

## 1P045 銅アセチリドクラスターの電子状態と幾何構造

(分子研) 十代 健, 西條純一, 根岸雄一, 佃 達哉, 永瀬 茂, 西 信之

### 【序】

金微粒子の物性や機能発現の研究では、有機配位子で表面を保護することにより安定化させることが一般的に行われている。Met-Car  $M_8C_{12}$  ( $M=Ti, V$ , など) に代表されるように、金属クラスター・微粒子に炭素分子  $C_2$  が配位した金属アセチリド化合物も、同様にクラスターを安定化し、溶液中などで容易に物性や機能を研究できることが期待できる。当研究室では様々な遷移金属アセチリド微粒子を溶液中で大量に合成し、元来錆びやすいはずの鉄微粒子をグラファイト層で保護した鉄ナノ単結晶を得るなどの成果をあげている。

一方、アセチレン分子の水素原子を銅原子で置換した銅アセチリド  $Cu_2C_2$  ( $Cu-C \equiv C-Cu$ ) は、爆発性のある分子として古くから知られている。バルク固体では爆発性のある物質も、クラスターや微粒子では容易に次の状態に変換できる物質として捉えることができる。銅アセチリドクラスターを微小なナノ領域空間への銅や炭素の導入源として着目し、その生成方法、電子構造・幾何構造について研究した。

### 【合成方法】

銅アセチリド分子は、以下の手順で合成した。200 ml の 6 % アンモニア水溶液に塩化銅(I)  $CuCl$  2g を溶解させ、カルシウムカーバイド  $CaC_2$  上に  $H_2O$  を滴下して得られたアセチレンガス  $C_2H_2$  をバブリングさせた。



銅イオン (アンモニア錯体) の青色が反応によって完全に消えるまで、水溶液にアセチレンを吹き付けた。銅アセチリド生成物は、沈殿物として得られ、吸引濾過をした後、自然乾燥させた。

### 【評価】

銅アセチリドを  $KBr$  で固めて測定した赤外吸収スペクトルを図 1 に示す。490  $cm^{-1}$  に  $Cu-C$  間の振動に帰属できるピークが観測された。1500  $cm^{-1}$  近傍のピーク群は、 $CC$  伸縮振動と  $KBr$  間の水の吸収だけで説明ができず、銅アセチリド化合物が文献 [1] と同様に  $(Cu_2C_2 \cdot nH_2O)_x$  ( $n=0.5-1$ ) のように結晶中に水を含んだ状態だと考えられる。

次に上記方法で合成した銅アセチリドの沈殿物をメタノール中に懸濁させ、懸濁液をマイクログリッド上に滴下し乾燥させたものを透過型電子顕微鏡 (TEM) で観測した。図 2 は、その典型的な像である。水溶液中で合成した銅アセチリドをそのまま TEM で観測した

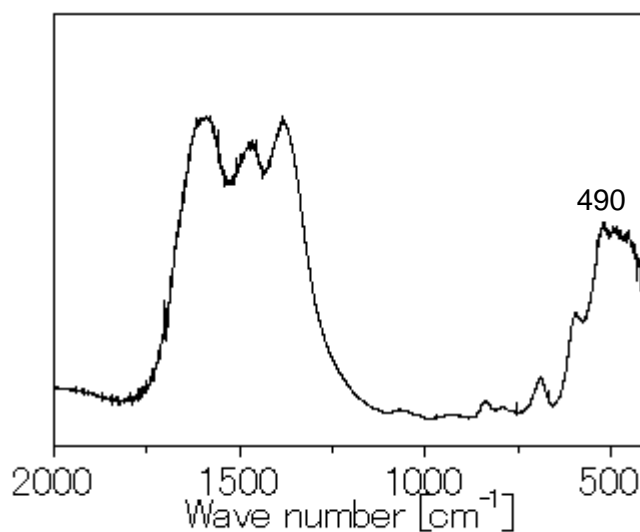


図 1 銅アセチリド赤外吸収スペクトル

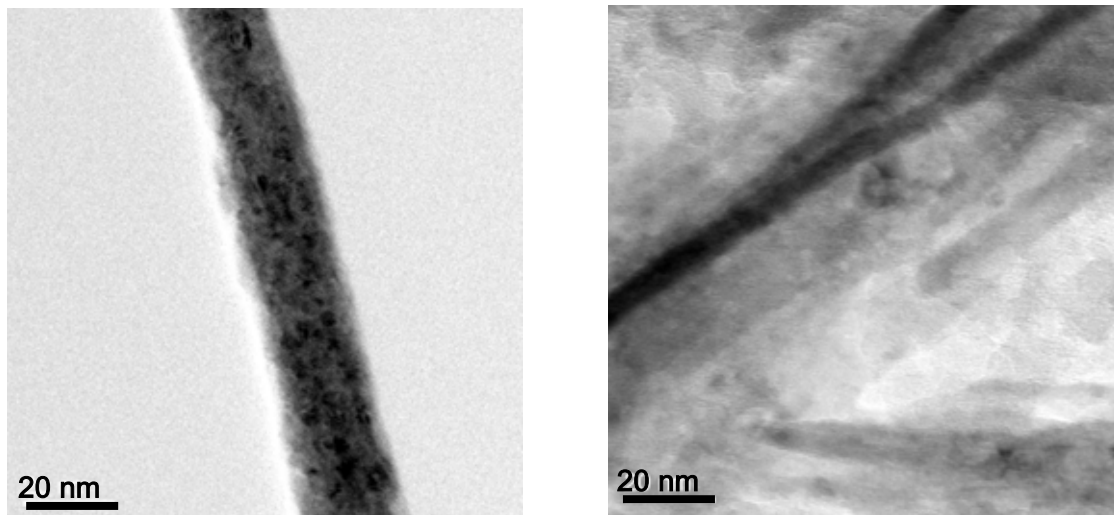


図2 TEM像

のにもかかわらず、直径が5~20 nm、長さが100~500 nmほどのナノワイヤーの形状をとるものが主に観測された。気相で生成させた文献[2]の結果では球形をしていたのと対照的である。これは、水溶液中で銅アセチリド分子が析出する際、自己集合的にナノワイヤー状となることを示しており、分子がどのように結晶化されていくのか非常に興味もたれる。

【計算】

ナノワイヤーの合成方法として、触媒微粒子から結晶を成長させる方法や、ナノレベルの筒孔をテンプレートとして金属を析出させる方法などがあるが、溶液中で分子そのものが自己集合的に生成した例はほとんどない。そこで、銅アセチリド分子がどのように結晶化していくのか調べるため、そのクラスターの理論計算(B3LYP / LanL2DZ)を行った。計算した2量体の安定構造を図3に示す。Natural Population解析の結果、銅原子は+0.5e程度の正電荷、反対に炭素原子は-0.5e程度の負電荷をもち、イオン結合の性質を強いことがわかった。また、垂直構造(b)に比べ、平行構造(a)の方が、0.8 eVほど安定であった。銅アセチリド結晶中の水が、どのように配位しているのか等、不明な点は多くあるが、 $\text{Cu}_2\text{C}_2$ が同軸方向に配列して、分子としての異方性がナノワイヤーの生成に関係していると考えている。

[1] F. Cataldo *Polym. Int.* **48**, 15-22 (1999)

[2] B. Balamurugan, B. R. Mehta, S. M. Shivaprasad *Appl. Phys. Lett.* **82**, 115-117 (2003)

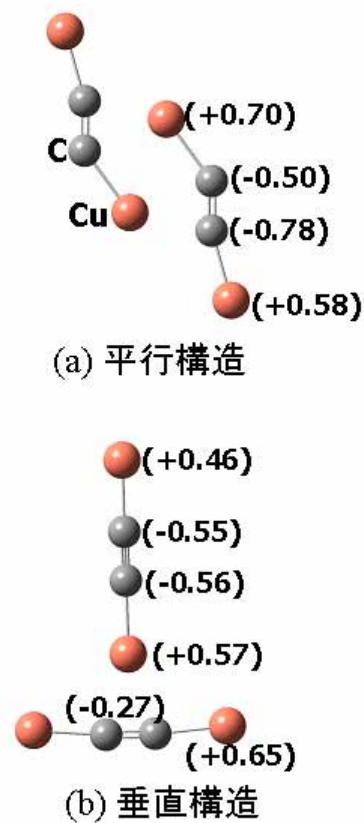


図3  $(\text{Cu}_2\text{C}_2)_2$ 安定構造  
括弧内は原子の電荷密度