

根岸雄一助教に第57回日本化学会進歩賞



100個以下の原子で構成される金属クラスターは、バルク金属ではみられない、構

成原子数に顕著に依存した特異的な構造・物性を発現するため、機能性ナノ材料の基盤物質として大きな可能性を秘めている。金属クラスターの特質を生かした材料創成を実現するためには、クラスターの構造や物性が構成原子数の変化に対してどのように振る舞うかを追跡し、機能発現のメカニズムを理解することが必要不可欠である。根岸助教は、チオラートやホスフィンなどの有機配位子で保護された金属クラスターを対象として、化学組成（金属原子数と有機配位数）を原子・分子レベルで規定しながら系統的に合成する方法を初めて確立した。さらに、本手法で合成した有機配位子保護金属クラスターの構造や物性の評価に取り組み、金属クラスターに関する基礎学術の進展に資する先駆的な成果を挙げた。根岸助教の研究成果は、大きく分けて以下の3つになる。

1. 有機配位子保護金属クラスターの精密分画法と同定法の確立

有機配位子の共存下で金属イオンを化学的に還元して得られる有機配位子保護金属クラスターのコアサイズは、金属原子の凝集過程の統計性に由来する分布幅をもつ。根岸助教は、配位子の性質に応じた方法でサイズごとに分画し、その化学組成を非破壊質量分析

により決定することによって、有機配位子保護金属クラスターの精密、かつ系統的な合成を実現した。例えば、解離性官能基をもつ有機配位子で保護された金クラスターに対しては、その電荷を利用してポリアクリルアミドゲル電気泳動法によって分画し、自作の高感度エレクトロスプレーイオン化(ESI)質量分析装置によって組成を決定した。一方、疎水性有機配位子を用いた場合には、リサイクルサイズ排除クロマトグラフィーや溶解度の差を利用して分画した後に、化学的酸化/還元反応によって金クラスターをイオン化し、ESI質量分析法によって組成を決定した。本手法は、再現性および他の系への拡張性も高いことから、今後、クラスター研究における基盤技術として利用されるものと期待される。さらに本手法によって、これまで気相に孤立した状態でのみ生成が可能であったサイズの規定された金クラスターを安定化合物として取り扱うことができるようになり、多角的かつ複合的な構造・物性の評価が可能となった。

2. チオラート保護金クラスターの安定性・構造・物性の解明

チオラート(RS)で保護された金ナノ粒子(直径2 nm以上)については、すでに「粒径」を制御する方法が確立され、電子デバイスやバイオセンサーへの応用展開が活発に検討されている。一方、新規な物性・機能の発現が期待される金クラスター(直径1 nm以下)については、これまでサイズ選択的合成法が確立されていないため、構造や基本的性質に関する情報は極めて限られていた。根岸助教は、チオラート保

護金クラスターの安定性・構造・物性を系統的に調べ、化学組成との相関について、以下に挙げる成果を得た。

(1) 魔法組成の発見：根岸助教はまず、調製ルートやチオール分子骨格を変えながら単離されるクラスターの組成を網羅的に調べ、湿式法で得られる多くのクラスターはコアの成長に対して保護膜の形成によって速度論的に安定化されていることを見いだした。そこで次に、熱力学的・化学的に安定な組成を決定するために、チオール(RSH)によるコアのエッチング反応に対する安定性を調べた。その結果、 $\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}$ 、 $\text{Au}_{38}(\text{SR})_{24}$ 、 $\text{Au}_{144}(\text{SR})_{59}$ など魔法組成と呼ばれるクラスターを発見した。根岸助教はさらにこの安定性の差に着目し、ワンポットで魔法組成クラスターのみを選択的かつ大量に合成することに成功した。

(2) 構造・物性の解明：根岸助教は、紫外可視吸収分光、X線光電子分光などの汎用的な測定に加え、 ^{197}Au メスbauer分光、X線円二色性分光など最先端計測によって構造・物性に関する基礎データを収集した。単結晶X線回折法による構造解析が困難な $\text{Au}_n(\text{SR})_m$ クラスターの幾何構造については、理論部門の信定准教授と連携しながら解析を進め、金コアの周囲を金/チオラートオリゴマーが取り囲んだ構造をもつことを見出した。この界面構造は、現在最も広く受け入れられているバルク金表面上のチオラート自己組織化単分子膜構造とは対照的であり、クラスター領域では特異的な界面構造をもつことを示している。また、フォトルミネッセンス・強磁性的なスピン偏極・光学活性の発現が、この界面構造と密接に

関わっていることを明らかにした。

3. 表面修飾による金クラスターの構造制御

チオラート配位子が金原子を架橋しやすいという性質に着目し、二つのAu₁₃クラスターがチオラートにより連結された双二十面体クラスターの創製に成功した。魔法数クラスターが連結することによって新しい光学特性が観測されたことから、本クラスターはク

ラスター集積化合物群の足がかりと言える画期的な化合物である。また根岸助教は、金クラスターをBINAPやシクロデキストリンなどの特殊な構造をもつ配位子と複合化させ、金クラスターに対して光学活性や分子認識能を付与することにも成功した。

以上のように、根岸助教は、有機配位子保護金属クラスターを精密かつ系統的に合成するための一般性・汎用性

の高い実験手法を確立し、それを活用することで金属クラスターの構造・物性の理解に対して飛躍的な進展をもたらした。得られた知見は、金属クラスターを基盤とする機能性ナノ物質の創製に向けた設計指針を与えるものと期待される。

(佃 達哉 記)

吉田久史氏に日本化学会化学技術有功賞

このたび技術課電子機器・ガラス機器開発技術班長の吉田久史氏が日本化学会化学技術有功賞を受賞された。受賞タイトルは「分子科学研究のための先進的計測・制御機器の開発」である。同氏は、1980年に分子科学研究所装置開発室に着任し、以来永年にわたり分子科学の先端的研究に不可欠な実験装置の開発に従事されてきた。代表的な製作装置には「ナノ秒時間分解蛍光寿命測定装置」や「マルチチャンネル吸光度測定装置」などの分光測定装置をはじめ、「パルス分子線発生装置」、「TOF型質量分析器のための超高速高圧パルス発生回路」、「有機電解合成用多チャンネル定電流源」、「物理特性測定装置を使用した熱電能測定プログラム」などが挙げられる。また、分子科学の研究分野で培った測定技術は、東京大学および国立天文台との共同開発で製作したわが国初めてのサブミリ波電波望遠鏡の観測装置にも活かされ、化学研究の分野を超えた広い領域で業績を残されている。以下に、受賞理由となった代表的な業績を紹介する。

1. 電子線コンプトン散乱の反応顕微鏡のための多次元同時計測回路

空間的配向を特定した分子を標的として高速電子衝撃イオン化の動力学的完全実験を行う装置のための多次元同時計測回路を開発した。この計測装置により、イオン化で生成する非弾性散乱電子、電離電子、解離イオンの3種の荷電粒子のベクトル（エネルギーおよび角度）相関の測定が可能となり、標的分子の空間的配向をもパラメータとする電子・分子衝突立体ダイナミクス研究の開拓と共に、分子軌道の形を運動量空間において3次元観測する原理の実証に大きく貢献した。本装置の開発は、東北大学との十数年にわたる共同利用研究の実績の積み重ねによるものである。また、この時に始まった東北大学技術職員との技術交流は、全国の技術職員を対象とした技術課の受け入れ研修として制度化され現在も実施されている。



2. 液体ヘリウム自動供給システム

極低温センター（現機器センター）技術職員との技術協力により、液体ヘリウム貯槽から移送用の小口容器への汲み出し作業を自動化するシステムの開発を行った。同氏は、システム全体の計測・制御回路およびソフトウェアの製作に携わった。とくに、液体ヘリウム充填時の蒸発ガスの圧力特性から充填完了を確実に検知するためのプログラムの開発により、不慣れな研究者でも簡便な操作で確実に作業することを可能とした。本装置は順調に稼働し実績を挙げ、全国の大学や附属研究所の寒剤供給施設で同様のシステムを導入する際の原型となっている。

(宇理須恒雄 記)