弱な光吸収を効率的に測定するための拡散透過分光法を確立し、この方法によって当該微小銀クラスターの明瞭な分子性吸収帯を見出した。

4. 上述の分子性吸収帯が、極めて効率の高い分光増感作用を有する事を立証し、前述の知見と総合して、当該銀クラスターの主要な電子状態におけるポテンシャル表面の形状を詳しく考察した。これにより、微小金属クラスターと基体AgBr粒子との電子的な相互作用の実体を明らかにした。

以上のように本論文は、ハロゲン化銀微結晶を主体にした光画像形成過程において本質的な役割を果たす、超微小な貴金属クラスターの電子状態、そのイオン結晶表面との相互作用。さらに光化学的な機能について独創的な手法により多くの新しい知見をもたらし、学術上、実際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士（工学）の学位論文として価値あるものと認める。また、平成11年1月25日、論文内容とそれに関連した試問を行つた結果、合格と認めた。