

4P064

## 水／ドデカンチオール系における金クラスターの簡便な合成と その分光学的研究

鹿児島大院理工

○池元大喜, 溜池美緒, 御幡晶, 藏脇淳一

### Simple synthesis and spectroscopic characterization of gold cluster in water/dodecanethiol

○Hiroki Ikemoto, Mio Tameike, Aki Mihata, Junichi Kurawaki  
*Department of Chemistry & Bioscience, Kagoshima University, Japan*

#### 【Abstract】

Metal clusters consisting of several metal atoms have received significant attention as novel nanomaterials because they exhibit properties that are not seen in bulk metals. The energy level of metal cluster is discrete due to quantum size effect, and it shows emission peak in different wavelength region depending on the number of atoms constituting the cluster. Therefore, it is very important to develop a synthesis method that can control the number of constituent atoms for controlling the properties of metal cluster. In this study, gold cluster (AuC) were synthesized by a very simple method involving dispersion of alkanethiol in water to prepare emulsions and mixing it with a chloroauric acid solution. The synthesized AuC in water/dodecanethiol system show weak absorption peak at around 400 nm. When the synthesized AuC was excited with ultraviolet light, an emission peak was observed at 607 nm.

#### 【序】

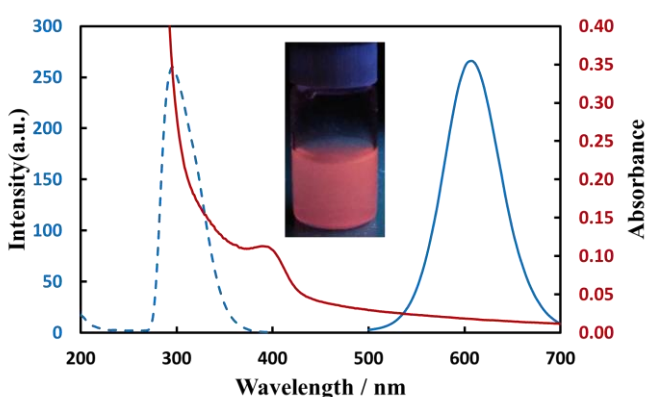
数個から数十個程度の金原子からなる金クラスター (AuC) のエネルギー準位は、量子サイズ効果により離散化されており、そのクラスターを構成する原子数に依存して異なる特性を示す。そのため、構成原子数を制御可能な新規合成法の開発はとても重要である。AuC の特性の一つとしてとしてフォトルミネッセンスが挙げられる。この特性はバルクの金や金ナノ粒子には見られず、バンドギャップエネルギーに対応したエネルギーを光として放出する。この発光波長は構成原子数によって決まることがジェリウムモデル[1]から予測されており、AuC の構成原子数が小さいほどエネルギーが大きくなり、低波長の発光を示す。AuC のなかでもチオール保護された AuC は強固な Au-S 結合を有しており、高い安定性や比較的低い毒性のため幅広い分野で注目を集め、盛んに研究が行われている。本研究では、アルカンチオールを水中に分散させてエマルジョンを調製し、これに塩化金酸溶液を混合するという非常に簡単な方法で金クラスターを合成した。金クラスターの保護剤として炭素鎖の異なる4種類のアルカンチオール (オクタンチオール、デカンチオール、ドデカンチオール、ヘキサデカンチオール) を用いて実験を行った。合成した AuC のキャラクタリゼーションのため、トルエン相に抽出し吸収スペクトルと発光スペクトルを観察した。水/ドデカンチオール系で合成された金クラスターは、約 400nm に弱い吸収ピークを示し、紫外光で励起したところ、607 nm に発光ピークが観測された。これらのことから、AuC が合成されたことが確認できた。金クラスターの形成に対するアルカンチオールの組成比および炭素鎖長の影響を調べた。ジェリウムモデルを用いて、発光波長 607 nm から AuC を構成する金原子の数を 19 または 20 と見積もった。

## 【方法 (実験・理論)】

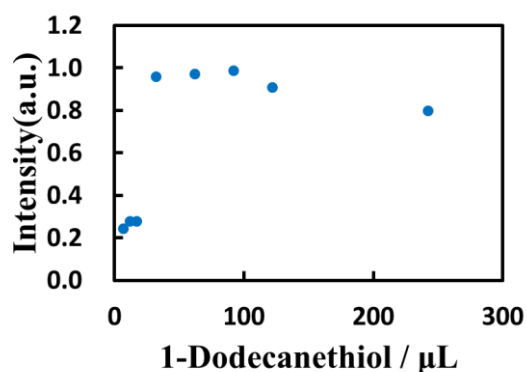
スクリー管に水とアルカンチオールを加え振盪を行い、その後塩化金酸水溶液 (25 mM)を加え溶液総量を 30 mL になるように調製し、さらに振盪を行うことで AuC を合成した。アルカンチオールとしては鎖長が異なる 4 種類のオクタンチオール、デカンチオール、ドデカンチオール、ヘキサデカンチオールを用いて実験を行い、鎖長による発光の変化を調べた。また、1-ドデカンチオールの添加量を 5~240  $\mu\text{L}$  の間で変化させ、アルカンチオールの組成比による発光への影響を調べた。合成して得られた AuC は水相、有機相における UV-vis スペクトルや蛍光発光スペクトルを測定してキャラクターゼーションを行った。

## 【結果及び考察】

合成された AuC は水とアルカンチオールのエマルジョン溶液に分散しているため、水相中では不均一に分散しており、有機相 (トルエン、ヘキサン) への抽出を試みた。ヘキサン相よりトルエン相へよく分散したため水相、トルエン相での吸収スペクトルと発光スペクトルを測定した。Fig.1 は水/1-ドデカンチオール (60  $\mu\text{L}$ ) での吸収スペクトルと発光スペクトルを示す。吸収スペクトルには 300 nm 付近と 400 nm 付近に弱いながらもピークが見られ、AuC が合成できていることが確認できた。また、AuC に由来する発光が発光スペクトル測定から確認できた。AuC 発光は 295nm で励起すると、607 nm に発光ピークが観測された。また、発光スペクトルがシャープで単一であることから、単一のサイズのクラスターが合成されているのではないかと考えられる。挿入図は UV ランプ (365 nm) 照射下での AuC の画像でオレンジ色であることが分かる。ジェリウムモデルを用いて金の構成原子数を見積もると 19 または 20 であることがわかった。Fig.2 に 1-ドデカンチオールの添加量での合成した AuC のトルエン相での発光強度の変化を示す。1-ドデカンチオールの添加に伴い、発光強度が変化し、30-90  $\mu\text{L}$  の範囲で発光強度が最大となった。発光強度の変化はあったものの発光波長に著しい変化は見られず、1-ドデカンチオールの添加量による AuC の構成原子数に変化はなかったと考えられる。用いるアルカンチオールの鎖長を変化させ、行った実験も同様に発光強度は変化するも、発光波長は著しい変化は観察されなかった。本実験では、実験条件を変化させ異なる構成原子数の AuC を合成することはできなかったが、非常にシンプルかつ簡便な方法を用いて単一のピークを有する AuC の合成に成功した。



**Fig. 1.** UV-vis absorption (red) and photoluminescence (blue) spectra of AuC. The inset shows image of the AuC under UV lamp.



**Fig. 2.** Effect of addition amount of 1-dodecanethiol on photoluminescence intensity of AuC.

## 【参考文献】

- [1] J. Zheng, P. R. Nicovich, R. M. Dickson, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **58**, 409-431 (2007).