

気相分光法による配位子保護金クラスターの光誘起過程の研究

(理研¹, 東大院理²) 大下 慶次郎¹、西垣 潤一²、東 俊行¹、佃 達哉²Photoinduced process of ligand-protected gold clusters studied by gas-phase spectroscopy (RIKEN¹, Univ. of Tokyo²) Keijiro Ohshimo¹, Junichi Nishigaki², Toshiyuki Azuma¹, Tatsuya Tsukuda²

【序】 幾何構造が規定された配位子保護金クラスターの光誘起過程（コアの解離、配位子の脱離、イオン化、発光など）を理解することは、電子構造に対する理解を深めるだけでなく、これを前駆体とするナノ物質・ナノ構造体の創製に向けた光加工技術の開発につながる。代表的なチオラート保護金クラスターである $[\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}]^-$ [1]の幾何構造と、トルエン中での紫外可視吸収スペクトルを図 1 に示す。 $[\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}]^-$ は、中心の Au_{13} コアに対して 6 本の $-\text{S}(\text{R})-\text{[Au-S}(\text{R})]_2-$ が配位した幾何構造をもつ[2]。吸収スペクトルには、吸

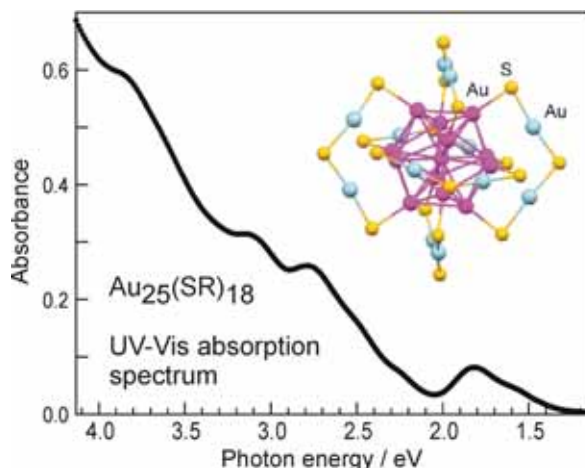


図 1 $[\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}]^-$ の幾何構造と吸収スペクトル（溶媒：トルエン）

収端の他に複数の構造が観測される。理論計算によると、2.33 eV の光吸収では Au_{13} コアのバンド間やバンド内の遷移が起こり、3.49 eV においてはコアと配位子との間の電子移動が誘起されることが知られている[2]。この吸収スペクトルは、溶媒や配位子の種類によらず同じ形状を示すことから、 $[\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}]^-$ 固有のエネルギー準位を反映しており、気相孤立系でも同様の吸収スペクトルをもつものと考えられる。本研究では、化学的に合成した $[\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}]^-$ を真空中に孤立させ、そのレーザー光誘起過程を観測した。

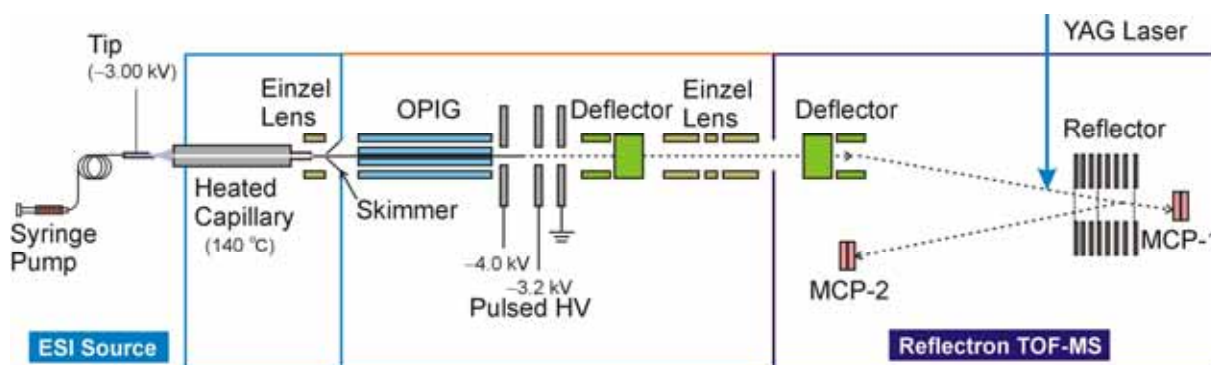


図 2 ESI-TOFMS 実験装置概略図

【実験手法】 既報[3]に従って合成した $[\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}]^-$ ($\text{R}=\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Ph}$)を試料として用いた。気相における光誘起過程の観測は、理研で新たに製作した実験装置を用いて行った（図 2）。まず、エレクトロスプレーイオン化法(ESI)により気相中に負イオン $[\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}]^-$ を生成した。次に、1段目の TOF-MS で質量選別した $[\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}]^-$ に対して、Nd:YAG レーザーの第二、

三高調波（エネルギー2.33, 3.49 eV、強度 $\sim 10 \text{ mJ}\cdot\text{pulse}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$ ）を Reflector の手前で照射した。光照射によって生成する娘イオンと中性種を、それぞれリフレクトロン型 TOF-MS および直線型 TOF-MS を用いて観測した。

【結果と考察】 図 3 にリフレクトロンで測定した親イオン $[\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}]^-$ の質量スペクトルを示す。 $[\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}]^-$ 負イオンに帰属されるピークのみが観測された。これに第二、第三高調波を照射したところ、いずれの場合にも光照射後の質量スペクトルには娘イオンが観測されなかった。この結果は、 $[\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}]^-$ の熱重量分析・MALDI 質量分析[4]・衝突誘起反応[5]において、SR や $\text{Au}_4(\text{SR})_4$ の脱離が観測されるのとは対照的である。

一方、第三高調波(3.49 eV)を照射した場合には、中性種が観測された(図 4)。これらの結果は、3.49 eV の光吸収で発生した励起状態は $\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18} + e^-$ の連続状態に埋もれており、電子脱離が進行することを表している ($[\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}]^- + h\nu(3.49 \text{ eV}) \rightarrow [\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}]^* + e^-$)。

これに対して、第二高調波(2.33 eV)を照射した場合には中性種も観測されなかったことから、解離や電子脱離は起きていないと言える。電子励起状態からの緩和過程としては、(1)発光 ($[\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}]^- + h\nu(2.33 \text{ eV}) \rightarrow [\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}]^- + h\nu$)、(2)振動モードへのエネルギー散逸 ($[\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}]^- + h\nu(2.33 \text{ eV}) \rightarrow [\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}]^*$) が考えられる。溶液中における $[\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}]^-$ の発光の量子収率は1%以下であり[1,6]、励起エネルギーはナノ秒の時間スケールで熱に緩和することが知られている[6]。従って、(1)の発光が支配的である場合には、溶媒によって発光の量子収率が大きく抑制されることを表している。現在、 $[\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}]^-$ の光励起後の緩和過程の詳細を調べるために、テトラオクチルアンモニウムイオンなどのカウンターカチオン種や有機溶媒分子を messenger として用いた光解離実験を進めている。

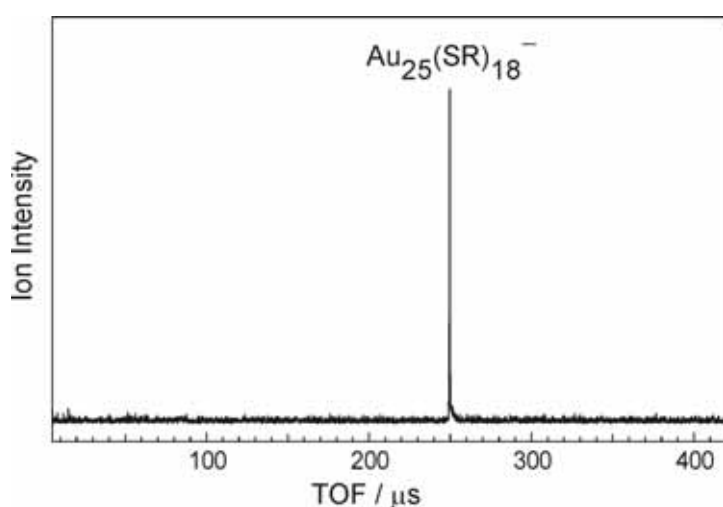


図 3 リフレクトロン TOF-MS で観測した質量スペクトル

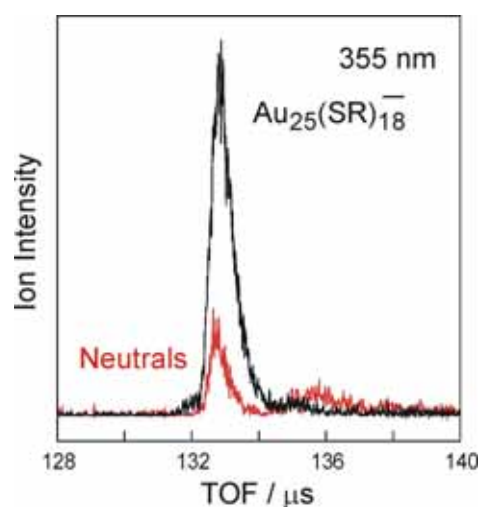


図 4 直線型 TOF-MS で観測した負イオンと 3.49 eV の光照射により生成した中性種

References

- [1] Y. Negishi et al. *JACS* **127**, 5261 (2005). [2] M. Zhu et al. *JACS* **130**, 5883 (2008). [3] J.F. Parker et al. *Langmuir* **26**, 13650 (2010). [4] A. Dass et al. *JACS* **130**, 5940 (2008). [5] L.A. Angel et al. *ACS Nano* **4**, 4691 (2010). [6] S. Link et al. *JPCB* **106**, 3410 (2002).; M.S. Devadas et al. *JPCB* **114**, 22417 (2010).