

令和 5 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：2020～2022

課題番号：20H00370

研究課題名(和文) 構造規定された有機修飾金属超原子の創製と電子構造の評価

研究課題名(英文) Creation and characterization of electronic structures of organic-modified metal superatoms with well-defined geometric structures

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) 34,500,000円

研究成果の概要(和文)：有機配位子で保護された金・銀クラスター(修飾超原子)は、サイズ・組成・形状・化学修飾などの構造因子に依存した特異的な性質を示すことから、新しい機能単位として期待されている。本研究では、構造因子が精密に制御された多様な修飾超原子を選択的かつ大量に合成する方法を開発した。さらに、単結晶X線構造解析や光電子分光法などによって幾何・電子構造を評価し、蛍光特性、円二色性、触媒性能などの基礎物性との相関を明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究は、修飾超原子の特徴的な構造因子に対して、電子構造がどのような影響を受け、どのような分子機構で物性や機能が変調・創出されるか？という核心的な問いに端を発している。本研究の成果は、修飾超原子をナノスケールの人工原子として体系化するための分子科学的な基盤の構築に資するとともに、修飾超原子の機能開拓のための構造因子の制御に対する合理的な指針を提示するものである。

研究成果の概要(英文)：Gold and silver clusters protected by organic ligands (modified superatoms) are expected to be novel functional units because they exhibit specific properties depending on structural factors such as size, composition, shape, and chemical modifications. In this study, we have developed a selective and large-scale synthesis method for a variety of modified superatoms with precisely controlled structural factors. Furthermore, the geometrical and electronic structures were characterized by single crystal X-ray structural analysis and photoelectron spectroscopy, and correlations with basic physical properties such as fluorescence properties, circular dichroism, and catalytic performance were clarified.

研究分野：ナノサイエンス

キーワード：金属クラスター 金属超原子 金属超原子分子 電子構造 幾何構造

1. 研究開始当初の背景

粒径が数ナノメートル以下で、数百個以下の金属原子からなる金属クラスターは、いわゆる金属ナノ粒子やバルク状態の金属とは異なる原子配列(例えば、正20面体)をとり、離散化された電子構造を持つ(図1)。その結果、金属クラスターは、金属元素に対する通念を覆す物性や機能を発現する。さらに、構成原子数(サイズ)・合金組成・形状によって、物性や機能が劇的に変化することから、多様な機能性ナノ物質の宝庫として期待されている。特に、金・銀などの貨幣金属原子からなるクラスターの安定性や反応性が電子構造と密接に関連することが分子線実験や理論計算によって明らかにされている。

一方、貨幣金属クラスターの化学合成が近年急激に発展しており、これまでに、ホスフィン(-PR₃)、チオラート(-SR)、アルキニル(-C≡CR)、N-ヘテロ環状カルベンなどの有機配位子や高分子で保護されたさまざまな金や銀のクラスターが合成されている。正20面体構造のAu₁₃クラスターでは、一般の原子軌道(1s, 1p軌道など)に形状が類似した1S, 1P, 1Dなどと呼ばれる軌道(超原子軌道)が形成され、Au原子の6s軌道由来の価電子8個が(1S)²(1P)⁶という閉殻の電子配置をとることで大きく安定化されている。このような電子構造の類似性から、配位子で保護された金・銀クラスターは「有機修飾された金属超原子(以下では修飾超原子と記す)」とみなすことができる。修飾超原子は、サイズ・組成・形状・化学修飾など、固有の構造因子を持つ。すなわち、価電子が閉じ込められているポテンシャルの形状はこれらの構造因子に応じて変化し、その結果修飾超原子の電子構造や物性・機能が変調を受ける。しかし、金属超原子のサイズ・合金組成や混合様式・全体の形状・表面修飾の方法や状態に応じて、超原子軌道のエネルギー位置・価電子の空間分布・超原子軌道のエネルギー分裂がどのように変化するかについては、統一的理解が得られていないのが現状である。

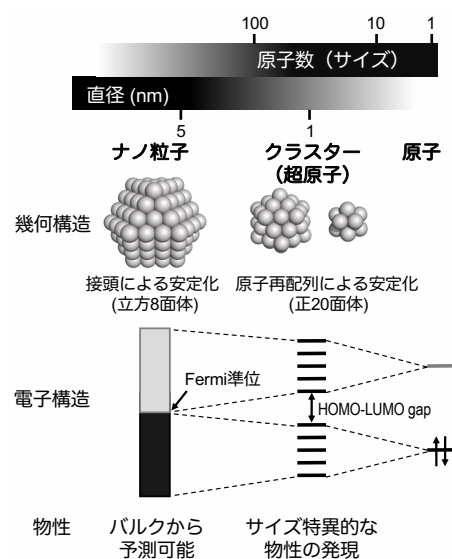


図1. 貨幣金属クラスター(超原子)。

2. 研究の目的

修飾超原子の特徴的な構造因子に対して、電子構造がどのような影響を受け、どのような分子機構で物性や機能が変調・創出されるか?は、修飾超原子の新規物質としての潜在能力を評価する上での根源的な問いである。この問いを解明することで、修飾超原子をナノスケールの人工原子として体系化するための分子科学的な基盤が構築されるだけでなく、機能開拓のための構造因子の制御に対する合理的な指針を提示することが可能となる。そこで本研究では、下記を達成することを目的とする。

1) 革新的な湿式合成・単結晶 X 線構造解析・気相での構造評価の統合的なアプローチによって、修飾超原子のサイズ・組成・形状・化学修飾などの構造因子と電子構造との相関を分子科学的に解明する。

2) 基礎学理に裏打ちされた設計指針に基づいて新機能を創出する。具体的には、電子構造が密接に関与する蛍光特性、円二色性、電気化学触媒性能などを対象として機能開拓を目指す。

3. 研究の方法

サイズ・組成・形状・化学修飾などの構造因子が精密に制御された多様な修飾超原子を、選択的かつ大量に合成する方法の開発を目指す。超原子の表面修飾剤として、アルキンや N-ヘテロ環状カルベン、及び多座配位子を用いることで、新規の超原子の合成を目指す。また、単離した超原子に対してヒドリドを吸着することで有機金属錯体に対する求核性を誘起し、多様な修飾超原子へと高選択的かつ高効率に変換する方法を確立する。さらに、溶液中での修飾超原子同士の自発的な金属交換反応や電子移動反応を利用して、新規の合金超原子や閉殻電子系超原子を合成する。

得られた修飾超原子の化学組成は、エレクトロスプレーイオン化(ESI)、およびマトリックス支援レーザー脱離イオン化(MALDI)質量分析装置を用いて決定する。単離された全ての修飾超原子に対して単結晶 X 線構造解析による構造決定を試みる。また修飾超原子を気相に孤立させ、熱安定性・金属超原子と有機配位子の結合の強さ・超原子軌道の電子束縛エネルギー(電子親和力)などを、衝突誘起解離質量分析法、光解離質量分析法、光電子分光法を用いて評価する。本研究では、自作の磁気ボトル型光電子分光器に対して新たにイオントラップを導入することで、イオン強度を向上させ測定時間の短縮・スペクトルの S/N 比の改善を目指す。さらに、密度汎関

数法 (DFT) 計算を用いて、実験結果に対する合理的な説明を加えた。

4. 研究成果

・合金超原子の合成と評価

正二十面体 Au_{13} 超原子を基盤プラットフォームとして、中心金属を異種原子 M に置き換えた一連の配位子保護超原子 $M@Au_{12}$ を精密かつ大量 (数 10–100 mg) に合成し (図 2)、その電子構造、フォトルミネッセンス (PL)、光触媒能に対するドーピング効果を明らかにした。

ジホスフィン保護合金クラスター群 $[MAu_{12}(dppm)_6]^{n+}$ ($dppm = Ph_2PCH_2PPh_2$, $M = Re, Ru, Rh, Ir$) (以下では MAu_{12-m} と記す) を合成し、単結晶 X 線構造解析によって正二十面体構造の $M@Au_{12}(8e)$ 超原子をコアとして持つことを確認した。これらの PL 特性を調べたところ、 $RuAu_{12-m}$ が 40% 程度という高い発光量子収率 (PLQY) を示すこと、および溶存酸素によってほぼ完全に消光されることを見出した。発光スペクトルの温度依存性から、室温では効率的な項間交差によって T_1 状態からのリン光を示し、低温では項間交差がエネルギー障壁により抑制されることで S_1 状態からの蛍光を示すものと結論した。また、 $M@Au_{12}$ ($M = Ru, Rh, Ir$) 超原子が $(1S)^2(1P)^6$ の電子配置を持つのに対して、 $Re@Au_{12}$ が $(1S)^2(1P)^6(1D)^{10}$ という 18 電子閉殻構造を持つことを理論的に予想した。 $ReAu_{12-m}$ は強い発光を示し (PLQY=0.67)、輻射緩和の速度定数は $RuAu_{12-m}$ よりも 7 倍程度向上するなど、特異な電子構造の影響が示唆された。

別のジホスフィン $dppe$ ($Ph_2PC_2H_4PPh_2$) で保護された合金クラスター群 $[M@Au_{12}(dppe)_5Cl_2]^{n+}$ ($M = Rh, Pd, Ir, Pt$) (以下では MAu_{12} と記す) の大量合成に成功し、単結晶 X 線構造解析によって正二十面体構造の $M@Au_{12}(8e)$ 超原子をコアとして持つことを明らかにした。また、ドーパントの族が小さくなるほど、また周期が大きくなるほど、 MAu_{12} の HOMO-LUMO ギャップが広がり、純金超原子 Au_{13} よりも圧倒的に高い PLQY を示すことを見出した。 MAu_{12} と MAu_{12-m} の PLQY と HOMO-LUMO ギャップの間の相関から、PLQY の劇的な向上は HOMO-LUMO ギャップの増大による励起状態の無輻射緩和の抑制が主要因であると結論した。 MAu_{12} ($M = Ir, Pt, Rh$) の発光は、溶存酸素によってほぼ完全に消光され、一重項酸素を発生することから、三重項状態からのリン光に帰属した。さらに、 MAu_{12} ($M = Ir, Pt, Rh$) が、bisenone の [2+2] 環化付加反応に対して光触媒として働くことを初めて見出した。光励起状態が還元剤として作用する反応機構を提唱した。

$IrAu_{12}$ の高い発光量子収率に基づいて、高輝度な円偏光発光 CPL を示す超原子の合成を達成した。 $IrAu_{12}$ の $dppe$ 配位子を軸不斉を持つジホスフィン配位子 DIPAMP に置き換えて、鏡像異性体 $[IrAu_{12}((R,R)\text{-DIPAMP})_5Cl_2]^+$ ($IrAu_{12-R}$) と $[IrAu_{12}((S,S)\text{-DIPAMP})_5Cl_2]^+$ ($IrAu_{12-S}$) を得た。 $IrAu_{12-R/S}$ 超原子のキラルな光学特性を非ドーパント体の $Au_{13-R/S}$ 超原子と比較した。 $IrAu_{12-R/S}$ 超原子は $Au_{13-R/S}$ 超原子よりも大きな円二色性を示し、その原因が Ir 原子のドーパによる超原子コアのねじれの増幅であることを明らかにした。また、 $IrAu_{12-R/S}$ の発光量子収率 (約 70%) が $Au_{13-R/S}$ の値 (約 15%) よりも高いことを反映して、 $IrAu_{12-R/S}$ の CPL 輝度は $Au_{13-R/S}$ 超原子の 5 倍程度となった。

3 元合金クラスター $PdAu_6Ag_8(SArF)_6(PPh_3)_6$ ($PdAu_6Ag_8$), $PtAu_6Ag_8(SArF)_6(PPh_3)_6$ ($PtAu_6Ag_8-1$) および $[PtAu_6Ag_8(SArF)_7(PPh_3)_5]^+$ ($PtAu_6Ag_8-2$) ($ArF = 3,5\text{-}(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3$) を、ヒドリドドーパ超原子 $[HMAu_8(PPh_3)_8]^+$ の変換反応により合成した。単結晶 X 線構造解析によって、3 元素が原子レベルで規則配列した $M@Au_6Ag_6(8/6e)$ ($M = Pd, Pt$) 超原子をコアとして持つことを明らかにした。興味深いことに、 $PtAu_6Ag_6-1$ の 1 つの PPh_3 配位子を $SArF$ に置換して $PtAu_6Ag_6-2$ とすることで、PLQY が 0.01 から 0.27 に劇的に増大した。

一方、チオレート保護 3 元合金クラスター群 $[XYAu_{23}(PET)_{18}]^{n-}$ ($PET = SC_2H_4Ph$; $X = Pt, Pd$; $Y = Cd, In$) を合成し、単結晶 X 線構造解析によって、 X が中心、 Y が表面に位置選択的にドーパされた正二十面体 $X@Au_{11}Y(8e)$ 超原子をコアとして持つことを明らかにした。ドーパント X, Y が $[XYAu_{23}(PET)_{18}]^{n-}$ の電子構造に及ぼす効果を調べたところ、HOMO-LUMO ギャップは元素 Y よりも元素 X の影響が支配的であった。興味深いことに、元素 X と Y を共ドーパすることによる PLQY の増強率は、 X および Y を単独でドーパした際の PLQY の増強率の積と一致した。この結果は、ドーパント X および Y が独立した機構で PL を促進することを示している。

・超原子分子の合成

複数の超原子が数原子を共有しながら部分的に融合した異方性の高い構造 (超原子分子) を持つ超原子を合成し構造・物性を評価した。

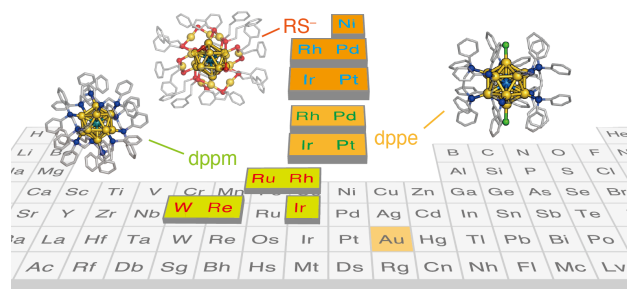


図 2. 精密・大量合成に成功した合金超原子 $M@Au_{12}$ 群。保護配位子 $dppm$, $dppe$, RS はそれぞれ $Ph_2P(CH_2)PPh_2$, $Ph_2P(CH_2)_2PPh_2$, $Ph(CH_2)_2S$ を表す。図中の構造は、単結晶 X 線構造解析によって決定した代表的な幾何構造。

高高い分子構造を持つ 2,4,6-トリイソプロピルベンジルメルカプタン (TipbSH) を保護配位子として用いることで、硫黄原子を含んだ新規金クラスター $\text{Au}_{18}\text{S}_2(\text{STipb})_{12}$ を得た。単結晶 X 線構造解析によって、歪んだ八面体型の Au_6 コアを 2 個の三座配位子 $\text{S}[\text{Au}_2(\text{STipb})_2]_3$ が保護した骨格構造を持つことを明らかにした。 Au_6 コアは構造が正 8 面体から大きく歪んでおり、三座配位子 $\text{S}[\text{Au}_2(\text{STipb})_2]_3$ の立体的な反発によって開殻系の超原子 Au_3 間の結合性相互作用が制約された会合体と見なすのが妥当である。実際に、 $\text{Au}_{18}\text{S}_2(\text{STipb})_{12}$ の電子軌道の形状を DFT 計算によって精査したところ、 Au_6 コアの寄与が明らかな HOMO-8 軌道においてすら、相対する Au_3 の間に電子分布が見られなかった。

高高い構造を持つビス (2,4,6-トリメチルベンジル) ベンズイミダゾリウム-2-イリデン ($\text{MesCH}_2\text{Bimy}$) で保護された金クラスター $[\text{Au}_{10}(\text{MesCH}_2\text{Bimy})_6\text{X}_3]^+$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) を合成した。単結晶 X 線構造解析によって、トロイダル形の $\text{Au}_{10}(6e)$ 超原子コアを持つことがわかった。 $[\text{Au}_{10}(\text{MesCH}_2\text{Bimy})_6\text{X}_3]^+$ は、 $\text{X} = \text{Cl}$ の場合には安定であるが、 $\text{X} = \text{Br}$ の場合には溶媒や対イオンによって $[\text{Au}_{25}(\text{MesCH}_2\text{Bimy})_{10}\text{Br}_8]^+$ と $[\text{Au}_{25}(\text{MesCH}_2\text{Bimy})_{10}\text{Br}_7]^{2+}$ へと転換し、 $\text{X} = \text{I}$ の場合にはより容易に Au_{25} への転換反応が進行した。得られた Au_{25} クラスターは、閉殻の $\text{Au}_{13}(8e)$ 超原子が 1 原子を共有してできた双二十面体型の超原子分子 $\text{Au}_{25}(16e)$ に対応する。 Au_{10} とは対照的に、 Au_{25} の PLQY は約 15% まで向上した。

3 個のヒドリドを含む N-ヘテロ環状カルベンで保護された金クラスター $[\text{Au}_{24}(\text{NHC})_{14}\text{Cl}_2\text{H}_3]^{3+}$ を合成した。このクラスターは、正二十面体型の Au_{13} 超原子の 1 つの頂点が欠損した $\text{Au}_{12}(8e)$ ユニットの、3 原子からなる面で付着した二量体構造を持つ。ESI-MS と核磁気共鳴分析法で検出された 3 個のヒドリドは、 Au_{12} の接合部の 3 本の Au-Au 結合を架橋していることが DFT 計算によって明らかになった。この超原子分子 Au_{24} が、 CO_2 の電気化学還元反応に対して高活性な触媒として働くことを見出した。

あらかじめ用意した超原子を使って超原子分子を合成する方法 (超原子融合法) を開発した。ホスフィン保護合金クラスター $[\text{MAu}_8(\text{PPh}_3)_8]^{2+}$ ($\text{M} = \text{Pd}, \text{Pt}$) にヒドリドをドープレし、チオラート保護合金クラスター $\text{M}'\text{Au}_{24}(\text{SR})_{18}$ ($\text{M}' = \text{Pd}, \text{Pt}$) と反応させることで、双二十面体 $\text{MM}'\text{Au}_{21}$ コアを持つ合金クラスター $\text{MM}'\text{Au}_{36}(\text{SR})_{24}$ が高効率で得られた。ここで得た $\text{MM}'\text{Au}_{21}$ コアは、Pd と Pt が共に第 10 族元素であることから、電子的には等核の 2 超原子分子に対応する。一方、 $[\text{Au}_9(\text{PPh}_3)_8]^{3+}$ を $\text{M}'\text{Au}_{24}(\text{SR})_{18}$ ($\text{M}' = \text{Au}, \text{Pd}, \text{Pt}$) と反応させることで、双二十面体 $\text{M}'\text{Au}_{22}$ をコアとする電子的に異核の超原子分子 $\text{M}'\text{Au}_{37}(\text{SR})_{24}$ ($\text{M}' = \text{Au}, \text{Pd}, \text{Pt}$) の選択的合成と単結晶 X 線構造解析に成功した。

・配位子による物性制御

FCC 構造の $\text{Au}_{13}(8e)$ 超原子コアを持つ $[\text{Au}_{23}(\text{SCy})_{16}]^-$ ($\text{CySH} = \text{cyclohexanethiol}$) に対して、デンドロンチオール ($\text{DnSH}, n = 1, 2$) を配位子交換法で導入した。D1S 配位子を導入することで一部が Au_{41-46} へと凝集したが、D2S 配位子についてはクラスター構造を保持したまま最大 12 個導入することに成功した。導入前の $[\text{Au}_{23}(\text{SCy})_{16}]^-$ の PLQY は 0.3% 程度であったが、最終生成物 $[\text{Au}_{23}(\text{SCy})_4(\text{SD}_2)_{12}]^-$ では 4.5% と、15 倍も増加した。これは、隣接する D2S 配位子間が CH- π 及び π - π 相互作用を介して $[\text{Au}_{23}(\text{SCy})_{16-x}(\text{SD}_2)_x]^-$ の Au_{13} 超原子コアを強固にし、無輻射緩和を抑制することを示唆している。

我々は、 $\text{Pt}@\text{Au}_{12}(8e)$ 閉殻超原子コアを持つチオラート保護合金クラスター $[\text{PtAu}_{24}(\text{PET})_{18}]^{2-}$ から、準閉殻の $\text{Pt}@\text{Au}_{12}(6e)$ 超原子コアを持つ $[\text{PtAu}_{24}(\text{PET})_{18}]^0$ に対して、溶液中で自発的な電子移動が進行することを発見した (*JACS* 2019)。本年度は、電子移動反応の機構に関する知見を得るために、絶縁層の厚さが反応速度に及ぼす影響を調べた。具体的には、 n -アルカンチオラート配位子で保護された $[\text{PtAu}_{24}(\text{SCn})_{18}]^{2-}$ と $[\text{PtAu}_{24}(\text{SCm})_{18}]^0$ ($\text{SCn} = \text{SC}_n\text{H}_{2n+1}$, $\text{SCm} = \text{SC}_m\text{H}_{2m+1}$; $n, m = 2-16$) を系統的に合成し、混合によって開始される電子移動過程を吸収分光法によって実時間追跡した。その結果、合計鎖長 $n+m$ が 4-12 の範囲では合計鎖長と共に k_{ET} の値が減少したのに対し、12-32 の範囲では合計鎖長と共に k_{ET} が単調に増加する傾向が見られた。前者の鎖長依存性は、アルキル鎖が長いほど 1P 超原子軌道の重なりが小さくなり、電子移動が阻害されることで理解できる。一方、後者の鎖長依存性は、鎖長の伸長と共に電子移動を促進する新たな機構が存在することを表している。鎖長の伸長と共にクラスター同士のファンデルワールス相互作用が強くなり、その結果電子移動反応の中間体であるクラスター-2 量体の寿命が延びることで電子移動が促進されているものと考えられる。ESI-MS を用いて反応溶液を分析したところ、合計鎖長が長いほど 2 量体 $[\text{PtAu}_{24}(\text{SC}_n\text{H}_{2n+1})_{18} \cdot \text{PtAu}_{24}(\text{SC}_m\text{H}_{2m+1})_{18}]^{2-}$ の生成量が大きかったことは、この機構を支持している。

水素発生反応 (HER) に対する $\text{Au}_{25}(\text{L})_{18}$ と $\text{PtAu}_{24}(\text{L})_{18}$ の触媒活性に対する配位子 ($\text{L} = \text{C}=\text{CAr}^{\text{F}}$, $\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph}$) の効果を調べた。 Au_{13} 超原子に対しては、チオラート配位子よりもアルキニル配位子で保護する方が HER 活性が向上することがわかった。この配位子効果は、プロトン化を伴う律速段階が、 $\text{Au}_{25}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{18}$ よりもより電子豊富な $\text{Au}_{25}(\text{C}=\text{CAr}^{\text{F}})_{18}$ によって促進されるためと説明できる。一方 $\text{Pt}@\text{Au}_{12}$ 超原子の HER 活性は Au_{13} 超原子よりも高いが、配位子の影響はほとんど受けなかった。配位子効果がほとんど見られなかった理由として、律速段階が $[\text{PtAu}_{24}(\text{L})_{18}]^{2-}$ の還元再生段階へと変化したことによるものと結論した。

$\text{Au}_{11}(8e)$ 超原子コアを持つジホスフィン保護金クラスター $[\text{Au}_{11}(\text{DP})_4\text{L}_2]^+$ (DP と L はそれぞれキラルなジホスフィン、アキラルなアニオン配位子を表す) の円二色性に対する、 π 電子系の

効果を系統的に検討した。キラルDPの π 電子系とAu₁₁のコアとの距離を縮めると、[Au₁₁(DP)₄L₂]⁺の異方性因子は300–450 nmの範囲で増大したが、アキラルLの π 電子系を伸ばすと、異方性因子は増大しなかった。この傾向は、キラルな π 電子系が金コアに近接することで光学活性が増幅されるという我々の以前の提案 (*J. Phys. Chem. Lett.* 2016) を支持するものである。

・気相分光による超原子の電子構造評価

自作の質量選別光電子分光装置では、化学的に合成した修飾超原子をESI法によって非破壊的に飛行時間型(TOF)質量分析装置に導入し、質量を選別した後にパルスレーザー光を照射することで電子を脱離する。全立体角に放出された脱離電子を磁力線で捕集し、検出器までの飛行時間を計測することで光電子スペクトルを得る。本研究では四重極リニアイオントラップを新たに設計・導入し、標的イオンを蓄積した後にTOF型質量分析装置に導入することで、イオン強度を100倍以上に増強することに成功した。これにより、光電子スペクトルのS/N比が飛躍的に向上し、測定対象が飛躍的に拡充された。光電子スペクトルから断熱電子親和力(AEA)などの基礎物性値を決定した。

改良した装置を用いて、以前に報告した配位子保護金/銀超原子の光電子スペクトルの再検討を行ったところ、従来の装置で測定したスペクトルには多光子過程が含まれており、電子親和力を過小評価していたことが明らかになった。特に、[Au₂₅(PET)₁₈]⁻について光電子強度のレーザー強度依存性の測定やナノ秒Nd:YAGレーザーを2台用いたポンプ-プローブ光電子分光による詳細な解析を行い、多光子過程の光電子シグナルは長寿命(100 ns)の光励起状態を経由したものと結論した。一方で、異種金属のドーブや配位子による超原子軌道エネルギーの変調は、定性的には影響を受けなかった。また、イオン強度の向上により短波長のArFエキシマーレーザー(193 nm, 6.42 eV)を用いた光電子分光を十分なS/N比で測定できるようになり、超原子1P軌道に帰属される明瞭なピークを初めて観測することができた。これらの配位子保護超原子の電子構造に関する本質的な情報は、超原子軌道への理解と制御指針を与えるとともに、量子化学計算の精度を評価する基準ともなる重要な結果である。

極性の異なる2種類のアルキニル配位子で保護された[PdAu₂₄(L₁)_{18-x}(L₂)_x]²⁻ (L₁ = C≡CAr^F; L₂ = C≡CPh; x = 0–6) を合成し、質量選別したのちに光電子スペクトルを計測することで、超原子コアPd@Au₁₂の占有軌道のエネルギー準位が配位子の電子吸引性によってどのように変化するかを調べた。光電子スペクトルから、配位子をL₁からL₂に置換する毎に、[PdAu₂₄(L₁)_{18-x}(L₂)_x]²⁻のAEAの値が約80 meVずつ低下する様子が明らかになった。この傾向を外挿すると、18個のL₁配位子が全てL₂に置き変わった場合、超原子のHOMOレベルは1.4 eVも上昇することが予想された。この結果は、配位子の極性が超原子の電子構造の制御因子となりうることを示す結果である。

前述した[PtAu₂₄(SCn)₁₈]²⁻から[PtAu₂₄(SCm)₁₈]⁰への自発的電子移動の反応エネルギーは、下式で与えられる。

$$\Delta E = AEA([\text{PtAu24}]^-) - AEA([\text{PtAu24}]^0)$$

ここで、AEA([\text{PtAu24}]^-)およびAEA([\text{PtAu24}]^0)は、それぞれ[PtAu₂₄(SCn)₁₈]²⁻および[PtAu₂₄(SCm)₁₈]⁰の断熱電子親和力である。本年度は ΔE を見積もるために、[PtAu₂₄(SCn)₁₈]²⁻と[PtAu₂₄(SCm)₁₈]⁰の光電子分光法スペクトルを測定し、その立ち上がりからAEA値を決定した。その結果、鎖長によらず、電子移動反応が2 eV程度発熱過程となることが明らかになった。

チオラートで保護された銀超原子は、金超原子よりも多彩な界面構造を取ることが知られている。界面構造が超原子軌道に与える影響を調べるため、X@Ag₁₂ (X = Ag, Au) コアが4個の三座ユニット[Ag(SR)₃]²⁻で保護された[XAg₁₆(SR)₁₂]³⁻ (X = Ag, Au)の電子構造を光電子分光法とDFT計算を用いて評価した。興味深いことに、脱離レーザーの波長に依らず1.5 eVの運動エネルギーを持つ光電子シグナルが観測された。このシグナルを電子励起状態からの共鳴トンネル電子脱離によるものと帰属した。また、LUMOである超原子1D軌道がX=Ag, Auについてそれぞれ真空準位よりも1.51, 1.62 eVだけ上に位置していることを明らかにした。さらに、光電子スペクトルの立ち上がりから超原子1P軌道の電子束縛エネルギーをX=Ag, Auについてそれぞれ0.23, 0.29 eVと決定した。[XAg₁₆(SR)₁₂]³⁻ (X = Ag, Au)の超原子1P軌道は典型的な銀超原子[XAg₂₄(SR)₁₈]⁻ (X = Ag, Au)よりも3.73, 3.71 eVの不安定化を受けており、これはクラスター全体の電荷が-1から-3へと増大したことによるものと結論した。

双二十面体Au₂₃コアを有するAu₃₈(SR)₂₄は14個の価電子を持ち、理論計算により7電子の超原子2つが超原子価結合により結合した超原子分子とみなせることが報告されている。超原子価結合モデルを実験的に検証することを目的として、ヘテロ超原子分子負イオン超原子分子[MAu₃₇(PET)₂₄]⁻ (M = Pd, Pt)の選択的合成と気相光電子分光を行った。[Au₉(PPh₃)₈]³⁺にヒドリドをドーブし、チオラート保護金クラスターMAu₂₄(PET)₁₈ (M = Pd, Pt)と反応させることで、双二十面体MAu₂₂をコアとするMAu₃₇(PET)₂₄ (M = Pd, Pt)の選択的合成と単結晶X線構造解析に成功した。さらに、MAu₃₇(PET)₂₄の溶液に還元剤を添加することで負イオンの閉殻系超原子分子[MAu₃₇(PET)₂₄]⁻を得た。この気相光電子スペクトルには、立ち上がりに2つのピークが観測された。これは、理論計算から求めた超原子分子の状態密度とよく一致しており、低エネルギー側のピークが2つの超原子の反結合性 π 結合と結合性 σ 結合に由来し、高エネルギー側のピークが2つの超原子の結合性 π 結合であることを明らかにした。これは理論的に提唱された超原子価結合モデルを実験的に支持する結果である。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計46件（うち査読付論文 46件 / うち国際共著 5件 / うちオープンアクセス 14件）

| | |
|---|---------------------------|
| 1. 著者名 Takano Shinjiro, Ito Emi, Nakamura Toshikazu, Tsukuda Tatsuya | 4. 巻 127 |
| 2. 論文標題 Effect of Group-10 Element M (Ni, Pd, Pt) on Electronic Structure of IcosaheEffect of group-10 element M (Ni, Pd, Pt) on electronic structure of icosahedral M@Au ₁₂ cores of MAu ₂₄ L ₁₈ (L = alkynyl, thiolate) | 5. 発行年 2023年 |
| 3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry C | 6. 最初と最後の頁 4360 ~ 4366 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.2c09037 | 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 Sakamoto Kosuke, Masuda Shinya, Takano Shinjiro, Tsukuda Tatsuya | 4. 巻 13 |
| 2. 論文標題 Partially thiolated Au ₂₅ cluster anchored on carbon support via multiple vdW interaction: active and robust catalyst for aerobic oxidation of alcohols | 5. 発行年 2023年 |
| 3. 雑誌名 ACS Catalysis | 6. 最初と最後の頁 3263 ~ 3271 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acscatal.2c06197 | 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, Nakashima Takuya, Takano Shinjiro, Shichibu Yukatsu, Konishi Katsuaki, Kawai Tsuyoshi, Tsukuda Tatsuya | 4. 巻 11 |
| 2. 論文標題 IrAu ₁₂ superatom modified by chiral diphosphines: doping-induced enhancement of chiroptical activities | 5. 発行年 2023年 |
| 3. 雑誌名 Journal of Materials Chemistry C | 6. 最初と最後の頁 3095 ~ 3100 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D2TC05321G | 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 Nakamura Katsunosuke, Ito Shun, Koyasu Kiichirou, Tsukuda Tatsuya | 4. 巻 25 |
| 2. 論文標題 Effect of total charge on the electronic structure of thiolate-protected X@Ag ₁₂ superatoms (X = Ag, Au) | 5. 発行年 2023年 |
| 3. 雑誌名 Physical Chemistry Chemical Physics | 6. 最初と最後の頁 5955 ~ 5959 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D2CP05079J | 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 Suyama Megumi, Takano Shinjiro, Tsukuda Tatsuya | 4. 巻 145 |
| 2. 論文標題 Spontaneous intercluster electron transfer X ₂ - + X ⁰ X- + X- (X = PtAu ₂₄ (SCnH _{2n+1}) ₁₈) in solution: promotion by long alkyl chains | 5. 発行年 2023年 |
| 3. 雑誌名 Journal of the American Chemical Society | 6. 最初と最後の頁 3361 ~ 3368 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/jacs.2c09391 | 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 Ito Emi, Ito Shun, Takano Shinjiro, Nakamura Toshikazu, Tsukuda Tatsuya | 4. 巻 2 |
| 2. 論文標題 Super valence bonding in bi-icosahedral cores of [M ₁ Au ₃₇ (SC ₂ H ₄ Ph) ₂₄]- (M = Pd, Pt): fusion-mediated synthesis and anion photoelectron spectroscopy | 5. 発行年 2022年 |
| 3. 雑誌名 JACS Au | 6. 最初と最後の頁 2627 ~ 2634 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/jacsau.2c00519 | 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, Masuda Shinya, Takano Shinjiro, Harano Koji, Kikkawa Jun, Tsukuda Tatsuya | 4. 巻 16 |
| 2. 論文標題 Synergistically activated Pd atom in polymer-stabilized Au ₂₃ Pd ₁ cluster | 5. 発行年 2022年 |
| 3. 雑誌名 ACS Nano | 6. 最初と最後の頁 16932 ~ 16940 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsnano.2c06996 | 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 Iwamoto Masashi, Koyasu Kiichirou, Konuma Takeki, Tsuruoka Kazuyuki, Muramatsu Satoru, Tsukuda Tatsuya | 4. 巻 803 |
| 2. 論文標題 Temperature effect on photoelectron spectra of AuCO ₂ -;: relative stability between physisorbed and chemisorbed isomers | 5. 発行年 2022年 |
| 3. 雑誌名 Chemical Physics Letters | 6. 最初と最後の頁 139823 ~ 139823 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.cplett.2022.139823 | 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, Nakashima Takuya, Iwasa Takeshi, Taketsugu Tetsuya, Tsukuda Tatsuya | 4. 巻 61 |
| 2. 論文標題 Doping-mediated energy-level engineering of M@Au ₁₂ superatoms (M = Pd, Pt, Rh, Ir) for efficient photoluminescence and photocatalysis | 5. 発行年 2022年 |
| 3. 雑誌名 Angewandte Chemie International Edition | 6. 最初と最後の頁 e202207290 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/anie.202207290 | 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, Tasaka Yuriko, Nakamura Katsunosuke, Fujiwara Yuki, Hirata Keisuke, Koyasu Kiichirou, Tsukuda Tatsuya | 4. 巻 13 |
| 2. 論文標題 Electron affinities of ligated icosahedral M ₁₃ superatoms revisited by gas-phase anion photoelectron spectroscopy | 5. 発行年 2022年 |
| 3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry Letters | 6. 最初と最後の頁 5049 ~ 5055 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcllett.2c01284 | 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, Ito Shun, Kim Kuenhee, Nakamura Katsunosuke, Kitazawa Hirokazu, Hayashi Shun, Koyasu Kiichirou, Tsukuda Tatsuya | 4. 巻 126 |
| 2. 論文標題 Correction to "Photoinduced Thermionic Emission from [M ₂₅ (SR) ₁₈]- (M = Au, Ag) Revealed by Anion Photoelectron Spectroscopy" | 5. 発行年 2022年 |
| 3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry C | 6. 最初と最後の頁 8965 ~ 8966 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.2c02963 | 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 Hasegawa Shingo, Masuda Shinya, Takano Shinjiro, Harano Koji, Tsukuda Tatsuya | 4. 巻 12 |
| 2. 論文標題 Polymer-stabilized Au ₃₈ cluster: atomically precise synthesis via digestive ripening and characterization of atomic structure and oxidation catalysis | 5. 発行年 2022年 |
| 3. 雑誌名 ACS Catalysis | 6. 最初と最後の頁 6550 ~ 6558 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acscatal.2c01355 | 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 Kulkarni Viveka K., Khirak Behnam Nourmohammadi, Takano Shinjiro, Malola Sami, Albright Emily L., Levchenko Tetyana I., Aloisio Mark D., Dinh Cao-Thang, Tsukuda Tatsuya, Hakkinen Hannu, Crudden Cathleen M. | 4. 巻 144 |
| 2. 論文標題 N-Heterocyclic carbene-stabilized hydrido Au ₂₄ nanoclusters: synthesis, structure, and electrocatalytic reduction of CO ₂ | 5. 発行年 2022年 |
| 3. 雑誌名 Journal of the American Chemical Society | 6. 最初と最後の頁 9000 ~ 9006 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/jacs.2c00789 | 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 Lummis Paul A., Osten Kimberly M., Levchenko Tetyana I., Sabooni Asre Hazer Maryam, Malola Sami, Owens-Baird Bryan, Veinot Alex J., Albright Emily L., Schatte Gabriele, Takano Shinjiro, Kovnir Kirill, Stamplecoskie Kevin G., Tsukuda Tatsuya, Hakkinen Hannu, Nambo Masakazu, Crudden Cathleen M. | 4. 巻 2 |
| 2. 論文標題 NHC-stabilized Au ₁₀ nanoclusters and their conversion to Au ₂₅ nanoclusters | 5. 発行年 2022年 |
| 3. 雑誌名 JACS Au | 6. 最初と最後の頁 875 ~ 885 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/jacsau.2c00004 | 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 Aikens Christine M., Jin Rongchao, Roy Xavier, Tsukuda Tatsuya | 4. 巻 156 |
| 2. 論文標題 From atom-precise nanoclusters to superatom materials | 5. 発行年 2022年 |
| 3. 雑誌名 The Journal of Chemical Physics | 6. 最初と最後の頁 170401 ~ 170401 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/5.0095770 | 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 Wang Lewei, Omoda Tsubasa, Koyasu Kiichirou, Tsukuda Tatsuya | 4. 巻 27 |
| 2. 論文標題 Controlled Synthesis of Diphosphine-Protected Gold Cluster Cations Using Magnetron Sputtering Method | 5. 発行年 2022年 |
| 3. 雑誌名 Molecules | 6. 最初と最後の頁 1330 ~ 1330 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/molecules27041330 | 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 Masuda Shinya, Takano Shinjiro, Yamazoe Seiji, Tsukuda Tatsuya | 4. 巻 14 |
| 2. 論文標題 Synthesis of active, robust and cationic Au ₂₅ cluster catalysts on double metal hydroxide by long-term oxidative aging of Au ₂₅ (SR) ₁₈ | 5. 発行年 2022年 |
| 3. 雑誌名 Nanoscale | 6. 最初と最後の頁 3031 ~ 3039 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D1NR07493H | 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 Man Renee W. Y., Yi Hong, Malola Sami, Takano Shinjiro, Tsukuda Tatsuya, Hakkinen Hannu, Nambo Masakazu, Crudden Cathleen M. | 4. 巻 144 |
| 2. 論文標題 Synthesis and Characterization of Enantiopure Chiral Bis NHC-Stabilized Edge-Shared Au ₁₀ Nanocluster with Unique Prolate Shape | 5. 発行年 2022年 |
| 3. 雑誌名 Journal of the American Chemical Society | 6. 最初と最後の頁 2056 ~ 2061 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/jacs.1c11857 | 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 Shigeta Taro, Takano Shinjiro, Tsukuda Tatsuya | 4. 巻 61 |
| 2. 論文標題 A Face to Face Dimer of Au ₃ Superatoms Supported by Interlocked Tridentate Scaffolds Formed in Au ₁₈ S ₂ (SR) ₁₂ | 5. 発行年 2021年 |
| 3. 雑誌名 Angewandte Chemie International Edition | 6. 最初と最後の頁 e202113275 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/anie.202113275 | 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 Omoda Tsubasa, Takano Shinjiro, Masuda Shinya, Tsukuda Tatsuya | 4. 巻 57 |
| 2. 論文標題 Decorating an anisotropic Au ₁₃ core with dendron thiolates: enhancement of optical absorption and photoluminescence | 5. 発行年 2021年 |
| 3. 雑誌名 Chemical Communications | 6. 最初と最後の頁 12159 ~ 12162 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D1CC05235G | 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 Li Xiang, Takano Shinjiro, Tsukuda Tatsuya | 4. 巻 125 |
| 2. 論文標題 Ligand Effects on the Hydrogen Evolution Reaction Catalyzed by Au13 and Pt@Au12: Alkynyl vs Thiolate | 5. 発行年 2021年 |
| 3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry C | 6. 最初と最後の頁 23226 ~ 23230 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.1c08197 | 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, Koyasu Kiichirou, Takano Shinjiro, Tsukuda Tatsuya | 4. 巻 12 |
| 2. 論文標題 Critical role of CF3 groups on the electronic stabilization of [PdAu24(C ₆ H ₅ (CF ₃) ₂) ₁₈] ²⁻ as revealed by gas-phase anion photoelectron spectroscopy | 5. 発行年 2021年 |
| 3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry Letters | 6. 最初と最後の頁 10417 ~ 10421 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcllett.1c02906 | 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 Emori Sojiro, Takano Shinjiro, Koyasu Kiichirou, Tsukuda Tatsuya | 4. 巻 155 |
| 2. 論文標題 Chemical transformations of [MAu8(PPh ₃) ₈] ²⁺ (M = Pt, Pd) and [Au9(PPh ₃) ₈] ³⁺ in methanol induced by irradiation of atmospheric pressure plasma | 5. 発行年 2021年 |
| 3. 雑誌名 The Journal of Chemical Physics | 6. 最初と最後の頁 124312 ~ 124312 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/5.0061208 | 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 Shinjo Naoaki, Takano Shinjiro, Tsukuda Tatsuya | 4. 巻 42 |
| 2. 論文標題 Effects of Electron Systems on Optical Activity of Au11 Clusters Protected by Chiral Diphosphines | 5. 発行年 2021年 |
| 3. 雑誌名 Bulletin of the Korean Chemical Society | 6. 最初と最後の頁 1265 ~ 1268 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/bkcs.12363 | 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, Hirai Haru, Nakashima Takuya, Iwasa Takeshi, Taketsugu Tetsuya, Tsukuda Tatsuya | 4. 巻 143 |
| 2. 論文標題 Photoluminescence of doped superatoms M@Au12 (M = Ru, Rh, Ir) homoleptically capped by (Ph ₂)PCH ₂ P(Ph ₂): efficient room-temperature phosphorescence from Ru@Au12 | 5. 発行年 2021年 |
| 3. 雑誌名 Journal of the American Chemical Society | 6. 最初と最後の頁 10560 ~ 10564 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/jacs.1c05019 | 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, Tsukuda Tatsuya | 4. 巻 50 |
| 2. 論文標題 Atomically-ordered trimetallic superatoms M@Au ₆ Ag ₆ (M = Pd, Pt): synthesis and photoluminescence properties | 5. 発行年 2021年 |
| 3. 雑誌名 Chemistry Letters | 6. 最初と最後の頁 1419 ~ 1422 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/cl.210190 | 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, Harano Koji, Tsukuda Tatsuya | 4. 巻 1 |
| 2. 論文標題 New magic Au ₂₄ cluster stabilized by PVP: selective formation, atomic structure and oxidation catalysis | 5. 発行年 2021年 |
| 3. 雑誌名 JACS Au | 6. 最初と最後の頁 660 ~ 668 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/jacsau.1c00102 | 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 Hirano Koto, Takano Shinjiro, Tsukuda Tatsuya | 4. 巻 125 |
| 2. 論文標題 Ligand effects on the structures of [Au ₂₃ L ₆ (C ₆ H ₅) ₉] ²⁺ (L = N-heterocyclic carbene vs phosphine) with Au ₁₇ superatomic cores | 5. 発行年 2021年 |
| 3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry C | 6. 最初と最後の頁 9930 ~ 9936 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.1c02197 | 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 Emi, Takano Shinjiro, Nakamura Toshikazu, Tsukuda Tatsuya | 4. 巻 60 |
| 2. 論文標題 Controlled dimerization and bonding scheme of icosahedral M@Au ₁₂ (M = Pd, Pt) superatoms | 5. 発行年 2021年 |
| 3. 雑誌名 Angewandte Chemie International Edition | 6. 最初と最後の頁 645 ~ 649 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/anie.202010342 | 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, Nakamura Toshikazu, Tsukuda Tatsuya | 4. 巻 59 |
| 2. 論文標題 Understanding Doping Effects on Electronic Structures of Gold Superatoms: A Case Study of Diphosphine-Protected M@Au ₁₂ (M = Au, Pt, Ir) | 5. 発行年 2020年 |
| 3. 雑誌名 Inorganic Chemistry | 6. 最初と最後の頁 17889 ~ 17895 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.inorgchem.0c00879 | 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 Matsuo Atsushi, Hasegawa Shingo, Takano Shinjiro, Tsukuda Tatsuya | 4. 巻 36 |
| 2. 論文標題 Electron-Rich Gold Clusters Stabilized by Poly(vinylpyridines) as Robust and Active Oxidation Catalysts | 5. 発行年 2020年 |
| 3. 雑誌名 Langmuir | 6. 最初と最後の頁 7844 ~ 7849 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.langmuir.0c00812 | 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 Koyasu Kiichirou, Tomihara Ryohei, Nagata Toshiaki, Wu Jenna W. J., Nakano Motoyoshi, Ohshimo Keijiro, Misaizu Fuminori, Tsukuda Tatsuya | 4. 巻 22 |
| 2. 論文標題 Sequential growth of iridium cluster anions based on simple cubic packing | 5. 発行年 2020年 |
| 3. 雑誌名 Physical Chemistry Chemical Physics | 6. 最初と最後の頁 17842 ~ 17846 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D0CP03122D | 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, Koyasu Kiichirou, Takano Shinjiro, Tsukuda Tatsuya | 4. 巻 124 |
| 2. 論文標題 Collision-Induced Reductive Elimination of 1,3-Diynes from [MAu ₂₄ (C CR) ₁₈] ₂ - (M = Pd, Pt) Yielding Clusters of Superatoms | 5. 発行年 2020年 |
| 3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry C | 6. 最初と最後の頁 19119 ~ 19125 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.0c05734 | 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 Koyasu Kiichirou, Tsuruoka Kazuyuki, Kameoka Satoshi, Tsai An-Pang, Tsukuda Tatsuya | 4. 巻 124 |
| 2. 論文標題 Au ₃ Si ₄ - and Au ₄ Si ₄ : Electronically Equivalent but Different Polarity Superatoms | 5. 発行年 2020年 |
| 3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry A | 6. 最初と最後の頁 7710 ~ 7715 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpca.0c05592 | 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 Suyama Megumi, Takano Shinjiro, Tsukuda Tatsuya | 4. 巻 124 |
| 2. 論文標題 Synergistic Effects of Pt and Cd Codoping to Icosahedral Au ₁₃ Superatoms | 5. 発行年 2020年 |
| 3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry C | 6. 最初と最後の頁 23923 ~ 23929 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.0c06765 | 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, Ito Shun, Takano Shinjiro, Koyasu Kiichirou, Tsukuda Tatsuya | 4. 巻 11 |
| 2. 論文標題 Ligand-protected gold/silver superatoms: current status and emerging trends | 5. 発行年 2020年 |
| 3. 雑誌名 Chemical Science | 6. 最初と最後の頁 12233 ~ 12248 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D0SC04100A | 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 17 |
| 2. 論文標題 Toward Controlling the Electronic Structures of Chemically Modified Superatoms of Gold and Silver | 5. 発行年 2021年 |
| 3. 雑誌名 Small | 6. 最初と最後の頁 2001439 ~ 2001439 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/smll.202001439 | 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 Emi, Takano Shinjiro, Nakamura Toshikazu, Tsukuda Tatsuya | 4. 巻 60 |
| 2. 論文標題 Controlled Dimerization and Bonding Scheme of Icosahedral M@Au12 (M=Pt, Pd) Superatoms | 5. 発行年 2020年 |
| 3. 雑誌名 Angewandte Chemie International Edition | 6. 最初と最後の頁 645 ~ 649 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/anie.202010342 | 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, Yamamoto Akira, Hosokawa Saburo, Fukuda Ryoichi, Hara Kenji, Nakamura Mitsutaka, Kamazawa Kazuya, Tsukuda Tatsuya, Yoshida Hisao, Tanaka Tsunehiro | 4. 巻 11 |
| 2. 論文標題 Identification of hydrogen species on Pt/Al2O3 by in situ inelastic neutron scattering and their reactivity with ethylene | 5. 発行年 2021年 |
| 3. 雑誌名 Catalysis Science & Technology | 6. 最初と最後の頁 116 ~ 123 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D0CY01968B | 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, Tsukuda Tatsuya | 4. 巻 94 |
| 2. 論文標題 Exploring Novel Catalysis Using Polymer-Stabilized Metal Clusters | 5. 発行年 2021年 |
| 3. 雑誌名 Bulletin of the Chemical Society of Japan | 6. 最初と最後の頁 1036 ~ 1044 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/bcsj.20200377 | 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, Tsukuda Tatsuya | 4. 巻 143 |
| 2. 論文標題 Chemically Modified Gold/Silver Superatoms as Artificial Elements at Nanoscale: Design Principles and Synthesis Challenges | 5. 発行年 2021年 |
| 3. 雑誌名 Journal of the American Chemical Society | 6. 最初と最後の頁 1683 ~ 1698 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/jacs.0c11465 | 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, Hakkinen Hannu | 4. 巻 125 |
| 2. 論文標題 The Journal of Physical Chemistry C Virtual Special Issue on Metal Clusters, Nanoparticles, and the Physical Chemistry of Catalysis | 5. 発行年 2021年 |
| 3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry C | 6. 最初と最後の頁 4927 ~ 4929 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.1c01096 | 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 Osugi Satoshi, Takano Shinjiro, Masuda Shinya, Harano Koji, Tsukuda Tatsuya | 4. 巻 50 |
| 2. 論文標題 Few-nm-sized, phase-pure Au ₅ Sn intermetallic nanoparticles: synthesis and characterization | 5. 発行年 2021年 |
| 3. 雑誌名 Dalton Transactions | 6. 最初と最後の頁 5177 ~ 5183 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D1DT00132A | 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 Koyasu Kiichirou, Tsukuda Tatsuya | 4. 巻 154 |
| 2. 論文標題 Gas-phase studies of chemically synthesized Au and Ag clusters | 5. 発行年 2021年 |
| 3. 雑誌名 The Journal of Chemical Physics | 6. 最初と最後の頁 140901 ~ 140901 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/5.0041812 | 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 伊藤給美、佃達哉 | 4. 巻 76 |
| 2. 論文標題 ヒドリドのドーブを契機とする金超原子の高選択変換反応を利用した標的合成 | 5. 発行年 2020年 |
| 3. 雑誌名 Bull. Jpn. Soc. Coord. Chem. | 6. 最初と最後の頁 72~73 |
| 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 陶山めぐみ、佃達哉 | 4. 巻 76 |
| 2. 論文標題 Au13超原子に対するPtおよびCd共ドーブの相乗効果 | 5. 発行年 2020年 |
| 3. 雑誌名 Bull. Jpn. Soc. Coord. Chem. | 6. 最初と最後の頁 73~74 |
| 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 - |

〔学会発表〕 計11件 (うち招待講演 9件 / うち国際学会 9件)

| |
|---|
| 1. 発表者名 Tatsuya Tsukuda |
| 2. 発表標題 Chemically modified gold superatoms as nanoscale artificial elements |
| 3. 学会等名 AsiaNANO 2022 (招待講演) (国際学会) |
| 4. 発表年 2022年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 Tatsuya Tsukuda |
| 2. 発表標題 Size and doping effects on oxidation catalysis of atomically precise gold clusters stabilized by PVP |
| 3. 学会等名 TOCAT 9 (国際学会) |
| 4. 発表年 2022年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 Tatsuya Tsukuda |
| 2. 発表標題 Chemically modified gold superatoms as nanoscale artificial elements |
| 3. 学会等名 GOLD2022 (招待講演) (国際学会) |
| 4. 発表年 2022年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 Tatsuya Tsukuda |
| 2. 発表標題 Chemically-modified gold/silver superatoms: artificial elements at nanoscale |
| 3. 学会等名 pCOE on Molecular Materials and Functions Lecture Series (招待講演) (国際学会) |
| 4. 発表年 2022年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 Tatsuya Tsukuda |
| 2. 発表標題 Polymer-stabilized gold-based clusters: toward understanding of structure-catalysis correlation |
| 3. 学会等名 PACIFICHEM2020 “Design of Single-site and Nano-confined Catalysts for Environmental and Energy Uses” (国際学会) |
| 4. 発表年 2022年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 Tatsuya Tsukuda |
| 2. 発表標題 Chemically modified gold/silver superatoms as artificial elements at nanoscale |
| 3. 学会等名 PACIFICHEM2020 “Advanced Functional Clusters and Nanostructured Materials” (招待講演) (国際学会) |
| 4. 発表年 2022年 |

| |
|--------------------------------|
| 1. 発表者名 佃達哉 |
| 2. 発表標題 超原子の連結・融合・固定化 |
| 3. 学会等名 第25回VBLシンポジウム(招待講演) |
| 4. 発表年 2022年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 Tatsuya Tsukuda |
| 2. 発表標題 Chemically-modified gold superatoms: achievements and challenges |
| 3. 学会等名 Aggregate Science in Metal Materials: From Clusters to Crystals and Supracrystals(招待講演)(国際学会) |
| 4. 発表年 2022年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 Tatsuya Tsukuda |
| 2. 発表標題 Chemically modified gold superatoms |
| 3. 学会等名 The 5th EFCS and the third international conference in this series (EFCS 2021)(招待講演)(国際学会) |
| 4. 発表年 2022年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 Tatsuya Tsukuda |
| 2. 発表標題 Chemically modified gold superatoms |
| 3. 学会等名 Indo-Japan virtual workshop on "Cluster science by interdisciplinary approach: Emerging materials and phenomena"(招待講演)(国際学会) |
| 4. 発表年 2022年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 佃達哉 |
| 2. 発表標題 超原子を基盤とする階層性ナノ物質科学の創成に向けて |
| 3. 学会等名 理研「物質階層原理研究」&「ヘテロ界面研究」研究報告会（招待講演） |
| 4. 発表年 2021年 |

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

| |
|---|
| <p>東京大学大学院理学系研究科化学専攻化学反応学研究室 http://www.chem.s.u-tokyo.ac.jp/users/chemreact/index.html</p> |
|---|

| 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 |

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計1件

| | |
|---|--------------------|
| 国際研究集会 Gordon Research Conference "Atomically Precise Nanochemistry" | 開催年 2022年～2022年 |
|---|--------------------|

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

| 共同研究相手国 | 相手方研究機関 | | | |
|---------|-------------------------|-------------------------|----------------------------|------|
| カナダ | Queens University | | | |
| フィンランド | University of Jyväskylä | | | |
| 米国 | Iowa State University | Kansas State University | Carnegie Mellon University | 他1機関 |