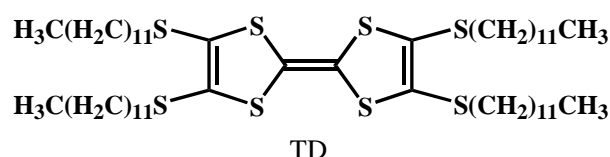


(茨城大院理) 大貫剛人, 五十嵐勇樹, 川上大輔, 泉岡明

[序論] 数ナノメートル以下のサイズの金属ナノ粒子はバンド構造ももたず非常に近接したエネルギー準位を有することが考えられる。我々は、このような金ナノ粒子どうしを有機伝導体で連結することにより、バルクの金とは異なる新規なバンド構造をもつ有機・無機複合構造体の構築を目指している。今回、金ナノ粒子構造体構築の前段階として、テトラドデシルチオ TTF (TD) を金ナノ粒子の配位子として用い、TTF 誘導体が吸着した金ナノ粒子の調製について検討をおこなった。



[実験] トルエン/水の二層系溶媒中で、テトラオクチルアンモニウムブロミド(TOAB)、TD 存在下、塩化金酸を水素化ホウ素ナトリウムで還元した。室温で二時間ほど激しく攪拌し、分液した。赤紫色の有機層の溶媒を留去し得た黒色固体をエーテル-エタノール洗浄した。さらに加熱したイソプロパノールで洗浄し、黒色粉末(sample A)を得た。また、反応温度を低くして(0 )調製したナノ粒子(sample B)も同様に得た。

## [結果と考察]

表1 X線小角散乱の結果

調製条件変えて得た金ナノ粒子の粒径をそれぞれX線小角散乱(表1)によって見

	平均粒径 (nm)	最大分布径 (nm)	規格化分散 (%)	標準偏差
sample A	3.36	3.31	11.9	0.40
sample B	2.09	2.04	15.3	0.32

積もった。その結果、調製条件によって、得られるナノ粒子のサイズが変化することが分かった。sample A と sample B のサイズ分布を図1に示す。sample A は 2.96 ~ 3.76 nm、sample B は 1.77 ~ 2.41 nm の間のサイズのナノ粒子を多く含む試料であることが分かった。金の原子半径と魔法数から求められる金原子の体積の合計を球の体積として近似し、その粒径から sample A の最大分布径に近い魔法数

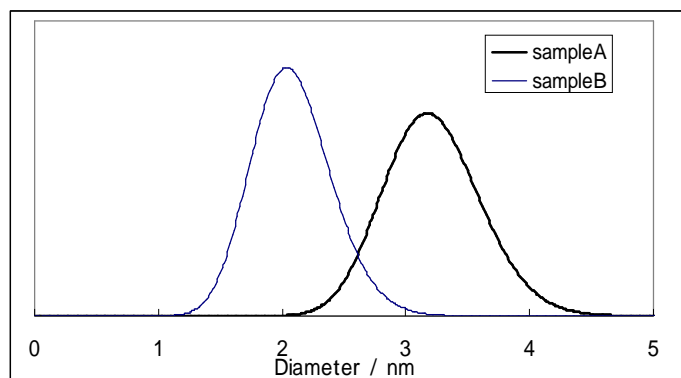


図1 サイズ分布図

として  $\text{Au}_{1126}$  (推定粒径 3.31 nm) が含まれていることが示唆される。元素分析をおこなった結果を表2に示した。 $\text{Au}_{1126}$  のみが存在すると仮定した場合の計算値も表に記載した。元素分析の結果より、窒素原子を含まない事から TOAB は存在せず、TD のみが吸着していることがわかった。TD は分子平面全体で吸着する様式と片側サイトで吸着する様式とが考えられる。ナノ粒子が全て  $\text{Au}_{1126}$  であ

ると想定した場合、元素分析の結果は金ナノ粒子1個当たりおよそ48分子のTDが吸着していることを示している。その場合、8面ある(111)面の1面当たりおよそ6分子のTDが吸着していることが推測され、TD分子のサイズを考慮すれば、TDは片側サイトでナノ粒子に吸着していることが示唆される(図2左)。分子平面全体で吸着している様式(図2右)では元素分析の結果は説明出来ない。TD@Auのサイズ分布の中にAu<sub>1654</sub>(推定粒径3.76 nm)が存在すると仮定してもTDは片側サイトで吸着していることが推測される。しかし、この吸着様式を支持する直接的な証拠は現在のところ得られていない。一方、トルエン溶液中で長期間粒径が変化しないことからTDは金ナノ粒子の表面を保護するのに十分な配位能力をもつことが分かった。TD@Au(平均粒径3.60 nm)の可視紫外吸収

表2 sampleAの元素分析結果

	H (%)	C (%)	N (%)
測定値	1.80	11.2	0
計算値 (Au <sub>1126</sub> TD <sub>48</sub> )	1.79	11.5	0

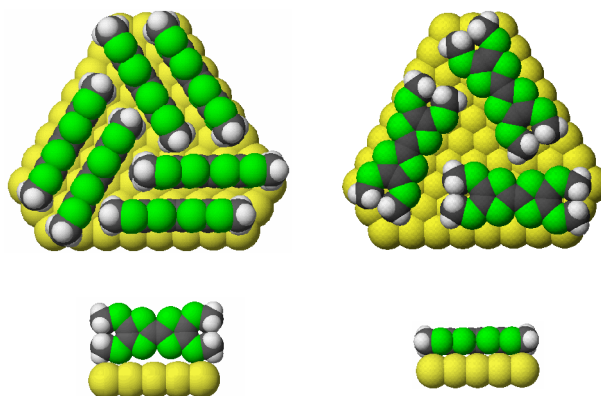


図2 Au<sub>1126</sub>の(111)へのTD吸着モデル  
(左図:片側サイト、右図:分子平面全体での吸着モデル)

スペクトル(図3)は515 nmに金ナノ粒子の表面プラズモン由来の極大吸収を示した。これは測定に用いた金ナノ粒子のサイズを考慮すると妥当な位置と強度の吸収である。350nm付近に弱い吸収が見られるものの、TD由来する特徴的な吸収は確認出来なかった。この原因は、測定に用いたサンプルに含まれている元素の大半がAuであり、TD由来の吸収が相対的に小さくなってしまったものと考えられ

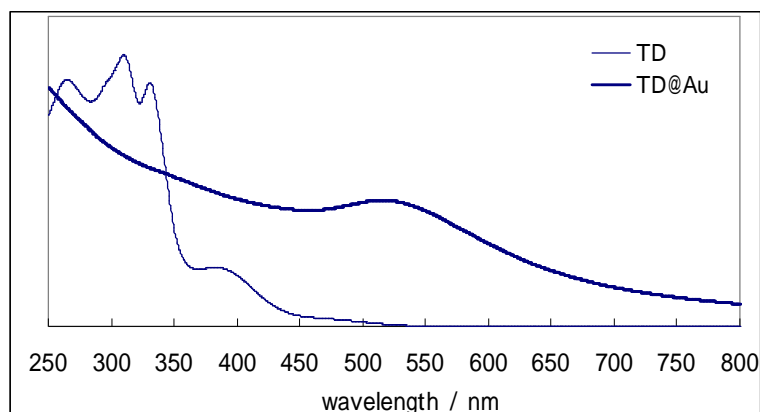


図3 TD@Auの可視紫外吸収スペクトル

る。トルエン溶媒中でTD@Auと強力なアクセプターであるTCNQF<sub>4</sub>を反応させ、不溶性黒色沈殿物を得た。沈殿物のESRは比較的にブロードなシグナル(約1 mT)を与えた。このシグナルの起源については現在検討中である。BEDT-TTFが吸着した金ナノ粒子についても調製をおこなった。その性質についても現在検討をおこなっている。