

## 金クラスターの微細化による Au–Au 結合のソフト化

(東大院理<sup>1</sup>, 京大 ESICB<sup>2</sup>, 東理大院総合化学<sup>3</sup>) ○山添誠司<sup>1,2</sup>, 高野慎二郎<sup>1</sup>,  
藏重亘<sup>3</sup>, 根岸雄一<sup>3</sup>, 佃達哉<sup>1,2</sup>

## Softening of Au–Au bonds in gold clusters by size reduction

(The Univ. of Tokyo<sup>1</sup>, ESICB, Kyoto Univ.<sup>2</sup>, Tokyo Univ. of Sci.<sup>3</sup>) ○Seiji Yamazoe<sup>1,2</sup>,  
Shinjiro Takano<sup>1</sup>, Wataru Kurashige<sup>3</sup>, Yuichi Negishi<sup>3</sup>, Tatsuya Tsukuda<sup>1,2</sup>

【序】近年、化学組成が厳密に規定された有機配位子保護金クラスターの合成が数多く報告されている。これらの金クラスターが示す特異的な光学特性・電子構造を理解する上で、幾何構造を明らかにすることは重要である。金クラスターの構造は単結晶 X 線回折によって決定されるが、単結晶の作製が困難ため、その構造が明らかになった例は数例のみである。最近、非晶質材料の局所構造を元素選択的に解析できる X 線吸収微細構造 (XAFS) 解析を用いて、嵩高い官能基を持つチオール[1]やアルキン配位子[2]と金クラスターの界面構造を明らかにした。しかし、クラスター内の Au 原子の熱振動の効果[3]によって、金コア自体の幾何構造を XAFS により定量的に解析した例はこれまでに報告されていない。本研究では、Au-L<sub>3</sub> 殻 XAFS を極低温で測定することにより Au 原子の熱振動の影響を抑制することで、はじめて金クラスターの幾何構造の定量的解析が可能になったこと、熱振動解析によりクラスターサイズが小さくなるにつれ Au–Au 結合がソフト化することを示す結果を得たので報告する。

【実験】Au<sub>25</sub>(SR)<sub>18</sub>, Au<sub>38</sub>(SR)<sub>24</sub> 及び Au<sub>144</sub>(SR)<sub>60</sub> (R = C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>Ph) は既報に従って合成し、紫外可視吸収 (UV-Vis) 分光法, エレクトロスプレーイオン化 (ESI) 質量分析法により評価した。Au-L<sub>3</sub> 殻 XAFS は, SPring-8 BL01B1 において Si(311)の二結晶分光器を用いて透過法により測定した。サンプルの温度調節はクライオスタットを用いて行った。解析には REX2000 Ver. 2.5.9 (Rigaku) を用いた。また, Au<sub>25</sub>(SR)<sub>18</sub>[4] と Au<sub>38</sub>(SR)<sub>24</sub>[5]については単結晶 X 線構造解析で得られている構造を, Au<sub>144</sub>(SR)<sub>60</sub>については密度汎関数(DFT)法により予測された構造[6]を用いて FEFF8[7]により広域 X 線吸収微細構造(EXAFS)スペクトルを予測し, 測定結果と比較した。

【結果と考察】単結晶 X 線構造解析[4]によって決定された Au<sub>25</sub>(SR)<sub>18</sub> の構造を Fig. 1 に示す。正二十面体構造の Au<sub>13</sub> コアの表面に -SR-(Au-SR)<sub>2</sub>- が配位した構造をもっており, 金は 3 種類のサイト (Au<sub>C</sub>, Au<sub>S</sub>, Au<sub>O</sub>) を占めている。この Au<sub>25</sub>(SR)<sub>18</sub> の Au-L<sub>3</sub> 殻 EXAFS を測定したところ, 測定温度を下げることで Au-L<sub>3</sub> 殻 EXAFS の振動強度が劇的に増大した。Fig. 2 に 300 K (EXAFS 解析範囲

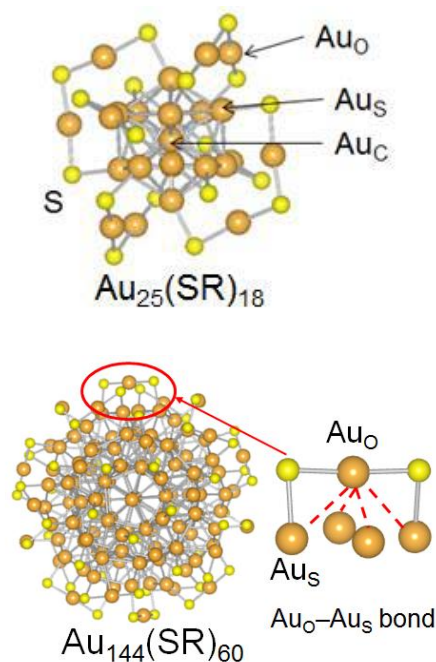


Fig. 1 Structures of Au<sub>25</sub>(SR)<sub>18</sub> and Au<sub>144</sub>(SR)<sub>60</sub> (R groups were omitted for simplicity) [4,6].

$3 \leq k \leq 16 \text{ \AA}^{-1}$ ) 及び 8 K (EXAFS 解析範囲  $3 \leq k \leq 21 \text{ \AA}^{-1}$ ) で測定した Au-L<sub>3</sub> 殻 EXAFS をフーリエ変換 (FT) したスペクトルを示す. 低温で測定することで Au-S 結合 (1.6-2.0 Å) と第 1 近接の Au-Au 結合 (2.3-3.0 Å) の明瞭なピークに加え, 第 2 近接の Au-Au 結合 (4.5-5.0 Å) の観察にはじめて成功した. 次に Fig. 1 の構造から配位子を除いた Au<sub>25</sub>(SR)<sub>18</sub> 構造を用いて Au-L<sub>3</sub> 殻 FT-EXAFS をシミュレーションした (Fig. 2). 実験結果は, シミュレーションの結果で 3.0-3.5 Å に見られる Au<sub>0</sub>-Au<sub>s</sub> 結合のピークを除き, Au-S 結合, 第 1, 2 近接 Au-Au 結合の長さ と配位数をほぼ再現した. Au<sub>0</sub>-Au<sub>s</sub> 結合が 8 K でも実験で観測されなかったことは, この結合の熱振動を抑制できていないためであると考えられる. 次に,  $1.6 \leq r \leq 3.1 \text{ \AA}$  に対してカーブフィッティングしたところ, Au-S 結合及び長さの異なる 2 種類の Au-Au 結合に対する構造パラメータが得られた. これらは Fig. 1 の Au-S 結合及び Au<sub>13</sub> コアの構造を反映していることがわかった. Au<sub>38</sub>(SR)<sub>24</sub> についても Au<sub>25</sub>(SR)<sub>18</sub> と同様の結果が得られたことから, 低温 XAFS 測定からチオラート保護金クラスターの Au-S 結合及びクラスターコアの Au-Au 結合に関する定量的情報が得られることを見出した.

次に, 単結晶構造解析の報告例のない Au<sub>144</sub>(SR)<sub>60</sub> を低温 XAFS 測定により解析した. Fig. 2 に 8 K で測定した Au<sub>144</sub>(SR)<sub>60</sub> の Au-L<sub>3</sub> 殻 FT-EXAFS (EXAFS 解析範囲  $3 \leq k \leq 21 \text{ \AA}^{-1}$ ) を示す. Au-S 結合 (1.6-2.0 Å), 第 1 近接 Au-Au 結合 (2.3-3.0 Å) 及び第 2 近接 Au-Au 結合 (3.6-4.0 Å) が観察され, これらは DFT 計算で得られた構造 (Fig. 1 [6]) を基にシミュレーションした FT-EXAFS (Fig. 2) と良く一致した. しかし, Fig. 1 に示す Au<sub>0</sub>-Au<sub>s</sub> 結合 (Au<sub>144</sub>(SR)<sub>60</sub> の Au<sub>14</sub> コア表面の Au<sub>s</sub> と -SR-Au-SR-の Au<sub>0</sub> の結合) に帰属される 3.0-3.5 Å のピークは 8 K で測定した FT-EXAFS には見られなかった. 次に  $1.6 \leq r \leq 3.1 \text{ \AA}$  をカーブフィッティングしたところ, 得られた構造パラメータは Au-S 結合と Au<sub>14</sub> コアから見積もられる 2 種類の Au-Au 結合とほぼ一致した. 以上の結果は, DFT 計算で予測された Au<sub>144</sub>(SR)<sub>60</sub> の構造の妥当性を支持している.

最後に各金クラスターの Au-S 結合及び 2 種類の長さの異なる Au-Au 結合について熱振動の大きさを表すデバイワラーファクター (DW) の温度依存性を調べた. DW の温度依存性を解析した結果, 2 種類の Au-Au 結合は結合力が異なること, また, クラスタサイズが小さくなるにつれ, 結合がソフト化することを見出した.

#### 【参考文献】

- [1] Nishigaki, J. et al. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 14295.
- [2] Maity, P. et al. *J. Am. Chem. Soc. B* **2013**, *135*, 9450.
- [3] MacDonald, M.A. et al. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 15282.
- [4] Heaven, M.W. et al. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 3754.
- [5] Qian, H. et al. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 8280.
- [6] Lopez-Acevedo, O. et al. *J. Phys. Chem. C Lett.* **2009**, *113*, 5035.
- [7] Ankudinov, A.L. et al. *Phys. Rev. B.* **1998**, *58*, 7565.

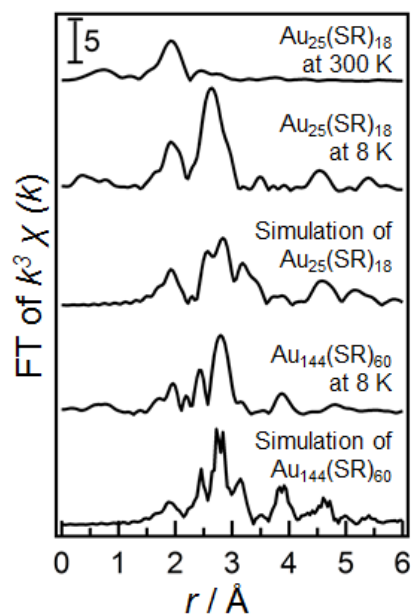


Fig. 2 Au-L<sub>3</sub> edge FT-EXAFS measured at each temperature and simulated FT-EXAFS of Au<sub>25</sub>(SR)<sub>18</sub> and Au<sub>144</sub>(SR)<sub>60</sub>.