

配位駆動型の原子レベル合金化技術を開発！

～異種金属の精密配置により、金ナノクラスターの発光効率が最大約 150 倍に向上～

ポイント

- ・金ナノクラスターの狙った位置に銅または銀の二量体を導入できる新しい合金化手法を開発。
- ・銅二量体の導入により、金ナノクラスターの近赤外発光効率が約 150 倍に向上。
- ・金属ナノクラスターの新たな設計指針として、発光材料や触媒材料など幅広い分野への応用に期待。

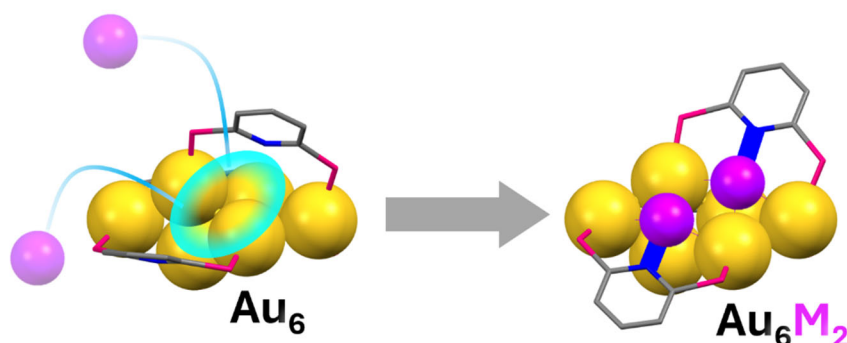
概要

北海道大学大学院地球環境科学研究院の七分勇勝准教授及び小西克明教授らの研究グループは、金ナノクラスター上の狙った位置に銅または銀の二量体（原子ペア）を導入できる「配位駆動型合金化」技術を開発しました。

数個から数十個の金原子で構成される超微小な金ナノクラスターは、特異な光学特性や触媒特性を示すことから次世代機能材料として注目されています。近年は、銅や銀などの異種金属を組み込んだ合金ナノクラスターの研究が盛んに進められていますが、従来法では複数の金属原料を同時に反応させるため、異種金属の配置がランダムになりやすく、原子レベルで精密に制御することが困難でした。

研究グループは、ピリジン環で架橋されたジホスフィン配位子^{*1}が金ナノクラスター表面に形成する配位ポケットに着目しました。この配位子で保護された金ナノクラスターに銅または銀イオンを後から添加したところ、異種金属が取り込まれた合金クラスターを得ることに成功しました。単結晶 X 線構造解析の結果、導入された異種金属は、クラスター内部に組み込まれるのではなく、クラスター表面の配位ポケットに選択的に捕捉・固定化（表面アンカリング）されていることが明らかになりました。さらに理論計算から、異種金属は周辺の金属原子との電子的相互作用が極めて限定的である特徴的な電子状態を有していることも明らかになりました。また、異種金属を導入することで、近赤外発光^{*2}の効率が最大約 150 倍まで向上することを発見しました。本成果は、配位子設計によって異種金属の個数や配置を原子レベルで精密に制御する新しい「事後的合金化」の概念を実証したものであり、機能性金属ナノクラスターの合理的設計に新たな道を拓くものです。

なお、本研究成果は、2026 年 8 月 5 日（水）公開の Chemical Science 誌にオンライン掲載されました。



「配位駆動型」で実現する精密な合金ナノクラスターの構築

【背景】

金ナノクラスターは、数個から数十個の金原子で構成されるサイズ 1 nm 前後の超微小なナノ材料です。極限まで小さなサイズに由来して、分子のように特定の波長の光を吸収・発光するほか、高い触媒活性を示すなど特異な性質を有しています。この独自の機能性から次世代ナノ材料として注目を集めています。近年では、さらなる性能向上を目指して、銅や銀などの異種金属を組み込む「合金化」が盛んに研究されています。得られる合金ナノクラスターは、光学特性や触媒性能を自在に制御できる可能性を秘めていますが、従来の合金化法では複数の金属原料を同時に反応させるため、金属原子がランダムに混ざり合ってしまいます。そのため、異種金属がクラスター中のどこに何個配置されるかを厳密に制御することが困難であり、狙った位置に狙った金属原子を配置して材料の性能を自在に設計する、原子レベルの構造制御技術の開発が大きな課題となっていました。

【研究手法】

研究グループは、ピリジン環を含むジホスフィン配位子によって保護された金六核クラスター (Au_6) に着目しました。この配位子は、金と結合するリン部位に加え、異種金属に配位する窒素部位を有しています。そして、このピリジン窒素の配位能を利用し、 Au_6 クラスターに銅または銀イオンを後から添加することで、金コア表面に異種金属の二量体を選択的に固定する「配位駆動型合金化」手法を開発しました (図 1)。

【研究成果】

得られた合金クラスター (Au_6M_2) の単結晶 X 線構造解析から、銅導入体は銀導入体よりコンパクトな骨格を持つことが分かりました。合金化前後のクラスターの光学特性を評価したところ、可視光吸収スペクトルの変化は小さく、吸収帯の波長変化は 25 nm 未満にとどまりました。一方で、これらのクラスターはいずれも波長 800 nm 付近にピークを持つ近赤外発光を示し、特に銅を導入した Au_6Cu_2 クラスターでは発光量子収率が 29.9% に達しました。これは元の金クラスター (0.2%) の約 150 倍に相当する顕著な発光増強です (図 2)。吸収特性がほぼ維持されたことは、異種金属が金コアの電子構造に大きな影響を与えていないことを示しています。それにもかかわらず発光効率が大幅に向上したことから、銅の導入によるクラスター骨格の剛直化が高効率発光をもたらしたと考えられます。さらに理論計算から、導入された異種金属は電子不足なカチオンの状態にあり、周辺の金属原子との電子的相互作用が極めて限定的であることが明らかとなりました。この結果は、配位子によって形成された配位ポケットが異種金属をクラスター表面に捕捉・固定化する「表面アンカリング機構」によって合金構造が形成されることを裏付けています。加えて異種金属の交換反応を検討したところ、 Au_6Ag_2 クラスターは銅イオンの添加により Au_6Cu_2 クラスターへ変換された一方、 Au_6Cu_2 クラスターに銀イオンを添加しても逆変換は起こりませんでした。この結果と理論計算から、 Au_6Cu_2 クラスターの方が熱力学的に安定であることが示されました。本研究は、配位子が形成する配位ポケットを利用した新たな「事後的合金化 (postsynthetic alloying)」の概念を実証したものです。偶然性に依存しがちであった従来の合金ナノクラスター合成に対し、異種金属の配置を原子レベルで設計・制御するための分子設計指針を示した重要な成果といえます。

【今後への期待】

本研究で開発した「配位駆動型合金化」は、異種金属の個数や配置を原子レベルで精密に制御できる新しい合金化手法であり、機能性金属ナノクラスターの合理的設計に新たな道を拓くものです。本

手法を様々な系へ適用することで、高性能な発光材料や光デバイス、さらにはエネルギー変換に寄与する高効率触媒の開発への応用が期待されます。また、生体組織への透過性に優れた近赤外光の特性を活かし、医療診断やバイオイメーシング技術などへの展開も期待されます。

【謝辞】

本研究は日本学術振興会科学研究費助成事業（JP19H02532、JP21H04683、JP25K01779、JP26H00392）の支援を受けて実施されました。

論文情報

論文名	N-Coordination-Driven Anchoring of M_2 Dimers ($M = Cu, Ag$) on Au_6 Cluster: Structural Evolution and Enhanced Photoluminescence (窒素配位を利用した Au_6 クラスター上への銅・銀二量体の固定化：構造変化と発光増強)
著者名	七分勇勝 ¹ 、山田和輝 ² 、板倉 寛 ² 、森田空翔 ² 、許 嵐 ² 、小西克明 ¹ (¹ 北海道大学大学院地球環境科学研究院、 ² 北海道大学大学院環境科学院)
雑誌名	Chemical Science (英国王立化学会が発行する総合化学誌)
D O I	10.1039/d6sc04505g
公表日	2026 年 8 月 5 日 (水) (オンライン公開)

お問い合わせ先

北海道大学大学院地球環境科学研究院 准教授 七分勇勝 (しちぶゆうかつ)

T E L 011-706-2307 メール shichibu@ees.hokudai.ac.jp

U R L <https://www.ees.hokudai.ac.jp/ems/stuff/konishi/sites/>

配信元

北海道大学社会共創部広報課 (〒060-0808 札幌市北区北 8 条西 5 丁目)

T E L 011-706-2610 F A X 011-706-2092 メール jp-press@general.hokudai.ac.jp

【参考図】

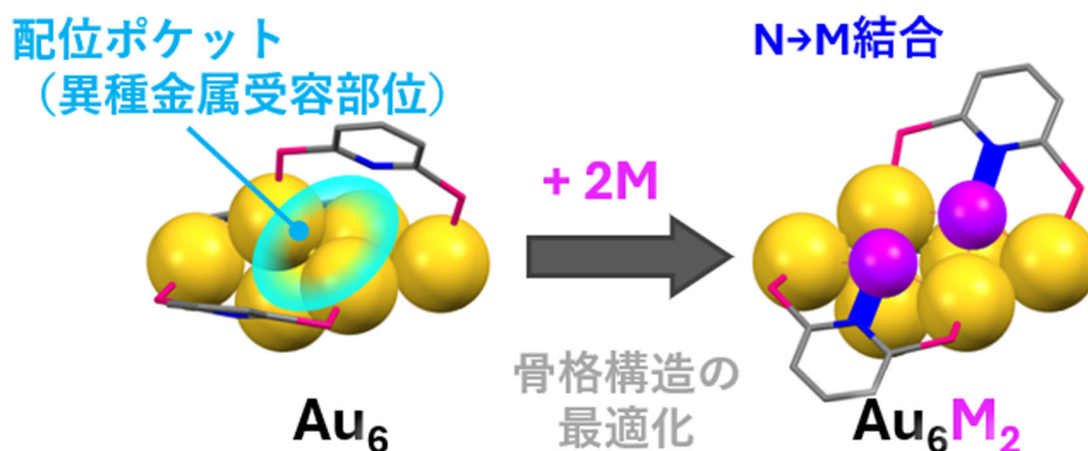


図 1. 配位駆動型合金化による Au_6M_2 クラスターの形成。

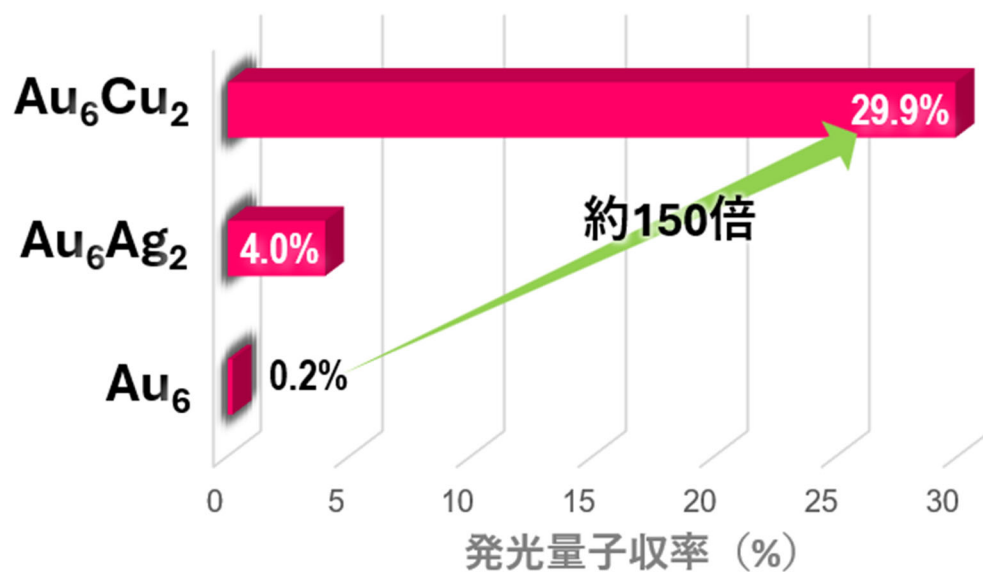


図 2. 合金化による発光効率の向上。

【用語解説】

- *1 配位子 … 金属原子や金属ナノクラスターの周囲に結合し、その構造を保護・安定化させる有機分子のこと。本研究では、配位子の中に含まれる窒素原子が「アンカー（錨）」の役割を果たし、異種金属（銅や銀）の精密な固定化を実現。
- *2 近赤外発光 … 人間の目で見える可視光よりも波長が長い光（一般に約 800～2500 nm）を放出する現象。近赤外光は可視光と比べて皮膚などの生体組織を通り抜けやすい性質を持つため、医療やセンシング分野での応用が進んでいる。