

## 面心立方構造の量子サイズ金クラスター:

## 精密合成と近赤外吸収バンドの観測

(東大院理<sup>1</sup>, 京大 ESICB<sup>2</sup>) ○高野慎二郎<sup>1</sup>, 山添誠司<sup>1,2</sup>, 小安喜一郎<sup>1,2</sup>, 佃達哉<sup>1,2</sup>

## Quantum-sized gold cluster with fcc structure:

## Synthesis and observation of near IR absorption band

(The Univ. of Tokyo<sup>1</sup>, ESICB, Kyoto Univ.<sup>2</sup>)○Shinjiro Takano<sup>1</sup>, Seiji Yamazoe<sup>1,2</sup>, Kiichirou Koyasu<sup>1,2</sup>, Tatsuya Tsukuda<sup>1,2</sup>

【序】金属原子が数個から百個程度集まってできた金属クラスターは、サイズに依存した特異な光学特性や触媒活性を示すことから、基礎学術及び応用の両面から注目を集めている。特に、チオラート配位子によって保護された金クラスターは、原子・分子レベルで組成が規定された安定化合物として合成が可能であり、近年活発に研究されている[1]。更に単結晶 X 線構造解析によって、これらの金コアが正二十面体や十面体などバルクでは見られない 5 回対称性の構造を持つことが明らかにされている。本研究では、金イオン前駆体の還元速度を抑えることで金原子の集積過程を制御し、新しい原子配列を持つ金クラスターの合成に取り組んだ。その結果、これまでほとんど報告例のない面心立方構造のコアをもつ金クラスターの合成に成功した。このクラスターの電子構造を調べたところ、近赤外領域に強い吸収帯をもつことが分かった。

【実験】金クラスターの合成スキームは以下の通りである。前駆体である塩化金酸水溶液に 4-(2-メルカプトエチル)安息香酸(4-MEBA)のエタノール溶液を加えることで、金イオンを 3 価から 1 価へ還元するとともに金(I)-チオラート錯体を系中で生成させた。この分散液の pH を水酸化ナトリウム水溶液により 12 以上に調節した後に、水素化ホウ素ナトリウム水溶液を加えると、緩やかに還元が進行し、溶液の色が徐々に茶色へと変化した。72 時間後にエタノールを加えて遠心分離し、固体として回収後、洗浄を行い粗生成物を得た。この粗生成物をゲル濾過クロマトグラフィーにより精製し、保持時間が最も短い(サイズの最も大きい)緑色の成分を分画し、クラスター(1)を得た。

クラスター1の構造は、紫外可視近赤外(UV-vis-NIR)吸収分光、赤外(IR)分光、熱重量分析(TG)、透過型電子顕微鏡(TEM)観察、エレクトロスプレーイオン化-質量分析(ESI-MS)、粉末 X 線回折(XRD)により評価した。

【結果と考察】1の負イオンモードで測定した ESI-MS スペクトルを図 1 に示す。配位子 4-MEBA が脱プロトン化することで負電荷を有するクラスターが観測された。不純物由来の弱いピークが見られるものの、単一種からなる多価のピーク群が強く観測された。この多価イオンの系列から、1の主成分の分子量を求めたところ、およ

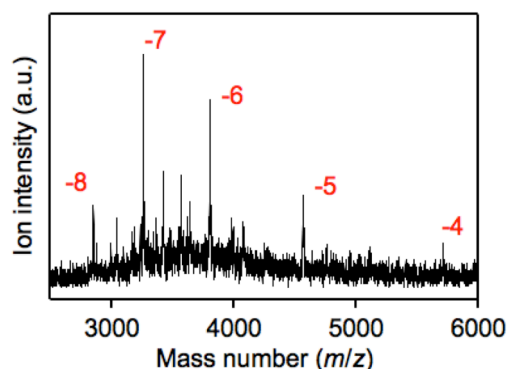


図 1. 1 の ESI-MS スペクトル(負イオンモード). 図中の数字はそれぞれ -n 価体のピークに対応.

そ 22.85 kDa であった。金と配位子の質量差が 16 Da 程度しかなく、分子量から  $\text{Au}_x(4\text{-MEBA})_y$  の組成を一義的に決定することが困難であった。そこで、熱重量分析法によって金の含有量を見積もったところ、64.9 %であった。この結果から、**1** の主成分として、 $(x, y) = (73, 47), (74, 46), (75, 45), (76, 44), (76, 43), (77, 42)$  の組成が候補となった。現在さらに精度を上げた質量分析を進めているが、**1** は既知の安定クラスター  $\text{Au}_{64}(\text{SR})_{32}$  や  $\text{Au}_{102}(\text{SR})_{44}$  などと比べて、チオールの比率が明らかに大きい。これは、**1** が  $\text{Au}_x(\text{SR})_y$  に一般的にみられる金-チオラート鎖が表面を保護する様式よりもむしろ、金コアに直接チオラートが配位した保護様式をもつ可能性を示唆している。TEM から求められた **1** の平均粒径は  $1.7 \pm 0.2$  nm であり、この構造モデルと矛盾しない。

**1** の粉末 XRD パターンを図 2 に示した。比較のために、正二十面体の  $\text{Au}_{13}$  および  $\text{Au}_{144}$  をコアとする  $\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}$  と  $\text{Au}_{144}(\text{SR})_{60}$  [2] の回折パターンを、バルクの反射位置とともに示した。 $s = 4.2 \text{ nm}^{-1}$  付近の最強反射を比較すると、 $\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}$  と  $\text{Au}_{144}(\text{SR})_{60}$  では対称的な形状であるが、**1** ではバルクの(111)面反射に対応するピークに加えて、 $s = 4.6 \text{ nm}^{-1}$  付近にもピークが観測された。これらの比較から、**1** は 5 回対称の構造よりはむしろ、バルクと同様の面心立方構造の原子配列を有する可能性が高いと結論した。この仮定に基づく、**1** の  $s = 4.6 \text{ nm}^{-1}$  のピークはバルクの(200)面に帰属され、**1** の金コアが大きく歪んでいることが示唆された。

図 3 に **1** の薄膜状態での UV-vis-NIR スペクトルを示す。590、680 nm 付近に吸収ピークが、また 400 nm 付近に肩構造が存在し、**1** の電子構造が離散化していることがわかる。これに加えて、1350 nm ( $\sim 0.92$  eV) 付近を中心とする強い吸収ピーク及び 2300 nm ( $\sim 0.54$  eV) 付近にブロードな吸収帯が観測された。**1** の金原子数 ( $\text{Au}_{75}$ ) を考慮すると、2300 nm 付近の弱い吸収が **1** の HOMO-LUMO 間の遷移に相当すると考えられる。一方近赤外領域の強い吸収帯の例としては、極細金ナノロッド(直径 1.6 nm; 長さ約 20 nm)の表面プラズモン共鳴[3]が知られているが、**1** で観測された 1350 nm の吸収ピークはその特異な電子状態間の電子遷移によるものと考えられる。

#### 【参考文献】

- [1] Maity, P.; Xie, S.; Yamauchi, M.; Tsukuda, T. *Nanoscale* **2012**, *4*, 4027.  
 [2] Qian, H.; Jin, R. *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 2209.  
 [3] Takahata, R.; Yamazoe, S.; Koyasu, K.; Tsukuda, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 8489.

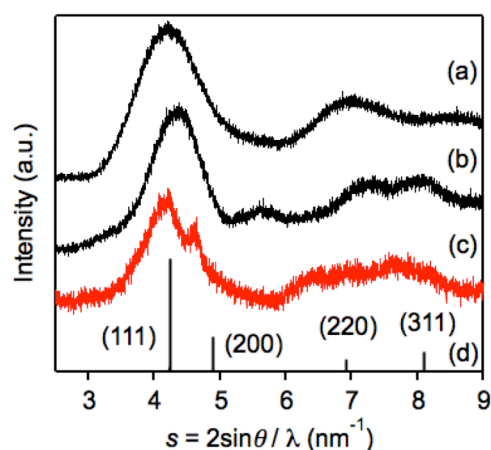


図 2. (a)  $\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}$  (b)  $\text{Au}_{144}(\text{SR})_{60}$  の粉末 XRD パターン. (c) **1** の XRD パターン. (d) バルク金のシミュレーション (ICSD-53763).

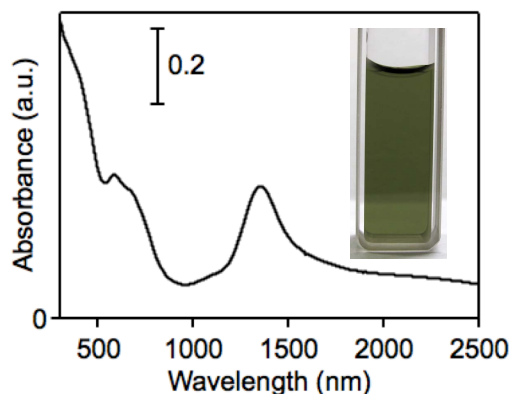


図 3. **1** の UV-vis-NIR スペクトル. (図中写真) **1** の分散液.