

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) 単分子膜保護金属クラスターの単離と構造評価
- b) 有機金属クラスターの光解離・光電子分光装置の制作
- c) 質量分析法を用いたナノクラスターの構造評価

A-3) 研究活動の概略と主な成果

a) 有機単分子膜によって保護された金属クラスターは、その諸性質のサイズ依存性を理解するためのモデル系となるだけでなく、新しい機能性物質の基本単位として大きな可能性を秘めた物質群である。特に、クラスターとしての独自性が発揮されるサブナノメートルサイズの金属クラスター(数~数十量体)の性質が化学組成に対してどのように振る舞うかを理解するためには、その調製・単離法を確立する必要がある。我々は、高い還元能を持つチオールと金属塩の反応を利用した簡便なサブナノメートルクラスターの調製法を開発するとともに、電気泳動を用いた魔法数クラスターの単離に成功した。また、得られた金属サブナノクラスターの光学特性を調べた。

a1) ジメルカプトこはく酸(DMSA)と塩化金酸を反応させたところ、DMSAによって保護された金12量体クラスターがほぼサイズ選択的に得られた。400 nmの光で励起すると630 nm付近の発光が観測された(量子収率 10^{-6})。ストークスシフトの大きさおよび予備的な寿命測定の結果から、これは燐光によるものと帰属した。保護分子膜厚を増大し溶媒を77 Kまで冷却することによって、発光量子収率は1%程度まで増加した。これはバルク金属に比べて約8桁の増大に相当する。

a2) グルタチオン(GSH)によって保護された金クラスター(姫路工大木村啓作教授提供)を、ポリアクリルアミドゲル電気泳動によってサイズ分離したところ、複数の明確なバンドが得られた。エレクトロスプレーイオン化質量分析法を用いて、各成分の化学組成が $Au_{18}(SG)_{11}$ 、 $Au_{21}(SG)_{12}$ 、 $Au_{25\pm 1}(SG)_{14\pm 1}$ 、 $Au_{28}(SG)_{16}$ 、 $Au_{32}(SG)_{20}$ 、 $Au_{39}(SG)_{23}$ であることを明らかにした。光学吸収スペクトルから、これら一連の魔法数クラスターの電子状態は離散化されており、1-2 eV程度のHOMO-LUMOギャップを持つことが明らかになった。さらに、組成に応じたフォトルミネッセンスが観測された(量子収率 10^{-3})。

a3) *n*-オクタデカンチオール単分子膜によって保護されたパラジウムクラスターの構造を高分解能透過電子顕微鏡(HRTEM)、粉末X線回折(XRD)、X線吸収微細構造(EXAFS)解析によって調べた。HRTEMおよびXRDの結果、コアは直径3.1 nmのfcc結晶構造を持つことが明らかになった。Pd-K端でのEXAFSから求めたPd-Pd、Pd-Sの平均配位数から、Pdコアとチオール単分子膜の界面にPd-S混合層が形成されていることを示した。本研究は、千葉大一國伸之講師との共同研究である。

b) 単分子膜保護金属クラスターの電子構造に対する金属コアのサイズやチオールの化学吸着が及ぼす影響を調べるために、気相中に孤立した金属クラスター/チオール複合体に対する光解離分光および光電子分光実験を企画した。本年度は装置の制作を行った。装置は、レーザー蒸発部と冷却ガスセルからなる有機金属クラスター発生源、タンデムの質量分析装置、および磁気ボトル型光電子分光器で構成されている。現在、分子クラスターを用いて装置の動作確認および調整を進めている。

- c) 「ナノテクノロジー総合支援プロジェクト」の一環として、全国の大学の研究者と協力して、金属や半導体のクラスターの質量分析を行った。
- c1) 自己組織化過程を利用して、気-液界面あるいは水素終端シリコン基板-液体界面にシリコンクラスターの単結晶を作成した。質量分析の結果、結晶構成粒子は部分的に酸化された水素終端シリコン10量体クラスターであることが明らかになった。結晶の格子点間隔は0.53 nmおよび0.60 nmであり、シリコン10量体のサイズと矛盾しない。本研究は姫路工大木村啓作教授との共同研究である。

B-1) 学術論文

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**, 4046–4047 (2003).

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**, 26–32 (2003).

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**, L616–618 (2003).

T. TSUKUDA and T. NAGATA, "Gas Phase Reactions of Hydrated CO₂⁻ Anion Radical with CH₃I," *J. Phys. Chem. A* **107**, 8476–8483 (2003).

B-3) 総説、著書

佃 達哉、茅 幸二、「ナノクラスター」、*化学装置(工業調査会)*3月号, 74–76 (2003).

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」、*先端化学シリーズIV理論・計算化学*、*クラスター*、スペースケミストリー、日本化学会編, 107–111 (2003).

B-4) 招待講演

佃 達哉、「チオール単分子膜で保護された金属クラスターの調製と構造」、*分子研研究会*, *分子研*, 2003年2月.

佃 達哉、「有機単分子膜で保護されたサブナノ金属クラスターの構造と安定性」、*計算科学研究センタースーパーコンピュータワークショップ「実験家は計算科学に何を期待するか？」*, *分子研*, 2003年3月.

B-6) 受賞、表彰

佃 達哉, 第11回井上研究奨励賞 (1995).

B-7) 学会および社会的活動

学会誌編集委員

ナノ学会編集委員 (2002-2003).

日本化学会東海支部代議員 (2003-).

C) 研究活動の課題と展望

平成15年度終盤に、一連の魔法数金クラスターの単離に成功した。16年度には、この技術的な成果を足掛かりとして、様々な構造を持つチオールで保護したクラスターを調製し系統的に魔法数クラスターを探索する。さらに、合成量をスケールアップし、分子研内外の研究グループの協力を得ながら、その幾何構造・電子構造・光学特性を調べ、化学組成との相関を明らかにしたい。また、これらの魔法数クラスターを出発物質として、モデル触媒系の構築を目指したい。