

## 金を基盤とする超原子物質の創製

Creation of Gold-based Superatomic Materials



佃達哉氏は、安定化された金クラスターが原子と類似した階層的な電子構造を持つことに着目し、これらを金超原子と位置付け、多彩な構造因子の精密制御法を開発し、電子構造や物性との相関を体系的に解明した。さらに、超原子を構成単位とする擬似的な分子や集積体を合成・評価する手法を開発し、その結合様式を提案するとともに、結合・集積化による物性の変調を実現した。以下に同氏の主な業績を紹介する。

## 1. 金超原子の原子精度合成法の開発と構造・物性の相関の解明

佃氏は、超原子の物性を支配する構造因子としてサイズ（構成原子数）・化学組成・形状・表面修飾に着目し、これらを個別かつ原子・分子精度で制御する方法を開発した。さらに、単結晶X線回折法、X線吸収分光法、自作装置を利用した質量選別光電子分光法、高分解能透過電子顕微鏡観察や密度汎関数法計算を駆使して、幾何・電子構造を評価した。得られた構造情報と光学特性や触媒性能との相関を明らかにし、それらの物性の起源を、金超原子の電子構造に対する変調という視点で統一的に説明した。主たる構造因子（サイズ、化学組成、表面修飾）ごとに代表的な成果を以下に紹介する。

まず、超原子を特徴づける最も重要な構造因子であるサイズを系統的に制御する方法を確立し、金超原子の成長の初期段階における逐次的な構造変遷や、金属・非金属転移が起こる臨界サイズを明らかにした。また、マイクロミキサーを用いて成長速度を制御することで、ポリビニルピロリドン（PVP）で保護された新規魔法数金超原子  $Au_{24}$ 、 $Au_{38}$  の合成に成功し、ベンジルアルコールの空気酸化反応をモデル反応として触媒性能のサイズ効果を明らかにした。

次に、金超原子のサイズと幾何構造を保ったまま、1原子だけほかの元素に置き換えた合金超原子の系統的な合成法を開発し、1原子ドーピングによって物性が劇的に変調することを実証した。正二十面体型の合金超原子  $Au@M_{12}$  ( $M=Au, Ag$ ) がスピン軌道相互作用分裂を示すことを気相光電子分光法によって発見し、その構造上の起源を理論計算によって解明した。また、合金超原子  $M@Au_{12}$  ( $M=Ir, Pt, Pd$  など) の光学特性が  $M$  の種類に大きく依存し、特に  $M=Ir, Pt$  では発光量子収率や光触媒活性が  $Au_{13}$  に比べて劇的に向上することを見いだした。PVP 保護  $PdAu_{23}$  や層状複水酸化物担持  $MAu_{12}$  ( $M=Rh, Ir, Pd, Pt$ ) などの合金モデル触媒を作成し、 $Pd$  を1原子ドーピングするだけでアルコール酸化反応に対する触媒性能が顕著に向上することを見いだし、その機構を提案した。さらに、ヒドリドが、金超原子に対してドーパントとして働き、電子構造や反応性に影響を及ぼすことを明らかにした。例えば、ヒドリドドーピング超原子  $HM@Au_8$  の求核反応性を利用して、 $Au, Ag, Cu$  原子の位置選択的な導入、配位子保護合金超原子  $M@Au_{12}$  への高効率転換などを実現した。

さらに、末端アルキル、*N*-ヘテロ環状カルベン、カルボジホスホランなどの有機配位子が、金超原子の保護剤として有効であることを

初めて示した。サイズが規定された配位子保護金超原子を炭素担体上で焼成する際に一部の配位子を残留させることで、担体と残留配位子間の多点の非結合相互作用による堅牢性を併せ持つ超原子モデル触媒の創製に成功した。そのほか、キラルなジホスフィンを保護剤として用いることによる円二色性・円偏光発光の発現、超原子の電子親和力に対する配位子の極性や電荷の影響の解明、長鎖アルキル層による超原子間電子移動の促進現象の観測、などの成果を挙げた。

## 2. 金超原子を基盤とした新物質の開拓と物性探索

佃氏は、超原子をナノスケールの人工原子と捉え、これを結合あるいは会合することで新しい物質群を創製する方法を開発し、超原子間の相互作用によって発現する物性を探索した。

まず、複数の超原子がその部分構造を残したまま融合した構造体（超原子分子）の標的合成法を開発した。例えば、超原子  $HM@Au_8$  ( $M=Au, Pd, Pt$ ) を  $M'@Au_{12}$  に対して求核的に反応させることで、双二十面体構造の超原子分子  $MM'@Au_{21}$  を得た。さらに、超原子分子  $MM'@Au_{21}$  の電子軌道が、対応する  $MAu_{12}$  の超原子軌道の重ね合わせによって構築できることを明らかにした。次に、超原子  $Au@Au_{12}$  や  $Au_8$  を溶液中で加熱することで融合が進行し、超原子のオリゴマーに相当する  $Au_n(Au_8)_{2+4n}Au_1$  ( $n=1, 2, 3, \dots$ ) の系列が生成することを見いだした。量子ノードと名付けられたこれらの系列は、三角形  $Au_3$  が1次元に積層した特徴的な構造を持ち、長さに応じて近赤外光領域に HOMO-LUMO 遷移に伴う強い吸収・発光を示す。同氏は、この電子構造や光学特性が、1次元の箱の粒子モデルで定性的に説明できることを示すと同時に、温熱療法やフォトンアップコンバージョンなどへの応用展開を図った。さらに、 $Au(I)$  会合体をテンプレートして緩慢に還元することで、 $Au_{147}$  相当の立方八面体が1次元に結合した極細金ナノロッド（直径 1.8 nm 程度）を得た。このロッドは、近赤外～赤外領域に長軸方向の表面プラズモン吸収帯を示し、長さを調整したり表面1原子層を銀でコーティングすることで吸収波長を制御できることを実証した。

さらに、特定の個数の超原子を、距離・対称性・次元を制御しながら自己集積化する分子技術を開発した。まず、集積素子として、架橋のための露出サイトの個数と相対位置が規定された  $Ir@Au_{12}$  超原子を開発した。次に、これらの超原子と架橋配位子を用いて様々な集積体を構築し、その構造の可視化に成功した。集積体固有の光学特性の観測に基づいて、超原子の協働作用によって新しい機能が創発する可能性を示した。

以上のように佃氏は、原子精度のナノ合成化学を開拓し、超原子の基礎学理を構築した。これらの業績は、超原子をナノスケールの人工原子とする新しい物質化学の礎となる業績であり、日本化学会賞に値するものと認められた。