

3P061

金ナノ構造体修飾による単結晶酸化チタンの可視光応答

(北大院理) ○奈良正伸, 池田勝佳, 村越敬

【序論】

酸化チタン(TiO_2)電極の表面に色素を吸着させた色素増感太陽電池では、励起色素から TiO_2 伝導帯へと電子が注入され光電流が生じる。一方、最近になり TiO_2 などの半導体電極表面に金属ナノ粒子を修飾した場合でも、金属から半導体へ電子移動が生じている可能性がいくつかのグループにより報告されている[1-3]。その電子移動反応は、金属ナノ粒子のプラズモン共鳴を励起することで生じていることが確認されている。しかし、電子移動の詳細な機構や電子移動に付随してどのような電極反応が進行しているのかなど、明らかになっていない点が多い。金属ナノ構造のプラズモン共鳴特性は、一般にその形状に依存することが知られている。そこで本研究では可視光領域に強いプラズモン吸収を示す金ナノギャップ構造体とその電極表面に大面積に修飾し、光電流応答に対するプラズモン吸収との相関を調べた。また、種々の面方位をもつ単結晶酸化チタン電極を用い、その電極表面方位の影響を調べた。

【実験】

n 型 TiO_2 単結晶基板(0.05 wt% Nb ドープ、 $10 \times 10 \times 1$ or 0.5 mm)を 20 %HF 水溶液中に 10 分間浸漬させ、その後電気炉で焼成しステップ-テラス構造をもつ清浄表面を得た。紫外光照射により基板表面を親水化させ、ポリスチレンビーズを表面に並べた。これをマスクとして金を蒸着する Angle-Resolved Nanosphere Lithography(NSL)法によって、ナノメートル程度の微小ギャップを有する規則配列金ナノダイマー構造体を作成した。作成した基板の消光スペクトル測定と原子間力顕微鏡(AFM)観察によって構造体評価を行い、その後光電気化学測定を行った。光電流の測定には光源として Xe ランプ(500 W)を使用し、光学フィルターを用いて 400 nm 以下の紫外光を除去した。 TiO_2 基板とのオーミックコンタクトには In-Ga 合金を用い、対極に白金線、参照極に Ag/AgCl、支持電解質溶液に 0.1 M Na_2SO_4 を用いた。

【結果】

Fig.1 は表面洗浄後に取得した $\text{TiO}_2(100)$ の AFM 画像である。高さ約 0.3 nm のステップ-テラス構造が確認でき、表面が原子レベルにフラットであることがわかる。Fig. 2(a)は NSL 法によって金ナノダイマー構造を導入した TiO_2 基板(Au-NSL/ TiO_2)の AFM 画像である。微小ギャップを有する高さが約 30 nm の金ナノダイマー構造体が確認された。Fig. 2(b)は作成した基板の消光スペクトルである。ダイマー

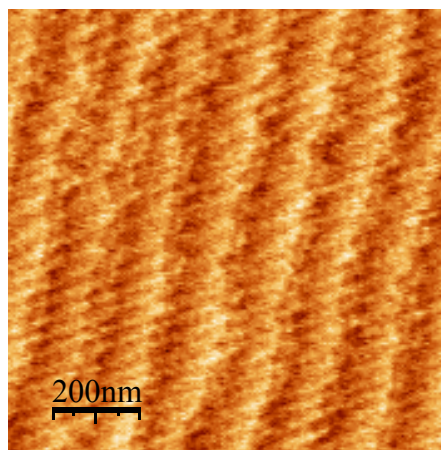


Fig.1 $\text{TiO}_2(100)$ の AFM 像.

の長軸方位に偏光した光を入射すると、可視光領域にブロードな吸収が見られ、短軸方位に偏光した光では消失した。このような偏光依存性をもつ吸収は金ナノギャップ構造体に特有のプラズモン特性であり、TiO₂電極表面の金ナノギャップ構造体の大面積修飾に成功したと考えられる。

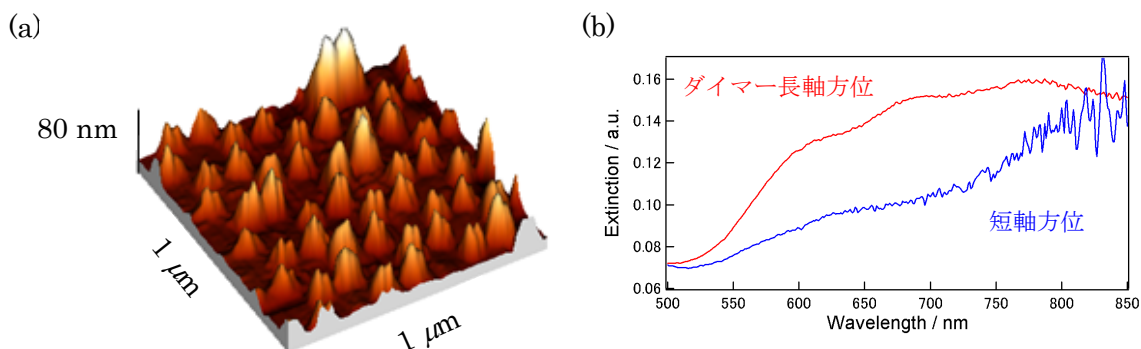


Fig.2 (a) Au-NSL/TiO₂(100)基板の AFM 画像.(b)Au-NSL/TiO₂(100)の消光スペクトル.

次に Au ナノダイマーによる TiO₂ の可視光応答性を調べるために光電気化学測定を行った。Fig.3(a)は + 400 mV vs. Ag/AgCl に電位を保持して測定を行った光電流応答である。波長 480 nm 以上の照射時に明瞭な電流応答が観察された。このような応答は金ナノギャップ構造体を導入する前の TiO₂(100)基板では見られなかった。また光電流の励起波長依存性を調べるために、アクションスペクトルを測定したところ、620 nm 付近にブロードなピークをもつ光電流応答が得られた(Fig.3 (b))。この光電流応答は金の局在表面プラズモン共鳴に起因するものだと考えられる。また、本系における電子ドナーとしては水以外に考えにくいいため、水の光分解反応が進行しているものと考えられる。当日は光電流応答の偏光性、基板の面方位依存性についても議論する。

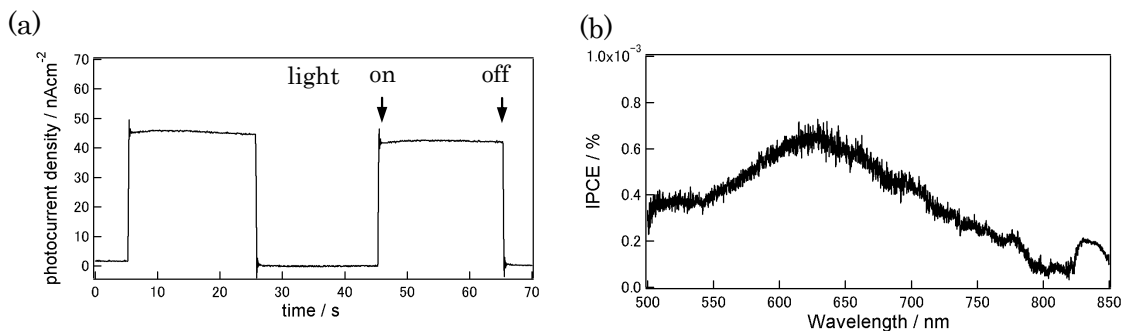


Fig.3 (a) Au-NSL/TiO₂(100)電極の光電流応答. 保持電位 +400 mV、入射光強度 140 mW、入射光波長 > 480 nm. (b)Au-NSL/TiO₂(100)電極のアクションスペクトル.

[1]Y. Nishijima, H. Misawa *et al.*, *J. Phys. Chem. Lett.*, **2010**, 1, 2031.

[2]Y. Tian, T. Tatsuma, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 7632

[3]Mark W. Knight *et al.*, *Science*, **2011**, 332, 702.

電子アクセプターと錯形成したフェロセン単分子膜の 光電子分光による電子状態評価

(阪大院・基礎工¹, 南フロリダ大²)

○味野純也¹, 横田泰之¹, 今西哲士¹, Matthäus Wolak², Rudy Schlaf², 福井賢一¹

【緒言】固液界面において進行する酸化還元反応の描像を得るために、サイクリックボルタムメトリーなどの電気化学的手法を用いた解析が古くからなされてきた。しかしながらそのような測定手法は、参照電極を基準にした電極電位と電流値などのパラメーターから議論を行うため、酸化還元反応を理解するために重要な電子状態の情報を直接的に得ることはできない。そこで我々は、0価 \leftrightarrow +1価で可逆的なRedoxを起こすフェロセン誘導体(分子**1**)の自己組織化単分子膜(Fc-SAM)を作製し、電子受容性の強い分子であるTCNQ(分子**2**)、およびその誘導体であるTCNQ-F4(分子**3**)を用いることで分子**1**の酸化状態を意図的に変化させ、光電子分光測定による電子状態評価を行ったので、その詳細について報告する。

【実験】フェロセン誘導体を酸化させるにあたり、どの分子がフェロセン誘導体の酸化に適しているかを紫外可視吸収(UV-Vis)スペクトルにより検討を行った。フェロセン誘導体分子**1**と、分子**2**、あるいは分子**3**を総和の濃度が0.1 mMとなるように混ぜ合わせ、10種類のモル混合比のアセトニトリル溶液を調製し、これらのUV-Visスペクトルを測定した。

Fc-SAMは、マイカ上に蒸着されたAu(111)基板を分子**1**の0.1 mMアセトニトリル溶液に一晩浸漬させることで作製した。さらにこれを分子**3**の1.0 mMアセトニトリル溶液に3時間浸漬させることで、分子の酸化を試みた。光電子分光測定はSPECS社製、あるいはKRATOS社製の装置を用い、X線光電子分光(XPS)、紫外光電子分光(UPS)測定を行った。線源は、XPS測定においては単色化したAl K α 線(1486.6 eV)、UPS測定においてはHe I共鳴線(21.2 eV)を用い、二次電子の立ち上がりを明瞭にするために、-15 Vのバイアスを試料に印加した。

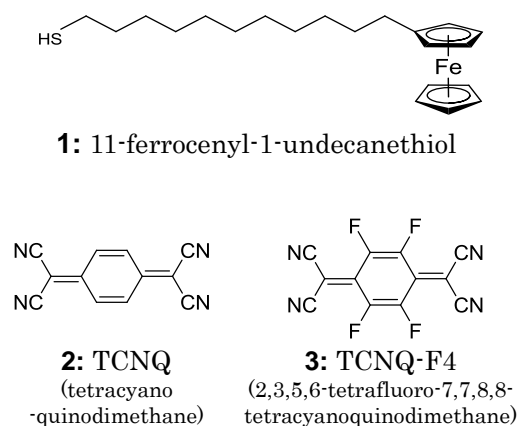


図1. 本研究で用いた分子。

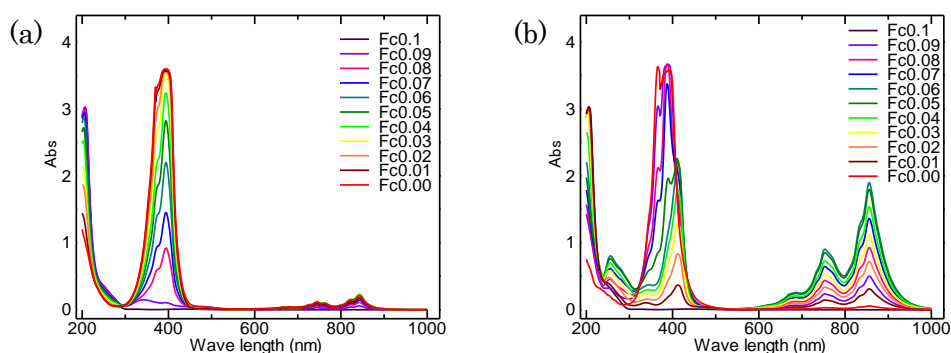


図2. (a) 分子**1**と分子**2**混合溶液のUV-Visスペクトル。(b) 分子**1**と分子**3**混合溶液のUV-Visスペクトル。混合溶液の総和濃度は0.1 mMとし、分子**1**のモル濃度(単位は mM)をグラフ中右上に示す。

【結果と考察】図 2 (a) に、分子 1 と分子 2 の混合溶液の UV-Vis スペクトルを示す。300~450 nm に見える吸収は中性の分子 2 の π - π^* 遷移に由来するピークであり^{[1][2]}、この吸収強度は分子 2 の調製時の濃度に応じて大きくなっていることが分かる。650 nm から 900 nm の範囲に観測される吸収は TCNQ⁻アニオンラジカル由来のピークであり^{[1][2]}、わずかに吸収が見られるだけである。つまり分子 1 と分子 2 はほとんど相互作用が見られない。一方で、電子受容性の分子を分子 3 にしたとき(図 2 (b))、650 nm から 900 nm の範囲で見られる TCNQ-F4⁻アニオンラジカル由来の吸収^[3]が大きく見られ、モル混合比がおよそ 1 : 1 となったときに吸収の極大が観測されることが分かった。このことから、分子 2 よりも電子親和力がおよそ 2.4 eV 大きい分子 3^[3]を用いた場合、分子 1 と分子 3 は 1 : 1 で電荷移動錯体を形成することが分かった。

以上の結果を基に、Fc-SAM を分子 3 溶液に浸漬させることで、真空中においても錯形成した状態を維持できると仮定し、光電子分光測定による電子状態解析を行った。図 3 に、Fe 2p 領域の XPS スペクトルを示す。およそ 708 eV と 721 eV に現れているピークが中性の Fc-SAM に由来するピークであるが^[4]、これらのピークは分子 3 溶液に浸漬することで、約 1.6 eV 高結合エネルギー側にシフトすることが分かった。これは Fc 基の酸化による化学シフトと考えられ、Fc-SAM は分子 3 との相互作用により酸化状態を維持していることがこの結果より示唆される。また、ピークの高結合エネルギー側の裾は、終状態の異なる状態によるものと考えられる^[5]。

次に UPS スペクトルにおける二次電子の立ち上がりを図 4 に示す。分子 3 溶液に浸漬させたものは大きく低結合エネルギー側へシフトし、すなわち仕事関数が Fc-SAM と比べて約 0.6 eV 大きくなっていることも分かった。このことは、Fc-SAM と分子 3 が表面垂直方向にイオンペアを形成し、下向きに双極子が生じていることを示唆している。

分子 2 を用いて同様の測定を行った場合は、XPS、UPS とも、Fc-SAM と何ら変化の無いスペクトルが得られた。このことから、溶液の UV-Vis 測定で観測された、分子 2 と分子 3 の錯形成能の違いが、Fc-SAM との錯形成でも同様であることが分かった。

今後は、溶液への浸漬時間や溶液の濃度といったパラメータの調節により錯形成部位の被覆度を制御しながら、Fc 基の最高占有軌道を含めたより詳細な電子状態の解析を行っていく予定である。本研究は、最先端・次世代研究開発支援プログラムの助成を受けたものである。

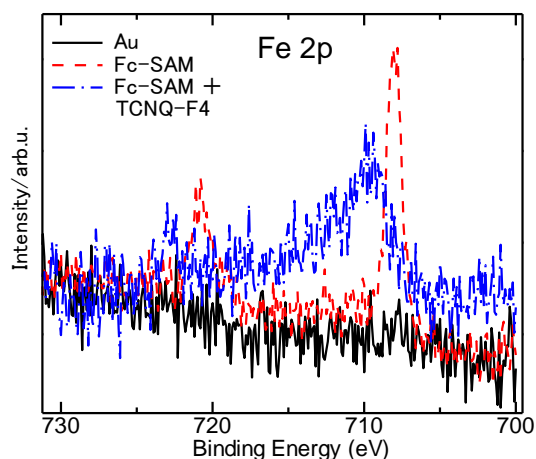


図 3. Fe 2p 領域における各試料の XPS スペクトル。Fc-SAM(赤線)を TCNQ-F4 溶液に浸漬することで(青線)、ピークが約 1.6 eV 高結合エネルギー側へシフト(青線)している。

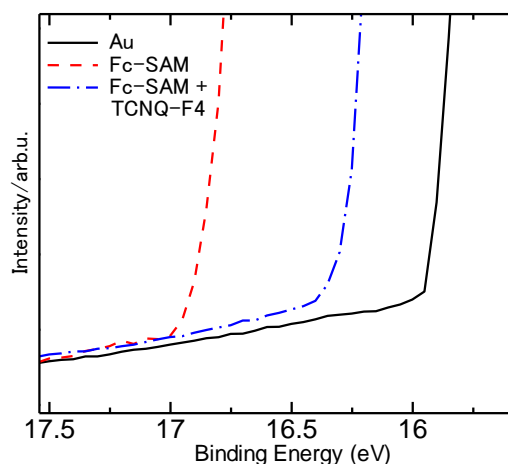


図 4. UPS スペクトルにおける二次電子の立ち上がり領域。Fc-SAM(赤線)を TCNQ-F4 溶液に浸漬することで(青線)、二次電子の立ち上がりは約 0.6 eV 低結合エネルギー側へシフトしている。

【参考文献】

- [1] H. T. Jonkman et al., *Chem. Phys. Lett.* **15**, 496 (1972).
- [2] D. L. Jeanmaire et al., *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 4029 (1976).
- [3] R. Yuge et al., *Jpn. J. Appl. Phys.* **41**, 7462 (2002).
- [4] K. Shimazu et al., *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **67**, 863 (1994).
- [5] B. W. Veal et al., *Phys. Rev. B.* **31**, 5399 (1985).

3P063

凍結融解に伴うポリビニルアルコールハイドロゲルの構造変化

(明大院理工*, 東京医科歯科大院**)

○石川 希*, 工藤 久志*, 石田 純一*, 森久保 諭*, 関根 由莉奈**, 深澤 倫子*

【序論】

ポリビニルアルコール(PVA)ハイドロゲルは、柔軟で生体適合性が高いため、様々な材料として応用されている。特に、反復凍結融解法によって生成した物理架橋 PVA ハイドロゲルは、生体に悪影響を及ぼす架橋剤を含まないため、医療材料としての応用が期待されるが、強度や耐久性の向上等、多くの課題が残されている。反復凍結融解法によって生成したゲルの機械強度は、凍結融解の繰り返しにより増加することが知られている。しかしその一方で、凍結融解の反復回数が 5 回以上になると強度が減少するという報告もあり [1]、反復凍結融解に伴う物性変化のメカニズムについては明らかではない。本研究では、反復凍結融解に伴うゲル中の水と高分子鎖の構造変化の過程を調べるため、PVA ハイドロゲルのラマン散乱を測定した。

【実験】

分子量 $M_w=220,000$ の PVA 粉末(日本合成化学製)を温度 90 ± 5 °C の条件下で超純水に溶解させ、10 wt% の PVA 水溶液を作成した。この水溶液を室温まで冷却した後に、直径 12.2 mm、高さ 22.9 mm のサンプルカップに入れ、凍結融解の操作を行った。凍結は -18 °C で 28 ± 4 時間、融解は室温 (22 ± 3 °C) で 8 ± 1 時間とした。融解後に、温度 22 ± 3 °C の条件下で、試料を超純水に浸して膨潤させた。このとき、含水率の違いによる効果を調べるため、体積が最大になるまで膨潤させた試料と含水率 90% まで膨潤させた試料の二種類を用意した。凍結融解の操作は 15 回繰り返し、この過程で、ラマン散乱を測定した。ラマン散乱の測定は大気圧下、温度 28 ± 2 °C の条件で、日本分光製の分光器 NRS-3100 を使用して行った。

【結果・考察】

本研究では、水および PVA 鎖の分子内振動の変化を調べるために、 $2600-4000\text{ cm}^{-1}$ の振動数域に存在する C-H 伸縮振動と水の O-H 伸縮振動に着目して解析を行った。この振動数域には複数の振動モードが重なって存在するため [2]、図に示すように、PVA の 4 つの C-H 伸縮振動モードと水分子の 4 つの O-H 振動モードのピークに分離して解析した。

解析の結果、凍結融解の反復回数の増加に伴って、C-H 伸縮振動と O-H 伸縮振動の振動数が変化することが明らかになった。C-H 伸縮振動の振動数は、反復回数 10 回までは徐々に減少し、10 回以上になると一定値に近づいた。一方、O-H 伸縮振動の振動数は、反復初期に一旦減少した後に徐々に増加し、反復回数 10 回以上で一定値に近づいた。これらの振動数の変化は、最大膨潤の試料と含水率 90% の試料について、共通した傾向として得られた。

C-H 伸縮振動の振動数の減少は、C-H 結合長の増加を意味する。また、水の O-H 伸縮振動の振動数の増加は、水分子間の水素結合強度の減少に伴う O-H 結合長の増加を意味する。従って、本研究の結果は、反復回数の増加に伴って、PVA 鎖周辺に存在する水の密度が減少したことを示す。各振動モードの振動数の変化が含水率一定の場合にも見られたことから、水の密度の減少は高分子網目の孔壁の厚さの増加に起因したものであると考えられる。このことから、凍結融解の反復に伴う機械強度の増加は、孔壁の厚さの増加に伴って起こることが示唆される。

以上の結果を基に、凍結融解に伴うゲルの構造変化のメカニズムについて議論する。

【参考文献】

- [1]K.Nakashima, T.Murakami and Y.Sawae, Trans JSME Ser C 70, 697 (2004), 2780-2781.
- [2]Y.A.Badr, K.M.Abd El-kader, Rasha M.Khafagy, Journal of Applied Polymer Science, Vol.92 (2004), 1984-1992.

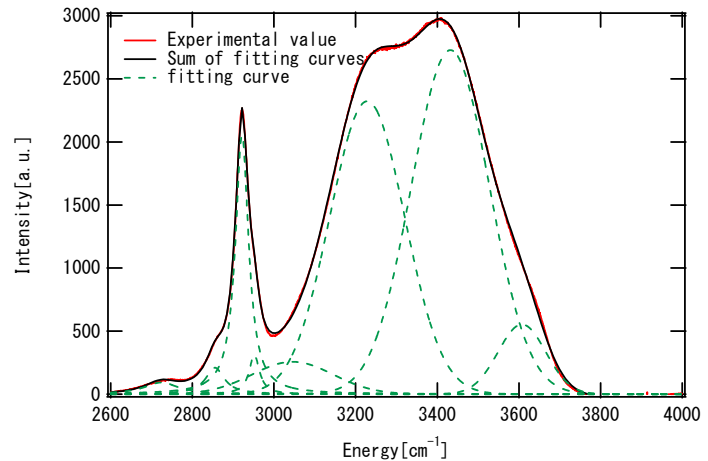


図1 含水率 90%、凍結融解反復回数 2 回の PVA ハイドロゲルのラマンスペクトル

赤外-可視和周波発生分光法を用いた アルカン／イオン液体界面構造の研究

(名大院・理¹, 東北大院・理², Sogang 大³) ○酒井 康成¹, 岩橋 崇¹,
小川 よしみ¹, 石山 達也², 森田 明弘², Kim Doseok³, 大内 幸雄¹

【序】

イオン液体は常温付近で液体相を示す塩であり、現在、注目を集めている機能性化合物の一つである。非常に低い蒸気圧、難燃性、多様な溶解性、高いイオン伝導性などを有しており、合成溶媒、太陽電池などの各種応用が期待されている。イオン液体の応用に際しては、特にイオン液体と他の分子性液体との界面が、合成反応や抽出において非常に重要な環境を与えており、その界面の性質が性能に影響すると考えられる。しかしながら、液体／液体界面を観測する手法は非常に限られており、その研究は進展しているとはいえない。我々が用いる赤外-可視和周波

発生振動分光法(IV-SFG)は、二次の非線形光学効果を用いる手法であり、表面・界面選択性を有し、埋もれた界面の測定も可能な手法である。我々はこれまでに水／イオン液体界面、アルコール／イオン液体界面、四塩化炭素／イオン液体界面の研究を行ってきた。アルコール／[bmim]PF₆界面では、イオン液体のアルキル鎖由来のピークに関して、空気／イオン液体界面に比べてピーク幅が大きく増大することを観測した[1]。一方、四塩化炭素／イオン液体界面ではそのようなピーク幅の増大は観測されておらず、分子性液体／イオン液体界面の環境が界面により大きく異なることを示している[2]。また、四塩化炭素／[bmim][TFSA]界面では、気／[bmim][TFSA]界面と同様に[TFSA]⁻アニオンはSO₂基をイオン液体側に向け配向していた。一方、水／[bmim][TFSA]界面においては、[TFSA]⁻アニオンはSO₂基を水側に向け配向しており、界面におけるイオンの配向も界面により大きく異なる事が判明した。

今回、我々はアルカンとイオン液体の界面の構造を解明することを目指し、IV-SFG 測定を行ったので報告する。本研究では、アルカンに重水素化した *n*-hexane-*d*₁₄ 及び *n*-octane-*d*₁₈ を、イオン液体に [bmim]PF₆ 及び [bmim][TFSA] (Figure 1) を用いた。

【理論】

本研究で用いた IV-SFG 法は、二次の非線形光学効果を利用した振動分光法であり、試料界面に可視光(ω_{vis})と赤外光(ω_{IR})を同時に照射したときに発生する和周波光($\omega_{\text{sf}} = \omega_{\text{vis}} + \omega_{\text{IR}}$)を観測する。二次の非線形光学効果を利用していることから、反転対称性を有する系からの和周波光は禁制となる。液体の様な等方性媒質では界面においてのみ反転対称性の破れが期待されるため(従って和周波光が発生するため)、IV-SFG 法は表面選択性の高い分析手法である。発生する和周波光の強度 $I_{\text{sf}}(\omega_{\text{IR}})$ は二次の非線形感受率の非共鳴成分 χ_{NR} と共鳴成分 χ_{R} から以下の様に表される

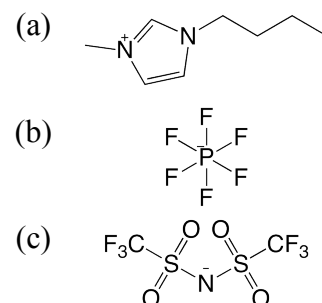


Figure 1 (a) [bmim]⁺ (b) [PF₆]⁻ (c) [TFSA]⁻の構造

$$I_{\text{sf}}(\omega_{\text{IR}}) \propto |x_{\text{NR}} + x_{\text{R}}|^2 = \left| x_{\text{NR}} + \sum_q \frac{A_{q,\text{eff}}}{\omega_{\text{IR}} - \omega_q + i\Gamma_q} \right|^2 \quad (1)$$

ω_q は共鳴周波数、 Γ_q は減衰定数である。 $A_{q,\text{eff}}$ は q 番目の基準振動モードの振幅強度で、その基準振動を有する分子種の界面数密度や、配向などに依存する。

【実験】

IV-SFG測定には、ピコ秒アクティブパッシブモードロック Nd:YAG レーザー(EKSPLA, 10Hz)を光源とし発生させた波長可変赤外光と第二次高調波(532nm)を用いた。

BaF₂直角プリズム下に重水素アルカンとイオン液体の界面を形成し、プリズム側から赤外光と可視光を入射した。発生した和周波光は、各種フィルター、モノクロメーターを経て、光電子増倍管で検出された。

重水素化アルカンは Cambridge Isotope Laboratories 社製の *n*-hexane-*d*₁₄ 及び *n*-octane-*d*₁₈ を、イオン液体は関東化学社製の 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate ([bmim]PF₆) 及び 1-butyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)amide ([bmim][TFSA])を用いた。

【結果と考察】

Figure 2 に気/[bmim][TFSA] 及び *n*-hexane-*d*₁₄/[bmim][TFSA] 界面における [TFSA] アニオンの IV-SFG スペクトルを示す。ピークの帰属は、1140cm⁻¹ 付近が SO₂ 対称伸縮振動(SO₂ ss)、1240cm⁻¹ 付近が CF₃ 対称伸縮振動(CF₃ ss)である。SO₂ ss のピーク形状の非対称性に注目すると、気/[bmim][TFSA] 界面では高波数側へ裾を引いているのに対し、*n*-hexane-*d*₁₄/[bmim][TFSA] 界面では低波数側へ裾を引いている。これは、非共鳴項 χ_{NR} に対する $A_{q,\text{eff}}$ の相対符号が異なっている事に起因している。フィッティングを行ったところ気/[bmim][TFSA] 界面では χ_{NR} と $A_{q,\text{eff}}$ が同符号、*n*-hexane-*d*₁₄/[bmim][TFSA] 界面では χ_{NR} と $A_{q,\text{eff}}$ が異符号となった。前述した通り、 $A_{q,\text{eff}}$ の符号は官能基の配向に依存しており、気/[bmim][TFSA] 界面ではSO₂基をイオン液体側に向けて配向することから、*n*-hexane-*d*₁₄/[bmim][TFSA] 界面では SO₂基をアルカン側に向けて配向していると推定される。

【参考文献】

[1] T. Iwahashi et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2010**, *12*, 12943

[2] T. Iwahashi et al., *ACS Symposium Series*, **2009**, *1030*,

305

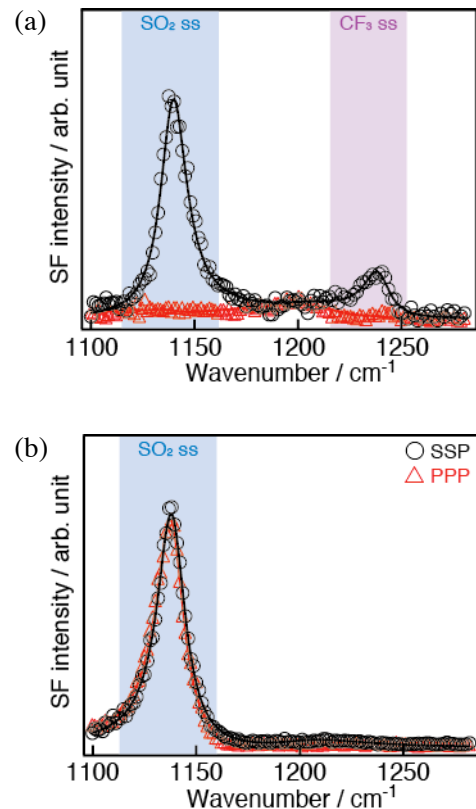


Figure 2 (a) 気/[bmim][TFSA] (b) *n*-hexane-*d*₁₄/[bmim][TFSA]における IV-SFG スペクトル

ジアリールエテン誘導体の光開環反応に及ぼす 金ナノ粒子の光反応増強効果

(阪市大院工*, 愛媛大院理工**) ○西 弘泰*, 朝日 剛**, 小島 誠也*

【序】近年、金属ナノ粒子やナノ構造体の光捕集機能を利用した効率的な光反応に注目が集まっている。これは、金属ナノ粒子やナノ構造体に光を照射した際に、局在型表面プラズモン共鳴 (LSPR) によって粒子近傍やナノギャップ間に強い局在電場が生じることに由来している。既に、Misawa や Tsuboi らによってインコヒーレント光を用いた金ナノギャップ間における多光子反応などが報告されており、金属ナノ粒子およびナノ構造が高効率な光反応増強場として機能することが示されている[1][2]。しかしながら、これらを光化学反応の促進に結び付けた例は未だ少なく、増強場の空間分布や粒径依存性、照射波長依存性などを実験的、系統的かつ定量的に評価している研究例はない。金属ナノ粒子近傍における光化学反応の厳密な評価を行うためには、対象とする光反応性分子と金属ナノ粒子との位置関係を明確に定義できる系を構築し、それらを用いて反応を解析する必要がある。

我々は図1に示すようなフォトクロミックジアリールエテンポリマー (poly(DE)) で覆われた金ナノ粒子 (Au-poly(DE)) を用いることによって、ジアリールエテンの光開環反応が金ナノ粒子の近傍において促進されることを示し、それらをダブルシェルモデルを用いて解析することに成功している[3]。このコア・シェル型複合体は有機溶媒に分散できるだけでなく、金ナノ粒子とジアリールエテン分子との位置関係が明確に定義されているため、簡便な分光法によって金ナノ粒子近傍におけるジアリールエテンの光開環反応を評価することができる。本研究では、金ナノ粒子の光反応増強効果についてより深い知見を得るために、図1に示すように粒子とジアリールエテンとの距離、粒径、用いるジアリールエテンの構造および照射波長を様々に変化させることによって、光反応増強効果にどのような影響を与えるかを実験的に検証し、光化学反応の効率化に最適な条件の探索を試みた。

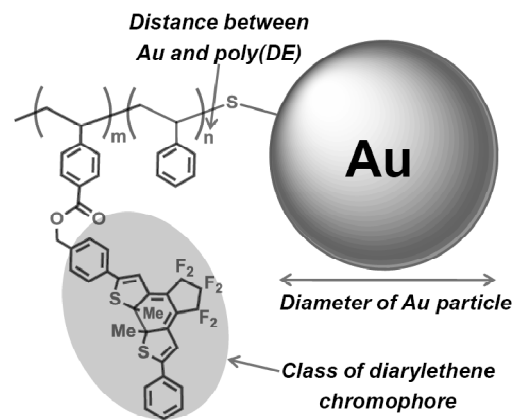


Figure 1. Schematic illustration of Au-poly(DE) ($n = 0$) or Au-poly(St)-block-poly(DE) ($n > 0$) and factors to affect the promotion of the photocycloreversion reaction of diarylethene.

【実験】金ナノ粒子を被覆する poly(DE)は、対応する種々のジアリールエテンを側鎖に有するスチレンモノマーを 1-フェニルエチルジチオベンゾエートおよび 2,2'-アゾビス(2,4,4-トリメチルペンタン) 存在下で RAFT 重合することにより合成した。また、得られた poly(DE)をマクロ RAFT 剤として用いることによって poly(DE)とポリスチレン (poly(St)) とのブロック共重合体 (poly(DE)-block-poly(St)) を合成した。続いて RAFT 重合によって末端に導入されたジチオベンゾエート基を水素化ホウ素ナトリウムで還元し、金と結合するチオール基とした[4]。コアとなる金ナノ粒子の粒径は、B Brust 法、クエン酸還元法、リンゴ酸還元法などの各種合成法によって制御し、チオール末端を有する poly(DE)および poly(DE)-block-poly(St)で粒子を被覆することによって

図1に示すような Au-poly(DE)および poly(DE)-*block*-poly(St)で覆われた金ナノ粒子 (Au-poly(St)-*block*-poly(DE)) を得た。金ナノ粒子近傍における各種 poly(DE)の光開環反応性は、光照射に伴う Au-poly(DE)の吸収スペクトル変化と、金ナノ粒子が存在しない状態の poly(DE)の吸収スペクトル変化を比較することにより行った。

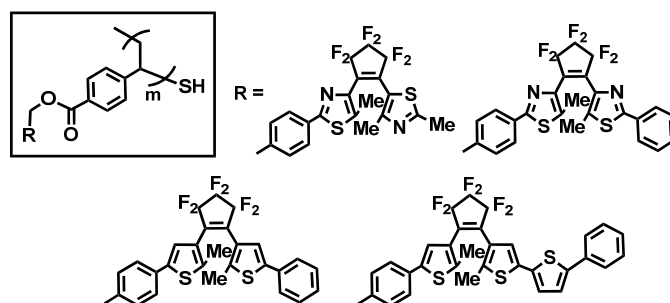


Figure 2. Class of diarylethene chromophore on the side chain of poly(DE) used in this study.

【結果と考察】金の部分の粒径が約 14 nm の Au-poly(DE)を用いて 600 nm の可視光照射に伴う光開環反応を解析したところ、金がない状態と比べて平均約 1.4 倍の速度で反応が進行していることが明らかとなった。同様に粒径 41nm の Au-poly(DE)を用いて解析を行ったところ、金ナノ粒子近傍において 5 倍程度の増強が示唆された。一方、粒径約 3-4 nm の Au-poly(DE)を用いた際には反応の増強は認められなかった。これにより、金ナノ粒子による光開環反応の増強効果は粒径に大きく依存していることが明らかとなった。次に、粒径約 14 nm の Au-poly(St)-*block*-poly(DE)を用いることによって増強効果の距離依存性について検討を行った。poly(St)部分の重合度が 56 の時、poly(DE)は金ナノ粒子の表面から十分離れているため光開環反応の増強は見られなかったが、重合度が 9 の際には平均 1.2 倍程度の増強が見られた。poly(St)部分が存在しない Au-poly(DE)を用いた場合には光開環反応速度の増強が確認されたことから、金ナノ粒子の増強効果は粒子からの距離に依存していることが明らかとなった。これらの結果は、光照射により生じる金ナノ粒子の光増強電場が粒子近傍で局所的に発生しており、粒径が大きいほど電場強度が強くなるという事実と一致する。

続いて、poly(DE)のジアリールエテン部分を図2に示すように様々な構造に変化させることによって、増強効果の分子構造依存性および照射波長依存性について検討を行った。粒径約 14 nm の各々の Au-poly(DE)を用いて光開環反応の増強率を比較したところ、ジアリールエテンの構造や光反応量子収率の違いによる著しい差異は見られなかった。一方、照射波長を 450 nm から 600 nm まで変化させたところ、図3に示すように長波長側の光を照射した時ほど増強効果が大きくなる傾向が見られ、金ナノ粒子の LSPR バンドの形状から予想される傾向と異なっていることが明らかとなった。これは、LSPR バンド付近では金のバンド間遷移の寄与が大きく、増強効果につながる LSPR が十分に励起されていないためと考えられる。

【参考文献】

- [1] Ueno, K.; Juodkazis, S.; Shibuya, T.; Yokota, Y.; Mizeikis, V.; Sasaki, K. Misawa, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 6928-6929.
- [2] Tsuboi, Y.; Shimizu, R.; Shoji, T. Kitamura, N. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 12623-12627.
- [3] Nishi, H.; Asahi, T.; Kobatake, S. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 4564-4570.
- [4] Nishi, H.; Kobatake, S. *Chem. Lett.* **2008**, *37*, 630-631.

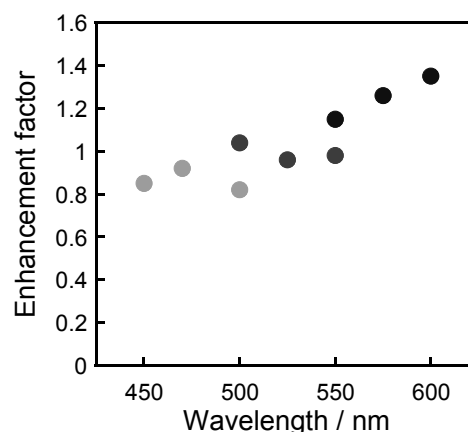


Figure 3. Relationship between irradiation wavelength and enhancement factor in the photocycloreversion reaction of poly(DE) in the vicinity of gold nanoparticle.

液相法により合成した金属ナノ粒子の光触媒担体への吸着と高分散担持

(東理大院総合化学) ○水野雅大、新井梨央、佐藤博茂、平山道世、根岸雄一

【序】

BaLa₄Ti₄O₁₅ や SrTiO₃:Rh などの光触媒は水を分解して水素・酸素を発生することが知られている。これらの光触媒には反応サイトとして作用する助触媒が必要であり、光触媒上にこの助触媒を担持させる方法としては含浸法などが一般的に用いられる。しかし、これらの方法により担持される金属助触媒ナノ粒子は比較的粒径が大きく、また粒径分布も広くなることが知られている。一方で液相還元法においては、液相中に有機分子の存在下で金属イオンを化学的に還元することで、粒径が小さくかつ粒径分布のせまいものとなる。この液相還元法により合成される金属ナノ粒子を助触媒として光触媒上に担持させることが可能となれば、表面積の増大による光触媒能の高活性化が見込まれ、また実際に液相還元法により合成した粒子を光触媒に担持させることで光触媒能が向上した報告例もある[1]。液相還元法ではサイズごとに金属ナノ粒子を合成することが可能であり、様々なサイズの助触媒ナノ粒子を担持させることで最も高活性を示す粒子サイズを明らかにすることも可能となる。本研究ではルテニウム酸化物助触媒に注目し、親水性配位子を用いて液相還元法によりルテニウムナノ粒子を合成し、光触媒上に化学吸着させた後に焼成処理により配位子を除去してさらに金属コアを酸化させ、光触媒上に高分散に金属ナノ粒子を担持させることに取り組んだ。また金ナノ粒子についても同様に合成・吸着・担持に取り組んだので報告する。

【実験】

酸化物ナノ粒子を液相還元法により合成することは困難であるため、ルテニウムについては 0 価のナノ粒子を合成した後、焼成することによりコアを酸化させることで酸化物ナノ粒子を合成した。まずヘキサクロルルテニウム酸カリウム水溶液に親水性ポリマーであるポリビニルピロリドン(PVP)を加えて 0°C で NaBH₄ を加えて、化学的に還元することにより PVP 保護ルテニウムナノ粒子 (Ru:PVP) を得た。合成した Ru:PVP の水溶液中に、光触媒である BaLa₄Ti₄O₁₅ 粉末を加えて攪拌し光触媒上にルテニウムナノ粒子を吸着させた。Ru:PVP を吸着させた光触媒を電気炉により真空中で焼成することにより配位子を除去し金属コアを酸化させてルテニウム酸化物ナノ粒子を光触媒上に担持させた。

金については、塩化金酸水溶液にテトラオクチルアンモニウムブロミドのトリフェニルホスフィン溶液を加えて金イオンを有機相に移動させた。この有機相にトリフェニルホスフィンを加えて反応させた後、NaBH₄ を加えて還元することで、トリフェニルホスフィン保護金 11 量体クラスターを合成した。この金 11 量体のクロロホルム溶液に親水性のチオールであるグルタチオンの水溶液を加えて 55°C で攪拌して配位子交換を行うことによりグルタチオン保護金クラスター (Au₂₅(SG)₁₈) を合成した。この水溶液に同様に BaLa₄Ti₄O₁₅ 粉末を加えて攪拌し光触媒上に金ナノ粒子を吸着させた。

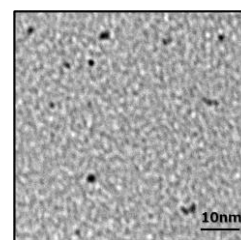


図 1. Ru:PVP の TEM 画像

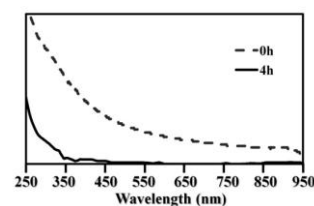


図 2. Ru:PVP 水溶液の UV-vis スペクトル

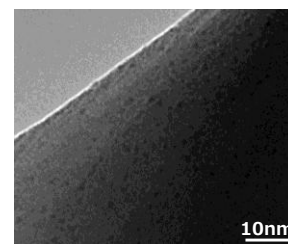


図 3. 焼成後の光触媒の TEM 画像

【結果と考察】

合成した Ru:PVP の透過型電子顕微鏡画像を図 1 に示す。粒径 1.5 ± 0.6 nm の Ru:PVP が観測された。合成した Ru:PVP の水溶液に光触媒を加えて 4 時間攪拌後の水溶液の UV-vis スペクトルを図 2 に示す。攪拌後に吸光度が減少していることから、水溶液中に溶媒和して存在していた Ru:PVP が光触媒上に吸着したことが確認できた。これは PVP 分子のもつカルボニル基の酸素原子が金属酸化物光触媒表面の水酸基の水素原子と水素結合を形成することにより化学吸着していると考えられる。

焼成処理後の光触媒の透過型電子顕微鏡画像を図 3 に示す。粒径 1.4 ± 0.1 nm のルテニウム粒子が観測された。このことから、光触媒上に化学吸着させた Ru:PVP 粒子が凝集を起さずに加熱により配位子のみを除去して担持されたことが確認できた。このルテニウム粒子を担持させた光触媒の X 線光電子分光スペクトルを図 4 に示す。ルテニウムの 0 価に帰属されるピークよりも酸化側にシフトしたピークが観測された。したがって、焼成することで配位子を除去し、0 価であったコアが酸化されて光触媒上に担持されたことが確認できた。

Au₂₅(SG)₁₈ を化学吸着させた後の光触媒の透過型電子顕微鏡画像を図 5 に示す。粒径 1.5nm の粒子が光触媒上に高分散に吸着されていることが確認できた。この光触媒を焼成して配位子除去後の光触媒の透過型電子顕微鏡画像を図 6 に示す。観測された粒子は粒径が 1.8nm であり、吸着時と同様に高分散に光触媒上に担持されていることが確認できた。

この金 25 量体クラスターを担持させた光触媒について、光触媒活性を測定した結果を表 1 に示す。担持量を従来の方法により担持された金粒子(*)と同じく光触媒に対して 0.5wt% の金 25 量体クラスターを担持させたところ、従来の方法よりも液相還元法により合成した金 25 量体クラスターのほうが水素発生、酸素発生については活性が増大したことが確認できた。

今後はこれらの助触媒ナノ粒子をサイズごとに合成し、さらにそれぞれ担持量を振り分けて担持させたものの光触媒活性を測定することで、最も高活性となるサイズと担持量を明らかにしていく予定である。

本研究を進めるにあたり、光触媒活性の測定については東京理科大学理学部応用化学科工藤研究室に測定をしていただきました。この場をお借りして、心より感謝申し上げます。

[1] N.Sakamoto, H.Ohtsuka, T.Ikeda, K.Maeda, D.Lu, M.Kanehara, K.Teramura, T.Teranishi, K.Domen,

Nanoscale, 2009, 1, 106-109

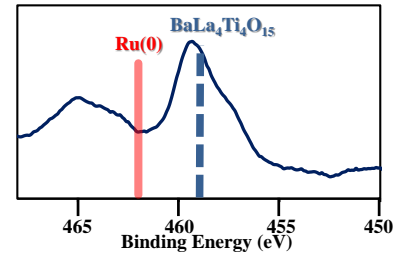


図 4. 焼成後の光触媒の XPS

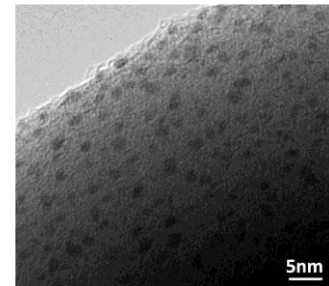


図 5. 吸着後の光触媒の TEM 画像

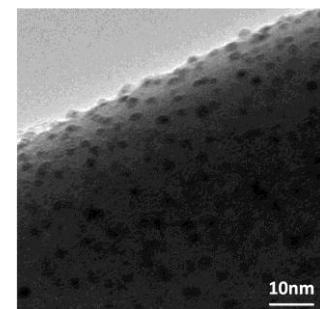


図 6. 焼成後の光触媒の TEM 画像

| Auを担持したBaLa ₄ Ti ₄ O ₁₅ | | |
|--|---------------------------|----------------|
| 助触媒 | 活性 / μmol h ⁻¹ | |
| | H ₂ | O ₂ |
| 未担持 | 5.1 | 2.5 |
| Au(0.5 wt%)* | 115 | 53 |
| Au(25) | 148 | 69 |

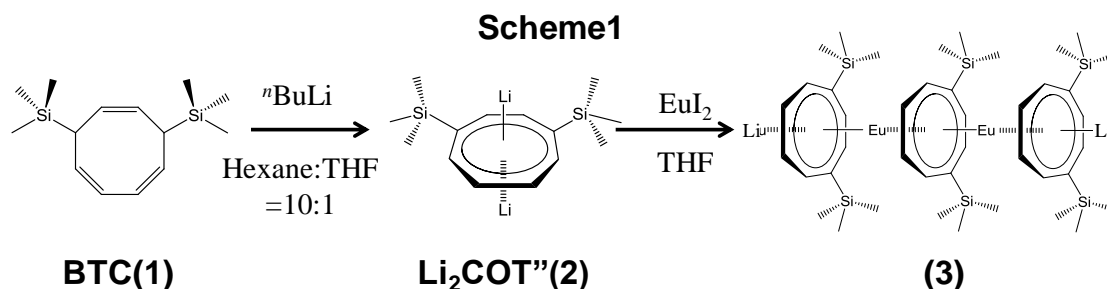
表 1. 金の光触媒活性

有機ランタノイド多層サンドイッチクラスターの大量合成と構造評価

(¹慶大理工, ²JST-ERATO) ○深澤駿 [1]・辻享志 [1]・杉山理恩[1]・角山寛規[1,2]・中嶋敦 [1,2]

【序】 気相中では、溶媒や酸素分子などのない環境下で反応物同士を化学反応させることができることから、液相中などの湿式法では合成が困難とされてきた新規な複合ナノクラスターが数多く創成されてきた。特にレーザー蒸発法と分子線技術の進展にともない、孤立金属原子（イオン）と有機分子とを直接反応させることが可能となり、遷移金属とランタノイド金属（Ln）を中心金属とした多様な有機金属ナノクラスターが合成されてきた[1]。たとえば、1,3,5,7-シクロオクタテトラエニル(COT²⁻)を有機配位子とした有機ランタノイドサンドイッチクラスター： $\text{Eu}_n\text{COT}_{n+1}$ は、気相中において銚打ち機構による逐次的な電荷移動反応を介して多層化が促進され、一次元多層サンドイッチ構造を形成することが示されている[2]。さらに、ランタノイドサンドイッチクラスターは、Ln 金属の 4f 軌道が 1 次元に並ぶことによって新奇な磁気特性ならびに高い誘電率を有することが、気相実験などによって見出されている[3]。これら気相実験の知見を踏まえて新奇ナノクラスターを機能性材料として展開する上では、気相法における生成量の少なさの課題を克服することが必要であり、サイズ・組成を制御した精密・大量合成手法の確立が必要である。本研究では、 Eu_nCOT_m クラスターを対象として湿式法によって大量合成する手法を開発し、合成物質の幾何構造の評価を行った。

【実験】 気相中で合成された Eu_nCOT_m クラスターが $\text{Eu}^{2+}\text{-COT}^{2-}$ を基本骨格とするイオン結合によって形成されているという気相実験での知見を踏まえて、有機溶媒中で Eu カチオンと COT 誘導体アニオンとを錯形成させるという反応スキームに基づく合成法を新たに提案する。 Eu^{2+} が Eu^{3+} に酸化されることを防ぐため、反応操作は全て Ar 雰囲気下（酸素濃度： < 0.55 ppm）において行い、合成反応の溶媒には脱水溶媒を使用した。全反応手順を Scheme 1 に示す。最終生成物質の溶解性の向上を目的として、COT 環にトリメチルシリル基を 2 か所導入した有機配位子(COT^{'''})を反応に用いた。第一段階として COT^{'''} 前駆体である 5,8-Bis(trimethylsilyl)cycloocta-1,3,6-triene (BTC)(**1**) 溶液に ⁿBuLi を滴下して脱プロトン化させることで(**2**)を生成させた。(2)に対して 0.5 当量のヨウ化ユウロピウム (EuI_2)を THF 溶液として加えることで、 Eu^{2+} と $\text{COT}^{'''2-}$ を錯形成させ、 $\text{Eu-COT}^{'''}$ クラスターを生成させた。減圧濃縮により溶媒を除去後、ヘキサンによって生成物 (**3**) を抽出し、ヘキサンに不溶の副生成物(**4**)と分離した。生成物の化学組成は X 線光電子分光法 (XPS) とレーザー脱離イオン化 (LDI) 質量分析によって評価した。



【結果・考察】

精製後に得られた生成物(3)と沈殿した副生成物(4)のXPSスペクトルを図1に示す。生成物(3)のスペクトルには、137 eV付近にEuの4dに由来するピークが弱いながら観測され、加えてC、Siのピークが観測されることから、生成物(3)にはEuイオンとCOTⁿが含まれていることがわかった。一方、副生成物(4)のスペクトルは617 eV付近のIの3d^{5/2}に由来するピークと56 eV付近にLiの1sのピークが観測されることから副生成物(4)の固体はLiIであると考えられる。さらに(4)ではEuとSiがほとんど含まれていない。つまりXPS解析の結果は、Euイオンの配位子がIからCOTⁿに効率的に交換されたこと示している。

図2に生成物の負イオンLDI質量スペクトルを示す。測定においては試料を大気暴露することなく嫌気下で搬送した。スペクトルでは、 $m/z=655$ 付近に $[\text{Li}(\text{Eu}_1\text{COT}^n)_2]^-$ の強いシグナルが観察された。これはEuイオンが2つの有機配位子COTⁿに挟まれたサンドイッチ構造を有していることを示唆している。さらにこれに続いて Eu_1COT^n の質量数に対応する $m/z=400$ 間隔で $[\text{Li}(\text{Eu}_n\text{COT}^n)_{n+1}]^-$ のイオン系列が観測されることから、クラスター内では全てのEuイオンが2つのCOTⁿに配位されていると結論した。すなわち生成物(3)はEuイオンとCOTⁿが交互に連なった一次元多層サンドイッチ構造を有していると考えられる。

【まとめ】

液相における有機-ランタノイド多層サンドイッチクラスターの大量合成法を開発した。この手法による生成物は、 $\text{Li}_2[\text{Eu}_n\text{COT}^n]_{n+1}$ という組成であり、1次元サンドイッチ構造を有することが示唆された。

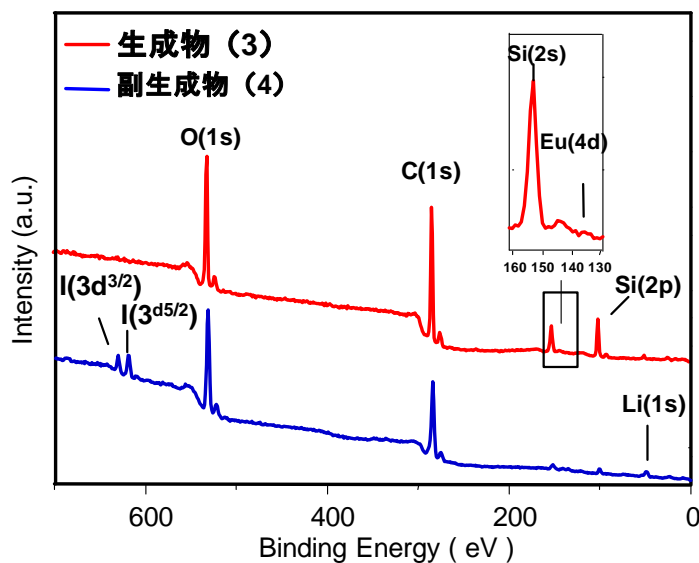


図1 生成物と副生成物のXPSスペクトル

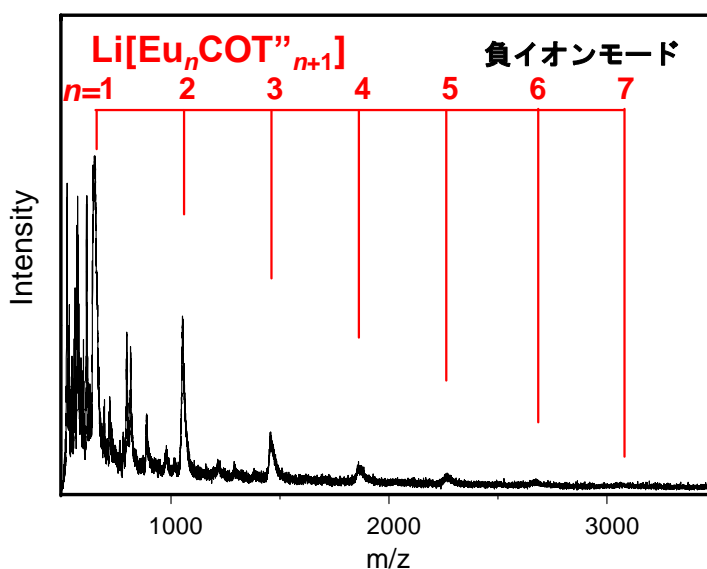


図2 生成物のLDI質量スペクトル

- [1] T. Kurikawa, Y. Negishi, F. Hayakawa, S. Nagao, K. Miyajima, A. Nakajima, and K. Kaya, *J. Am. Chem. Soc.* **120**, 11766 (1998).
- [2] N. Hosoya, T. Takegami, J. Suzumura, K. Yada, K. Koyasu, K. Miyajima, M. Mitsui, M. B. Knickelbein, S. Yabushita, and A. Nakajima, *J. Phys. Chem. A* **109**, 9 (2005).
- [3] K. Miyajima, M.B. Knickelbein, and A. Nakajima, *J. Phys. Chem. A* **112**, 366 (2008).

負イオン光電子分光法による 遷移金属-ベンゼン有機金属クラスターの電子状態の解明

(慶大理工*, JST-ERATO**) ○増渕継之助*, 大井克也*, 中嶋敦***

【序】平面構造を有する有機配位子と遷移金属原子からなる複合クラスターは、有機配位子の π 軌道と金属原子の d 軌道による共有結合や、有機配位子の平面と金属による密なイオン結合が形成されることから、サイズ特異的な幾何構造や電磁的性質を発現することが期待されている。実際、バナジウム-ベンゼン有機金属クラスターとユウロピウム-シクロオクタテトラエン有機金属クラスターは、それぞれ共有結合とイオン結合により有機配位子と金属が交互に一次元状に配列した多層サンドイッチクラスターであることがわかっている[1]。また、これらの有機金属クラスターでは、磁気モーメントと分極率が多層化によって加性的に増加するといった、興味深い電子物性が見出されている[2]。

このうち共有結合性のバナジウム-ベンゼン有機金属クラスターでは、バナジウム原子の d 軌道とベンゼン配位子の π 軌道によって、サンドイッチ構造内に非局在化した結合性 $d\delta$ 軌道を形成し、多層化によって一次元状の擬似バンド構造を形成することが知られている[3,4]。例えば、バナジウム-ベンゼンクラスターを光イオン化すると、この擬似バンド構造の上端から電子脱離が起こって正イオンになることから、多層化に伴ってバナジウム-ベンゼンクラスターのイオン化エネルギーは大きく低下する[3]。一方、バナジウム-ベンゼンクラスターの負イオンは、1:2組成の V_1Bz_2 クラスターの電子親和力が負であるために[5]、多層サンドイッチ構造のクラスター負イオンの生成が困難であると考えられてきた。そこで本研究では、バナジウム-ベンゼンクラスターの負イオンを効率的に生成する方法を確立して光電子スペクトルを測定するとともに、バナジウム-ベンゼンクラスターにおける反結合性 $d\delta^*$ 軌道のサイズ依存性について報告する。

【実験方法】クラスター生成部の模式図を図1に示す。バナジウム金属試料棒に Nd^{3+} :YAGレーザーの第2高調波(10 Hz, 532 nm)をレンズ集光して照射し、試料のプラズマ蒸気を生成させた。反応槽にヘリウムガスで希釈したベンゼン蒸気(0.5-2 atm)をパルスバルブにより導入し、別のパルスバルブから噴出するヘリウムガス(10-50 atm)によってプラズマ蒸気とともに真空中に押し出すことで、バナジウム-ベンゼン有機金属クラスターを生成させた。なお、負イオンクラスターを効率的に生成させるために、電子銃(電子の運動エネルギー: 200-300 eV)を用いて中性クラスターに電子付着し、負イオン化させた。

生成した負イオンクラスターを、飛行時間型質量分析器(TOF-MS)により質量選別し、それぞれの負イオンに Nd^{3+} :YAGレーザーの第3高調波(10 Hz, 355 nm)を照射することで光電子を脱離させた。そして、光電子の運動エネルギーを磁気ボトル型エネルギー分析器によって計測し、各クラスター負イオンの光電子スペクトルを測定した。

【結果と考察】図2に、バナジウム-ベンゼンクラスター負イオンの質量スペクトルを示す。 V_1Bz_2 クラスターは電子親和力が負であるために観測されていないものの、様々な負イオン $V_nBz_m^-$ が観測された。中性状態のバナジウム-ベンゼンクラスター V_nBz_m の場合、両端がベンゼン分子であ

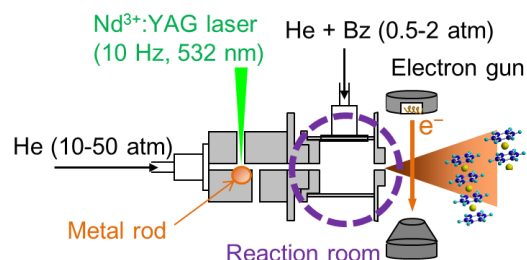


図1. クラスター生成部の模式図。

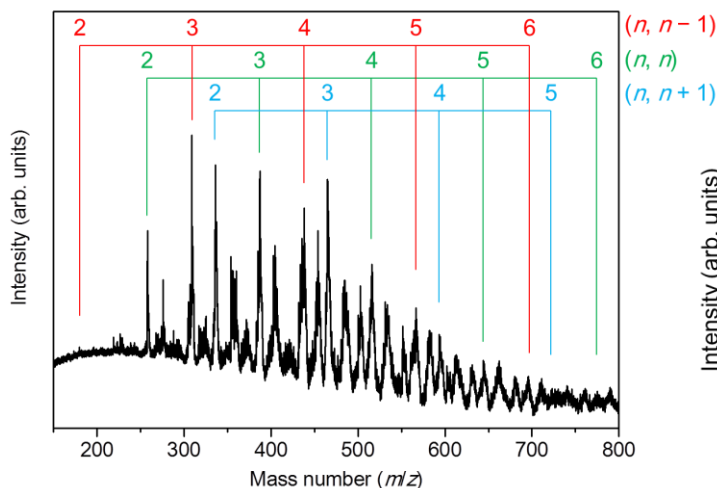


図 2. $V_nBz_m^-$ の質量スペクトル.

るフルサンドイッチ型 $(n, m) = (n, n + 1)$ の多層サンドイッチクラスター, および両端からベンゼン分子が 1 個, 2 個脱離した $(n, m) = (n, n), (n, n - 1)$ のクラスターが選択的に生成することが報告されている[1]. この負イオン $V_nBz_m^-$ の質量スペクトルにおいても, 図中に表記したとおり同様のサイズのクラスターが選択的に生成することがわかった.

図 3 に, バナジウム-ベンゼンクラスターのうち, フルサンドイッチ型である $V_nBz_{n+1}^-$ を対象に測定した光電子スペクトル ($n = 2-5$) を示す. スペクトルの立ち

上がりから, $V_2Bz_3, V_3Bz_4, V_4Bz_5, V_5Bz_6$ の電子親和力をそれぞれ 0.3 eV, 1.0 eV, 1.3 eV, 1.3 eV と評価した. なお, 理論計算によれば, V_1Bz_2 の電子親和力は -0.3 eV と見積もられている. このことから, $V_nBz_{n+1}^- (n \geq 1)$ の電子親和力がクラスターサイズに伴い増加することがわかった.

バナジウム-ベンゼンクラスターでは, 負イオン化において電子の入り得る軌道として, バナジウム原子上に局在化した非結合性 $d\sigma$ 軌道と, サンドイッチ構造内に非局在化した結合性 $d\sigma$ 軌道の反結合性 $d\delta^*$ 軌道がある. イオン化エネルギー測定や理論計算からすでに明らかになっている知見をもとに[3,4], 非結合性 $d\sigma$ 軌道と反結合性 $d\delta^*$ 軌道のサイズ依存性を考えると図 4 のように描ける. すなわち, 余剰電子は図 4 の反結合性 $d\delta^*$ 軌道に収容されてクラスター負イオンが生成され, $d\delta^*$ 軌道の擬似バンド構造の下端が光電子スペクトルの立ち上がりとして観測された結果, 電子親和力にクラスターサイズ依存性が現れたと考えることができる.

【参考文献】

- [1] A. Nakajima and K. Kaya, J. Phys. Chem. A **104**, 176 (2000).
- [2] K. Miyajima, S. Yabushita, M. B. Knickelbein, and A. Nakajima, J. Am. Chem. Soc. **129**, 8473 (2007).
- [3] K. Miyajima, K. Muraoka, M. Hashimoto, T. Yasuike, S. Yabushita, and A. Nakajima, J. Phys. Chem. A **106**, 10777 (2002).
- [4] T. Yasuike and S. Yabushita, J. Phys. Chem. A **103**, 4533 (1999).
- [5] K. Judai, M. Hirano, H. Kawamata, S. Yabushita, A. Nakajima, and K. Kaya, Chem. Phys. Lett. **270**, 23 (1997).

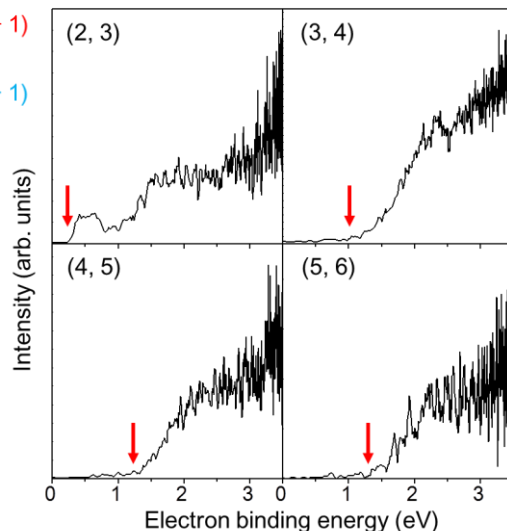


図 3. $V_nBz_{n+1}^- (n = 2-5)$ の光電子スペクトル. 下向きの矢印はスペクトルの立ち上がりを示している.

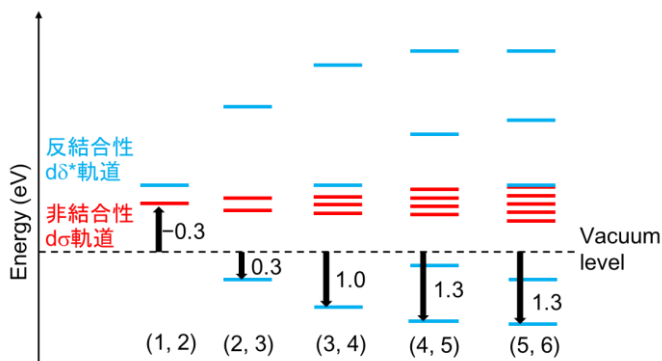


図 4. $V_nBz_{n+1}^-$ の擬似バンド構造.

セレンラート保護 $\text{Au}_{25}(\text{SeR})_{18}$ の精密合成と構造及び安定性

(東理大院総合化学) ○藏重亘, 上村宇慶, 根岸雄一

【序】

1nm 程度のコアサイズをもつ小さな金クラスターは、バルク金では見られないサイズ特異的な性質を示すことから、次世代の機能性材料として大きな注目を集めている。なかでもチオラート (RS) によって保護された金クラスター ($\text{Au}:\text{SR}$) は、最も研究の行われている物質系の一つである。これらのクラスターについては、最近では、 $[\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}]^{-}$ 、 $[\text{Au}_{38}(\text{SR})_{24}]^0$ 、 $[\text{Au}_{102}(\text{SR})_{44}]^0$ 、 $[\text{Au}_{144}(\text{SR})_{60}]^0$ などのクラスターを高純度で単離/合成することが可能となり、その構造や物性に関しても深い理解が得られてきている。例えば、 $[\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}]^{-}$ は、 Au_{13} コアの周りを 6 個の $[\text{S}(\text{R})-\text{Au}-\text{S}(\text{R})-\text{Au}-\text{S}(\text{R})]$ オリゴマーが覆った構造 ($\text{Au}_{13}[\text{Au}_2(\text{SR})_3]_6^{-}$) であることが明らかにされた (図 1)。また、 $\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}$ は、フォトルミネッセンスや常磁性など、バルク金ではみられない物性を発現していることが明らかにされている。一方で、配位子にセレンラート (RSe) を用いた場合には、配位子にチオラートを用いた場合と比べ、配位子と金原子との間の結合が共有結合的になることが指摘されている。また、それゆえ、 $\text{Au}:\text{SeR}$ クラスターは $\text{Au}:\text{SR}$ クラスターよりさらに高い安定性を示すことが指摘されている。しかしながら、配位子の違いがクラスターの結合様式や安定性に与える影響については多くの議論がある。そうした影響を明らかにする上では、 $\text{Au}:\text{SeR}$ クラスターについても化学組成の規定されたクラスターを単離し、単離されたクラスターを対象に研究を行うことが重要である。本研究では、セレンラート ($\text{C}_8\text{H}_{17}\text{Se}$) により保護された Au_{25} クラスター ($[\text{Au}_{25}(\text{SeC}_8\text{H}_{17})_{18}]^{-}$) を高純度で単離することに成功した。 $[\text{Au}_{25}(\text{SeC}_8\text{H}_{17})_{18}]^{-}$ は、 $[\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}]^{-}$ と同じ金属原子数及び配位子数をもつ化合物であり、配位子の変化がクラスターの基本的性質に与える影響について理解を得る上で、理想的な化合物である。単離された $[\text{Au}_{25}(\text{SeC}_8\text{H}_{17})_{18}]^{-}$ の幾何構造と結合様式及び安定性についても併せて報告する。

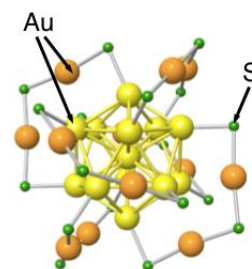


図 1. $\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}$ の構造. Au と S のみ示されている。

【実験】

配位子分子は既報の方法により合成した。 $\text{Au}:\text{SeR}$ クラスターは次のように合成した。まず、金イオン (AuCl_4^-) をテトラオクチルアンモニウムイオン (TOA^+) によりトルエン相に移動させた後、トルエン溶液に還元剤 (NaBH_4) を加え、 TOA^+ 保護金クラスター ($\text{Au}:\text{TOA}^+$) を調製した。次に、トルエン溶液中にて $\text{Au}:\text{TOA}^+$ クラスターを ($\text{C}_8\text{H}_{17}\text{Se}$)₂ と反応させ、 $\text{Au}:\text{SeR}$ クラスターの混合物を調製した。調製溶液を真空乾燥させた後、これにアセトン-アセトニトリル (1:1) を加え目的のクラスターを抽出した。抽出成分を紫外可視吸収分光、エレクトロスプレーイオン化 (ESI) 質量分析、レーザー脱離イオン化 (LDI) 質量分析、熱重量分析 (TGA)、透過型電子顕微鏡観測 (TEM)、粉末 X 線構造解析、X 線光電子分光により評価した。また、抽出成分の TGA 曲線を $[\text{Au}_{25}(\text{SC}_8\text{H}_{17})_{18}]^{-}$ のそれと比較し、両者の固体状態での熱に対する安定性を比較した。

【結果及び考察】

図 2(a) に抽出成分の紫外可視吸収スペクトルを示す。生成物の吸収スペクトルは、1.2 – 2.0 eV のエネルギー領域で強い吸収を示した。こうしたスペクトルの特徴は、 $[\text{Au}_{25}(\text{SC}_8\text{H}_{17})_{18}]^{-}$ のそれ (図 2(a)) 及びこれまで報告されてきた $[\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}]^{-}$ のそれらと良く似ている。図 2(b) に抽出成分の負イオンモードの ESI 質量スペクトルを示す。質量スペクトル中には $[\text{Au}_{25}(\text{SeC}_8\text{H}_{17})_{18}]^{-}$ に帰属されるピークのみが観測された。このピークの同位体分布は $[\text{Au}_{25}(\text{SeC}_8\text{H}_{17})_{18}]^{-}$ について計算されるそれとよく一致した (図 2(b))。生成物の熱重量分析により得られた金属と有機分子の比率 (55.1%、44.9%) も、 $[\text{Au}_{25}(\text{SeC}_8\text{H}_{17})_{18}]^{-}$ について計算されるそれ (55.6%、44.4%) と良く一致した。生成物の透過型電子顕微鏡 (TEM) 写真においては、1nm 程度 (~ 30 原子) の粒径の粒子のみが観測された。これらの全ての結果は、1) 抽出されたクラスターは $[\text{Au}_{25}(\text{SeC}_8\text{H}_{17})_{18}]^{-}$ の化学組成を有していること、2) 本実験手法により、

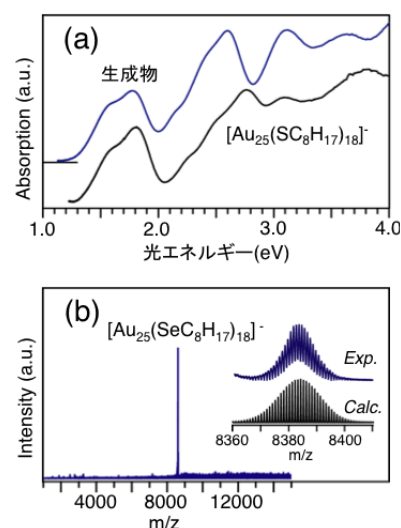


図 2. 生成物の (a) 光学吸収スペクトルと (b) ESI 質量スペクトル. (a) には比較のため、 $[\text{Au}_{25}(\text{SC}_8\text{H}_{17})_{18}]^{-}$ の光学吸収スペクトルも示している。

[Au₂₅(SeC₈H₁₇)₁₈]⁻が高純度で単離されたこと、を示している。

単離されたクラスターの幾何構造については、Au₂₅(SR)₁₈と金属原子数及び有機分子数が同じであることから Au₂₅(SR)₁₈と類似した幾何構造、すなわち[Au₂₅(SeC₈H₁₇)₁₈]⁻は Au₂₅(SR)₁₈ (図 1) のチオラートがセレンラートに置き換わった構造を有していると考えられる。実際、[Au₂₅(SeC₈H₁₇)₁₈]⁻と[Au₂₅(SC₈H₁₇)₁₈]⁻の紫外可視吸収スペクトルを比較すると、金属コア由来の吸収に帰属されるピーク(1.2-2.0 eV)の形状は[Au₂₅(SC₈H₁₇)₁₈]⁻のそれとよく似ている(図 2(a))。それに対して、オリゴマー由来の軌道からの遷移に帰属される吸収ピーク(2.5-3.0 eV)は異なる形状となっている。このことは、両者は類似した金属コアをもち、オリゴマー中の有機配位子だけが異なっていることを示している。我々は、[Au₂₅(SeC₈H₁₇)₁₈]⁻の幾何構造についてさらに深い理解を得るため、[Au₂₅(SeC₈H₁₇)₁₈]⁻の LDI 質量スペクトルを測定した。図 3(a)に[Au₂₅(SeC₈H₁₇)₁₈]⁻の負イオンモードの LDI 質量スペクトルを示す。[Au₂₅Se₁₂]⁻に帰属されるピークが最も強いイオン強度で観測された。[Au₂₅(SR)₁₈]⁻については、レーザー照射により、[Au₂₅(SR)₁₈]⁻ → [Au₂₅S₁₂]⁻ + 6S + 18R の反応が進行するため、LDI 質量スペクトル中においては、C-S 解離とともに 6 個の S 原子が脱離した[Au₂₅S₁₂]⁻が最も強いイオン強度で観測される。図 3(a)に示すとおり、[Au₂₅(SeC₈H₁₇)₁₈]⁻の LDI 質量スペクトルにおいても同様に、C-S 解離とともに 6 個の Se 原子が脱離した[Au₂₅Se₁₂]⁻が最も強いイオン強度として観測された。このことは、[Au₂₅(SeC₈H₁₇)₁₈]⁻は Au₂₅(SR)₁₈と同様な骨格構造 (Au₁₃[Au₂(SeC₈H₁₇)₃]₆) を有していることを強く示唆している。[Au₂₅(SeC₈H₁₇)₁₈]⁻の粉末 X 線回折パターンからもこうした解釈を強く支持する結果が得られた(図 3(b))。以上、紫外可視吸収スペクトル、LDI 質量スペクトル、粉末 X 線回折パターンより、[Au₂₅(SeC₈H₁₇)₁₈]⁻は [Au₂₅(SR)₁₈]⁻と同様な幾何構造 (Au₁₃[Au₂(SeC₈H₁₇)₃]₆) を有していると解釈される。

Au:SeR クラスターにおいては、Au:SR クラスターと比べ、金属と配位子の間の結合が共有結合的になることが指摘されている。実際、XPS スペクトルの測定より、[Au₂₅(SeC₈H₁₇)₁₈]⁻においては[Au₂₅(SC₈H₁₇)₁₈]⁻と比べ、金原子から配位子への電荷移動が減少していることが示された。図 3(c)に[Au₂₅(SeC₈H₁₇)₁₈]⁻と[Au₂₅(SC₈H₁₇)₁₈]⁻の Au 4f スペクトルを示す。[Au₂₅(SR)₁₈]⁻においては、Au から SR へ部分的な電荷移動が生じているため、Au 4f ピーク(84.5 eV)は Au(0) (84.0 eV) よりも酸化側にて観測される(図 3(c))。[Au₂₅(SeC₈H₁₇)₁₈]⁻についても、Au 4f ピーク(84.2 eV)は酸化側にて観測されたものの、そのピーク位置は Au(0)のエネルギーに近い位置にて観測された。図 3(d)に[Au₂₅(SeC₈H₁₇)₁₈]⁻の Se 3d ピークを示す。Se 3d ピーク(54.9 eV)もアルカンジセレンド (RSe)₂ の Se 3d ピーク(55.3 eV)と近い位置にて観測された。これらの結果は、[Au₂₅(SeC₈H₁₇)₁₈]⁻においては、金原子から配位子への電荷移動が殆ど生じていないことを示している。すなわち、Au-Se(R)間の結合は、Au-S(R)間の結合より、共有結合性が強くなっていることを示している。

図 3(e)に[Au₂₅(SeC₈H₁₇)₁₈]⁻と[Au₂₅(SC₈H₁₇)₁₈]⁻の TG 曲線を示す。この曲線において、曲線の立ち下がりには有機配位子が溶融する温度を示す。図 3(e)より、有機配位子が溶融し始める温度は、[Au₂₅(SeC₈H₁₇)₁₈]⁻及び[Au₂₅(SC₈H₁₇)₁₈]⁻についてそれぞれ 153.7°C及び 176.2°Cであることが分かった。このことは、[Au₂₅(SeC₈H₁₇)₁₈]⁻においては[Au₂₅(SC₈H₁₇)₁₈]⁻よりも先に有機配位子が溶解し始めることを示している。すなわち、[Au₂₅(SeC₈H₁₇)₁₈]⁻は少なくとも熱溶解に対しては、[Au₂₅(SC₈H₁₇)₁₈]⁻よりも不安定であるということを示している。

以上のように、[Au₂₅(SeC₈H₁₇)₁₈]⁻を単離することに成功し、単離されたクラスター同士の間で基本的性質を比較することで、1) 保護分子にセレンラートを用いるとチオラートを用いた場合と比べて、金原子と配位子との間の共有結合性が強くなること、2) しかしながら、少なくとも熱溶解に対する安定性に対しては必ずしも向上するわけではないということが明らかになった。今後は、他の要因に対する安定性についても検討を行うとともに、安定性に差が生じる要因についても明らかにしてゆきたいと考えている。

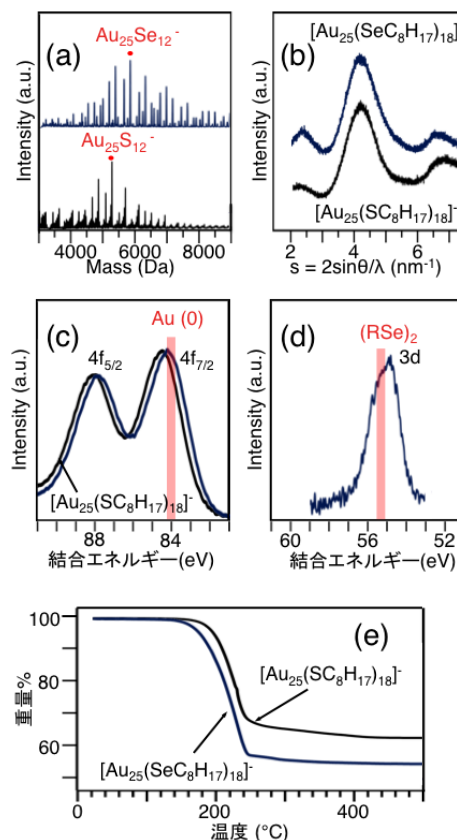


図 3. 生成物の (a)LDI 質量スペクトル、(b)XRD パターン、(c)Au4f スペクトル、(d)Se3d スペクトル及び(e)TGA 曲線。比較のため、(a)-(c)、(e)には[Au₂₅(SC₈H₁₇)₁₈]⁻に対して得られた結果も示している。

サイズ制御されたシリコンクラスターの選択的調製法の検討

(東理大院総合化学) ○小林宏成、根岸雄一

【序】ポーラスシリコン (pSi) からの発光観測の報告を受け世界はそこに秘められた秩序と考え得るその後の展開に魅せられ大いに沸いた。pSi の発光の起源を探っていくうちにどうも構造を微細化したシリコンはあたかも直接遷移型半導体であるかのように振る舞い発光強度が増大するとの報告が相次いだ。そのような報告に加えシリコンは生体に対して無害であり、資源量が豊富かつ安価という優れた特徴をもつ材料であるため、こうしたゼロ次元あるいは一次元の発光性シリコンを使った、既存の集積回路を上回る機能・速度・消費電力性能が期待される発光素子を実装した次世代 LSI や、生体に安全な蛍光マーカーなどへの応用が研究されている。そういった応用研究がある一方で、そもそもなぜナノスケールのシリコンは発光するのかという基本的な問いに答えるべく多くの研究資源が投入されてきたが未だに決着はついていない。これは単一の物質ではなく様々な化学組成とサイズから成る複雑な系を対象に測定が行われてきたためである。逆に混合物からシリコンクラスターをサイズ(コアの構成原子数)や化学組成に関して系統立てて単離できれば、シリコンクラスターの発光メカニズムに関して深い理解が得られる。上述の通りシリコンクラスターについてはそのような高分解能な分離の報告はない。一方で近年、金クラスターについて電気泳動法や、高速液体クロマトグラフィーによって構成原子数毎に高分解能に分離できることが報告された。また、シリコンと同族の炭素から成るクラスター(高次フラーレン)についてゲル浸透クロマトグラフィーを用いることで同様な高分解能な分離が達成されたとの報告がある。そこで本研究ではナノスケールのシリコンクラスターについて、ゲル浸透クロマトグラフィーによってサイズ制御することに取り組んだ。

【実験】珪化マグネシウム (Mg_2Si) をオクタンに懸濁させ、これに臭素 (Br_2) を加え加熱還流することでシリコンクラスターを調製した。調製したクラスターはゲル浸透クロマトカラムにより3つのフラクション (1-3) に分離した(図1)。流体力学直径にしておよそ 1nm ~ 9nm のクラスターを分離できるよう、カラムは分画分子量 500 ~ 20000 Da の Waters 社製 Styragel HR2 を使用した。移動相にはトルエンを使用し、流量は 0.5 ml/min に設定した。各々のフラクションを透過型電子顕微鏡観測 (TEM)、X線光電子分光 (XPS)、紫外可視吸収分光、蛍光分光により評価した。

【結果と考察】1-3 を XPS により分析した結果、各々について $Si2p_{3/2}$ に帰属されるピークが観測された(図2)。また化学シフトから、酸化された Si であることがわかった。図3に各フラクションの TEM の観測結果を示す。1, 2, 3 いずれの試料についても粒子のみ観測され、粒径はそれぞれ 4.4 ± 1.22 nm, 2.0 ± 0.54 nm, 1.8 ± 0.97 nm であった。以上より 1-3 はシリコンクラスターであることが確認された。また XPS は固体・液体試料表面から数百 pm ~ 数 nm 程度の深さまでの層に関する情報を得る分析手法であるので、1-3 は表面のみが酸化された、あるいはコアまで酸化されたシリコンクラスターであると考えられる。ゲル浸透クロマトグラフィー (GPC) の原理から予想された通り 1, 2, 3 となるにつれて

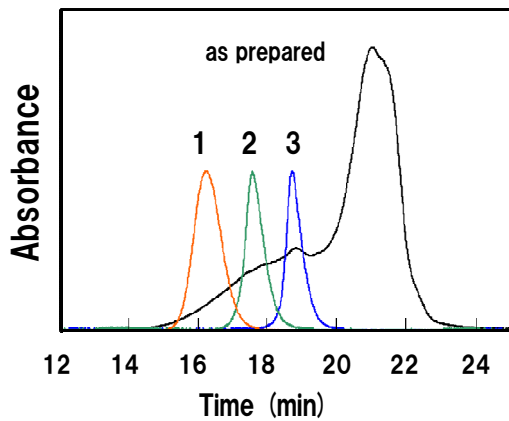


図 1. GPC クロマトグラム

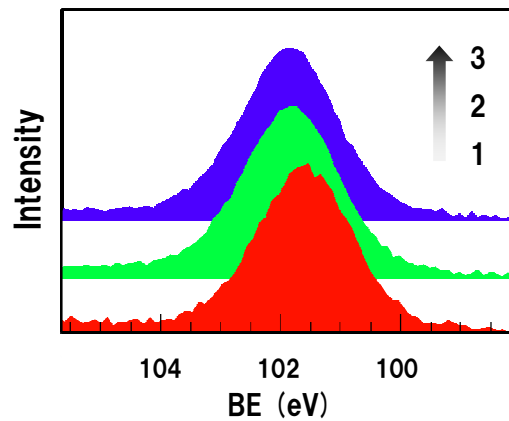


図 2. 1-3 の X 線光電子スペクトル

サイズの減少していく傾向が確認できた。しかしながら **3** を詳細に見てゆくと、**1** のサイズとほぼ同等の粒子が一部観測されており、このことは GPC の分析結果 (図 1 の **1** 及び **3** のクロマトグラムを参照) に矛盾する。これは試料を GPC カラムに通して **3** を分取してから TEM で観察するまでの間に、一次粒子の凝集を促す外的要因 (例えば電子線照射など) が作用したためと考えられる。このような凝集が **3** で観測されたのに対し、**2** は緩く凝集するにとどまり、個々の一次粒子のサイズは保たれていることから、小さなクラスターほど容易に凝集すると思われる。このことはシリコンクラスターのサイズ制御を超高水準で実現するには分離技術だけでなく物質の不動態化も検討する必要があることを示している。図 4 および図 5 にそれぞれ **1-3** のフォトルミネッセンススペクトル、紫外可視吸収スペクトルを示す。励起光には 280nm の紫外線を使用した。**1-3** にかけて極大発光波長と吸収端共に連続的にブルーシフトしてゆく様子が見て取れる。サイズ減少に伴いクラスター内の電子状態が離散化しバンドギャップが大きくなったためと解釈される。

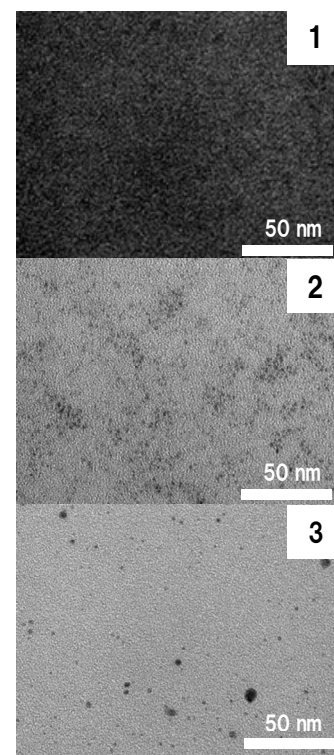


図 3. 1-3 の TEM による観察

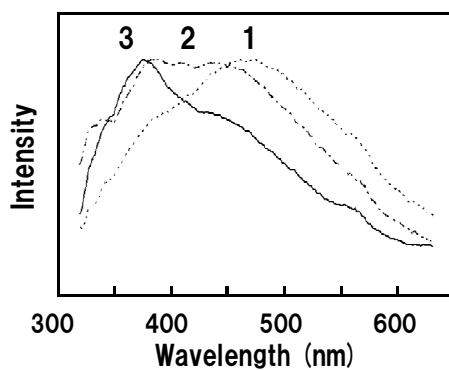


図 4. 1-3 のフォトルミネッセンススペクトル、溶媒はクロロホルム

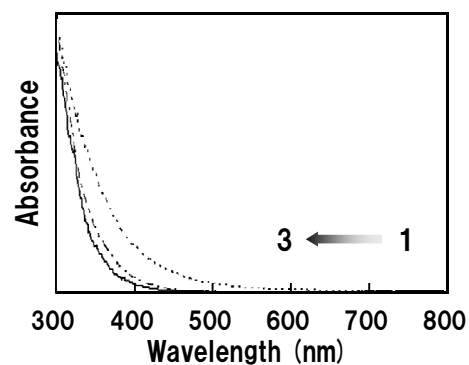


図 5. 1-3 の紫外可視吸収スペクトル、溶媒はヘキサン

3P071

フォントラップ分光法によるクロム 2 量体イオンの光吸収測定

(コンポン研¹、東理大²、豊田工大³、九大⁴)

江頭和宏¹、伊藤智憲^{1,2}、寺寄 亨^{3,4}

【序】クラスターの可視・紫外吸収スペクトルは幾何構造や電子構造に関する有用な情報を与える。微量な気相クラスターの光吸収を高感度に観測するため、我々は、線形イオントラップを用いたレーザー分光法を開発した[1-3]。質量選別した孤立クラスターイオンを線形 RF イオントラップに捕捉した上で、さらに分光測定手法としてフォントラップ分光法を適用し、光吸収の直接測定を実現している。フォントラップ法は、試料の光吸収によって共振器の光閉じ込め寿命が短縮されることを測定原理とする計測法であり、原理的に光源の強度変動の影響を受けないために極めて高い感度が得られる。加えて、光解離を利用する間接的な吸収測定法で問題となる解離収率の影響がない点が、この直接測定法の特長である。

クロム 2 量体イオン Cr_2^+ に関しては、以下のような未解明の問題がある。(1) 第一原理計算によると、最安定な状態として強磁性的状態と反強磁性的状態とが近接しており、電子基底状態が確定していない。(2) 既報の光解離スペクトル[4]で、2.13 eV よりも低エネルギー側では光解離が観測されておらず、この近傍の解離閾値が示唆されているが、確証がない。即ち、 Cr_2^+ が $\text{Cr}^*(^5\text{S})$ と $\text{Cr}^+(^6\text{S})$ とに解離するのに 2.24 ± 0.06 eV を要し[5]、これより低エネルギーの光では吸収後に解離に至らないと推測されている。昨年の本討論会で、フォントラップ分光法による光吸収の直接測定を光解離スペクトルと比較して、電子励起状態のポテンシャルの概形を考察した[6]が、今回、光解離分光法の測定波長範囲を拡大し、さらに吸収断面積の再較正を行なって、より精密な比較を試みた。

電子基底状態の解明に関しては、ドイツの放射光施設 BESSY II のグループとの共同研究で、X 線磁気円二色性分光(XMCD)を開始した[7]。この手法はバルク物質の磁性測定では標準的な手法だが、今回、線形 RF イオントラップに捕捉したクラスターイオンに本手法を適用し、予備的実験を実施した。この結果も踏まえて、可視吸収スペクトルを検討する。

【実験】マグネトロンスパッターイオン源で生成した Cr_2^+ を四重極質量選別器で質量選別した後、線形イオントラップに蓄積した。イオントラップは液体ヘリウムセルで覆われており、バッファヘリウムガスを液体ヘリウムで冷却して捕捉イオン種の温度を制御できる。光源として Q スイッチ Nd:YAG レーザーの第 3 高調波を励起源、BBO 結晶を非線形光学媒質とする光パラメトリック発振システムを用いた。フォントラ

ップ分光法では、イオントラップを挟むように高反射率ミラーを設置して共振器を組み、レーザー光を入射して共振器の光閉じ込め寿命を測定し、試料の有無による寿命の差から光吸収量を算出した。また、光解離分光法では共振器鏡を取り除き、レーザー照射後に引き出したイオンを質量分析して、親イオンと解離イオンの強度比から光解離断面積を導出した。

【結果と考察】測定はイオントラップを 10 K まで冷却した条件で行なった。図 1 に Cr_2^+ の光吸収の直接測定の結果 (白丸) を光解離分光 (黒丸) の結果と併せて示す。光解離スペクトルは、既報[4]と同様に 2.22 eV に極大を持ち、それより低エネルギー側では次第に減少する形状であった。一方、光吸収の直接測定のスเปクトル形状も光解離スペクトルと同様であり、光吸収後に必ず解離に至っていると言える。

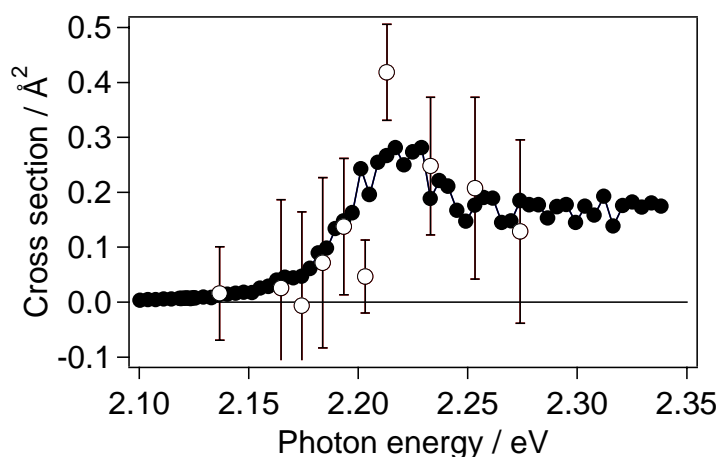


図 1 Cr_2^+ の吸収の直接測定 (白丸) 及び光解離測定 (黒丸) のスペクトル

一方、XMCD 実験からは、まだ予備的な段階ながら、以下のような結果を得た[7]。測定はイオントラップを 8 K まで冷却し、5 T の磁場を印加した条件で行なった。 $2p \rightarrow 3d$ 遷移に相当する 580 eV 近傍で光吸収を測定したところ、スペクトルは顕著な円二色性を示した。これは Cr_2^+ の電子基底状態が強磁性的であることを示している。

これらの結果を踏まえた上で、モデルポテンシャルを用いた可視吸収スペクトルの解釈を進めている。即ち、この吸収が引き起こす解離過程は、文献[5]で考えられている $\text{Cr}^*(^5\text{S})$ と $\text{Cr}^+(^6\text{S})$ へは進まず、 $\text{Cr}^*(^5\text{D})$ と $\text{Cr}^+(^6\text{S})$ とに相関する (解離に要するエネルギー: 2.26 ± 0.06 eV)。これは、原子間距離に対して比較的平坦な形状のポテンシャルを持つ電子励起状態を示唆している。さらに確証を得るために、電子励起状態のより精密な計算と比較を行ないたいと考えている。

[1] A. Terasaki, T. Majima, and T. Kondow, J. Chem. Phys. **127**, 231101 (2007). [2] A. Terasaki, T. Majima, C. Kasai, and T. Kondow, Eur. Phys. J. D **52**, 43 (2009). [3] K. Egashira, C. Bartels, T. Kondow, and A. Terasaki, Eur. Phys. J. D, in press (2011). [4] D. E. Lessen, R. L. Asher, and P. J. Brucat, Chem. Phys. Lett. **182**, 412 (1991). [5] C.-X. Su, D. A. Hales, and P. B. Armentrout, Chem. Phys. Lett. **201**, 199 (1993). [6] 江頭、伊藤、寺寄 第 4 回分子科学討論会 2P070 (2010). [7] 寺寄他 本討論会 3B13 (2011).

3P072

金ナノ粒子の表面プラズモン励起による金ナノ粒子自身の成長

(群馬大院工¹, JST さきがけ²) ○山下 卓勇¹, 前原 克憲¹, 堀内 宏明¹,
奥津 哲夫^{1,2}

【序論】 我々はこれまでに、金属ナノ粒子や金属ナノ構造体の示す表面プラズモン共鳴に由来する新規の光反応場（光-分子強結合反応場）を光化学反応へ応用する研究を行ってきた^[1]。金属ナノ粒子に光を照射すると表面プラズモン励起により、金属ナノ粒子近傍において著しく光電場が増強され多光子励起などの非線形的な現象を誘起可能であることや^[2]、光熱変換により熱を生み出すことが報告されている。我々は光-分子強結合反応場として金ナノ粒子を用い、多光子励起により Tyr(チロシン)の光化学反応から DiTyr(ジチロシン)を生成させることに成功している。本研究では、塩化金(III)酸に 532 nm のパルスレーザー光を照射し続けると、待ち時間の後に金ナノ粒子が生成し、成長が促進されることを見出した。また塩化金(III)酸の還元反応は、光還元反応^[3]と熱還元反応が知られており、この機構が金ナノ粒子の光電場増強効果による多光子励起での光還元反応か、光熱変換による熱還元反応かの解明を行った。

【実験】 試料は塩化金(III)酸とクエン酸を用い、金ナノ粒子は粒子径 40 nm のものを用いた。光源として波長 532 nm のパルスレーザー光(Nd³⁺: YAG レーザー: 5 mJ pulse⁻¹, 10 Hz, 10 ns)を用いた。塩化金(III)酸は 532 nm の光を吸収しない。実験は、まずクエン酸を含む塩化金(III)酸溶液にパルスレーザー光を照射し、紫外・可視吸収スペクトル測定を行い、金ナノ粒子の生成を調べた。次に金ナノ粒子の表面プラズモン励起により塩化金(III)酸の還元反応が起こり金ナノ粒子が成長するか、紫外・可視吸収スペクトル測定と動的光散乱測定を行った。

【結果と考察】 Fig. 1 にクエン酸を含む塩化金(III)酸溶液にパルスレーザー光を照射した時の吸収スペクトル変化を示す。挿図中に光照射あり/なしで 310 nm と 530 nm の波長における吸光度の変化を示す。光照射を行うと、最初の数分間は 310 nm の塩化金(III)酸の吸光度の減少だけが観測された。この吸光度の減少は塩化金(III)酸の還元反応に対応する。10 分後に 530 nm の金ナノ粒子のプラズモン共鳴バンドの吸光度が増加し、金ナノ粒子が生成した。光照射を

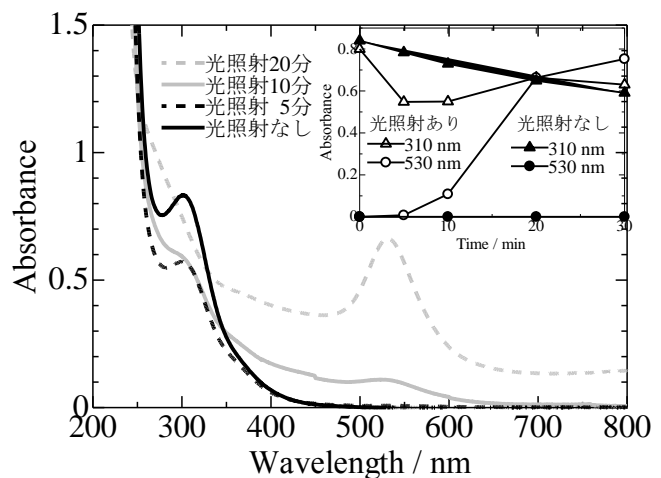
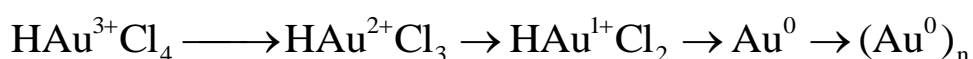


Fig. 1 光照射時間に対する塩化金(III)酸と金ナノ粒子の吸収スペクトル(Inset: 時間に対する吸光度(310, 530 nm)の変化)

行わなかった時は、この時間の範囲では塩化金(III)酸の減少だけが観測され、プラズモン共鳴バンドは出現しなかった。

報告されている金ナノ粒子の生成機構を Scheme 1 に示す^[3]。この反応は熱的に進み、塩化金(III)酸はクエン酸により段階的に $\text{Au}^{3+} \rightarrow \text{Au}^0$ へと還元され、金原子のクラスターが形成され成長し金ナノ粒子となる。この実験では塩化金(III)酸が減少し始めてから5分間の待ち時間の後に、金ナノ粒子が生成したと考えられる。さらに Fig. 1 の挿図中に示したように、パルスレーザー光を照射した場合ではこの熱反応が促進されることが判明した。



Scheme 1 金ナノ粒子の生成機構

Fig. 2 に金ナノ粒子とクエン酸を含む塩化金(III)酸溶液にパルスレーザー光を照射した時の吸収スペクトル変化を示す。光照射を行うと、金ナノ粒子のプラズモン共鳴バンドの吸光度の増加が観測された。また DLS 測定を行い粒子径を測定したところ、金ナノ粒子の粒子径は 40 nm から 70 nm へと成長した。この機構が金ナノ粒子の光電場増強効果により多光子励起で塩化金(III)酸が還元されたものか、あるいは光熱変換による還元反応かを解明する実験を行った。0 °C で実験を行うと光照射の効果が低下し、このとき励起光強度依存性を調べたところ確認できなかった。このことから光熱変換により金ナノ粒子の表面近傍の溶液の温度が上昇し、塩化金(III)酸の活性化エネルギーを超えることで起こった熱還元反応によるものと判明した。

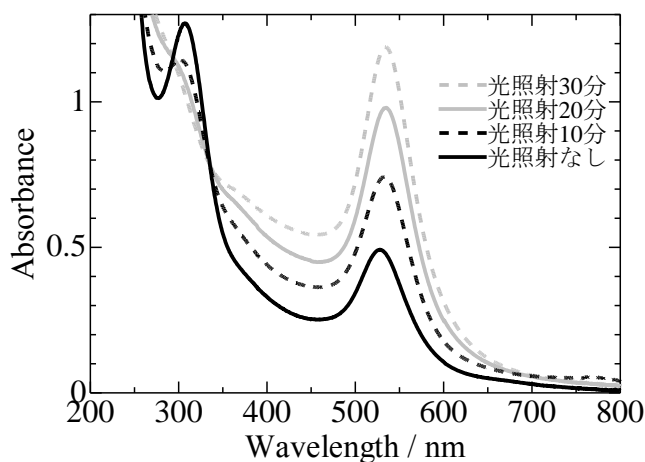


Fig. 2 光照射時間に対する金ナノ粒子の吸収スペクトル

【参考文献】

- [1] S. Haruta, H. Misawa, K. Ueno, Y. Yokota, H. Uehara, H. Hiratsuka, H. Horiuchi, T. Okutsu, *J. Photochem. Photobiol. A:Chemistry* **211**, 268-272 (2011).
- [2] K. Ueno, S. Juodkazis, V. Mizeikis, K. Sasaki, H. Misawa, *Adv. Mater.* **20**, 26-30 (2008).
- [3] T. Eitoku, K. Taniguchi, Y. Nakazato, S. Ono, K. Katayama, *Japan OPTICAL REVIEW*, **17**, 5-9 (2010).

Au コア Pd シェルナノ粒子の液相合成

(九大院・総理工*, 先導物質化学研究所**) ○池堂 浩史*, 松永 美香**, 宇都 慶子**, 辻 正治*,**

【序論】近年のナノテクノロジー分野の発展は著しく、金属ナノ粒子、グラフェン等様々な研究が行われている。我々は特に金属ナノ粒子について研究しているが、金属ナノ粒子はサイズ、形状、組成にその特性を大きく依存するため、これらの三つの要素を制御することは非常に重要である。我々はその中でも最近コアシェル金属ナノ粒子の形状選択的合成と応用に関する系統的研究を行っている。本研究では新規触媒等の様々な応用が期待されるAu@Pd コアシェルナノ粒子の合成を、まずAuナノ粒子を化学還元法で合成し、それをコアとしてPdをシェルとして成長させる二段階合成で合成した。特にAu十面体をコアとする微結晶を中心に検討していった。

【実験】Au@Pd はAu のコアを合成後、Pdのシェルを成長させる二段階合成法で作製した。最初にPVP(ポリビニルピロリドン)をDEG(ジエチレングリコール)に溶かした溶液をオイルバスにより加熱し、一定温度に達したらHAuCl₄(塩化金酸)をDEGに溶かした溶液を加えることで十面体Auコアナノ粒子を合成した。この際PVPは保護安定剤、DEGは還元剤としての役割を果たしている。次にそのAuコアナノ粒子をEG(エチレングリコール)に溶かし、PVPを溶解させたEG溶液を加えた。その際(1): H₂Oに少量のKBrを溶かしたもの、(2): KBrを無添加でH₂Oのみ、(3): KBrを無添加でEGのみの溶液という三種類の溶液を添加し、オイルバスで加熱した。一定の反応温度に達した時にNa₂PdCl₄を溶解させたEG溶液を添加し、Pdシェルを成長させた。(1) (2) (3)によりコア・シェル微結晶合成におけるKBr, H₂Oの添加効果を検討した。PVPは保護安定剤、EGは還元剤、KBrはキャッピング剤として機能すると考えた。合成後の試料を遠心分離し、上澄みを除去した後、微粒子の構造評価をTEM, TEM-EDS, SAEDにより行った。図1は実験の概略図である。

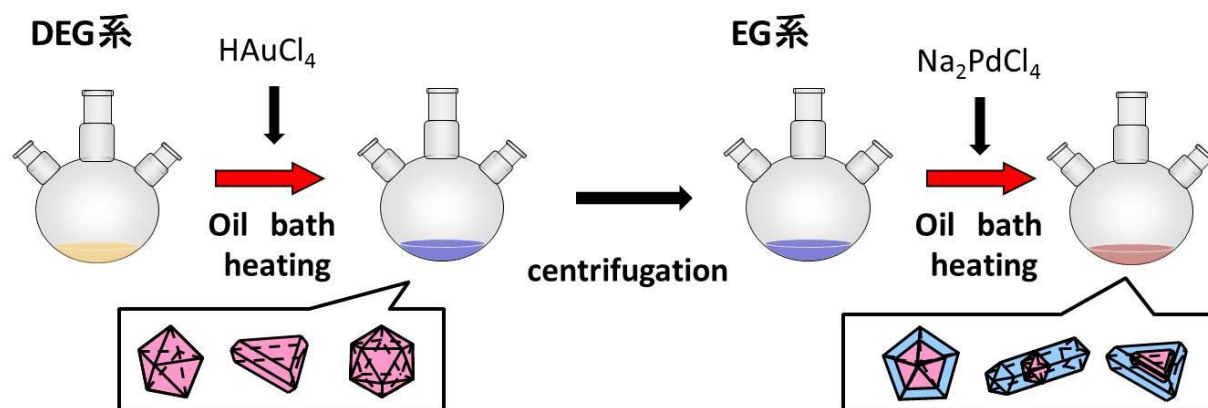


図1 実験概略図

【結果・考察】図2に最初に合成したAuナノ粒子のTEM、SEM画像を示す。三角プレートや、二十面体も少量見られたが、主に十面体ナノ粒子が合成できた。収率は三角プレート10%, 二十面体やその他の形状が10%程度、十面体が80%程度だった。粒径は 55 ± 5 nm程度だった。

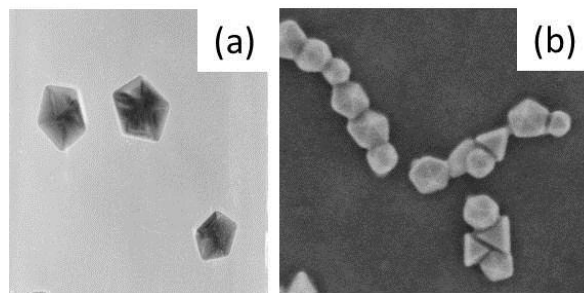


図2 Auナノ粒子の(a)TEM,(b)SEM画像

図3に(1): H₂Oに少量のKBrを溶かした溶液、(2): KBrを無添加でH₂Oのみの溶液、(3): KBrを無添加でEGのみの溶液を添加し、合成したナノ粒子のHR-TEM, TEM-EDS像を示す。EDS像では赤のところはAu、緑のところはPdの存在しているところを示している。(1)のKBr存在下ではPdが{100}面を有する五角形ロッド状やキュービック状Au@Pd微結晶が生成した。一方、実験(2)のKBr無添加ではPdが{111}面を有する十面体や三角プレート状Au@Pd微結晶が得られた。H₂OをEGで置換した実験(3)ではコアシェルになっておらず、単独のAuナノ粒子とPdナノ粒子と思われるものが観察された。これは還元速度が上がり、Pdがコアシェルになる前に単独のナノ粒子となったためである。反応温度を下げた実験を行ったときにはシェルの厚みが均質なコアシェルを確認できた。以上の結果よりKBrが{100}面を持つAu@Pdコアシェルナノ粒子の合成に必要であることが分かった。今回の実験で得られたAu@Pdコアシェルナノ粒子のモデルを図4に示す。Auコアの{111}面に対してPdシェルが{111}面を持つように成長するものと、{100}面を持つように成長するものを合成できた。また合成したAu@Pdナノ粒子がエタノールの酸化触媒特性を有することを電気化学測定装置を用いて確認した。面による特性の違いなども研究が進められているため、こうした形状選択的な合成はナノ粒子の応用に非常に有効である。

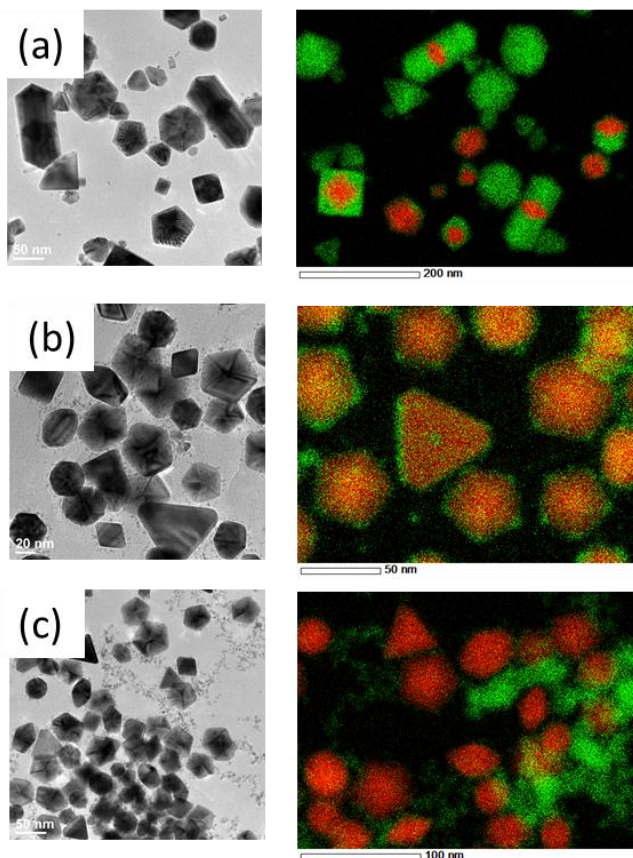


図3 Au@Pd コアシェルナノ粒子の EDS 画像

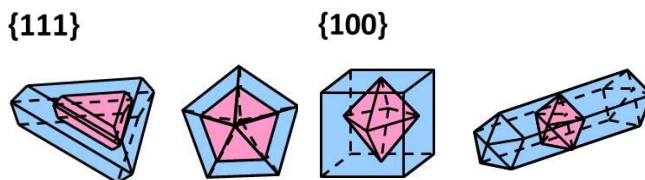


図4 Au@Pd コアシェルナノ粒子モデル図

銀ナノプリズムの常温液相合成と急速結晶成長のメカニズム

(近大・産業理工*, 九大先導研**)○五味 慧*, 松永 美香**, 河済 博文*, 辻 正治**

【序】銀ナノプリズムは、その形状やサイズを制御することで吸収波長を可視から近赤外まで可変可能なために、新規光学材料として形状・サイズ選択的合成法の開発が活発に行われている。銀ナノプリズムの合成法には液相での光還元法や化学還元法などが用いられている。Mirkin らは AgNO_3 , クエン酸, H_2O_2 , PVP 混合水溶液に還元剤である NaBH_4 を添加すると、最初に黄色の溶液が生成し、20 分程度攪拌放置すると数秒で溶液の色が緑や赤に急激に変化し、銀ナノプリズムが生成することを報告している。¹ただし銀ナノプリズムの急速結晶成長のメカニズムや個々の試薬の役割については不明である。

本研究では銀ナノプリズムの常温液相合成における各試薬の役割を検討すると共に急速結晶成長機構について新しい知見を得たので報告する。

【実験】室温水中で AgNO_3 , クエン酸, H_2O_2 , PVP 混合溶液を作製後 NaBH_4 を添加した。得られた溶液の吸収スペクトルの時間変化を追跡すると共に生成物の形状、サイズ、結晶構造を TEM, HR-TEM 像を測定することにより調べた。

【結果と考察】 AgNO_3 , クエン酸, H_2O_2 , PVP 混合水溶液を作製し、 NaBH_4 添加直後と添加 20 分後に溶液が紺色に変化した後の生成物の TEM 像を Fig. 1a, 1b に示す。PVP は室温でも還元作用があり、その効果により NaBH_4 添加直後でも直径 4-6 nm 程度の球形微粒子が生成している。

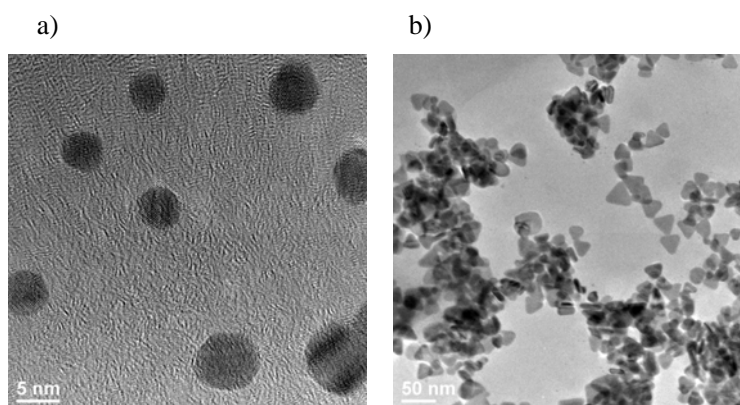


図 1. a) Ag 種微粒子、b) Ag ナノプリズムの TEM 画像

種微粒子には明確な格子縞と双晶線が観測され、多くは単一双晶の微粒子であることがわかった。一方急激に色に変化した後の Fig. 1b では直径約 25 nm で厚さが約 10 nm の単分散の三角プリズムが得られた。

Ag 反応溶液を 10 分攪拌後、攪拌を止めて溶液の吸収スペクトルを 10 分間 0.1 秒毎に CCD 搭載の小型分光器で測定した。図 2 に Ag 溶液が最も色変化を示した 240-294 s 後の吸収スペクトル変化を示す。吸収スペクトルは 400 nm 付近のプリズムの短軸由来のプラズモンピーク(A)と 550-650 nm 付近にピークを持つ長軸由来のプラズモンピーク(B)がある。ピーク A の波長は反応時間 270-294 s で 400 nm から 430 nm へ長波長シフトし、ピーク B は反応時間 270-294 で 550 nm から 640 nm へ大きく長波長シフトした。図 3 にピーク A, B の吸光度の攪拌停止後の反応時間依存性を示す。ピーク A は 260 s 後に増加し始め、280 s 後にピークとなり、300 s まで急激に減少し、その後なだらかに減少する傾向がある。一方ピーク B は 260 s か

ら 300 s まで急激に上昇した後、緩やかに増加し、450 s 以降はほぼ一定となった。この結果は測定した条件下ではまず球形に近い微粒子が生成後、それがエッチングなどで非球形プリズム状へ変化し、その後急激にサイズが増加することがわかった。

260-300 s のようにプリズムが急速成長する際には溶液中に図 4 に示すような多数の気泡が発生した。この気泡の成分をガス分析計を用いて分析した結果、多くが O_2 であり、極微量の H_2 も、この時間帯に短時間発生することがわかった。このことはプリズムの発生と成長に O_2 も関与していることを示唆している。

プリズムに対する各試薬の役割を調べるために全ての試薬を添加した試料と $NaBH_4$, H_2O_2 , PVP, クエン酸をそれぞれ添加しない試料を作製し、それらの吸収スペクトル(図 5)と生成物の TEM 画像を比較した。 $NaBH_4$ 無添加の場合は種微粒子が全く成長しなかった。 H_2O_2 を添加しない場合は種微粒子とほぼ同じスペクトルが得られ、クエン酸無添加の場合も種微粒子がほんの少し成長した球形微粒子が得られた。一方 PVP 無添加の場合は、より厚くサイズの大きなプリズムが得られたが、その形状・サイズには PVP 添加の場合と比べて大きなばらつきがあることがわかった。

上記の結果から還元剤である $NaBH_4$ 以外に H_2O_2 , クエン酸が特にプリズムの発生に重要な役割を果たしていることがわかった。プリズムの急速成長時には H_2O_2 の分解で発生する O_2 による球形微粒子のエッチングやクエン酸や PVP による{111}面のキャッピングなどが急速異方性成長に関与していると思われる。

【参考文献】1) G. S. Métraux, C. A. Mirkin, *Adv. Mater.* **17**, 412 (2005).

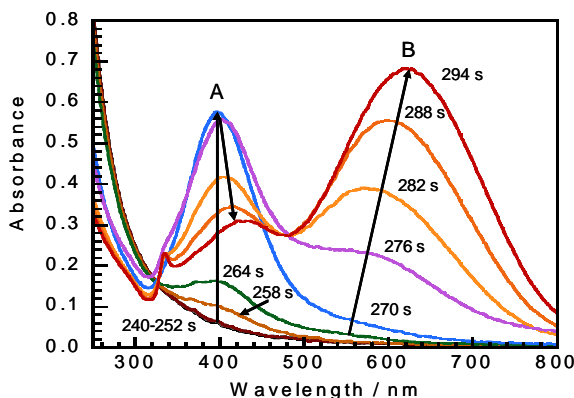


図 2. Ag 溶液の 240-294 s 後の吸収スペクトル変化

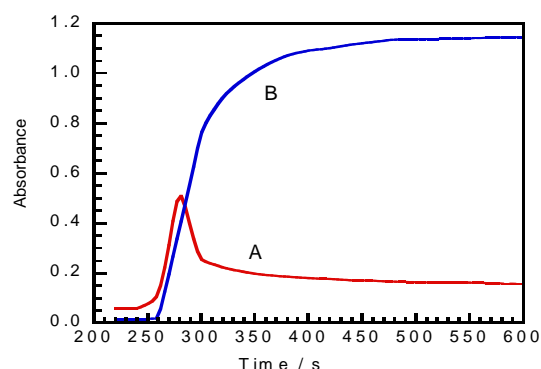


図 3. 図 2 のピーク A, B の吸光度の経時変化



図 4. 色変化時に発生する気泡

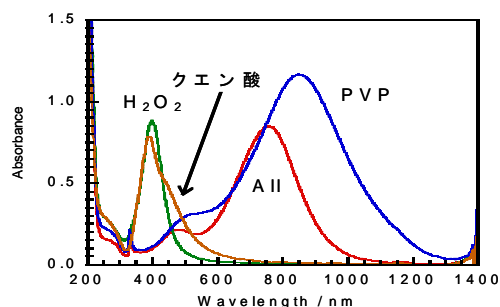
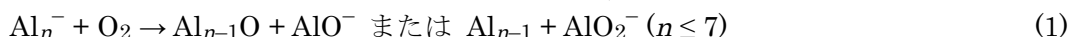


図 5. 試料と全て添加または H_2O_2 , PVP, クエン酸をそれぞれ添加しないで得た吸収スペクトル

気相アルミニウムクラスター負イオンと酸素分子の反応による Al_{14}O^- , $\text{Al}_{15}\text{O}_2^-$ の生成と構造評価

(北大・触セ) ○渡辺智美, 角山寛規, 山内美穂, 佃達哉

【序】 アルミニウムクラスター負イオン Al_n^- を酸素分子と単一衝突条件下で反応させると、次式に示すエッチング反応が進行することが知られている[1,2].



これに対して、幾何的・電子的閉殻構造を持つ魔法数クラスター Al_{13}^- は酸素によってエッチングされないだけでなく、酸素分子と会合体を形成し電子移動によってこれを活性化できることが理論的に予想されている[2]. これらは、 Al_{13}^- が酸素酸化反応の触媒となりうる可能性を示唆している. 本研究では、大気中でのアルミニウムクラスターの安定性や酸素との反応性を理解するために、高圧のヘリウム雰囲気での Al_n^- と酸素分子の反応性を調べた. その結果、特異的に安定な酸化イオン (Al_{14}O^- および $\text{Al}_{15}\text{O}_2^-$) を初めて検出した. 本発表では、これらの幾何構造・安定性の起源について議論する.

【実験方法と計算手法】 図1に実験装置の模式図を示す. まず、Nd:YAG レーザーの第2高調波 (532 nm) を利用したレーザー蒸発法によって Al_n^- を生成した. 次に、20%の酸素を含む2気圧のヘリウムガスを、 Al_n^- の発生に同期させて反応セルに導入した. 反応生成物の化学組成は飛行時間型質量分析法により決定した. さらに化学組成を選別した生成物に対して Nd:YAG レーザーの第4高調波 (266 nm) を照射し、磁気ボトル型光電子分光器を用いて光電子スペクトルを得た. また、密度汎関数法 B3LYP/6-31G* による構造最適化によって、生成物の構造を推定した. さらに、得られた安定構造に対して垂直電子脱離エネルギー (VDE) を求めて実験値と比較した.

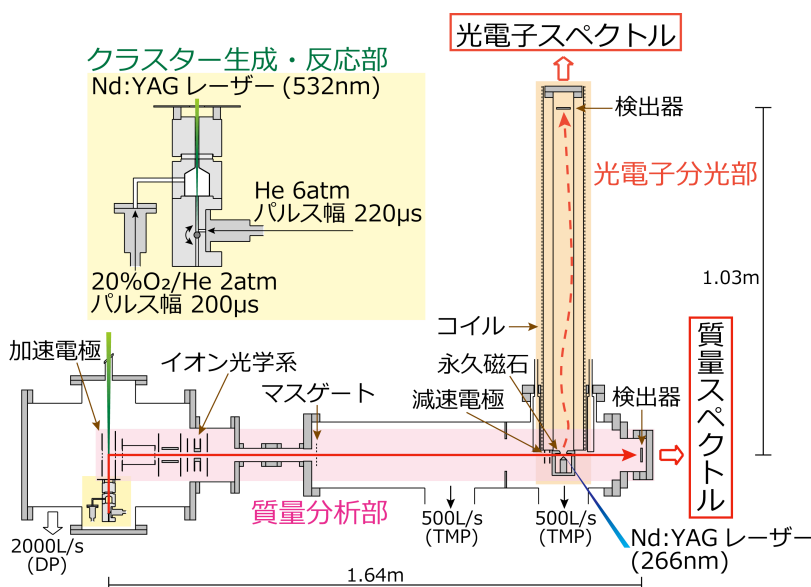


図1. 実験装置の模式図

【結果と考察】 Al_n^- と酸素分子の反応前後の典型的な質量スペクトルを、図2に示す. 反応後には、 Al_{13}^- を除くすべてのクラスターのイオン強度が減少していることがわかる. このことは、多重衝突条件下においても、ほとんどのクラスターがエッチングされるのに対して、 Al_{13}^- のみは酸素に対して高い耐性を示すことを表している. 一方、生成物としては、反応(1)で生成する AlO^- と AlO_2^- に加えて、酸化イオン Al_nO_m^- が初めて検出された. さらに、得られた酸化イオンの中では Al_{14}O^- と $\text{Al}_{15}\text{O}_2^-$ のイオン強度が特に大きいことがわかった. これらの構造としては、反

応(2)の安定脱離種 Al_2O^- が会合した状態の $\text{Al}_{12}^- \cdot (\text{Al}_2\text{O})^-$ や $\text{Al}_{11}^- \cdot (\text{Al}_2\text{O})_2^-$ が想定される。しかし、 Al_{14}O^- の光電子スペクトル (図 3) が Al_{12}^- のそれと類似していなかったことから、これらの構造を想定した場合に Al_{14}O^- と $\text{Al}_{15}\text{O}_2^-$ の特異的な安定性を説明できないことから、 Al_2O^- が会合した構造ではないと結論した。そこで、密度汎関数法を用いて安定構造を探索したところ、正二十面体骨格の Al_{13} に対して AlO^- が結合した構造 (1,2) と Al_{14} に O が結合した構造 (3,4) が安定構造として得られた (図 4)。構造異性体の相対的エネルギー (ΔE) と VDE の計算値 (VDE_{cal}) を、表 1 に示す。 Al_{14}O^- の光電子スペクトル (図 3) をガウス関数でフィッティングすることによって決定した VDE 値 (VDE_{exp}) も併せて掲載した。 ΔE を比較すると、異性体 1 が最も安定であることがわかる。同じ計算手法で求めた Al^- , Al_2^- , Al_{13}^- , Al_{14}^- の VDE 値が実験値[3]を過小評価する傾向があること (表 2) から、異性体 1 の VDE 値が実験値をよく再現していると言える。以上の結果から、 Al_{14}O^- は Al_{13} に OAl が結合した構造を持つものと結論した。 $\text{Al}_{15}\text{O}_2^-$ についても、正二十面体骨格の Al_{13} に対して 2 つの OAl が対向から結合した構造が安定構造として得られた。従って、 Al_{14}O^- と $\text{Al}_{15}\text{O}_2^-$ の特異的な安定性は、母体となる Al_{13} の正二十面体構造に由来する幾何的な安定性によるものと考えられる。本研究で初めてこれらが検出された理由として、高压のヘリウム雰囲気下での生成物の効果的な冷却が考えられる。すなわち、 Al_{13}^- , Al_{14}O^- , $\text{Al}_{15}\text{O}_2^-$ は酸素エッチング反応に対する安定種として大気中でも安定に存在する可能性がある。

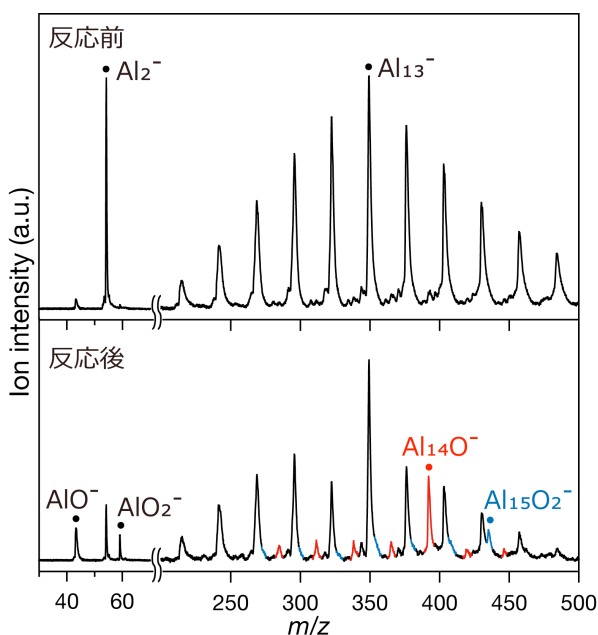


図 2. Al_n^- と酸素分子の反応前後の質量スペクトル

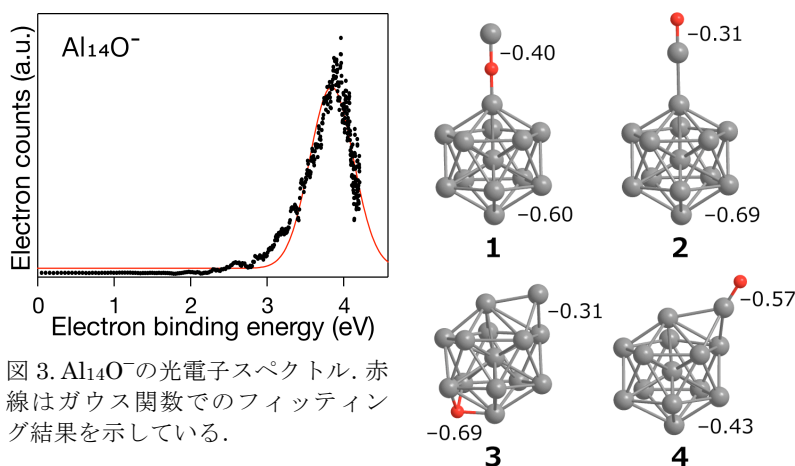


図 3. Al_{14}O^- の光電子スペクトル. 赤線はガウス関数でのフィッティング結果を示している。

図 4. Al_{14}O^- の構造異性体. 図中の数字は Mulliken 電荷の分布を示している。

- [1] B. T. Cooper *et al.*, *Chem. Phys. Lett.*, **284**, 401 (1998).
 [2] R. Burgert *et al.*, *Science*, **319**, 438 (2008).
 [3] C. Y. Cha *et al.*, *J. Chem. Phys.*, **100**, 995 (1994).

表 1. Al_{14}O^- の相対的エネルギーと VDE 値

| | ΔE | VDE_{cal} (eV) | VDE_{exp} (eV) |
|---|------------|--------------------------------|--------------------------------|
| 1 | 0.00 | 3.28 | |
| 2 | 1.93 | 3.53 | |
| 3 | 0.46 | 0.75 | 3.84 |
| 4 | 1.79 | 4.11 | |

表 2. Al_n^- の VDE の計算値と実験値

| | VDE_{cal} (eV) | VDE_{exp} (eV) |
|--------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| Al^- | 0.03 | 0.44 |
| Al_2^- | 1.28 | $1.60 \pm 0.1^{[3]}$ |
| Al_{13}^- | 3.44 | $3.75 \pm 0.1^{[3]}$ |
| Al_{14}^- | 2.60 | $2.65 \pm 0.1^{[3]}$ |

(北海道大学触媒化学研究センター¹、理化学研究所²)○大久保和哉¹、山内美穂¹、加藤健一²、高田昌樹²、佃達哉¹**【序論】**

Fe-Ni 合金はその組成・温度に応じて、多様な構造と磁氣的性質を発現することが知られている。Fe₅₀Ni₅₀ 合金では高温領域において、Fe 原子と Ni 原子が不規則に配列した fcc 構造をとり、ほとんど保磁力 (0–1 Oe) を示さない。一方、300°C以下の低温領域では、中性子照射法や真空蒸着法によって Fe 原子と Ni 原子が交互に配列した規則 L1₀型と呼ばれる正方晶型の構造が形成され、高い結晶磁気異方性と保磁力を示すことが報告されている。しかし、原料金属を溶融して冷却する一般的な方法では、低温領域で Fe の拡散が非常に遅いため、L1₀型 Fe₅₀Ni₅₀ を作製することは困難であると予想される。実際に自然界では、非常に長時間の冷却過程を経て生成する鉄隕石の中においてのみ L1₀型 Fe₅₀Ni₅₀ の存在が確認されている。我々は、これまでに、合金に水素を固溶することで、ナノ合金中の原子拡散および原子配列の規則化が促進されることを明らかにしている (ex. L1₀型 CuAu ナノ合金)。本研究では、この水素の固溶機能に着目し、Fe-Ni 酸化物前駆体の水素圧力下での加熱処理による FeNi ナノ合金の作製と L1₀型への規則化を試みた。

【実験】

前駆体は液相還元法により作製した。鉄(III)アセチルアセトナート錯体と酢酸ニッケル(II)およびナノ粒子の保護剤としてポリビニルピロリドンを経エチレングリコール中に溶解した。この溶液にホウ素化水素ナトリウムを加え、Ar 雰囲気中でマイクロ波による加熱を行った。得られた前駆体粒子をアセトン、ジエチルエーテル、水の混合溶媒を用いて洗浄し、真空乾燥した。前駆体の組成は誘導結合プラズマ発光(ICP-AES)測定により決定した。得られた前駆体を 100 kPa の水素下 500 °Cで加熱処理を行った。この際、水素印加処理による前駆体の結晶構造の変化を放射光を用いた in situ X 線回折(XRD)測定 (Spring-8, BL44B2)により追跡した。超伝導磁束量子干渉計(SQUID, MPMS-XL)を用いて、水素下熱処理によって得られたナノ合金の磁化曲線を測定した。

【結果と考察】

図 1 に示す TEM 観察および ICP-AES 測定の結果から、前駆体は直径 2.5 nm 程度のナノ粒子で、その組成比は Fe : Ni = 55 : 45 であることがわかった。また、図 2 (下)に示すとおり、前駆体の粉末 XRD パターンは直径 2.5 nm 程度の γ -Fe₂O₃ と NiO からの回折の重ね合わせで良く再現された。したがって、前駆体は、

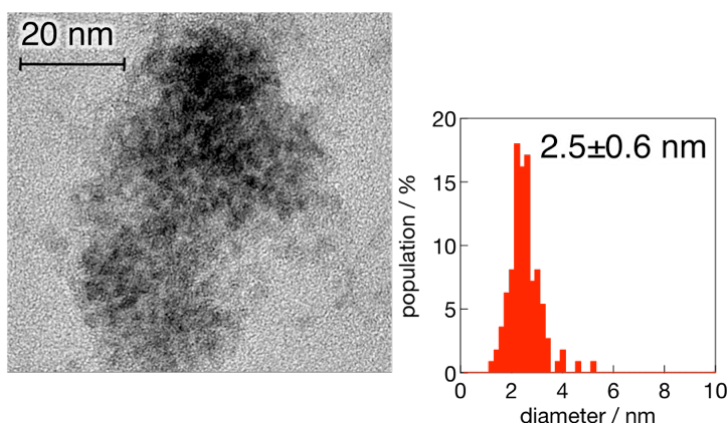


図 1. 前駆体の TEM 像と粒径分布

2.5 nm 程度の γ -Fe₂O₃ と NiO のナノ粒子複合体であると考えられる。この前駆体ナノ粒子を 100 kPa H₂ 下で、加熱しながら (100–500°C) in situ XRD 測定を行うと、250°C 以上で酸化物からの回折強度が減少した。また 400°C 以上で酸化物由来の回折は完全に消失し、FeNi 合金に由来する回折ピークが観測された。これより、水素下での熱処理によって酸化物から FeNi 合金を得るのに成功した。水素圧力下で 500°C に加熱した試料の XRD パターンについてリートベルト法による解析を行ったところ、鉄隕石に含まれる L₁₀ 型 FeNi の格子定数[1]とほぼ同様の値となった。しかし、L₁₀ 構造に由来する明瞭な超格子回折は観測されていないことから、粒子全体にわたる規則化は起きていないと考えられる。また、Fe に由来する微小なピーク

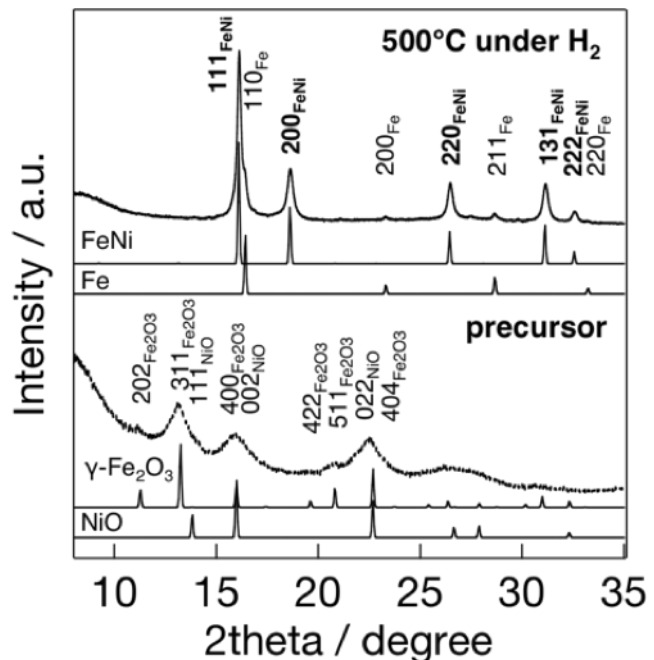


図 2. 水素印加処理(H₂: 100 kPa, 500°C)による前駆体ナノ粒子の XRD パターン変化 ($\lambda = 0.57980$ nm)

が確認された。解析から見積もられた試料の組成が FeNi 93wt%、Fe 7wt% であることと、ICP-AES の結果を考慮すると、FeNi 合金には組み込まれない余剰分の Fe が析出したと推測される。水素下、500°C で加熱した試料の TEM 像 (図 3) より、試料には最大 30nm 程度の粒子が存在するが、4~5 nm 程度の粒子も含まれていることがわかった。この試料の 300 K での磁化曲線を図 4 に示す。磁化曲線には、明瞭なヒステリシスが観測され、保磁力は 440 Oe であることがわかった。この値はバルクの L₁₀ 型 FeNi 合金の保磁力 (1250 Oe) [2] に比べると 1/3 程度であるが、FeNi ナノ合金の報告値 (< 200 Oe) と比較すると 2 倍以上の大きな値である。したがって、得られた FeNi ナノ粒子は、正方晶にひずんだ構造をとり、部分的には L₁₀ 型の規則配列しているため、比較的大きな結晶磁気異方性を発現したと考えられる。

[1] Clarke, R. S. and Scott, E. R. D. *American Mineralogist* **1980**, 65, 624.

[2] Kotsugi, M. *et al. Applied Physics Express* **2010**, 3, 013001.

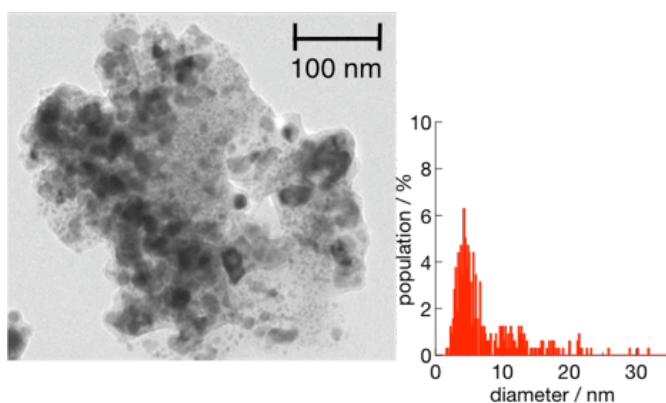


図 3. 水素印加処理後の FeNi ナノ合金の TEM 像と粒径分布

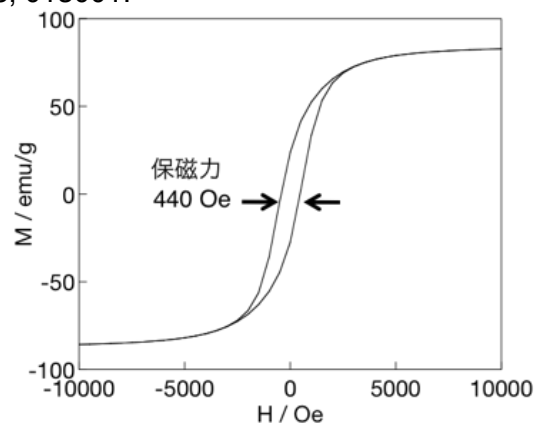


図 4. 水素印加処理後の FeNi ナノ合金の磁化曲線

ESI 法による生体分子多電荷イオンのプロトン移動反応と立体構造

(横浜市大大学院 ナノシステム科学専攻)

須藤彩子、山下和樹、荒川諒太、町田圭史、横山佳南子、野々瀬真司

【序】本研究では ESI 法でイオン化する事によってよりソフトな状態で真空中に導入され孤立状態となった生体分子多電荷イオンに、標的分子(生体分子多電荷イオンから H^+ を奪う分子)を衝突させ、それに伴うプロトン移動反応の温度変化を観測した。さらにその反応速度定数を算出し、生体分子の立体構造について考察を行った。

【実験】実験には自作の ESI 源を備えた四重極質量分析計(QMASS)と飛行時間型質量分析計(TOF-MS)の二重質量分析計を使用した。ESI 源で生体分子多電荷イオンを生成し、その中から特定の電荷数のイオンを四重極質量分析計で選別し、衝突反応セルで生体分子多電荷イオンに標的分子を衝突させプロトン移動反応を誘起させた。最後に飛行時間型質量分析計を用いて衝突反応によって生成したイオン種の質量分析を行った。また、衝突反応セルでは温度変化も並行して行い、衝突反応の温度依存性について検討した。

【結果と考察】

Ubiquitin 多電荷イオン(QMASS で電荷数 $z=7$ を選別)と 1-butylamine(1-bu)の衝突反応から得られたマスペクトルを Figure 1 に示す。縦軸は相対イオン強度(a.u.)、横軸は質量/電荷(m/z)である。

はじめに Q-MASS で選別を行わずかつ 1-bu を衝突させなかった場合のスペクトルを観測し、次に電荷数 7 の Ubiquitin イオンを Q-MASS で選別しその自己乖離を観測し、その後 1-bu を衝突させ温度を下げた。QMASS で選別を行った場合 $z=8$ 以上のピークがなくなっていることから $z=7$ を選別できていることがわかる。さらに 1-bu を衝突させたことによって $z=7$ の親イオンと $z=6$ 以下の娘イオンの強度比が大きく変化していることが確認でき、生体分子多電荷イオンと標的分子の間にプロトン移動反応が起こっていることがわかる。

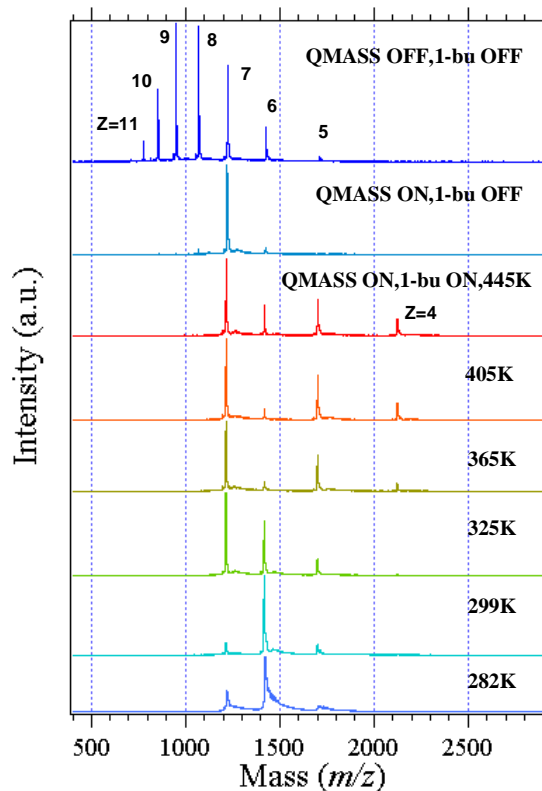


Figure1 1-Butylamine と反応した場合の Ubiquitin イオン($z=7$ 選別)の温度別マスペクトル.

高温(445K)では $z=6\sim 4$ の娘イオンが同じくらいの強度で検出できているが、中温(405K)になるにつれ $z=5$ のイオンの強度が増大する。低温(299K)になると今度は $z=6$ のイオンが多くなり、親イオンも減少し、ほとんど $z=6$ イオンだけが観測されるようになっている。このように温度によって反応生成物の分布が大きく変化することがわかる。

このマスペクトルの結果から親イオンと娘イオンの分岐比を温度ごとに算出した結果を Figure2 に示す。このグラフから、 $z=7$ の親イオンが 320K 付近で一気に減少し $z=6$ の娘イオンと強度比が逆転するが、300K 付近からはまた親イオンが増え始め反応性が下がることが分かる。

Figure3 は QMASS で電荷数 12~6 を選別しそれぞれの反応性を同じ条件で比較するため、実験時の圧力の差を調整し絶対反応速度定数を見積もったグラフである。

$z=7$ を選別した場合は 320K 以下での反応性の変化が目立っているが、 $z=12\sim 9$ を選別した場合は温度が低下するにしたがって緩やかに反応速度が上がっていきることが確認できる。また $z=6$ を選別した場合は $z=7$ とは全く異なった反応の振る舞いを見せた。このように、親イオンがどの電荷数であるかによって反応性が大きく変わってくる事が分かる。

このように、温度によって反応性が大きく変化する要因として、生体分子の三次元立体構造の変化が考えられる。ふつう、温度が低下すると生体分子自身の分子運動が緩やかになるのでプロトンは外れにくくなるはずだが、この実験結果から反応のメカニズムはそう単純ではないことがわかる。生体分子が温度によって反応性を敏感に変化させている理由には Unfolding 状態から Folding 状態への立体構造の変化、それにとまなうプロトンの遮蔽、自己溶媒和によるプロトン電荷の非局在化などの要因が考えられる。

また、QMASS で選別する電荷数によっても反応の振る舞いが大きく変わることが今回の実験で分かった。Ubiquitin イオンの場合 $z=12\sim 8$ と $z=7,6$ で反応性に違いが出ている。これは、 $z=8$ と 7 でその部分のプロトンがあるかないかによって立体構造が大きく変化していると考えられる。

温度変化や選別するイオンの他に、衝突させる標的分子によっても反応性が大きく変わった。さらにデータを取りため、考察をより深いものにしていきたい。

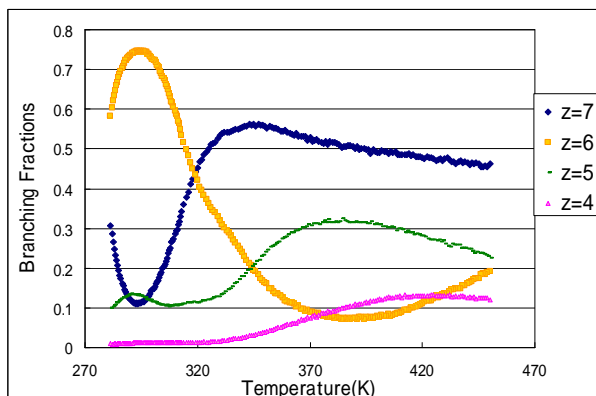


Figure2 Ubiquitinイオン($z=7$ 選別) から 1-bu への H⁺移動反応の分岐比の温度依存性 .

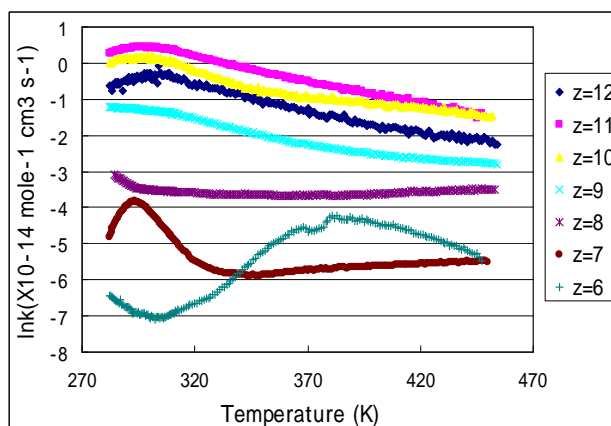


Figure3 Ubiquitin イオン($z=6\sim 12$ 選別)から 1-bu への H⁺移動反応の絶対反応速度定数の対数値 .

ネオンマトリクス中のビスマス原子の発光スペクトル

(近畿大院総合理工) ○富岡万貴子、若林知成

【序論】ビスマスは15族第6周期の元素であり、 p^3 の電子配置に由来する15族共通の対電子をもつ。重い原子であることから超微細結合定数 $A = -446.94$ MHz が大きく、天然に存在する唯一の同位体 ^{209}Bi は核スピン $I = 9/2$ をもつ。Bi 原子の気相のエネルギー準位は図1の通りであり、 $(6s)^2(6p)^3$ の電子配置に由来する準安定状態が存在する。本研究では、低温基板上に生成したネオンマトリクス中に Bi 原子を捕捉し、この発光スペクトルからネオンマトリクス中における Bi 原子のエネルギー準位を明らかにすることを目的とした。さらに、発光寿命の測定から励起状態の緩和経路について考察した。

【実験】真空引きしたチャンバー内でサファイア基板を3 Kまで冷却し、Ne ガスを流し込んで固体ネオンを成長させた。同時に、真空チャンバー内に設置したルツボに入れたビスマスを約600°Cに加熱することによって気化し、これを低温基板に導いて Bi 入りネオンマトリクス試料とした。ルツボと基板の途中に設置した四重極質量分析計 (Extrel MAX-500) で Bi 蒸気の発生をモニタした。マトリクス試料は通常2~5時間かけて成長させた。ネオンマトリクス中のビスマスの吸収スペクトルを真空紫外から紫外領域について測定した (Jasco VUV-1C)。観測された吸収帯に波長を合わせた色素レーザー光をマトリクス試料に照射し、励起されたビスマス原子からの発光スペクトルを CCD アレイ検出器付の分光器 (Acton SP300i/SPEC10) を用いて測定した。さらに、分光器に設置した光電子増倍管 (Hamamatsu R928) に検出器を切り替えて発光信号の時間プロファイルを積算することにより、特定の発光バンドの発光寿命を測定した。

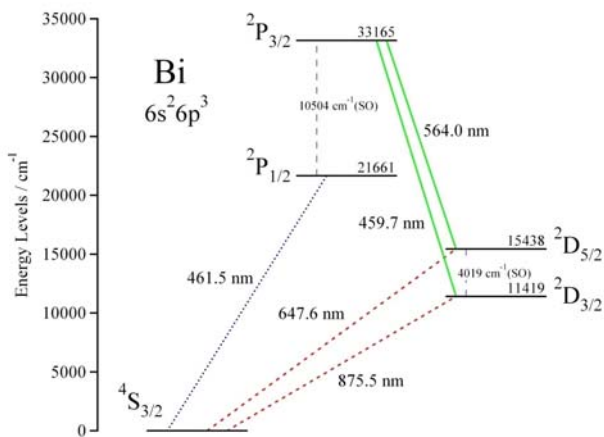


図1. 気相の Bi 原子の基底状態と励起状態のエネルギー準位[1].

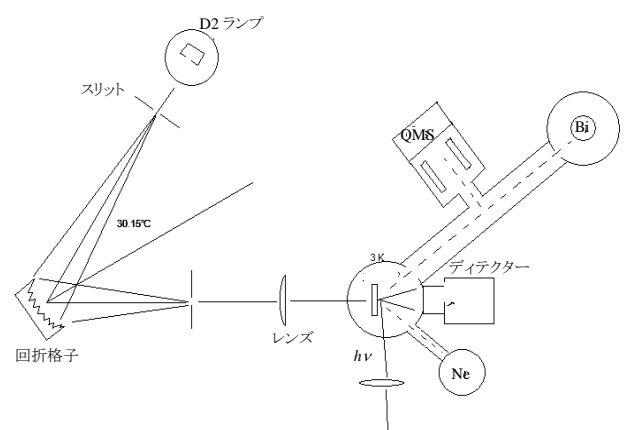


図2. マトリクス分離分光装置の模式図.

【結果・考察】マトリクス試料作製直後の紫外吸収スペクトルは図3の実線のようになり、Bi原子および二量体に帰属可能ないくつかの吸収帯を確認した。この試料に240 nmのパルスレーザー光を照射した後に吸収スペクトルを測定すると点線のように変化した。このことは、マトリクス作製時にBi二量体が混在しており、これがレーザー光照射によって解離してBi原子が生成したものと解釈できる。

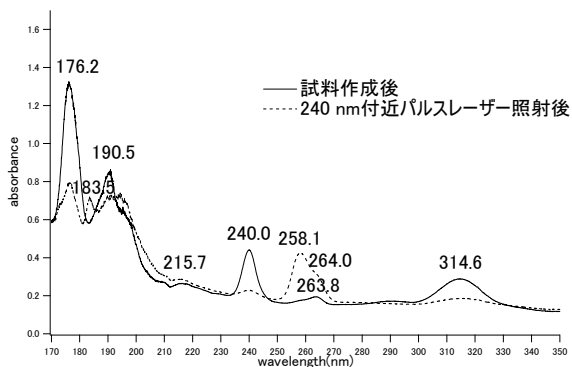


図3. Neマトリクス中のBi原子の紫外吸収スペクトル。

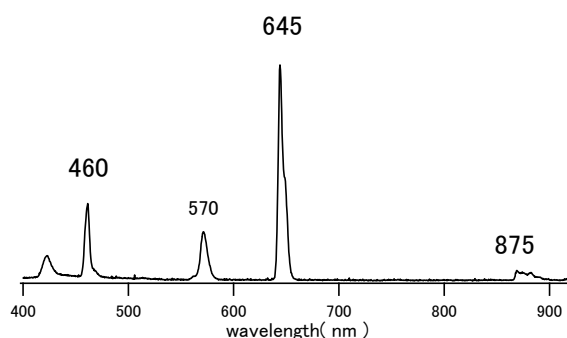


図4. 258 nmで励起したNeマトリクス中のBi原子の発光スペクトル。

次に、258 nmのレーザー光励起により観測された発光スペクトルを図4に示す。460、645、875 nmの発光バンドはそれぞれ気相における ${}^2P_{1/2} \rightarrow {}^4S_{3/2}$ 、 ${}^2D_{5/2} \rightarrow {}^4S_{3/2}$ 、 ${}^2D_{3/2} \rightarrow {}^4S_{3/2}$ に対応する。また、570 nm付近の発光は Bi_2 の発光に相当すると思われるが[2]、レーザー光照射を続けた際にその発光強度が相対的に減少したことから、前述の Bi_2 の解離による吸収スペクトルの変化と矛盾しない。

458.5 nm励起(${}^2P_{1/2} \leftarrow {}^4S_{3/2}$)に伴う645 nmの発光バンド(${}^2D_{3/2} \rightarrow {}^4S_{3/2}$)について、信号の時間プロファイルを図5に示す。下がナノ秒レーザー単一パルスによる信号を表し、上はそれを積算したものである。曲線のフィッティングから立ち上がり時間0.12ミリ秒、減衰時間1.35 msが得られた。スピン-軌道相互作用による4重項基底状態と2重項励起状態の混合があるため、スピン禁制の遷移が観測可能となったものである。発光スペクトルの帰属とともにネオンマトリクス中のBi原子のエネルギー準位について報告する。

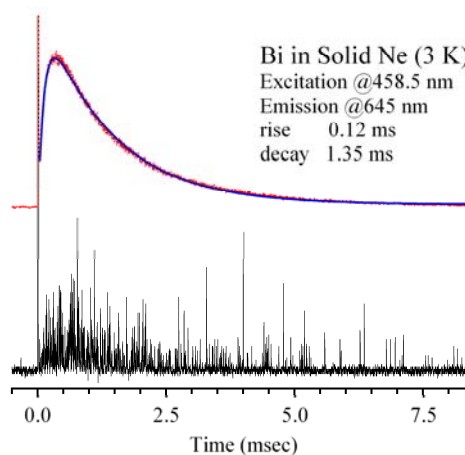


図5. 458.5 nmで励起したNeマトリクス中のBi原子の645 nmの発光信号の時間プロファイル。単一パルスによる信号(下)およびその積算(上)。

[1] NIST Atomic Spectra Database, <http://physics.nist.gov/cgi-bin/ASD/energy1.pl>

[2] G. Herzberg, Molecular Spectra and Molecular Structure Vol. I Spectra of Diatomic Molecules, p510 (1950)

炭素クラスターを骨格とする分子の生成を目指した高速イオン照射実験

(首都大院・理工¹、近畿大院・総合理工²、Waterloo大³、京都大院・工⁴)

○佐藤祐旭¹、佐藤智子¹、和田資子²、若林知成²、Benjamin Wales³、入来仁隆⁴、
間嶋拓也⁴、兒玉健¹、城丸春夫¹

【序】 ポリインは炭素の三重結合と単結合が交互に連なる直線分子であり、末端に水素原子が結合した $H-(C\equiv C)_n-H$ ($n = 2, 3, \dots$) は、sp 混成炭素からなる代表的な分子である。有機溶媒に炭素微粒子を分散させ、そこにナノ秒パルスレーザーを照射することで効率よくポリインが得られることが知られており[1]、最近ではフェムト秒レーザーを有機溶媒に照射することにより、炭素微粒子無しでもポリインが生成することも報告されている[2, 3]。

一方、高エネルギーイオンビームを照射した場合も瞬間的に大きなエネルギーを媒質に付与し、高密度励起を誘起することが知られている。本研究では、有機溶媒に対する MeV イオンビーム照射を行ない、紫外吸収スペクトル、HPLC により、生成物の分析を行った。

【実験】 照射実験は京大量子理工学教育研究センターのバンデグラフ型加速器で得られる 2MeV の H^+ ビームを用いて行った。液体試料約 1ml を入れたガラスセルをイオンビーム出射ポートに設置した。出射口はカプトン膜で真空が保たれており、イオンは膜を通過して大気中に放出される。本研究では大気側をヘリウムで置換するか真空排気することにより、イオンが標的に至るまでの減衰を抑えた。試料を液体状態に保ちながら蒸気圧を下げるために、ガラスセルを種々の寒剤（氷水、ドライアイス/アセトニトリル、ドライアイス/メタノール）で冷却した。照射装置の模式図を図 1 に示す。イオン電流は照射前後にイオン照射口（大気側）とビーム輸送系内のワイヤーで測定した。He 雰囲気下の照射実験は予備実験として行い、C5 から C10 までの直鎖炭化水素を中心に種々の有機物を標的とした。真空中における照射実験ではオクタン、ヘキサン純溶媒および、精製 $C_{10}H_2$ のヘキサン溶液を標的とした。

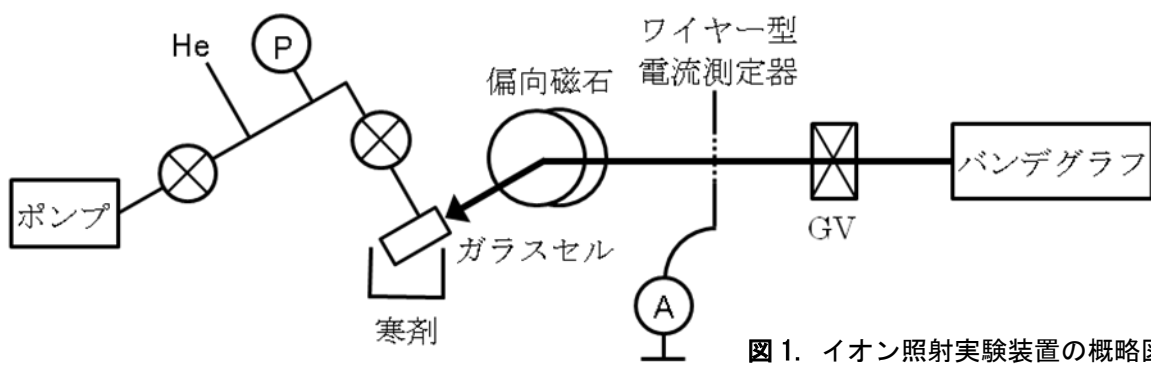


図 1. イオン照射実験装置の概略図

【結果】 He 雰囲気下で 20nA の H^+ ビームを純オクタンに 1 時間および 3 時間照射した溶液の紫外吸収スペクトルを図 2 に示す。照射による反応生成物のものと思われるピークが現れ

た。より長い時間照射することにより、反応生成物の生成量が増した。これはオクタン以外の試料でも同様であった。

イオンビームを照射したヘキサン溶液、および参照用試料としてフェムト秒レーザーを照射したヘキサン溶液の HPLC チャートを図 3 に示す。既知であるポリインの保持時間付近のフラクションを抜き出している。 $C_6H_2 \sim C_{12}H_2$ はそれぞれ 199nm、227nm、252nm、276nm にピークを持つ。フェムト秒レーザーを照射した試料では $C_6H_2 \sim C_{10}H_2$ のポリインのピークが検出されているが、イオンビームを照射した試料では、様々な反応生成物のピークが検出され、ポリインのピークは明確には検出されなかった。ほぼ同様の結果が、ヘキサン溶媒、オクタン溶媒に真空中で照射した場合も得られた。

高純度の $C_{10}H_2$ ヘキサン溶液にイオンビーム (30nA、1 時間) を照射した試料の HPLC チャートを図 4 に示す。 $C_{10}H_2$ よりも保持時間の短い位置にイオン照射由来の信号が検出された。ピークは少なくとも 4 種類の化学種に由来し、それぞれの吸収スペクトルには直鎖炭素分子特有の振動構造が観測されたことから、数種類のポリイン誘導体が生成したと考えられる。生成物の帰属については現在検討中である。

【謝辞】京大化研の村田靖次郎先生のご厚意により、イオン照射直後の試料の分析に、研究室の機器を使用させていただいた。改めて感謝いたします。

- [1] Tsuji M, et al. *Chem. Phys. Lett.* **355**, 101 (2002).
- [2] Hu A, et al. *Carbon* **46**, 1823 (2008).
- [3] Sato Y, et al. *Carbon* **48**, 1673 (2010).

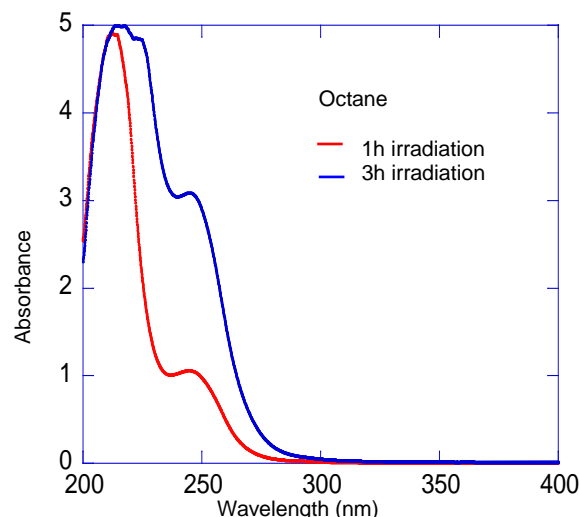


図 2. H^+ 照射したオクタン溶液の紫外吸収スペクトル。参照溶液は照射前のオクタン。

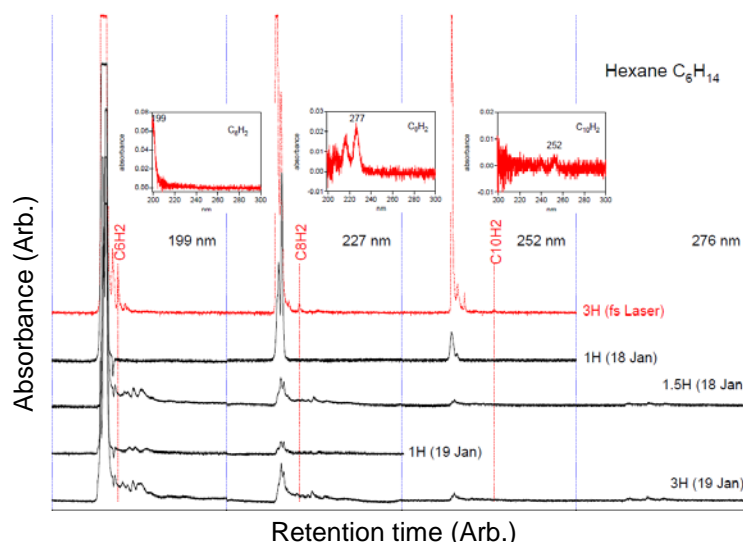


図 3. H^+ を照射したヘキサン溶液の HPLC チャート

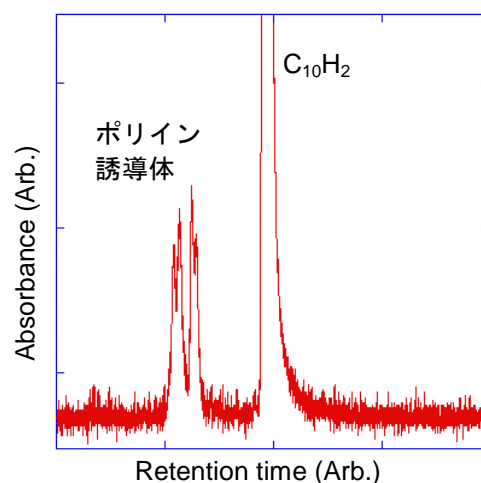


図 4. H^+ を照射した $C_{10}H_2$ 含有のヘキサン溶液の HPLC チャート。 $C_{10}H_2$ の極大吸収波長である 252nm でモニター。

イオン移動度分析法による酸化亜鉛クラスターイオンの アニール効果の観測

(東北大院理) ○小松邦彦、小安喜一郎、美齊津文典

【序】酸化亜鉛 ZnO は、青色発光ダイオードなど光エレクトロニクスや太陽光発電の分野で将来性があると考えられている。また、毒性が低いため医薬品の原料としても用いられている。このクラスター $(\text{ZnO})_n$ は凝縮相の微視的モデルや機能性材料の構成要素とみなすことができ、その幾何構造に関する研究が実験と理論の両面から行われてきている[1,2]。

一方、クラスターイオンの幾何構造の情報を直接得る手法の一つにイオン移動度分析法がある。この方法は緩衝気体とイオンとの相互作用の大きさが幾何構造によって異なることを利用した分析法である。He で満たされたドリフトセルにイオンを導入し、電場による加速と He との衝突による減速を繰り返したイオンがセルを通過する時間（到達時間）を測定する。結果として、コンパクトな構造を持つイオンほど移動度が大きく到達時間は短くなる。このようにして衝突断面積の異なるイオンを到達時間の差として分離することができる。

また、移動度分析ではドリフトセルへのイオンの入射エネルギーを増加させることによってアニリング（焼きなまし）を引き起こし、異性化や解離による安定構造の生成が可能であることが知られている[3,4]。そこで本研究では、イオン移動度分析法を用いて酸化亜鉛クラスター正イオン $(\text{ZnO})_n^+$ の、入射エネルギーの増加に伴う幾何構造の変化を検討した。

【実験方法】レーザーを集光して亜鉛ロッドを蒸発させ、キャリアガスとして He に酸素を 10% 混合したガスを使用して、 $(\text{ZnO})_n^+$ を生成した。ドリフトセル直前のイオンゲート電極に印加したパルス電場によって、生成したイオンをセルに導入して、移動度分析を行った。その後、リフレクトロン型飛行時間質量分析計で質量選別して、イオンを検出した。イオンのセルへの入射エネルギーを 100 eV

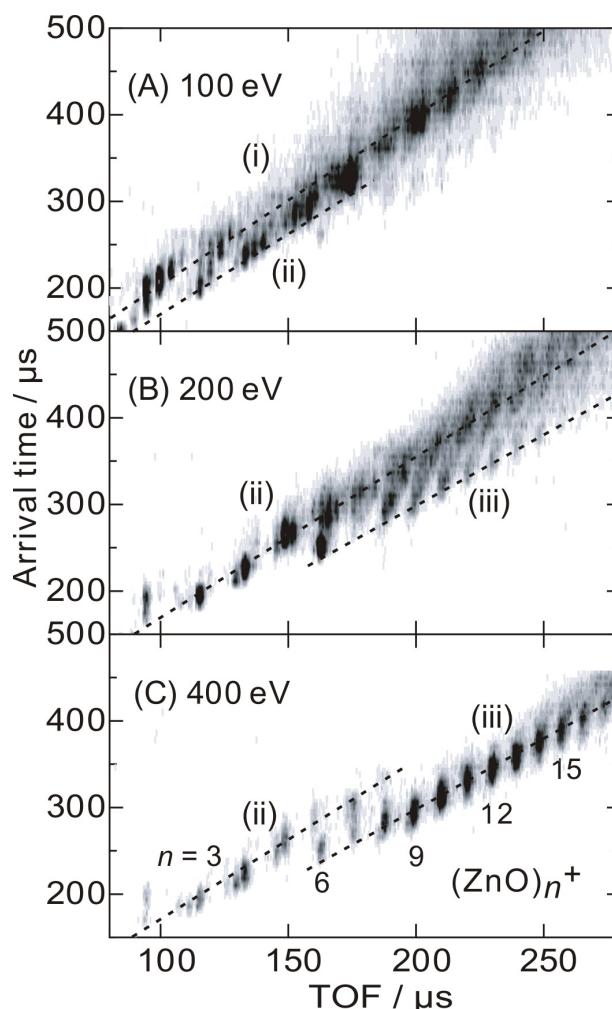


図 1 到達時間－飛行時間二次元プロット。(A) 100 eV、(B) 200 eV、(C) 400 eV. 濃い部分はイオン強度が大きい。

から 400 eV まで変化させて、クラスターのアニーリングを行った。また、ドリフトセルには 7.5 V/cm の電場を印加し、0.80 Torr の He を満たして測定した。セルの温度は液体窒素でおよそ 170 K に冷却した。

【結果と考察】 図 1 に各入射エネルギーでの到達時間（イオンの断面積に対応）－飛行時間（質量に対応）二次元プロットを示す。理論計算では $n=2-7$ で単環、 $n=8$ で複環、 $n=9-18$ でかご型やチューブ型構造が安定であると報告されている[2]。図 1(A)では、二つの系列 (i) と (ii) が観測された。系列 (i) は (ii) よりも到達時間が遅く、ジグザグ構造や直線構造の存在が予想できる。さらにこれらの構造は、入射エネルギーの増加に伴って環状構造に異性化していると解釈された。また、図 1(A)では、サイズ $n=2-5$ で $(\text{ZnO})_n^+$ の他に、酸素原子数の異なるクラスターイオン $\text{Zn}_n\text{O}_{n+m}^+$ ($m=1-5$)、 $\text{Zn}_n\text{O}_{n-m}^+$ ($m=1, 2$) が観測された。これらのイオンは入射エネルギーの増加に伴って、図 1(B)、(C)では強度が減少することから、解離によって安定な構造である $(\text{ZnO})_n^+$ を生成すると考えられる。さらに、図 1(B)、(C)では、系列 (ii) の他に (iii) が観測された。衝突断面積の大きさを考えると、到達時間が遅い (ii) は環状構造の系列であり、早い (iii) はかご型、チューブ型構造の系列であることが示唆される。図 1(B)でサイズ $n=6, 8-15$ で早い到達時間に系列 (iii) のピークが現れ始めるので、200 eV 程度の入射エネルギーでアニーリングの効果により環状構造からよりコンパクトなかご型、チューブ構造への異性化が始まると考えられる。

また、図 2 に $(\text{ZnO})_6^+$ の到達時間分布の入射エネルギー依存性を示す。図中の (i) - (iii) は図 1 の系列と対応している。図 2(A)、(B)では異性体の分離が観測された。また、アニーリングの効果によって入射エネルギーの増加に伴う幾何構造の変化も観測された。図 1 でも述べたように、(iii) のピークがチューブ型構造、(ii) のピークが環状構造であると考えられる。(i) のピークはより遅い到達時間に現れるので、ジグザグ構造や直線構造と推測される。

【文献】

- [1] A. Dmytruk, I. Dmitruk, I. Blonsky, R. Belosludov, Y. Kawazoe, A. Kasuya, *Microelectronics J.* **40**, 218 (2009).
- [2] B. L. Wang, S. Nagase, J. J. Zhao, G. H. Wang, *J. Phys. Chem. C* **111**, 4956 (2007).
- [3] M. F. Jarrold and V. A. Constant, *Phys. Rev. Lett.* **67**, 2994 (1991).
- [4] J. M. Hunter, J. L. Fye, and M. F. Jarrold, *Science*, **260**, 784 (1993).

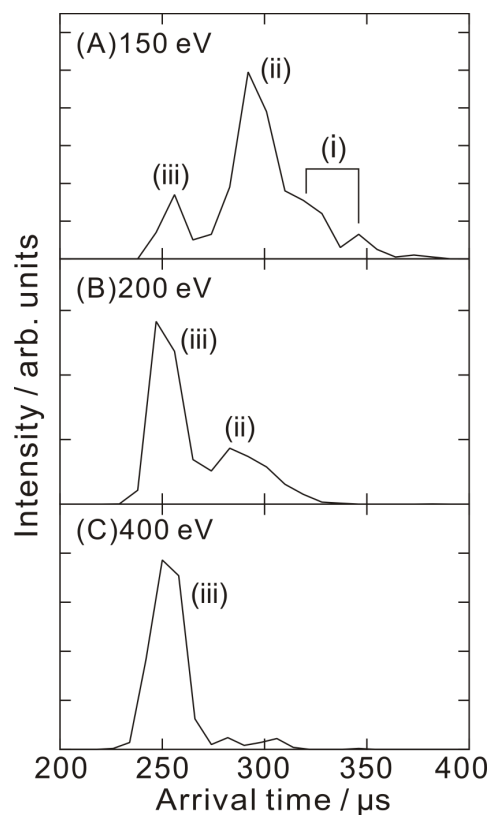


図 2 $(\text{ZnO})_6^+$ の到達時間分布. (A) 150 eV、(B) 200 eV、(C) 400 eV.

3P081 アカガイ二量体ヘモグロビンの構造ダイナミクス：四量体ヘモグロビンとの比較

(¹ 阪大院理、²KAIST)

○三城佑樹¹、石川春人¹、Srinivasan Muniyappan²、Hyotcherl Ihee²、水谷泰久¹

[序] アカガイ二量体ヘモグロビン (HbI) は *Scapharca inaequalvis* (アカガイ属フネガイ科) がもつヘモグロビンであり、四量体であるヒトのヘモグロビン (HbA) とは異なり、同一のサブユニットによって形成されるホモ二量体である。HbI と HbA とともに、酸素を始めとするリガンドに対する正の協同性を示す点は共通しているが、リガンドの結合・解離に伴う構造変化の仕組みには相違点があると考えられている。HbA の場合は主に四次構造変化が寄与しており、リガンドの解離によるヘムのドーミングが引き金となってヘリックスが動き、各サブユニットの界面を通してリガンド解離の情報がヘムに伝えられる。一方、HbI の場合は互いのヘムのプロピオン酸基が水分子を介して水素結合によって相互作用しており、ヘム間の情報伝達に役割を果たしていると考えられている[1]。これは、HbA の各サブユニットのヘム間の距離が離れているのに対し、HbI の場合は比較的接近しているためとされている。今回、我々は HbI の時間分解可視共鳴ラマンスペクトルを測定し、HbI と HbA の構造ダイナミクスを比較したので報告する。

[実験] HbI を大腸菌で発現させ、培養を行った。イオン交換カラムクロマトグラフィーによる精製を行い、HbI の精製試料を得た。時間分解可視共鳴ラマンスペクトルの測定は、繰り返し周波数 1 kHz の Q スイッチレーザーを用いたポンプ・プローブ法で行った。波長 532 nm のポンプ光 (パルスエネルギー 500 μ J、パルス幅 20 ns) を用いてリガンドを解離させ、波長 436 nm のプローブ光 (パルスエネルギー 1 μ J、パルス幅 30 ns) を用いてヘム由来の共鳴ラマンスペクトルを得た。また、測定におけるリガンドは一酸化炭素 (CO) とし、用いた HbI の精製試料のヘム濃度はおよそ 50 μ M とした。

[結果] 図 1 に CO 脱離に伴う HbI の時間分解可視共鳴ラマンスペクトルを示す。左に示している時間は遅延時間であり、COHbI としているものはプローブ光のみを照射して得られた CO 結合形のスペクトルである。-50 ns と 0 ns におけるスペクトルは、生スペクトルから COHbI のスペクトルに係数を乗じて差し引いた差スペクトルとして表している。スペクトルの時間変化の特徴は以下のとおりである。リガンド解離後 50 ns で 209 cm^{-1} 付近に観測された $\nu(\text{Fe-His})$ バンドは、ナノ秒領域で 206 cm^{-1} 付近までシフトし、20 μ s で 205 cm^{-1} 付近までシフトした。次に、リガンド解離後 50 ns で 367 cm^{-1} 付近に観測された $\delta(\text{C}_\beta\text{C}_\epsilon\text{C}_\delta)$ バンドは、20 μ s で 372 cm^{-1} までシフトした。さらに、 ν_{16} バンドでは時間の経過とともに強度の低下が見られ、 ν_{32} バンドでは強度の増加が見られた。図 2 に示すように、 $\nu(\text{Fe-His})$ および $\delta(\text{C}_\beta\text{C}_\epsilon\text{C}_\delta)$ バンドの波数変化、 ν_{32} と ν_{16} バンドの強度比変化を遅延時間に対してプロットし、単一の指数関数 $A \times \exp(-t/\tau) + C$ でフィッティングしてバンドの波数変化と強度比変化の時定数 τ を求めた。

[考察] HbA に比べて HbI では、時間変化を示すバンドの数が多く、かつその変化が遅い時間まで続いているのが特徴である。HbA と HbI の構造を比較すると、サブユニットの構造はよく似ているが、サブユニットの会合の仕方が全く異なる。つまり、HbA では、ヘムから離れた位置でサブユニット間が接触し会合しているが、HbI ではヘム同士が向かい合うように会合している。このような会合様式の違いから考えると、上記の HbI のスペクトル変化の特徴は、サブユニット間の相互作用がヘムにより直接的に作用していることを反映していると考えられる。

$\nu(\text{Fe-His})$ バンドの波数シフトと ν_{32} バンドの強度変化はほぼ同じ時定数を示した。 ν_{32} バンドはヘム側鎖のビニル基の振動モードに帰属されていて[2]、この強度変化はビニル基周囲のタンパク質構造変化を反映していると考えられる。一方、 $\nu(\text{Fe-His})$ バンドの振動数は近位ヒスチジン周辺

の環境に敏感であることが知られている。両者の変化速度が似ているということは、近位ヒスチジンとビニル基周辺に共通の三次構造変化があることを示している。

CO 脱離後 0 ns から 20 μs の間に、HbI では $\delta(\text{C}_\beta\text{C}_\epsilon\text{C}_\delta)$ バンドに 5 cm^{-1} の波数シフトが観測された。これは、HbA の対応する値 (1 cm^{-1}) に比べ大きい。これは、CO 脱離後プロピオン酸基の環境が大きく変化することを示唆する。サブユニット界面で、ヘムはプロピオン酸基を互いに向けており、その間には水分子が分布している。CO 結合形とデオキシ形の結晶構造では、プロピオン酸基周辺の水分子に分布の違いがみられる[1]。したがって、観測された $\delta(\text{C}_\beta\text{C}_\epsilon\text{C}_\delta)$ バンドの波数シフトは、タンパク質の構造変化に伴う水分子の分布変化による可能性がある。ヘムのプロピオン酸基はヘム間の情報伝達に重要であると考えられているが、本研究から四次構造変化に先立って周辺との相互作用に変化があることが明らかになった。

$\nu(\text{Fe-His})$ バンドには時定数 $0.56\ \mu\text{s}$ で 1 段階の時間変化が観測された。溶液の時間分解 X 線小角散乱の実験から、HbI では $1.4\ \mu\text{s}$ の時定数でサブユニットに三次構造変化がみられることが報告されている[3]。本研究で観測された $\nu(\text{Fe-His})$ バンドの変化はこれよりも速いことから、バンドのシフトはヘム周辺の局所的な構造変化を反映していると考えられる。また、HbA ではそれぞれサブマイクロ秒と $\sim 10\ \mu\text{s}$ の時間帯で二段階のシフトが観測されており、後者は四次構造遷移によるものである。HbI の四次構造遷移に対するシフトは観測されず、これは 2 種類の四次構造の間で、Fe-His 結合の強さにほとんど違いがないことを示している。HbA では、2 種類の四次構造間の遷移で Fe-His 結合にかかる張力が変化して、これが酸素親和性を制御している。HbI において四次構造遷移に対応する波数シフトがみられないことは、2 種類の四次構造で Fe-His 結合にかかる張力に差がないことを意味する。これは HbA とは異なる機構で酸素親和性が制御されていることを示唆している。

[参考文献]

[1] Knapp, J. E.; Royer, W. E. Jr. *Biochemistry* **2003**, *42*, 4640–4647.

[2] Choi, S.; Spiro, T. G.; Langry, K. C.; Smith, K. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 4337–4344.

[3] Choi, J.; Muniyappan, S.; Wallis, J. T.; Royer, W. E.; Ihee, H. *ChemPhysChem* **2010**, *11*, 109–114.

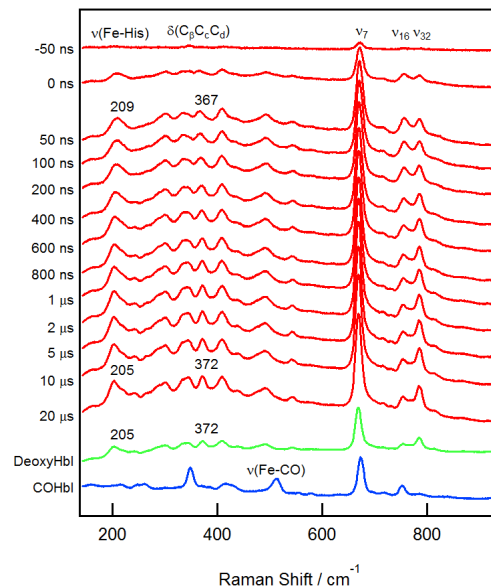


図 1. HbI の時間分解可視共鳴ラマンスペクトル

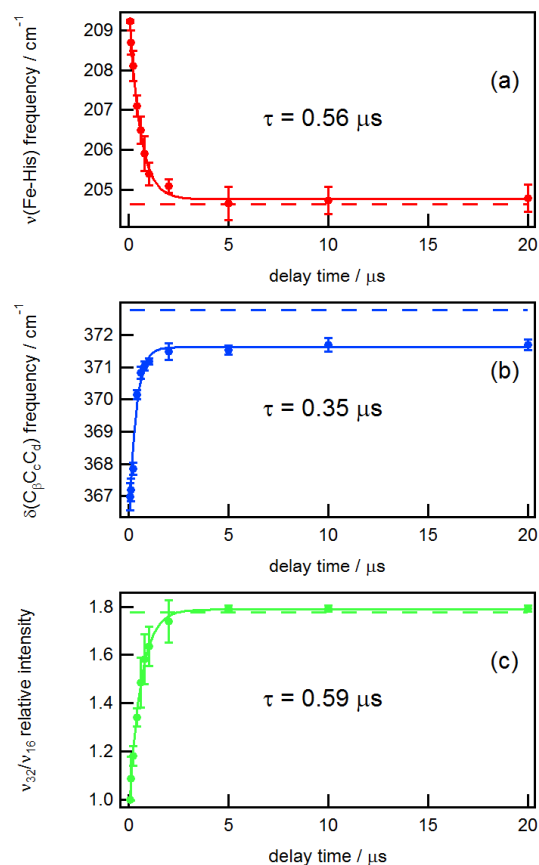


図 2. 遅延時間に対するラマンバンドの変化。(a) $\nu(\text{Fe-His})$ バンド波数、(b) $\delta(\text{C}_\beta\text{C}_\epsilon\text{C}_\delta)$ バンド波数、(c) ν_{32} バンドの ν_{16} バンドに対する強度比。いずれも、破線はデオキシ形の値を示す。

ヘモグロビン単離鎖の構造ダイナミクス： α 鎖、 β 鎖および四量体との違い

(阪大院理) ○山田健太, 石川春人, 水谷泰久

【序】ヘモグロビン(Hb)は、 α 鎖と β 鎖の2種類のサブユニットが2つずつ会合した四量体で、協同的な酸素親和性を示す。一方、これを α 鎖と β 鎖に分離した単離鎖ではHb特有の協同性が見られない。このため、Hbと単離鎖での構造変化の違いを解明することは協同性発現機構を考える上で重要である。また、2種の単離鎖の性質の違いを解明することはHbが2種類のサブユニットから構成されている意味を考える上で重要である。本研究では、CO脱離に伴う単離鎖のナノ秒からマイクロ秒領域における時間分解共鳴ラマンスペクトルを測定し、 α 鎖、 β 鎖およびHbとの比較をした。

【実験】大腸菌中で発現した組換えヘモグロビン(rHb)を精製した。これに、*p*-クロロ水銀安息香酸(PMB)を添加して、陰イオン交換カラムを用いて α 鎖と β 鎖の分離をした後に、ジチオスレイトールで処理してPMBを除去し、単離鎖を得た。試料のバッファーには、50 mM リン酸バッファー(pH 8.0)を用いた。波長 532 nm のポンプ光と波長 436 nm のプローブ光を用いて、ポンプ-プローブ法により、ナノ秒からマイクロ秒領域の時間分解共鳴ラマンスペクトルを測定した。

【結果】図 1 に単離鎖の時間分解共鳴ラマンスペクトルを示す。各遅延時間におけるスペクトルは、得られたスペクトルから未反応成分のスペクトルを差し引いた差スペクトルである。 α 鎖、 β 鎖ともに、鉄-ヒスチジン伸縮振動 $\nu(\text{Fe-His})$ バンドの低波数シフト、 γ_7 バンドの低波数シフトおよび ν_8 バンドの強度増大が見られた。これらの変化は、Hbでも見られている¹。図 2 は、 $\nu(\text{Fe-His})$ バンドの振動数、 γ_7 バンドの振動数および ν_7 に対する ν_8 バンドの相対強度を遅延時間に対してプロットしたものである。 $\nu(\text{Fe-His})$ バンドの低波数シフトは、2つの指数関数の和 $[A+B\exp(-t/\tau_1)+C\exp(-t/\tau_2)]$ でうまく表すことができ、その時定数は、 α 鎖が 32 ns, 2.12 μs で、 β 鎖が 146 ns, 2.19 μs であった。また、 γ_7 バンドの低波数シフトおよび ν_7 に対する ν_8 バンドの相対強度増大は、単一の指数関数 $[A+B\exp(-t/\tau_1)]$ でうまく表すことができ、その時定数は、 γ_7 バンドについて 50 ns(α 鎖)、210 ns(β 鎖)、 ν_8 バンドについて 197 ns(α 鎖)、458 ns(β 鎖)であった。得られた各ラマンバンドの時定数を表 1 にまとめた。いずれのバンドについても、 β 鎖は α 鎖に比べてスペクトル変化が遅かった。

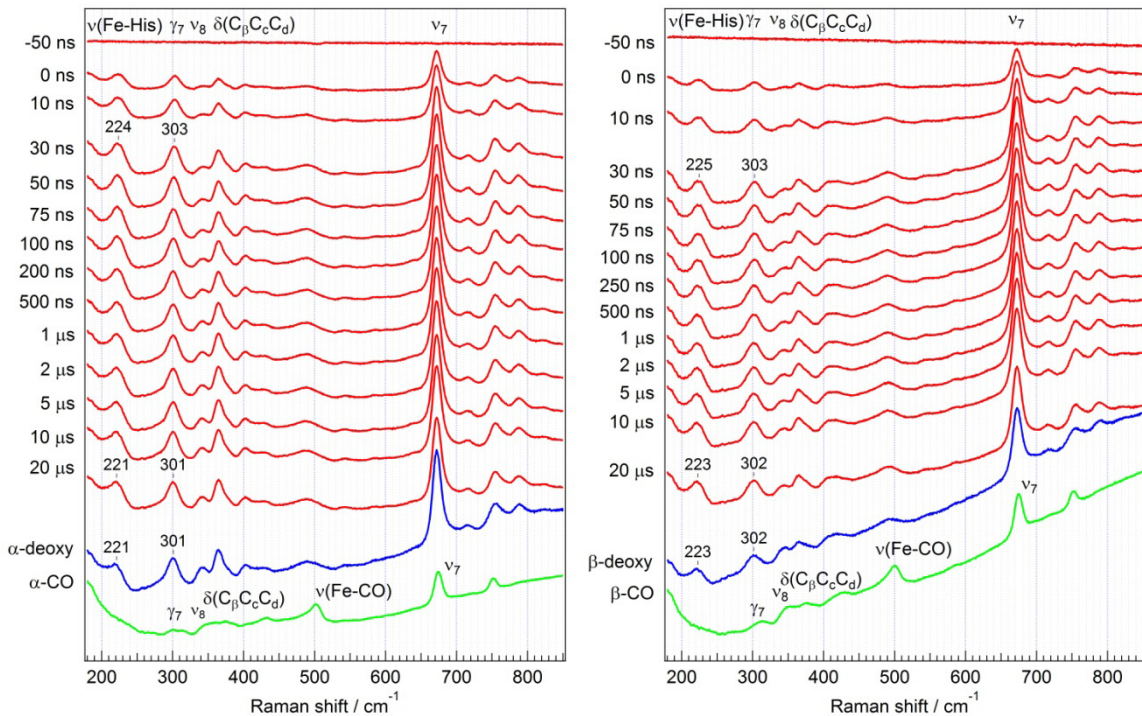


図 1. 単離 α 鎖(左)および単離 β 鎖(右)の時間分解共鳴ラマンスペクトル。

【考察】Fe-His 結合は、ヘムとポリペプチド鎖をつなぐ唯一の共有結合であり、 $\nu(\text{Fe-His})$ バンドは、ヘムタンパク質において、ヘム近位側構造を鋭敏に反映することが知られている。本研究では、 α 鎖、 β 鎖ともに、2段階からなる低波数シフトが見られた。これは、CO脱離に伴い単離鎖は中間体を経てヘム近位側の構造が変化することを示唆している。 α 鎖の方が β 鎖より速く低波数シフトしたことから、 α 鎖の方がより速く中間体構造へ変化し、より速くヘム近位側の構造変化が完了すると考えられる。Podstawkaらは、 γ_7 バンドはデオキシ形において単離 α 鎖の方が単離 β 鎖より、低波数側に現れることを報告した²。これは、 α 鎖の方がヘム平面のゆがみが大きいと推測されている。本研究でも、デオキシ形において α 鎖の方が β 鎖より、低波数側に現れた。一方、過渡種の γ_7 バンドはデオキシ形より高波数側に現れて、 α 鎖の方が β 鎖より速く低波数シフトした。したがって、 α 鎖の方がCO脱離に伴うゆがみの増加が速いことが考えられる。 ν_8 バンドの強度増大の時定数は、上記の2つのバンドの時定数に比べて2倍以上大きな値であることから、異なる構造変化を反映していると考えられる。しかし、 α 鎖の方が構造変化は速いという点では共通している。

ヘム面に対して、ヘムに結合したヒスチジン残基の周辺を近位側、その反対側を遠位側と呼ぶ。各サブユニットで、ヘムは2本の α ヘリックスにはさまれて存在し、1本は近位側のFヘリックスであり、もう1本は遠位側のEヘリックスである。デオキシ形 - CO形間のEヘリックスの変位は、 α 鎖よりも β 鎖の方が大きいことが知られている³。COが脱離すると、ヘムの構造変化によってE-Fヘリックスの変位が引き起こされることから、CO脱離に伴って、動きの大きい β 鎖のEヘリックスの変位が完了するのに時間がかかり、それがスペクトル変化の速度の差に現れたと考えられる。

【謝辞】本研究で用いたプラスミドは J. S. Olson 教授(Rice University)からご提供して頂き、rHb の培養方法は E. Singleton 氏(Rice University)からご教授して頂きました。

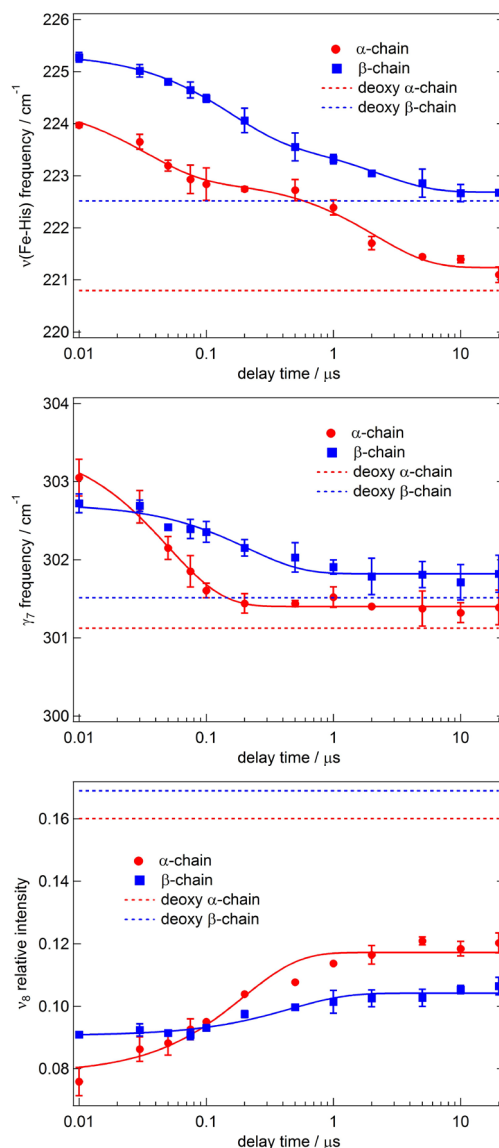


図 2. 単離鎖の $\nu(\text{Fe-His})$ バンドの波数シフト(上)、 γ_7 バンドの波数シフト(中)、 ν_7 に対する ν_8 バンドの相対強度変化(下)。実線は指数関数でフィッティングしたもの、破線は対応するデオキシ形の値を示す。

表 1. 各ラマンバンドの時定数

| | | τ_1 / ns | τ_2 / μ s |
|----------------------|------------|-----------------|--------------------|
| $\nu(\text{Fe-His})$ | α 鎖 | 32.8 ± 12.4 | 2.12 ± 0.56 |
| | β 鎖 | 146 ± 15 | 2.19 ± 0.40 |
| γ_7 | α 鎖 | 49.9 ± 4.5 | |
| | β 鎖 | 210 ± 50 | |
| ν_8 | α 鎖 | 197 ± 45 | |
| | β 鎖 | 458 ± 128 | |

¹ V. Jayaraman, K. R. Rodgers, I. Mukerji, and T. G. Spiro, *Science* **269**, 1843-1848 (1995)

² E. Podstawka, C. Rajani, J. R. Kincaid, and L. M. Proniewicz, *Biopolymers* **57**, 201-207 (2000)

³ G. Fermi, M. F. Perutz, B. Shaanan, and R. Fourme, *J. Mol. Biol.* **175**, 159-174 (1984)

グロイオバクターロドプシン (GR) の光反応時間分解分光研究

(名工大院工¹, Sogang University, Korea²) ○永田久美子¹、井上圭一¹、Kwang-Hwan Jung²、神取秀樹¹

【序】微生物型ロドプシンである *Gloeobacter rhodopsin* (GR) は 2003 年、シアノバクテリア *Gloeobacter violaceus* のゲノム上から発見された。バクテリオロドプシン(BR)やプロテオロドプシン(PR)と同様に、GR は光駆動型のプロトンポンプ機能を有する。励起された GR は次のような光反応を示す。GR→K→L/M→N→O→GR (Mylene R. M. Miranda et al. *Biophys. J.* 2009)

BR については研究の歴史が長く、立体構造やプロトンポンプのメカニズムについて多くの研究がされてきた。しかし、GR では、結晶構造は得られておらず、また、BR のプロトン放出基に対応する残基が存在しないことなど、BR とは異なる点が多く、プロトンポンプの際の詳細なメカニズムは未解明である。本研究では過渡吸収法(TA 法)および過渡回折格子法(TG 法)を用いることにより、GR の光励起反応サイクルにおける反応素過程を調べた。TA 法では主に発色団周りのダイナミクスを、TG 法では試料の屈折率変化から分子全体の構造変化についての情報を得ることができる。TG 法では、二本の励起パルス光を試料溶液中に入射することで、溶液中に干渉縞を生成する。これによって光強度に比例して GR が反応し、空間的に周期的な屈折率変化の分布が形成される。そしてそこにブラッグ条件を満たすようにプローブ光を入射して、得られる回折光の強度を光電子増倍管で検出することで、それをもとにして屈折率変化が求められる。

【実験】測定試料として、大腸菌を用いて C 末端にヒスチジンタグのついた GR を発現し Co-NTA アフィニティーカラムを用いて精製を行った。試料は pH 7.0、NaCl 4 M、Tris-HCl 50 mM、DDM 1% のバッファー中で可溶化されたものを用いた。まず TA 法を用いて励起光照射後の吸収変化を測定し、中間体の生成と減衰を調べた。また TG 法では、拡散定数の変化などをもとにタンパク質全体の構造変化を調べた。TA 法、TG 法ともに励起光として、Nd³⁺ ; YAG レーザーの二倍波($\lambda = 532 \text{ nm}$)の光を用い、TA 法では Xe ランプを、TG 法ではダイオードレーザー($\lambda = 808 \text{ nm}$)を検出光源として用いた。

【結果と考察】図 1、図 2 に GR の TA 測定の結果を示す。図 1 は過渡吸収スペクトル、図 2 は 510 nm と 616 nm のプローブ波長における吸収の時間変化を示している。TA 法で得た図 2 のトレースは 4 つの指数関数でフィッティングされ、それぞれ N→O、O→GR(1 成分目)、O→GR(2 成分目)、O→GR(3 成分目)と帰属付けされた。各成分の時定数は、3.4 ms、19 ms、70 ms、390 ms となった。

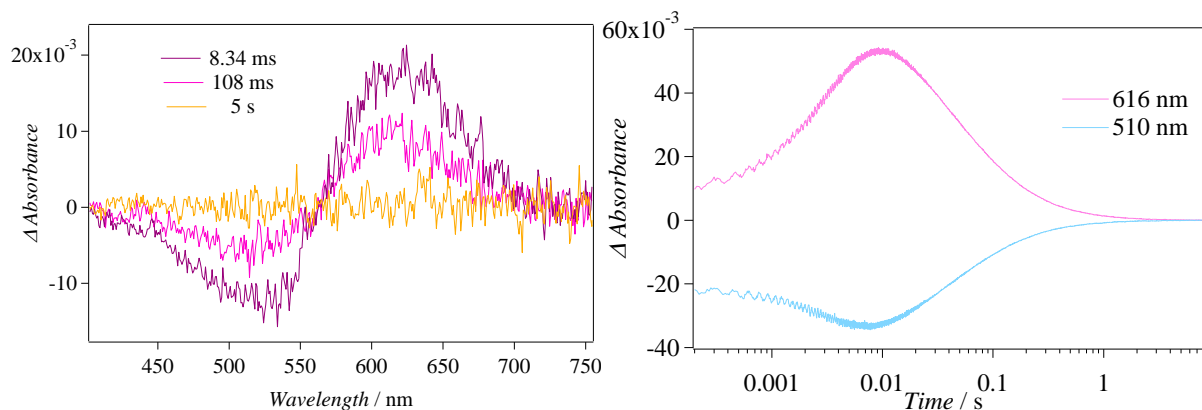


図 1. 過渡吸収スペクトル

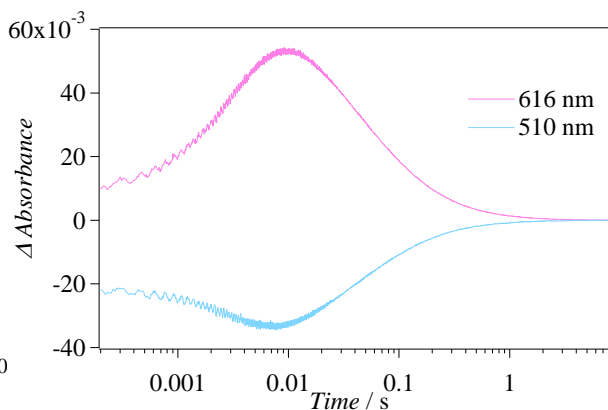


図 2. 616 nm と 510 nm の吸収変化

次に GR の TG シグナルは図 3 のようになり、1 ms 付近から上昇、下降、上昇、下降という二つの山が現れた。格子波数(q)をかえていくと図 4 のように二つ目の山が q に依存してずれてくるため、拡散信号であることがわかり、図 3 のシグナルは 1 ms 付近からの上昇が O の生成、10 ms 付近からの下降は O の減衰、100 ms 付近からの上昇は GR の拡散、その後の下降は O の拡散を示している。TG シグナルのフィッティングを行うと、N→O、O→GR(1 成分目)、O→GR(2 成分目)、O→GR(3 成分目)の成分が確認され、各成分の時定数はそれぞれ 3.1 ms、23 ms、79 ms、417 ms となった。TG 測定と TA 測定の結果とほぼ一致した。GR 始状態の拡散定数は、 $4.8 \times 10^{-11} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ であり、見かけの分子量は 200 kDa で、GR 約 1 個分に相当する。と見積もられた。1 成分目から 3 成分目をそれぞれ O₁、O₂、O₃ とすると、それぞれの拡散定数は $5.5 \times 10^{-11} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ 、 $5.5 \times 10^{-11} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ 、 $9.6 \times 10^{-12} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ となり、見かけの分子量は、130 kDa、130 kDa、24000 kDa 程度と見積もられ、分子数に換算すると、それぞれ 1 個、1 個、180 個となった。

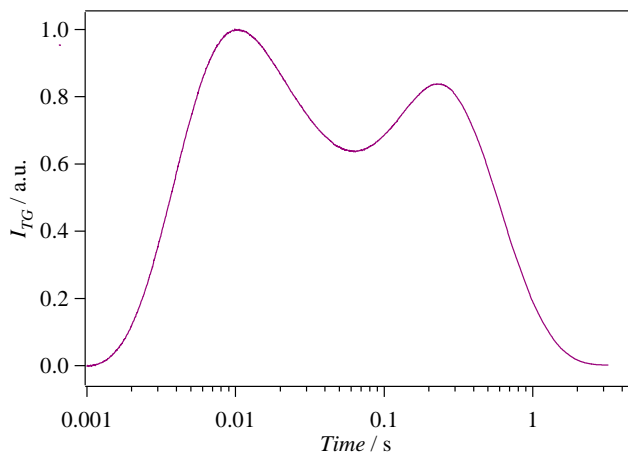


図 3. TG シグナル

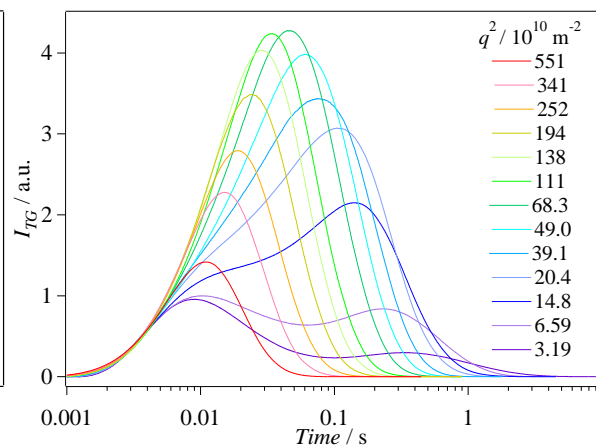


図 4. 様々な q での TG シグナル

O₃ で拡散定数が小さくなることは、この状態で大きな会合体を形成しているか、もしくは大きな構造の変化が起こっているかのどちらかの可能性を示唆している。そこでそれを確かめるためにタンパク質の濃度を薄めて会合体を形成しにくい条件で測定を行った。タンパク質濃度を薄めていくと、図 3 の二つめの山が消えていったため、O₃ では大きな会合体を形成していることがわかった。(図 5)

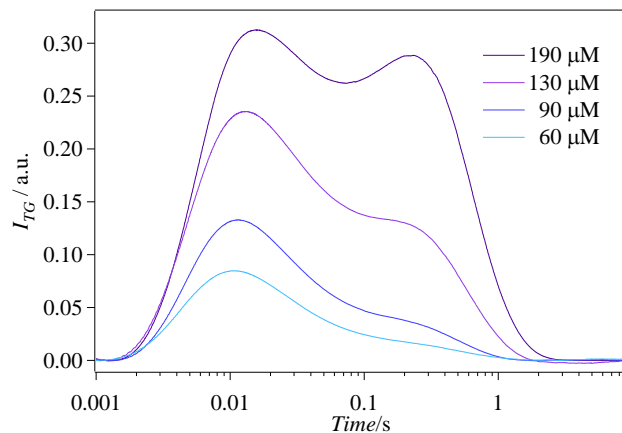


図 5. タンパク質濃度依存性 TG シグナル

今回の条件では、TA 測定の結果で O の減衰に O₁ から O₃ の 3 つの成分があることが確認された。その後 TG 測定の結果から、O₃ の拡散定数が非常に小さく、この状態で大きな会合体を形成していることが示唆された。GR の光反応を明らかにするには個々の分子が反応中にどのような構造変化をするのかが重要になる。そこでさらに GR 一分子での構造変化を調べるため、O₃ で会合体が生成しないよう塩濃度等の条件を調節して測定をおこなっており、講演ではその結果についても報告する。

蛍光共鳴エネルギー移動における励起状態緩和と拡散の効果

(阪大院・生命機能) ○邨次 敦, 渡辺 純二, 木下 修一

[序]

蛍光共鳴エネルギー移動(FRET)は、蛍光分子の励起エネルギーが別の蛍光分子に移動する現象である。分子間の距離が1~10nmほど離れていても励起エネルギーは効率よく移動できる。そのため、2タンパク分子の相互作用の測定や、構造変化の観察、生体イメージング等に広く応用されている。しかし、生体内、例えば細胞内では様々な分子が存在し、それらと蛍光分子との相互作用により、励起状態の緩和や分子の拡散がFRETに影響を及ぼすことが考えられる。FRETの正確な解析のためには、これらの影響を考慮に入れることが重要である。

これまで、溶媒中の色素分子において溶媒の粘性を高くしたり、溶液の温度を下げたりすることによって、蛍光スペクトルが時間とともに低エネルギー側に移動する現象(ダイナミックストークスシフト)が観測されている[1]。FRETの移動効率はドナー分子の発光スペクトルとアクセプター分子の吸収スペクトルの重なり積分で決まるため、時間的にスペクトルが変化する場合、FRETの効率も変化することが予想される。そこで、ドナー分子の発光スペクトルが時間的に変化する場合、FRETによってドナー分子からの発光の時間特性がどのように変化するかを計算機シミュレーションによって調べた。

[計算手法と結果]

アクセプターの吸収スペクトルはガウス型を仮定した。ドナーの発光スペクトルもガウス型の関数と仮定し、そのピークと幅の時間変化が単一指数関数で表されると仮定した[1]。この時間変化する発光スペクトルと吸収スペクトルを用いて、重なり積分を計算しFRET効率の時間変化を求めた。そして励起状態にあるドナー分子の分布の時間変化を、FRETの効果を加えた拡散方程式を数値的に解くことで求めた。ここではドナー分子とアクセプター分子が一直線上に1つずつ存在するとして一次元での計算を行った。図1に今回計算に用いたアクセプターの吸収スペクトルとドナーの発光スペクトルを示す。F0は発光スペクトルの初期状態である。エネルギー緩和の仕方によって次の二つの場合を考える。(A)発光スペクトルのシフトが吸収スペクトルのピークを越えない場合、(B)吸収スペクトルのピークを越える場合。それぞれに対する緩和後の発光スペクトルをF1、F2とする。

ここでは、エネルギー緩和の影響のみ考慮した結果を述べる。図2に様々な条件におけるドナー分子の発光の時間特性を示す。線1はドナー分子のみ存在するときの時間変化で寿命 τ_0 の単一指数関数である。線2は発光スペクトルがF0の位置のまま変

化しない場合で、FRETによって減衰時間が早くなっている。線3はエネルギー緩和の仕方が(A)の場合、線4は(B)の場合の発光の時間特性に対応する。なおエネルギー緩和時間は寿命 τ_D と等しいとした。線3は時間的に遅い所の減衰が速くなっており、線4では途中の減衰速度が速くなっていることがわかった。

[考察]

線3において減衰が速くなった理由は、(A)の場合、FRETの寄与が時間的に遅い方が大きくなったためである。また、(B)の場合、発光の時間変化には途中で急激な減少が生じることがわかった。これはFRETの寄与が時間とともに増加し、その後減少するためである。

発表では計算手法の詳細を示すとともに、拡散の効果についても紹介する。なお拡散の効果は、拡散係数、寿命、エネルギー緩和時間、計算上の格子サイズに依存する。さらにドナーとしてローダミン6G、アクセプターとしてマラカイトグリーンを用いた実験との比較についても議論する。

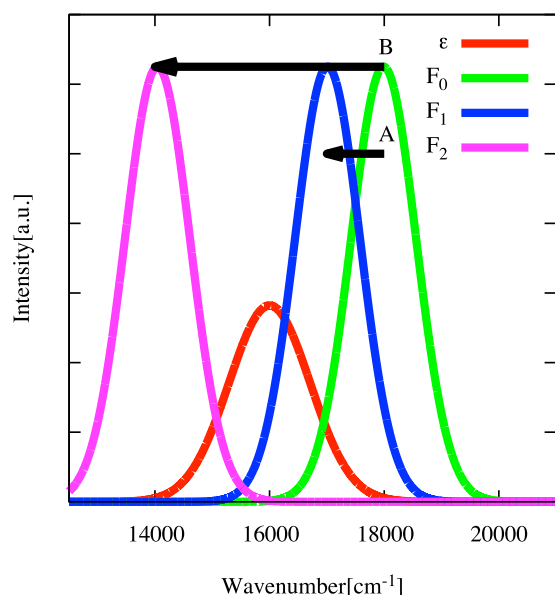


図1、 ϵ はアクセプターの吸収スペクトルを表す。F0が発光スペクトルの初期状態でF1およびF2は緩和後のスペクトルを表す。

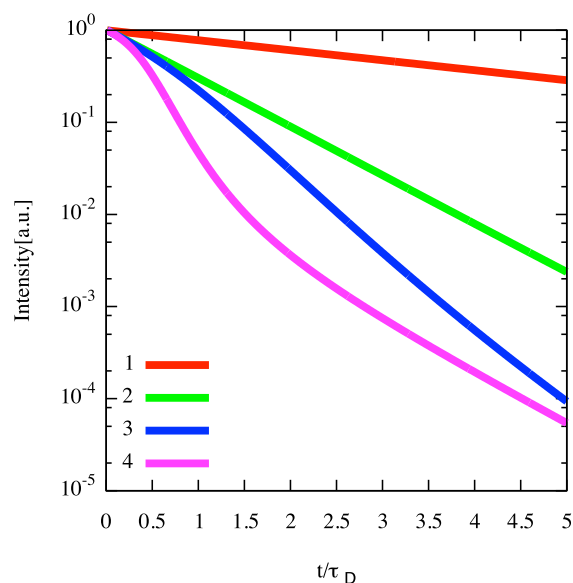


図2、1:ドナーのみの発光時間特性、2:エネルギー緩和が無い場合の減衰、3:(A)の場合の減衰、4:(B)の場合の減衰を表す

[1] S. Kinoshita, N. Nishi J. Chem. Phys., 89, 6612 (1988)

3P085

種々のホヤ中における藍藻 *Prochloron* の励起緩和ダイナミクス

(神戸大院理¹, 神戸大分子フォト², 琉大理³, 神戸大内海域⁴)

○浜田 文哉¹, 横野 牧生², 広瀬 裕一³, 村上 明男⁴, 秋本 誠志^{1,2}

【序論】

Prochloron は、(亜) 熱帯サンゴ礁海域に生息する無脊椎動物ホヤに共生する酸素発生型光合成生物である。単独での生息が困難であるといわれており^[1], 培養の成功例も報告されていない。藍藻に分類されるが、(1)光合成色素としてフィコビリンを持たず、緑藻や高等植物と同様にクロロフィル *a* (Chl *a*) の他に Chl *b* を持っている、(2)クロロフィルの構成は同じ Chl *a/b* 系でも、緑藻や高等植物が持つ Light Harvesting Complex I (LHCI) と LHCII は持たず、光化学系 I (PS I)、PS II のアンテナとして Prochlorophyte chlorophyll-binding protein (Pcb) を持っている、といった特徴的な色素系を有している。

本研究では、ホヤの体内に共生した状態の *Prochloron* の時間分解蛍光スペクトル (TRFS, Time Resolved Fluorescence Spectra) を測定し、その解析結果も用いて、光合成初期過程における励起エネルギー移動について検討した。

【実験】

異なる環境に生息する 5 種類の宿主動物 *Lissoclinum bistratum*, *Trididemnum miniatum*, *Trididemnum cyclops*, *Diplosoma* sp., *Lissoclinum timorensis* に共生する *Prochloron* のピコ秒領域からナノ秒領域における TRFS を、時間相関単一光子計数法を用いて測定した。光源にはチタンサファイアレーザー (Spectra-Physics Tsunami) を使用し、励起波長を 425 nm とした。また、温度は液体窒素温度の 77 K とした。

【結果と考察】

図 1 に、これまでに測定した *Prochloron* の TRFS を示す。スペクトルの上に示されているのは *Prochloron* が共生するホヤの種類である。どのサンプルにおいても、時間初期に光化学系 II (PS II) のコアアンテナである Chlorophyll-Protein Complex 43 (CP43) が持つ Chl *a* の蛍光が現れ、励起後 15 ps 以降に、同じく PS II のコアアンテナである CP47 が持つ Chl *a* の蛍光が現れる^[2]。これらのシグナルから、全てのサンプルにおいて CP43 から CP47 へのエネルギー移動が時間初期に起こっていることが分かる。また、PS I が持つ Chl *a* のシグナルは、ほとんどのサンプルで時間の経過とともに長波長側にシフトしていることが分かる。さらに、68–75 ns の領域では、全てのサンプルで 685 nm 付近と 695 nm 付近に遅延蛍光が見られた。これらの遅延蛍光は、PS II において電荷再結合が起こっていることを示す。

また、各サンプルの TRFS の間には幾つかの違いが見られた。まず、PS I が持つ Chl *a* のシグナルの強度に大きな違いがある。例えば *Lissoclinum timorensis* に共生する *Prochloron* では、時間初期において PS II 中の Chl *a* よりも強いシグナルが存在するが、*Lissoclinum bistratum* に共生する *Prochloron* では全ての時間領域でほとんど存在しない。また、*Lissoclinum bistratum* に共生する *Prochloron* については、570 ps 以降に 678 nm のシグナルが現れ、時間後期で支配的なものになっている他、68–75 ns の領域で

は、遅延蛍光の強度が他のサンプルに比べてかなり弱くなっていた。

また、文献では *Prochloron* が光合成色素としてジビニルプロトクロロフィリドを持っている^[3]という報告があるが、今回の測定ではどのサンプルについてもそれに帰属できる蛍光は観測されなかった。

発表では、この TRFS の他に、グローバル解析^[4]によって得られた FDAS (Fluorescence Decay-Associated Spectra) を議論に用いる。グローバル解析とは、式 (1) により、全ての波長で共通の時定数 τ_n と波長に依存するアンプリチュード $A_n(\lambda)$ を持つ指数関数で各波長の蛍光減衰曲線をフィットするものである。FDAS では各時間成分においてどの波長領域が減衰し、立ち上がっているかが示されるので、各色素間で起こる励起エネルギー移動の時定数と効率について、より詳細に考察することができる。

$$F(t, \lambda) = \sum_n A_n(\lambda) \exp\left(-\frac{t}{\tau_n}\right) \quad (1)$$

【参考文献】

- [1] Hirose, E., Neilan, B.A., Schmidt, E.W., Murakami, A. in *Handbook on Cyanobacteria: Biochemistry, Biotechnology and Applications*, eds. Gault, P.M. and Marler, H.J. (Nova Science Publishers. New York), pp. 161–189 (2009).
- [2] T.S. Bibby, J. Nield, M. Chen, A.W.D. Larkum, and J. Barber, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **100**, 9050 (2003).
- [3] M. Helfrich, A. Ross, G.C. King, A.G. Turner, and A.W.D. Larkum, *Biochim. Biophys. Acta* **1410**, 262 (1999).
- [4] I. H. M. van Stokkum, D. S. Larsen, and R. van Grondelle, *Biochem. Biophys. Acta*, **1657**, 82-104 (2004).

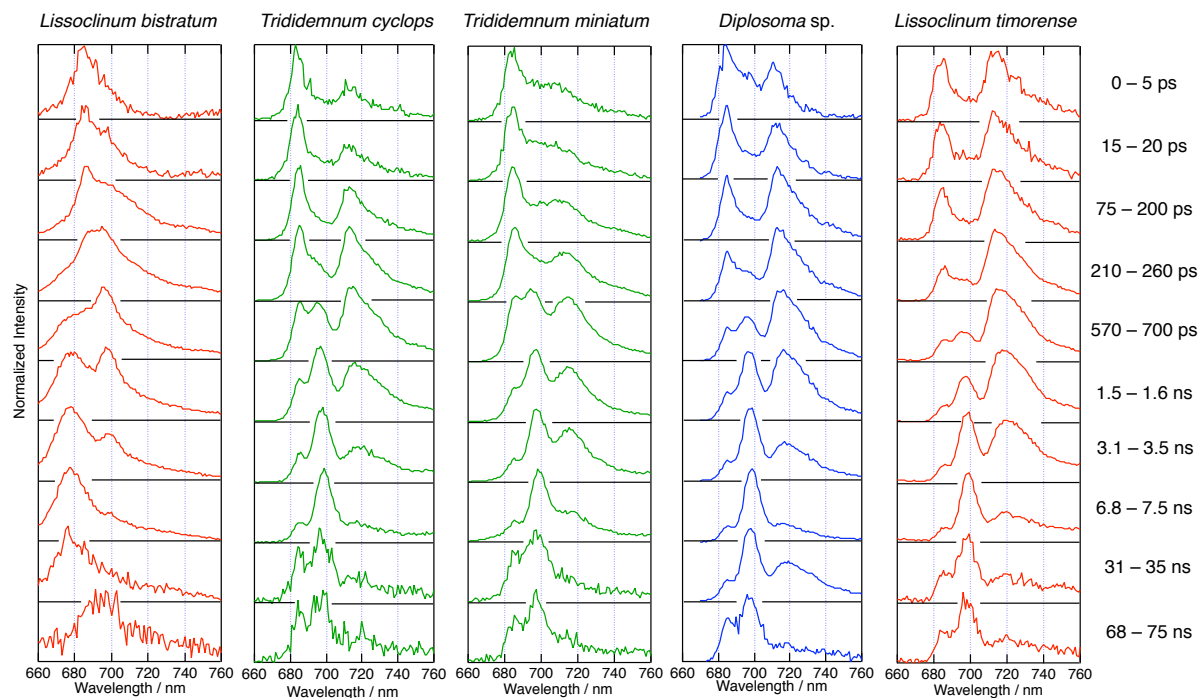


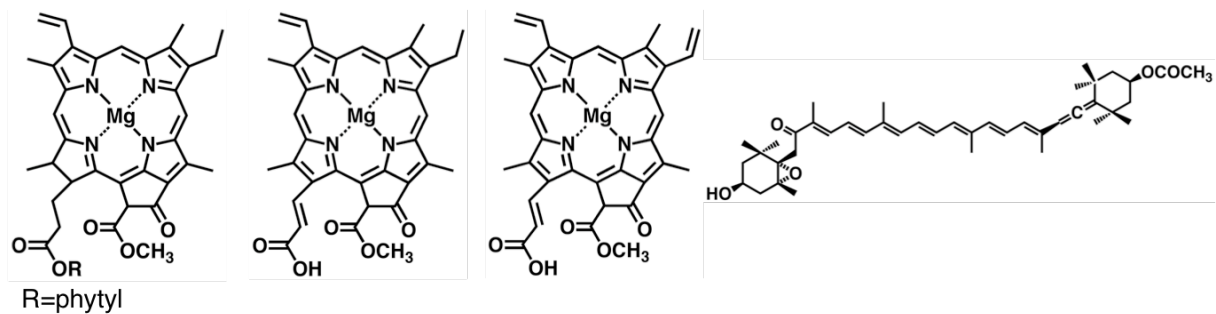
図 1. 5 種類のホヤに共生する *Prochloron* の時間分解蛍光スペクトル

Fucoxanthin-Chlorophyll *a/c*-Protein における超高速エネルギー移動過程(¹神戸大・院・理, ²神戸大・分子フォト, ³東京大・院・総合文化, ⁴東理大・理)○勅使河原彩香¹, 横野牧生², 長尾遼³, 鞆達也⁴, 秋本誠志^{1,2}

【序論】

Fucoxanthin-Chlorophyll *a/c*-Protein (FCP)は珪藻や褐藻の持つアンテナ色素タンパク質である。FCPの結晶構造は解明されておらず、同じく3つの膜貫通 α -ヘリックスをもつタンパク質である、高等植物のLight harvesting Complex II [1]と比較して議論されることが多い。FCPは主要光合成色素であるクロロフィル (Chl) *a*の他に、Light harvesting Complex IIが持たないChl *c*を含む他、カロテノイドについてもネオキササンチンやルテインのようなポリエン系カロテノイドではなく、ケトカロテノイドであるフコキササンチンを含む(図1に分子構造を示す)。フコキササンチンは530 nm近辺の光を吸収することができ、水中に生息する光合成生物にとって重要な色素である。

我々は、以前、珪藻 *Chaetoceros gracilis* より単離したFCPにおける色素の励起緩和機構やエネルギー移動について、時間相関単一光子計数法を用いた時間分解蛍光測定(ピコ秒領域からナノ秒領域, 77 K, 励起波長425 nm)を行い、結果を報告した。FCP中にはChl *a*のエネルギー状態が少なくとも3種類(Chl *a*₆₇₄, Chl *a*₆₈₀, Chl *a*₆₈₈;それぞれの数字は蛍光極大波長を表す)があること、Chl *a*₆₇₄からChl *a*₆₈₀, Chl *a*₆₈₈へ270 psで、また、Chl *c*からChl *a*へは240 psでエネルギー移動が起きていることがわかった。本研究では、特に超高速エネルギー移動過程に焦点を絞り、蛍光アップコンバージョン法を用いて検討を行った。

図1 分子構造; 左から, Chl *a*, Chl *c*₁, Chl *c*₂, フコキササンチン

【実験】

定常蛍光測定を77 Kで行った。蛍光アップコンバージョン法(フェムト秒領域からピコ秒領域)を用いて時間分解蛍光測定を285 Kで行った。光源にはチタンサファイアレーザー(Spectra-Physics Tsunami)を使用し、その第二高調波(425 nm)を励起光として用いた。

【結果と考察】

蛍光励起スペクトルにおいて、Chl *c*の蛍光を観測するとフコキササンチンの吸収領域にシグナルが得られなかったことから、フコキササンチンからChl *c*へのエネルギー移動はほとんど起こっていないことがわかった。また、Chl *a*の蛍光を観測するとChl *c*とフコキササンチンの吸収領域にシグナルが得られ

たことから、Chl *c* とフコキサンチンから Chl *a* へのエネルギー移動は効率よく起きていることがわかった。

図 2 a に時間分解蛍光スペクトルを示す。時間初期には全波長領域からの蛍光が見られるが、500 fs 経過するとほとんど Chl *a* の蛍光しか観測されない。これは、Chl *c* とフコキサンチンから Chl *a* へのエネルギー移動が起きているために、Chl *c* とフコキサンチンの蛍光がすぐに減衰していることを示している。より詳細に議論するため、この結果についてグローバル解析を行い、FDAS (Fluorescence Decay-Associated Spectra) を構築した (図 2 b)。

FDAS として、65 fs, 165 fs, 930 fs, 10 ps 以上の 4 つの寿命成分が得られた。65 fs 成分のスペクトルではフコキサンチンの S₂ 蛍光領域 (520-590nm 付近) の強度が強く、フコキサンチンの S₂→¹(n, π*) 内部転換を反映していると考えられる。165 fs 成分のスペクトルでは、Chl *a* の Q_y 蛍光領域 (660 nm より長波長) の立ち上がりより Chl *a* Q_y 帯への内部転換、520-640nm 付近の減衰よりフコキサンチンの ¹(n, π*)→S₁ 内部転換のシグナルが得られたと考えられる。165 fs という寿命値は、ケトカロテノイドの一種であるシフォナキサンチンの ¹(n, π*)→S₁ 内部転換の時定数 (180-200 fs) と大きな違いはなく [2], フコキサンチンにおいても ¹(n, π*) から Chl *a* へのエネルギー移動効率が極めてひくいことが予想される。930 fs 成分のスペクトルは、Chl *c* 蛍光領域 (630-650 nm 付近) の減衰と Chl *a* 蛍光領域の立ち上がりが見られるため、Chl *c* から Chl *a* へのエネルギー移動は 285 K において 930 fs で起こっていると考えられる。10 ps 以上の時定数成分のスペクトルは、10 ps における時間分解蛍光スペクトルと一致し、Chl *a* からの蛍光スペクトルを反映している。

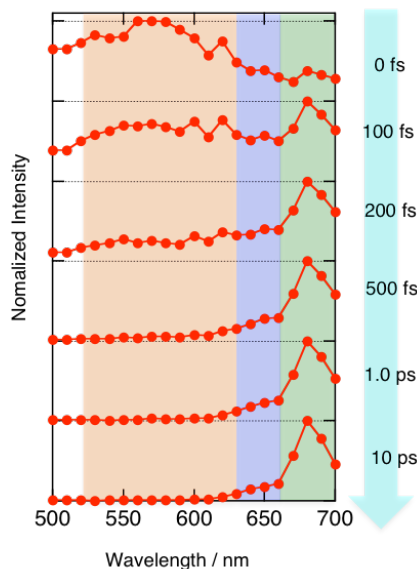


図 2a. 時間分解蛍光スペクトル

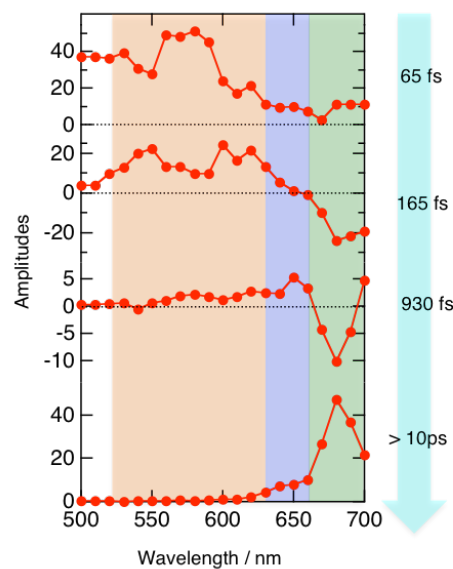


図 2b. Fluorescence Decay-Associated Spectra

【参考文献】

[1] M. Eppard, E. Rhiel, *Mol. Gen. Genet.* 260 (1998) 335.

[2] S. Akimoto, M. Yokono, M. Higuchi, T. Tomo, S. Takaichi, A. Murakami, M. Mimuro, *Photochem.*

Photobiol. Sci. 7 (2008) 1206.

3P087

K⁺チャネルでのイオン透過における中心空洞の役割とその濃度依存性

(福井大¹、分子研²) 炭竈 享司¹、齊藤 真司²、老木 成稔¹

【序論】1998年、MacKinnonらによりK⁺チャネルのX線結晶構造が解明され、細胞外溶液と細胞内溶液は1つの孔で繋がっていることが分かった。その孔の細胞外側は選択性フィルターと呼ばれる細い孔であり、そこでは水とイオンが1列に並ぶ。一方、細胞内側では太くなっており、中心空洞と呼ばれている。K⁺チャネルのX線結晶構造が解かれてから、様々な理論計算が行われてきているが、そのほとんどの研究は選択性フィルター内でのイオンの移動に関するものであり、細胞内溶液から細胞外溶液までのイオンの透過を扱ったものは2例しか報告されていない[1, 2]。しかし、これらの2例の研究においても、解析は選択性フィルターを通るイオンの運動に限られており、中心空洞のイオン透過における役割は明らかではない。また、イオンの透過機構についても、選択性フィルターをイオンと水が交互に透過（透過パターン1：図1の状態1と状態2を繰り返す透過パターン）するか、介在する水分子なしにイオンが隣り合って2つ透過（透過パターン2：図1の状態1→2→7→6→1と遷移する透過パターン）する可能性を指摘しているが、我々の実験で観測されているようなイオン間に水2分子を伴って透過（透過パターン3：図1の状態1→3→5→4→2→1と遷移する透過パターン）する機構については解析されていない[3]。

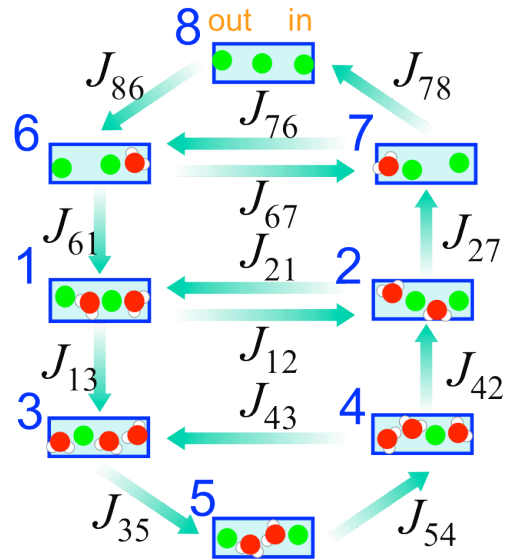


図1. イオンの透過モデル。K⁺チャネルでの8つのイオン占有状態を示す。緑の球はK⁺イオン、赤は水分子を示す。状態8のinは細胞質側、outは細胞外側を示す。J_{ij}は状態iから状態jへの遷移の流束を示す。

【方法】本研究では、分子動力学 (Molecular Dynamics; MD) 法によるシミュレーションにより、K⁺チャネル (Kv1.2) におけるイオンの受動輸送を 0.02, 0.07, 0.12, 0.52, 1.09 M の5つのイオン濃度で観測し、イオンの透過機構と中心空洞の役割について解析した。

【結果】表1に示すとおり、どの濃度でも透過パターン1を主たる透過パターンとし

| 濃度 [M] | J_{21} | J_{12} | J_{13} | J_{42} | J_{35} | J_{54} | J_{61} | J_{27} | J_{86} | J_{78} | J_{76} | J_{67} | J_{43} |
|--------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| 0.02 | 17.4 | 17.4 | 2.6 | 2.6 | 2.6 | 2.6 | — | — | — | — | — | — | — |
| 0.07 | 76.0 | 68.0 | 6.0 | 6.0 | 8.0 | 8.0 | — | — | — | — | — | — | 2.0 |
| 0.12 | 68.0 | 68.0 | 12.0 | 10.0 | 14.0 | 12.0 | 12.0 | 12.0 | — | — | 16.0 | — | 2.0 |
| 0.52 | 220.9 | 223.2 | 9.3 | 9.3 | 9.3 | 9.3 | 11.6 | 11.6 | — | — | 14.0 | 2.3 | — |
| 1.09 | 211.8 | 217.6 | 14.7 | 14.7 | 20.6 | 17.6 | 23.5 | 26.5 | 8.8 | 8.8 | 14.7 | 2.9 | 2.9 |

表 1. 図 1 のダイアグラムにおけるそれぞれの過程の流束 (J_{ij}) の濃度依存性。単位は μs^{-1} 。

ているものの、その他の透過パターンの利用頻度はバルクのイオン濃度に強く依存していることが分かった。生体内濃度 (0.12 M) より低濃度では、透過パターン 3 により透過する場合があります、その結果、イオンと水分子の透過比、いわゆるカップリング比 ($N_{\text{cpl}} = \text{透過した水分子数} / \text{透過したイオン数}$) は 1 以上になる。これは、我々の実験による結果と一致している [3]。一方、生体内濃度 (0.12 M) 以上では、透過パターン 1・3 に加え、透過パターン 2 も使うようになり、 N_{cpl} は、以前の理論計算でも示されたように [2]、1 以下になる。従来、生体内濃度での実験における $N_{\text{cpl}} = 1$ という結果の解釈は、イオンと水が必ず交互に透過することと考えられて来たが、本研究により、水とイオンの透過はそのようなタイトなカップリングではなく、透過パターン 1 を主に、透過パターン 2 と 3 を同程度使う結果であることが分かった。

さらに、生体内濃度以下では、中心空洞内のイオン濃度はバルクのイオン濃度よりも高く、中心空洞はイオンをその中に引きつける役割があることが分かった。つまり、イオンはその中から出て行きにくくなり、したがって、イオンが選択性フィルターに入る確率を高め、イオン透過を速くしている。 K^+ チャネルの電荷はバルクのイオン濃度には依存しないため、中心空洞がイオンを引きつける能力には限界がある。したがって、高濃度では、中心空洞内のイオン濃度はバルクのイオン濃度よりも低く、バルクのイオン濃度を高くしても中心空洞内のイオン濃度は上昇しなくなった。つまり、中心空洞内のイオン濃度は飽和し、それにともない、イオンの透過速度も飽和した。 K^+ チャネルでのイオンの透過速度は、バルクのイオン濃度の上昇にともない Michaelis-Menten 様の飽和を示すことが実験的に知られているが、本研究はこのようにその分子的機構を明らかにした。

[1] F. Khalili-Araghi, E. Tajkhorshid, and K. Schulten *Biophys. J.* **91**, L72 (2006).

[2] M. O. Jensen, D. W. Borhani, K. Lindorff-Larsen, P. Maragakis, V. Jogini, M. P. Eastwood, R. O. Dror, and D. E. Shaw *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **107**, 5833 (2010).

[3] S. Oiki, M. Iwamoto, and T. Sumikama *PLoS ONE* **6**, e16578 (2011).

3P088

グラファイト-液体界面に集積したペプチドナノチューブの構造

(神戸大院・理) ◦杉原 知紀, 林 逸歩, 木村 建次郎, 田村 厚夫, 大西 洋

【序】ペプチドナノチューブ(PNT: Peptide Nanotube)は直径数 nm~数十 nm の繊維状タンパク質であり、環状ペプチドが自己集合的に会合し形成される。環状ペプチドのアミノ酸側鎖を部分的に環内部に向かせることで、PNT 内部に金属イオンを配位させることが可能である[1]。そのため様々な機能を備えさせる自由度を持ち、ナノワイヤーやバイオセンサーなど幅広い分野への応用が期待されている。本研究では、大気中・液中にて原子分子分解能を有する周波数変調方式の原子間力顕微鏡(FM-AFM: Frequency Modulation Atomic Force Microscopy)[2]を用いて、作製した PNT の構造解析を行い、階層的な規則構造形成の有無を確認する。

【実験】アミノ酸 12 分子からなる環状ペプチド cyclic A 及び cyclic B は固相合成法に基づきペプチド合成機で合成を行い、C₁₈分析カラムにより精製したものをを用いた。環状ペプチドを 45%メタノール、5 mM HEPES 緩衝溶液中に加えて溶かし、PNT を作製した。試料濃度はペプチド濃度が総量 65 μM となるよう調製した。また、この試料に 50 μM CuCl₂を加えることで銅イオンを配位させた PNT を作製した。試料濃度は 32.5 μM となるよう調製した。PNT は図 1 に示すように 2 種類の環状ペプチドが交互に集積し、形成される。FM-AFM 観察試料として、PNT 溶液を高配向性黒鉛(HOPG)基板に滴下し、過度の PNT の凝集を防ぐため、複数回純水を用いてリンスした。FM-AFM 観察は、純水中にて行った。カンチレバーは、NCH(Nanoworld 社製、ばね定数典型値 40 N/m, 水溶液中での共振周波数 140 kHz)を用いた。共振 Q 値は 10、装置由来ノイズは 20 fm/√Hz であった。測定は、室温にて行った。

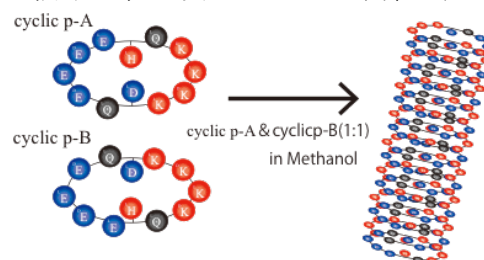


図 1 : PNT 分子モデル

【結果・考察】金属イオンを配位させていない PNT の観察結果を図 2 に示す。図 2(a)より、HOPG 基板上に、長さ数百 nm の繊維状に形成された PNT が吸着していることを確認した。図の繊維状構造物の基板からの高さは 2 nm~3 nm であり、この値は PNT 一本分の幅の値に相当することから、PNT のシングルファイバーであることがわかった。PNT 表面を拡大して撮像した結果を図 2(b)に示す。PNT の長軸方向に周期構造が存在することを確認した。この周期間隔は 2 nm 程度であり、これは環状ペプチド 2 個分の大きさに相当する。側鎖間に作用する静電相互作用により環状ペプチド 2 分子が強く結合し、ユニットを形成したと考えられる。

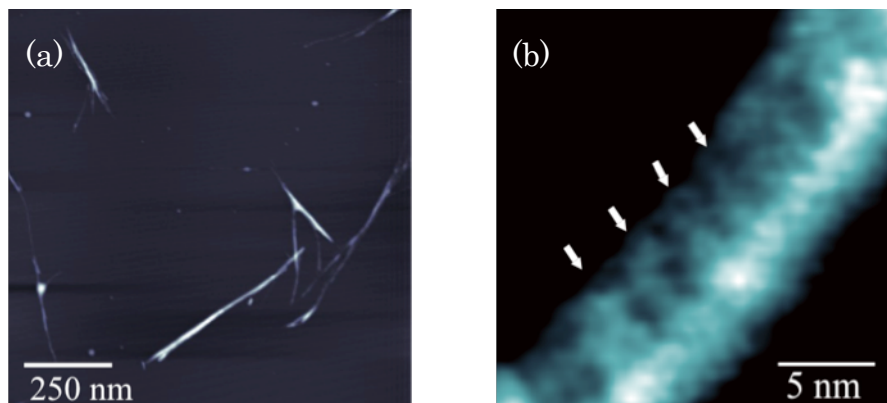


図 2 : グラファイト基板上に吸着した PNT の FM-AFM 像

PNT は側面に疎水性部位を持つ。そのため、HOPG 基板上の水溶液中に PNT が分散している場合、PNT は疎水的な HOPG 基板の表面に選択的に吸着する。図 3(a)に HOPG 基板上に規則的に配列した、銅イオン内包 PNT の観察結果を示す。規則的に配列している繊維状構造物が明瞭に観察されており、その繊維幅は約 4 nm であった。この値は PNT 一本分に相当する。図 3(b)に PNT 周辺の HOPG 面に垂直な平面内において、探針に加わる力の空間分布(力分布)を測定した結果を示す。PNT4 本周辺の力分布が観測されており、白点線にて囲んだ PNT1 本に相当する力分布コントラストの中心近傍にて、PNT が窪んでいることが分かる(図中赤矢印)。このコントラストは、探針が環状 PNT を圧縮、弾性変形させた結果、環内部の低密度領域を反映した可能性がある。ポスターでは、FM-AFM による一連の PNT 観察結果について、その詳細を述べる。

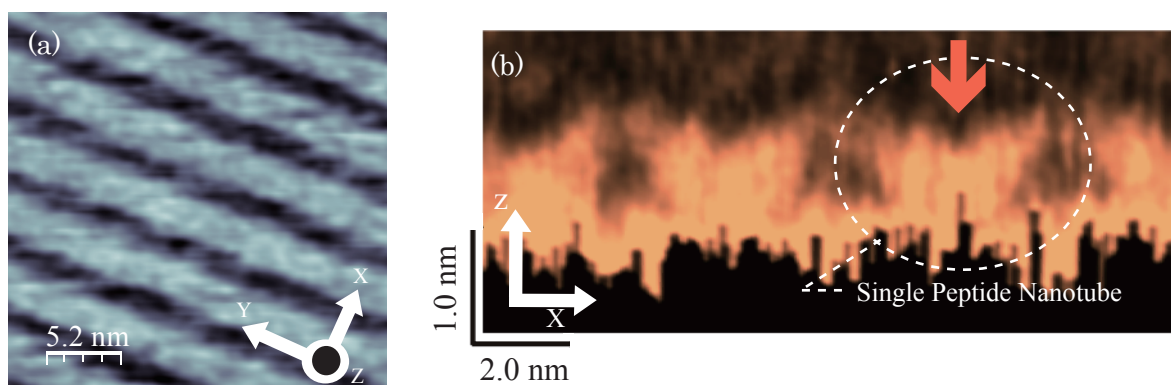


図 3 : (a) グラファイト基板に配向した PNT の FM-AFM 像 (b) PNT 上の力分布像

【参考文献】

- [1] 田村厚夫、田中修平、木戸脇彩、特願2006-053253.
- [2] T. Fukuma et al., Appl. Phys. Lett. 86, 193108 (2005).

金属微粒子を用いたタンパク質結晶化学

((株) コンポン研究所¹、東大院・総合²)

武田佳宏¹、真船文隆²

【序】タンパク質の結晶では、その体積の 50 %以上が水で占められている。さらにタンパク質の構造を保持するために必要な水分子も多数存在する。我々はこの水で占められている空間に金属微粒子を 3次元に集積化する方法を開発した[1]。さらにこの方法を用いて、タンパク質結晶への機能性の付与を行った。具体的には、酸化鉄微粒子を集積化したタンパク質結晶を作製し、磁場によるタンパク質結晶のハンドリングを試みた。

【実験】水溶液中のレーザーアブレーションの方法によってPVPで安定化された酸化鉄微粒子 (PVP酸化鉄微粒子) を調整した。まず純水5 mLに 55 mgのPVPを溶解し、この溶液の底部に鉄のプレートを設置した。これに波長1064 nm、パルス幅10 nsのパルスレーザーを照射した。透過型電子顕微鏡により酸化鉄微粒子は、平均粒径が約15 nm の球形微粒子であることがわかった。さらにこの微粒子を10 mg 調整し、X線光電子分光法 (XPS)(図 1)とX線回折法(XRD)による微粒子の分析を行った。その結果、酸化鉄微粒子は Fe_2O_3 であることがわかった。これはフェリ磁性であり、磁場感受性を有する。次にリゾチームが結晶化する条件に整えた溶液に酸化鉄微粒子を共存させ、sitting drop法にて293 Kで数日間静置した。その結果、酸化鉄微粒子が集積化したリゾチーム結晶が析出した。

【結果と考察】酸化鉄微粒子を集積化したリゾチーム結晶は、金微粒子をリゾチーム結晶に集積化した場合と同様に{1}、正方晶結晶であり、酸化鉄微粒子はリゾチーム結晶の{110}セクターよりも{101}セクターに多く取り込まれていることが分かった。セクターによる集積化の違いは、金微粒子の場合と同様に、酸化鉄微粒子の負電荷と正に帯電するリゾチーム結晶表面との静電的相互作用がスムーズな[110]結晶表面よりラフなリゾチーム[101]結晶表面において大きいことが原因と考えられる。

酸化鉄微粒子の集積化リゾチーム結晶の磁場応答を調べるため、結晶液にネオジウム磁石を近づけた。すると酸化鉄微粒子の集積したリゾチ

ーム結晶は磁石のある方向に引き寄せられた。酸化鉄は微粒子になってもフェリ磁性の性質を保持しているため、結晶中の微粒子が磁石に引き寄せられる。その結果、リゾチーム結晶も磁力に引き寄せられたと考えられる。その結果、タンパク質結晶に磁場感受性の性質を付与することができた。さらにこれを用いて、直径 0.5 mm の針状磁石を用いて、ガラス基盤上に酸化鉄微粒子を集積化したタンパク質結晶を配列することに成功した。

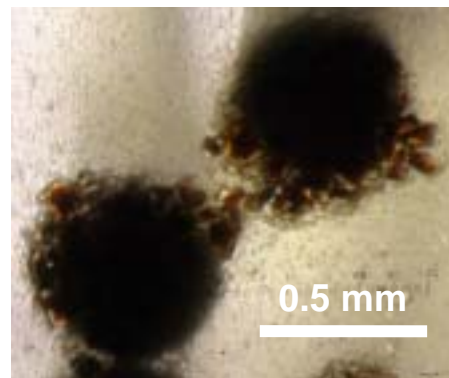
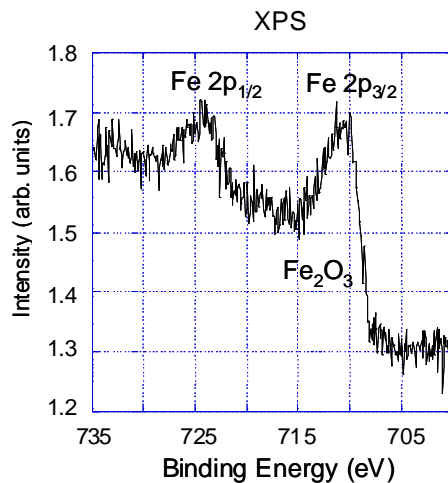


図 1 酸化鉄微粒子のX線光電子スペクトル(XPS) 図 2 酸化鉄微粒子を集積化したリゾチーム結晶を針状磁石上に配列した。

[1] Self-assembly of gold nanoparticles in protein crystal
Y. Takeda, T. Kondow, F. Mafuné *Chem. Phys. Lett.* 504, p175 (2011)

3P090

Extracting the reaction network buried in single Molecule Time Series of Epidermal Growth Factor Receptor and Grb2

T.Sultana, H.Teramoto, C.B.Li, T.Komatsuzaki.

Molecule & Life Nonlinear Sciences Laboratory, Research Institute for Electronic Science,

Hokkaido University, Sapporo, Japan.

Bio-molecules system work and function across different spatial and temporal scales. Recent developments in single molecule (SM) experiments manifest the detailed dynamics of these multi-scale biophysical systems in the molecular level. We apply a recently developed model-free time series analysis methodology directly to the SM experimental data to illustrate the underlying multi-scale dynamics. Without a priori assumptions, our method can determine the sequence of conformation states and the corresponding state-space network (SSN) which captures the hidden multi-scale protein dynamics in details.

In this presentation, the multi-state reactions between epidermal growth factor receptor (EGFR) and Grb2 probed by SM measurements will be considered in detail to demonstrate the SSN construction scheme and its essential features. The dissociation kinetics between Grb2 and EGFR is independent on the concentration of Grb2 but it is inverse in associate case. Analytically we are already developed the auto-correlation function of symbolic time series and dwell time series which will proof the accuracy of our SSN's precision. We expect that the outcomes of our analysis can provide us with new insights toward the understanding of cell signaling processes in terms of single molecule time series.