

1C18 原子レベルでサイズが規定された金属クラスターの系統的合成

(分子研・総研大) 根岸 雄一・佃 達哉

【序】

1994年にSchiffirinらにより大量合成法が発表[1]されて以来、チオール単分子膜によって保護された金属クラスターは、ナノスケールの機能性材料の構成単位として幅広い分野で注目されている。特にコアサイズが1nm(40量体)以下まで微細化された複合体では、電子準位の離散化の効果に加え、チオール配位が複合体全体の電子構造に与える影響が大きくなるため、バルク金属ではみられない特異的な構造や物性が発現することが期待される。このような有機・金属複合体について研究を進める上では、まず第一に、構成する金属原子とチオール分子の数が厳密に制御された複合体を系統的に合成することが必要不可欠となるが、精密合成方法が確立されておらず、有機・金属複合体の構造や物性及びそのサイズ依存性については殆ど情報が得られていないのが現状である。本研究では、カルボン酸チオールやスルホン酸チオール(RSH)によって保護された貴金属(金・銀)クラスター(M:SR)を対象として、あるサイズ分布をもつ複合体を分画し、同定するという立場からこのような課題に取り組んだ。その結果、原子レベルでサイズが規定された複合体を系統的に単離することにはじめて成功した[2,3]。また、単離したM:SRクラスターを用いて、その構造や物性を明らかにした。以下ではグルタチオン(GSH)によって保護された金クラスター(Au:SG)について得られた結果を中心に報告する。

【実験】

M:SRクラスターは、RSHの存在下で金属塩(塩化金酸、硝酸銀)を水酸化ホウ素ナトリウムによって還元することにより調製した。この方法では、還元によって発生した金属原子が凝集する過程と、チオールが金属コア表面に吸着する過程とが競合することによって、最終的に得られる金属コアの粒径が決定される。そこで、コアの成長を抑えて、平均粒子径を1nm程度まで押さえ込むために、(1)4-10倍等量のチオールを添加する、(2)反応溶媒の温度を0℃まで低下させる、などの工夫をした。調製したM:SRクラスターは水溶液中においてアルカリ性条件下ではRSHのカルボキシル基やスルホ基の解離によって負に帯電している。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クラスターをサイズ分離した。分子ふるい効果を最適化するため、M:SRクラスターの分子量に応じてアクリルアミドの重合度を調整した。9時間程度の泳動後、M:SGクラスターは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ーを水中に溶出し、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。なお、市販の装置を用いた測定では、解離物のみからなるスペクトルが観測される。本装置ではESI部と質量分析部の間に2段の差動排気を設け、M:SRクラスターを含む大きな液滴を直接真空部へ導入させた。通電加熱したキャピラリー中を通すことにより脱溶媒化し、液滴中からクラスターを非破壊的に取り出した。これを真空内に導入することにより、M:SRクラスターの質量スペクトルの測定が可能となった。単離・同定したM:SRクラスターに対して、X線光電子分光、紫外可視吸収分光、蛍光分光、円二色性分光などの測定を行った。

【単離・組成評価】

Au:SGクラスターは、PAGEにより色の異なる1-9のフラクションに分離された(図1)。1-9のESI質量スペクトルを図2に示す。各スペクトルに現れた複数のピークは、ある特定組成のAu:SGクラスターの多価イオンのシリーズに帰属することができる。すなわち、1-9はそれぞれAu₁₀(SG)₁₀、Au₁₅(SG)₁₃、Au₁₈(SG)₁₄、Au₂₂(SG)₁₆、Au₂₂(SG)₁₇、Au₂₅(SG)₁₈、Au₂₉(SG)₂₀、Au₃₃(SG)₂₂、Au₃₉(SG)₂₄と記述される単一化学組成のクラスターのみを含んでいることが分かった。このことは、PAGEにより数~数十量体の金クラスターをコアとする有機・金属複合体を原子レベルの分解能で系統的に単離できたことを示している。同様な手法は、異なる分子骨格をもつカルボン酸チオールやスルホン酸チオールに保護された貴金属(金・銀)クラスターに対しても適用可能であることが確認された[4]。グルタチオン(GSH)、チオプロニン(MPG)、メルカプトこはく酸(MSA)によって保護された金クラスターについて、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クラスターのみが形成されており、そのサイズがチオール分子の構造に依存して変化することが分かる。この結果は、チオ



図1 Au:SGクラスターのPAGE写真

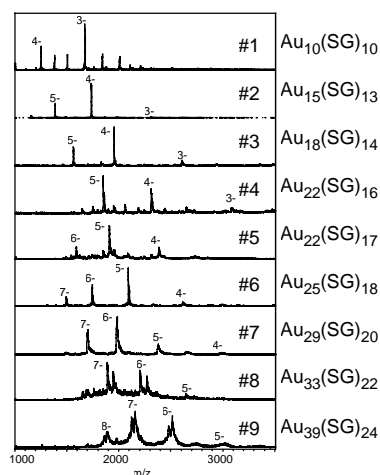


図2 Au:SGクラスターの各分画成分のESI質量スペクトル。図中文字は、カルボキシル基の解離によって生じた多価イオンの価数を表す。

ール単分子膜保護金クラスター (<1nm) の安定性がコア部分の金クラスターの幾何的・電子的安定性だけでは説明できないことを示している。このことは、単分子膜保護金ナノ粒子 (>2nm) の安定性が主に金属コアの幾何学的な安定性によって支配されていることは対照的である。Au:SRクラスターの生成過程を考慮にいれると、単離された魔法数クラスターの安定性は生成過程の速度論的要因を反映していると考えられる。すなわち、チオール単分子膜が完成することによって金属コアの連続的な成長が阻害され、ある特定サイズの金属クラスターが安定に生成すると考えられる。

【構造・物性】

単離されたAu:SGクラスターの吸収スペクトルを図4に示した。吸収スペクトルには、吸収の立ち上がり()とピーク()が可視—近紫外領域において観測された。このことはこれらのAu:SGクラスターでは、金属的なバンド構造が失われ、離散的な電子構造が発現していることを示している。[Au₁₃(SCH)₈]³⁺に関するDFT計算の結果[5]を基に、吸収ピーク()はAu6spバンド内遷移と帰属した。また、紫外領域まで続くブロードなバンドは、Au5dバンド及びAu-S結合性軌道から非占有Au6spバンドへの遷移と帰属した。金コアのサイズの減少とともに吸収ピーク()はブルーシフトし、クラスター内のHOMO-LUMOギャップが増大していく様子が読みとれる。僅か数原子のコアサイズの変化に応じてAu:SGクラスターの電子構造は顕著に変化することが確認された。また、Au₂₂(SG)₁₆とAu₂₂(SG)₁₇の吸収スペクトルの比較から、チオールの配位数が変化しても電子構造が変化することが分かった。このことは、チオールが配位することによって金属コアの変形が誘起されることを示唆するはじめての実験例であると共に、コアサイズだけでなくチオールの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。また、Au:SGクラスターの円二色性スペクトルの解析から、Au:SGクラスターでは金コアがキラリティーを有していることが分かった。Au:SGクラスターにおいては、殆ど全ての金原子が金属コア表面に位置している。その為、チオール配位によりほぼコア全体の構造が変形を受け、その結果、金ナノ粒子(>2nm)ではみられない特異的な構造・物性が発現したと考えられる。いずれのAu:SRクラスターも光励起により、700-800nm付近に極大をもつ発光を呈する。発光の量子収率は10⁻³-10⁻⁴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フォノンや電子との相互作用によって発熱を伴って失活するが、離散化した電子構造をもつAu:SRクラスターでは、無輻射緩和過程が抑制され、放射を経由した緩和が起こりやすくなっているものと考えられる。

【まとめと展望】

数~数十量体の金属クラスターをコアとする有機・金属複合体を原子レベルの分解能で系統的に単離することに成功した。単離した複合体を用いて、M:SRクラスターでは、サイズに応じて電子構造が顕著に変化すること、また新しい構造や物性が出現することを示した。今後は、M:SRクラスターの結晶化を行い、X線結晶構造解析を用いてこれまで実験の情報が無であったM:SRクラスターの幾何構造に対して解明を進める予定である。また、単離した複合体を、ナノサイエンスに関わる幅広い研究グループ(触媒・理論・磁性・パイオ・電子分光・単分子計測・表面化学)の間で共有し、これらに対して複合的な構造・物性解析と多方向的な情報交換を行う。このような分野横断的な研究を通じて、これらの新しい構造・物性の探索やその発現機構に対する深い理解が得られると共に、機能制御されたナノスケールの物質系の創製に対して新しい指針が得られることが期待される。

[1] M.Brust et al, *J.Chem.Soc.,Chem.Commun*, (1994)801. [2] Y.Negishi, et al, *J.Am.Chem.Soc.*, **126**(2004)6518. [3] Y.Negishi, et al, *J.Am.Chem.Soc.*, **127**(2005)5261. [4] Y.Negishi and T.Tsukuda, 投稿準備中 [5] K.Nobusada, *J.Phys.Chem.B*, **108**(2004)11904.

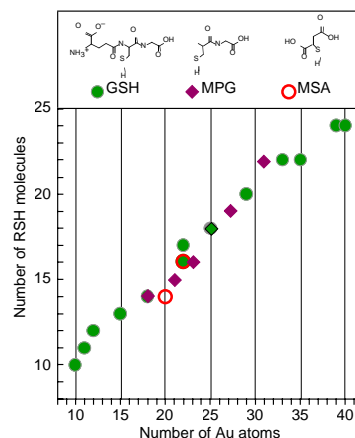


図3 単離されたAu:SRクラスターの化学組成

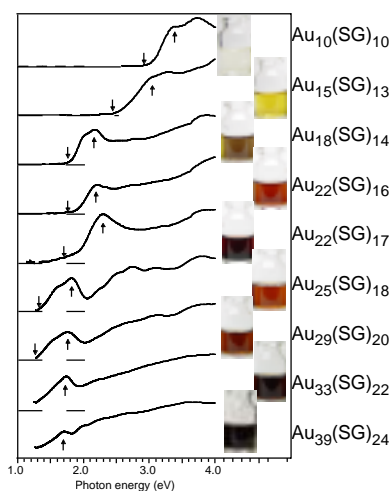


図4 Au:SGクラスターの各分画成分の吸収スペクトルと溶液の写真。