

キラルな配位子を持つ Au-Pd 二元金属ナノクラスターの合成と評価

(兵庫県立大学院 物質理学) ○小林亮太・八尾浩史

【序論】近年における表面保護金属ナノ粒子の合成・分離・組成評価技術の飛躍的な進展によって Au₂₅ を始めとする様々な魔法数クラスターが安定に取り出せるようになり、その構造や物性についての詳しい知見が得られるようになった。一方、金属コアの二元化は、組成や原子配置のような新たな構造パラメーターの変化が期待されるため、単成分とは異なる安定性や物性・機能の発現が期待される。例えば、チオール保護 Au₂₅ クラスターに Pd を 1 原子ドーピングするとその分光特性が大きく変化すると共に化学的に安定になることが示されている。本研究では、キラルな構造を持つグルタチオン (GSH) を配位子として Au-Pd 二元金属ナノクラスターを作製し、その構造や光学/不斉光学特性の詳細を調べた。

【実験】メタノール中で GSH、HAuCl₄、Na₂PdCl₄ を混合し、NaBH₄ を加えて還元することで Au-Pd 二元金属ナノクラスター AuPd(GS) を作製した。尚、試料は Au と Pd の比率を変えたもの 2 種類 (Au/Pd=1, 3) を作製した。作製した試料はポリアクリルアミド電気泳動 (PAGE) にかき、作製時にできた Pd-thiol 錯体を排除して AuPd(GS) 粒子のみを抽出した。電子顕微鏡によると、2 種類のナノクラスターともその粒子サイズは 1.5-2nm であった。また AlK α 線を励起源に用いた X 線光電子分光 (XPS) を行い、結合エネルギーのシフトから Au 及び Pd の化学結合状態を決定した。AuPd(GS) の光学/不斉光学特性は、吸収/円二色性 (CD) スペクトルにより評価した。

【結果・考察】得られた AuPd(GS) 各試料 (Au/Pd=1 及び 3) の XPS スペクトルを Fig. 1 に示す。金属 Pd の位置にその 3d 由来のピークが観測され、高エネルギー側にシフトした Pd (II) のシグナルはほとんど検出できなかった。また、Au4f の領域で観測された XPS スペクトルでは、特に Au/Pd=3 の試料で線幅の先鋭化と高エネルギーシフトが見られ、コアが Pd、シェルが Au になっていることが示唆された。吸収・CD スペクトルの結果を Fig. 2 に示す。吸収スペクトルに大きな違いはないが、CD スペクトルでは 400~300nm の領域に大きな負のコットン効果が現れ、Pd ドーピングによってその電子状態やキラリティが大きな摂動を受けている事がわかる。また、Pd の含有量が多い Au/Pd=1 の粒子の方が光学活性性能が大きい事も明らかとなった。

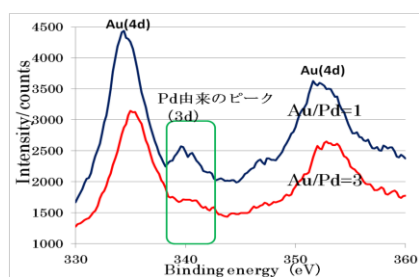


Fig.1 XPS spectra of Pd 3d region.

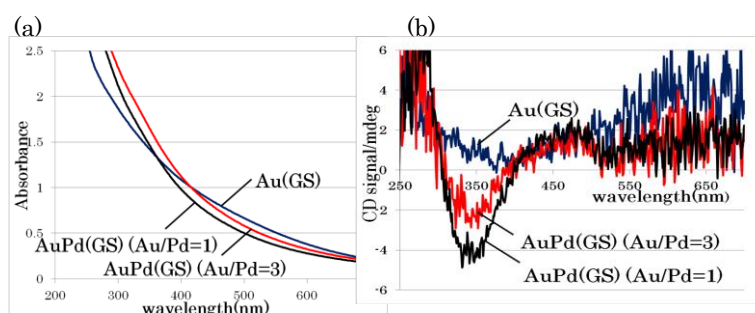


Fig.2 (a) UV-vis and (b) circular dichroism (CD) spectra of AuPd(GS) and Au(GS) nanoclusters.

Bimetric **Au-Pd** nanoclusters protected by chiral thiolate ligands: Synthesis, characterization and chiroptical properties.

R.Kobayashi, H.Yao (University of Hyogo., yao@sci.u-hyogo.ac.jp)

We report the synthesis and characterization of glutathione-protected bimetallic Au-Pd nanoclusters at various Au/Pd atomic ratios (Au/Pd=1 and 3) by co-reduction of HAuCl₄ and Na₂PdCl₄. The nanoclusters are separated by gel electrophoresis to exclude undesired Pd-complex species, and found to have mean diameters of about 1.5-2nm. The energy dispersive X-ray analysis shows that the Au/Pd compositional ratios are larger than those of the feeding solution. The X-ray photoelectron spectroscopy reveals that Pd atoms are enriched in the core part of the bimetallic nanoclusters at Au/Pd=3. Effects of Pd doping on their chiroptical responses are also investigated. We find that Pd doping enhances the chiroptical responses in metal-based electronic transitions in comparison with those of pure Au and Pd nanoclusters. Dissymmetric fields originated from surface glutathione are considered to be similar between the obtained nanoclusters, so the chiroptical enhancement can be due to slight intrinsic distortion caused by Pd doping in the bimetallic nanoarchitectures.