

## チオラート保護金銀二成分クラスターにおける化学組成と電子構造

(東理大院総合化学) ○井出真緒・岩井健幸・根岸雄一

## 【序】

チオラート(RS)によって保護された金クラスター(Au:SR クラスター)は、新しい機能性物質の構成単位として広く注目を集めており、盛んに研究が行われている。近年の単離・構造評価技術の飛躍的な向上により、 $\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}$ 、 $\text{Au}_{38}(\text{SR})_{24}$ 、 $\text{Au}_{102}(\text{SR})_{44}$ 、 $\text{Au}_{144}(\text{SR})_{59}$  が熱力学的・化学的に高い安定性を示す魔法組成クラスターであることが明らかにされ[1-3]、これらのクラスターについてはその幾何構造および物性についても深い理解が得られてきている。例えば、最小の魔法組成クラスターである  $\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}$  については、正 20 面体  $\text{Au}_{13}$  コアの周りを 6 つの  $[-\text{S}-\text{Au}-\text{S}-\text{Au}-\text{S}-]$ オリゴマーが覆った構造 ( $\text{Au}_{13}[\text{Au}_2(\text{SR})_3]_6$ ) であること[4,5](図 1)、フォトルミネッセンスや磁性など、バルクの金では見られない物性を発現させることが明らかにされている。一方、金属コアの二成分化は、組成や原子配置といった新たな構造のパラメーターをもたらすため、単成分では得られない新たな電子構造や物性・機能を発現させることが期待される。実際、気相研究より、二成分化することで金属クラスターの電子構造や物性が大きく変化した例が数多く報告されている[6]。本研究では、 $\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}$  に対し、その電子構造に対する銀(Ag)原子のドーピング効果について調べた。その結果、Ag 原子の混入により  $\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}$  の電子構造は連続的に変化すること、また発光特性も大きく変化することが明らかになった[7]。

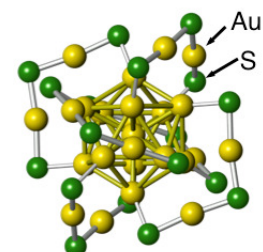


図 1.  $\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}$  の構造[4,5]. Au と S のみ示されている。

## 【実験】

Ag 原子の混入した  $\text{Au}_{25-n}\text{Ag}_n(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{18}$  は次の方法により合成した。まず、塩化金酸 ( $\text{HAuCl}_4$ ) 水溶液と硝酸銀 ( $\text{AgNO}_3$ ) 水溶液を一定の割合 (22:3、19:6、15:10、10:15、7:18、5:20) で混合し、相間移動分子にて金属イオンを有機相へ移動させた後、ドデカンチオール ( $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SH}$ ) と反応させた。生成した錯体を水素化ホウ素ナトリウムによって化学的に還元することでドデカンチオラート保護金銀二成分クラスターの混合物を調製した。調製した混合物を一度真空乾燥させた後、アセトンを加え、これに溶解する成分 (22:3 (1)、19:6 (2)、15:10 (3)、10:15 (4)、7:18 (5)、5:20 (6)) のみを分離した。1-6 をマトリックス支援レーザー脱離イオン化 (MALDI) 質量分析、X 線光電子分光、紫外可視吸収分光、蛍光分光などにより評価した。

## 【結果及び考察】

図 2 に 1-6 の負イオンモードの MALDI 質量スペクトルを示す。1-6 のスペクトルに現れた複数のピークはいずれも  $\text{Au}_{25-n}\text{Ag}_n(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{18}$  ( $n=0-11$ ) に帰属された。同様な質量分布は正イオンモードにおいても観測された。これらの結果は、上記方法により Ag 原子のドーピングされた  $\text{Au}_{25-n}\text{Ag}_n(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{18}$  が選択的に合成されたことを示している。クラスター内に含まれる Ag 原子数 ( $n$ ) は最初に加える  $[\text{AgNO}_3]/[\text{HAuCl}_4]$  比の増加に伴い連続的に増加した。 $[\text{AgNO}_3]/[\text{HAuCl}_4]=20:5$  の条件では、クラスター内に含まれる Ag 原子の数は  $n=11$  まで増加した。こうした結果は、パラジウム(Pd)を複合元素とした Au-Pd 二成分系の場合とは対称的である。Pd は調製条件によらず  $\text{Au}_{25-n}\text{Pd}_n(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{18}$  に 1 原子までしか含まれないことが我々の研究より明らかになっている

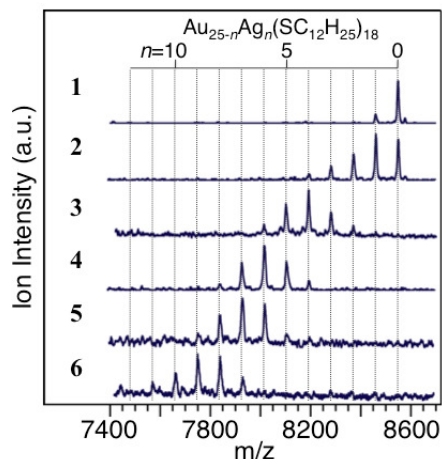


図 2. 1-6 の MALDI 質量スペクトル。

[8]. Au 原子(1.34 Å)と Ag 原子(1.34 Å)は原子半径がほぼ同じであり、どちらも一つの s 電子を価電子としてもつ。それゆえ、両者は容易に置換するため、Au-Ag 二成分系においては複数の Au 原子が Ag 原子に置きかわった  $\text{Au}_{25-n}\text{Ag}_n(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{18}$  が安定に生成したものと考えられる。

合成された  $\text{Au}_{25-n}\text{Ag}_n(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{18}$  は、 $\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}$  と金属原子数、チオラート数が同じであることから、 $\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}$  (図 1) と同様な構造を有していると予想される。実際、

$\text{Au}_{25-n}\text{Ag}_n(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{18}$  のレーザー解離スペクトルを測定したところ、 $\text{Au}_{25-n}\text{Ag}_n(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{18}$  は  $\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}$  と同様な骨格構造を有していることを強く示唆する結果が得られた。一方、Ag 原子による置換位置については金属コア ( $\text{Au}_{13}$ ) とオリゴマー ( $\text{Au}_2(\text{SR})_3$ ) の両方にて起こりうるため、 $\text{Au}_{25-n}\text{Ag}_n(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{18}$  においては中心の金属コアが二成分化しているとは限らない。そこで金属コアが二成分化しているのかについて調べるために、4 の電子状態を XPS により観測した。図 3(a)に 4 の Au4f スペクトルを示す。4 の Au4f ピーク(83.8 eV)は  $\text{Au}_{25}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{18}$  のピーク(84.3 eV)より低エネルギー側にて観測された。このことは、二成分化により Au が還元されたことを示している。Au4f ピークは 0 価(84.0 eV)よりもさらに還元側にて観測され、4 の Au は負電荷を帯びていることが分かった。一方、4 の Ag3d スペクトルは 0 価(367.9 eV)よりも酸化側に観測され(図 3(b))、4 の Ag は正電荷を帯びていることが分かった。これらの結果は、4 において Ag から Au へ部分的な電荷移動が生じていることを示している。すなわち、Au と Ag は化学結合していることを示しており、 $\text{Au}_{25-n}\text{Ag}_n(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{18}$  においては金属コアが二成分化していることが明らかになった。

こうした Ag 原子の混入により、 $\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}$  の電子構造は大きく変化することが明らかになった。図 4(a)に、1-6 の紫外可視吸収スペクトルを示す。Ag 原子の混入数に依存して、1-2 eV 付近に現れた吸収ピークが連続的に高エネルギー側にシフトしてゆく様子が見て取れる。

$\text{Au}_{25}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{18}$  に関する理論計算によると、1-2 eV 付近の吸収は金コア ( $\text{Au}_{13}$ ) における Au6sp バンド内遷移 (HOMO-LUMO 遷移) に帰属される[5]。図 4(a)にて観測されたスペクトルの変化は、(1)Ag 原子は中心の金属コアに連続的に混入していること、(2)Ag 原子の混入により  $\text{Au}_{25-n}\text{Ag}_n(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{18}$  の HOMO-LUMO ギャップが連続的に増大したこと、を示している。このような電子構造の変化により、 $\text{Au}_{25}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{18}$  の発光特性も大きく変化することが明らかになった。図 3(b)に、 $\text{Au}_{25-n}\text{Ag}_n(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{18}$  の発光・励起スペクトルを示す。1-6 の発光波長は  $\text{Au}_{25}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{18}$  のそれと比べ短波長側にシフトしている様子が見て取れる。以上の結果は、 $\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}$  とは異なる電子構造をもつ安定クラスターを創成する上で、Ag 原子ドーピングは極めて有効な手段であることを示している。

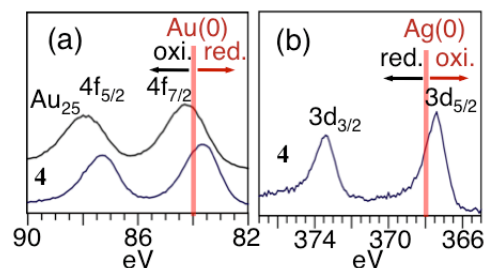


図 3. 4 の(a)Au4f および(b)Ag3d スペクトル。

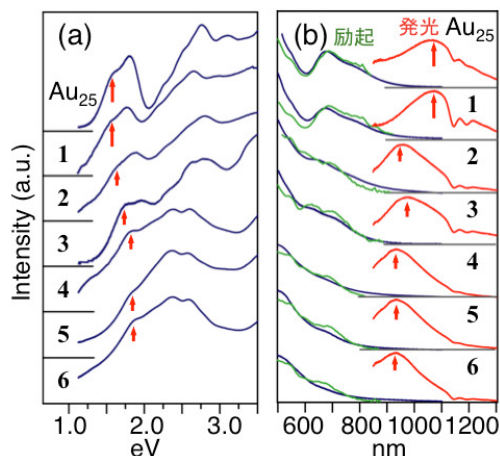


図 4. 1-6 の(a)紫外可視吸収スペクトルと(b)発光・励起スペクトル。

- [1] Y. Negishi, N. K. Chaki, Y. Shichibu, R. L. Whetten, T. Tsukuda, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 11322.
- [2] N. K. Chaki, Y. Negishi, H. Tsunoyama, Y. Shichibu, T. Tsukuda, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 8608.
- [3] P. D. Jadzinsky, G. Calero, C. J. Ackerson, D. A. Bushnell, R. D. Kornberg, *Science* **2007**, *318*, 430.
- [4] M. W. Heaven, A. Dass, P. S. White, K. M. Holt, R. W. Murray, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 3754.
- [5] M. Zhu, C. M. Aikens, F. J. Hollander, G. C. Schatz, R. Jin, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 5883.
- [6] A. Nakajima *et. al*, *J. Phys. Chem.* **2006**, *110*, 12073.
- [7] Y. Negishi, T. Iwai, M. Ide, *Chem. Commun.*, **2010**, *46*, 4713.
- [8] Y. Negishi, W. Kurashige, Y. Niihori, T. Iwasa, K. Nobusada, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2010**, *12*, 6219.