

## 魔法数金クラスターの高機能化を目指して-異原子のドーピング-

東京理科大学理学部応用化学科 根岸 雄一



チオラート (RS) によって保護された金クラスター (Au:SR) は、ナノテクノロジーを支える基幹材料として大きな注目を集めている。なかでも、 $\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}$ 、 $\text{Au}_{38}(\text{SR})_{24}$ 、 $\text{Au}_{144}(\text{SR})_{60}$  は、他の化学組成のクラスターよりも高い安定性を示すクラスター (魔法数クラスター) であることから、材料として有望である。本稿では、このような魔法数金クラスターの高機能化に対する筆者らの取り組みを紹介する。

### 1. はじめに

ナノスケールの金属微粒子 (クラスター) は、バルクでは見られないサイズ特異的な物性や機能を示すことから、ナノテクノロジーを支える基幹材料として大きな注目を集め、基礎科学から材料科学に跨る幅広い分野にて精力的に研究が行われている。化学の分野においても、Schiffrin らによる化学的調製法の発表<sup>[1]</sup>を契機に研究者人口が爆発的に増加しており、特にチオラートによって保護された金クラスターが代表的な系として盛んに研究されている。

こうしたチオラート保護金クラスターの中でも、熱力学的、化学的に高い安定性を示す、魔法数と呼ばれるクラスターは、材料として特に有望である。近年の精密合成技術の飛躍的な進展により、 $\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}$ 、 $\text{Au}_{38}(\text{SR})_{24}$ 、 $\text{Au}_{144}(\text{SR})_{60}$  などの化学組成のクラスター (図 1) が、そのような魔法数金クラスターであることが明らかにされた<sup>[2]</sup>。

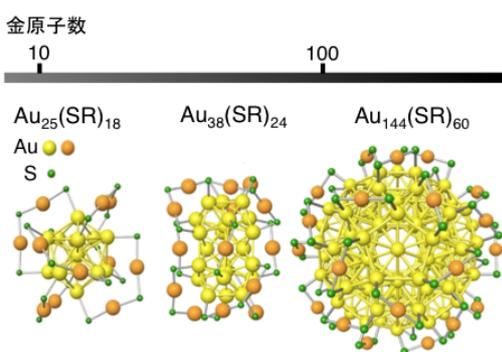


図 1. チオラート保護金クラスターにおける魔法数クラスターの一例<sup>[3]</sup>。チオラートの分子骨格 R は省略した。大きい球が金、小さい球が硫黄を表す。

これらの魔法数金クラスターは、機能性ナノ材料としてとりわけ大きな注目を集め、そのサイズ選択的合成法、構造、物性、機能に関して、現在、世界中で精力的に研究が行われている。そうした研究より、これら

のクラスターにおいては、フォトルミネッセンスや光学活性などの特異物性および触媒活性が発現することが明らかにされている。

### 2. 魔法数金クラスターへの異原子ドーピング

こうしたクラスターをさらに機能化するにはどうしたらよいのであろうか。その手段の一つには、金属コアに異原子をドーピングすることが挙げられる。実際、気相孤立系での基礎研究から、異原子をドーピングすることでクラスターの安定性や物性が大きく変化した例が数多く報告されている<sup>[4]</sup>。筆者らは、上述の魔法数金クラスターについても、金属コアに異原子をドーピングすることで、安定性や物性を変化させられないか考えた。そこで  $\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}$  にパラジウムや銀をドーピングしてみたところ、 $\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}$  よりもさらに安定なクラスターや  $\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}$  とは異なる物性をもつクラスターを創製することに成功した<sup>[5]</sup>。

#### (1) パラジウムドーピング<sup>[5(a)(b)]</sup>

この実験ではまず、調製した金-パラジウム混合クラスターに対していくつかの分離法を適用することで、 $\text{PdAu}_{24}(\text{SR})_{18}$  のみを高純度で単離した。幾何構造に関する研究より、単離された  $\text{PdAu}_{24}(\text{SR})_{18}$  は、 $\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}$  の中心の金原子がパラジウムに置き換わったコア-シェル型の構造 (図 2(a)) をとっていることが明らかになった。こうして単離された  $\text{PdAu}_{24}(\text{SR})_{18}$  は  $\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}$  よりも溶液中での劣化に対して高い安定性を示す。例えば、 $\text{PdAu}_{24}(\text{SR})_{18}$  と  $\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}$  を 50℃ のトルエン溶液中で攪拌し続けると、 $\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}$  が先に壊れていく (図 2(b))。同様な安定性の向上は、レーザー解離に対しても観測された。また、パラジウムドーピングによる安定性の向上は、もう一まわり大きな安定クラスターである  $\text{Au}_{38}(\text{SR})_{24}$  についても観測された。これらの結果は、パラジウムドーピングは魔法数金クラスターをさらに

安定化させる上で極めて有効な手段であることを示している。

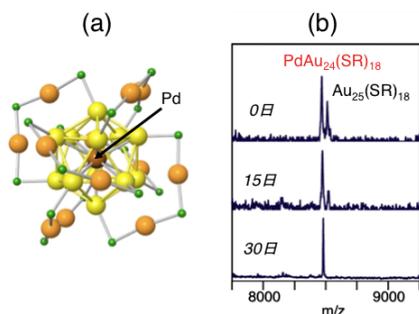


図 2. (a)PdAu<sub>24</sub>(SR)<sub>18</sub> の構造。(b)50°Cのトルエン溶液中における PdAu<sub>24</sub>(SR)<sub>18</sub> と Au<sub>25</sub>(SR)<sub>18</sub> の混合物の MALDI 質量スペクトル。

## (2) 銀ドーブ<sup>[5(c)]</sup>

ドーブする元素に金と同族の銀を用いた場合には、より多くの金原子が銀原子に置き換わった Ag<sub>n</sub>Au<sub>25-n</sub>(SR)<sub>18</sub> ( $n = 0-9$ ) が合成される。図 3 (a) に、さまざまな化学組成の Ag<sub>n</sub>Au<sub>25-n</sub>(SR)<sub>18</sub> ( $n = 0-9$ ) の紫外可視吸収スペクトルを示す。こうして金原子を銀原子で置き換えていくことで、クラスターの吸収スペクトルが連続的に変化していく様子が見て取れる。このことは、銀原子の混入により、クラスターの電子構造が連続的に変化することを示している。このような電子構造の変化により、Au<sub>25</sub>(SR)<sub>18</sub> の発光特性も大きく変化した。図 3(b)に、Ag<sub>n</sub>Au<sub>25-n</sub>(SR)<sub>18</sub> ( $n = 0-9$ ) の 3 次元発光スペクトルを示す。

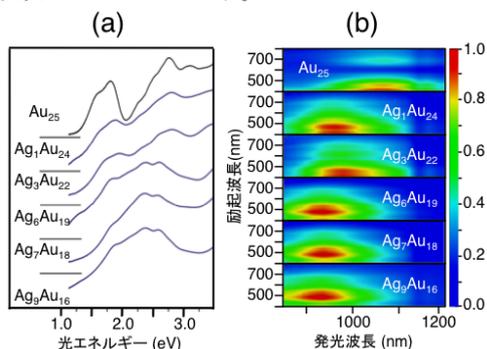


図 3. Ag<sub>n</sub>Au<sub>25-n</sub>(SR)<sub>18</sub> ( $n = 0-9$ ) の (a) 紫外可視吸収スペクトルと (b) フォトルミネッセンススペクトル。

Ag<sub>n</sub>Au<sub>25-n</sub>(SR)<sub>18</sub> ( $n = 0-9$ )の発光波長は Au<sub>25</sub>(SR)<sub>18</sub>のそれと比べて短波長側にシフトしている様子が見て取れる。これらの結果は、銀ドーブは魔法数金クラスターを異なる電子構造・物性を有するクラスターへと変換する上で極めて有効な手段であることを示している。

## 3. おわりに

本稿で紹介した元素のみならず、異原子ドーブは魔法数金クラスターにさまざまな物性を付与することを可能にすると期待される。実際、最近の理論研究より、3d 遷移金属元素をドーブした場合には、魔法数クラスターに常磁性を付与させられることが予測されている<sup>[6]</sup>。現状ではこうした軽元素をドーブしたクラスターについてはまだその合成法は見出されていないが、今後の研究の進展により、それらのクラスターについても合成することができるになれば、魔法数クラスターにより多彩な機能をもたせ、より高機能なナノ材料を創製することが可能になると期待される。

## 謝辞

本研究は、信定克幸准教授（分子研）、藏重亘君、五十嵐梢さん、井出真緒さん（以上、東京理科大）との共同研究の成果である。本研究の一部は、科研費（特定領域研究、若手研究（A））、ERATO 中嶋プロジェクトからの助成による。

## 参考文献

- [1] M. Brust, M. Walker, D. Bethell, D. J. Schiffrin, R. Whyman, and C. Kiely, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 801 (1994).
- [2] (a) Y. Negishi, K. Nobusada, and T. Tsukuda, *J. Am. Chem. Soc.*, 127, 5261 (2005); (b) Y. Negishi, N. K. Chaki, Y. Shichibu, R. L. Whetten, and T. Tsukuda, *J. Am. Chem. Soc.*, 129, 11322 (2007); (c) N. K. Chaki, Y. Negishi, H. Tsunoyama, Y. Shichibu, and T. Tsukuda, *J. Am. Chem. Soc.*, 130, 8608 (2008).
- [3] (a) M. W. Heaven, A. Dass, P. S. White, K. M. Holt, and R. W. Murray, *J. Am. Chem. Soc.*, 130, 3754 (2008); (b) H. Qian, W. T. Eckenhoff, Y. Zhu, T. Pintauer, and R. Jin, *J. Am. Chem. Soc.*, 132, 8280 (2010).
- [4] M. Akutsu, K. Koyasu, J. Atobe, N. Hosoya, K. Miyajima, M. Mitsui, and A. Nakajima, *J. Phys. Chem.*, 110 12073 (2006).
- [5] (a) Y. Negishi, W. Kurashige, Y. Niihori, T. Iwasa, and K. Nobusada, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 12, 6219 (2010); (b) Y. Negishi, K. Igarashi, K. Munakata, W. Ohgake, and K. Nobusada, *Chem. Commun.*, in press; (c) Y. Negishi, T. Iwai, and M. Ide, *Chem. Commun.*, 46, 4713 (2010).
- [6] D.-e. Jiang and R. L. Whetten, *Phys. Rev. B*, 80, 115402 (2009).