

佃 達 哉 (助教授)

A-1) 専門領域：物理化学、クラスター科学

A-2) 研究課題：

- a) 金属ナノクラスターの液相合成とその質量分析法の開発
- b) 金属ナノクラスター表面での化学反応の探索
- c) 磁性金属ナノクラスターの形態と配列の制御

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 化学的凝集法によって液相で合成された金属超微粒子の形態や配列に関する構造評価は、透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察による方法が主流である。しかしながら、これらの金属超微粒子を「金属クラスター」として分子科学的な視点で捉えるうえでは、TEM観察は必ずしも十分な評価法とは言えない。例えば、TEM像からクラスターの構成原子数を見積もることは原理的に不可能であり、特に数ナノ～サブナノメートル領域のクラスターに対しては明瞭なコントラストのTEM像を得ること自体が困難である。また、ある視野で観測されたTEM像からクラスターサイズ分布を求める過程には主観的な要素が入り易く、サンプル数も統計的には不十分である。そこで我々は質量分析法を併用することによってこれらの問題を克服することができると考え、エレクトロスプレーイオン化部と飛行時間型質量分析部からなる分析装置を設計・製作した。製作した装置の質量分解能は約200(リフレクトロン使用時)であり、10万を超える分子量のイオン種の検出が可能である。本装置を用いて、デンドリマーによって安定化された遷移金属クラスターの質量分析を試みた。例えば第5世代のポリアミドアミンデンドリマーと200倍当量のパラジウムイオンから合成されたパラジウムクラスターでは、150量体、310量体程度に相当するクラスターのピークが他に比べて強く観測された。このことは主として3層、4層の閉殻構造を持つクラスターがデンドリマーの内部空間に生成することを示している。また、これらのスペクトルは、クラスターの生成条件のみならず保管条件などによって大きく変化することを見出した。現在、これらの結果を詳細に検討し、サイズの揃った金属クラスターを大量かつ再現性よく合成する方法の確立を目指している。
- b) ナノメートルスケールの金属クラスターは、構成原子のほとんどが表面を構成しており、結合の不飽和度も大きいことから、新奇な化学反応の場を提供するものと期待できる。一方で、金属クラスターを液相で合成する際には、その表面を有機配位子等で覆うことによってクラスター同士の凝集を防ぐ必要がある。金属クラスターを利用した触媒開発にあたっては、クラスターが本源的に有している触媒機能を損なうことなく、クラスター表面を安定化することが重要な課題である。そこで我々は、デンドリマー、シクロデキストリン、カリックスアレンなどの分子カプセルによって保護された遷移金属クラスターを合成し、その触媒活性を調べた。例えば、シクロデキストリンの疎水性空孔で安定化されたパラジウムクラスターは、水中での鈴木宮浦クロスカップリング反応に対して有効な触媒となることがわかった。さらに、この反応ではシクロデキストリンの環状構造の大きさの違いを反映して、反応活性が変化することが明らかになった。この結果は、クラスターの表面を修飾する有機分子の構造を積極的に制御することによって、新たな反応選択性などの機能を付与できる可能性を示している。これらの有機触媒反応に関する研究は、櫻井英博先生(大阪大学)との共同研究として進めている。また、これらのクラスター表面で進行する化学反応のメカニズムを理解するためには、電子状態に関する情報が不可欠である。そこで、基板表面にクラスターを担持し、超

高真空下で光電子分光や昇温脱離実験を行なうための実験装置の開発を進めている。

- c) 金属ナノクラスタの集合体は、新しい化学的・物理的特性を示すナノ構造材料として注目を集めている。特に、グラニューラ薄膜構造の磁性金属ナノ粒子集合体でみられるトンネル磁気抵抗効果は、スピン依存単電子トンネル伝導の基本原理の解明のみならず、メモリー素子への応用という実用的観点からも重要である。本研究では化学的な手法を用いて、サイズや形状が揃った磁性金属クラスタが自己組織的に規則配列した集合体の作成を行ない、そのトンネル磁気抵抗特性を調べる。本研究テーマは、学術創成研究「新しい研究ネットワークによる電子相関係の研究」の一貫として、高梨弘毅先生(東北大学金属材料研究所)、磯田正二先生(京都大学化学研究所)との共同研究として行われている。

B-1) 学術論文

M. SAEKI, T. TSUKUDA and T. NAGATA, “Ab Initio Study of $(\text{CO}_2)_n^-$: Structures and Stabilities of Isomers,” *Chem. Phys. Lett.* **340**, 376 (2001).

M. SAEKI, T. TSUKUDA and T. NAGATA, “Ab Initio Study of $\text{CO}_2^- \cdot \text{CO}_2 \leftrightarrow \text{C}_2\text{O}_4^-$ Isomerization,” *Chem. Phys. Lett.* **348**, 461 (2001).

L. ZHU, K. TAKAHASHI, M. SAEKI, T. TSUKUDA and T. NAGATA, “Photodissociation of Gas-Phase I_3^- : Product Branching in the Visible and UV Regions,” *Chem. Phys. Lett.* **350**, 233 (2001).

K. JUDAI, Y. NAKAMURA, M. TACHIBANA, Y. NEGISHI, A. NAKAJIMA and K. KAYA, “Photoelectron Spectroscopy of Scandium-Arene Complex Anions,” *Chem. Lett.* **2**, 114 (2001).

B. PALPANT, Y. NEGISHI, M. SANEKATA, K. MIYAJIMA, S. NAGAO, K. JUDAI, D. M. RAYNER, B. SIMARD, P. A. HACKETT, A. NAKAJIMA and K. KAYA, “Electronic and Geometric Properties of Exohedral Sodium- and Gold-Fullerenes,” *J. Chem. Phys.* **114**, 8459 (2001).

H. KAWAMATA, Y. NEGISHI, A. NAKAJIMA and K. KAYA, “Electronic Properties of Substituted Aluminum Clusters by Boron and Carbon Atoms ($\text{Al}_n\text{B}_m^-/\text{Al}_n\text{C}_m^-$); New Insights into *s-p* Hybridization and Perturbed Shell Structures,” *Chem. Phys. Lett.* **337**, 255 (2001).

Y. NEGISHI, Y. NAKAMURA, A. NAKAJIMA and K. KAYA, “Photoelectron Spectroscopy of Gold-Silver Alloy Cluster Anions,” *J. Chem. Phys.* **115**, 3657 (2001).

M. A. DUNCAN, A. M. KNIGHT, Y. NEGISHI, S. NAGAO, K. JUDAI, A. NAKAJIMA and K. KAYA, “Photoelectron Spectroscopy of $\text{V}_x(\text{Coronene})_y$ and $\text{Ti}_x(\text{Coronene})_y$ Anions,” *J. Phys. Chem. A* **115**, 10093 (2001).

B-3) 総説、著書

佃 達哉, 「表面修飾による金属クラスタの安定化と機能化」, *クラスタ科学:新しいナノサイエンスの開拓に向けて*, 社団法人日本化学会, 61-66 (2001).

魚住泰広、佃 達哉, 「金属ナノ粒子の調製と新機能」, *化学* **56**, 68-69 (2001).

佃 達哉、茅 幸二, 「ナノクラスタ」, *図解:ナノテクノロジーの全て*, 川合知二編, 工業調査会, 42-45 (2001).

B-4) 招待講演

佃 達哉,「表面修飾による金属クラスターの安定化と機能化」,電子通信研究所共同プロジェクト研究会「化学反応制御による表面ナノ構造の創製」,東北大学電子通信研究所,仙台市,2001年2月.

佃 達哉,「表面修飾による金属クラスターの安定化と機能化」,第79回日本化学会春季年会先端ウォッチング,甲南大学,神戸市,2001年3月.

佃 達哉,「原子でつくる造形物:分子からクラスターまで」,安城市シルバーカレッジ,安城市文化センター,安城市,2001年6月.

B-5) 受賞、表彰

佃 達哉,第11回井上研究奨励賞(1995).

B-6) 学会および社会的活動

学会の組織委員

第79回日本化学会春季年会先端ウォッチング事務局(2001).

第13回日本MRS学術シンポジウムチェア(2001).

科学技術振興事業団,技術者継続能力開発・再教育事業,「クラスターサイエンス」WEB教材編成責任者.

C) 研究活動の課題と展望

【金属クラスターのサイズ選択的合成】ESI-TOF質量分析装置が完成し,金属クラスターの合成やそのエレクトロスプレーイオン化に関するノウハウもかなり蓄積された。その結果,金属クラスターの構造や生成過程に関して新しい情報が得られつつあるが,同時にいくつかの課題も明らかになった。現在は,デンドリマーによって安定化された遷移金属クラスターを中心に研究を進めているが,市販のデンドリマーが欠損構造を持つ不純物を多く含んでおり,このことが質量分析から得られる情報量を少なくしている。単分子量のデンドリマーを入手することが現実的な課題であり,有機化学の専門家の御協力を頂きながら解決法を探る。レーザー脱離イオン化源を導入し,分析法としての汎用性等についてESI法との比較を行なう。液クロを利用して,金属クラスターのサイズ選択的な分取を試みる。

【金属クラスターの構造評価・機能探索】金属クラスターの電子状態については,奥平幸司先生(界面分子科学研究部門)の御協力のもと,UVSORでUPSの測定を開始している。クラスターの反応性については,液相での研究を進めると同時に,超高真空下で反応素過程を追跡するための装置製作を行なう。

金属クラスターの合成 構造評価 機能探索 機能解明 という一連の流れを確立することを目指しているが,各テーマが個別に走っているのが現状である。来年度は根岸助手 新任ポスドクを含めた3人体制でこれらのギャップを埋めていきたいと考えている。