

化学組成が厳密に規定されたチオール保護金ナノクラスターの粉末 X線回折による構造解析

Structure Analysis of Thiolated Au Nano-clusters with Well-defined Chemical Compositions by Using Powder X-ray Diffraction

佃 達哉^a、根岸雄一^a、角山寛規^a、村山美乃^b、加藤健一^b、佐々木園^b

Tatsuya Tsukuda^a, Yuichi Negishi^a, Hironori Tsunoyama^a, Haruno Murayama^b, Kenichi Kato^b, Sono Sasaki^b

^a分子科学研究所、^b高輝度光科学研究センター

^aIMS, ^bJASRI

化学組成が規定されたチオール保護金クラスター $\text{Au}_n(\text{SG})_m$ (N, M)=(10, 10), (15, 13), (18, 14), (22, 16), (25, 18), (29, 20), (39, 24)の粉末 X 線回折実験を行った。金クラスターからの回折パターンを見ると、22 量体と 25 量体の間で大きな構造変化が起こり、fcc 最密充填構造が形成される様子が明らかになった。

We report herein powder X-ray diffraction (XRD) measurements of a series of Au clusters protected by glutathione (GSH). The $\text{Au}_n(\text{SG})_m$ clusters studied here are formulated as (n, m) =(10, 10), (15, 13), (18, 14), (22, 16), (25, 18), (29, 20), (39, 24). The diffraction patterns of the $n=25, 29, 39$ clusters in the large angle region show that the cores are small fcc crystals, whereas those for $n<25$ clusters shift toward smaller angles with the reduction of size. These results suggest the structural transition occurs from the nanocrystals to the gold(I) thiolate complex on going from $n=25$ to 22

背景と研究目的

チオールで保護された金ナノ粒子／金クラスターは、ナノスケールの機能性物質の構成単位として近年大きな注目を集めている。特に、金コアのサイズが 1nm 付近まで微細化されると、常磁性・フォトルミネッセンス・光学活性など、バルクの金からは予想できない特異的な性質や機能が出現することが最近相次いで報告されている[1-3]。これらの特異的な性質や機能の発現機構を明らかにするた

めには、金クラスターの幾何構造に関する知見が必要である。我々は、電気泳動法と質量分析法を用いて、化学組成（コアの金原子数と表面チオール分子数）が規定されたチオール保護金ナノクラスターの系統的な合成に成功した[4]。本研究では、これら一連の金クラスターに対して粉末 X 線回折による構造解析を行い、その幾何構造のサイズ依存性について調べた。

実験

以下に示した組成のグルタチオン (GSH) 保護金クラスター $\text{Au}_M(\text{SG})_M$ [4] について測定を行った: $(N, M)=(10, 10), (15, 13), (18, 14), (22, 16), (25, 18), (29, 20), (39, 24)$ 。これらの粉末試料を直径 0.3mm のガラスキャピラリーに充填し、試料ホルダーにマウントした。X線回折実験は、ビームライン BL02B2 の湾曲型イメージングプレート搭載大型デバイスカメラを用いて室温で行った。

結果および考察

得られた $\text{Au}_M(\text{SG})_M$ クラスターの XRD パターンを図 1 に示す。25, 29, 39 量体は、結晶子サイズが小さいためピークが広がっているものの、基本的にはバルクと同様の fcc 構造を持つものと思われる。これに対して、22 量体以下では、 25° 付近の回折ピークが低角側にシフトする。結晶子の配列情報を含む低

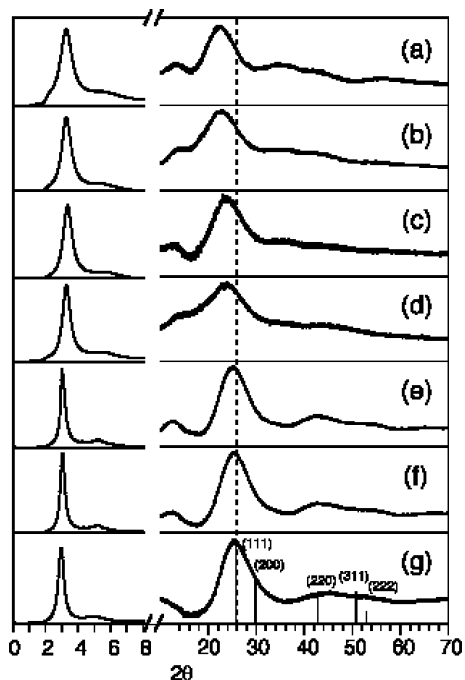


Fig.1 XRD patterns of (a) $\text{Au}_{10}(\text{SG})_{10}$ (b) $\text{Au}_{15}(\text{SG})_{13}$ (c) $\text{Au}_{18}(\text{SG})_{14}$ (d) $\text{Au}_{22}(\text{SG})_{16}$ (e) $\text{Au}_{25}(\text{SG})_{18}$ (f) $\text{Au}_{29}(\text{SG})_{20}$ (g) $\text{Au}_{39}(\text{SG})_{24}$. Black bars indicate the positions of lattice fringes from bulk Au.

角側の 3° 付近のピークに関しても、22 量体と 25 量体の間で劇的な変化が見られる。これらの傾向は、25 量体を境として fcc 最密充填構造が形成されることを示唆している。

我々は最近以下に挙げるように、25 量体の特殊性を示す現象を見出している。

- 1) $\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}$ という組成を持つクラスターのみがチオール構造に関わらず共通の魔法組成として単離される。
- 2) $\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}$ が他の組成のクラスターと比べて解離反応やチオールによるエッチング反応に対して圧倒的に高い安定性を示す。
- 3) ホスフィン保護金クラスターからの配位子交換反応を利用して、 $\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}$ を選択的かつ大量に合成することができる[5]。

これらの特殊性は、今回の結果で明らかになったように 25 量体で fcc 最密充填構造が形成されることによって説明できる。

今後の課題

今後は、組成が規定された金クラスターの単結晶を作成し、さらに精密な構造決定を行う。そのために現在、蛋白質結晶化のプロトコルを援用したクラスターの単結晶作成を進めている。

参考文献

- 1) P. Crespo, R. Litrán, T. C. Rojas, M. Multigner, J. M. de la Fuente, J. C. Sánchez-López, M. A. García, A. Hernando, S. Penadés, A. Fernández, Phys. Rev. Lett. **93** (2004) 087204.
- 2) Y. Negishi, T. Tsukuda, Chem. Phys. Lett. **383**(2004)161.
- 3) M. Tamura, H. Fujihara, J. Am. Chem. Soc. **125** (2003) 15742.

- 4) Y. Negishi, K. Nobusada, T. Tsukuda, J. Am. Chem. Soc. **127** (2005) 5261.
- 5) Y. Shichibu, Y. Negishi, T. Tsukuda, T. Teranishi, J. Am. Chem. Soc. **127** (2005) 13464.

論文発表状況・特許状況

- [1] Y. Negishi, Y. Shichibu, T. Teranishi, T. Tsukuda 投稿準備中。

キーワード

金クラスター