

## メルカプトコハク酸被覆金ナノ粒子の

## 被覆分子および水分子の挙動

(北大院理<sup>1</sup>、兵庫県立大院物質理<sup>2</sup>)○中村 修平<sup>1</sup>、丸田 悟朗<sup>1</sup>、武田 定<sup>1</sup>、大西 胤生<sup>2</sup>、木村 啓作<sup>2</sup>

様々な表面修飾子を用いることにより、金は多くのナノ粒子を形成する。中でも、メルカプトコハク酸(MSA)で被覆された金ナノ粒子の単結晶は、個々の金ナノ粒子の結晶面が全体にわたり規則的に配列するという超格子的な構造をもち、興味深い。

数の揃った金原子が一つのナノ粒子を構成し、このナノ粒子の表面にメルカプトコハク酸 (Fig.1(A)) が単分子層で配位し、さらに水分子が水素結合により配位子と Fig.1(B)の

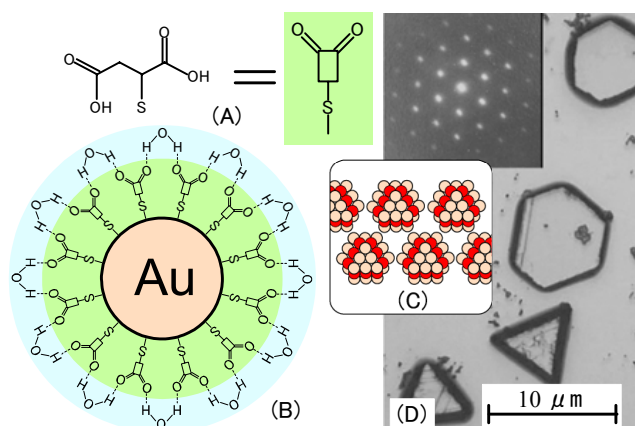


Fig. 1 (A)メルカプトコハク酸 (MSA) (B)MSA被覆金ナノ粒子 (C)超格子のモデル (D)金ナノ粒子単結晶の顕微鏡画像。挿入図は超格子の電子線回折像。

イメージ図のように結合していると考えられている。この単結晶は、Fig.1(D)の挿入図の電子線回折像が示すように、全ての微粒子の重心位置だけではなく、微粒子内の金の結晶面が Fig.1(C)のように結晶全体にわたって整列して、結晶ができるという興味深い性質を示す。この原因を解明するため、金ナノ粒子表面被覆層の「硬さ」・「軟らかさ」と関わる水分子の動的挙動や MSA 分子との水素結合状態などを調べている。表面被覆分子のメルカプトコハク酸が酸型およびナトリウム塩型の金ナノ粒子(MSA-Au)の比較を室温で真空乾燥した粉末試料を用いて測定を行なった。

酸型およびナトリウム塩型のメルカプトコハク酸被覆金ナノ粒子(MSA-Au)の高速マジック角回転<sup>1</sup>H-NMR スペクトルの比較を行なった。2つのスペクトルには特徴的な差が見られ、酸型 MSA-Au には MSA と水素結合した水分子があることが示唆された。

Fig.2 は、MSA-Au の示差熱・熱重量分析(TG/DTA)の結果である。

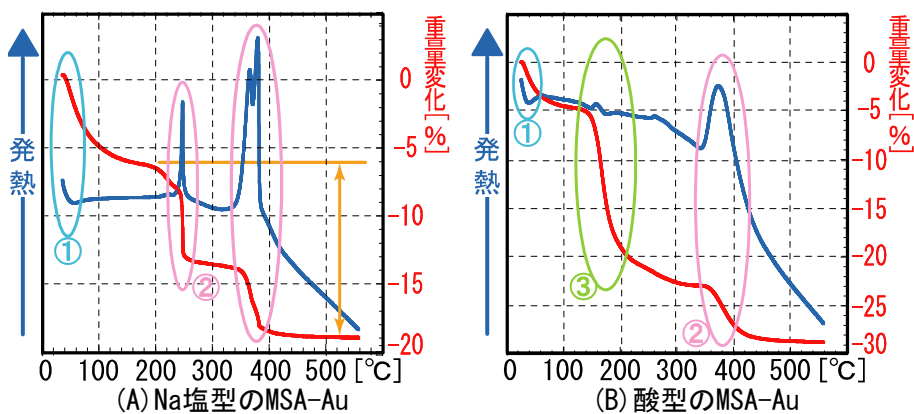


Fig. 2 MSA-AuのTG/DTA

この結果から、Fig.2①部分の小さな吸熱を伴う重量変化は吸着水分子の脱離過程で、Fig.2②部分の発熱を伴う急激な重量変化は配位子の脱離や分解、金ナノ粒子の融合による巨大化によるものと考えられる。Fig.2③部分にみられるように酸型 MSA-Au には発熱と吸熱が拮抗した重量変化という目立った特長が見られる。これは構造変化による発熱と水分子の脱離による吸熱がほぼ等しいためと考えられ、酸と水分子の水素結合を構造との関係から調べている。

Fig.3 は Na 塩型 MSA-Au の粉末 X 線回折の結果である。

室温と 120°C まで加熱した試料 (a) のナノ粒子のサイズは 2 nm 程度と見積もられ、260°C まで加熱した試料 (b) では数十 nm、それ以上の温度に加熱した試料 (c) ではさらに大きくなっている。このことから TG/DTA で見られた重量変化を伴う大きな発熱は、金原子の再配列により、粒子サイズが大きくなっているためと考えられる。

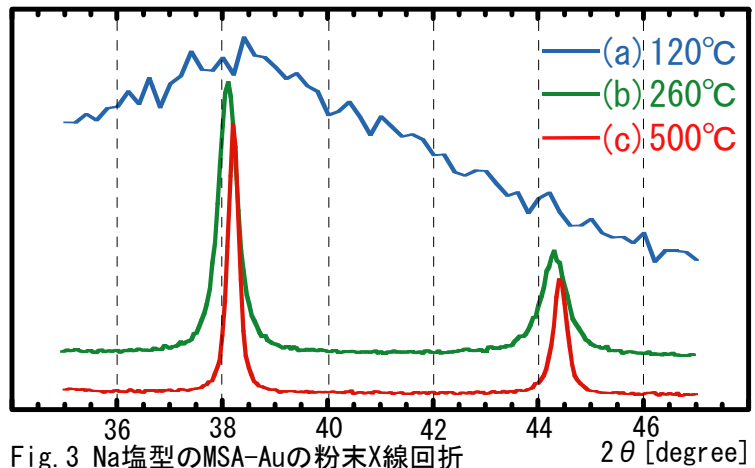


Fig. 3 Na塩型のMSA-Auの粉末X線回折

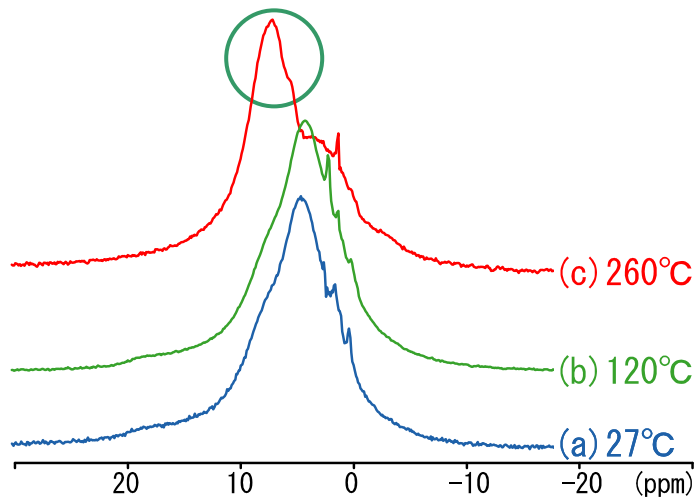


Fig. 4 Na塩型のMSA-Auの

高速マジック角回転<sup>1</sup>H-NMRスペクトル

高速マジック角回転<sup>1</sup>H-NMRスペクトルを測定した。室温でのスペクトル(Fig.4(a))と 120°C まで加熱した試料のスペクトル(Fig.4(b))では、シフトの位置はほとんど変わっていないが、水分子の量が全体的に減少している。550°C まで過熱した試料には、硫黄原子が 4% 残っており、この硫黄がすべて MSA 由来と考えると、Fig.2(A)の双方向矢印の減少量は、MSA の分解と脱離によるものと考えられ、260°C まで加熱した試料のスペクトル(Fig.4(c))の丸で囲んだ部分のスペクトルは、構造が変化した MSA 由来の水素のスペクトルと考えられる。

酸型のメルカプトコハク酸被覆金ナノ粒子についても同様の測定を行っており、<sup>13</sup>C-NMR 測定と MSA-Au 部分重水素化物の高速マジック角回転<sup>2</sup>H-NMR 測定と合わせて、当日報告する。