

## グルタチオン保護金ナノ粒子の $^{197}\text{Au}$ メスバウアー分光

(東大・総合文化<sup>1</sup>、京大原子炉<sup>2</sup>、分子研<sup>3</sup>)

池田和寛<sup>1</sup>、小島憲道<sup>1</sup>、小林康浩<sup>2</sup>、瀬戸誠<sup>2</sup>、佃達哉<sup>3</sup>、根岸雄一<sup>3</sup>

[序] 金属原子によるナノ粒子は、魔法数とよばれる数で構成されることが多く、13、55、147などが知られる。金ナノ粒子と呼ばれるものは、およそ原子が数万個までのものであるが、小さなものになるにつれ、表面積の割合がおおきくなり、バルクでは金属的電子構造をもっていた金は、1750 個程度以下から半導体的構造を持つことになる。最近、グルタチオンによって保護された金ナノ粒子  $\text{Au}_{10}(\text{SG})_{10}$ 、 $\text{Au}_{15}(\text{SG})_{13}$ 、 $\text{Au}_{18}(\text{SG})_{14}$ 、 $\text{Au}_{22}(\text{SG})_{16}$ 、 $\text{Au}_{22}(\text{SG})_{17}$ 、 $\text{Au}_{25}(\text{SG})_{18}$ 、 $\text{Au}_{29}(\text{SG})_{20}$ 、 $\text{Au}_{33}(\text{SG})_{22}$ 、 $\text{Au}_{39}(\text{SG})_{24}$  が分子研の佃らにより、精密な原子数の制御のもとで開発された。これらにおける金の数は、魔法数 13 と 55 をつなぐものとして非常に興味深い。しかし、これらの金ナノ粒子の安定性とその構造についての詳細な知見はまだ得られていない。XPS、XRD によると、 $\text{Au}_{25}(\text{SG})_{18}$  で最小の fcc 構造を持ち、それ以下の原子数の金ナノ粒子では結合が長くなっていることが知られている。今回我々は、 $^{197}\text{Au}$  メスバウアー分光によってグルタチオンで保護された金ナノ粒子の構造および電子状態を詳細に調べた。 $^{197}\text{Au}$  メスバウアー分光は局所的な金の環境を知ることができるため、構造やクラスターの性質を考える上で、有効な手段である。

[実験]  $^{197}\text{Au}$  メスバウアー分光法に用いる 線源  $^{197}\text{Pt}$  は京大原子炉実験所で製造し、半減期が短い (18 時間) のので、直ちに京大原子炉実験所のメスバウアー分光測定装置を用いて測定した。線源  $^{197}\text{Pt}$  は濃縮白金 ( $^{196}\text{Pt}$ :98%) のディスク (8 ,80mg) を圧気輸送管を用いて原子炉で中性子照射を行い、 $^{196}\text{Pt}(n, \gamma)^{197}\text{Pt}$  の核反応により製造した。速度軸のゼロはバルク Au のピーク位置とし、速度の較正は  $^{-}\text{Fe}$  の  $^{57}\text{Fe}$  メスバウアースペクトルより行った。線源およびサンプルはそれぞれ 13 K 以下まで冷却し、測定を行った。測定には NaI シンチレーションカウンターを使用し、得られたスペクトルはローレンツ関数でフィッティングを行った。

[結果と考察] グルタチオン保護金ナノ粒子  $\text{Au}_{10}(\text{SG})_{10}$  の  $^{197}\text{Au}$  メスバウアースペクトルを図 1 に示す。この構造は定かではないが、Au と SG の数が等しいため、すべての金と S が相互作用していると考えられる。そのため、このスペクトルを基準としてフィッティングを行うこととした。なお、すべてのスペクトルにおいて、y 軸は相対強度、x 軸はドップラー速度(mm/s)である。

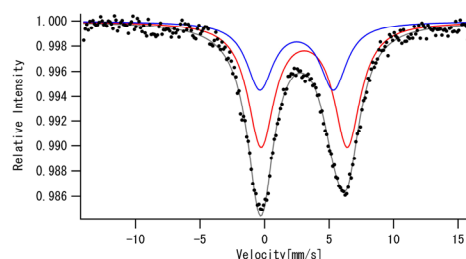


図 1  $\text{Au}_{10}(\text{SG})_{10}$  の  $^{197}\text{Au}$  メスバウアースペクトル

$\text{Au}_{15}(\text{SG})_{13}$ ,  $\text{Au}_{18}(\text{SG})_{14}$ ,  $\text{Au}_{22}(\text{SG})_{16}$ ,  $\text{Au}_{22}(\text{SG})_{17}$  は、それぞれが固有の構造を持っており、連続的なスペクトルではないが、以下の図 2~5 に示すように、 $\text{Au}_{25}(\text{SG})_{18}$ ,  $\text{Au}_{29}(\text{SG})_{20}$ ,  $\text{Au}_{33}(\text{SG})_{22}$ ,  $\text{Au}_{39}(\text{SG})_{24}$  のメスバウアースペクトルは、形状のよく似た 3 種類のダブルレットからなることがわかる。このことから、これらは  $\text{Au}_{25}(\text{SG})_{18}$  を基本構造として、連続的に Au と S の付加したクラスター構造となっていると考えられる。

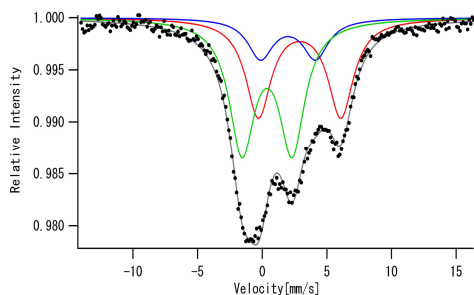


図 2  $\text{Au}_{25}(\text{SG})_{18}$  の  
 $^{197}\text{Au}$  メスバウアースペクトル

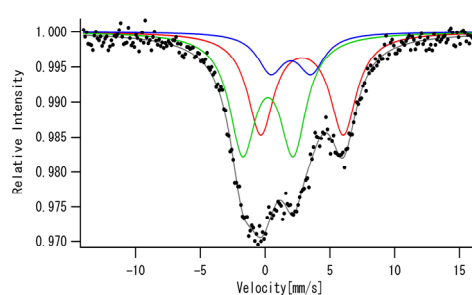


図 3  $\text{Au}_{29}(\text{SG})_{20}$  の  
 $^{197}\text{Au}$  メスバウアースペクトル

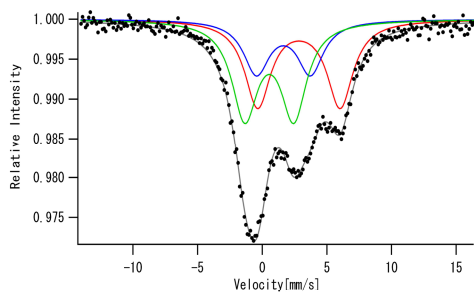


図 4  $\text{Au}_{33}(\text{SG})_{22}$  の  
 $^{197}\text{Au}$  メスバウアースペクトル

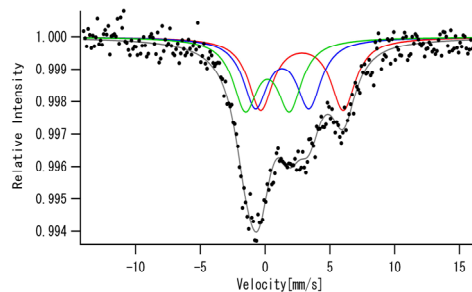


図 5  $\text{Au}_{39}(\text{SG})_{24}$  の  
 $^{197}\text{Au}$  メスバウアースペクトル

また、これまで知られていた  $\text{Au}_{55}$ 、あるいはさらに大きな粒子の  $^{197}\text{Au}$  メスバウアー分光によれば、 $\text{Au}_{55}$  をはじめとした粒子の電子構造はコアをなすバルクに近い金原子と、表面の金原子に分けられる。金原子を凝集させてゆくと魔法数 13 からコアができ始めることはよく知られていることから、15 以上の金を持つクラスターにおいては、外側から数えて第 2 層目にあたるコアが 3 層目のコアのできる 55 までさまざまな形で存在することが予想される。これまでの実験から予測されることは、観測にかかるのはおもに表面の原子と、バルクな金に近い電子状態を持つコアの部分であった。通常、バルク Au のスペクトルは速度 0 の位置にシングルピークとして観測されるが、今回の測定ではそのような成分が存在しない。つまり、本研究において、少なくとも上記 SG 保護金クラスターの範囲内では、第 2 層目、すなわちコアの金も保護に寄与しているグルタチオンの S 原子の影響を大きく受けていることが明らかになった。

- 1) Y. Negishi, K. Nobusada, and T. Tsukuda, J. Am. Chem. Soc., 127 (2005) 5261.
- 2) F. M. Mulder, E. A. van der Zeeuw, R. C. Thiel, G. Schmid, Solid State Commun., 85 (1993) 93.