

## 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】

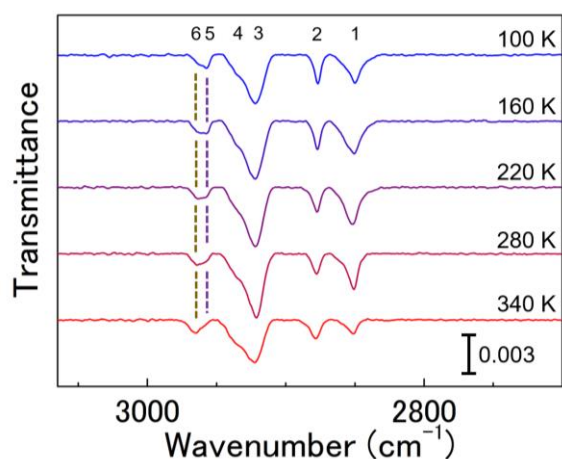
ドデカンチオール SAM (C12 SAM) は、ドデカンチオール (C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>SH) のエタノール溶液 (0.5 mM) に Au(111)基板を 20 h 浸漬して作製した。真空槽内の温度可変ステージ上にサンプルを固定し、基板温度を 100 K から 350 K の間で変化させて IRAS スペクトルを得た。サイズの異なる Au<sub>n</sub>:SC<sub>12</sub> ナノクラスター ([Au<sub>25</sub>(SC<sub>12</sub>)<sub>18</sub>]<sup>0</sup>, Au<sub>38</sub>(SC<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】

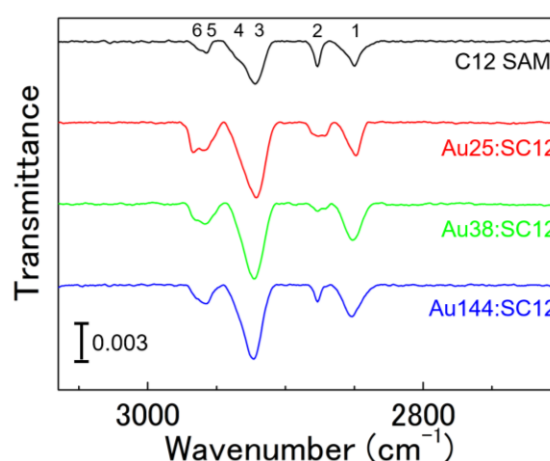
C12 SAM における高波数領域 (3065~2700 cm<sup>-1</sup>) の IRAS スペクトルの温度変化を Fig. 1 に示す。各ピークは、文献 [4]ならびに密度汎関数法 (DFT) による計算をもとに、6つの成分を帰属した (表 1)。2960 cm<sup>-1</sup> 付近の面内 (ip) および面外 (op) CH<sub>3</sub> 反対称伸縮振動は最も顕著な温度変化を示し、高温になるほど ip モードの強度が強くなる。

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).