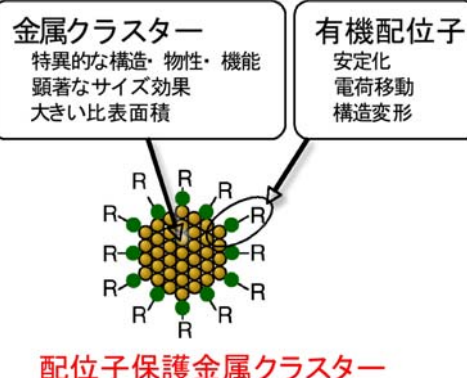


ディビジョン番号	1
ディビジョン名	物理化学

大項目	1. 分子分光学および分子集合体の構造
中項目	1-7. クラスタ
小項目	1-7-7. 表面保護金属クラスタの精密合成と構造・機能

概要（200字以内）

有機配位子で保護安定化された金属クラスタは、構成原子数や配位子の特性に応じて新しい機能を発現する可能性を秘めた物質群である。これを精密かつ系統的に合成するための手法を開発し基礎物性・機能を探索することが、現在取り組むべき重要な課題である。個々のクラスタの幾何・電子構造と機能の相関を明らかにし、明確な設計指針のもとに材料やデバイスの基本単位としての応用展開が望まれる。



現状と最前線

ミセルや高分子で安定化された金属ナノ粒子は古くから知られているが、1994年に簡便な合成法が発表されて以来、チオール単分子膜で保護された金属（主に金）ナノ粒子は様々な研究分野で活発に取りあげられている。その理由として以下の点が挙げられる。

- 1) 硫黄原子との強固な化学結合によって金属クラスタが安定化されており、酸化や凝集に対して高い安定性を示し、通常安定化合物として扱える。
- 2) 2-10ナノメートルの領域でサイズ制御が可能である（分散度10%以下）。
- 3) チオールの設計を通してさまざまな機能性部位や官能基を導入できる。

電子輸送特性などデバイス構成要素としての基本動作の検証研究から、単電子デバイスやセンサーとしての応用に向けて研究が発展しつつある。一方で、直径が2nm以下のいわゆるクラスタ領域では、金属性が消失するとともに予想を超えた性質や構造が出現し、それらが構成原子数に対して極めて敏感に変化することが予想される。これらの金属クラスタは新たな機能性物質群として極めて魅力的であるが、その基礎物性に関する研究はほとんど手つかずの状態である。立ち後れの主たる原因は、ナノ粒子での合成法や評価法（電子顕微鏡観察など）を採用できない点にある。クラスタの精密合成法として、 dendrimer や ferritin など特殊なナノ空間をもつ鋳型分子を使う方法が提案されている。一方、高分解分離法や質量分析などを組み合わせた物理化学的な視点での方法論の開発も進みつつある。その結果、 $Au_{25}(SR)_{18}$ 、 $Au_{38}(SR)_{24}$ 、 $Au_{55}(SR)_{32}$  などの特定の化学組成

を持つクラスターが安定化合物として単離されている (RS はチオラート配位子を表す)。また、これらのクラスターがフォトルミネセンス、磁性、キラリティーなどバルクの金では見られないサイズ特異的な性質を発現することが報告されている。単結晶 X 線構造解析による構造決定の例はこれまで報告がないが、バルク金表面上のチオール自己組織化単分子膜とは異なる金チオール界面構造が実験的・理論的に示唆されている。

#### 将来予測と方向性

・ 5 年後までに解決・実現が望まれる課題

- 1) 化学組成 (金属原子数と配位分子数) が厳密に規定された表面保護金属クラスターを系統的に合成するための一般的な手法の確立。
- 2) 単結晶 X 線構造解析などによる幾何構造の完全決定。
- 3) 化学組成と物性・機能の相関を確立すること。
- 4) 電子・幾何構造と物性・機能の相関を説明・予言する理論的計算法。

・ 10 年後までに解決・実現が望まれる課題

- 1) 表面保護金属クラスターを新たな分子と捉える概念構築。
- 2) 機能を制御するための設計指針の確立。
- 3) 金属クラスターを構成単位とする高次構造の構築と機能開拓。

#### キーワード

金属クラスター、チオラート配位子、サイズ依存性

(執筆者： 佃 達哉 )