研究成果報告書

研　究　題　目		分光学的手法による， 高効率な金属クラスター光電変換材料の探索	実　施　年　度 2022 年度
代表研究者	所属	広島大学先進理工系科学研究科	
	氏名	村松　悟　　印	

１．研究の目的・背景

金属原子が数個から百個程度集まって構成された**金属クラスター**は，バルク金属とは全く異なる幾何・電子構造を有し，従来の金属化学の常識を覆す新たな機能性材料としての期待が高まっている。その特異な機能の一つに**光電変換**が挙げられる。例えばチオラート配位子によって表面保護された$[Au_{25}(SR)_{18}]^-$クラスター（SR：チオラート）は，酸化チタン上で可視–近赤外域（400–900 nm）に対する 60%にも及ぶ光電変換特性を示すことが知られる（Tatsuma, T.; *et al.* *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 3185）。その一方で，金属クラスターは構成金属原子数やドープ金属種，保護有機分子を制御することで多様な種類を化学合成することができるため，適切な指針に基づく設計によってより高効率，または望みの変換特性を持つクラスターを創出することができるはずである。光電変換特性の良悪を予測して設計を行うにあたっては，例えばクラスターの**電子状態（HOMO-LUMO ギャップや電子脱離エネルギー）や安定性などの基礎情報が不可欠**である。

図 1. 研究の背景と目的.

しかし，クラスター化合物は一般的な（例えば溶液中）環境下において，構造のゆらぎ，熱振動，溶媒との相互作用などの影響を受けるため，従来の汎用分光器を用いても多様なクラスターそれぞれに異なる電子状態や安定性を正確に比較，決定することは難しい。そこで本研究では，**気相環境下に金属クラスターを孤立させ，種々の分光・分析法を適用する**ことで，これらクラスターの基礎的な構造情報を高精度に評価する手法を確立することを着想した（図 1）。具体的に，本助成期間において，以下の課題に取り組んだ。

課題(1)　衝突誘起解離質量分析（CID-MS）法によるホスフィン保護金クラスター$[Au_9(PPh_3)_8]^{3+}$の安定性評価と，異種金属ドープ効果の検討

課題(2)　金属クラスターのための極低温気相光解離分光装置の設計・製作と，テスト試料を用いた性能評価

２．研究成果及び考察（申請時の計画に対する達成度合を織込む）

課題(1)：衝突誘起解離質量分析（CID-MS）法によるホスフィン保護金クラスター $[Au_9(PPh_3)_8]^{3+}$の安定性評価と，異種金属ドープ効果の検討

代表的な配位子保護金クラスターの一つである$[Au_9(PPh_3)_8]^{3+}$を取り上げ，エレクトロスプレーイオン化（ESI）法により気相中に孤立させ，CID-MS を適用した。本手法により，クラスター内結合の階層性を明らかにし，クラスターの安定性を評価できると考えた。その結果，一定の衝突エネルギーを超えると$[Au_9(PPh_3)_8]^{3+} \rightarrow [Au_6(PPh_3)_6]^{2+} + [Au_3(PPh_3)_2]^{+}$ で表されるクラスター開裂が進行することが明らかとなった。量子化学計算を併用し，緩衝ガスとの衝突に伴う大きな構造変化が開裂を引き起こしていることを突き止めた。**配位子保護金クラスターにおけるこのような開裂を見出したのは本研究が初であり，その学術的重要性から本成果をアメリカ化学会の物理化学速報誌（*The Journal of Physical Chemistry Letters* 誌；IF 6.9）に発表した。すでに掲載受理され，Supplementary Cover に選出された**。

一方で，パラジウムが 1 原子だけドープされた$[PdAu_8(PPh_3)_8]^{2+}$を合成し，同様の解離分析を試みたところ，標準的な配位子（PPh_3 基）脱離が観測されるのみで，上述の開裂過程は見られなかった。このことは，Pd ドープによりクラスターコア内部の安定性が劇的に向上したことを示唆している。過去の X 線分光法により，$[PdAu_8(PPh_3)_8]^{2+}$は$[Au_9(PPh_3)_8]^{2+}$と比較して顕著に堅いクラスターコア内（Au–Au および Pd–Au）結合を有することが明らかにされており，このことから，Pd 原子ドープによって衝突に伴う構造変化（異性化）が抑制されたことが高い安定性の起源となっているものと考察した。なお，異種金属ドープによってこのような明らかな違いが出ることは計画段階では想定しておらず，当初の計画を超えて研究を進展させることができたものと考えている。

課題(2)：金属クラスターのための極低温気相光解離分光装置の設計・製作と，テスト試料を用いた性能評価

金属クラスターの電子状態を評価するために，気相孤立環境下における紫外・可視分光装置の設計・製作を行った。金属クラスターに特化するため，試料導入部に ESI 源を採用し，八極子イオンガイド，温度可変四重極イオントラップ（QIT），飛行時間型質量分析計（TOF-MS）から構成される装置一式を新たに立ち上げた。特に，本助成の主要経費を用いて，TOF-MS のイオン加速用高電圧パルス電源および信号収録・積算用オシロスコープを購入した。

はじめにテスト試料として，分子クラスターイオン（具体的には $[(CS_2)_2]^{+}$）の分光を試みたところ，スペクトル形状が QIT の温度に大きく依存することが見出された。量子化学計算を併用することでクラスターの構造が温度に依存して大きく変化することを突き止め，**本装置がクラスター化合物の構造評価に効果的であることを実証した**。なお，当初計画していた金属クラスター試料を用いた試用にまで至ることはできなかったが，装置は着実に稼働しており，上述の思いがけない現象（$[(CS_2)_2]^{+}$の温度依存構造変化）の発見にも恵まれ，研究は順調に進展している。特に新たな高電圧パルス電源の導入により装置性能は格段に向上したため，申請時の年次計画に対する 70%程度を達成したと言える。

３．経費の使用状況（申請時の計画に対する実績を記述）

本研究申請では，特に極低温気相光解離分光装置の開発において不可欠となる，高電圧パルス電源の購入に主要経費を計上した。昨今の半導体不足と円安に伴う価格の急騰に見舞われ，機器の選定に時間を要したが，最終的には当初より計画していた DEI 社のパルスジェネレータ（ただし計画段階の PVX-4110 から PVX-4130 に型番を変更）を購入することができた（申請書に記載の通り，他経費との合算購入）。また，前ページ課題(2)にかかる装置開発の過程で，得られるスペクトルの S/N 比向上のために信号の記録・積算用オシロスコープを追加することが必要となったため, 1 台購入した（テレダイン・レクロイ社, Wavesurfer3024z）。前ページに述べた成果を得るにあたり，この双方が不可欠であったことを特筆したい。

また，消耗品として，およそ当初の計画通りに，光学部品，電気機器，真空部品および化学試薬，合成器具を購入し，予定期間内に経費の全てを使用した。

４．将来展望（今後の発展性、実用化の見込み等について記述）

申請書に記載の通り，本研究は，**金属クラスターの安定性・電子状態データを指導原理とした高効率な光電変換材料の合理的設計指針を提供すること**を最終目標に掲げている。本助成期間では，このような安定性・電子状態データを得るための手法を確立すること（全体構想の 50%）を目指し，特に以下の 2 点について大きな進展を得ることができた：(1) 衝突誘起解離質量分析により，異種金属ドープに伴うクラスターコア安定性向上の評価法を見出したこと，(2) 金属クラスターのための気相極低温光解離分光計の製作が進んだ（テスト試料である分子クラスターイオンの温度可変分光を実現した）こと。

本助成期間の成果を踏まえて，今後は以下の内容に取り組んでいく。テーマ(1)では，他の異種金属（Pt, Ir, Rh など）のドープ体に着目しながら安定性評価を行うほか，クラスターサイズの違い，保護配位子の違いによる安定性への影響に対する系統的な評価を試みる。テーマ(2)では，製作した装置を配位子保護金属クラスターへと適用し，HOMO-LUMO ギャップや電子脱離エネルギーなど，光電変換材料としての機能に直接関わる基礎物性の評価を行う。金属クラスターを用いた光電変換材料の開発は，基本的には大量合成→光電性能の直接評価を繰り返す絨毯爆撃的な手法が主流であると言えるが，そのような状況に対し，基礎物性評価を基軸とした合理的な開発法を提案することを目指す。

５．成果の発表（学会での発表、学術誌への投稿等を記載。予定を含む）

【学術誌（特に本助成と関連が深いもの）】

1. **Selected as Supplementary Cover** Satoru Muramatsu (Corresponding author), Yuki Nakahigashi, Tsubasa Omoda, Shinjiro Takano, Tatsuya Tsukuda, Yoshiya Inokuchi, "Collision-Induced Fission of Oblate Gold Superatom in $[Au_9(PPh_3)_8]^{3+}$: Deformation-Mediated Mechanism", ***The Journal of Physical Chemistry Letters***, 14: 5641–5647, 2023.（課題(1)）
2. Masahiro Koyama, Satoru Muramatsu, Yasuaki Hirokawa, Akihito Matsuyama, Jidai Iriguchi, Yoshiya Inokuchi, *in preparation*.（課題(2)）

【学術誌（本助成と一部関連するもの）】

3. Motoki Kida, Tomoyuki Ujihira, Mayuko Kubo, Satoru Muramatsu, Takayuki Ebata, Yoshiya Inokuchi, "Electronic Interaction Between Aromatic Chromophores in Dibenzo-Crown Ether Complexes with Alkali Metal Ions Investigated via Cold Gas-Phase Spectroscopy", ***The Journal of Physical Chemistry A***, 127: 3210–3220, 2023.
4. **Selected as Supplementary Cover** Sakiko Hirata, Ryoji Kusaka, Shogo Meiji, Seita Tamekuni, Kosuke Okudera, Shoken Hamada, Chihiro Sakamoto, Takumi Honda, Kosuke Matsushita, Satoru Muramatsu, Takayuki Ebata, Daisuke Kajiya, Ken-ichi Saitow, Toshiaki Ikeda, Takehiro Hirao, Takeharu Haino, Masayuki Watanabe, Yoshiya Inokuchi, "Lanthanide and Actinide Ion Complexes Containing Organic Ligands Investigated by Surface-Enhanced Infrared Absorption Spectroscopy", ***Inorganic Chemistry***, 62: 474–486, 2023.
5. Satoru Muramatsu (Corresponding author), Keijiro Ohshimo, Yuan Shi, Motoki Kida, Rong Shang, Yohsuke Yamamoto, Fuminori Misaizu, Yoshiya Inokuchi, "Gas-Phase Characterization of Hypervalent Carbon Compounds Bearing 7-6-7-Ring Skeleton: Penta- *versus* Tetra-Coordinate Isomers", ***Chemistry – A European Journal***, 29: e202203163, 2023.
6. Satoru Muramatsu, Takayuki Tokizane, Yoshiya Inokuchi, "One-Dimensionally Conjugated Carbocyanine Dyes Isolated under Cold Gas-Phase Conditions: Electronic Spectra and Photochemistry", ***The Journal of Physical Chemistry A***, 126: 8127–8135, 2022.
7. Masashi Iwamoto, Kiichirou Koyasu, Takeki Konuma, Kazuyuki Tsuruoka, Satoru Muramatsu, Tatsuya Tsukuda, "Temperature effect on photoelectron spectra of $AuCO_2^-$: Relative stability between physisorbed and chemisorbed isomers", ***Chemical Physics Letters***, 803: 139823, 2022.

【学会発表】（特に本助成と関連が深いものを抜粋して記載）

1. Masahiro Koyama, Satoru Muramatsu, Yoshiya Inokuchi, "Photodissociation spectroscopy and CASSCF calculation of cryogenically cooled $[(CX_2)_2]^{\bullet+}$ ions (X = O, S)", ***The 38th Symposium on Chemical Kinetics and Dynamics***, Fukuoka, June 2023.
2. 村松悟，小山雅大，入口時代，廣川靖明，松山晃仁，井口佳哉，"極低温イオントラップを用いた気相光解離分光装置の製作と分子クラスターラジカルイオンへの適用"，**第 71 回質量分析総合討論会**，大阪，2023 年 5 月.
3. **学生優秀発表賞受賞** 入口時代，小山雅大，村松悟，井口佳哉，"高効率にイオンを輸送する気相光解離分光装置の設計と開発"，**2022 年日本化学会中国四国支部大会**，広島，2022 年 11 月.
4. **学生優秀発表賞受賞** 中東祐貴，村松悟，重田翼，高野慎二郎，佃達哉，井口佳哉，"衝突誘起解離質量分析を用いたホスフィン保護金クラスター$Au_9(PPh_3)_8^{3+}$の構造評価"，**2022 年日本化学会中国四国支部大会**，広島，2022 年 11 月.
5. Satoru Muramatsu, Yuki Nakahigashi, Tsubasa Omoda, Shinjiro Takano, Tatsuya Tsukuda, Yoshiya Inokuchi, "Collision-induced dissociation of phosphine-protected oblate gold clusters $[Au_9(PPh_3)_8]^{3+}$ and $[MAu_8(PPh_3)_8]^{2+}$ (M = Pd, Pt)", ***2022 Atomically Precise Nanochemistry, Gordon Research Conference***, Ventura, CA, United States.
6. 小山雅大，入口時代，廣川靖明，松山晃仁，村松悟，井口佳哉，"極低温光解離分光装置の開発と分子クラスターラジカルイオンへの適用"，**第 16 回分子科学討論会**，横浜，2022 年 9 月.