

【序論】ポリマー保護金属クラスターは、クラスター表面を露出した状態で安定化できるだけでなく、比較的容易に粒径を制御できるため、特に触媒作用と関連して活発に研究が行われてきた[1,2]。例えばポリビニルピロリドン保護金クラスター (Au:PVP) は、空気酸化反応に対する触媒として作用し、2 nm 以下の領域で触媒活性が急激に増大する[3]。この領域では、構成原子数 (サイズ) が極めて重要な構造因子であるが、質量分析による評価の報告例はない。最近我々は、マトリックス支援レーザー脱離イオン化 (MALDI) 質量分析法によって、PVP に埋包された Au クラスターのコアサイズを評価できることを見出した。その結果明らかになった 1~2 nm 領域の Au:PVP クラスターについて魔法数について報告する。

【クラスター調製と質量分析】PVP (MW=40,000, 40 等量 [モノマー単位]) を含む H₂AuCl₄ (A) と NaBH₄ (B) の水溶液を混合して Au:PVP を調製した。得られたサンプルは限外濾過によって脱塩した後、凍結乾燥によって粉末として保存した。水溶液 A, B をバッチ式[4]、およびマイクロミキサー[5]によって混合して調製した Au:PVP サンプルをそれぞれ 1, 2 とした。さらに 1 については 40, 0°C で調製したサンプルをそれぞれ 1a, 1b とした。Au:PVP サンプルを水に分散させ (50 μg/μL)、マトリックスのメタノール溶液 (20 μg/μL) を等量混合した。これをサンプルプレート上にキャスト・風乾した後、MALDI 飛行時間型質量分析計 (ABI, Voyager-STR) を用いて質量スペクトルを測定した。いずれのサンプルでも、裸の Au クラスター負イオン Au_n⁻ の系列のみが観測された。図 1 にレーザー光強度を変えながら測定した 1a の質量スペクトルを示す。レーザー光強度が強いと質量スペクトルは広いサイズ範囲に渡って連続的な分布をもつが、レーザー光強度をイオン検出のためのしきい値付近まで低下させると、スペクトルは不連続な分布を示すようになる。すなわち、弱いレーザー光強度では解離が抑えられ、PVP に埋包された状態の Au クラスターの分布を直接反映した質量スペクトルが得られると考えられる。また、観測された質量の領域は、TEM や XRD から求めた平均粒径ともよく対応していた。以下の測定では、レーザー光強度は解離を抑制するように設定した。

【魔法数の発見】1a の質量スペクトルは、主に 3 つの成分に集中した分布を示している。一方、調製温度の低い 1b では、平均サイズが減少し、40 量体を中心とした対数正規分布に近い分布形状が観測された (図 2)。この違いは、調製温度の上昇によって、金クラスターの成長速度が増加するとともに、準安定種の解離によって安定クラスターの割合が増えたため

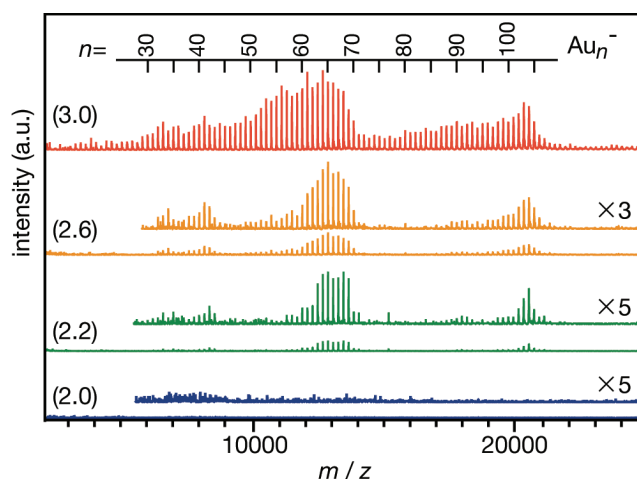


図 1. Au:PVP (1a) の MALDI 質量スペクトル。
()内はレーザー強度 (任意単位)。

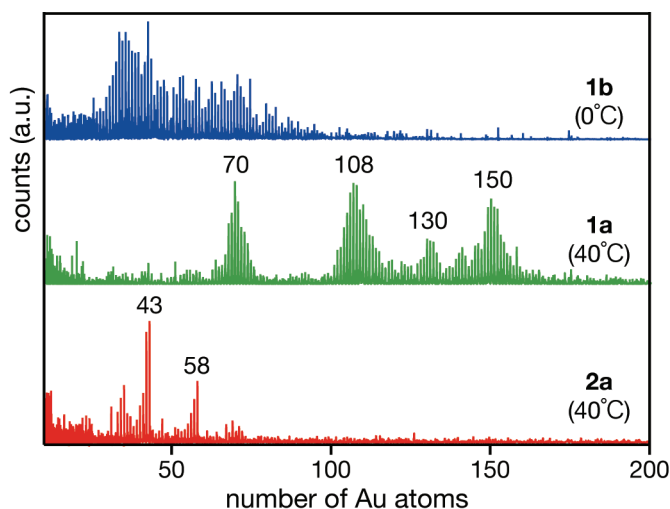


図 2. Au:PVP のサイズ分布の調製温度依存性 (1a, 1b) および混合方法の影響 (2a)。 ()内は調製温度。

と考えられる。すなわちこの結果は、観測されたそれぞれの分布が安定種であることを示唆している。さらにマイクロミキサーを用いた場合 (2a) には、同じ調製温度の 1a に比べて平均サイズが抑えられているだけでなく個々の分布幅が狭い。この結果は、マイクロミキサーを用いることでクラスター核の生成を速やかに終結させ、クラスター成長を抑制できた結果であると考えられる。

それぞれの魔法数の再現性を確認するために、調製・測定条件を変えながら質量スペクトルを測定し、個々の測定におけるサイズ分布を魔法数の領域毎にプロットした (図 3)。図 3a, 3b に示したそれぞれの領域では、最も強く観測されるサイズの分散は小さく、個々の分布幅も狭い。この傾向は、43, 58 量体が魔法数であることを示している。図 3c-3f では、個々の分布幅が広い上に最も強いサイズも広く分布しているため、魔法数を確定することができないが、70, 108, 130, 150 量体付近に魔法数があることを明確に示している。

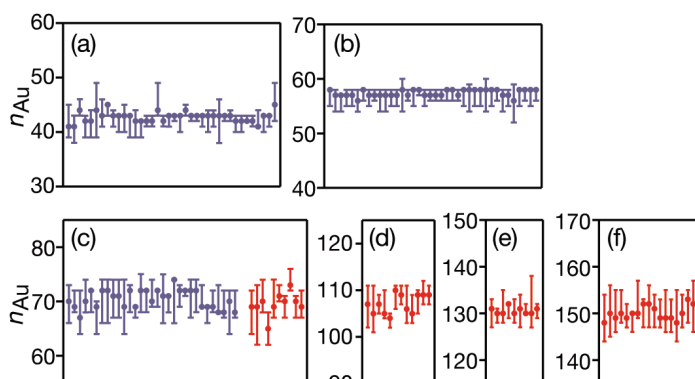


図 3. 各魔法数の再現性 (青丸: 2a 赤丸: 1a). 個別な測定におけるサイズ分布をそれぞれの点で表した. (a) ~43, (b) ~58, (c) ~70, (d) ~108, (e) ~130, (f) ~150 量体領域.

【安定性の起源】 幾何構造や電子殻モデルから予想される魔法数を実測値とともに図 4 に示す。気相孤立系の魔法数[6]と比較してみると、58 量体は一致しているが、それ以外は完全には一致していない。特に 70 量体以降の領域では、気相孤立系において強く観測されている 90, 138 量体が観測されていない反面、70, 108, 130, 150 などの新たな魔法数が現れている。これらは、立方八面体構造の魔法数 (55, 147, 309, ...) や Marks の五角十面体構造の系列とも対応しない。この要因については現在検討中であるが、少なくとも小サイズ領域では、電子構造が安定性を支配している可能性が高い。

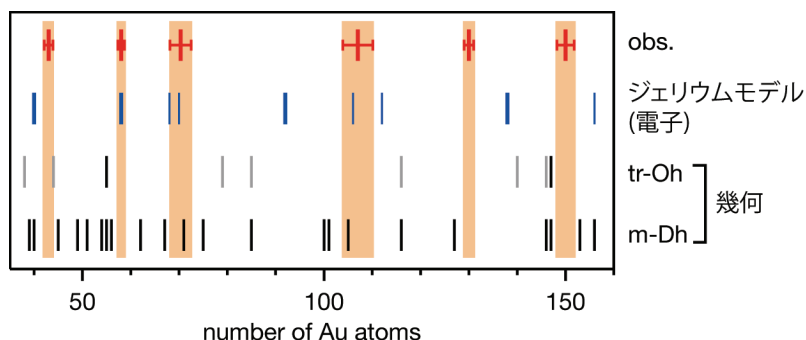


図 4. 各モデルから予想される魔法数の比較. 赤: Au:PVP における実測値. 青: 電子殻モデル (太線は気相孤立系の Au クラスターにおける魔法数 [6]). 黒: 幾何構造モデル (m-Dh: Marks の五角十面体, tr-Oh: 切頂八面体, tr-Oh における太線は立方八面体).

PVP 保護 Au クラスターにおいて魔法数が存在することを明らかにした。表面エネルギーの観点から有利な幾何的な魔法数 (55, 147, ...) は観測されず、電子殻モデルに基づいた 58 量体という魔法数クラスターの存在が確認できた。ただし、魔法数の系列は気相 Au クラスターの系列と完全には一致せず、PVP との相互作用によって幾何および電子構造が変化していることが窺える。

[1] Toshima, N.; Yonezawa, T. *New J. Chem.* **1998**, *22*, 1179. [2] Burda, C.; Chen, X.; Narayanan, R.; El-Sayed, M. A. *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 1025. [3] Tsunoyama, H.; Ichikuni, N.; Sakurai, H.; Tsukuda, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 7086. [4] Tsunoyama, H.; Sakurai, H.; Ichikuni, N.; Negishi, Y.; Tsukuda, T. *Langmuir* **2004**, *20*, 11293. [5] Tsunoyama, H.; Ichikuni, N.; Tsukuda, T. *Langmuir* **2008**, *24*, 11327. [6] Katakuse, I.; Ichihara, T.; Fujita, Y.; Matsuo, T.; Sakurai, T.; Matsuda, H. *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **1985**, *67*, 229.