

トリ(2-ナフチル)ホスフィンで保護された金クラスターの合成と超高速緩和ダイナミクス

(関学大院理工) ○出嶋 拓未・江口 大地・玉井 尚登

Synthesis and Ultrafast Relaxation Dynamics of Tri(2-naphthyl)phosphine-protected Gold Cluster (*Graduate School of Science and Technology, Kwansai Gakuin University*) ○Takumi Dejima, Daichi Eguchi, Naoto Tamai

Gold clusters (AuCs) exhibit composition- and geometric structure-dependent physicochemical properties, which are not observed in the bulk and the nanoparticles. It has been reported that the properties were affected by polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) owing to the interaction between the ligands. However, the effect of ligands in AuCs on the excited-state relaxation dynamics has not been explored to date. In this study, we synthesized AuCs protected by tri(2-naphthyl)phosphine and elucidated the effects of ligand in the ultrafast relaxation dynamics.

Keywords : *Ligand-Protected Gold Cluster; Transient Absorption Spectroscopy; Polycyclic Aromatic Hydrocarbon*

金クラスター(AuC)の物性は、バルクや金ナノ粒子とは異なり、組成や幾何構造、有機配位子により制御可能である。多環芳香族炭化水素を配位子として用いることで、配位子間の相互作用が AuC の物性に影響を与えることが知られているが、励起状態緩和に及ぼす効果は未解明である¹⁾。本研究では、トリ(2-ナフチル)ホスフィンで保護された Au₁₁C を合成 (2-Nap/Au₁₁)し、フェムト秒過渡吸収分光により配位子が及ぼす励起状態緩和への影響を明らかにしたので報告する。

単結晶 X 線構造解析の結果から、2-Nap/Au₁₁ は金原子 11 原子より構成される金核に対して臭素原子が 3 原子、有機配位子が 7 分子配位した構造であることが分かり、トリフェニルホスフィンで保護された Au₁₁C (Ph/Au₁₁) と同様の幾何構造であった。励起波長 400 nm としたフェムト秒過渡吸収分光測定の結果から、2-Nap/Au₁₁ と Ph/Au₁₁ では共に全ての時間領域でブリーチ信号 (吸収スペクトル測定の極大吸収波長に対応) と可視領域にわたる正の信号の足し合わせた同様なスペクトル形状を示した。しかし、励起状態からの吸収に対応する正の信号の緩和過程を比較すると、2-Nap/Au₁₁ の方が長いことが分かった (Figure 1)。これは、近接する配位子間の相互作用により金核の無輻射過程が抑制されたことに起因していると考えている。

1) T. Higaki et. al., *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, 139, 9994-10001.

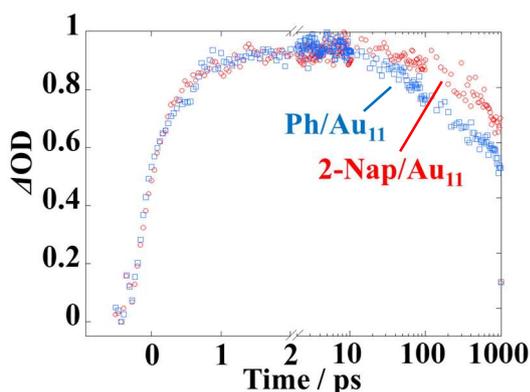


Figure 1. Ph/Au₁₁ と 2-Nap/Au₁₁ における正の信号のダイナミクスの比較 ($\lambda_{\text{ex}} = 400$ nm, $\lambda_{\text{mon}} = 580$ nm)