

HERFD-XAS によるクラスター材料の電子状態解析

山添誠司

東京都立大学, 京大 ESICB, JST さきがけ

100 原子以下の原子で構成される金属や金属酸化物のクラスターは、バルクの金属や金属酸化物とは異なる幾何構造や電子状態をとることから、特異な反応性や光学特性を示す新しい機能性材料として注目されている[1,2,3]. 近年、金クラスター表面にチオラートやヒドリド等が吸着することで金クラスターの電子状態が変わり、触媒活性の発現や選択酸化反応が可能になること [2,4,5], ニオ

ブやタンタルの金属酸化物クラスターがバルクには見られない強塩基性を示すこと [3,6]が報告され、表面修飾が金属クラスターの電子状態に及ぼす効果や特異な構造をもつ金属酸化物クラスターの構造・電子状態が触媒作用に及ぼす効果の解明が望まれている. 本発表では、ホスフィン保護 Au₉ クラスター ([Au₉(PPh₃)₈]³⁺ (Au9)) とチオラート保護 Au₂₅ クラスター ([Au₂₅(SC₂H₄Ph)₁₈]⁻ (Au25)) において、表面の保護配位子が金クラスターの電子状態に及ぼす効果を高エネルギー分解能 X 線吸収分光法 (HERED-XAS) と FDMNES を用いて解明した研究について紹介する. 具体的には、保護配位子がホスフィンとチオラートで Au L₃ 殻 XANES に見られる吸収ピーク (2p → 5d 遷移) のエネルギーが異なることが明らかになり、FDMNES によるシミュレーションの結果から、このエネルギーの違いは配位子と Au から構成される混成軌道のエネルギーによるものであると結論した [7]. 発表当日は、HERED-XAS で得られるスペクトルの重要性に加え、FDMNES を用いたスペクトルのシミュレーションと PDOS 解析の有効性についても紹介する. 最後に、現在取り組んでいる研究と今後の展望について紹介する.

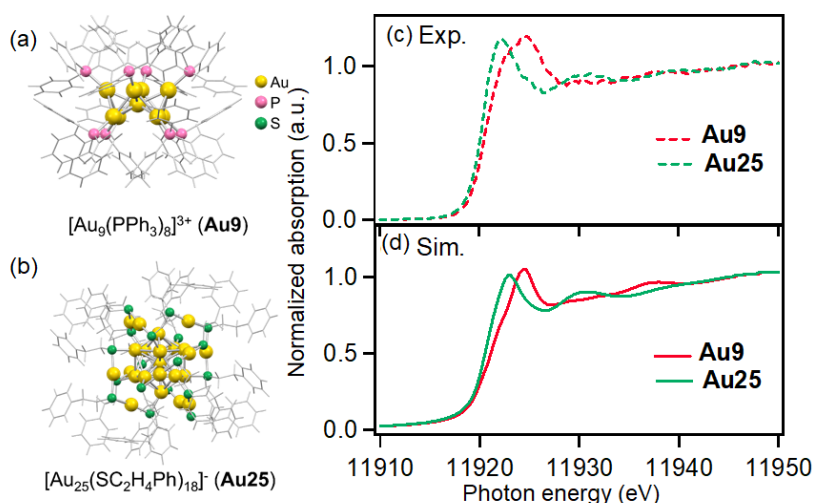


Fig 1. Structures of (a)[Au₉(PPh₃)₈]³⁺ (Au9) and (b) [Au₂₅(SC₂H₄Ph)₁₈]⁻ (Au25). Au L₃-edge XANES spectra of Au9 and Au25 (c) measured by HERED-XAS and (d) simulated by FDMNES

- [1] R. Jin *et al.*, *Chem. Rev.*, **121**, 567 (2021).
- [2] S. Yamazoe *et al.*, *Chem. Rec.*, **16**, 2338 (2016).
- [3] S. Hayashi *et al.*, *J. Phys. Chem. C*, **122**, 29398 (2018).
- [4] R. Ishida *et al.*, *J. Phys. Chem. Lett.*, **121**, 10936 (2017).
- [5] Y. Shichibu *et al.*, *Small*, **4**, 835 (2007).
- [6] S. Kikkawa *et al.*, *Symmetry*, **13**, 1267 (2021).
- [7] T. Matsuyama *et al.*, *J. Phys. Chem. C*, **125**, 3143 (2021).