

## 精密合成された金クラスターの超高速キャリアダイナミクスにおける配位子効果

(関学院理<sup>1</sup>・理化学研究所計算科学研究センター<sup>2</sup>) ○江口 大地<sup>1</sup>・川嶋 英佑<sup>2</sup>・中嶋 隆人<sup>2</sup>・玉井 尚登<sup>1</sup>

Ligand Effects on Precisely Synthesized Gold Clusters in the Ultrafast Carrier Dynamics

(<sup>1</sup> Graduate School of Science, Kwansai Gakuin University, <sup>2</sup> RIKEN Center for Computational Science) ○Daichi Eguchi,<sup>1</sup> Eisuke Kawashima,<sup>2</sup> Takahito Nakajima,<sup>2</sup> Naoto Tamai<sup>1</sup>

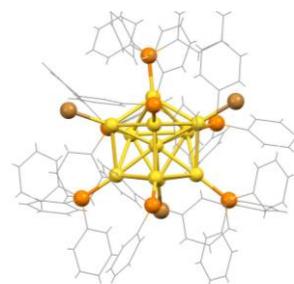
Gold clusters (AuCs) defined by their molecular formulas exhibit composition- and geometric structure-dependent properties, which are not observed in the bulk and the nanoparticles. Gold core in AuCs plays an important role in the physicochemical properties of AuCs. It is well known that the properties are perturbed by organic ligands, however, the ligand effects on the carrier relaxation processes upon photoexcitation are still unclear. In this study, we examined the effects of various ligands in the carrier dynamics of AuCs by using ultrafast pump-probe spectroscopy and TDDFT calculations, which were carried out using NTCHEM.

**Keywords :** Gold Cluster; Ligand Effects; Ultrafast Spectroscopy

金クラスターは、その組成を分子式で定義することができ、その電子構造は組成により制御可能であることから光電変換材料への応用が期待されている。金クラスターの物性は金核が担っており、その物性は有機配位子により摂動を受けることが知られているが<sup>1)</sup>、光励起後のキャリアの緩和過程に及ぼす影響は未解明な点が残されている。本研究では、有機配位子が金クラスターのキャリアダイナミクスに与える影響を超高速分光測定で調査を行った。

置換基の性質が異なるトリフェニルホスフィン誘導体 (TPP-R, R: CN, CF<sub>3</sub>, F, H, CH<sub>3</sub>, OMe) 存在下で金前駆体を還元することで金クラスターを合成した (TPP-R/Au<sub>11</sub>)。単結晶 X 線構造解析の結果から、TPP-R/Au<sub>11</sub> の核は金原子が 11 原子より構成されており、その表面に臭素原子が 3 原子、TPP-R が 7 分子配位している構造であることが分かった (Figure 1)。励起波長 400 nm でフェムト秒過渡吸収分光測定を行ったところ、励起直後から 1 ns までのすべての時間領域でブリーチ信号 (定常光の吸収スペクトル測定の極大吸収波長に対応) と可視領域全体にかけて観測される正の吸収を足し合わせたスペクトル形状であった。この正の信号のダイナミクスに着目すると、電子吸引性置換基を有する配位子で保護されたクラスターでは緩和が早いことが分かった。分子科学計算ソフトウェアである NTCHEM を用いて TDDFT 計算を行ったところ、上記の結果は HOMO と LUMO の重なり具合に由来することが分かった。

1) D. Eguchi, M. Sakamoto, T. Teranishi, *Chem. Sci.*, **2018**, *9*, 261.



**Figure 1.** Crystal structure of TPP-H/Au<sub>11</sub>. Hydrogen atoms and solvent molecules are omitted for clarify.