

佃 達 哉 (助教授) *

A-1) 専門領域 : クラスタ科学

A-2) 研究課題 :

- a) 金属クラスタの精密合成 : 生成過程のその場観察装置の開発
- b) 金属クラスタの精密合成 : 分子カプセルによる保護安定化
- c) 金属クラスタの化学反応追跡装置の開発

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 安定保護剤の存在下で金属イオンを還元すると、金属原子同士の凝集過程と保護剤吸着によるクラスタの安定化過程が競合し、その結果金属クラスタが生成する。サイズ(構成原子数)が揃った金属クラスタを大量に調製するためには、競合するこれらの過程を原子レベルで理解し、制御することが必要不可欠である。そこで、溶液中の金属クラスタのサイズや組成の変化を実時間で追跡するための質量分析装置を設計・製作した。実際には、エレクトロスプレーイオン化法によって溶液中から気相に引き出した金属クラスタを 20 keV程度にまでパルス的に加速し、飛行時間型質量分析器で検出する。現在、各種生体関連分子や高分子を用いた実験装置の動作確認および性能評価を終え、金属クラスタの観測を開始している。
- b) サイズが揃ったクラスタを調製するためのアプローチとして、種々の分子カプセルが持つ空間をクラスタの成長場として利用する方法が考えられる。そこで、シクロデキストリンやカリックスアレンなどサブナノメートルの疎水性空洞を持つ分子を保護剤として利用して、PdやRhなどの遷移金属クラスタの調製を行った。透過型電子顕微鏡による観察の結果、直径2 - 6 nm程度のクラスタが分散していることが明らかになった。さらに、シクロデキストリンを用いた場合には、複数のクラスタが会合し直径55 ± 20 nmの中空球状の高次構造体を形成することが走査型電子顕微鏡観察の結果明らかになった。
- c) a)やb)で合成した金属クラスタの反応性を調べるための実験装置の設計・製作を行った。まず、溶液中に分散した金属クラスタをエレクトロスプレーイオン化法によって固体表面上に噴霧し、均一に塗付する。これをロードロックチャンバーを介して上述の飛行時間型質量分析器中のイオン折り返し電場中に導入し、タンデムの質量分析器とする。この装置を用いて、サイズとエネルギーを選別した分子イオンやクラスタイオンを、固体表面に担持した金属クラスタに衝突させ、誘起される化学反応を調べる。

B-1) 学術論文

T. TSUKUDA, T. SASAKI, N. KIMURA and T. NAGATA, "Growth Mechanism of Metal Clusters in Ligand Exchange Processes," *Trans. MRS-J.* **25**, 929 (2000).

Y. NEGISHI, H. KAWAMATA, F. HAYAKAWA, A. NAKAJIMA and K. KAYA, "Photoelectron Spectroscopy of Tin and Lead Cluster Anions; Application of Halogen Doping Method," *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.* **106**, 117 (2000).

Y. NEGISHI, T. YASUIKE, F. HAYAKAWA, M. KIZAWA, S. YABUSHITA, A. NAKAJIMA and K. KAYA, "Linear and Ring Structures of Copper Cyanide Clusters," *J. Chem. Phys.* **113**, 1725 (2000).

Y. NEGISHI, S. NAGAO, Y. NAKAMURA, S. KAMEI, A. NAKAJIMA and K. KAYA, "Visible Photoluminescence of the Deposited Germanium–Oxide Prepared from Clusters in the Gas Phase," *J. Appl. Phys.* **88**, 6037 (2000).

Y. NEGISHI, S. NAGAO, Y. NAKAMURA, S. KAMEI, A. NAKAJIMA and K. KAYA, "Electronic State of Germanium–Oxide Clusters and Their Visible Emission," *Trans. MRS–J.* **25**, 999 (2000).

M. SANEKATA, T. KOYA, S. NAGAO, Y. NEGISHI, A. NAKAJIMA and K. KAYA, "Electronic and Geometric Structures of Metal–Silicide Clusters," *Trans. MRS–J.* **25**, 1003 (2000).

B-3) 総説、著書

T. TSUKUDA and T. NAGATA, 「分子クラスター負イオンの電子・幾何構造と反応性」, *Bull. Cluster Sci. Tech.* **3**, 3–7 (2000).

B-5) 受賞、表彰

佃 達哉, 第11回井上研究奨励賞(1995).

C) 研究活動の課題と展望

7月から根岸君が助手としてグループに加わり、実験装置をある程度の水準にまで立ち上げることができた。これまでに本装置を用いて質量数が4万程度の分子クラスターの検出に成功しており、ナノ～サブナノメートルサイズの金属クラスターも十分検出できるレベルに達している。今後は、RFレクトロンを導入し質量分解能を向上させるとともに、本装置を用いてin situにサイズを追跡しながら金属クラスターの調製を試みる。課題b)に関しては、我々のグループ内で核となって精力的に実験を進めてもらえる人材の確保が急務であると考え、最終的にはa)とb)を組合わせて、サイズが厳密に揃ったクラスターの大量調製法の確立を目指す。課題c)に関しては、なるべく早い時期に装置の立ち上げを行い、予備実験を開始する。

* 2000年1月1日着任