

## 負イオン光電子分光による配位子保護金属クラスターの 超原子軌道の直接観測

<sup>1</sup>東大院理, <sup>2</sup>理研, <sup>3</sup>東北大院理, <sup>4</sup>東大院総合, <sup>5</sup>京大ESICB

○平田圭祐<sup>1</sup>, 山下恵史朗<sup>1</sup>, 村松悟<sup>1</sup>, 高野慎二郎<sup>1</sup>, 大下慶次郎<sup>2,3</sup>, 東俊行<sup>2</sup>,  
中西隆造<sup>4</sup>, 永田敬<sup>4</sup>, 山添誠司<sup>1,5</sup>, 小安喜一郎<sup>1,5</sup>, 佃達哉<sup>1,5</sup>

### Direct observation of superatomic orbitals of ligand-protected metal clusters by anion photoelectron spectroscopy

○Keisuke Hirata<sup>1</sup>, Keishiro Yamashita<sup>1</sup>, Satoru Muramatsu<sup>1</sup>,  
Shinjiro Takano<sup>1</sup>, Keijiro Ohshimo<sup>2,3</sup>, Toshiyuki Azuma<sup>2</sup>, Ryuzo Nakanishi<sup>4</sup>, Takashi Nagata<sup>4</sup>,  
Seiji Yamazoe<sup>1,5</sup>, Kiichirou Koyasu<sup>1,5</sup>, and Tatsuya Tsukuda<sup>1,5</sup>

<sup>1</sup> *Department of Chemistry, School of Science, The University of Tokyo, Japan*

<sup>2</sup> *RIKEN, Japan*

<sup>3</sup> *Department of Chemistry, Graduate School of Science, Tohoku University, Japan*

<sup>4</sup> *Department of Basic Science, Graduate School of Arts and Sciences,*

*The University of Tokyo, Japan*

<sup>5</sup> *Elements Strategy Initiative for Catalysts and Batteries (ESICB), Kyoto University, Japan*

**【Abstract】** In this study, electron density of states of alkanethiolate-protected Au clusters  $[\text{Au}_{25}(\text{SCn})_{18}]^-$  ( $\text{SCn} = \text{SC}_n\text{H}_{2n+1}$ ,  $n = 8, 10, \text{ and } 12$ ) were probed by photoelectron spectroscopy. The ions of  $[\text{Au}_{25}(\text{SCn})_{18}]^-$  chemically synthesized were introduced into a time-of-flight mass spectrometer via an electrospray-ionization source, mass selected, and irradiated with the third harmonic of a Nd:YAG laser (355 nm, 3.50 eV). The kinetic energies of the electrons detached were measured using a magnetic-bottle type photoelectron spectrometer. The photoelectron spectra of  $[\text{Au}_{25}(\text{SCn})_{18}]^-$  ( $n = 8, 10, 12$ ) exhibited two distinct peaks assigned to the superatomic 1P orbitals and the  $d$ -bands localized on the Au atoms.

**【序】** 配位子保護金クラスターの特異的な安定性や光学特性は、金クラスターコアに形成された超原子軌道への電子の収容や軌道間の電子遷移によって理解できる。代表的なチオラート (SR) 保護金クラスターの  $[\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}]^-$  は、正二十面体型の  $\text{Au}_{13}$  核の表面を 6 つの  $-(\text{SR})-[\text{Au}(\text{SR})_2]$ -オリゴマーが保護した構造をもつ[1]。  $[\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}]^-$  の特異的な安定性は、  $\text{Au}_{13}$  核が  $(1\text{S})^2(1\text{P})^6$  (1S, 1P は超原子軌道) と表される閉殻の電子配置をとることで説明されている[2]。  $[\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}]^-$  の電子構造は従来、溶媒に分散した状態で紫外可視吸収分光法や電気化学測定法等を用いて調べられてきたが、電子親和力やイオン化ポテンシャルといった真空準位を基準とした超原子軌道のエネルギー準位や状態密度に関する実験データは皆無である。そこで本研究では、湿式合成したアルカンチオラート保護金クラスター  $[\text{Au}_{25}(\text{SCn})_{18}]^-$  ( $\text{SCn} = \text{SC}_n\text{H}_{2n+1}$ ,  $n = 8, 10, 12$ ) を真空中に孤立させ、光電子スペクトルを測定し、電子親和力を決定した。

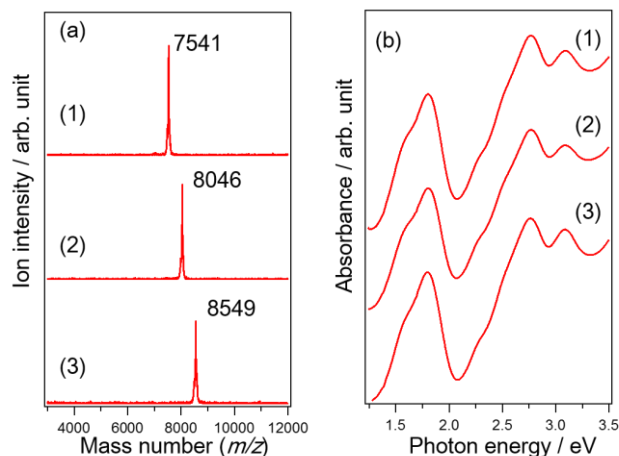
**【実験方法】** 本研究にあたって、飛行時間型質量分析計 (TOF-MS) に新たに磁気ボトル型光電子エネルギー分析器 (MB-PEA) を組み合わせた。  $[\text{Au}_{25}(\text{SCn})_{18}]^-$  ( $n = 8, 10, 12$ ) は、既報[3]に従って合成し、紫外可視吸収分光法と質量分析法を用いて同定した (Fig. 1)。エレクトロスプレーイオン化 (ESI) 法を用いて  $[\text{Au}_{25}(\text{SCn})_{18}]^-$  を TOF-MS

に導入し、パルス電場によって 12.8 keV まで加速した. Nd:YAG レーザーの第三高調波 (355 nm,  $<0.19 \text{ J/cm}^2$ ) を  $[\text{Au}_{25}(\text{SCn})_{18}]^-$  に照射し、放出された光電子を MB-PEA で捕集し、マルチチャンネルスケーラを用いて 200,000 回積算した. 得られた  $[\text{Au}_{25}(\text{SCn})_{18}]^-$  の光電子スペクトル (PES) のエネルギー軸は  $\Gamma$  の PES を用いて校正した.

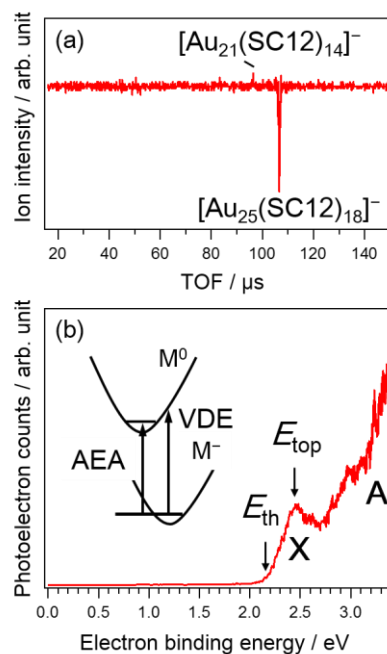
**【結果・考察】**  $[\text{Au}_{25}(\text{SCn})_{18}]^-$  の PES 測定にあたって、355 nm のレーザー光照射によって生成した解離負イオン種からの光電子が影響を及ぼす可能性がある. そこで ESI で導入した  $[\text{Au}_{25}(\text{SC12})_{18}]^-$  に対して TOF-MS のパルス加速の直前に 355 nm のレーザーを照射し、質量スペクトルを測定した (Fig. 2a). 光解離物として  $[\text{Au}_{21}(\text{SC12})_{14}]^-$  が観測されたが、その強度は  $[\text{Au}_{21}(\text{SC12})_{14}]^-$  の減少量の 5% 以下程度であったことから、 $[\text{Au}_{21}(\text{SC12})_{14}]^-$  からの光電子の影響は無視できると結論した. 得られた  $[\text{Au}_{25}(\text{SC12})_{18}]^-$  の PES (Fig. 2b) には、二本のバンド (X, A) が観測された. バンド X は超原子軌道 1P からの電子脱離, A は金原子に局在化した  $d$  バンドからの電子脱離に帰属した. バンド X の閾値エネルギー ( $E_{\text{th}}$ ) とピーク位置のエネルギー ( $E_{\text{top}}$ ) から、断熱電子親和力 (AEA) と垂直脱離エネルギー (VDE) をそれぞれ 2.2, 2.5 eV と決定した.  $[\text{Au}_{25}(\text{SC8})_{18}]^-$ ,  $[\text{Au}_{25}(\text{SC10})_{18}]^-$  の PES においても、 $[\text{Au}_{25}(\text{SC12})_{18}]^-$  と同様に超原子軌道 1P と金原子に局在化した  $d$  バンドに由来する二つのバンドが観測された. バンド X の VDE はチオラートのアルキル鎖の違いによる影響がほとんどないことが分かった. これは紫外可視領域での吸収がアルキル鎖によって変化しない (Fig. 1b) ことと矛盾しない結果である.

### 【参考文献】

[1] M. W. Heaven *et al.* *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 3754. [2] M. Walter *et al.* *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2008**, *105*, 9157. [3] M. A. Tofanelli *et al.* *Chem. Sci.* **2015**, *7*, 1882. [4] K. Hirata *et al.* *Nanoscale* submitted.



**Fig. 1.** (a) ESI mass spectra and (b) UV-Vis spectra of (1)  $[\text{Au}_{25}(\text{SC8})_{18}]^-$ , (2)  $[\text{Au}_{25}(\text{SC10})_{18}]^-$ , and (3)  $[\text{Au}_{25}(\text{SC12})_{18}]^-$ .



**Fig. 2.** (a) Difference mass spectrum of  $[\text{Au}_{25}(\text{SC12})_{18}]^-$  with and without a 355-nm laser and (b) PES of  $[\text{Au}_{25}(\text{SC12})_{18}]^-$  [4]. M indicates  $\text{Au}_{25}(\text{SC12})_{18}$ .  $E_{\text{th}}$  and  $E_{\text{top}}$  indicate threshold energy of the band X and the energy of the peak position, respectively.