



## 硬 X 線 XAFS による金属ナノクラスターの電子状態の解析

矢部 智宏、米里 健太郎、鈴木 康介、山口 和也  
東京大学大学院工学系研究科 応用化学専攻

キーワード：銀ナノクラスター、ポリオキソメタレート

### 1. 背景と研究目的

銀ナノクラスターは構造・電子状態に依存した特異な物性を有し、近年では配位子を用いた精密な合成が高い関心を集めている。欠損型ポリオキソメタレート (POM) は、剛直でかさ高い無機多座配位子として機能し、これまで種々の金属酸化物クラスター構造の核数・配列を規定した合成に用いられてきた。また、近年当研究室は、欠損型 POM を用いて、金属原子間に相互作用を有する銀 27 核ナノクラスターの精密合成を初めて実現した<sup>[1]</sup>。POM は特異な酸・塩基特性、酸化還元特性を有し、欠損型 POM を用いた貴金属ナノクラスターの合成は、両者の協働的な新規物性の開拓の可能性を有する。本研究では、欠損型 POM を多座配位子に有する銀ナノクラスターの電子状態に関して詳細に検討した。

### 2. 実験内容

欠損型 POM を多座配位子に有する銀 27 核ナノクラスター (Ag<sub>27</sub>) は既報に従って合成した。まず、有機溶媒中で欠損型 POM と安息香酸銀の反応により Ag<sub>27</sub> を合成した。Ag<sub>27</sub> は再結晶により精製した。測定サンプルは Ag<sub>27</sub> と窒化ホウ素を混合し、錠剤成型機で厚さ 1 mm のペレットを作成した。銀の K 端 XANES 測定は常温、透過法で測定を行い、エネルギー補正のリファレンスには Ag foil を用いた。

### 3. 結果および考察

欠損型 POM を多座配位子に用いて合成した銀 27 核ナノクラスター (Ag<sub>27</sub>) の Ag K 端 XANES スペクトルを Figure 1 に示す。Ag<sub>27</sub> の XANES スペクトルは硝酸銀、銀 foil の中間に観測された。単結晶 X 線構造解析から、Ag<sub>27</sub> は分子内に銀原子間に相互作用を有する 27 核の銀原子と孤立した 2 核の銀イオンを有することが明らかとなっている。本結果から、ナノクラスター構造を構成する 27 核の銀原子は、形式上、その一部の銀原子が還元された電子状態を有することが明らかとなった。既に元素分析、滴定実験、光電子分光スペクトルの測定により、Ag<sub>27</sub> は合成溶液中で溶媒に用いたジメチルホルムアミド (DMF) により一部の銀原子が還元され、10 個の価電子を有するナノクラスターであることが示されており、本申請研究の結果はこれらの実験結果と良い一致を示した。また、量子化学計算の結果から、Ag<sub>27</sub> ナノクラスター全体に広がる被占軌道を有することが示されており、これらの結果から、非局在化した 10 個の価電子を有する (*i. e.* {Ag<sub>27</sub>}<sup>17+</sup>) ことが明らかとなった。

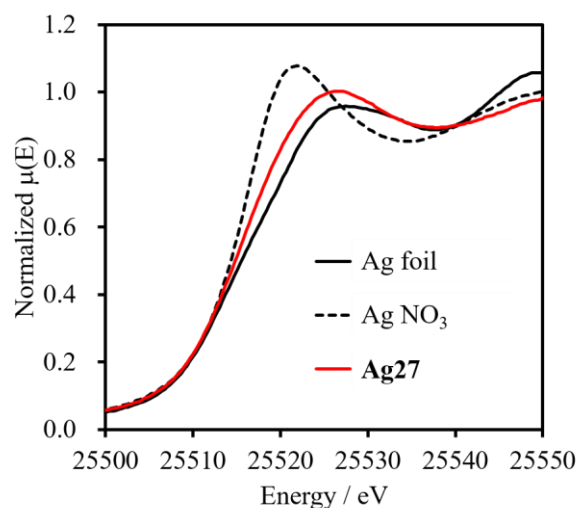


Figure 1. Ag<sub>27</sub>のK端 XANESスペクトル.

### 4. 参考文献

1. K. Yonesato, H. Ito, H. Itakura, D. Yokogawa, T. Kikuchi, N. Mizuno, K. Yamaguchi, K. Suzuki, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 19550.