

論文の内容の要旨

論文題目 Study on the electronic states of gold mixed-valence complexes and gold nano-clusters by means of ^{197}Au Mössbauer spectroscopy.

(和訳 ^{197}Au メスバウアー分光による金混合原子価錯体及び金ナノクラスターにおける電子状態の研究)

氏名 池田和寛

(序論)

原子が凝集した結果として、錯体やクラスターという形態があらわれる。ペロブスカイト型構造のハロゲン架橋金混合原子価錯体 $\text{Cs}_2[\text{Au}^{\text{I}}\text{X}_2][\text{Au}^{\text{III}}\text{X}_4]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)は常圧では分子性結晶の性格を持つ絶縁体であるが、数GPaの圧力下で混合原子価状態($\text{Au}^{\text{I}}, \text{Au}^{\text{III}}$)から単一原子価状態(Au^{II})へ原子価転移を起こし、金属相が現れる。単一原子価状態(Au^{II})では、正方晶と立方晶の2種類の金属相が存在するが、このうち立方晶金属相は準安定相として常温常圧下で取り出すことができる。このことは、 $\text{Au}^{\text{I}} - \text{Au}^{\text{III}}$ 間電荷移動遷移に相当する光照射によって混合原子価状態($\text{Au}^{\text{I}}, \text{Au}^{\text{III}}$)から単一原子価状態(Au^{II})に転移・凍結する可能性を示唆している。実際、 $\text{Cs}_2[\text{Au}^{\text{I}}\text{Br}_2][\text{Au}^{\text{III}}\text{Br}_4]$ において、 $\text{Au}^{\text{I}} - \text{Au}^{\text{III}}$ 間電荷移動遷移に相当する光照射によって混合原子価状態($\text{Au}^{\text{I}}, \text{Au}^{\text{III}}$)から単一原子価状態(Au^{II})への光誘起相転移がラマン分光法により発見され、また、室温・真空中という条件の下で、 $\text{Cs}_2[\text{Au}^{\text{I}}\text{Br}_2][\text{Au}^{\text{III}}\text{Br}_4]$ の光誘起原子価転移が光電子分光法により発見された。今後、ハロゲン架橋金混合原子価錯体を対象とした光誘起による混合原子価状態から単一原子価状態への光誘起相転移および絶縁体 - 金属転移の光スイッチング機能の系統的な研究が期待される。また、クラスターにおいては、金属と金属との凝集、それを取り囲む配位子が存在すればその結合による電子状態の変化がどのように現れるのかということは非常に興味深い。特に、金クラスターのように、古くから薬として用いられていたり、触媒や電子デバイスへの応用が考えられているものについては、1個の原子の違いが大きく性質を変化させる。そのため、クラスターを形成する原子数とその電子状態の理解は不可欠である。

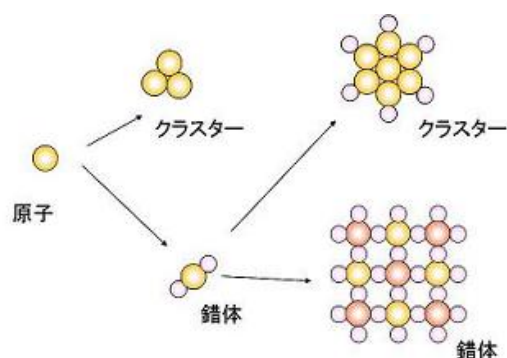


図 1. 原子の凝集と錯体及びクラスターの形成

本研究では、ペロブスカイト型ヘテロハロゲン金混合原子価錯体 $\text{Cs}_2[\text{Au}^{\text{I}}\text{X}_2][\text{Au}^{\text{III}}\text{Y}_4]$ ($\text{X}, \text{Y} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)、層状ペロブスカイト型金混合原子価錯体 $[\text{NH}_3(\text{CH}_2)_n\text{NH}_3]_2[(\text{Au}^{\text{I}}\text{I}_2)(\text{Au}^{\text{III}}\text{I}_4)(\text{I}_3)_2]$ ($n = 7, 8$)および金ナノ粒子を対象として ^{197}Au メスバウアー分光法を用い、Au電子状態およびAu間相互作用の系統的な研究を行なった。これは、錯体からクラスターまでを対象としたAu電子状態の包括的な研究である。Auメスバウアー分光法では、局所的な環境の違いを高い感度で知ることができるため、原子価状態や配位構造だけでなく、Au - 配位子間およびAu - Au間相互作用まで詳細な知見を得ることができる。

(実験と結果)

本研究を遂行するにあたり、ハロゲン架橋金混合原子価錯体 $\text{Cs}_2[\text{Au}^{\text{I}}\text{X}_2][\text{Au}^{\text{III}}\text{Y}_4]$ のAu電子状態について詳細な知見を得ること、またAu電子状態を制御することを目的として、架橋ハロゲンを制御した新規混合原子価錯体 $\text{Cs}_2[\text{Au}^{\text{I}}\text{X}_2][\text{Au}^{\text{III}}\text{Y}_4]$ ($\text{X}, \text{Y} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{etc.}$)の開発を試み、合成法を確立することに成功した。

ハロゲン架橋金混合原子価錯体 $\text{Cs}_2[\text{Au}^{\text{I}}\text{X}_2][\text{Au}^{\text{III}}\text{X}_4]$ の合成はこれまで、 CsAuX_4 , Au, CsX を混合し高温で反応させる固相合成法で行なわれてきた。しかし、この方法では、 Au^{I} に配位したハロゲンと Au^{III} に配位したハロゲンが異なる混合原子価錯体 $\text{Cs}_2[\text{Au}^{\text{I}}\text{X}_2][\text{Au}^{\text{III}}\text{Y}_4]$ を合成することはできない。そこで、まず Cs^+ , $[\text{Au}^{\text{I}}\text{X}_2]^-$, $[\text{Au}^{\text{III}}\text{X}_4]^-$ を有機溶媒中で反応させることにより $\text{Cs}_2[\text{Au}^{\text{I}}\text{X}_2][\text{Au}^{\text{III}}\text{X}_4]$ の合成をおこなった。この方法により、低温で、しかも効率的な合成が行えるようになった。

つぎに、目的とするヘテロハロゲン錯体 $\text{Cs}_2[\text{Au}^{\text{I}}\text{X}_2][\text{Au}^{\text{III}}\text{Y}_4]$ ($\text{X}, \text{Y} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)の合成を Cs^+ , $[\text{Au}^{\text{I}}\text{X}_2]^-$, $[\text{Au}^{\text{III}}\text{Y}_4]^-$ を有機溶媒中で反応させることにより成功した。

$\text{Cs}_2[\text{Au}^{\text{I}}\text{X}_2][\text{Au}^{\text{III}}\text{Y}_4]$ におけるAuメスバウアースペクトルにおいて、XとYのどちらか一方を固定したとき、 Au^{I} の異性体シフトの著しい相違が挙げられる。 $\text{Cs}_2[\text{Au}^{\text{I}}\text{X}_2][\text{Au}^{\text{III}}\text{X}_4]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)では、Xを $\text{Cl} \rightarrow \text{Br} \rightarrow \text{I}$ の順にしたとき、 Au^{I} の異性体シフトがおよそ1.0 mm/s増大する。ところが、 $\text{Cs}_2[\text{Au}^{\text{I}}\text{X}_2][\text{Au}^{\text{III}}\text{Cl}_4]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)ではXを $\text{Cl} \rightarrow \text{Br} \rightarrow \text{I}$ の順にしても Au^{I} の異性体シフトは殆ど変化しない。 $\text{Au}^{\text{I}}\text{-Au}^{\text{III}}$ 間には $\text{Au}^{\text{I}}(5d_{x^2-y^2}) - \text{Au}^{\text{III}}(5d_{x^2-y^2})$ の軌道間および $\text{Au}^{\text{I}}(5d_{z^2}) - \text{Au}^{\text{III}}(5d_{x^2-y^2})$ の軌道間に働く電荷移動相互作用がある。対称性の制約から $\text{Au}^{\text{I}}(5d_{x^2-y^2})$ には $\text{Au}^{\text{I}}(6s)$ が混成しないが、 $\text{Au}^{\text{I}}(5d_{z^2})$ には $\text{Au}^{\text{I}}(6s)$ が逆位相で強く混成する。従って、 $\text{Au}^{\text{I}}(5d_{x^2-y^2}) - \text{Au}^{\text{III}}(5d_{x^2-y^2})$ 間の電荷移動相互作用が支配的であれば、 $5d_{x^2-y^2}$ 電子による6s電子の遮蔽が減少するため Au^{I} の異性体シフトが増大する。 Au^{I} の異性体シフトの解析から、 $\text{Cs}_2[\text{Au}^{\text{I}}\text{X}_2][\text{Au}^{\text{III}}\text{X}_4]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)では $\text{Au}^{\text{I}}(5d_{x^2-y^2}) - \text{Au}^{\text{III}}(5d_{x^2-y^2})$ 軌道間の電荷移動相互作用が支配的と考えられる。これに対し、 $\text{Au}^{\text{I}}(5d_{z^2}) - \text{Au}^{\text{III}}(5d_{x^2-y^2})$ 間の電荷移動相互作用が支配的であれば、 $\text{Au}^{\text{I}}(5d_{z^2})$ と混成している $\text{Au}^{\text{I}}(6s)$ 電子密度が減少するため、 Au^{I} の異性体シフトは減少する。 $\text{Cs}_2[\text{Au}^{\text{I}}\text{X}_2][\text{Au}^{\text{III}}\text{Cl}_4]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)ではXが $\text{Cl} \rightarrow \text{Br} \rightarrow \text{I}$ の順に $\text{Au}^{\text{I}}(5d_{z^2}) - \text{Au}^{\text{III}}(5d_{x^2-y^2})$ 軌道間の電荷移動相互作用が増大し、 $\text{Au}^{\text{I}}(5d_{x^2-y^2}) - \text{Au}^{\text{III}}(5d_{x^2-y^2})$ 軌道間の電荷移動相互作用による Au^{I} の異性体シフトの増大と $\text{Au}^{\text{I}}(5d_{z^2}) - \text{Au}^{\text{III}}(5d_{x^2-y^2})$ 軌道間の電荷移動相互作用による Au^{I} の異性体シフトの減少が拮抗しているものと思われる。XのハロゲンをCl, Br, Iに固定し、それぞれについてYを $\text{Cl} \rightarrow \text{Br} \rightarrow \text{I}$ と変化させた場合は、 Au^{I} 異性体シフトは増大し、 Au^{I} と Au^{III} 電子密度の差は劇的に小さくなる。即ち、この系では、 $\text{Au}^{\text{I}}\text{-Au}^{\text{III}}$ 間の電荷移動相互作用が2次元的事実であることが判明した。さらに、圧力下でのX線構造解析から、2次元的な電荷移動相互作用が原子価転移を導くということが明らかになった。

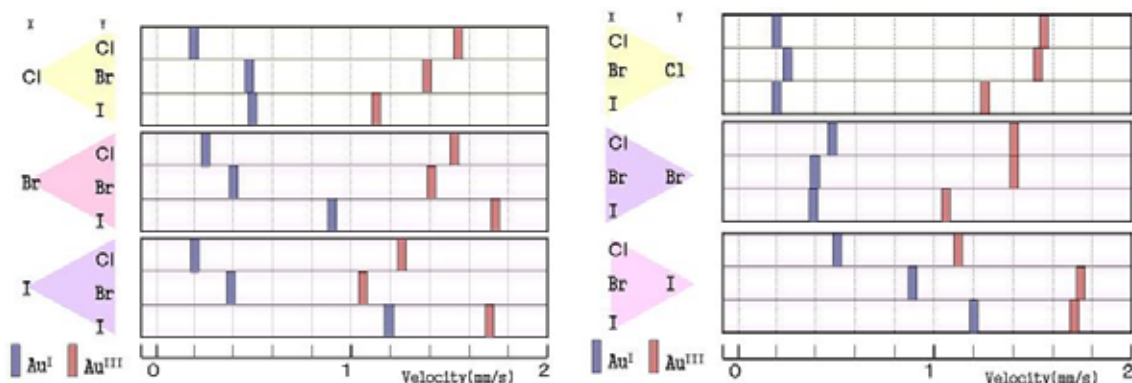


図 2. X を Cl, Br, I に固定した場合(左)と Y を Cl, Br, I に固定した場合(右)の異性体シフト

つぎに、電荷移動相互作用の次元性に注目し、構造 2 次的に制御した層状ペロブスカイト型ハロゲン架橋金混合原子価錯体 $[\text{NH}_3(\text{CH}_2)_n\text{NH}_3]_2[(\text{Au}^{\text{I}}\text{I}_2)(\text{Au}^{\text{III}}\text{I}_4)(\text{I}_3)_2]$ ($n = 7, 8$)の Au メスバウアー分光を行った。 $n = 7$ と $n = 8$ の場合を比較すると、前者では $\text{Cs}_2[\text{Au}^{\text{I}}\text{I}_2][\text{Au}^{\text{III}}\text{I}_4]$ に近い Au^I サイトと Au^{III} サイトの異性体シフトの差が確認されたが、後者においてはその差は非常に小さく、前者の 1/5 程度の大きさである。このことから、 $n = 8$ においては、電荷移動相互作用が 3 次元ペロブスカイト型ハロゲン架橋混合原子価錯体よりも強く、この相互作用により Au^I サイトと Au^{III} サイトの異性体シフトが Au^{II} 錯体の異性体シフトに極めて近くなっていることが明らかとなった。

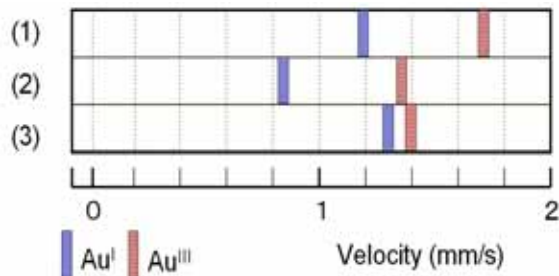


図 3. (1) $\text{Cs}_2[\text{Au}^{\text{I}}\text{I}_2][\text{Au}^{\text{III}}\text{I}_4]$, (2) $[\text{NH}_3(\text{CH}_2)_7\text{NH}_3]_2[(\text{Au}^{\text{I}}\text{I}_2)(\text{Au}^{\text{III}}\text{I}_4)(\text{I}_3)_2]$ および (3) $[\text{NH}_3(\text{CH}_2)_8\text{NH}_3]_2[(\text{Au}^{\text{I}}\text{I}_2)(\text{Au}^{\text{III}}\text{I}_4)(\text{I}_3)_2]$ の異性体シフト

次に、金ナノ錯体における Au 電子状態を Au メスバウアー分光法により研究した。錯体から金粒子の凝集、そこから現れる金粒子は通常、魔法数とよばれる数で構成されることが多く、13、55、147 などが知られる。金ナノ粒子と呼ばれるものは、およそ原子が数万個までのものであるが、小さなものになるにつれ、表面積の割合がおおきくなり、バルクでは金属的電子構造をもっていた金は、1750 個程度以下から半導体的構造を持つことになる。最近、グルタチオンによって保護された金ナノ粒子 $\text{Au}_{10}(\text{SG})_{10}$, $\text{Au}_{15}(\text{SG})_{13}$, $\text{Au}_{18}(\text{SG})_{14}$, $\text{Au}_{22}(\text{SG})_{16}$, $\text{Au}_{22}(\text{SG})_{17}$, $\text{Au}_{25}(\text{SG})_{18}$, $\text{Au}_{29}(\text{SG})_{20}$, $\text{Au}_{33}(\text{SG})_{22}$, and $\text{Au}_{39}(\text{SG})_{24}$ が分子研のゆらにより、非常に精密な個数制御をもって開発された。これらにおける金の数は、魔法数 13 と 55 をつなぐものとして非常に興味深い。しかし、この粒子の安定性とその構造についての詳細な知見が必要とされている。XPS、XRD によると、 $\text{Au}_{25}(\text{SG})_{18}$ で最小の fcc 構造を持ち、それ以下の金の数では結合

が長くなっていることが知られている。 ^{197}Au メスbauer分光は局所的な金の環境を知ることができるため、構造やクラスターの性質を考える上で、有効な手段であるといえる。過去に行われた ^{197}Au メスbauer分光によれば、 Au_{55} をはじめとした粒子の電子構造はコアをなすバルクに近い粒子と、その表面に分けられるということである。われわれは、上記グルタチオン保護金ナノ粒子のコアと表面の金の電子状態を ^{197}Au メスbauer分光によって解析した。金原子を凝集させてゆくと魔法数 13 からコアがで始めることはよく知られていることから、15 以上の金を持つクラスターにおいては、外側から数えて第 2 層目にあたるコアが 3 層目のコアのできる 55 までさまざまな形で存在することが予想される。これまでの実験から予測されることは、観測にかかるのはおもに表面のサイトの違いと、純金に近い電子状態を持つコアの部分の分離であった。しかし、本研究において、少なくとも上記SG保護金クラスターの範囲内では、第 2 層目、すなわちコアの金も保護に寄与しているグルタチオンのS原子の影響を大きく受けていることが明らかになった。図 4 に錯体的な極限の $\text{Au}_{10}(\text{SG})_{10}$ と、錯体とバルクとの遷移的な電子状態を持つ $\text{Au}_{39}(\text{SG})_{24}$ のメスbauerスペクトルを示す。

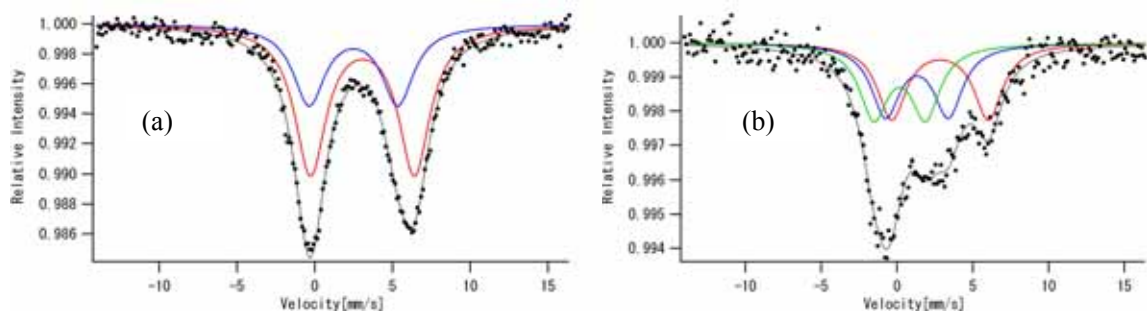


図 4. (a) $\text{Au}_{10}(\text{SG})_{10}$ と(b) $\text{Au}_{39}(\text{SG})_{24}$ のメスbauerスペクトル。表面を代表する赤線で示される成分が、クラスターが大きくなることにより減少し、2 層目の成分が台頭してくることがわかる