

ジイン修飾金クラスターでの特異な Au- $\pi$ 相互作用

北大院環境

○岩崎光紘, 七分勇勝, 小西克明

Au- $\pi$  interaction in diyne-modified gold clusters

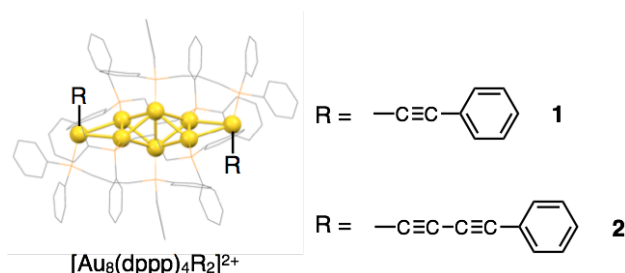
○Mitsuhiro Iwasaki, Yukatsu Shichibu, Katsuaki Konishi  
Graduate School of Environmental Science, Hokkaido University, Japan

**【Abstract】** It is well known that alkynyl ligands can function as  $\sigma$  and  $\pi$  coordinations to metal atoms, which gives interesting features in the resulting products. In this work, we synthesized a novel [core+exo]-type Au<sub>8</sub> cluster bearing diyne ligands to obtain insight into effects of extended  $\pi$ -systems on cluster's properties. The X-ray structural analysis revealed that the diyne ligands were not only bonded to *exo* gold atoms, but also interacted with proximal gold atoms. Such a interaction was not observed in a monoynyl-modified analogue, suggesting that the non-bonding interaction was associated with back-donation from the Au<sub>8</sub> framework to the diyne ligand. An IR analysis indicated that terminal -C $\equiv$ C- was weakened by the interaction in the diyne-type cluster. This work demonstrated the unique non-bonding interaction between the gold core and the diyne ligand in the small gold cluster.

**【緒言】** 有機配位子保護金クラスターは、金コアの核数や幾何構造に依存した様々な特性を示すことが知られている。最近、クラスターの物性が金コアだけでなく、表面有機配位子にも影響されることが明らかにされてきた<sup>[1]</sup>。一方、金原子と-C $\equiv$ C-の間での相互作用は、金錯体において触媒作用に関与していることがわかっており、大変注目されている。クラスターにおいても、 $\sigma$ および $\pi$ 結合様式で修飾されたアルキニル修飾金クラスターの多様な構造が報告されてきた<sup>[2]</sup>。しかし、これまでに用いられてきた配位子はモノインであり、 $\pi$ 共役系が拡張されたジインの金クラスターへの電子的な影響は明らかにされていない。

我々は、[Au<sub>8</sub>(dppp)<sub>4</sub>]<sup>2+</sup>とモノインの反応によりエチニル修飾 Au<sub>8</sub> クラスター ([Au<sub>8</sub>(dppp)<sub>4</sub>(C $\equiv$ CPh)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>; **1**) の合成に成功した<sup>[3]</sup>。こうした Au<sub>8</sub> クラスターへの配位子修飾では、様々な有機機能団を位置選択的に導入することが可能である。そこで本研究では、 $\pi$ 共役系拡張による Au<sub>8</sub> 骨格への影響を明らかにするため、新たにジインを有する Au<sub>8</sub> クラスター ([Au<sub>8</sub>(dppp)<sub>4</sub>(C $\equiv$ CC $\equiv$ CPh)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>; **2**) を合成した。その幾何構造と光学特性を調べた結果、ジイン修飾 Au<sub>8</sub> クラスターにおいて特異な非結合性相互作用が存在することを見い出した。

**【実験・結果】** 前駆体 Au<sub>8</sub> クラスターをジインと反応させることで、ジインを Au<sub>8</sub> クラスターに導入した。得られたクラスターは、エレクトロスプレーイオン化質量分析 (ESI-MS)、元素分析、NMR により [Au<sub>8</sub>(dppp)<sub>4</sub>(C $\equiv$ CC $\equiv$ CPh)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> と同定さ



れた。単結晶 X 線構造解析により **2** は辺共有四面体の両端に二つの *exo* 位金原子が結合した [core+*exo*] 型の Au<sub>8</sub> 骨格を有していた (Fig. 1a)。この金骨格構造は既報のモノイン修飾 Au<sub>8</sub> クラスタ **1** とほぼ同一であった。明確な差異はアルキニル配位子の結合モチーフにおいて観測された。**2** ではジインの末端炭素 (C<sub>α</sub>) は *exo* 位金原子と結合しているだけでなく、隣接する四面体の金原子 (Au<sub>edge</sub>) と接触していた (Fig. 1b)。Au<sub>edge</sub>-C<sub>α</sub> 距離は、van der Waals 半径の和よりも明らかに短かった。よって、ジインの末端炭素と Au<sub>8</sub> 骨格の間の Au-π 相互作用が示唆された。一方で、モノイン型クラスタ **1** では原子同士の接触はなく、そのような相互作用は観測されなかった。ジインはモノインに比べて π 逆供与性が高いことが知られている。そのため、この非結合性相互作用には π 逆供与が関与していることが考えられる。

続いて、この Au-π 相互作用をより詳細に調べるため、IR スペクトルを測定した。一般的な -C≡C- のストレッチングピークは、2200~2100 cm<sup>-1</sup> 付近に観測されるが、**2** の末端 -C≡C- のストレッチングピークは、2054 cm<sup>-1</sup> に観測された。対応する Au (I) 錯体 (Ph<sub>3</sub>PAuC≡CC≡CPh) と比較すると 80 cm<sup>-1</sup> もレッドシフトしていた。このピークシフトは -C≡C- の三重結合性が低下していることを示した。したがって、IR スペクトルの結果からもジイン修飾 Au<sub>8</sub> クラスタの非結合性相互作用には π 逆供与が関与していることが示唆された。

ジイン修飾 Au<sub>8</sub> クラスタ **2** の光学特性についても調べた。[core+*exo*] 型 Au<sub>8</sub> クラスタは金骨格に由来する孤立吸収帯を可視域に示す。**2** も MeOH 溶液において 520 nm に吸収帯を示した。モノイン型 **1** と比較すると 11 nm の吸収帯のレッドシフトがみられた (Fig. 2)。発光スペクトルにおいても同様に 10 nm 程度のピークのレッドシフトが観測された。これらの結果から、ジインによる Au<sub>8</sub> 骨格に電子的な擾動効果がわかった。

結論として、我々は初めてジインを有する Au<sub>8</sub> クラスタの合成に成功した。ジイン修飾クラスタではジインと Au<sub>8</sub> 骨格の特異な非結合性相互作用が示唆された。また、ジインは金骨格に対しての電子的な擾動効果を示すことが明らかになった。

## 【参考文献】

- [1] M. Iwasaki *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, *18*, 19433.
- [2] X. Wan *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 9683.
- [3] N. Kobayashi *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 16078.

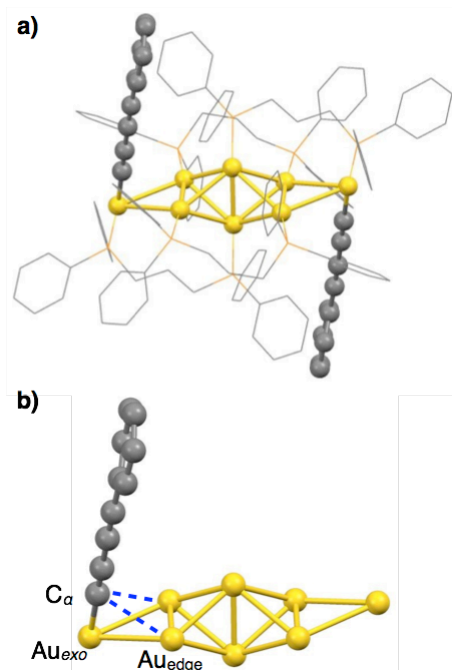


Fig. 1. (a) Crystal structure and (b) Au-π interaction of **2**.

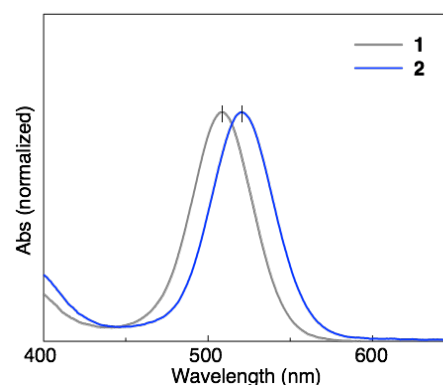


Fig. 2. Absorption spectra of **1** and **2**.

## 面心立方型の新規チオラート保護金クラスター Au<sub>25</sub>(SR)<sub>18</sub>の合成とその起源

<sup>1</sup>東大院理, <sup>2</sup>首都大院理, <sup>3</sup>京大ESICB, <sup>4</sup>JST CREST, <sup>5</sup>東理大院理  
○重田翼<sup>1</sup>, 高野慎二郎<sup>1</sup>, 山添誠司<sup>2,3,4</sup>, 小安喜一郎<sup>1,3</sup>, 根岸雄一<sup>5</sup>, 佃達哉<sup>1,3</sup>

### Synthesis of a Novel Thiolate-protected Gold Cluster Au<sub>25</sub>(SR)<sub>18</sub> with a Face-centered Cubic Structure and its Origin

○Tsubasa Omoda<sup>1</sup>, Shinjiro Takano<sup>1</sup>, Seiji Yamazoe<sup>2,3,4</sup>, Kiichirou Koyasu<sup>1,3</sup>,  
Yuichi Negishi<sup>5</sup>, Tatsuya Tsukuda<sup>1,3</sup>

<sup>1</sup> School of Science, the University of Tokyo, Japan

<sup>2</sup> Graduate School of Science, Tokyo Metropolitan University, Japan

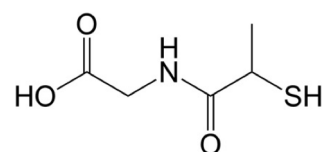
<sup>3</sup> Elements Strategy Initiative for Catalysts and Batteries, Kyoto University, Japan

<sup>4</sup> Core Research for Evolutional Science and Technology, JST, Japan

<sup>5</sup> Graduate School of Science, Tokyo University of Science, Japan

**【Abstract】** A representative thiolate (RS)-protected gold cluster, Au<sub>25</sub>(SR)<sub>18</sub>, shows a fingerprint-like characteristic spectral profile regardless of the R-groups, reflecting the common motif of the structural backbone made of Au and S: an icosahedral Au<sub>13</sub> core fully protected by six oligomer units of Au<sub>2</sub>(SR)<sub>3</sub>. On the other hand, we reported in 2006 that an Au<sub>25</sub>(SPG)<sub>18</sub> cluster (PGSH = *N*-(2-mercaptopropionyl)glycine) exhibited an optical absorption spectrum significantly different from that of the conventional Au<sub>25</sub>(SR)<sub>18</sub>, suggesting the formation of a non-icosahedral Au core. Here, we investigated the structure of Au<sub>25</sub>(SPG)<sub>18</sub> by UV-Vis spectroscopy, extended X-ray absorption fine structure analysis and density functional theory calculations. Spectroscopic results indicated that Au<sub>25</sub>(SPG)<sub>18</sub> has a face-centered cubic (FCC) Au core. We proposed a model structure formulated as Au<sub>15</sub>(SPG)<sub>4</sub>[Au<sub>2</sub>(SPG)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>[Au<sub>3</sub>(SPG)<sub>4</sub>]<sub>2</sub> in which an Au<sub>15</sub>(SPG)<sub>4</sub> core with an FCC motif is protected by two types of staples with different lengths, Au<sub>2</sub>(SPG)<sub>3</sub> and Au<sub>3</sub>(SPG)<sub>4</sub>. The formation of an FCC-based Au core is attributed to bulkiness around the  $\alpha$ -carbon of the PGS ligand.

**【序】** チオラート (RS)保護金クラスターAu<sub>n</sub>(SR)<sub>m</sub> は、バルクの金とは全く異なる性質を示す新しい物質群として注目を集めている。代表的な Au<sub>n</sub>(SR)<sub>m</sub> の一つとして Au<sub>25</sub>(SR)<sub>18</sub> が挙げられる [1, 2]。Au<sub>25</sub>(SR)<sub>18</sub> は、R 基によらず、正 20 面体の Au<sub>13</sub> コアが 6 つの Au<sub>2</sub>(SR)<sub>3</sub> オリゴマーに完全に被覆された構造を持つ。その紫外可視吸収 (UV-Vis) スペクトルも、R 基によらず、同一の形状を示す。しかしながら、我々は過去に、PGSH (PGSH = *N*-(2-メルカプトプロピオニル)グリシン, **Figure 1**)を配位子に持つ Au<sub>25</sub>(SPG)<sub>18</sub> が、唯一異なる UV-Vis スペクトルを示すことを見出した [3]。この結果は、非正 20 面体型の金コアが Au<sub>25</sub>(SPG)<sub>18</sub> 中に形成されていることを示唆するが、その構造は明らかにされていない。そこで、本研究では Au<sub>25</sub>(SPG)<sub>18</sub> の構造解析を行い、モデル構造の構築を試みた。また、非正 20 面体型の金コア形成の理由についても考察した [4]。



**Figure 1.** PGSH structure

**【実験・計算】** テトラクロロ金(III)四水和物と PGSH をエタノール中で 2.5 時間攪拌して、Au(I)-SPG 錯体を調製した。これを氷冷したのち、テトラヒドロホウ酸ナトリ

ウム水溶液をゆっくり滴下することで還元した。得られた Au:SPG クラスタをポリアクリルアミドゲル電気泳動でサイズ分画し、 $\text{Au}_{25}(\text{SPG})_{18}$  を分取した。 $\text{Au}_{25}(\text{SPG})_{18}$  の組成と純度は質量分析により確かめた。 $\text{Au}_{25}(\text{SPG})_{18}$  の構造は、UV-Vis 分光法、X 線吸収微細構造 (XAFS) により評価した。実験結果を元に、 $\text{Au}_{25}(\text{SPG})_{18}$  のモデル構造を構築し、DFT 計算によって構造最適化を行った。汎関数には B3LYP を、基底関数には LanL2DZ (Au)、および 6-31G(d) (C, H, S) を用いた [4]。

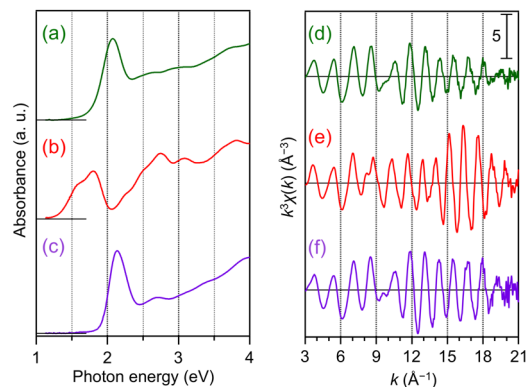
**【結果・考察】**  $\text{Au}_{25}(\text{SPG})_{18}$ 、 $\text{Au}_{25}(\text{SC2Ph})_{18}$ 、および  $\text{Au}_{23}(\text{Sc-C6})_{16}$  (PhC2SH = 2-フェニルエタンチオール、*c*-C6SH = 1-シクロヘキサチオール) の UV-vis スペクトル、および 10K で測定した Au-L<sub>3</sub> 殻広域 X 線吸収微細構造 (EXAFS) 振動を **Figure 2** に示す [1, 2, 5]。 $\text{Au}_{25}(\text{SPG})_{18}$  の UV-Vis スペクトルと EXAFS 振動の形状は、正 20 面体型の金コアを持つ  $\text{Au}_{25}(\text{SC2Ph})_{18}$  のものとは異なり、面心立方 (FCC) 型の金コアを持つ  $\text{Au}_{23}(\text{Sc-C6})_{16}$  のものに酷似していた。これらの比較から、 $\text{Au}_{25}(\text{SPG})_{18}$  の金コアの構造は、正 20 面体型ではなく FCC 型であると結論した。

$\text{Au}_{23}(\text{Sc-C6})_{16}$  の構造をもとに  $\text{Au}_{25}(\text{SPG})_{18}$  のモデル構造を構築した。 $\text{Au}_{23}(\text{Sc-C6})_{16}$  は、FCC 型の  $\text{Au}_{15}$  コアが、4 つのチオラート Sc-C6 と  $\text{Au}_1(\text{Sc-C6})_2$  オリゴマー 2 つ、 $\text{Au}_3(\text{Sc-C6})_4$  オリゴマー 2 つに被覆された構造を持つ。各オリゴマーに 2 つの Au(SR) を挿入して伸長することで、 $\text{Au}_{25}(\text{SPG})_{18}$  のモデル構造を 2 種類構築した。R = CH<sub>3</sub> とし、DFT 計算によって構造最適化を行ったところ、両構造とも安定構造であることが確かめられた (**Figure 3**)。また、両モデルの相対エネルギーは、一般的な  $\text{Au}_{25}(\text{SCH}_3)_{18}$  と同程度であり、過去に DFT 計算から予測された異性体構造 [6] よりも十分に低いことが分かった。したがって、今回構築したモデルは  $\text{Au}_{25}(\text{SPG})_{18}$  の構造として妥当であると結論した。

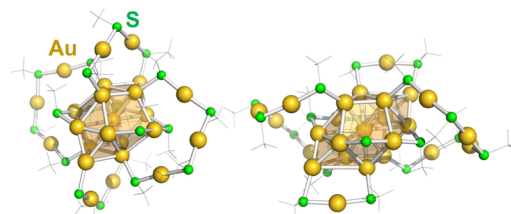
次に、 $\text{Au}_{25}(\text{SPG})_{18}$  で FCC 型の金コアが形成した理由を考察した。様々な  $\text{Au}_n(\text{SR})_m$  の単結晶 X 線構造解析の結果から、特に S 原子に隣接する  $\alpha$  炭素が高いとき、FCC 型の金コアを持つ  $\text{Au}_n(\text{SR})_m$  が安定に得られやすいことが提案されている [7]。PGSH の  $\alpha$  炭素は 2 級であることから、S 原子近辺の高さが  $\text{Au}_{25}(\text{SPG})_{18}$  の FCC 型の金コア形成に寄与していると考えられる。

## 【参考文献】

- [1] Heaven, M. W. *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, *130*, 3754. [2] Zhu, M. *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, *130*, 5883. [3] Negishi, Y. *et al.*, *J. Phys. Chem. B*, **2006**, *110*, 12218. [4] Omoda, T. *et al.*, *J. Phys. Chem. C*, **2018**, *122*, 13199. [5] Das, A. *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, *135*, 18264. [6] Akola, J. *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, *130*, 3756. [7] Higaki, T. *et al.*, *CrystEngComm*, **2016**, *18*, 6979.



**Figure 2.** (Left) UV-Vis spectra of (a)  $\text{Au}_{25}(\text{SPG})_{18}$ , (b)  $\text{Au}_{25}(\text{SC2Ph})_{18}$ , and (c)  $\text{Au}_{23}(\text{Sc-C6})_{16}$ . (Right) Au-L<sub>3</sub> edge EXAFS oscillations of (d)  $\text{Au}_{25}(\text{SPG})_{18}$ , (e)  $\text{Au}_{25}(\text{SC2Ph})_{18}$ , and (f)  $\text{Au}_{23}(\text{Sc-C6})_{16}$  measured at 10 K.



**Figure 3.** Two optimized model structures of  $\text{Au}_{25}(\text{SPG})_{18}$  based on  $\text{Au}_{23}(\text{SR})_{16}$ . CH<sub>3</sub> group is shown by a wireframe.

## ヒドリドドーブ金超原子の合成と評価

<sup>1</sup>東大院理, <sup>2</sup>京大ESICB

○高野慎二郎<sup>1</sup>, 平井遥<sup>1</sup>, 村松悟<sup>1</sup>, 佃達哉<sup>1,2</sup>

### Synthesis and Characterization of Hydride-doped Au Superatoms

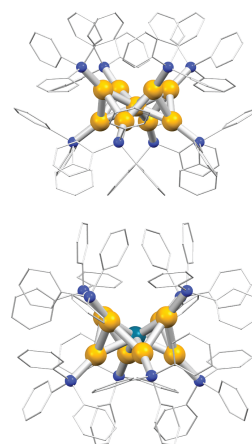
○Shinjiro Takano<sup>1</sup>, Haru Hirai<sup>1</sup>, Satoru Muramatsu<sup>1</sup>, Tatsuya Tsukuda<sup>1,2</sup>

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

<sup>2</sup>Elements Strategy Initiative for Catalysts and Batteries, Kyoto University, Japan

**【Abstract】** Hydride-doped Au superatoms  $[\text{HAu}_9(\text{PPh}_3)_8]^{2+}$  and  $[\text{HPdAu}_8(\text{PPh}_3)_8]^+$  were synthesized from the oblate superatoms  $[\text{Au}_9(\text{PPh}_3)_8]^{3+}$  and  $[\text{PdAu}_8(\text{PPh}_3)_8]^{2+}$ , respectively. NMR spectroscopy and DFT calculation showed that the hydride was bonded to the uncoordinated site of each superatom and behaved like a metallic component rather than an anionic ligand. The doping of hydride induces structural change of the oblate superatoms and injects two electrons into nearly-degenerated superatomic orbitals, leading to the closure of the electronic shell.

**【序】**水素は貨幣金属元素と類似した電子配置を持つことから、例えば裸の金クラスター上では金原子の等価体として振舞うことが分子線実験や理論計算によって示されている[1,2]. 前周期の銅と銀については、ヒドリドが Cu(I)や Ag(I)クラスターに対してアニオン性の架橋配位子として結合することが知られている[3,4]. 一方、金については、チオラート保護金クラスターに対して水素原子がドーブできる可能性が理論的に指摘されている[5]が、その合成例はなく、その相互作用の詳細は不明である. 本研究では、ホスフィン保護金クラスター $[\text{Au}_9(\text{PPh}_3)_8]^{3+}$  (**1**)及び $[\text{PdAu}_8(\text{PPh}_3)_8]^{2+}$  (**2**) (Fig. 1)に対してヒドリドを導入し、その幾何・電子構造を実験と理論計算によって調べた[6,7]. 今回対象とした **1** 及び **2** の金属コア( $\text{Au}_9$ )<sup>3+</sup>及び( $\text{PdAu}_8$ )<sup>2+</sup>は、中心金属原子上に配位不飽和なサイトをもち、半閉殻の電子配置(1S)<sup>2</sup>(1P)<sup>4</sup>をもつ扁平な”超原子”とみなすことができる.



**Fig. 1.** X-ray Structures of the clusters used in this study.  $[\text{Au}_9(\text{PPh}_3)_8]^{3+}$  (top),  $[\text{PdAu}_8(\text{PPh}_3)_8]^{2+}$  (bottom).

**【実験】**  $[\text{Au}_9(\text{PPh}_3)_8]^{3+}$  (**1**)及び $[\text{PdAu}_8(\text{PPh}_3)_8]^{2+}$  (**2**)は、それぞれ既報[8,9]に修正を加えて硝酸塩として合成した[6,7]. 合成した **1** と **2** の純度は、ESI 質量分析、元素分析、紫外可視吸収分光及び <sup>1</sup>H, <sup>31</sup>P NMR 分光により確認した. **1** のジクロロメタン溶液、または **2** のテトラヒドロフラン-エタノール溶液に対して、1 当量の NaBH<sub>4</sub> のエタノール溶液あるいは NaBD<sub>4</sub> の C<sub>2</sub>D<sub>5</sub>OD 溶液を室温で加えて得られた生成物を、ESI 質量分析によって評価した. CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 及び THF-*d*<sub>8</sub>-C<sub>2</sub>D<sub>5</sub>OD に溶解した **1**, **2** に対して、NaBH<sub>4</sub> の C<sub>2</sub>D<sub>5</sub>OD 溶液を混合して <sup>1</sup>H 及び <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR スペクトルを測定した.

**【結果・考察】** Fig. 2 に NaBH<sub>4</sub> 添加後の **1** と **2** の ESI 質量スペクトルを示す. それぞれ H が付加した  $[\text{HAu}_9(\text{PPh}_3)_8]^{2+}$  (**3**) と  $[\text{HPdAu}_8(\text{PPh}_3)_8]^+$  (**4**) が観測された. NaBD<sub>4</sub> による



同位体ラベルの実験から、吸着したヒドリドは  $\text{NaBH}_4$  由来であることがわかった。

次に、ヒドリド付加体の生成量とヒドリドの結合様式を NMR 分光法によって評価した。1 と 2 の  $^1\text{H}$  NMR チャートで見られた  $\text{PPh}_3$  配位子由来のシグナルは、 $\text{NaBH}_4$  添加によってほぼ完全にシフトした。この結果は、質量分析で検出された 3 及び 4 が主たる生成物であることを表しており、 $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR の結果もこの結論を支持している。3 及び 4 の  $^1\text{H}$  NMR チャートには、それぞれ 15.1 及び 12.4 ppm に分裂ピークが観測された。積分比の比較と  $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$  NMR 実験により、3 または 4 の中心金属に結合したヒドリドが、金属原子を介して配位子の 8 つの等価な  $^{31}\text{P}$  とスピン結合していることによって 9 本に分裂したものと結論した。

3 及び 4 の幾何構造と電子構造を、密度汎関数法(DFT)計算によって調べた。1-4 の配位子を  $\text{PPh}_3$  から  $\text{PMe}_3$  に置き換えて構造最適化を行い、モデルクラスター 1-m, 2-m, 3-m, 4-m を得た (Fig.3)。Fig. 3a 及び 3c に示すように、1-m 及び 2-m のコアの構造は、1 と 2 の溶液中の王冠型構造[10]を再現した。また、電子基底状態の 1-m 及び 2-m は、扁平な幾何構造を持つことで分裂した超原子軌道  $1P_x$ ,  $1P_y$  に 4 電子が収容され、半閉殻の  $(1S)^2(1P)^4$  の電子配置を持つことが示された。一方、3-m 及び 4-m の構造 (Fig. 3b, 3d) から、1-m 及び 2-m の中心原子にヒドリドが結合することで、扁平構造が収縮すると共に、等方的な構造に近づくことが分かった。3-m, 4-m ではこの構造変形によって超原子軌道  $1P$  の分裂が解消され、 $(1S)^2(1P)^6$  の閉殻電子配置を形成する。どちらの系においても結合したヒドリドの NBO 電荷は周辺の金原子と同様にほぼ 0 であった。これらの結果は、ヒドリドが超原子に対してアニオン性配位子ではなく、その構成原子として振舞うことを表している。つまり、3 と 4 はヒドリドがドープされた電子的に閉殻の超原子とみなすことができる。

#### 【参考文献】

[1] S. Buckart *et al.* *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 14205 (2003). [2] K. Mondal *et al.* *J. Phys. Chem C* **120**, 18588 (2016). [3] A. J. Jordan *et al.* *Chem. Rev.* **116**, 8318 (2016). [4] M. S. Bootharaju *et al.* *J. Am. Chem. Soc.* **138**, 13770 (2016). [5] G. Hu *et al.* *Chem. Mater.* **29**, 4840 (2017). [6] S. Takano *et al.* *J. Am. Chem. Soc.* **140**, 8380 (2018). [7] S. Takano *et al.* *submitted*. [8] W. Bos *et al.* *Inorg. Chem.* **24**, 4298 (1985). [9] L. N. Ito *et al.* *Inorg. Chem.* **30**, 988 (1991). [10] S. Yamazoe, *et al.* *Inorg. Chem.* **56**, 8319 (2017).

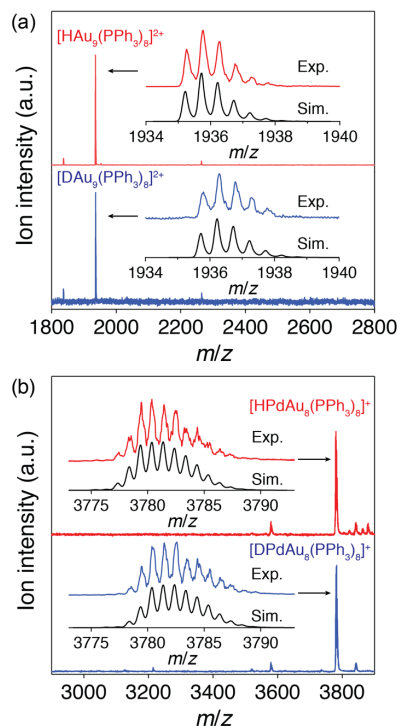


Fig. 2. Positive-ion ESI-MS spectra of (a) 1 reacted with  $\text{NaBH}_4$  (top) or  $\text{NaBD}_4$  (bottom) and (b) 2 reacted with  $\text{NaBH}_4$  (top) or  $\text{NaBD}_4$  (bottom).

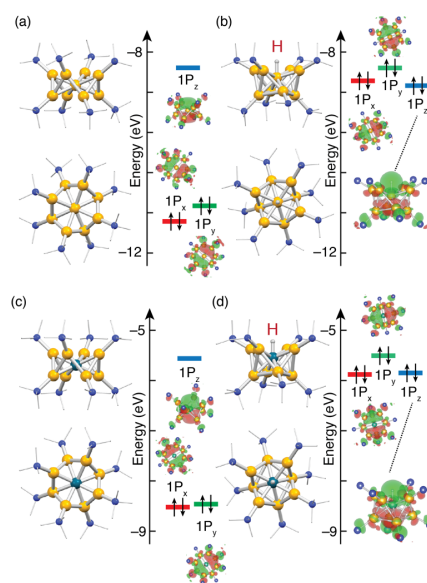


Fig. 3. Optimized structures, energy diagrams and the corresponding KS orbitals of (a) 1-m, (b) 3-m, (c) 2-m, and (d) 4-m.

## ヒドリドドーブ超原子HPdAu<sub>8</sub>を利用した 新規三元金属クラスターのボトムアップ合成

<sup>1</sup>東大院理, <sup>2</sup>京大ESICB

○平井遥<sup>1</sup>, 高野慎二郎<sup>1</sup>, 佃達哉<sup>1,2</sup>

### Bottom-up Synthesis of Novel Trimetallic Cluster via Hydride-doped HPdAu<sub>8</sub> Superatom

○Haru Hirai<sup>1</sup>, Shinjiro Takano<sup>1</sup>, Tatsuya Tsukuda<sup>1,2</sup>

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

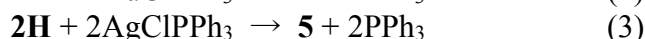
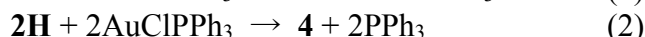
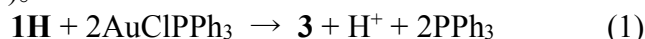
<sup>2</sup> Elements Strategy Initiative for Catalysis and Batteries, Kyoto University, Japan

**【Abstract】** We recently reported formation of hydride-doped superatoms (HAu<sub>9</sub>)<sup>2+</sup> and (HPdAu<sub>8</sub>)<sup>+</sup> with closed electronic structures through reaction of H<sup>-</sup> with oblate superatoms (Au<sub>9</sub>)<sup>3+</sup> and (PdAu<sub>8</sub>)<sup>2+</sup> with non-closed electronic structures. This work demonstrates selective transformation of these hydride-doped superatoms into larger superatoms (Au<sub>11</sub>)<sup>+</sup> and (HPdAu<sub>10</sub>)<sup>+</sup> by incorporating two AuCl units. The H atom in (HPdAu<sub>8</sub>)<sup>+</sup> survived during the growth, in sharp contrast to the proton release from (HAu<sub>9</sub>)<sup>2+</sup> in the growth process to (Au<sub>11</sub>)<sup>3+</sup>. It is proposed based on single crystal X-ray diffraction analysis and density functional theory calculations that H is located inside the (HPdAu<sub>10</sub>)<sup>+</sup>. Two AgCl units were regioselectively doped into (HPdAu<sub>8</sub>)<sup>+</sup> to form a new trimetallic superatom (HPdAg<sub>2</sub>Au<sub>8</sub>)<sup>+</sup>. This finding suggests that hydride-doped superatoms are promising precursors of new superatoms via atomically-precise bottom-up approach.

**【序】** 100 個以下の金原子で構成された金クラスターは、原子様の電子構造を持つことから超原子とみなすことができる。水素原子は金原子に類似した電子配置をもち (H: (1s)<sup>1</sup>, Au: (6s)<sup>1</sup>)、金超原子中において金の等価体としてふるまうことが、真空中の実験により見出されている[1,2]。これを受けて、我々は、ホスフィン配位子で保護された半閉殻電子配置(1S)<sup>2</sup>(1P)<sup>4</sup>を持つ金超原子(Au<sub>9</sub>)<sup>3+</sup>とヒドリド H<sup>-</sup>の反応により生成した超原子(HAu<sub>9</sub>)<sup>2+</sup>の構造を調べた[3]。H<sup>-</sup>が配位することで、(HAu<sub>9</sub>)<sup>2+</sup>の構造が変形し閉殻構造(1S)<sup>2</sup>(1P)<sup>6</sup>を形成したことから、H<sup>-</sup>は金超原子の構成要素として振舞うことがわかった。また、合金超原子(PdAu<sub>8</sub>)<sup>2+</sup>に H<sup>-</sup>をドーブすることにより、同様の構造を持つ超原子(HPdAu<sub>8</sub>)<sup>+</sup>を生成した。本研究では、これらの H<sup>-</sup>ドーブ超原子と錯体 AuClPPh<sub>3</sub> や AgClPPh<sub>3</sub> との反応による成長過程及び異種金属の導入を検討した。

**【実験・理論】** まず、クラスター[Au<sub>9</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>8</sub>]<sup>3+</sup> (**1**)と[PdAu<sub>8</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>8</sub>]<sup>2+</sup> (**2**)を、それぞれ既報[4]、[5]に修正を加えた手法により NO<sub>3</sub><sup>-</sup>を対アニオンとして合成した。**1** 及び **2** の純度は元素分析、ESI 質量分析、紫外可視吸収分光、および NMR 分光を用いて確認した。次に、**1** の DCM 溶液に 1 等量の NaBH<sub>4</sub> の EtOH 溶液を加えることで、[HAu<sub>9</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>8</sub>]<sup>2+</sup> (**1H**)が生成したことを ESI 質量分析と NMR 分光により確認した。**2** の THF-EtOH 溶液に対しても同様の操作を行い、[HPdAu<sub>8</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>8</sub>]<sup>+</sup> (**2H**)を調製した。最後に、**1H** に対して 2 等量の AuClPPh<sub>3</sub>、**2H** に対して 2 等量の AuClPPh<sub>3</sub> または AgClPPh<sub>3</sub> を混合した。生成物は再結晶により精製後、単結晶 X 線構造解析、ESI 質量分析、紫外可視吸収分光、および NMR 分光を用いて評価した。

**【結果・考察】** クラスタ $\mathbf{1H}$ 、 $\mathbf{2H}$  に対して 2 等量の  $\text{AuClPPh}_3$  を加えたところ、それぞれ  $\text{AuCl}$  ユニットの 2 つ取り込んだ  $[\text{Au}_{11}(\text{PPh}_3)_8\text{Cl}_2]^+$  ( $\mathbf{3}$ )、および  $[\text{HPdAu}_{10}(\text{PPh}_3)_8\text{Cl}_2]^+$  ( $\mathbf{4}$ ) が得られた。また、ESI 質量分析法によって反応過程を追跡したところ、 $\text{AuCl}$  ユニットの付加は逐次的に進行することが示唆された (Fig. 1, eq 1, 2)。一方、 $\mathbf{2H}$  と  $\text{AgClPPh}_3$  の反応では、 $\text{AgCl}$  ユニットの 2 つ取り込んだ新規 3 元超原子  $[\text{HPdAg}_2\text{Au}_8(\text{PPh}_3)_8\text{Cl}_2]^+$  ( $\mathbf{5}$ ) が得られた (eq. 3)。

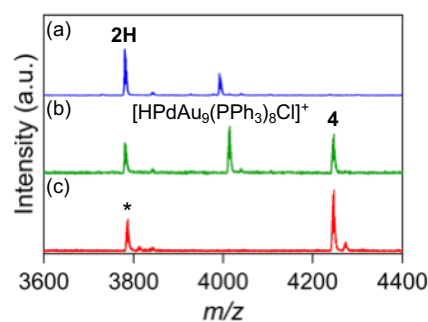


生成物  $\mathbf{3}$ – $\mathbf{5}$  の単結晶構造を Fig. 2 に示す。生成物  $\mathbf{3}$  の構造は既知の  $[\text{Au}_{11}(\text{PPh}_3)_8\text{Cl}_2]^+$  の構造と一致した。 $\mathbf{4}$ 、 $\mathbf{5}$  も  $\mathbf{3}$  とほぼ同様の結晶構造を有していた。単結晶 X 線構造解析では  $\mathbf{4}$ 、 $\mathbf{5}$  の H の位置を決定できなかったため、DFT 計算によってその位置を検討した。 $\mathbf{3}$ 、 $\mathbf{4}$  の結晶構造を比べると、 $\mathbf{4}$  の  $\text{Au}$ – $\text{Au}$  結合のうち 1 本が、 $\mathbf{3}$  の対応する  $\text{Au}$ – $\text{Au}$  結合 (3.11 Å) よりも大きく引き伸ばされていた (3.88 Å)。モデル化合物  $[\text{HPdAu}_{10}(\text{PMe}_3)_8\text{Cl}_2]^+$  ( $\mathbf{4}'$ ) の構造最適化を行ったところ、H が Pd 近傍に位置する構造が  $\mathbf{4}$  の結晶構造をよく再現したことから、Pd と H の高い親和性によって  $\mathbf{4}$  と  $\mathbf{5}$  で H が残留するものと結論した。生成物  $\mathbf{3}$ – $\mathbf{5}$  は、 $\mathbf{1H}$  や  $\mathbf{2H}$  と同様に 8 電子系の超原子に対応することから、成長反応 (1)–(3) は電子構造を保持したまま進行することがわかった。

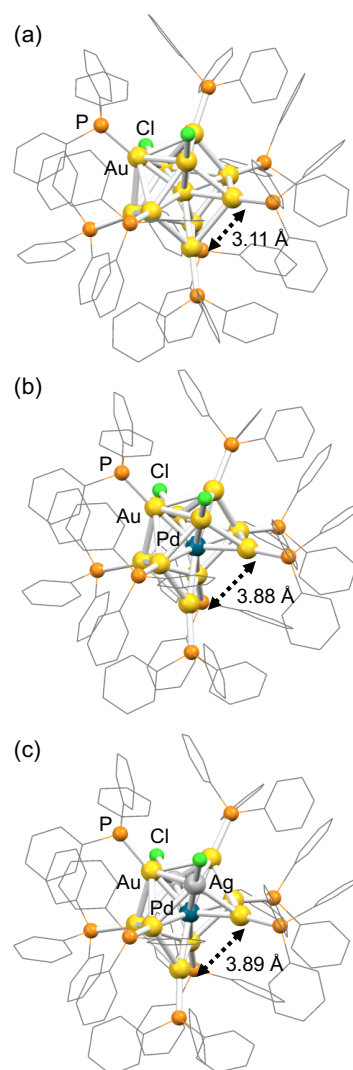
以上のように、6 電子超原子  $\mathbf{1}$ 、 $\mathbf{2}$  から、ヒドリドドープ超原子  $\mathbf{1H}$ 、 $\mathbf{2H}$  を経由して、8 電子超原子  $\mathbf{3}$ 、 $\mathbf{4}$  が選択的に得られた。この成長過程では、まずヒドリドの結合によって電子的に閉殻の超原子が準安定種として生成し、表面配位子の立体的によって阻害されるまで 2 つの  $\text{Au(I)Cl}$  ユニットの導入される。さらに、 $\text{Ag}$  の選択的ドーピングへの応用も可能であったことから、ヒドリドドープ超原子を介した成長反応が、原子数や組成を制御しながら新規超原子を合成する方法として有望であると言える。

## 【参考文献】

[1] S. Buckart *et al.* *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 14205 (2003). [2] K. Monda *et al.* *J. Phys. Chem. C* **120**, 18588 (2016) [3] S. Takano *et al.* *J. Am. Chem. Soc.* **140**, 8380 (2018). [4] W. Bos *et al.* *Inorg. Chem.* **24**, 4298 (1985). [5] L. N. Ito *et al.* *Inorg. Chem.* **30**, 988 (1991).



**Fig. 1.** ESI-MS spectra of (a) before, (b) just after, and (c) 1 h after the addition of  $\text{AuClPPh}_3$  complex to  $\mathbf{2H}$ . The asterisk indicates the fragment ion of  $\mathbf{4}$ .



**Fig. 2.** X-ray structures of (a)  $\mathbf{3}$ , (b)  $\mathbf{4}$ , (c)  $\mathbf{5}$ . Phenyl groups are depicted as gray sticks and hydrogen atoms are omitted for simplicity.



## チオラート保護金ナノクラスターの振動スペクトルの温度変化： 有機単分子膜の秩序性のサイズ依存性

<sup>1</sup>慶大院理工, <sup>2</sup>東理大理, <sup>3</sup>慶大KiPAS

○横山高穂<sup>1</sup>, 平田直之<sup>1</sup>, 角山寛規<sup>1</sup>, 根岸雄一<sup>2</sup>, 中嶋敦<sup>1,3</sup>

### Temperature dependence of vibrational spectroscopy for thiolate-protected gold nanoclusters: Size dependent ordering behavior of organic-monolayers

○Takaho Yokoyama<sup>1</sup>, Naoyuki Hirata<sup>1</sup>, Hironori Tsunoyama<sup>1</sup>,  
Yuichi Negishi<sup>2</sup>, Atsushi Nakajima<sup>1,3</sup>

<sup>1</sup> Graduate School of Science and Technology, Keio University, Japan

<sup>2</sup> Department of Applied Chemistry, Faculty of Science, Tokyo University of Science, Japan

<sup>3</sup> Keio Institute of Pure and Applied Science (KiPAS), Keio University, Japan

**【Abstract】** We studied vibrational spectroscopy of size-selected dodecanethiol-protected gold nanoclusters by infra-red reflection absorption spectroscopy (IRAS). The IRAS spectra show that dodecanethiol ligands on smaller sized Au<sub>25</sub> nanoclusters are more disordered than the ligands on larger Au<sub>38</sub> and Au<sub>144</sub> nanoclusters at 100 K.

#### 【序】

チオラート保護金クラスターは、多段階の電荷授受が可能であることから [1]、金コアへの電荷注入を利用したメモリデバイス [2]など多様な機能が見出されている。金コアを取り巻く配位子は電荷注入における障壁として作用するため、そのコンフォメーションの違いにより障壁の厚さが変化し、電荷移動に影響を及ぼすことが知られている [3]。したがって、配位子の秩序性は、金コアの電荷授受を利用するデバイスの動作を理解する上で重要である。本研究では単一サイズのドデカンチオール保護金クラスター (Au<sub>n</sub>:SC12) の配位子の秩序性を評価するために、Au<sub>n</sub>:SC12 の単層膜を作製し、赤外反射吸収分光法 (IRAS) により、高分解能赤外スペクトルを得た。二次元の秩序化集積膜である Au(111) 表面上のアルカンチオール自己組織化単分子膜 (SAM) の昇温に伴う IRAS スペクトルの変化を参照することで、サイズの小さいクラスターにおける配位子は大きいクラスターよりも秩序性が低いことを明らかにした。

#### 【実験】

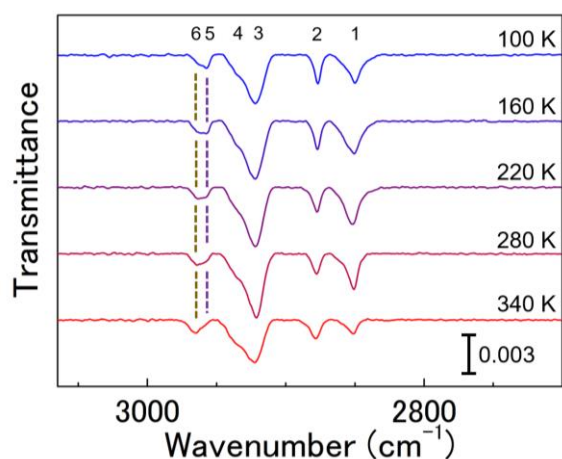
ドデカンチオール SAM (C12 SAM) は、ドデカンチオール (C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>SH) のエタノール溶液 (0.5 mM) に Au(111)基板を 20 h 浸漬して作製した。真空槽内の温度可変ステージ上にサンプルを固定し、基板温度を 100 K から 350 K の間で変化させて IRAS スペクトルを得た。サイズの異なる Au<sub>n</sub>:SC12 ナノクラスター ([Au<sub>25</sub>(SC<sub>12</sub>)<sub>18</sub>]<sup>0</sup>, Au<sub>38</sub>(SC<sub>12</sub>)<sub>24</sub>, Au<sub>144</sub>(SC<sub>12</sub>)<sub>60</sub>) は、Langmuir-Blodgett 法により単層膜を作製 [2] した後に、Au(111) 基板上に転写して IRAS 測定試料とした。

#### 【結果・考察】

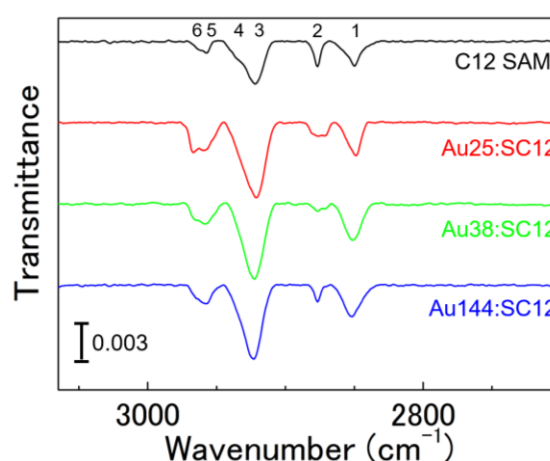
C12 SAM における高波数領域 (3065~2700 cm<sup>-1</sup>) の IRAS スペクトルの温度変化を Fig. 1 に示す。各ピークは、文献 [4]ならびに密度汎関数法 (DFT) による計算をもとに、6つの成分を帰属した (表 1)。2960 cm<sup>-1</sup> 付近の面内 (ip) および面外 (op) CH<sub>3</sub> 反対称伸縮振動は最も顕著な温度変化を示し、高温になるほど ip モードの強度が強くなる。

なり、相対的に *op* モードが弱くなった。同様の変化は降温の際にも見られていることから、C12 SAM 内で起こる可逆的な変化に起因していることがわかった。*ip* および *op* モードの遷移モーメントは、それぞれ C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>SH の分子面に垂直および平行である。このため、低温ほど *ip* モード (2965 cm<sup>-1</sup>) が弱くなるのは、SAM の秩序性が高く、Au(111) 面直方向に遷移モーメントをもつ *op* モードのみが IRAS 活性となるためと理解できる。また、SAM は高温になるにつれて、末端メチル基の回転や、ゴーシユ欠陥が生ることによって秩序化が低減することが知られている [5]。したがって、*ip* および *op* モードの面直方向の遷移モーメントが、秩序化の低減によってそれぞれ増加および減少するために、IRAS スペクトルに温度依存性が現れたと考えられる。

100 K の測定における Au<sub>n</sub>:SC12 の IRAS スペクトルを C12 SAM のスペクトルと共に Fig. 2 に示す。スペクトルの帰属は、SAM と同様である。Fig. 2 は同じ 100 K での測定にも関わらず、2960 cm<sup>-1</sup> 付近の *r*<sup>+</sup> の *ip* および *op* モードの強度比がサイズごとに異なっている。また、クラスターサイズが *n*=144 から *n*=25 へと小さくなるにつれて、*ip* モードの強度が増加し、Au<sub>25</sub>(SC12)<sub>18</sub> では *op* モードと同程度になる。これらの結果は、クラスターサイズの減少に伴い金コアの曲率が大きくなることに起因して、低温においてもアルカン分子鎖の秩序性が低下していることを示唆している。



**Fig. 1** Temperature dependent IRAS spectra of C12 SAM.



**Fig. 2** IRAS spectra of C12 SAM and Au:SC12 at 100 K.

Table 1 Assignments of IRAS spectrum for C12 SAM

No.	$\nu_{\text{obs}}$ (cm <sup>-1</sup> )	character
1	2850	CH <sub>2</sub> , symmetric (d <sup>+</sup> )
2	2877	CH <sub>3</sub> , symmetric (r <sup>+</sup> )
3	2922	CH <sub>2</sub> , antisymmetric (d <sup>-</sup> )
4	2937	CH <sub>3</sub> , symmetric Fermi resonance (r <sup>+</sup> <sub>FR</sub> )
5	2957	CH <sub>3</sub> , antisymmetric out-of-plane (r <sup>-</sup> <sub>op</sub> )
6	2965	CH <sub>3</sub> , antisymmetric in-plane (r <sup>-</sup> <sub>ip</sub> )

### 【参考文献】

- [1] S. Chen *et al.* *Science*, **280**, 2098 (1998).
- [2] T. Yokoyama *et al.* *AIP Adv.* **8**, 065002 (2018).
- [3] W. Haiss *et al.* *Faraday Discuss.* **131**, 253 (2006).
- [4] M. Himmelhaus *et al.* *J. Phys. Chem. B* **104**, 576 (2000).
- [5] L. H. Dubois *et al.* *Annu. Rev. Phys. Chem.* **43**, 437 (1992).

## Ag<sub>29</sub>クラスター配位子の結合-解離の動的平衡に基づく 光励起状態挙動

<sup>1</sup>立教大理

○新堀佳紀<sup>1</sup>, 高橋直也<sup>1</sup>, 陶山めぐみ<sup>1</sup>, 三井正明<sup>1</sup>

### Photoexcited State Behavior Based on Dynamic Equilibrium of Binding-Dissociation of Ligands on Ag<sub>29</sub> Cluster

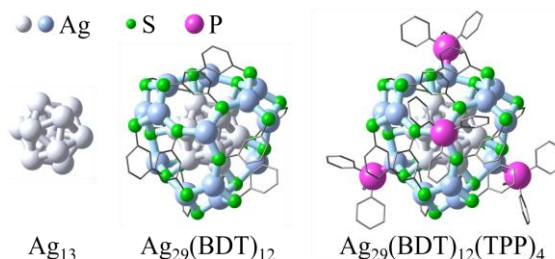
○Yoshiki Niihori<sup>1</sup>, Naoya Takahashi<sup>1</sup>, Megumi Suyama<sup>1</sup>, Masaaki Mitsui<sup>1</sup>

<sup>1</sup> College of Science, Rikkyo University, Japan

**【Abstract】** We report the effect of dynamic equilibrium of binding-dissociation of ligands on photoexcited state of ligand protected Ag<sub>29</sub> cluster. The synthesized Ag<sub>29</sub>(BDT)<sub>12</sub> (BDT = 1,3-benzenedithiolate) was combined with TPP (triphenylphosphine) ligand in solution. The photoluminescence lifetimes of various mixing ratio of Ag<sub>29</sub>(BDT)<sub>12</sub> and TPP were investigated. Photoluminescence decay curve of Ag<sub>29</sub>(BDT)<sub>12</sub> showed the single exponential decay with 65 ns. However, addition of TPP changed the photoluminescence lifetimes drastically. A careful examination allowed us to unveil the existence of additional four species having different photoluminescence lifetimes. Since the TPP ligands of Ag<sub>29</sub>(BDT)<sub>12</sub>(TPP)<sub>4</sub> are known to be in dynamic equilibrium of binding-dissociation in the solution, these species with different lifetimes of 65, 180, 460, 665, and 1020 ns are assignable to Ag<sub>29</sub>(BDT)<sub>12</sub>(TPP)<sub>x</sub>, x = 0, 1, 2, 3, and 4, respectively.

**【序】** 配位子で保護された粒径が数 nm 程度の金属クラスターは発光特性や触媒活性などのバルクでは見られない性質を有することが知られている。近年、金属クラスターの発光に関する研究が盛んに行われている。発光性金属クラスターの光物性や励起状態挙動を明確に理解するためには、単一の組成・幾何構造を有するクラスターに対して分光分析を行うことが重要である。1,3-ベンゼンジチオラート配位子 (BDT) とトリフェニルホスフィン配位子 (TPP) に保護された Ag<sub>29</sub> クラスター (Ag<sub>29</sub>(BDT)<sub>12</sub>(TPP)<sub>4</sub>) (Figure 1) は、可視域に発光を示し、単結晶 X 線構造解析によりその幾何構造が明らかにされている。<sup>[1]</sup> また、非常に最近、Ag<sub>29</sub>(BDT)<sub>12</sub>(TPP)<sub>4</sub> は溶液中で TPP の結合・解離が動的平衡状態になっていることが示唆された。<sup>[2]</sup> 本研究では、Ag<sub>29</sub> に配位している 4 つの TPP 配位子の数を制御することに成功し、配位数に依存した顕著な励起状態緩和過程の変化を見出したので報告する。

**【実験方法】** TPP 配位子数を制御するため、TPP が含まれていないクラスター Ag<sub>29</sub>(BDT)<sub>12</sub> を既報<sup>[1]</sup>に変更を加えた方法で合成した。まず硝酸銀 AgNO<sub>3</sub> をメタノールに溶解させ、酢酸エチルを加えた。次に 1,3-ベンゼンジチオール (BDT) を加え、銀チオラート錯体を形成させた。ここに NaBH<sub>4</sub> 水溶液を加え、5 時間攪拌することによりクラスターを形成させた。得られた溶液を遠心分離し、上澄み溶液を乾燥させ、生成物を水・メ



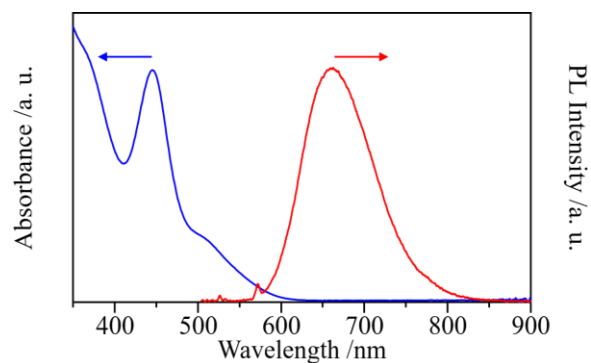
**Figure 1.** Geometrical structure of Ag<sub>29</sub>(BDT)<sub>12</sub>(TPP)<sub>4</sub>.<sup>[1]</sup>

タノールで洗浄し、不要な成分を除去した後、*N,N*-ジメチルホルムアミド (DMF) で目的成分を抽出した。得られた生成物は紫外可視 (UV-Vis) 吸収分光、発光分光、エレクトロスプレーイオン化質量分析 (ESI-MS) で評価した。次に  $\text{Ag}_{29}(\text{BDT})_{12}$  の DMF 溶液 ( $[\text{Ag}_{29}(\text{BDT})_{12}] = 10 \mu\text{M}$ ) に任意量の TPP 配位子を加えて、478 nm の励起光による発光減衰曲線を時間相関単一光子係数法で測定し、TPP 添加量に対する発光寿命の変化を評価した。

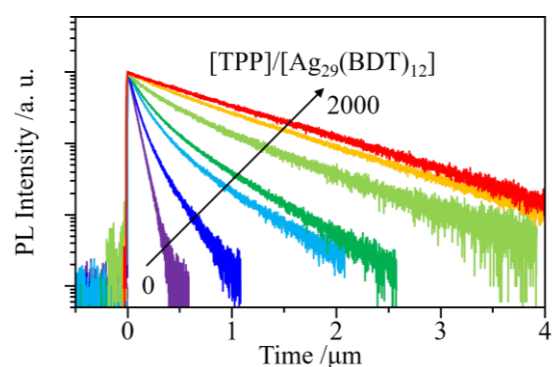
**【結果・考察】** 生成物の UV-Vis 吸収スペクトルと発光スペクトルは既報<sup>[1]</sup>とよく一致していた (Figure 2)。また、生成物の ESI-質量スペクトルを測定したところ、質量電荷比 1603.6 に-3 価のピークが観測された。このピークは、 $[\text{Ag}_{29}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_{12}]^{3-}$  の組成を有するクラスターの質量電荷比と同位体分布に一致した。これらのことから、 $[\text{Ag}_{29}(\text{BDT})_{12}]^{3-}$  が高純度に合成できていることが確認された。合成した  $\text{Ag}_{29}(\text{BDT})_{12}$  は発光寿命 65 ns の単一指数減衰を示し、単一の励起状態から発光が起こっていることが確認された (Figure 3)。次に、クラスター溶液に任意量の TPP 配位子を添加し、発光減衰の変化を調査したところ、TPP 配位子の割合が増えるほど、180, 460, 665, 1020 ns といった長い寿命を有する成分の割合が増えていき、複数の発光種が生成していることが分かった。さらに過剰の TPP 配位子 (モル濃度比 ;  $[\text{TPP}]/[\text{Ag}_{29}(\text{BDT})_{12}] \approx 2000$ ) を添加したところ、1020 ns の寿命を有する長寿命発光成分が主として観測され、それ以上の長寿命化は見られなかった (Figure 3)。 $\text{Ag}_{29}(\text{BDT})_{12}(\text{TPP})_4$  は溶液中で TPP 配位子とクラスターコア間の結合・解離が動的平衡状態になっていることを示唆する結果が報告されている<sup>[2]</sup>。本実験でも TPP の添加とともに  $\text{Ag}_{29}(\text{BDT})_{12}(\text{TPP})_x$  ( $x = 1-4$ ) における TPP の結合-解離の動的平衡状態が変化し、発光種の多成分化および発光寿命の長寿命化が起こったと考えられる。TPP 配位子を過剰に加えた場合、 $\text{Ag}_{29}(\text{BDT})_{12}$  周囲には大量の TPP 配位子が存在し、TPP 配位子の結合-解離の平衡は4つの配位サイトのほぼすべてに TPP が配位した状態に大きく偏るため、単一発光成分が観測されたと考えられる。このことを考慮し、 $\text{Ag}_{29}(\text{BDT})_{12}(\text{TPP})_x$  ( $x = 0-4$ ) の各発光寿命を Table 1 のように帰属した。以上のように、配位子の結合-解離の動的平衡状態を制御することにより、TPP 配位数毎の  $\text{Ag}_{29}(\text{BDT})_{12}$  の光物理特性を明らかにすることに成功した。

#### 【参考文献】

- [1] L. G. AbdulHalim, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 2015, 137, 11970.  
 [2] X. Kang, *et al.*, *Chem. Sci.*, 2018, 9, 3062.



**Figure 2.** UV-Vis absorption spectrum and photoluminescence spectra of  $\text{Ag}_{29}(\text{BDT})_{12}$ .



**Figure 3.** Photoluminescence decay curves as a function of mixing ratio of  $\text{Ag}_{29}(\text{BDT})_{12}$  and TPP ligand.

**Table 1.** Tentative assignment of the observed photoluminescence lifetimes.

$x^a$	0	1	2	3	4
$\tau$ / ns	65	180	460	665	1020

<sup>a</sup> Number of TPP ligands of  $\text{Ag}_{29}(\text{BDT})_{12}(\text{TPP})_x$  ( $x = 0-4$ ).

## 衝突液滴による高次誘導ラマン散乱の増強

学習院大理

根岸孝輔, 鈴木崇平, ○河野淳也

### Multiorder stimulated Raman scattering in colliding droplet

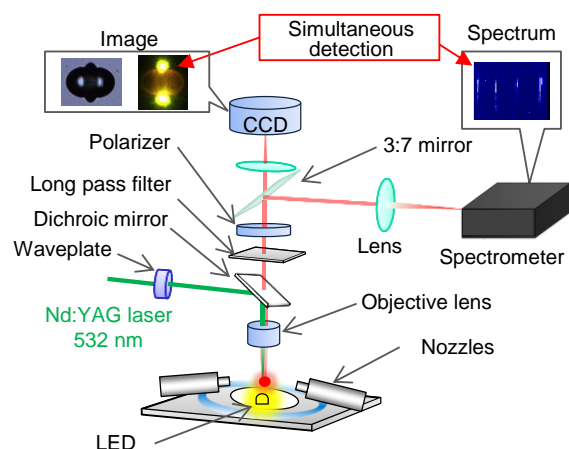
Kosuke Negishi, Shuhei Suzuki, ○Jun-ya Kohno

Department of Chemistry, Gakushuin University, Japan

**【Abstract】** Nonlinear Raman spectroscopy is of benefit to enhance the Raman-scattering intensities. The nonlinear Raman scattering proceeds under an intense light field of the incident and the Raman scattering lights. The intense light field can be provided by a liquid droplet, which has been known to act as a high-quality optical cavity. In the present study, we found that a colliding droplet acts as an optical cavity with higher quality factor than single droplet. Multi-order stimulated Raman scattered light emerges with significant intensity from the colliding droplets of carbon tetrachloride ( $\text{CCl}_4$ ). We elucidated the mechanism of the multi-order stimulated Raman scattering and applied this technique to observation of a low-frequency mode of benzene.

**【序】** ラマン分光法は、非破壊で広範な分子の分析が可能であることから広く利用されているが、ラマン散乱の断面積が非常に小さく、感度が低いことが難点である。そのため、共鳴ラマン、表面増強ラマン、非線形ラマンなど、感度を高めるための分光法が開発されている。一方、微小な液滴にレーザー光を照射すると、液滴内部の表面での共振によってラマン散乱光やけい光が増強する。これを利用し、ラマン散乱光の増強が起こることが報告されている。[1] この光の共振は液滴の形状に大きく依存する。これまでの研究において、衝突液滴が高いラマン散乱増強能力を持つことを見出した。本研究では、衝突液滴から生じる高次誘導ラマン散乱光について、その生成機構を明らかにし、低振動数ラマンスペクトルの測定に応用した。

**【実験】** 図1に実験装置の概略図を示す。顕微鏡ステージに取り付けたピエゾ素子駆動の液滴ノズルから直径  $50 - 70 \mu\text{m}$  の試料液滴を生成し、衝突させた。白色LEDを照明とし、ストロボ画像をカラーCCDカメラにより観測した。また、液滴にNd:YAGレーザーの2倍波( $80 \mu\text{J/pulse}$ )を集光して照射した。照射位置は、球形液滴では液滴下部、衝突液滴では衝突部の下部とした。生成したラマン散乱光はロングパスフィルターによりレイリー散乱光を除いたあと、ハーフミラーを用いて強度比 7:3 に分け、それぞれ分光器と CCD カメラに導いてラマンスペクトルと画像を同時に測定した。試料液滴として四塩化炭素、ベンゼンを用いた。



**Fig. 1.** Schematic view of Raman spectrometer for colliding droplet.

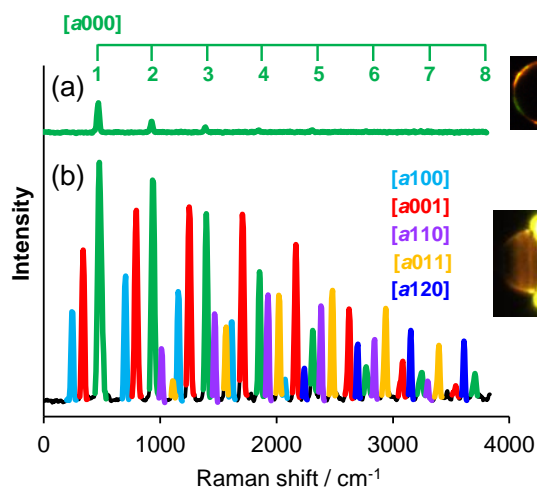


**【結果・考察】** 図2に  $\text{CCl}_4$  の単一液滴，衝突液滴から得られたラマンスペクトルを示す。単一液滴においては，C-Cl 対称伸縮振動である  $\nu_1$  モードおよびその高次誘導ラマン散乱光が観測された。高次誘導ラマン散乱光は，ラマン散乱光を励起光とするラマン散乱光であり， $\nu_1$  モードの波数の整数倍の位置に現れる。一方，衝突液滴からは，ラマン強度が強くなるとともに，多くのピークが現れた。これらのピークは， $\text{CCl}_4$  分子のもつ4つの振動モード， $\nu_1$  ( $480\text{ cm}^{-1}$ )， $\nu_2$  ( $240\text{ cm}^{-1}$ )， $\nu_3$  ( $770\text{ cm}^{-1}$ )， $\nu_4$  ( $340\text{ cm}^{-1}$ ) の波数の線形結合で帰属できた。これらのモードが含まれる数をそれぞれ  $a, b, c, d$  としたとき，ピークを  $[abcd]$  の記号で表した。ピーク  $[abcd]$  の強度は，自発ラマン散乱の強度が大きいほど大きく，次数  $a \sim d$  の値が大きいほど小さくなった。このことは，誘導ラマン散乱強度が励起光強度とラマン散乱光強度の積に比例すると考える下記の式を用いた解析で定量的に説明することができた。

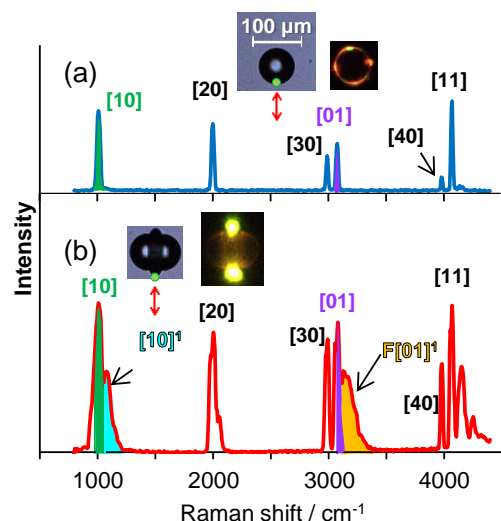
$$\frac{dn_i}{dz} = G(1+n_i)n_{i-1} - G(1+n_{i+1})n_i - \alpha n_i \quad (1)$$

ここで， $n_i$  は  $i$  次の高次ラマン散乱光の光子数， $G, z, \alpha$  はそれぞれラマン散乱増幅因子，光伝播距離，損失係数である。衝突液滴に対し，各振動モードの  $G$  を求めたところ，自発ラマン散乱強度に比例する値が得られた。これは本解析によって液滴における高次誘導ラマン散乱発生が理解できることを示している。

衝突液滴を用いる高次誘導ラマン散乱の効率的発生を利用し，分子液体の低波数ラマンスペクトルの測定を試みた。試料としてはベンゼンを用いた。ベンゼン液体はラマンシフト  $80\text{ cm}^{-1}$  に分子間振動に基づくラマンスペクトルを示す。[2] 図3にベンゼンの単一液滴および衝突液滴から得られたラマンスペクトルを示す。単一液滴のスペクトルは環呼吸振動モード( $1000\text{ cm}^{-1}$ )，CH 伸縮振動モード( $3070\text{ cm}^{-1}$ )の線形結合で帰属できた。一方，衝突液滴のスペクトルにおいては，鋭いピークの  $80\text{ cm}^{-1}$  高波数側にブロードなピークが観測された。このピークは，高次誘導ラマン散乱によって低振動数モードが励起されて観測されているものと考えられる。この低波数モード生成現象は，レイリー散乱による妨害のない低波数モード観測手段として応用が期待できる。



**Fig. 2.** Spectra and corresponding images of Raman scattered light emitting from single (a) and colliding (b) droplet of  $\text{CCl}_4$ .



**Fig. 3.** Spectra and corresponding images of Raman scattered light emitting from single (a) and colliding (b) droplet of benzene.

### 【参考文献】

- [1] S.-X. Qian *et al.* *Phys. Rev. Lett.* **56**, 926 (1986). [2] L. A. Blatz *J. Chem. Phys.* **47**, 841 (1967).

## イオントラップ液滴分子線赤外レーザー蒸発法を用いた 気相リゾチームイオンの深紫外分光

学習院大学院理

○河内宣志, 浅見祐也, 河野淳也

### DUV-excitation spectroscopy of gas-phase divalent lysozyme ion by use of ion-trap droplet-beam IR-laser ablation

○Norishi Kawauchi, Hiroya Asami, Jun-ya Kohno

*Department of Chemistry, Gakushuin University, Japan*

**【Abstract】** Proteins interacting with ambient water molecules usually has an intrinsic function in aqueous solution. Therefore, it is of importance to elucidate the hydration effect of the protein molecules. In this study, we aim to establish a method for the structural analysis of gas-phase proteins and reveal the interaction between a protein and a water molecules under a valence-selective condition using an electrodynamic ion trap technique. When the trapped lysozyme (Lys) ions were irradiated with a deep-UV (DUV) laser of two different focal condition, which are focusing and defocusing at the trapped ion plume, we observed a photodissociation fragment and a depletion of the trapped Lys ions, respectively. The DUV-photodissociation and depletion spectrum of Lys<sup>2+</sup> at DUV region (192-290 nm) were measured. At focused condition, we observe the absorption of peptide bond and aromatic groups at <195, 210 nm and 230 nm. At defocused condition, on the other hands, the absorption of aromatic groups are observed at ~220 and 280 nm.

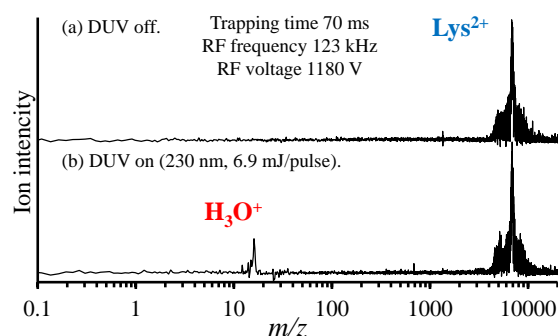
**【序論】** タンパク質は生体中で周囲に存在する水分子や様々な化学種と相互作用している。このような周囲の環境がどの程度タンパク質の分子構造に影響を与えているかを解明するためには、孤立気相状態での構造と水溶液中での構造の違いを明らかにすることが重要となる。また、タンパク質は溶液中で様々な価数で存在するため、タンパク質機能の価数依存性の解明も重要である。本研究では、液滴分子線赤外レーザー蒸発法を用いてタンパク質(リゾチーム, Lys)イオンの気相単離を行い、四重極型イオントラップ装置[1]を用いて Lys イオンの価数選択的なトラップを行った。また、トラップした気相 Lys<sup>2+</sup>イオンに紫外光(192-290 nm)を照射することで深紫外光解離スペクトルを測定した。特に、紫外光の照射条件を二種類用いることによって、光子過程の異なる気相スペクトルを得ることに成功した。

**【実験方法】** 200 μM の Lys 水溶液をノズルから直径約 70 μm の液滴として大気中に射出した。生成した液滴は3段階の差動排気を通して高真空下(~2×10<sup>-6</sup> Torr)に導入し、円筒状のリング電極とそれを挟むエンドキャップ電極からなる質量分析装置の加速領域に到達させた。リング電極内部に到達した液滴に、水の OH 伸縮振動に共鳴する赤外レーザー光 (3591 cm<sup>-1</sup>, ~4.6 mJ pulse<sup>-1</sup>) を集光し、溶液中の Lys イオンを気相単離した。リング電極に RF 電圧(~120 kHz, ~1.0 kV<sub>p-p</sub>)を印加することにより、Lys<sup>2+</sup>イオンを選択的にトラップした。70 ms トラップ後にエンドキャップ電極にパルス電圧を与えて加速し、飛行時間型質量スペクトルを測定した。また、トラップされた気相 Lys<sup>2+</sup>イオンに紫外レーザー光(192-275 nm, 0.1-2.4 mJ pulse<sup>-1</sup>)を照射し、光解離信号を観測した。本研究では、紫外光をトラップした気相 Lys<sup>2+</sup>イオンのブルームに対して集光し

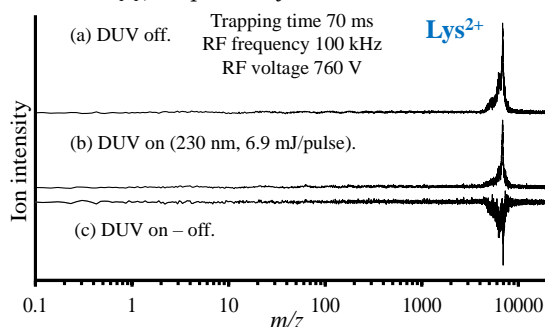
た条件 (条件 A) とデフォーカスした条件 (条件 B) の二種類を用いた。

**【結果・考察】** トラップした  $\text{Lys}^{2+}$  イオンに紫外光を照射していない場合と条件 A を用いて照射した場合の質量スペクトルをそれぞれ図 1a, b に示す。図 1 より  $\text{Lys}^{2+}$  イオンへの紫外光照射によって、光解離信号として  $\text{H}_3\text{O}^+$  が観測された。この光解離信号はレーザー強度依存性の測定により、二光子過程で生じることがわかった。一方、条件 B を用いて、トラップした  $\text{Lys}^{2+}$  イオンに紫外光を照射していない場合、照射した場合の質量スペクトルおよびその差スペクトルを図 2 に示す。この条件では、図 2c に示すように親イオンであるトラップした  $\text{Lys}^{2+}$  イオンの減衰が観測された。この減衰はレーザー光を集光していないことから、一光子吸収が支配的だと予測される。条件 A を用いて、 $\text{H}_3\text{O}^+$  をモニターした気相  $\text{Lys}^{2+}$  イオンの光解離スペクトル (195–290 nm) の測定を行った (図 3a)。また、条件 B を用いて、親イオンの減衰をモニターした気相  $\text{Lys}^{2+}$  イオンの減衰スペクトル (192–290 nm) の測定を行った (図 3b)。Lys の吸収スペクトルの帰属 [2, 3] から、スペクトル 3a で観測されている 2 つのバンド (<195, 210 nm) はペプチド主鎖の吸収、230 nm は芳香族アミノ酸に由来する吸収に帰属できる。スペクトル 3b では ~225, 280 nm に芳香族アミノ酸に由来する吸収が観測される一方、210 nm 付近に観測される  $\alpha$ -helix 構造由来の吸収が弱いことがわかる。この結果から、気相  $\text{Lys}^{2+}$  イオンは水分子を豊富に保持し、 $\alpha$ -helix 構造が維持されているもの (図 3a で観測) と、水分子の欠乏によって  $\alpha$ -helix 構造から random coil 構造への構造変化が生じているもの (図 3b で観測) の二種の存在が示唆される。

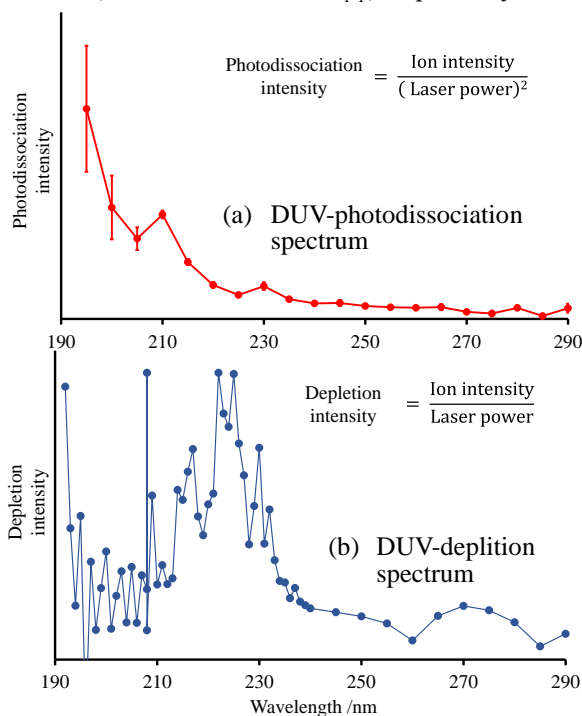
**【参考文献】** [1] J. Kohno, T. Kondow. Chem. Lett., 39, 1220-1221 (2010). [2] K. Rosenheck, P. Dand, Biochemistry 1961, 47, 1775-1785. [3] D. Wetlaufer, Adv. Protein Chem. 1962, 17, 303-390.



**Fig. 1.** Mass spectra of trapped  $\text{Lys}^{2+}$  ions without (a) and with (b) irradiation of a DUV laser (230 nm,  $2.2 \text{ mJ pulse}^{-1}$ ) taken under a focused condition. Trapping time, RF frequency and RF voltage were set to 70 ms, 123 kHz and 1.18  $\text{kV}_{\text{p-p}}$ , respectively.



**Fig. 2.** Mass spectra of trapped  $\text{Lys}^{2+}$  ions without (a) and with (b) irradiation of a DUV laser (230 nm,  $2.2 \text{ mJ pulse}^{-1}$ ) taken under a focused condition. And, the bottom (c) is difference spectrum of (a) and (b). Trapping time, RF frequency and RF voltage were set to 70 ms, 100 kHz and 0.76  $\text{kV}_{\text{p-p}}$ , respectively.



**Fig. 3.** (a) DUV-photodissociation spectrum of  $\text{Lys}^{2+}$  ions monitored by  $\text{H}_3\text{O}^+$  intensity under a focused condition. (b) DUV-depletion spectrum of  $\text{Lys}^{2+}$  ions under a defocused condition.

## 微小光共振器中の非晶質ルブレン薄膜における シングレットフィッションダイナミクス

<sup>1</sup>京大院・理, <sup>2</sup>分子研, <sup>3</sup>JSTさきがけ, <sup>4</sup>豊田理研  
○高橋翔太<sup>1</sup>, 渡邊一也<sup>1</sup>, 杉本敏樹<sup>2,3</sup>, 松本吉泰<sup>4</sup>

### Singlet fission dynamics in amorphous rubrene thin films embedded in optical microcavities

○Shota Takahashi<sup>1</sup>, Kazuya Watanabe<sup>1</sup>,  
Toshiki Sugimoto<sup>2,3</sup>, Yoshiyasu Matsumoto<sup>4</sup>  
<sup>1</sup>Department of Chemistry, Kyoto University, Japan  
<sup>2</sup>Institute of Molecular Science  
<sup>3</sup>JST PRESTO  
<sup>4</sup>Toyota Institute of Physical and Chemical Research, Japan

**【Abstract】** In this work, we studied the effect of polariton formation on singlet fission dynamics in amorphous rubrene thin films. Organic microcavities composed of amorphous rubrene thin film placed between two 30 nm silver layers were fabricated by vacuum vapor deposition, and their electronic structure and photoinduced dynamics were studied by steady state absorption and time resolved reflectance spectroscopy. The time resolved reflectance spectra show spectral change in picosecond time scale which are attributed to singlet fission. The singlet fission rate depends on the thickness of microcavities because of the change in the singlet state energy by the polariton formation.

**【序】** 光の波長オーダーの間隔で 2 枚のミラーを配置した微小光共振器中に有機分子薄膜を配置すると、共振器内部の光子と励起子の相互作用によりポラリトン状態が形成されうる[1]。これにより励起エネルギー移動や光異性化反応の効率が変調を受ける[2,3]ことが知られており、分子-光共振器系の設計による新たな物性変調の可能性が期待される。本研究では、ポラリトン形成が一重項分裂 (SF) に与える影響に注目した。SF とは単一の一重項励起子 ( $S_1$ ) が 2 つの三重項励起子 ( $T_1$ ) に分裂する過程であり、太陽電池の効率を向上させる可能性が注目されている。ポラリトン形成により  $S_1$  のエネルギーや励起エネルギー移動効率が変調されることで、SF 速度にも影響が現れると期待される。本研究では、SF を発現することで知られるルブレン[4]を微小光共振器内に配置し、可視域の時間分解計測によりその SF ダイナミクスを調べた。

**【実験】** ルブレン-光共振器薄膜は、反射材として銀を用い、高真空下 ( $< 1.0 \times 10^{-4}$  Pa)、室温石英基板への真空蒸着により作製した。2 つの銀層の膜厚は 30 nm と設定し、ルブレン層の膜厚を変えることで共振器モードのエネルギーの異なる複数の試料を用意した。これらの試料に対し、定常・時間分解反射率計測を行った。時間分解反射率測定は、試料を真空セル中に配置し、Ti: sapphire 再生増幅器をベースとしたパラメトリック増幅器の出力 (波長 550 nm~570 nm, パルス幅 200 fs) を励起光とし、基本波から発生した白色光をプローブ光として室温で行った。励起光は各試料の反射率スペクトルの最低エネルギーピークに共鳴するように設定した。

**【結果・考察】** Fig. 1(a)に各試料の定常反射率スペクトルと、振電結合をもつ分子集合体の励起状態計算に励起子-光子間相互作用を取り込んだモデル[5]によるシミュレーションの結果を示す。膜厚の増加とともに共振器モードが低エネルギーシフトすることを反映し、膜厚が大きくなるほど最低ポラリトン状態が安定化し、波動関数に含まれる光子の割合も増大していることが分かる。Fig. 1(b)に 82 nm の膜厚の試料の時間分解反射率スペクトルを示す。ポラリトン状態から  $T_1$  状態への電子状態変化に帰属されるスペクトル変化が観測され、微小光共振器中の非晶質ルブレン薄膜においてピコ秒スケールの SF が起きていることが確認された。異なる膜厚の試料に対しスペクトル分離解析を行うことで抽出した  $T_1$  の生成曲線を Fig. 1(c)に示す。また、これらの曲線から算出した SF 速度を膜厚に対してプロットしたものを Fig. 1(d)に示す。 $T_1$  生成速度に膜厚依存性が見られ、共振器膜厚の制御によって SF ダイナミクスの変調が可能であることが明らかとなった。

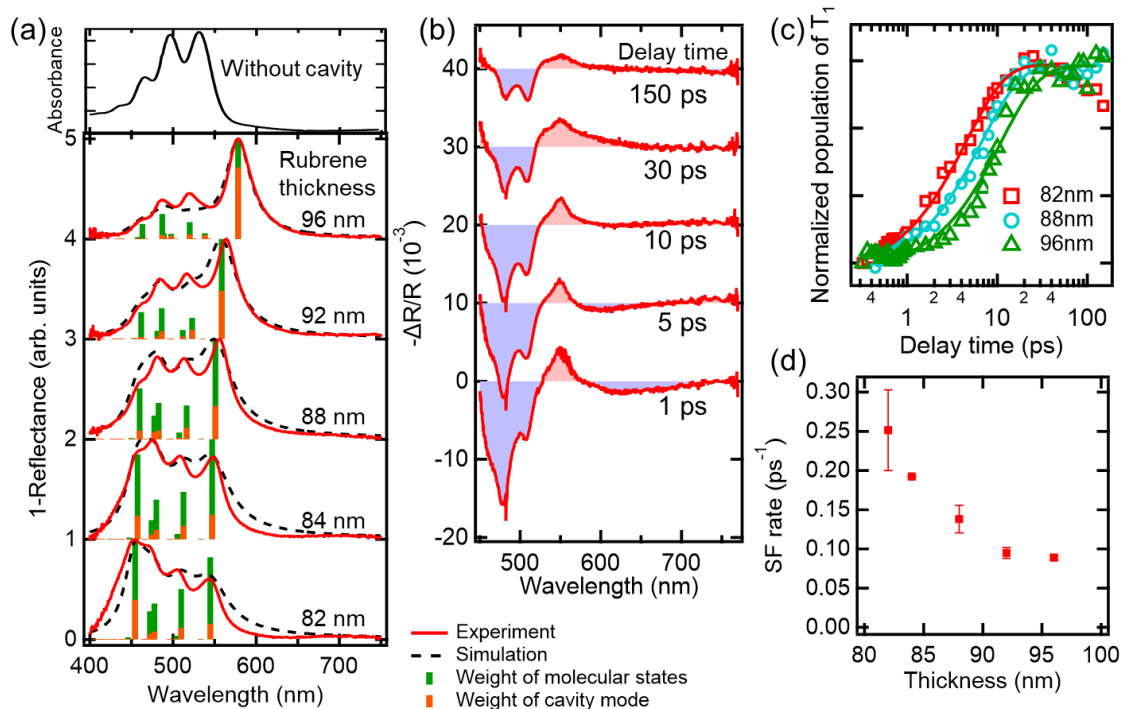


Fig. 1 (a) Steady state absorbance spectra of bare rubrene thin film (upper panel) and rubrene microcavities at different thicknesses (lower panel). Stick spectra show results of simulation based on a theoretical method proposed in [5], and color code indicates fractions of exciton and photon in the polariton state. (b) Time resolved reflectance spectra of 82 nm thick rubrene microcavity. (c) Population evolution of  $T_1$  obtained by spectral decomposition analysis of time resolved reflectance spectra. Solid curves are fitting results with single exponential rise. (d) SF rate as a function of the thicknesses of rubrene microcavities.

### 【参考文献】

- [1] D. G. Lidzey *et al.* *Nature* **53**, 395 (1998).
- [2] D. M. Coles *et al.* *Nat. Mater.* **712**, 13 (2014).
- [3] J. A. Hutchison *et al.* *Angew. Chem. Int. Ed.* **1592**, 51 (2012).
- [4] K. Miyata *et al.* *Nat. Chem.* (2017).
- [5] F. Herrera and F. C. Spano, *Phys. Rev. A* **95**, 053867 (2017).



## 直鎖ポリイン分子を用いた紫外偏光フィルム

<sup>1</sup>近畿大院・総合理工, <sup>2</sup>奈良先端大・物質創成科学  
 ○佐多良介<sup>1</sup>, 森澤勇介<sup>1</sup>, 鈴木晴<sup>1</sup>, 若林知成<sup>1</sup>, 畑中美穂<sup>2</sup>

### UV polarizing film with linear polyne molecules

○Ryoske Sata<sup>1</sup>, Yusuke Morisawa<sup>1</sup>, Hal Suzuki<sup>1</sup>, Tomonari Wakabayashi<sup>1</sup>, Miho Hatanaka<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Department of Chemistry, Kindai University, Japan

<sup>2</sup>Division of Materials Science, Nara Institute of Science and Technology, Japan

#### 【Abstract】

We produced an UV-polarizing film with oriented polyne molecules. Polyne is a compound containing *sp*-hybridized carbon chain,  $R(C\equiv C)_nR$ . Polyne has few applications due to its high chemical reactivity. The simplest series of polyynes,  $H(C\equiv C)_nH$ , have absorption bands originating from the  $\Sigma_u^+ \leftarrow \Sigma_g^+$  transition which has transition dipole parallel to the molecular axis. Therefore, a molecule absorbs one of the two linearly polarized components of incident light. We focused on this spectroscopic character and applied it to UV polarizing films. Polyne molecules were oriented in a polyvinyl alcohol (PVA) film by mechanical stretching of the film. Absorption spectra of polyne/PVA films showed variable absorption intensity depending on the angle of polarized incident light, thus the film played a role of the polarizing film.

#### 【序】

ポリインは一般式が  $R(C\equiv C)_nR$  で表され、*sp* 混成炭素鎖をもつ化合物である。1971年に Turner らは、シアノアセチレン( $HC\equiv C-CN$ )が宇宙空間に星間物質として存在することを明らかにした[1]。これ以来、星間物質中に様々な長さのポリインが存在することが予測され[2]、実験室でもその分光学的な性質が調査されてきた。ポリインが持つ *sp* 混成炭素鎖は反応性が高く不安定であり、実験室での有機化学的な合成には、複雑なステップを要していた[3]。しかし、2002年に Tsuji らが、有機溶媒中でグラフィットにレーザー光を照射し、ポリインを合成する方法を確立し、容易に合成することが可能となった[4]。

最も単純なポリインである  $H(C\equiv C)_nH$  のシリーズは、 $\Sigma_u^+ \leftarrow \Sigma_g^+$  遷移に起因する強い吸収帯( $\epsilon \approx 200\,000\text{ cm}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{L}$ )を紫外領域に持ち、その遷移双極子モーメントは、炭素鎖の方向に平行である[5]。このためポリイン分子は、この吸収帯について、光を吸収するときその入射光のうち分子軸と平行な偏光成分だけを吸収する。我々はこの性質に着目し、ポリインを用いた紫外偏光フィルムを製作した。ポリビニルアルコール(PVA)のフィルム中に、直線分子であるポリイン分子を分散させ、フィルムを機械的に伸ばすことで、分子を一方向に整列することができる。この結果、フィルムは特定方向の偏光成分のみを吸収し、偏光フィルムとしての性質を持つようになる。この紫外偏光フィルムは、化学的に不安定で応用例の少なかったポリインの新しい応用例である。また、 $\Sigma_u^+ \leftarrow \Sigma_g^+$  遷移以外の吸収帯について角度依存性の解析を行うことで、ポリインの振動許容遷移の機構の解明につながる可能性がある。

### 【方法 (実験・理論)】

ポリインは、有機溶媒中でグラファイトに高出力のレーザー光を照射することで合成できる[4]。メタノール 300 mL 中にグラファイト粉末 150 mg を分散させ、Nd<sup>3+</sup>:YAG パルスレーザー光(power: 5.5 W, repetition: 10Hz, duration: 5 ns, wavelength: 1064 nm)を照射した。こうして得られたポリイン溶液は、様々な誘導体を含むため、高速液体クロマトグラフィー(HPLC)を用いてポリイン(C<sub>2n</sub>H<sub>2</sub>, n=5-7)を単離・精製した。このポリイン溶液に PVA フィルムを浸漬して、ポリイン分子をフィルム中に分散させた後、ポリイン分子を整列させるため、フィルムを一方向に延伸した状態で乾燥させた。

フィルムの偏光特性を確認するため、紫外分光光度計に偏光プリズムを組み合わせたものを製作した(Fig. 1)。偏光プリズムを回転させ、入射光の偏光角を変えながらフィルムの吸収スペクトルを測定した。

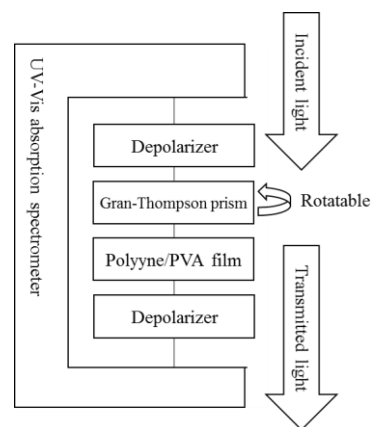


Fig. 1. Measurement system of polarized UV-Absorption

### 【結果・考察】

Fig. 2 は、ポリイン/PVA フィルムの紫外偏光吸収スペクトルである。 $\Sigma_u^+ \leftarrow \Sigma_g^+$  遷移の 0-0 バンドのピークは、メタノール溶液中で 251.5 nm (C<sub>10</sub>H<sub>2</sub>)、273.5 nm (C<sub>12</sub>H<sub>2</sub>)、295.0 nm (C<sub>14</sub>H<sub>2</sub>)であったものが、260.0 nm、286.5 nm、309.0 nm にそれぞれシフトした。紫外偏光の吸収強度は、分子軸と偏光角が平行なときに一番強くなり、フィルムが偏光板としての性質を持つことが確認された。ポリイン/PVA フィルムの吸光度を入射光の偏光角に対してプロットすると、 $\cos$  関数の対数によくフィットすることが分かった(Fig. 3)。

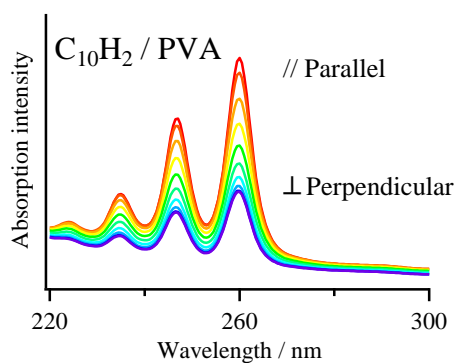


Fig. 2. Absorption spectra of C<sub>2n</sub>H<sub>2</sub> / PVA film (n=5-7) using linearly polarized incident light.

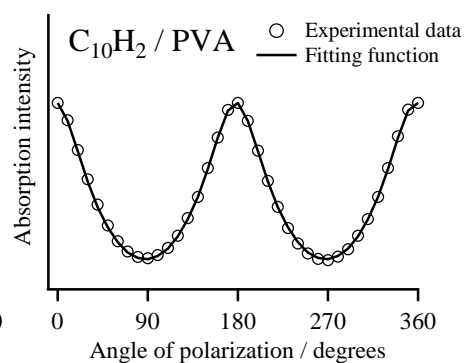
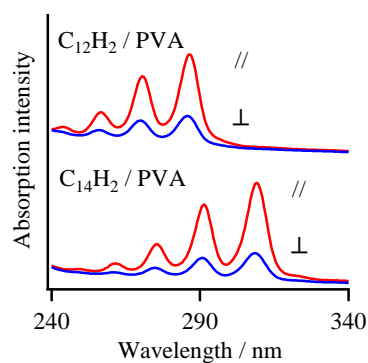


Fig. 3. A plot of absorption intensity versus angle of polarization for C<sub>10</sub>H<sub>2</sub> / PVA film

### 【参考文献】

- [1] B. E. Turner, *Astrophys. J.* **163**, L35 (1971)
- [2] J. August, H. W. Kroto, N. Trinajstic, *Astrophys. Space Sci.* **128**, 411 (1986)
- [3] R. Eastmond, T. R. Johnson, D. R. M. Walton, *Tetrahedron* **28**, 4601 (1972)
- [4] M. Tsuji *et al.* *Chem. Phys. Lett.* **355**, 101 (2002)
- [5] T. Wakabayashi *et al.* *J. Phys.: Conf. Ser.* **428**, 012004 (2013)