

【緒言】近年、チオールなどの有機単分子膜で保護された金属クラスター (Monolayer-protected clusters; MPCs) が、新しい機能性材料の基本構成単位として様々な分野で注目されている [1]. なかでも、1 ナノメートル (～40 量体) 以下の極微小な金属コアを持つ MPC は、バルク金属からのスケーリングによる予想を超えた特異的な性質を示すことから、ユニークな物質群を構成することが期待される. われわれはこのような観点から、サブナノメートルサイズの金属コアを持つ MPC の調製法を開発し、その構造評価および機能探索を進めている [2,3]. 本研究では、光との相互作用によって誘起される金サブナノクラスターの物理的・化学的なプロセスを追跡し、バルク金属表面上のチオール単分子膜の光特性との対比を行った.

【実験】まず、塩化金酸と 2,3-ジメルカプトコハク酸 (DMSA : $\text{HO}_2\text{CCH}(\text{SH})-\text{CH}(\text{SH})\text{CO}_2\text{H}$) を 1:2 のモル比で水中で混合し、暗黄色の混合液を得た. 未反応出発物質や低分子量の副生成物を、限外ろ過法 (分画分子量 10kDa) あるいはカラムクロマトグラフィーによって除去し、Au:DMSA クラスターを精製した. 配位子のカルボキシル基同士の水素結合によるクラスターの凝集を防ぎ、分散性を向上させるために、さらに下記の表面処理を行った. 試料の調製および保管は暗室で行った.

サンプル 1 : Au:DMSA クラスターを水中 (pH～11) に分散した. アルカリ性条件下ではほとんどすべてのカルボキシル基 ($\text{pK}_a=2.71, 3.43$) が COO^- に解離するため、クラスター間にはクーロン斥力が働く.

サンプル 2 : サンプル 1 を *n*-テトラオクチルアンモニウムブロマイド (TOABr) などの相間移動試剤を含むトルエン溶液中に抽出した. このとき COO^- と $\text{N}^+(\text{n-C}_8\text{H}_{17})_4$ とのイオン対形成によって疎水性保護膜が形成される.

上記試料に含まれるクラスターの構造および光学的性質を、レーザー脱離イオン化 (LDI) 質量分析法・透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察・X 線光電子分光法・赤外分光法・エネルギー分散 X 線分光法 (EDX)・紫外可視吸収分光法・蛍光分光法を用いて調べた.

【結果と考察】 355 nm のレーザー光励起による 2 の LDI 質量スペクトルを測定したところ、DMSA 配位子の C-S 結合が解離した Au_nS_m^- のみが観測された (図 1). レーザーパワー依存性に対する検討から、質量スペクトルは調製したクラスターのサイズ分布や化学的組成を忠実に再現していると結論した. EDX による元素分析の結果もあわせて考慮し、主生成物は $\text{Au}_{12}(\text{DMSA})_7$ であると結論した. この結果はコアサイズが 0.8 nm 程度であることに相当しており、TEM 観察の結果を支持している. 魔法数クラスター $\text{Au}_{13}(\text{DMSA})_8$ については、立方八面体の Au_{13} 骨格の 8 つの (111) 面に DMSA が 1 分子ずつ配位した閉殻構造が推定できる.

図 2a に 1 の水溶液 (298 K) の吸収スペクトルを示す. 500 nm 付近から短波長側に立ち上がり、290 ($\epsilon=6.6 \times 10^4 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) および 390 nm ($\epsilon=2.7 \times 10^4 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) 付近に 2 つの吸収極大を持つ. これらの吸収スペクトルは、可視全域に渡って吸収を示す金ナノ粒子のものとは大きく異なる. むしろ $[\text{Au}_{18}\text{Se}_8(\text{dppe})_6]^{2+}$ などの Au(I) 多核錯体 [4] や気相に孤立した Au_n ($n=11, 13$) クラスターの吸収スペクトル [5] と類似しており、先のクラスターサイズ評価の妥当性を示している. それらのスペクトルの帰属をもとに、390 nm の吸収極大は金属コアに局在化したバンド間遷移、および配位子から金属コアへの電荷移動によるものと帰属した. 2 のトルエン溶液 (298 K) の吸

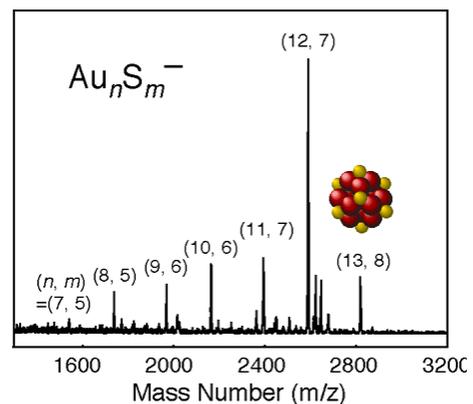


図 1. サンプル 2 の LDI-TOF 質量スペクトル.

収スペクトル (図 2 b) も類似しており, TOA⁺膜の形成がクラスターの電子状態に対して実質的な影響を与えていないことがわかる. この吸収帯を光励起すると以下の緩和過程が観測された.

①可視発光: 298 Kにおいて 1 および 2 を 400 nm の光で励起すると, それぞれ 630 nm および 643 nm に極大をもつ可視発光が観測された(図 2 a, b). 金クラスターからの発光波長は, 直径 1.8 nm では 770 nm [6], 金 8 量体では 450 nm [7]であり, 今回の結果を併せて考えると, サイズの減少と共にブルーシフトする様子が伺える. 発光の量子収率は各々 1×10^{-6} , 3×10^{-5} と見積もられ, バルクの金表面と比較すると 10^4 以上の増強に相当する. Stokes シフトが 1.2 eV と大きいことから, この発光は, 励起一重項状態からの項間交差を経て生成した励起三重項状態からのリン光放出によるものと考えられる. また, 77K において 2 の発光スペクトルを測定すると, ピーク位置が短波長側にシフトし, 量子収率も 6×10^{-3} まで増大した (図 2c). 観測されたブルーシフトは, 低温媒体中で励起状態クラスターの構造変化の程度が小さいことを表している.

②光解離反応: 溶液中に分散した 1 に 400 nm の光を照射し続けると, 吸収スペクトルの形状が変化するとともに (図 3a), 発光強度が著しく低下した. この光反応生成物の TEM 像には 2.8 ± 0.8 nm の直径をもつ粒子が観測された (図 3b). この生成物を金ナノ粒子と考えると, 520 nm 付近にプラズモンバンドが観測されないという実験事実 (図 3a) を説明できない. むしろ, 指数関数的な吸収スペクトルや非発光性という特徴[8]から, 硫化金ナノ粒子が生成していると考えるのが妥当である. 図 1 の結果が示すように, DMSA 配位子の S-C 結合の選択的な光解離が引き金となって Au:DMSA クラスターの劣化が進行すると考えられる.

金クラスター 1 および 2 の光に対するこれらの挙動は, バルク金属表面上のチオール自己組織化膜 (2D-SAM) の場合とは対照的である. 2D-SAM に光を照射すると, 下地金属中で発生した励起電子は電子や格子フォノンとの非弾性衝突により失活するため, 熱として散逸する過程が支配的である. その結果, 発光などの輻射過程は抑制され, ジスルフィド RSSR の脱離などの熱励起過程が進行する. これに対して, 金属クラスターでは電子構造が離散的になるとともにこれらの無輻射緩和過程が抑制され, 発光や電子励起状態が直接関与した化学反応の重要性が増大する様子を今回の観測結果は示している.

【謝辞】本研究は, 総研大共同研究および文部科学省ナノテク総合支援プロジェクトの一環として行われた.

【参考文献】 [1] R. L. Whetten et al. *Adv. Mater.* **8**, 428 (1996). [2] Y. Negishi et al. *Chem. Phys. Lett.* **366**, 561 (2002). [3] Y. Negishi and T. Tsukuda, *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 4046 (2003). [4] A. Vogler and H. Kunkely, *Coord. Chem. Rev.* **219-221**, 489 (2001). [5] B. A. Collings et al. *J. Chem. Phys.* **101**, 3506 (1994). [6] T. Huang and R. W. Murray, *J. Phys. Chem. B* **105**, 12498 (2001). [7] J. Zheng et al. *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 7780 (2003). [8] T. Morris et al. *Langmuir* **18**, 535 (2002).

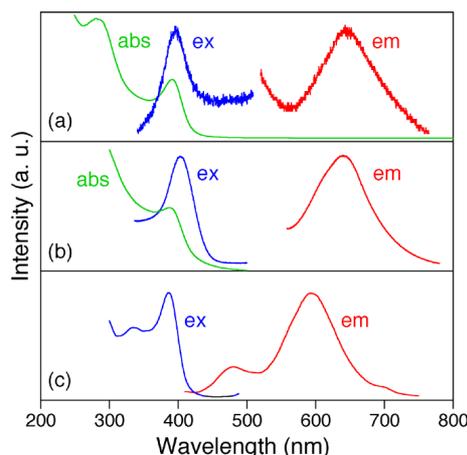


図 2. (a) サンプル 1 (298 K), (b) サンプル 2 (298 K), (c) サンプル 2 (77 K) の吸収スペクトル (abs), 発光スペクトル (em), 励起スペクトル (ex).

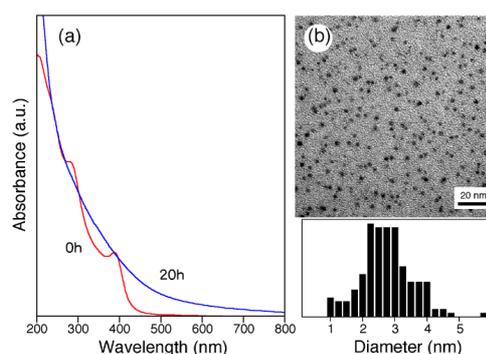


図 3. (a) サンプル 1 (298 K) に 404 nm を連続照射したときの吸収スペクトル変化, (b) 20 時間照射後のサンプル 1 に含まれる粒子の電子顕微鏡像とサイズ分布.