

化学修飾された金超原子の電子構造の探求と設計

(東京大学大学院理学系研究科) 伊藤 駿

s.ito@chem.s.u-tokyo.ac.jp

有機配位子で保護された金クラスターは、バルクやナノ粒子とは異なる特性を示す原子精度のナノ物質として注目を集めている。特に、正二十面体 Au_{13} コアは様々な配位子で普遍的に合成できる構造であり、原子軌道に類似した形状の離散的な分子軌道（超原子軌道）を形成することから、化学修飾された超原子とみなされる[1]（図 1）。超原子軌道は電子閉殻配置 $(1S)^2(1P)^6$ をとることで Au_{13} コアの安定性を生み出すほか、超原子 1P, 1D 軌道が HOMO および LUMO として光学応答や化学反応性を左右する。

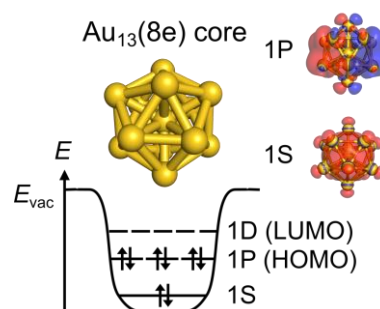


図 1. 化学修飾された Au_{13} 超原子コアの電子構造.

本講演では、 $\text{Au}_{13}(8e)$ 超原子コアを持つ $[\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}]^-$ の電子配置がハロゲン負イオン(Cl^- など)と類似していることに着目し、原子と対比しながら超原子の電子構造や基礎物性値を体系化する試みを紹介する。特に、独自の真空装置を用いた質量選別負イオン光電子分光法[2]と量子化学計算を用いて行った以下の研究を取り上げる。

- (1) Au₁₃ 超原子の 1P 軌道のスピン軌道分裂の構造的起源[3] (図 2a)
(2) 配位子を活用した電子親和力・超ハロゲン性の制御 (図 2b)

気相分光と理論計算を相補的に用いることで、超原子の構造自由度を活かした電子構造設計の指針を提案し、原子では到達できない新しい機能の創出に向けた展望を議論する。

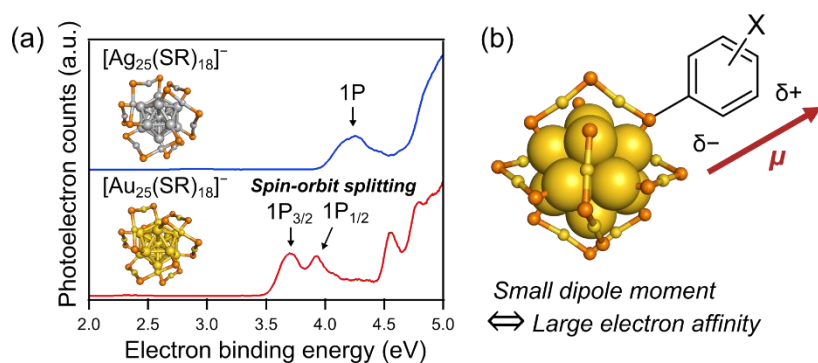


図 2. (a) Ag_{13} , Au_{13} 超原子の光電子スペクトル. (b) 配位子の双極子モーメントによる Au_{13} 超原子の電子親和力の変調の模式図.

【参考文献】

- [1] M. Walter et al. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2008**, *105*, 9157–9162.
[2] S. Ito et al. *J. Phys. Chem. Lett.* **2022**, *13*, 5049–5055.
[3] S. Ito et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2025**, *64*, e202508151.