

1P043 チオール分子で保護された貴金属クラスタの化学組成と電子状態

(分子研・総研大) 根岸雄一, 佃達哉

【序】

チオール単分子膜によって保護された貴金属ナノ粒子(直径>2nm)では, コアのサイズがその安定性・電子構造・光学特性を決定づけている主たる構造パラメーターである. 電子の集団運動に起因する表面プラズモン吸収が, 直径約2nm以下のクラスタで消失する現象はその代表的な例である[1]. さらにコアサイズを微細化してゆくと, その電子準位の離散化の進行とともに分子的な挙動を示すようになり, 最終的には金属原子の準位構造に向かって収斂して行くであろう. コアのサイズ効果に加えて, コアを構成する金属原子のうちチオールとの界面層を形成するものの割合が急増するため, チオール分子の配位が複合体全体の電子構造に対して直接的な影響を与えるものと予想できる. 実際に, チオールが配位することによってサブナノ金クラスタがfcc結晶からアモルファスへと構造転移し, キラリティーが発現するなどの顕著な配位効果が理論的に指摘されている[2]. 本研究では, 化学組成を厳密に規定した貴金属(金・銀)クラスタを系統的に合成し, 電子構造との相関を調べたので報告する. 以下では, 金クラスタについて得られた結果を中心に報告する.

【実験】

本研究では, 保護分子として3種類のカルボン酸チオールRSH(グルタチオン(GTR), メルカプトプロピオニルグリシン(MPG), メルカプトこはく酸(MSA))を用いた. 金属塩(塩化金酸HAuCl₄, 硝酸銀AgNO₃)と3-6倍等量のRSHを含むメタノール溶液を氷冷下で激しく撹拌しながら, これに水素化ホウ素ナトリウムNaBH₄水溶液を加えることにより, RSH単分子膜で保護された貴金属クラスタM:SR(M=Au, Ag)を調製した[3,4]. M:SRクラスタはアルカリ性条件下ではRSHのカルボキシル基の解離により負に帯電している. このことを利用して, ポリアクリルアミドゲル電気泳動(PAGE)法によりM:SRクラスタを複数のフラクションに分離した. 各々のフラクションを含むゲルを切り出し, これらを水に数時間浸すことによりクラスタを水中に溶出し, 回収した. こうして得られた各分画成分の化学組成を, 自作のエレクトロスプレーイオン化飛行時間型(ESI-TOF)質量分析装置を用いて評価した. 実験装置のイオン化部概略を図1に示す. M:SRクラスタを含む水-メタノール(1:1)混合溶液を高電圧(-3kV)を印加したニードルから噴霧することにより荷電液滴を生成した. この液滴を180°に加熱したキャピラリーを通すことによってM:SRクラスタを脱溶媒化し, 2段の作動排気を経て, 飛行時間型質量分析部に導いた. 単離・同定したM:SRクラスタの電子状態を紫外可視吸収分光装置, 蛍光分光装置, 蛍光寿命測定装置を用いて調べた.

【結果及び考察】

得られたESI質量スペクトルの一例を図2(a)に示す. スペクトルに現れた3本のピークは, Au₁₈(GTR)₁₁クラスタに配位したGTRのうち3~5個のカルボキシル基が脱プロトン化して3~5個に帯電した負イオン種として帰属できる. 横軸を分子量に変換したスペクトルを図2(b)に示す. 図2(b)から, フラクションにはAu₁₈(GTR)₁₁のみが存在し, Au₁₇やAu₁₉等は殆ど含まれていないことが分かる. このように, PAGEにより単一化学組成のクラスタのみを単離できていることが確認された. 同

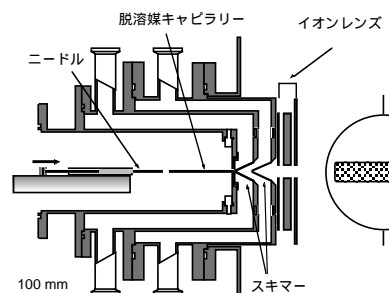


図1 ESI源

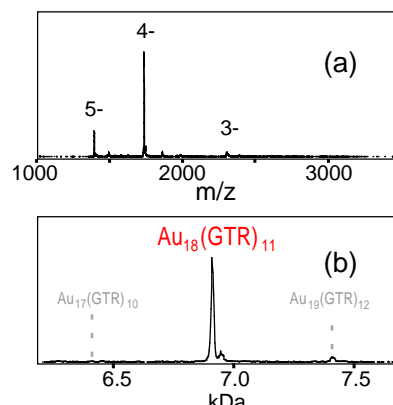


図2 Au₁₈(GTR)₁₁の(a) ESI質量スペクトル (b) (a)の横軸を質量に変換したスペクトル

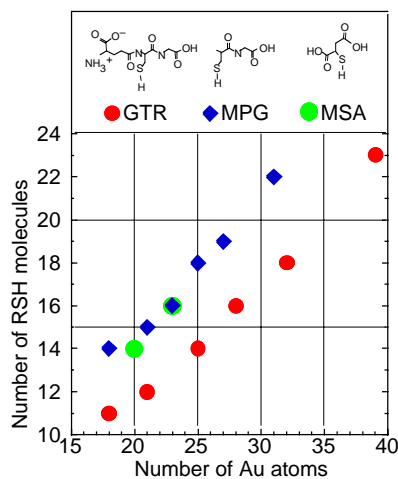


図3 安定に単離したAu:SRの化学組成

様な測定と解析を行い、単離された Au: SR クラスターの化学組成を図 3 に示す。ある特定サイズの Au: SR クラスターのみが安定に形成されていることが確認できる。また、チオール分子の構造に依存して、金クラスターの安定なコアサイズが変化することが分かる。この結果は、このようなサイズ領域では、チオール単分子膜保護金クラスターの安定性は金コアのみの構造的・電子的安定性に支配されているのでは無いことを表している。Au: SR クラスターの生成過程を考慮に入れると、魔法数クラスターの安定性は、熱力学的要因よりもむしろ速度論的要因により支配されていると考える方が妥当である。すなわち、緻密なチオール単分子膜が完成することによってコアの連続的な成長が速度論的に阻害され、その結果、ある特定サイズの金クラスターが選択的に生成していると考えられる。

(1) コアサイズ依存性: Au:GTR, Au:MPG クラスターの吸収・蛍光スペクトルを図 4 に示す。ここで、横軸を波長表示からエネルギー表示に変換するにあたり、Jacobian に基づいた縦軸の補正を行った。図 4(青線)に挙げたすべてのクラスターについて表面プラズモンによる吸収ピークは観測されず、特に 32 量体以下の金クラスターでは明確な吸収の立ち上がりと微細構造が紫外-可視域において観測される。コアサイズの減少と共に吸収の立ち上がりがブルーシフトする傾向が見られることから、Au: SR クラスター内の HOMO-LUMO ギャップが徐々に増大する様子が読み取れる。これらの結果から、サブナノメートル領域のクラスターが分子的な電子構造を持ち、僅か数原子分のサイズ変化に対して敏感な振る舞いをするのが明らかになった。また、Au: SR クラスターを光励起すると 700-800nm(1.55-1.77eV)付近に極大を持つ発光が観測される(図 4: 赤線)。いずれのクラスターにおいても発光の量子収率は $10^{-3} \sim 10^{-4}$ 程度と見積もられ、バルクの金表面と比較すると 6~7 桁程度大きい。バルク金属では光励起された電子は電子間相互作用によって数十ピコ秒の時間スケールで無放射失活するのに対して、サブナノクラスターではサブ 数マイクロ秒の時間スケールで(図 5)、放射を経由した緩和が起こりやすくなっている。

(2) チオール被覆率依存性: $Au_{23}(MPG)_{16}/Au_{23}(MSA)_{16}$, $Au_{18}(MPG)_{14}/Au_{18}(GTR)_{11}$ 及び $Au_{25}(MPG)_{18}/Au_{25}(GTR)_{14}$ の吸収スペクトルの比較結果を図 6 に示す。ある共通したサイズの金クラスターに対して、チオール分子の配位数が同じ場合には吸収スペクトル上の差異は認められないが、異なる場合には 2-3eV の領域で明確な差異があらわれた。信定による $[Au_{13}(SCH)_8]^{2+}$ の理論計算によると[6], 2-3eV 付近の吸収は金コアに極在化した電子移動遷移, 4eV 付近の吸収はチオラート配位子から中心コアへの電子移動に帰属される。即ち、図 6 で観測された被覆率の違いに応じたスペクトル変化は、金コアがチオールの被覆率に応じた構造が変形をしていることを示唆している。

以上の結果をまとめると、単分子膜保護金属クラスター (< 1nm) の電子状態が、コアサイズだけではなくチオール配位数も金属クラスターの電子構造を決定する重要な構造パラメーターであることを示している。

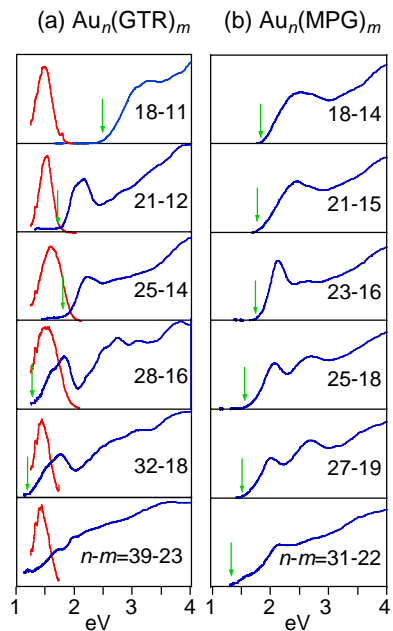


図4 (a) Au:GTR (b) Au:MPGの吸収・蛍光スペクトル

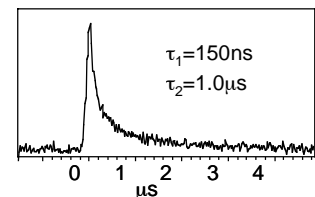


図5 $Au_{18}(GTR)_{11}$ クラスターの蛍光強度の時間依存性

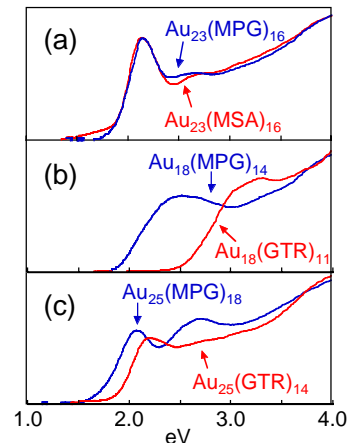


図6 (a) Au_{23} (b) Au_{18} (c) Au_{25} の吸収スペクトル

[1] R.L.Whetten, et. al *J.Phys.Chem.B* **101**, 3706 (1997). [2] I.L.Garzon, et.al *Euro.Phys.J.B* **24**, 105 (2003). [3] S.Chen, H.Yao, K.Kimura *Langmuir* **17** 733 (2001). [4] T.G.Shaaff, R.L.Whetten *J.Phys.Chem.B* **104**, 2630 (2000). [5] Y.Negishi, Y.Takasugi, S.Sato, H.Yao, K.Kimura, T.Tsukuda, *J.Am.Chem.Soc.* **126**, 6518 (2004). [6] K.Nobusada, *J.Chem.Phys.B* in press.