

2024 年度年次報告書

原子・分子の自在配列・配向技術と分子システム機能

2020 年度採択研究代表者

佃 達哉

東京大学 大学院理学系研究科
教授

超原子を基盤とする階層性ナノ物質科学の創成

主たる共同研究者：

中嶋 琢也（大阪公立大学 大学院理学研究科 教授）

原野 幸治（物質・材料研究機構 マテリアル基盤研究センター 主幹研究員）

研究成果の概要

本年度は、3つの研究項目について、それぞれ下記の成果を得た。

- (1) **構成単位としての超原子の創出と評価:** 正二十面体型超原子 $M@Au_{12}$ を基盤プラットフォームとして用いて、配位子やドーパントの種類などの構造因子が発光特性や触媒特性に対して及ぼす効果を明らかにするとともに、その起源を解明した。質量選別光電子分光法やイオン移動度質量分析法などを駆使して、真空中に孤立した状態の修飾 $M@Au_{12}$ 超原子のスピン軌道分裂や帯電エネルギーを決定し、モルフォロジーを解明した。
- (2) **超原子分子の標的合成と構造物性相関の確立:** 金極細ロッドの表面を1原子層の銀で被覆することで光学特性に劇的な変調を加えるとともに、高分解能元素マッピングによる構造解析に成功した。また、超原子を融合することで針状構造体を合成する手法を開発し、構造と光学特性の相関を明らかにした。
- (3) **超原子集積体の構築と新物性の探索:** 配位子保護 $M@Au_{12}$ 超原子 ($M = Ir, Au$) に対して、露出サイトを導入し、これをビルディングブロックとした集積体を自己組織的かつ選択的に合成する技術を確立した。さらに、連結体の構造を透過電子顕微鏡によって観察することに成功した。集積化することで光学特性に変調が起こることを見出した。

上記の成果はいずれも、超原子や超原子分子が発現する特異的な物性と構造の相関に関する理解を深め、集積化による高次機能の設計を加速するものである。

【代表的な原著論文情報】

- 1) Buschmann, D. A., Hirai, H., Tsukuda, T. Tuning Photoluminescence Properties of Au Clusters by Surface Modification and Doping: Lessons from Case Studies of Icosahedral Au_{13} . *Inorg. Chem. Front.* **11**, 6694-6710 (2024).
- 2) Mutoh, K., Yahagi, T., Takano, S., Kawakita, S., Iwasa, T., Taketsugu, T., Tsukuda, T., Nakashima, T. A Nearly Perfect Icosahedral $Ir@Au_{12}$ Superatom with Superior Photoluminescence Obtained by Ligand Engineering. *Chem. Sci.* **16**, 8240-8246 (2025).
- 3) Tasaka, Y., Suyama, M., Ito, S., Koyasu, K., Kappes, M., Maran, F., Tsukuda, T. Gas-Phase Anion Photoelectron Spectroscopy of Alkanethiolate-Protected $PtAu_{12}$ Superatoms: Charging Energy in Vacuum vs Solution. *Angew. Chem., Int. Ed.* **63**, e202408335 (2024).
- 4) Masuda, S., Hirai, H., Zhao, P., Takano, S., Ehara, M., Tsukuda, T. Substrate-Dependent Role of a Pd Dopant in $PdAu_{12}$ Catalysts in the Oxidation of *p*-Substituted Benzyl Alcohols: Promotion of Hydride Abstraction and Reductive Activation of O_2 . *ACS Catal.* **14**, 17123-17131 (2024).
- 5) Maity, S., Komagata, T., Takano, S., Masuda, S., Kikkawa, J., Kimoto, K., Harano, K., Tsukuda, T. Blue Shift of Localized Surface Plasmon Resonance of Gold Ultrathin Nanorod by Forming a Single Atomic Silver Shell via Antigalvanic Process. *Nano Lett.* **24**, 13206-13212 (2024).