

## ナノクラスター精密担持による機能表面化学

(慶大理工) ○中嶋 敦

Functionalized Surface Chemistry Enabled by Precision-Controlled Nanocluster Immobilization (*Department of Chemistry, Keio University*) ○Atsushi Nakajima

The creation of nanomaterials with new functionalities at the nanometer scale is essential for advancing science and technology. Nanoclusters, around 1 nanometer in size, demonstrate novel physical properties due to unique structural patterns not found in bulk materials. Gaining attention in materials science for their potential in catalytic activity and plasmonic optical properties, nanocluster science utilizes the synergistic effects of elemental combination. Remarkable developments in high-quality, high-strength nanocluster generation and precise immobilization methods have bridged the gap from gas-phase to surface chemistry. This research advances the functional chemistry of supported nanoclusters, encompassing the development of new surface modification techniques using  $M@S_{116}$  superatoms, evaluation of the physical properties of supported nanoclusters, and their applications in functional materials chemistry. This strategic approach significantly enhances functionalized surface chemistry.

*Keywords* : Nanocluster; Organic Substrate; Superatom;  $M@S_{116}$ ; Functionalized Surface

ナノメートルサイズの新機能をもつナノ物質の創製は、科学・技術の発展を牽引する重要な基盤である。特に、「ナノクラスター」と呼ばれる1ナノメートル程度のナノ物質は、構成原子数に依存してバルクには見られない構造様式に基づく新奇な物性が発現する。これまで、レーザー蒸発法と質量分析法、各種分光法などの高感度な測定が発展し、サイズ依存性をはじめとして元素の複合化による協同効果などのナノクラスターの構造や物性の基礎的な理解が進んだ。これらを背景に、ナノクラスター科学は、触媒活性やプラズモン応答の光物性などの新たな機能表面化学のパラダイムへの展開が期待されている。気相化学から表面化学への領域横断には、高品質で高強度のナノクラスター生成法と精密担持法の革新が必要であり、これらの手法開拓をもとに担持ナノクラスターの機能物性化学に関する以下のような研究を推進した。

### 1. ナノクラスターによる新たな表面修飾手法の開発

高出力パルスマグネトロンスパッタリング法に基づくナノクラスター生成技術を開発し、ナノクラスターイオンを従来の10~100倍程度、生成可能にした。この手法は、並進エネルギー分布が狭く蒸着効率に優れ、表面を乱さない高品質なイオンビーム源である。この手法により、例えば、金属(M)内包シリコンケージ超原子( $M@S_{116}$ )やホウ素原子内包アルミニウムケージ超原子( $B@Al_{12}$ )など、高次構造を有するナノクラスター超原子の選択的生成を可能にした。また、電子受容型の $C_{60}$ や電子供与型のコロン誘導体(HB-HBC)を活用した有機分子修飾基板を用いて、ナノクラスターの精密担持法を開発した。有機基板によって担持ナノクラスターの電荷状態や局所的な分子間相互作用を精密に制御することで、ナノクラスターの特性に応じた担持状態の最適化を実現し、ナノクラスター修飾表面の機能化を実現した。さらに、ナノクラス

ターを液体や粉体に直接打ち込むことで、ナノクラスター分散液や粉体の作製も可能となり、ナノクラスター担持体の適用範囲を大きく広げた。

## 2. 担持ナノクラスターの物性評価

$M@Si_{16}$  超原子は、遷移金属原子  $M$  を中心に  $Si$  原子 16 個のケージ構造をもち、高い構造対称性と 68 電子閉殻に基づく化学的安定性を示す。多様な  $M@Si_{16}$  超原子に対して表面担持を展開し、 $M@Si_{16}$  超原子の新たな周期律を実証した。3 族、4 族、5 族、6 族の金属原子を内包することで、各  $M@Si_{16}$  超原子がハロゲン様、希ガス様、アルカリ金属様、アルカリ土類金属様の化学的性質を示すことを、走査型トンネル顕微鏡や X 線光電子分光法、および担持超原子の酸化耐性を通じて明らかにした。さらに、広域 X 線吸収微細構造(EXAFS)解析を通じて金属内包構造を同定し、有機基板を用いて金属内包構造の電子配置に基づく担持  $M@Si_{16}$  超原子の周期律を解明した。

また、 $Al$  原子 13 個が集合したナノクラスター負イオン ( $Al_{13}^-$  超原子) は、中心原子を 12 個の原子が取り囲む正 20 面体構造による幾何的安定性と、総価電子数 40 個の電子的安定性を同時に満たす。この  $Al_{13}^-$  超原子や  $Al$  と同族のホウ素を中心とする  $B@Al_{12}$  超原子を基板担持すると、 $n$  型  $C_{60}$  有機基板上で酸化されやすい性質を示す一方で、 $p$  型 HB-HBC 有機基板上では電荷移動による安定化が起こることを解明した。

さらに、貴金属ナノクラスターのプラズモン光学応答の起源を解明した。銀原子数を峻別したナノクラスターを  $C_{60}$  基板上に蒸着し、超高速フェムト秒レーザー光を用いた 2 光子光電子分光法(2PPE)を適用して局在表面プラズモン共鳴(LSPR)の光学特性の起源を明らかにした。9 原子以上の銀ナノクラスターが担持状態で LSPR 応答を示すことを実証し、プラズモン励起電子の緩和ダイナミクスが 50 フェムト秒以下という非常に短い寿命をもつことを明らかにした。

## 3. 担持ナノクラスターを活用した機能物性化学

白金ナノクラスターを用いた燃料電池触媒の開発では、白金ナノクラスターを単一サイズで基板担持する技術を確立した。この手法により、従来の標準触媒に比べて約 2 倍の触媒活性を実現し、燃料電池の低コスト化と効率向上への新たな道筋を示した。

また、 $M@Si_{16}$  超原子を多層に担持した集積膜を作製し、その超原子集積膜がホッピング伝導性に基づく電気伝導特性を示すことを明らかにした。さらに、超原子集積膜では電気伝導特性が内包金属元素によって変化することを実証し、特に、アルカリ金属様の  $M@Si_{16}$  超原子が他の  $M@Si_{16}$  超原子に比べて高い電気伝導性をもつことを示した。これにより、超原子周期律を活用した電子材料設計の新たな指針を提供した。

さらに、光電子放射顕微鏡法(PEEM)を用いて、銀ナノクラスターの LSPR 応答を増感剤として活用し、有機分子膜に覆われた金属界面での表面プラズモンポラリトン(SPP)の伝播特性を解明し、新たなプラズモニックデバイス設計に向けた評価法を構築し、ナノクラスターを機能単位として活用する表面修飾の可能性を大きく広げた。

【謝辞】 既報論文の共著者の共同研究者、研究室のすべての学生、さらには、科学技術振興機構、ならびに、日本学術振興会の研究支援に心から感謝申し上げます。