

ナノクラスタの構造と機能発現機構の解明



佃 達哉 (助教授)

1989年東京大学理学部化学科卒 1994年同学理学系研究科化学専攻博士課程修了、博士(理学) 理化学研究所基礎科学特別研究員、東京大学大学院総合文化研究科助手を経て2000年1月より現職
TEL: 0564-55-7351 FAX: 0564-55-7351
電子メール: tsukuda@ims.ac.jp
ホームページ: http://groups.ims.ac.jp/organization/tsukuda_g/

原子や分子が数個から数百個程度会合すると、ナノメートルサイズの超微粒子(ナノクラスター)が形成されます。ナノクラスターは、いわゆる固体を細分化してきたただ単に小さい粒子ではなく、バルク固体からは予想もつかない特異的な性質や機能を持つユニークな物質として捉えることができます。また、ナノクラスターの諸性質がその構成原子数(サイズ)によって劇的に変化することから、触媒、電子素子、磁性材料、センサーなどの機能性材料の基盤素材として近年特に大きな注目を集めています。我々は、様々な有機分子で保護された金属クラスターを対象として、新しい機能を探索しながら、構造との因果関係を解き明かし、機能発現のメカニズムに迫りたいと考えています。現在の主な研究テーマと概要は以下の通りです。

単分子膜保護金属クラスターの化学的調製・サイズ選別・構造評価

金属の微粒子も1ナノメートル程度まで小さくなると、金属としての性質が失われ絶縁体的な性質を持つようになります(金属-絶縁体転移)。このように「クラスターらしさ」が発揮されるのはサブナノメートル領域ですが、このサイズ領域のクラスターに関する研究はほとんど未開拓の状態です。そこに切り込んでゆくためには、まず調製法を確立することが重要な課題であることは言うまでもありません。我々は、チオール分子が持つ還元能と金属クラスターに対する保護能を利用した簡便な調製法を開発しました。また、電気泳動法を利用して、原子分解能でサイズが揃った金属クラスターの単離に成功しました。こうして調製した

サブナノメートルサイズの金属クラスターの化学組成は、エレクトロスプレーイオン化などの質量分析法を駆使して精密に解析しています。

金属クラスター表面上の単分子膜の構造と安定性

有機単分子膜はただ単に金属クラスターを保護・安定化するだけでなく、電子輸送などの諸物性の発現や超格子形成能などに直接関わっています。アルカンチオールなどによって保護された金属クラスターを調製し、その単分子膜の構造と安定性をゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)、透過型電子顕微鏡(TEM)、フーリエ変換赤外分光(FT-IR)などを用いて系統的に調べています。保護膜の構造に関する情報をもとに、GPCによるコアサイズの評価や選別が可能となりました。

単分子膜保護金属クラスターを用いた新規触媒系の構築

金属コアと有機単分子膜の構造が規定された金属クラスターは、さまざまな機能を発現させるための基本単位として今後幅広い分野で活躍することが予想されます。特に我々はこれらのクラスターを出発物質として新しい触媒系を構築することを目指しています。そのために新しい実験装置を製作しながら、担体への固定化や保護分子膜の除去技術などに繋がる基本的な現象を詳細に調べています。

参考文献

- 1) Y. Negishi and T. Tsukuda, "One-pot Preparation of Subnanometer-sized Gold Clusters via Reduction and Stabilization by meso-2,3-Dimercaptosuccinic Acid," *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 4046 (2003).
- 2) H. Murayama, N. Ichikuni, Y. Negishi, T. Nagata and T. Tsukuda, "EXAFS Study on Interfacial Structures of Pd Clusters and *n*-Octadecanethiolate Monolayers: Formation of PdS Interlayer," *Chem. Phys. Lett.* **376**, 26 (2003).
- 3) S. Sato, N. Yamamoto, K. Nakanishi, H. Yao, K. Kimura, T. Narushima, Y. Negishi and T. Tsukuda, "Self-assembly of Si Clusters into Single Crystal Arrangements: Formation of Si₁₀ Cluster Crystals," *Jpn. J. Appl. Phys.* **42**, L616 (2003).
- 4) Y. Negishi and T. Tsukuda, "Visible Photoluminescence from Nearly Monodispersed Au₁₂ Clusters Protected by meso-2,3-Dimercaptosuccinic Acid," *Chem. Phys. Lett.* **383**, 161 (2004).

