

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 12 日現在

機関番号：10101

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2012～2013

課題番号：24750001

研究課題名(和文) サブナノ径を有する超微細金ナノロッドの系統的合成法の開発と光機能探索

研究課題名(英文) Synthesis of ultrasmall gold nanorod with a subnanometer-sized diameter and its optical property

研究代表者

七分 勇勝 (SHICHIBU, YUKATSU)

北海道大学・地球環境科学研究科(研究院)・助教

研究者番号：10446255

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,500,000円、(間接経費) 1,050,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、サブナノ径を持つ超微細な金ナノロッドの合成法開発と光機能探索に取り組んだ。これまでに報告のある両端が突出したタイプではなく、片端のみが突出した“ペンシル型”ロッドを得ることに成功した。また、幾何構造と吸収特性の相関について実験・理論の双方から考察を加えた結果、Au原子が突出した局所構造が吸収特性に大きな影響を及ぼしていることが分かった。

研究成果の概要(英文)：In this work, synthesis of ultrasmall gold nanorod with a subnanometer-sized diameter had been explored and a noble gold nanorod with a pencil-like structure was obtained. This showed an intense absorption band in visible region and the correlation between the geometric structure and the absorption property was investigated both experimentally and theoretically.

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学・物理化学

キーワード：金ナノロッド 幾何構造 電子構造

1. 研究開始当初の背景

金属原子が数個から数千個集合してできたナノメートルサイズの微粒子は、ナノテクノロジーを支える機能性ナノ材料の基盤材料として高い注目を集めている。金ナノ粒子(粒子の直径 2~10 nm 程度)では、バルクとは異なる粒径依存の性質が多く見い出されており、プラズモン共鳴吸収を応用したバイオセンシングや触媒などの展開が行われている。一方、さらにサイズの小さな金クラスター(粒子の直径 2 nm 未満; 構成原子数は 10~100 個程度)では、金コアの構造や核数等のわずかな違いが物性に大きな影響を与える可能性が指摘されており、粒子系とは異なる『分子的』な性質に基づくユニークな振る舞いが期待されている。クラスターの構造制御を実現して様々な機能を引き出すことが出来れば、次世代を担う電子・光デバイスや触媒といった機能性ナノ材料の構成ユニットとして有望なものとなり得る。しかし、現実には『構造と機能の相関』があいまいであり、構造設計を基軸として機能開拓はほとんど進展していない。

構成金原子数が 10 個程度と超微細な金クラスターでは、配位子として単座ホスフィンを用いたものが圧倒的に多く報告されている。そして、単座配位子を用いた金クラスター合成からは“球状”クラスターが得られることは知られていた。一方で、研究代表者らは、金コアに対して二座配位が可能なジホスフィン配位子に着目した合成・評価に関する探索から、様々な発色を示す“非球状” Au_n クラスター群($n=6, 8, 11$)を見い出してきた。そしてこれを基に、合成条件(クラスターの相互変換反応)の最適化を行うことなどから、四面体伸長型金ナノロッドの構造ライブラリーを構築し、光化学特性と幾何構造との相関を実験・理論の双方から樹立することを目指したのが本研究となる。

2. 研究の目的

本研究の目的は以下の2つである。

- (1) サブナノ径を有する超微細金ナノロッドの合成法開発と評価
- (2) 実験による光機能探索と理論計算を用いた吸収特性の帰属

3. 研究の方法

(1) 本研究で得られた超微細な金ナノロッド(以下 **1** と表記する)の合成は、以下の3段階により行った。まず、文献を参考に金(I)-トリフェニルホスフィン錯体に還元剤($NaBH_4$)を加え、生成したクラスターに対して溶媒洗浄による精製と結晶化を行うことから、トリフェニルホスフィン配位 Au_9 ク

ラスターを得た。次の段階においても文献を参考に、この球状コアを持つ Au_9 クラスタにジホスフィン配位子 **dppp** (1,3-bis(diphenylphosphino)propane)を加えて配位子交換反応を進行させ、生成したクラスターに対して溶媒洗浄による精製と結晶化を行うことから、非球状の $[Au_6(dppp)_4](NO_3)_2$ を得た。最後の段階では、この超微細金ナノロッドを種々の有機溶媒に溶解させ、反応性を調べるために様々な実験条件(温度、光、金属イオン添加、など)の検討を行った。そして、種々の金属イオンを加えた実験条件の検討から、銀イオンを加えた際に溶液色が変化し、何かしらの反応が進行することが分かった。得られた生成物の単離を行うために精製・結晶化を試みたものの純度の高いものは得られなかったが、カウンターアニオンの交換($NO_3^- \rightarrow BF_4^-$)を行って同様な操作を行うことで、新奇な超微細な金ナノロッドである **1** を得ることに成功した。合成した金ナノロッドは、単結晶 X 線構造解析による構造評価やエレクトロスプレーイオン化(ESI)質量分析による組成評価に加え、元素分析や ^1H-NMR ・ $^{31}P-NMR$ により同定を行った。

(2) 実験による超微細金ナノロッドの光機能の探索は、結晶化により単離した金ナノロッドを有機溶媒に溶かして調製した金ナノロッド溶液の紫外・可視吸収スペクトル測定と発光スペクトル測定から行った。また、理論計算ソフト(TURBOMOLE)を用い、密度汎関数法(DFT)に基づく理論計算から超微細金ナノロッドの電子構造解析を行った。具体的にはまず、単結晶 X 線構造解析から得た金ナノロッド構造を用いて構造最適化を行った(計算簡略化のためフェニル基を H で置換)。そして、最適化構造の妥当性を振動数計算によって確認した後、基底状態の計算を行い、エネルギー準位を求めた。また、励起状態の計算を行うことから理論計算による吸収スペクトルを求め、実験で得られた吸収スペクトルで見られるピークの帰属を行った。さらに、分子軌道(MO)のうち、特に重要な最高被占有軌道(HOMO)と最低空軌道(LUMO)の可視化を行い、吸収特性に対する電子構造の寄与を調べた。

4. 研究成果

(1) 図 1 には本研究で得られた **1** の ESI 質量スペクトルを示す。~1009 m/z にピーク群が観測され、同位体ピークとの比較から、 $[Au_7(dppp)_4]^{3+}$ であることがわかった。形式的には前駆体の金ナノロッド $[Au_6(dppp)_4]^{2+}$ に 1 個の $Au(I)$ のみが付加したものとしてとらえることが出来る。次に単結晶 X 線構造解析から明らかとなった **1** の幾何構造を図 2 に示す。**1** の構造は同じ 4 個の **dppp** 配位子をも

つ前駆体 $[\text{Au}_6(\text{dppp})_4]^{2+}$ の構造と酷似 (Au_6 では図の青の点線の箇所 Au が 2 個でなく 1 個) している。しかし、これまでに見出されているのは四面体ベースの骨格の両端から Au 原子が突出したものであり、片端のみが突出した“ペンシル型”をなしている **1** の金コア形状は非常に興味深い。

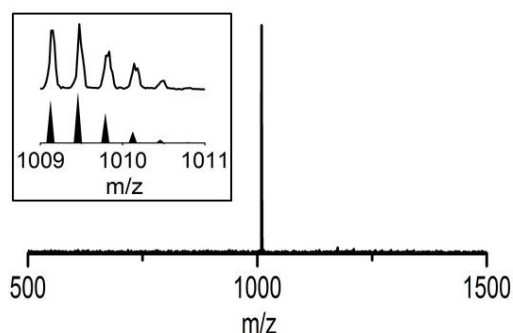


図 1. **1** の ESI 質量スペクトル。挿入図は同位体ピーク。

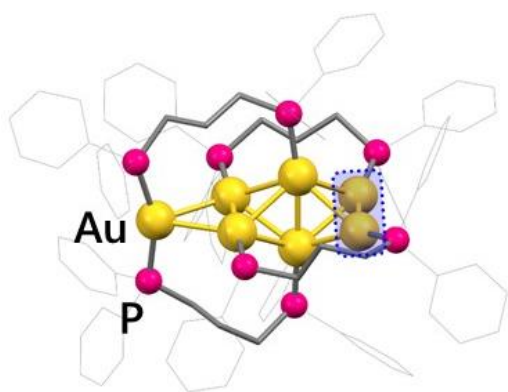


図 2. **1** の幾何構造。青の点線の箇所は前駆体 $[\text{Au}_6(\text{dppp})_4]^{2+}$ とは異なる局所構造。

(2) **1** の新奇なコア形状が、従来報告されている両端が等価なロッドでなく、両端が非等価な“ペンシル型”のロッドであることから、局所構造の違いが光化学特性にどう影響を与えるのかを調べることは、超微細金ナノロッドの『構造と機能の相関』を樹立するうえで重要となる。そこで、金ナノロッドの光吸収特性を調べるために **1** の紫外・可視吸収スペクトル測定を行った結果、**556 nm** に一本の強い吸収帯が確認された (図 3・上段)。こうした吸収帯の特徴は両端が突出したタイプの前駆体 $[\text{Au}_6(\text{dppp})_4]^{2+}$ にもみられることから、四面体ベースの骨格から突出した Au 原子が金ナノロッドの光吸収特性に大きな影響を与えていることが示唆された。さらに、金ナノロッドの幾何構造と吸収特性の相関を調べるために理論計算を用いた電子構造解析を行った。得られた吸収スペクトルは実験で得られたものと同様に可視光域に一

本の強い吸収帯 (ピークトップの値は **487 nm**) を持っており、全体的な特徴も再現されている (図 3・下段)。また、特徴的な吸収帯は、金コア内における HOMO (最高被占有軌道) から LUMO (最低空軌道) への電子遷移に帰属され、両端が等価なタイプである前駆体 $[\text{Au}_6(\text{dppp})_4]^{2+}$ と同様な結果となった。

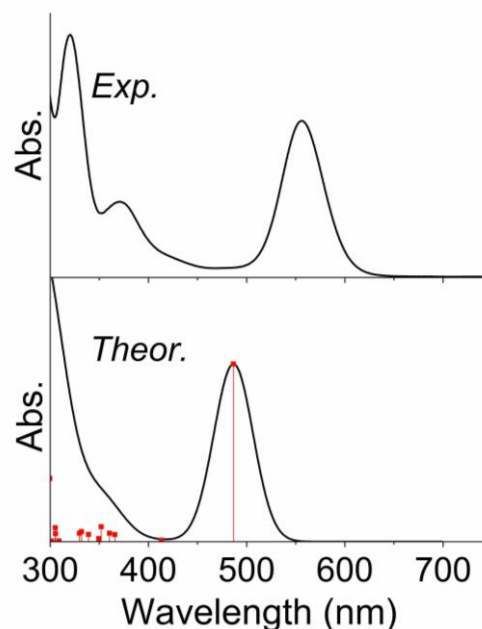


図 3. **1** の紫外・可視吸収スペクトル。上段は実験から、下段は理論 (DFT 計算) から得られたスペクトル。

以上のように、本研究から新奇な超微細金ナノロッドの構造が明らかとなり、幾何構造と吸収特性の相関について、実験・理論の双方から考察を加えた。たかだか **1 nm** 程度 (金属原子数が **10** 個程度) という超微細なサイズ領域において、原子数・金配列制御が実現されたナノ構造に関する基礎特性を明らかにした本研究は、今後のナノ材料開発に大きな設計指針を与えるものとして意義深い。今後は、金コアの核数の増減を伴う相互変換反応をさらに探索し、幾何・電子構造の制御から新奇な光化学特性を持つ機能性ナノ材料の創出を行っていきたい。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 3 件)

- ① Y. Shichibu, K. Konishi, “Electronic Properties of [Core+exo]-type Gold Clusters: Factors Affecting the Unique Optical Transitions”, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 6570–6575, DOI: 10.1021/ic4005592, 査読有り.

- ② N. Kobayashi, Y. Kamei, Y. Shichibu, K. Konishi, "Protonation-Induced Chromism of Pyridylethynyl-Appended [Core-exo]-Type Au₈ Clusters. Resonance-Coupled Electronic Perturbation through π -Conjugated Group", *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 16078-16081, DOI: 10.1021/ja4099092, 査読有り.
- ③ 七分勇勝、小西克明、“有機配位金クラスターのコア形状制御と光化学特性”, 表面, 2013年51巻, 1-5, 査読無し.

[学会発表] (計 5件)

- ① 七分勇勝・亀井優太郎・張明哲・小西克明、“サブナノ金クラスターのコア形状制御と光化学特性”、日本化学会第94春季年会、2014年3月27-30日、名古屋大学東山キャンパス.
- ② 七分勇勝・亀井優太郎・張明哲・小西克明、“ユニークな吸収帯を有する多核金クラスター群の構造解析と光化学特性”、第63回錯体化学討論会、2013年11月2-4日、琉球大学千原キャンパス.
- ③ 七分勇勝・亀井優太郎・小西克明、“新規サブナノ Au クラスター群の合成と構造に基づく特性開拓”、第62回錯体化学討論会、2012年9月21-23日、富山大学五福キャンパス.
- ④ 七分勇勝・亀井優太郎・小西克明、“Non-Spherical Gold Clusters Exhibit Intense Absorption Bands: Correlation between Geometric and Electronic Structures”、Gold 2012、2012年9月5-8日、京王プラザホテル東京.
- ⑤ 七分勇勝・亀井優太郎・小西克明、“Non-Spherical-Shape Gold Clusters with Unique Absorption Bands: Correlation between Geometric and Electronic Structures”、IACIS 2012、2012年5月13-18日、仙台国際センター.

[図書] (計 0件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0件)

○取得状況 (計 0件)

[その他]

特になし。

6. 研究組織

(1) 研究代表者

七分 勇勝 (SHICHIBU YUKATSU)

北海道大学・地球環境科学研究院・助教

研究者番号: 10446255