様　式　C－１９、F－１９－１、Z－１９　（共通）

科学研究費助成事業　　研究成果報告書

令和　２ 年　６ 月　３ 日現在

機関番号：１２６０１
研究種目：基盤研究(A)（一般）
研究期間：2017～2019
課題番号：１７H０１１８２

研究課題名（和文）超原子および超原子分子の標的合成と機能開拓

研究課題名（英文）Targeted synthesis and development of functions of superatoms and superatomic molecules

研究代表者
佃　達哉（Tsukuda, Tatsuya）

東京大学・大学院理学系研究科（理学部）・教授

研究者番号：９０２６２１０４

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費）　　33,800,000円

研究成果の概要（和文）：100個程度以下の金属原子が会合した超原子、及びそれらが部分的に会合した金属超原子を、サイズ・組成・電荷状態・表面修飾などの多様な構造因子を原子精度で制御しながら合成し、その構造と物性を評価した。その結果、開殻電子系の超原子、水素を含む超原子など前例のない新奇超原子の他に、優れた安定性・光学特性・触媒性能を持つ超原子および超原子分子の開発に成功した。さらに、ヒドリドのドープによって活性化された超原子の新しい変換反応を開拓し、大量・標的合成にむけた端緒を開いた。

研究成果の学術的意義や社会的意義
本研究の成果を通して、新たな超原子や超原子分子が創出されただけではなく、それらの構造因子と物性の相関に関する理解を深めることでナノスケールの物質科学の基礎学理を深化させることができた。また、超安定な超原子や超原子分子を大量に合成するための合成技術の端緒を切り開いたことで、学理に裏打ちされた設計指針に基づいてこれらの特異な個性を最大限に生かした機能性物質の開発が加速されるものと期待される。

研究成果の概要（英文）：We have synthesized and characterized superatoms and superatomic molecules while precisely controlling their size, composition, charge state, and surface passivation. We have not only obtained novel suparatoms with open electronic shell and those containing hydrogen, but also developed new superatoms and superatomic molecules showing superior stability, optical properties, and catalysis. The hydride-mediated transformations of superatoms will be a promising bottom-up method for the targeted and large-scale synthesis of designed superatoms and superatomic molecules.

研究分野：物理化学

キーワード：超原子　超原子分子

※科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。

１．研究開始当初の背景

持続可能な社会の実現に向けて、革新的な機能を示す新しいナノ物質の開発が求められている。100 個程度以下（直径では 2nm 以下）の金属原子が会合した金属クラスターは、対応するバルク金属とは異なる幾何構造や離散化された電子構造をもつことから、特異的な物性が創出できること、その物性が構造因子の精密制御を通して制御できるものと期待される。近年、表面が有機配位子（チオール、ホスフィン、アルキンなど）で保護された金クラスターについて、サイズ・組成・表面修飾などの構造因子を原子精度で制御することが可能となり、一部については単結晶 X 線構造解析や理論計算によって幾何構造が明らかにされている。その結果、これまでに安定化合物として単離された保護金クラスターが、(1) 正 20 面体構造の Au_{13} や $M@Au_{12}$ (M=Pd, Pt など) など対称性の高い幾何構造をもつ、(2) その表面原子が配位子によって完全に被覆されている、(3) 価電子が閉殻電子配置をとる、などの共通した特徴をもつことが明らかになった。すなわち、単離されたほとんどすべての配位子保護金クラスターは、幾何的・電子的に**閉殻の保護超原子**（図 1）として類型化することができる。また応募者は、正 20 面体や立方 8 面体構造の Au_{13} 超原子が複数連結した構造体を発見し、これを**保護超原子分子**と名付け、その結合論の構築を進めている。これらの保護超原子や超原子分子について、金属-非金属遷移、内部結合の硬さの階層性、光学活性、磁性、発光など特異的な物性や新現象を見出している。

今後超原子や超原子分子の特質を最大限に生かした機能性物質を合理的に創出するためには、新しい物性を探索するとともに、構造との相関を理解し、特定の超原子や超原子分子を狙って大量に合成する技術を開拓する必要がある。

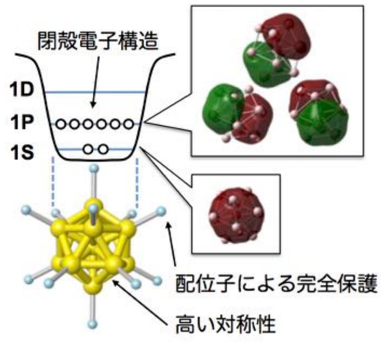

図 1. 希ガス様超原子

２．研究の目的

上記の背景を踏まえ本研究では、新しい超原子・超原子分子を精密に合成・評価し、構造—物性相関を明らかにする。この取り組みを通して、標的合成への指針を提示するとともに、その標的合成・大量合成の手法を開発することが目的である。金属としては、総価電子数によって安定性や物性が第一義的に支配されることが知られている貨幣金属（金・銀）やアルミニウムを取り上げる。配位子としては、これらに対して親和性のある単座および多座配位子（チオラート、ホスフィン、末端アルキン）や水溶性高分子ポリビニルピロリドン（PVP）を用いる。具体的には、下記の 2 つのテーマに取り組み、ナノスケールでの階層物質科学を切り拓きたい。

【テーマ 1】機能性超原子の標的合成と評価
【テーマ 2】超原子分子の標的合成と評価

３．研究の方法

本研究ではまず、サイズ・組成・電荷状態・表面修飾などの多様な構造因子を原子精度で規定された超原子と超原子分子を湿式合成することで、ライブラリーを拡充する。次に、単結晶 X 線構造解析や X 線吸収分光を駆使して構造を決定し、光学特性・触媒性能・磁性などの諸物性との相関を調べる。特徴ある取り組みとしては、(1) 化学的に合成した超原子を溶媒や対イオンが存在しない真空環境におき、光電子分光法や衝突誘起解離質量分析法などの気相法で評価し、電子親和力や有機配位子の結合力に関する基礎知見を収集すること（図 2）、(2) 気相環境での新しい超原子の候補の探索すること、(3) 気相環境での反応性を調査すること、が挙げられる。

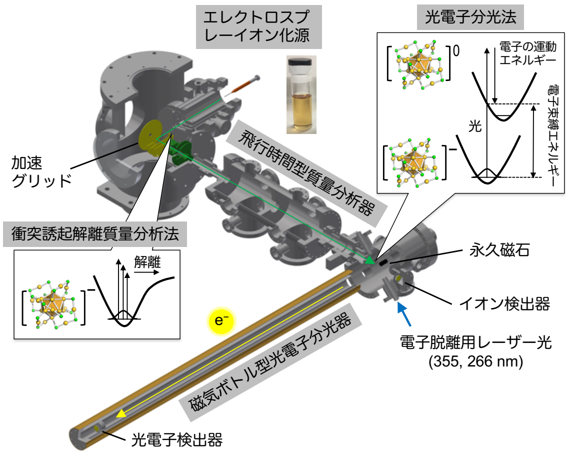

図 2.　超原子の気相評価・解析装置

4．研究成果

【テーマ 1】機能性超原子の標的合成と評価

①ヒドリドドープ超原子

ホスフィン保護の準閉殻超原子 Au_9(6e)を $NaBH_4$ と反応させると、ヒドリドがドープされた閉殻の新奇超原子 HAu_9(8e)が高効率・高選択的に得られることを発見した(図 3)。HAu_9(8e)では、ヒドリドは中心 Au 原子に結合しており、あたかも構成原子として振る舞う。同様に合金超原子 MAu_8(6e) (M=Pd, Pt)に対してもヒドリドをドープすることで、閉殻超原子 $HMAu_8$(8e)を得た。

金属上の水素種が高い還元力をもつことに着想を得て、ヒドリドドープ金超原子を利用した転換反応の開発に取り組んだ。HAu_9(8e)に対して 2 当量の $AuClPPh_3$ 錯体を添加すると、2 個の AuCl ユニットが逐次的に付加し、最終的に閉殻超原子 Au_{11}(8e)が選択的に得られた。ヒドリドドープにより不安定化した 1P 軌道のうち、空間的に張り出した 1P 軌道に収容された電子対(図 3)が AuCl に対して求核的に攻撃することがこの反応の駆動力である。一方、$HPdAu_8$(8e)に対して $ZClPPh_3$ 錯体 (Z = Au, Ag, Cu)を反応させると、水素が Pd の周辺に残留したまま 2 個の Z(I)Cl ユニットを位置選択的に取り込んだ新奇超原子 HPd Z_2Au_8(8e)が得られた。さらに、Au(I)-L (L = RS^-, $RC{\equiv}C^-$)錯体を反応させると、正二十面体 M@Au_{12}(8e)超原子をコアに持つ $MAu_{24}L_{18}$ クラスターへと高効率・高選択的に転換できることを明らかにした。これらの変換反応の特筆すべき特徴として、(1) 単一の超原子を出発物質として多彩な構造の超原子を合成できること、(2) 反応過程を化学量論的に記述できること、(3) 高い収率(概ね 50 %以上)を保ったまま数百 mg スケールで合成できることが挙げられる。超原子の科学を発展させる新たなボトムアップ合成法としてさらなる展開が期待できる。

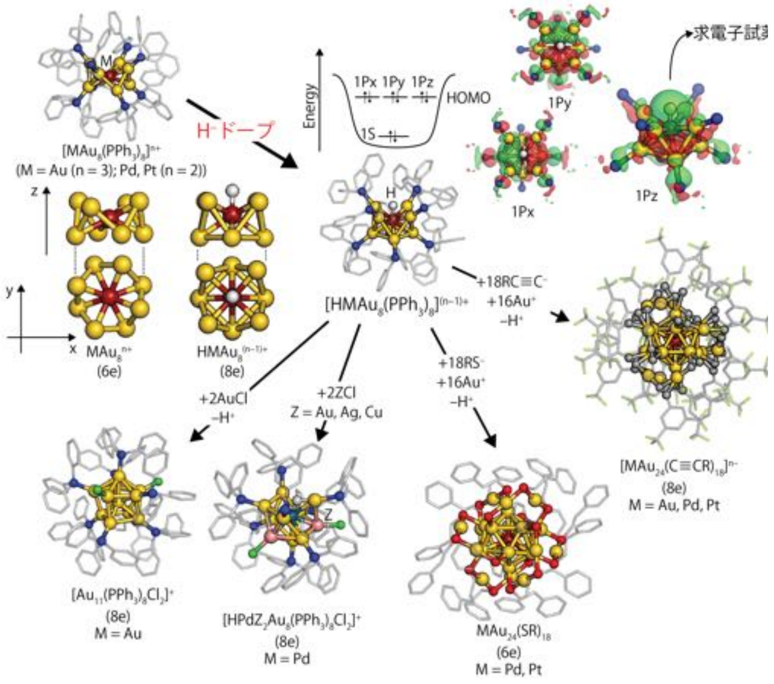

図 3. ヒドリドドープ（合）金超原子の生成と転換反応

②N-ヘテロ環状カルベン保護金超原子

ホスフィン配位子のひとつが N-ヘテロ環状カルベン(NHC)で置換された閉殻超原子 Au_{11}(8e)、及び NHC で完全に保護された閉殻超原子 Au_{13}(8e)の幾何構造を決定した（図 4）。前者は、未置換の Au_{11}(8e)に比べて格段に高い耐熱安定性、及び CO_2 の電気化学還元反応に対して高い触媒活性を示した。一方、後者では配位子間の相互作用が無輻射失活を抑制するため、極めて高い(16 %)発光量子収率を示すことを明らかにした。

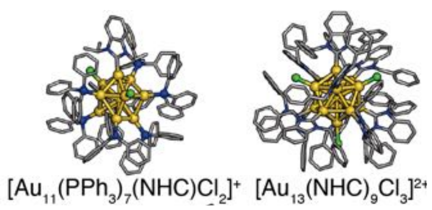

図 4. NHC 保護金超原子の構造

③開殻電子系超原子

立体的に嵩高いシクロヘキサンチオラート(ScHex)で保護された$[Au_{25}(ScHex)_{18}]$では、配位子間の立体反発による構造変形の抑制により、開殻超原子 Au_{13}(7e)が安定に得られた。さらに、閉殻超原子 $PtAu_{12}$(8e)から半閉殻の $PtAu_{12}$(6e)への自発的な電子移動によって、開殻超原子 $PtAu_{12}$(7e)が定量的に得られることを見出した。

④高分子保護超原子

高い酸化触媒性能を示すことが知られている、高分子 PVP で安定化した金超原子に対して新たな触媒性能を付与することに成功した。PVP 修飾 Au_{34} 超原子に対して 1 原子の Pd あるいは Rh を表面上にドープするこ

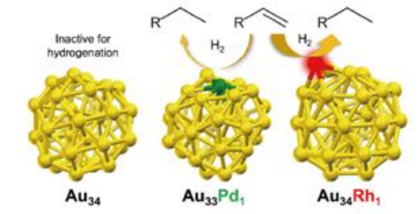

図 5. Au_{34} 超原子に対する単原子ドープによる水素化触媒能の発現

とで、アルケンに対する水素化能が発現した（図 5)。一方、表面をアミノ化シクロデキストリンで修飾することで、第二級アルコールの酸化反応に対してエナンチオ選択性が発現した。

⑤気相評価

配位子保護超原子を真空中に孤立した状態で、様々な気相法（質量分析法 (MS)、イオン移動度質量分析法 (IMMS)、衝突誘起解離質量分析法 (CIDMS)、光電子分光法 (PES) ）などで評価した。閉殻超原子 Ag_{13}(8e)に対して Pt あるいは Pd を 1 原子ドーピングすることによって電子親和力が劇的に低下することを PES によって明らかにした。この現象は、ドーピングによって超原子のコアの正電荷が低下し、斥力クーロン障壁が発生したためである（図 6)。その他にも、多価の負イオン種からの電子脱離におけるクーロン障壁の存在や、光誘起熱電子放出などユニークな現象を PES によって観測した。CIDMS によって、解離過程が生成物の電子的な安定性で支配されることや、NHC がホスフィン配位子よりも金超原子に対する親和性が高いことを見出した。

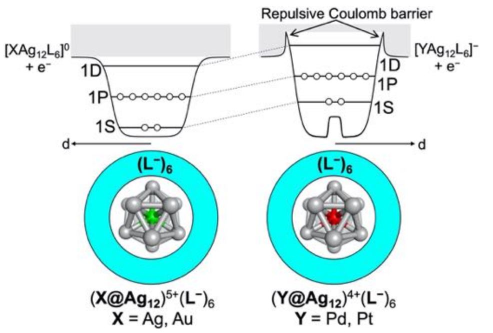

図 6. 超原子 XAg_{12} (X = Ag, Au)、及び YAg_{12} (X = Pd, Pt)のポテンシャルの模式図

⑥新奇アルミニウムベース超原子の探索

魔法数クラスターAl_{13}^-(40e)及び Al_{23}^-(70e)は、代表的な超原子として知られている。我々は、炭化水素蒸気の存在下で Al ターゲットをレーザー蒸発することで新奇超原子 $Al_nC_2^-$ (n = 5–13)を見出した（図 7)。

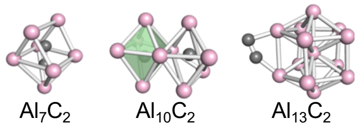

図 7. $Al_nC_2^-$の推定構造

【テーマ 2】超原子分子の標的合成と評価

①双四面体超原子分子 Au_7

種々のアルキニルで保護された$[Au_{22}(C≡CR)_{18}]$では、四面体構造の超原子 Au_4(2e)が連結してできた金超原子分子 Au_7(4e)コアを持つことを明らかにした（図 8)。配位子間の相互作用によって無輻射緩和が抑制され、4%を超える高い蛍光量子収率を示した。

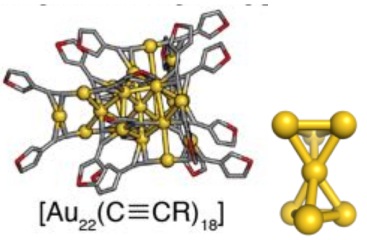

図 8. $[Au_{22}(C≡CR)_{18}]$と Au_7 コアの構造

②極細金ナノロッド

我々はすでに、(1) 極細金ナノロッド（直径 1.7-2.0 nm）が立方八面体構造の Au_{147} が(111)面を共有しながら連結した構造を持つこと、(2) NIR から IR の領域に局在表面プラズモン共鳴の長軸モードによる消光バンドを示すことを報告している。本研究では、アスペクト比及び表面修飾が制御された極細金ナノロッドの合成法を確立し、その光学特性と構造因子の相関を明らかにした（図 9）。

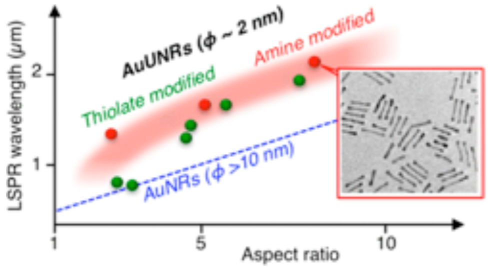

図 9. 極細金ナノロッドの共鳴波長とアスペクト比・表面修飾の関係

５．主な発表論文等

〔雑誌論文〕　計49件（うち査読付論文　48件／うち国際共著　10件／うちオープンアクセス　10件）

１．著者名 Tasaka Yuriko、Nakamura Katsunosuke、Malola Sami、Hirata Keisuke、Kim Kuenhee、Koyasu Kiichirou、Hakkinen Hannu、Tsukuda Tatsuya	４．巻 11
２．論文標題 Electron Binding in a Superatom with a Repulsive Coulomb Barrier: The Case of [Ag44(SC6H3F2)30]4- in the Gas Phase	５．発行年 2020年
３．雑誌名 The Journal of Physical Chemistry Letters	６．最初と最後の頁 3069～3074
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acs.jpclett.0c00786	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

１．著者名 Takahata Ryo、Yamazoe Seiji、Maehara Yosuke、Yamazaki Kenji、Takano Shinjiro、Kurashige Wataru、Negishi Yuichi、Gohara Kazutoshi、Tsukuda Tatsuya	４．巻 124
２．論文標題 Electron Microscopic Observation of an Icosahedral Au13 Core in Au25(SePh)18 and Reversible Isomerization between Icosahedral and Face-Centered Cubic Cores in Au144(SC2H4Ph)60	５．発行年 2020年
３．雑誌名 The Journal of Physical Chemistry C	６．最初と最後の頁 6907～6912
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acs.jpcc.9b11412	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 －

１．著者名 Hirano Koto、Takano Shinjiro、Tsukuda Tatsuya	４．巻 55
２．論文標題 Asymmetric aerobic oxidation of secondary alcohols catalyzed by poly(N-vinyl-2-pyrrolidone)-stabilized gold clusters modified with cyclodextrin derivatives	５．発行年 2019年
３．雑誌名 Chemical Communications	６．最初と最後の頁 15033～15036
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1039/C9CC06770A	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 －

１．著者名 Ito Shun、Takano Shinjiro、Tsukuda Tatsuya	４．巻 10
２．論文標題 Alkynyl-Protected Au22(C≡CR)18 Clusters Featuring New Interfacial Motifs and R-Dependent Photoluminescence	５．発行年 2019年
３．雑誌名 The Journal of Physical Chemistry Letters	６．最初と最後の頁 6892～6896
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acs.jpclett.9b02920	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 －

1．著者名 Muramatsu Satoru、Tsukuda Tatsuya	4．巻 14
2．論文標題 Reductive Activation of Small Molecules by Anionic Coinage Metal Atoms and Clusters in the Gas Phase	5．発行年 2019年
3．雑誌名 Chemistry - An Asian Journal	6．最初と最後の頁 3763～3772
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1002/asia.201901156	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 －

1．著者名 Takano Shinjiro、Ito Shun、Tsukuda Tatsuya	4．巻 141
2．論文標題 Efficient and Selective Conversion of Phosphine-Protected (MAu8)2+ (M = Pd, Pt) Superatoms to Thiolate-Protected (MAu12)6+ or Alkynyl-Protected (MAu12)4+ Superatoms via Hydride Doping	5．発行年 2019年
3．雑誌名 Journal of the American Chemical Society	6．最初と最後の頁 15994～16002
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/jacs.9b08055	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 －

1．著者名 Narouz Mina R.、Takano Shinjiro、Lummis Paul A.、Levchenko Tetyana I.、Nazemi Ali、Kaappa Sami、Malola Sami、Yousefalizadeh Goonay、Calhoun Larry A.、Stamplecoskie Kevin G.、Hakkinen Hannu、Tsukuda Tatsuya、Crudden Cathleen M.	4．巻 141
2．論文標題 Robust, Highly Luminescent Au13 Superatoms Protected by N-Heterocyclic Carbenes	5．発行年 2019年
3．雑誌名 Journal of the American Chemical Society	6．最初と最後の頁 14997～15002
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/jacs.9b07854	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1．著者名 Suyama Megumi、Takano Shinjiro、Nakamura Toshikazu、Tsukuda Tatsuya	4．巻 141
2．論文標題 Stoichiometric Formation of Open-Shell [PtAu24(SC2H4Ph)18]- via Spontaneous Electron Proportionation between [PtAu24(SC2H4Ph)18]2- and [PtAu24(SC2H4Ph)18]0	5．発行年 2019年
3．雑誌名 Journal of the American Chemical Society	6．最初と最後の頁 14048～14051
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/jacs.9b06254	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 －

1．著者名 Hirata Keisuke、Tomihara Ryohei、Kim Kuenhee、Koyasu Kiichirou、Tsukuda Tatsuya	4．巻 21
2．論文標題 Characterization of chemically modified gold and silver clusters in gas phase	5．発行年 2019年
3．雑誌名 Physical Chemistry Chemical Physics	6．最初と最後の頁 17463～17474
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1039/C9CP02622C	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 －

1．著者名 Kim Kuenhee、Hirata Keisuke、Nakamura Katsunosuke、Kitazawa Hirokazu、Hayashi Shun、Koyasu Kiichirou、Tsukuda Tatsuya	4．巻 58
2．論文標題 Elucidating the Doping Effect on the Electronic Structure of Thiolate‐Protected Silver Superatoms by Photoelectron Spectroscopy	5．発行年 2019年
3．雑誌名 Angewandte Chemie International Edition	6．最初と最後の頁 11637～11641
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1002/anie.201901750	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 －

1．著者名 Takahata Ryo、Tsukuda Tatsuya	4．巻 48
2．論文標題 Ultrathin Gold Nanowires and Nanorods	5．発行年 2019年
3．雑誌名 Chemistry Letters	6．最初と最後の頁 906～915
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1246/cl.190313	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 －

1．著者名 Omoda Tsubasa、Takano Shinjiro、Tsukuda Tatsuya	4．巻 48
2．論文標題 Reduction-resistant [Au25(cyclohexanethiolate)18]0 with an Icosahedral Au13 Core	5．発行年 2019年
3．雑誌名 Chemistry Letters	6．最初と最後の頁 885～887
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1246/cl.190306	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 －

1．著者名 Hirata Keisuke、Kim Kuenhee、Nakamura Katsunosuke、Kitazawa Hirokazu、Hayashi Shun、Koyasu Kiichirou、Tsukuda Tatsuya	4．巻 123
2．論文標題 Photoinduced Thermionic Emission from [M25(SR)18]- (M = Au, Ag) Revealed by Anion Photoelectron Spectroscopy	5．発行年 2019年
3．雑誌名 The Journal of Physical Chemistry C	6．最初と最後の頁 13174～13179
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acs.jpcc.9b03455	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 －

1．著者名 Hirai Haru、Takano Shinjiro、Tsukuda Tatsuya	4．巻 4
2．論文標題 Synthesis of Trimetallic (HPd@M2Au8)3+ Superatoms (M = Ag, Cu) via Hydride-Mediated Regioselective Doping to (Pd@Au8)2+	5．発行年 2019年
3．雑誌名 ACS Omega	6．最初と最後の頁 7070～7075
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acsomega.9b00575	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 －

1．著者名 陶山めぐみ・高野慎二郎・中村敏和・佃達哉	4．巻 18
2．論文標題 クラスター間の自発的電子移動による開殻系クラスター[PtAu24(SC2H4Ph)18]-;の化学量論的生成	5．発行年 2019年
3．雑誌名 ナノ学会会報,	6．最初と最後の頁 21~26
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 －

1．著者名 Tsukuda Tatsuya	4．巻 13
2．論文標題 Structures of Chemically Modified Superatoms	5．発行年 2019年
3．雑誌名 Molecular Science	6．最初と最後の頁 A0108～A0108
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.3175/molsci.13.A0108	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 －

1．著者名 Takano Shinjiro、Hasegawa Shingo、Suyama Megumi、Tsukuda Tatsuya	4．巻 51
2．論文標題 Hydride Doping of Chemically Modified Gold-Based Superatoms	5．発行年 2018年
3．雑誌名 Accounts of Chemical Research	6．最初と最後の頁 3074～3083
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acs.accounts.8b00399	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 －

1．著者名 Jin Rongchao、Pei Yong、Tsukuda Tatsuya	4．巻 52
2．論文標題 Controlling Nanoparticles with Atomic Precision	5．発行年 2019年
3．雑誌名 Accounts of Chemical Research	6．最初と最後の頁 1～1
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acs.accounts.8b00631	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 該当する

1．著者名 Yamazoe Seiji、Tsukuda Tatsuya	4．巻 92
2．論文標題 X-ray Absorption Spectroscopy on Atomically Precise Metal Clusters	5．発行年 2019年
3．雑誌名 Bulletin of the Chemical Society of Japan	6．最初と最後の頁 193～204
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1246/bcsj.20180282	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 －

1．著者名 Hasegawa Shingo、Takano Shinjiro、Yamazoe Seiji、Tsukuda Tatsuya	4．巻 54
2．論文標題 Prominent hydrogenation catalysis of a PVP-stabilized Au34 superatom provided by doping a single Rh atom	5．発行年 2018年
3．雑誌名 Chemical Communications	6．最初と最後の頁 5915～5918
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1039/C8CC03123A	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 －

1．著者名 Tomihara Ryohei、Hirata Keisuke、Yamamoto Hiroki、Takano Shinjiro、Koyasu Kiichirou、Tsukuda Tatsuya	4．巻 3
2．論文標題 Collision-Induced Dissociation of Undecagold Clusters Protected by Mixed Ligands [Au11(PPh3)8X2]+ (X = Cl, C≡CPh)	5．発行年 2018年
3．雑誌名 ACS Omega	6．最初と最後の頁 6237～6242
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acsomega.8b01096	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 －

1．著者名 Omoda Tsubasa、Takano Shinjiro、Yamazoe Seiji、Koyasu Kiichirou、Negishi Yuichi、Tsukuda Tatsuya	4．巻 122
2．論文標題 An Au25(SR)18 Cluster with a Face-Centered Cubic Core	5．発行年 2018年
3．雑誌名 The Journal of Physical Chemistry C	6．最初と最後の頁 13199～13204
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acs.jpcc.8b03841	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 －

1．著者名 Takano Shinjiro、Hirai Haru、Muramatsu Satoru、Tsukuda Tatsuya	4．巻 140
2．論文標題 Hydride-Doped Gold Superatom (Au9H)2+: Synthesis, Structure, and Transformation	5．発行年 2018年
3．雑誌名 Journal of the American Chemical Society	6．最初と最後の頁 8380～8383
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/jacs.8b03880	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 －

1．著者名 Takano Shinjiro、Hirai Haru、Muramatsu Satoru、Tsukuda Tatsuya	4．巻 140
2．論文標題 Hydride-Mediated Controlled Growth of a Bimetallic (Pd@Au8)2+ Superatom to a Hydride-Doped (HPd@Au10)3+ Superatom	5．発行年 2018年
3．雑誌名 Journal of the American Chemical Society	6．最初と最後の頁 12314～12317
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/jacs.8b06783	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 －

1．著者名 Hirata Keisuke、Chakraborty Papri、Nag Abhijit、Takano Shinjiro、Koyasu Kiichirou、Pradeep Thalappil、Tsukuda Tatsuya	4．巻 122
2．論文標題 Interconversions of Structural Isomers of $[PdAu_8(PPh_3)_8]^{2+}$ and $[Au_9(PPh_3)_8]^{3+}$ Revealed by Ion Mobility Mass Spectrometry	5．発行年 2018年
3．雑誌名 The Journal of Physical Chemistry C	6．最初と最後の頁 23123～23128
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acs.jpcc.8b04722	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1．著者名 Muramatsu Satoru、Koyasu Kiichirou、Tsukuda Tatsuya	4．巻 3
2．論文標題 Abstraction of the I Atom from CH_3I by Gas-Phase Au_n^- (n = 1-4) via Reductive Activation of the C-I Bond	5．発行年 2018年
3．雑誌名 ACS Omega	6．最初と最後の頁 16874～16881
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acsomega.8b02809	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 －

1．著者名 Narouz Mina R.、Takano Shinjiro、Tomihara Ryohei、Kaappa Sami、Malola Sami、Dinh Cao-Thang、Padmos J. Daniel、Ayoo Kennedy、Garrett Patrick J.、Nambo Masakazu、Horton J. Hugh、Sargent Edward H.、Hakkinen Hannu、Tsukuda Tatsuya、Crudden Cathleen M.他19名	4．巻 11
2．論文標題 N-heterocyclic carbene-functionalized magic-number gold nanoclusters	5．発行年 2019年
3．雑誌名 Nature Chemistry	6．最初と最後の頁 419～425
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1038/s41557-019-0246-5	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1．著者名 山添誠司、佃達哉	4．巻 17
2．論文標題 X線吸収分光法による配位子保護金属クラスターの構造・結合の硬さ評価	5．発行年 2019年
3．雑誌名 ナノ学会会報	6．最初と最後の頁 43～47
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 －

1．著者名 鶴岡和幸、小安喜一郎、平林慎一、市橋正彦、佃達哉	4．巻 17
2．論文標題 炭素含有アルミニウムクラスターAlnC2-の構造多様性	5．発行年 2018年
3．雑誌名 ナノ学会会報	6．最初と最後の頁 11～15
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 －

1．著者名 山添誠司、佃達哉	4．巻 60
2．論文標題 炭素担持金クラスターの構造と触媒作用の相関	5．発行年 2018年
3．雑誌名 触媒	6．最初と最後の頁 134 ~139
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 －

1．著者名 Yamazoe Seiji、Matsuo Shota、Muramatsu Satoru、Takano Shinjiro、Nitta Kiyofumi、Tsukuda Tatsuya	4．巻 56
2．論文標題 Suppressing Isomerization of Phosphine-Protected Au9 Cluster by Bond Stiffening Induced by a Single Pd Atom Substitution	5．発行年 2017年
3．雑誌名 Inorganic Chemistry	6．最初と最後の頁 8319～8325
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acs.inorgchem.7b00973	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 －

1．著者名 Yamazoe Seiji、Matsuo Shota、Muramatsu Satoru、Takano Shinjiro、Nitta Kiyofumi、Tsukuda Tatsuya	4．巻 57
2．論文標題 Correction to Suppressing Isomerization of Phosphine-Protected Au9 Cluster by Bond Stiffening Induced by a Single Pd Atom Substitution	5．発行年 2017年
3．雑誌名 Inorganic Chemistry	6．最初と最後の頁 535～535
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acs.inorgchem.7b03087	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 －

1．著者名 Hirata Keisuke、Yamashita Keishiro、Muramatsu Satoru、Takano Shinjiro、Ohshimo Keijiro、Azuma Toshiyuki、Nakanishi Ryuzo、Nagata Takashi、Yamazoe Seiji、Koyasu Kiichirou、Tsukuda Tatsuya	4．巻 9
2．論文標題 Anion photoelectron spectroscopy of free [Au25(SC12H25)18]-	5．発行年 2017年
3．雑誌名 Nanoscale	6．最初と最後の頁 13409～13412
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1039/C7NR04641C	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 －

1．著者名 Muramatsu Satoru、Wu Xuan、Chen Mohua、Zhou Mingfei、Tsukuda Tatsuya	4．巻 121
2．論文標題 Photoassisted Homocoupling of Methyl Iodide Mediated by Atomic Gold in Low-Temperature Neon Matrix	5．発行年 2017年
3．雑誌名 The Journal of Physical Chemistry A	6．最初と最後の頁 8408～8413
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acs.jpca.7b08863	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1．著者名 Azubel Maia、Koh Ai Leen、Koyasu Kiichirou、Tsukuda Tatsuya、Kornberg Roger D.	4．巻 11
2．論文標題 Structure Determination of a Water-Soluble 144-Gold Atom Particle at Atomic Resolution by Aberration-Corrected Electron Microscopy	5．発行年 2017年
3．雑誌名 ACS Nano	6．最初と最後の頁 11866～11871
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acsnano.7b06051	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1．著者名 Hayashi Shun、Ishida Ryo、Hasegawa Shingo、Yamazoe Seiji、Tsukuda Tatsuya	4．巻 61
2．論文標題 Doping a Single Palladium Atom into Gold Superatoms Stabilized by PVP: Emergence of Hydrogenation Catalysis	5．発行年 2017年
3．雑誌名 Topics in Catalysis	6．最初と最後の頁 136～141
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1007/s11244-017-0876-z	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 －

1．著者名 Itteboina Ramakrishna、Madhuri U. Divya、Ghosal Partha、Kannan Monica、Sau Tapan K.、Tsukuda Tatsuya、Bhardwaj Shweta	4．巻 122
2．論文標題 Efficient One-Pot Synthesis and pH-Dependent Tuning of Photoluminescence and Stability of Au18(SC2H4CO2H)14 Cluster	5．発行年 2018年
3．雑誌名 The Journal of Physical Chemistry A	6．最初と最後の頁 1228～1234
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acs.jpca.7b10888	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1．著者名 Kurashige Wataru、Kumazawa Rina、Ishii Daiki、Hayashi Rui、Niihori Yoshiki、Hossain Sakiat、Nair Lakshmi V.、Takayama Tomoaki、Iwase Akihide、Yamazoe Seiji、Tsukuda Tatsuya、Kudo Akihiko、Negishi Yuichi	4．巻 122
2．論文標題 Au25-Loaded BaLa4Ti4O15 Water-Splitting Photocatalyst with Enhanced Activity and Durability Produced Using New Chromium Oxide Shell Formation Method	5．発行年 2018年
3．雑誌名 The Journal of Physical Chemistry C	6．最初と最後の頁 印刷中
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acs.jpcc.8b00151	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 －

1．著者名 Tsuruoka Kazuyuki、Koyasu Kiichirou、Hirabayashi Shinichi、Ichihashi Masahiko、Tsukuda Tatsuya	4．巻 122
2．論文標題 Size-Dependent Polymorphism in Aluminum Carbide Cluster Anions AlnC2?: Formation of Acetylide-Containing Structures	5．発行年 2018年
3．雑誌名 The Journal of Physical Chemistry C	6．最初と最後の頁 8341～8347
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acs.jpcc.7b12767	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 －

1．著者名 Takahata Ryo、Yamazoe Seiji、Koyasu Kiichirou、Imura Kohei、Tsukuda Tatsuya	4．巻 140
2．論文標題 Gold Ultrathin Nanorods with Controlled Aspect Ratios and Surface Modifications: Formation Mechanism and Localized Surface Plasmon Resonance	5．発行年 2018年
3．雑誌名 Journal of the American Chemical Society	6．最初と最後の頁 印刷中
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/jacs.8b02884	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 －

〔学会発表〕　計30件（うち招待講演　29件／うち国際学会　21件）

1．発表者名 Tatsuya Tsukuda
2．発表標題 Gas-phase studies on chemically-synthesized Au and Ag superatoms
3．学会等名 Symposium on Size Selected Clusters（招待講演）（国際学会）
4．発表年 2020年

1．発表者名 Tatsuya Tsukuda
2．発表標題 Electronic structures of ligand-protected Au/Ag superatoms
3．学会等名 Gordon Research Conference; Towards Atomic Precision in Nanochemistry（招待講演）（国際学会）
4．発表年 2020年

1．発表者名 佃達哉
2．発表標題 有機修飾金属超原子―最近の進展から
3．学会等名 Ambitious物質科学セミナー（招待講演）
4．発表年 2019年

1．発表者名 佃達哉
2．発表標題 金属クラスターの化学
3．学会等名 第10回表面化学チュートリアル（招待講演）
4．発表年 2019年

１．発表者名 Tatsuya Tsukuda
２．発表標題 Chemically modified gold and silver superatoms: From liquid phase to gas phase
３．学会等名 The 76th Fujihara Seminar, International Workshop on Designer Nanocluster Materials: From Gas Phase to Condensed Phase（招待講演）（国際学会）
４．発表年 2019年

１．発表者名 Tatsuya Tsukuda
２．発表標題 Characterization of ligand-protected gold and silver clusters in gas phase
３．学会等名 International Symposium on Monolayer-Protected Clusters (ISMPC19)（招待講演）（国際学会）
４．発表年 2019年

１．発表者名 Tatsuya Tsukuda
２．発表標題 Characterization of chemically modified gold and silver clusters in gas phase
３．学会等名 2nd Asian Symposium on Nanoscience and Nanotechnology "Fundamentals and Applications of Nanoclusters and Nanoparticles"（招待講演）（国際学会）
４．発表年 2019年

１．発表者名 Tatsuya Tsukuda
２．発表標題 Hydride-mediated transformations of gold-based superatoms
３．学会等名 ChinaNANO2019（招待講演）（国際学会）
４．発表年 2019年

１．発表者名 佃達哉
２．発表標題 化学修飾された超原子と超原子分子
３．学会等名 東北大学理学部化学教室一般雑誌会講演会（招待講演）（国際学会）
４．発表年 2019年

１．発表者名 Tatsuya Tsukuda
２．発表標題 Chemically modified gold and silver superatoms: recent topics
３．学会等名 Seminar at Shanxi Normal University（招待講演）（国際学会）
４．発表年 2019年

１．発表者名 Tatsuya Tsukuda
２．発表標題 Chemically modified gold and silver superatoms: recent topics
３．学会等名 Seminar at Tsinghua University（招待講演）（国際学会）
４．発表年 2019年

１．発表者名 佃達哉
２．発表標題 ナノの世界の美しさー超原子とその周期表―
３．学会等名 第4回駒場サイエンス倶楽部（招待講演）
４．発表年 2019年

１．発表者名 Tatsuya Tsukuda
２．発表標題 Photoelectron spectroscopy on chemically-modified coinage metal clusters in the gas phase
３．学会等名 The 4th STEPS Symposium on Photon Science（招待講演）（国際学会）
４．発表年 2019年

１．発表者名 Tatsuya Tsukuda
２．発表標題 Hydride-doped gold superatoms: synthesis, structure & transformation
３．学会等名 Gordon Research Conference - Chemical Reactions at Surfaces（招待講演）（国際学会）
４．発表年 2019年

１．発表者名 Tatsuya Tsukuda
２．発表標題 Gold superatoms & superatomic molecules protected by ligands
３．学会等名 The University of Tokyo - Jilin University Joint Symposium（招待講演）（国際学会）
４．発表年 2019年

１．発表者名 Tatsuya Tsukuda
２．発表標題 Hydrogen-doped gold-based superatoms: synthesis, structure and transformation
３．学会等名 2018 MRS Fall Meeting & Exhibit（招待講演）（国際学会）
４．発表年 2018年

１．発表者名
Tatsuya Tsukuda

２．発表標題
Single atom doping effect on catalysis of gold clusters

３．学会等名
AsiaNano 2018（招待講演）（国際学会）

４．発表年
2018年

１．発表者名
Tatsuya Tsukuda

２．発表標題
Hydride doping to chemically-modified gold-based superatoms

３．学会等名
The China-Japan-Singapore Symposium on Metal Nanoclusters and Biomaterial（招待講演）（国際学会）

４．発表年
2018年

１．発表者名
佃達哉

２．発表標題
金属クラスターの化学

３．学会等名
第9回表面化学チュートリアル（招待講演）

４．発表年
2018年

１．発表者名
佃達哉

２．発表標題
ヒドリドをドープした金超原子：生成、構造、反応性

３．学会等名
シンポジウム「化学反応経路探索のニューフロンティア2018」（招待講演）

４．発表年
2018年

１．発表者名 Ryo Takahata, Seiji Yamazoe, Kiichirou Koyasu, Kohei Imura, Tatsuya Tsukuda
２．発表標題 Gold Ultrathin Nanorods with Controlled Aspect Ratios & Surface Modifications: Formation Mechanism & Localized Surface Plasmon Resonance
３．学会等名 第12回分子科学討論会
４．発表年 2018年

１．発表者名 Tatsuya Tsukuda
２．発表標題 Gold superatoms and superatomic molecules protected by ligands
３．学会等名 IMS Distinguished Lectureship at LANL（招待講演）（国際学会）
４．発表年 2018年

１．発表者名 Tatsuya Tsukuda
２．発表標題 Single atom doping effect on catalysis of gold clusters
３．学会等名 Seminar at the UNM Center for Micro-Engineered Materials（招待講演）（国際学会）
４．発表年 2018年

１．発表者名 佃達哉
２．発表標題 貨幣金属クラスター触媒の精密合成と触媒性能
３．学会等名 日本表面科学会第2回関東支部講演大会（招待講演）
４．発表年 2017年

１．発表者名
Tatsuya Tsukuda

２．発表標題
Gold superatoms and superatomic molecules protected by ligands

３．学会等名
RACI National Centenary Conference 2017（招待講演）（国際学会）

４．発表年
2017年

１．発表者名
Tatsuya Tsukuda

２．発表標題
Protected Gold Superatoms with 6, 8, and 10e: Toward Periodic Table in Nanoscale

３．学会等名
International Symposium on Monolayer-Protected Clusters (ISMPC17)（招待講演）（国際学会）

４．発表年
2017年

１．発表者名
Tatsuya Tsukuda

２．発表標題
Gold superatoms and superatomic molecules protected by ligands

３．学会等名
68th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry（招待講演）（国際学会）

４．発表年
2017年

１．発表者名
佃達哉

２．発表標題
金超原子・超原子分子の精密合成と放射光を用いた構造解析

３．学会等名
第6回 SPring-8 グリーンサスティナブルケミストリー研究会 第18 回 SPring-8 先端利用技術ワークショップ「金属ナノ粒子触媒開発の最前線―構造と機能の制御」（招待講演）

４．発表年
2017年

１．発表者名 佃達哉
２．発表標題 担持金属クラスター触媒の精密合成
３．学会等名 触媒シンポジウム「新しい触媒設計・触媒技術」（招待講演）
４．発表年 2017年

１．発表者名 Tatsuya Tsukuda
２．発表標題 Chiroptical properties of ligand-protected gold clusters
３．学会等名 The Third STEPS Symposium on Photon Science（招待講演）（国際学会）
４．発表年 2018年

〔図書〕　計2件

１．著者名 Takayuki Ebata, Masaaki Fujii	４．発行年 2019年
２．出版社 Verlag: Springer Singapore	５．総ページ数 395
３．書名 Physical Chemistry of Cold Gas-Phase Functional Molecules and Clusters	

１．著者名 佃 達哉	４．発行年 2017年
２．出版社 サイエンス社	５．総ページ数 127
３．書名 金属クラスターの化学	

〔産業財産権〕

〔その他〕

東京大学理学系理学系研究科化学専攻化学反応研究室
http://www.chem.s.u-tokyo.ac.jp/users/chemreact/index.html

６．研究組織

	氏名 （ローマ字氏名） （研究者番号）	所属研究機関・部局・職 （機関番号）	備考
連携研究者	小安　　喜一郎 (Koyasu Kiichiro) (20508593)	東京大学・理学（系）研究科（研究院）・准教授 (12601)	
連携研究者	高野　慎二郎 (Takano Shinjiro) (40783957)	東京大学・理学（系）研究科（研究院）・助教 (12601)	