

## 特徴的な吸収バンドを有するサブナノ Au クラスタ一群の合成と 幾何・電子構造解析

(北大院地球環境) ○七分勇勝, 亀井優太郎, 小西克明

**【緒言】** サブナノサイズの有機分子配位 Au クラスタ (Au 原子数は 10 個前後) では、Au 核を構成する金属間の相互作用が弱く、 $Au_{13}$  核や  $Au_{11}$  核といった二十面体構造をベースとする球状型の Au 核が好まれることが知られている[1]。一方、こうした微細な Au クラスタは、Au 核の形状や核数のわずかな相違が物性に大きく影響を及ぼす可能性があるため、機能性ナノ材料の素材として近年関心を集めている。そこで我々は、二座配位子を用いることで柔らかな Au 核の異形化と安定化を行えるのではないかと考え、ジホスフィン配位子の dppe ( $Ph_2P-(CH_2)_2-PPh_2$ ) や dppp ( $Ph_2P-(CH_2)_3-PPh_2$ ) などを用いた Au クラスタの合成と機能創出について研究を進めてきた。例えば、ジホスフィン配位  $Au_n$  クラスタの混合物 ( $n=9 \sim 15$ ) に酸を加えることにより単一の核数 ( $n=13$ ) へと収斂することを見出し、二十面体構造の  $Au_{13}$  核を持ち化学的に高い安定性を示す  $Au_{13}$  クラスタの発光特性を明らかにした[2]。最近では、核数変化プロセス (Au 核の成長・エッチング) の制御を行うことで長楕円体型の  $Au_8$  クラスタを見出すことに成功しているが[3]、こうした研究展開から可視域でユニークな吸収バンドを持つジホスフィン配位  $Au_n$  クラスタ群 ( $n=6, 8, 11$ ) の存在が明らかとなった。さらに単結晶 X 線構造解析によって、これらの Au クラスタはいずれも非球状型の Au 核構造を持つことが分かった。本研究では、 $Au_n$  クラスタ群 ( $n=6, 8, 11$ ) の幾何構造と光化学特性 (吸収) の相関について、主に理論計算による電子構造解析を用いて検討を行った。

**【合成・評価法】** 3 種類の Au クラスタ群の合成は以下のように行った。 $Au_6$  クラスタ  $[Au_6(dppp)_4]^{2+}$  (1) は、文献に従い  $[Au_9(PPh_3)_8]^{3+}$  のジクロロメタン溶液に dppp を加えることで合成した[4]。 $Au_8$  クラスタ  $[Au_8(dppp)_4Cl_2]^{2+}$  (2) は、 $Au_6$  クラスタ (1) のメタノール溶液に  $Au(PPh_3)Cl$  を加えることで合成した (図 1)。 $Au_6$  から  $Au_8$  への核数変化がほぼ定量的に進行し、青からピンクへの変化を伴いながら 2 つの AuCl ユニットが 1 に付加して 2 が生成する。この反応は、Au

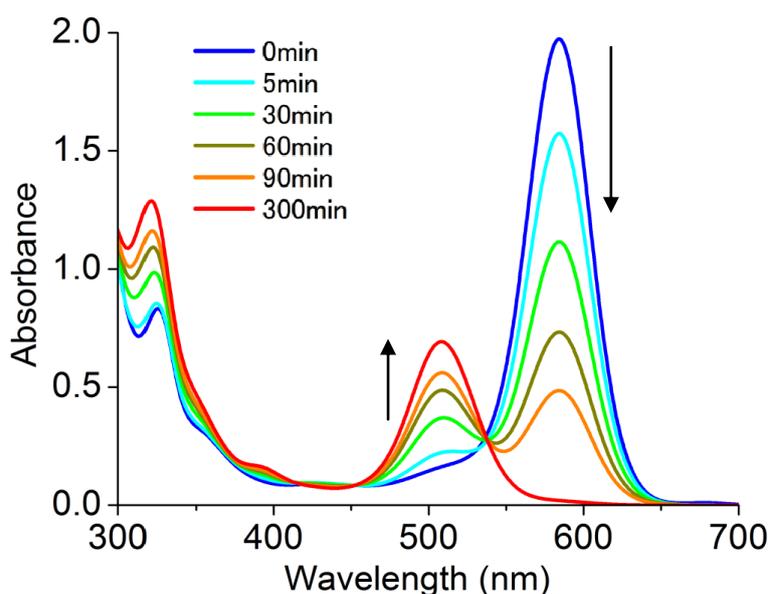


図 1. 核数変化プロセスを用いた  $Au_8$  クラスタの合成

核の逐次的な成長を示していることから興味深い。また、 $\text{Au}_{11}$  クラスタ  $[\text{Au}_{11}(\text{dppe})_6]^{3+}$  (3) は、エタノール中で  $\text{Au}_2(\text{dppe})\text{Cl}_2$  を  $\text{NaBH}_4$  により還元し、精製することにより得た。合成した Au クラスタ一群の組成と光化学特性 (吸収) の評価は、それぞれエレクトロスプレーイオン化質量分析 (ESI-MS) と紫外・可視吸収分光を用いて行った。そして、Au クラスタ一群の幾何構造は単結晶 X 線構造解析により決定し、電子構造の解析には量子化学計算プログラム (TURBOMOLE) を用いた。

**【結果と考察】** Au クラスタ群 (1~3)

は、それぞれ青 (1)、ピンク (2)、緑 (3) の色を呈しており、紫外・可視吸収スペクトル測定ではいずれも可視域で特徴的な 1 本の吸収バンドが観測された (図 2)。このようなスペクトル形状は球状型の Au 核をもつ従来の Au クラスタのものとは

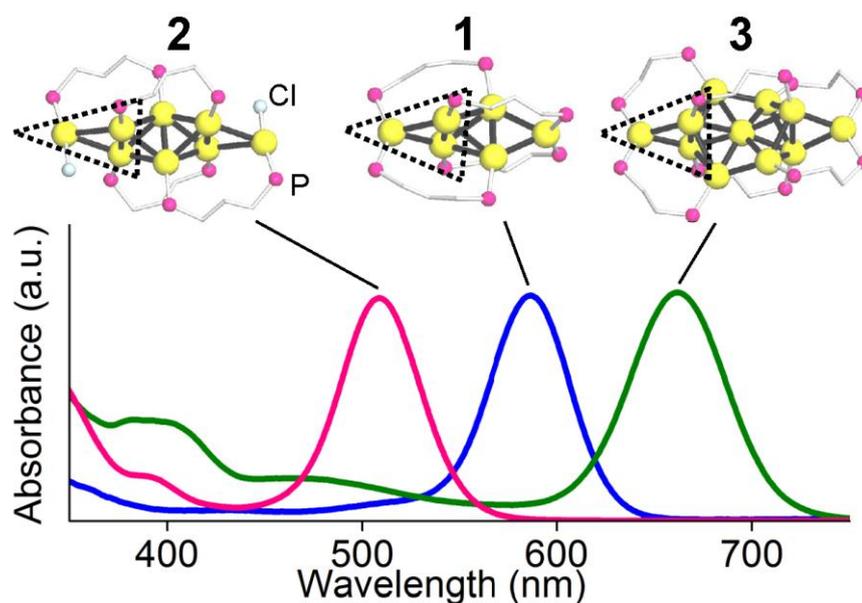


図 2. Au クラスタ群(1~3)の吸収スペクトルと骨格構造

は明らかに異なっており、Au 核の幾何構造に興味もたれる。そこで、X 線結晶解析により構造を同定したところ、いずれの Au 核の構造もジホスフィン配位子による構造の制約を受けて非球状型となっていることが分かった (図 2)。また、これら 3 種類の Au クラスタの両端には、共通する部分構造、すなわち、2 個の配位子と結合している先端の Au 原子を含む三角形の  $\text{Au}_3$  ユニット (図 2 の点線) が存在していた。そこで、Au クラスタ一群の持つユニークな吸収バンドと幾何構造の相関を詳細に調べるため、理論計算による電子構造解析を行った。その結果、3 種類の Au クラスタが

示す吸収バンドはいずれも HOMO-LUMO 遷移に帰属され、HOMO と LUMO は共に Au 核の両端に存在する  $\text{Au}_3$  ユニットからの寄与が支配的となっていることが分かった (図 3)。

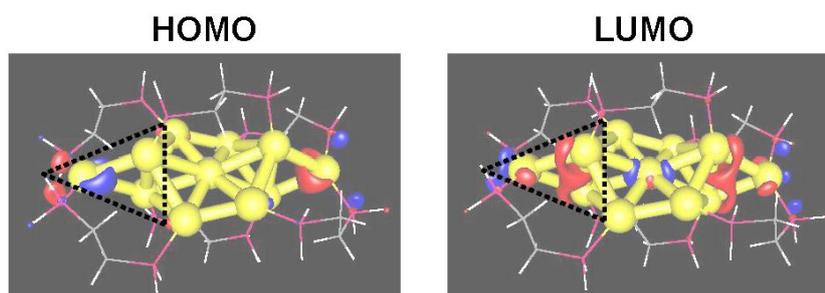


図 3.  $\text{Au}_{11}$  クラスタの分子軌道 (HOMO&LUMO)

[1] K. P. Hall, D. M. P. Mingos, *Prog. Inorg. Chem.* **1984**, 32, 237. [2] Y. Shichibu, K. Konishi, *Small* **2010**, 6, 1216. [3] Y. Kamei, Y. Shichibu, K. Konishi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 7442. [4] J. W. A. van der Velden, J. J. Bour, J. J. Steggerda, P. T. Beurskens, M. Roseboom, J. H. Noordik, *Inorg. Chem.* **1982**, 21, 4321.

## 4B03

### 貴金属クラスターにおける新たな魔法数クラスターの単離とその構造評価

(東理大院・総合化学<sup>[1]</sup>, 北大・触セ<sup>[2]</sup>) 根岸雄一<sup>[1]</sup>, 新井梨央<sup>[1]</sup>, 阪本千尋<sup>[1]</sup>, 佃達哉<sup>[2]</sup>

#### 【序】

数個から数百個の金属原子が会合した金属クラスターは、サイズ特異的な機能や物性を示すことから新しい機能性材料の構成単位として期待されている。なかでも、熱力学的、化学的に高い安定性を示す、魔法数と呼ばれるクラスターは材料として有望である。本研究では、チオラート(RSH)保護金属クラスター(M:SR)を対象に、金クラスター及び銀クラスターにおける魔法数クラスターの単離とその構造評価に取り組んだ。その結果、どちらについてもこれまでに報告のない新たな魔法数クラスターを単離することに成功した。単離されたクラスターの電子・幾何構造についても併せて報告する。

#### 【Au:SR クラスタ】

Au:SR クラスタにおいては、 $\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}$ 、 $\text{Au}_{38}(\text{SR})_{24}$ 、 $\text{Au}_{102}(\text{SR})_{44}$ 、 $\text{Au}_{144}(\text{SR})_{60}$ などが熱力学的、化学的に高い安定性を示す魔法数クラスターであることが明らかにされている。本研究では、これら以外の魔法数 Au:SR クラスタを探索することを目的に、上記クラスターの生成しやすい調製条件とは異なる条件でクラスターを調製し、それらを極性カラムにより分離した。その結果、これまでに単離の報告のない、 $\text{Au}_{130}(\text{SR})_{50}$ 及び $\text{Au}_{188}(\text{SR})_{68}$ の化学組成をもつ、2つの魔法数クラスターを新たに単離することに成功した。

Au:SR クラスタは Brust 法により合成した。まず、金イオン( $\text{HAuCl}_4$ )を相関移動剤により、水相からトルエン相に移動させた。このトルエン溶液にドデカンチオール( $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SH}$ )を加えた後、還元剤により金イオンを還元し、Au:SR クラスタを調製した。この際、 $\text{HAuCl}_4$ と $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SH}$ の濃度比は $[\text{HAuCl}_4]:[\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SH}]=1:1$ とした。調製溶液を真空乾燥させた後、過剰量のドデカンチオールを加えて加熱攪拌し、安定種の絞り込みを行った。得られた安定種を極性カラムによりサイズ毎に分離した。分離した各成分を、レーザー脱離イオン化(LDI)質量分析、エレクトロスプレーイオン化(ESI)質量分析法、紫外可視吸収分光、高分解能電子顕微鏡(HR-TEM)観測などにより評価した。

図1に安定種のクロマトグラムを示す。クロマトグラム中には複数のピークが観測された。図2に各フラクション(1-5)のLDI質量スペクトルを示す。各フラクションには異なった質量領域にピークが観測され、解析の結果1、2、4にはそれぞれ既知の $\text{Au}_{38}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{24}$ 、 $\text{Au}_{102}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{44}$ 、 $\text{Au}_{144}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{60}$ のみが含まれていることがわかった。一方、3と5はこれまでに単離の報告がないクラスターである。これら二つの魔法数金クラスターの化学組成を決定するために、両者のESI質量スペクトルを測定した。図3に3と5のESI質量スペクトルを示す。解析の結果、3と5に含まれるクラスターはそれぞれ $\text{Au}_{130}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{50}$ および $\text{Au}_{188}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{68}$ と帰属された。 $\text{Au}_{130}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{50}$ は前後二つの魔法数 Au:SR クラスタ、 $\text{Au}_{102}(\text{SR})_{44}$ 、 $\text{Au}_{144}(\text{SR})_{60}$ と比べると、金属に対する有機配位子の割合が低い。今回の実験では、調製時に $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SH}$ の相対的濃度比を下げたため、こうした[金属]/[有機配位子]比の高い $\text{Au}_{130}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{50}$ が主生成物として生成したと考えられる。 $\text{Au}_{188}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{68}$ については極性カラムを利用したため、前後の魔法数クラスターと高分解能で分離することができた。単離された二つのクラスターの安定化の起源について考察するため、まず二つのクラスターの価電子総数を計算した。その結果、これらが中性であると仮定すると、二つのクラスターの価電子総数はそれぞれ80個及び120個と計算されることが分かった。この値は $\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}$ や $\text{Au}_{102}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{44}$ とは異なり閉殻電子構造を満たしていない。このことから、 $\text{Au}_{130}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{50}$ と $\text{Au}_{188}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{68}$ は幾何的要因により安定化されていると考えられる。 $\text{Au}_{130}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{50}$ については $\text{Au}_{102}(\text{SR})_{44}$ の幾何構造を基に、図4の幾何構造を取っていると予想した[2]。単離されたクラスターの電子構造について

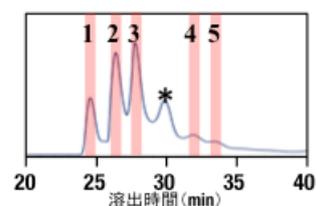


図1. 安定種のクロマトグラム.

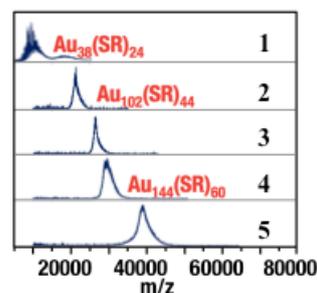


図2. 1-5のLDI質量スペクトル.

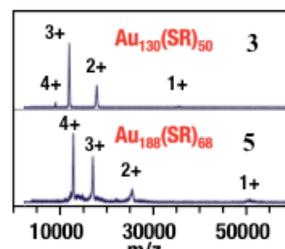


図3. 3, 5のESI質量スペクトル.

調べるため、二つのクラスターの紫外可視吸収スペクトルを測定した。その結果、 $\text{Au}_{130}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{50}$  の吸収スペクトルには、可視領域にピーク構造が観測された。このことから、 $\text{Au}_{130}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{50}$  は、 $\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}$ 、 $\text{Au}_{38}(\text{SR})_{24}$ 、 $\text{Au}_{102}(\text{SR})_{44}$ 、 $\text{Au}_{144}(\text{SR})_{60}$  と同様に、小さなクラスター特有の電子構造を有していると考えられる。それに対して、 $\text{Au}_{188}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{68}$  の吸収スペクトルにおいては、スペクトルがなめらかになり、520nm 付近に弱いピークが観測された。このことは、 $\text{Au}_{188}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{68}$  においては大きなナノ粒子同様に、プラズモン吸収が発現していることを示している。

### 【Ag:SR クラスタ】[3]

Ag:SR クラスタについては、高感度センサーや導電性ペーストなどへの応用が期待されているものの、その安定クラスターの化学組成についてはこれまで殆ど情報が得られていない。このように安定クラスターに関する研究が滞っている理由の一つには、Ag:SR クラスタは劣化しやすく、取り扱いにくいことが挙げられる。Ag:SR クラスタにおける安定な化学組成を明らかにする上では、劣化しにくい Ag:SR クラスタを対象に研究を展開することが必要不可欠である。最近、Murray らは、配位子に 4-*tert*-ブチルベンジルメルカプタン (BBSH) を用いると、他の配位子に保護された Ag:SR クラスタと比べ、劣化しにくいクラスター (Ag:SBB) を調製できることを報告した。本研究では、この報告に注目し、Ag:SBB クラスタにチオールを加え、60°C で加熱攪拌することで、調製直後のクラスターを安定種へと変換した。生成物を ESI 質量分析、LDI 質量分析、高速液体クロマトグラフィー、X 線光電子分光 (XPS)、粉末 X 線構造解析 (XRD)、HR-TEM 観測などにより評価した。

図 5 に反応過程を ESI 質量分析により追跡した図を示す。調製直後のクラスター (反応時間が 0 時間) の質量スペクトルには、質量領域が 10 kDa 程度の位置にブロードなピークが観測された。時間の経過とともにこの質量領域のイオン強度が大きく減少し、高質量側にて複数のピークが現れた。ピーク分布は反応時間とともに徐々に高質量側へとシフトしたが、こうしたピークシフトは 24 時間の反応時間を境に観測されなくなった。これらの結果は、Ag:SBB クラスタについてはチオール中で加熱するとサイズ増加反応 (ライブニング反応) が生じること、またそうした反応により 24 時間程度の反応で生成物が安定クラスターへと変換されたことを示している。生成物の XPS スペクトル、粉末 X 線回折パターン、レーザー解離スペクトルより、安定クラスターは  $\text{Ag}_{-280}(\text{SBB})_{-120}$  の化学組成を有していることが明らかになった。図 6 に、 $\text{Ag}_{-280}(\text{SBB})_{-120}$  の紫外可視吸収スペクトルを示す。スペクトルには、可視-近赤外領域において吸収の立ち上がりと僅かな構造が観測され、このことは、 $\text{Ag}_{-280}(\text{SBB})_{-120}$  においては金属的な電子構造が失われていることを示している。 $\text{Ag}_{-280}(\text{SBB})_{-120}$  の高分解能透過型電子顕微鏡 (HR-TEM) 写真 (図 7) においては、5 回対称性を持つ粒子が観測された。同族の金からなる Au:SR クラスタについては、安定なクラスターは 5 回対称性をもつ金コアの周りを複数の金(I)-チオラートオリゴマーが覆った構造であることが明らかにされている。Ag:SR クラスタについてはその幾何構造に関してこれまで殆ど情報が得られていないが、HR-TEM 写真の結果に基づく、 $\text{Ag}_{-280}(\text{SBB})_{-120}$  についても安定な Au:SR クラスタと類似した幾何構造を取っていることが予想される。

[1] Y. Negishi, W. Kurashige, Y. Niihori, T. Iwasa, K. Nobusada, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2010**, 12, 6219.

[2] 阪本千尋、佃達哉、根岸雄一 第 5 回分子科学討論会 1P077.

[3] Y. Negishi, R. Arai, Y. Niihori, T. Tsukuda, *Chem. Commun.*, **2011**, 47, 5693.

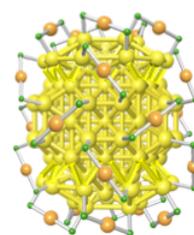


図 4.  $\text{Au}_{130}(\text{SR})_{50}$  の予想構造.

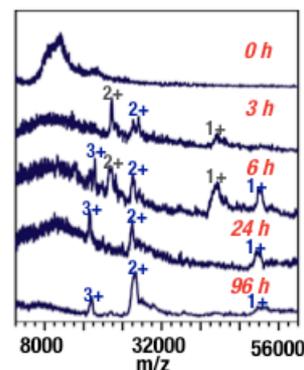


図 5. Ag:SBB クラスタと BBSH の反応生成物の ESI 質量スペクトル.

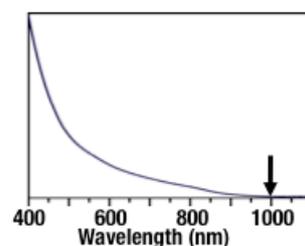


図 6.  $\text{Ag}_{-280}(\text{SBB})_{-120}$  の光学吸収スペクトル.

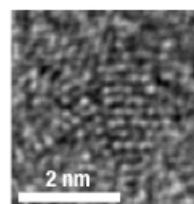


図 7.  $\text{Ag}_{-280}(\text{SBB})_{-120}$  の HR-TEM 写真.

4B04

## 金属ナノ結晶/多孔性配位高分子コア・シェル型ナノ複合物質の作製と物性

(京大 iCeMS<sup>1</sup>・京大院理<sup>2</sup>・JST-CREST<sup>3</sup>)

○小林 浩和<sup>1</sup>、北川 宏<sup>1,2,3</sup>

**【序論】** 多孔性配位高分子(PCP)は、金属イオンと有機配位子の種類を組み合わせることによって、無限といえるほどの物質の多様性がある。ゼオライト、活性炭などの多孔質材料に比べ分子設計の自由度は極めて高く、気体分子を大量かつ安定に貯蔵する性質を有している。配位高分子はその細孔内部にガスを選択的にかつ高濃度に取り込むことが可能であるため、PCP とナノ金属触媒との複合物質では、既存のナノ物質を凌駕する高効率・高選択性に優れた触媒になり得る可能性があり、近年、精力的に研究が行われている。しかしながら、これまでに報告されている PCP 複合物質は PCP の表面にナノ金属触媒が担持されたものが殆どである。本研究では確実にナノ金属触媒を PCP 内へ組み込むため、ナノ金属表面に PCP をボトムアップにより組み上げる新たな複合法を検討した。今回、一次元細孔を有する  $\text{Zn}(\text{dhtp})_2$  ( $\text{H}_4\text{dhtp}$ =2,5-dihydroxyterephthalic acid) 配位高分子(MOF-74)を Pd ナノクリスタルの表面に被覆したコア・シェルタイプの PCP 複合物質を作製し、そのガス吸着特性について調べることを目的とした。

**【実験】** コア部には平面性の高い立方体の形状を有する金属ナノクリスタルを用いた。まず、粒径を制御する保護剤、結晶面を制御するキャッピング試薬を用い、 $\text{Na}_2\text{PdCl}_4$  をアスコルビン酸で還元することにより立方体型の Pd ナノクリスタル(Pd ナノキューブ)を作製した。得られた Pd ナノキューブの溶液に  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  および 2,5-dihydroxyterephthalic acid を加え、加熱・攪拌することにより、Pd ナノキューブ/MOF-74 コア・シェル型ナノ複合物質を作製した。得られた複合物質の構造を調べるため、粉末 X 線回折(XRD)および透過型電子顕微鏡(TEM)を用いたエネルギー分散型 X 線分光(EDS)測定を行った。ガス吸着特性の測定は、BELSORP-mini を用いて行った。

**【結果】** Pd ナノキューブ/MOF-74 複合物質

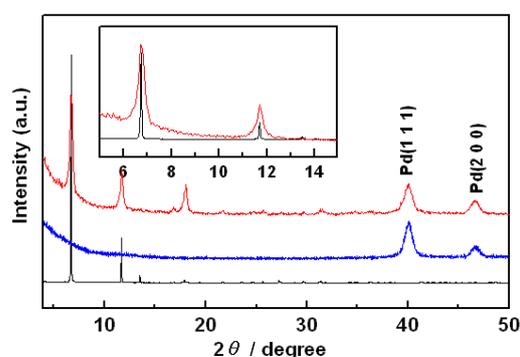


図1 粉末 X 線回折パターン(黒:MOF-74、青: Pd ナノキューブ、赤:金属ナノ結晶/多孔性配位高分子ナノ複合物質)

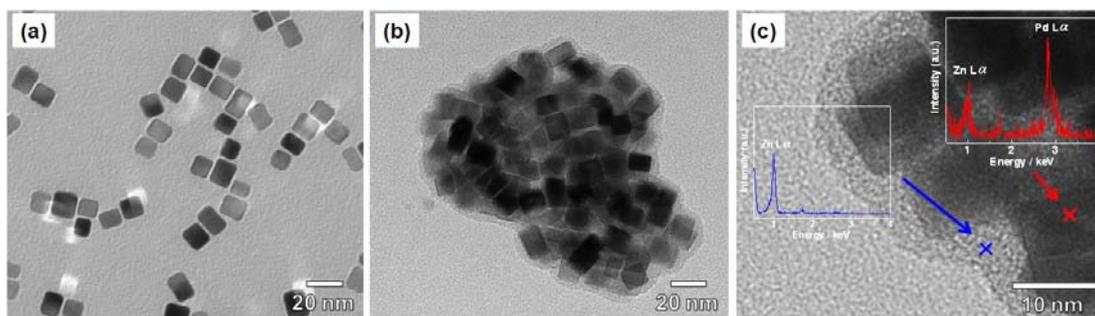


図 2 (a) Pd キューブおよび(b) 金属ナノ結晶/多孔性配位高分子ナノ複合物質の TEM 写真と (c) EDS スペクトル

の XRD 回折パターンを図1に示す。複合物質の XRD 回折パターンでは Pd ナノキューブと MOF-74 に由来する回折ピークがそれぞれ観測された。複合物質を構成する MOF-74 の回折ピークは単独の MOF-74 に比べ、ブロードになっていることがわかる。この結果は作製された複合物質を構成する MOF-74 の結晶子サイズが小さいことを示している。

図2に Pd およびナノ複合物質の TEM 写真を示す。図 2a より、コア部に用いた Pd ナノクリスタルは 10 nm 程度の立方体型の形状を有していることがわかる。一方、ナノ複合物質においては Pd ナノキューブ同士が密にパッキングした集合体の周りにナノメートルオーダーの膜が形成していることがわかった(図 2b)。ナノ膜の成分について調べるため EDS スペクトルによるスポット分析を行った(図 2c)。中心部分は Pd ナノキューブと MOF-74 を構成する Pd 元素と Zn 元素に由来するピークがそれぞれ得られた。一方、表面部分に観測されたナノ膜のみを分析すると、Zn 元素に由来するスペクトルのみが得られた。この結果から Pd ナノキューブの周りに MOF-74 のナノ膜が形成していることが示唆された。

得られた複合物質の有孔性を調べるため、77 Kにおいて窒素の吸着等温曲線測定を行った(図3)。Pd ナノキューブのみでは窒素を吸着しないのに対して、複合物質では窒素圧力に伴い低圧力側でマクロ孔に由来する吸着挙動が観測された。このことから、得られた複合物質は多孔性を有することが明らかになった。他のガス種の吸着挙動については当日報告する。

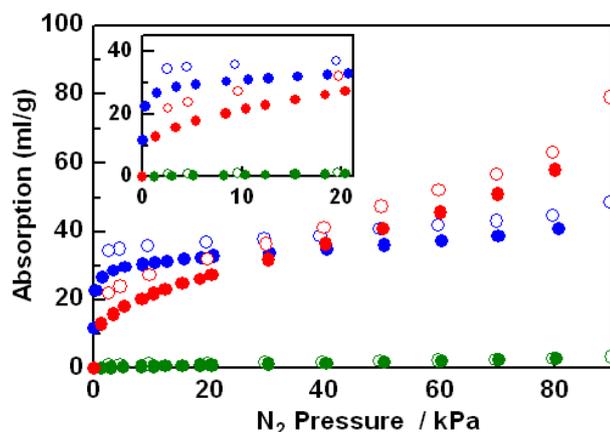


図 3 窒素吸着等温曲線 (77 K)(●:MOF-74、●:Pd キューブ、●:金属ナノ結晶/多孔性配位高分子ナノ複合物質)

## 新規固溶体型合金ナノ粒子の合成と物性

(京大院理<sup>A</sup>、京大 iCeMS<sup>B</sup>、JST-CREST<sup>C</sup>)

○草田康平<sup>A</sup>、小林浩和<sup>B</sup>、北川宏<sup>A,C</sup>

### 【緒言】

固溶体型合金は構成元素や金属組成を変えることでその電子状態、つまり化学的・物理的性質を連続的に制御することが可能である。しかし実際には、固溶型合金が得られる元素の組み合わせは限られており、さらにその組成や温度にも存在領域は制限を受けるため自在に固溶型合金の物性を制御することは困難である。高温で固溶する系では高温の固溶相から急冷することで室温でも準安定状態の固溶体を得ることが出来るが、高温や液相でさえ相分離する系では固溶型合金を得ることは出来ない。液相でも相分離する系の一つとしてAg-Rh系合金がある。RhとAgは2000 °C以上の液体となっても分離する水と油のような組み合わせである(図1)<sup>1</sup>。また、周期表上に於いてRhとAgはPdの両端に

位置し、Rh、Pd、Agは全てfcc構造である。そのため、RhとAgの1:1固溶型合金はPdに類似した電子状態をとることが期待される。Pdは後周期の遷移金属元素で唯一容易に多量の水素を吸蔵する金属であり、その水素吸蔵特性はPdの電子状態と密接に関係していることがわかっている。では、水素を吸蔵しないRhとAgから構成される $Ag_{0.5}Rh_{0.5}$ 固溶体型合金の電子状態はPdに類似すると期待されるが、この合金は水素を吸蔵するのであろうか？我々はAgRh固溶体型合金を得る為にナノサイズ効果に着目した。金属ナノ粒子はナノサイズ効果により、融点降下などのバルクとは異なる特異な相挙動を示すことが知られている。そのため、ナノサイズ化することにより、これまで固溶型合金が得られていないAg-Rh系のような高温や液相でも相分離する系においても固溶体を得ることが出来るのではないかと考えた。

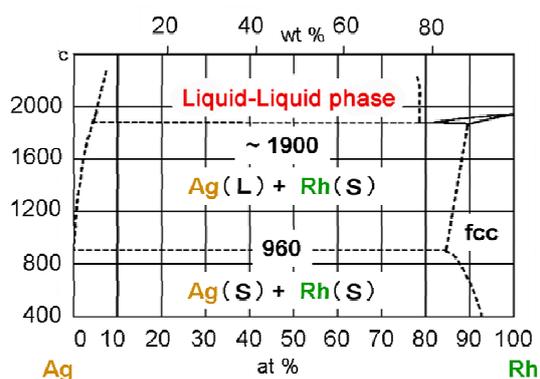


図1 Pd周辺の周期表(上)、Ag-Rh系の状態図(下)

### 【実験】

AgRh 合金ナノ粒子は、保護剤としてpoly(*N*-vinyl-2-pyrrolidone)(PVP)を用い、還元溶液とAg、Rh塩の混合水溶液を混合することで両金属イオンを同時還元して合成した。透過型電子顕微鏡(TEM)観察、走査透過電子顕微鏡(STEM)観察およびエネルギー分散型X線分光(EDX)により、

得られたナノ粒子の形状、平均粒径及び粒子内の金属組成を調べた。粉末X線回折(XRD)測定により、Ag とRh の原子レベルでの固溶状態を調べた。また、水素吸蔵特性の評価を行うため、水素圧力組成等温(PCT)曲線測定、固体重水素NMR測定を用いて行った。さらに得られた合金の電子状態を調べる為、X線光電子分光スペクトル(XPS)を測定した。

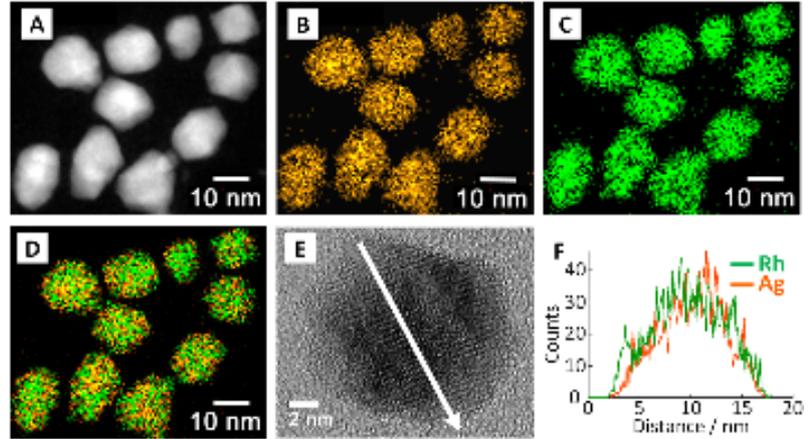


図 2 Ag<sub>0.5</sub>Rh<sub>0.5</sub> ナノ粒子の ADF-STEM 像(A)、STEM-EDX(Ag 成分; (B)、Rh 成分; (C)、B と C の重ね合わせ; (D))、BF-STEM 像 (E)および(E)の矢印範囲での EDX ラインプロファイル(F)

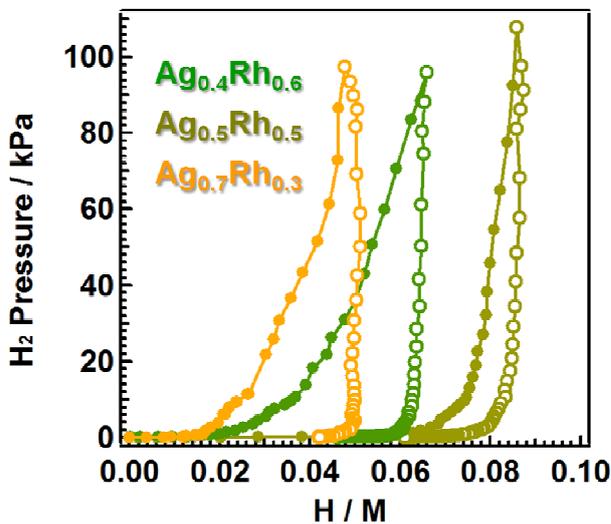


図 4 Ag<sub>x</sub>Rh<sub>1-x</sub> ナノ粒子の PCT 曲線 (●303 K での吸蔵; ○303 K での放出)

るが、これらの結果よりAg<sub>0.5</sub>Rh<sub>0.5</sub>合金ナノ粒子はPdナノ粒子に類似した電子状態を持つことが示唆された<sup>2</sup>。

### 【結果と考察】

TEM像より作製したAg<sub>x</sub>Rh<sub>1-x</sub>合金ナノ粒子は何れも約10 nmの粒径が揃った単分散な粒子であることが分かった。XRD、EDX測定の結果からAg<sub>x</sub>Rh<sub>1-x</sub>合金ナノ粒子は固溶体型構造を形成していることが明らかとなった。また、PCT測定からAg:Rh = 50:50の時に最も水素を吸蔵することがわかった。また、XPSの結果から固溶化によるAgおよびRh原子の電子状態の変化も観察された。この水素吸蔵量はPdに比べ少量ではあ

1) T. B. Massalski, H. Okamoto, P. R. Subramanian, L. Kacprzak, *Binary Alloy Phase Diagrams*; ASM International (1996)

2) K. Kusada, M. Yamauchi, H. Kobayashi, H. Kitagawa, Y. Kubota, *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, 15896-15898 (2010)

## レーザー光を用いたナノ粒子表面状態の制御と

## サブミクロン真球粒子作製への応用

(九大先導研<sup>1</sup>, 九大院総理工<sup>2</sup>, 香川大工<sup>3</sup>, 産総研<sup>4</sup>) 辻 剛志<sup>1</sup>, 矢羽田 達也<sup>2</sup>,  
安友 正登<sup>2</sup>, 辻 正治<sup>1</sup>, 石川 善恵<sup>3</sup>, 越崎 直人<sup>4</sup>

【序】液中レーザーアブレーション法は、溶液中に設置した固体材料に対してレーザーアブレーションを行う方法である。噴出物がナノ粒子を形成することから新たなナノ粒子作製方法として注目されている。この方法の特徴の一つは、得られるナノ粒子が無修飾であることであるが、液中レーザーアブレーションを行う際の溶液に物質を加えた場合には、それらをナノ粒子に効率よく吸着させることが出来る。例えば、純水中でレーザーアブレーションを行って作製した金、銀コロイド溶液に塩化ナトリウムを添加した場合には塩析が起きるが、塩化ナトリウム水溶液中でレーザーアブレーションを行った場合は、塩化物イオンが表面に吸着するため、その静電反発によってコロイドは純水中よりも安定になる[1]。

本研究では、このような液中レーザーアブレーション法の特徴を生かし、リガンドを含む水溶液中でレーザーアブレーションを行うことによってナノ粒子の安定性の制御を行うと共に、それらのナノ粒子を用いて液中レーザー溶融法[2,3]によるサブミクロン真球粒子作製を行った。また、サブミクロン真球粒子の生成過程を調べ、レーザー光照射によるナノ粒子の安定性の変化が重要な役割を果たしていることを明らかにした。

【実験】クエン酸ナトリウムやアセトンを含む蒸留水中に設置した金板に対して、集光したNd:YAGレーザーの基本波(波長 1064 nm、強度 12 mJ/pulse、繰り返し周波数 10 Hz)を 10 分間照射し、金ナノ粒子のコロイド溶液を作製した。次に、作製したコロイド溶液に対して非集光のNd:YAGレーザーの二倍波(波長 532 nm、強度 12 mJ/pulse、繰り返し周波数 10 Hz)を照射した。レーザー光照射によるナノ粒子の形状変化は、コロイド溶液の吸収スペクトルおよび、粒子のTEM、SEM観察によって行った。

【結果と考察】図 1 に、クエン酸濃度の異なる水溶液中でレーザーアブレーションを行って作製した金コロイドの吸収スペクトルを示す。クエン酸濃度共に吸収バンドの強度が上昇しているが、0.1 mM 以上では飽和していることから、これはアブレーション効率の違いではなく、生成したナノ粒子の安定性を反映していると考えられる。すなわち、ナノ粒子表面のクエン酸の吸着量が添加したクエン酸ナトリウムの濃度によって変化することを示している。

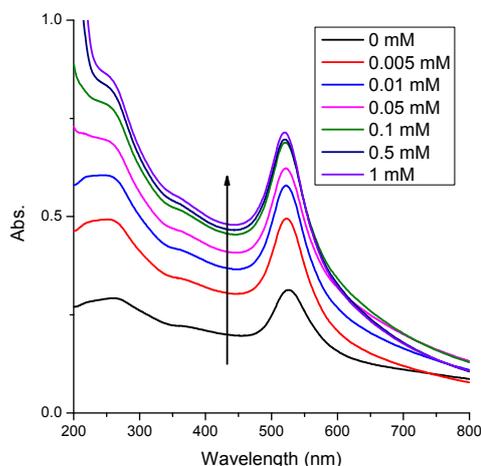


図 1: 液中レーザーアブレーション法で作製した金コロイドの吸収スペクトルのクエン酸濃度による変化

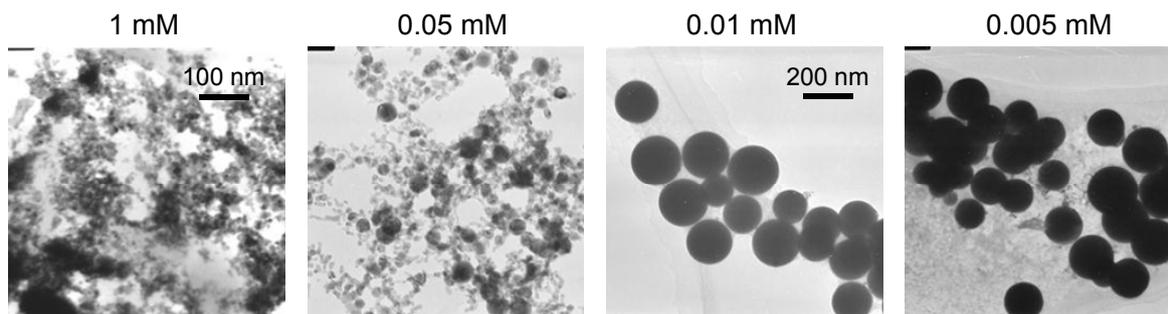


図 2: レーザー照射後の各クエン酸濃度水溶液中の金ナノ粒子の TEM 像

図 2 に、これらのコロイド溶液にレーザー光を照射した後に測定した後の金ナノ粒子の TEM 像を示す。クエン酸濃度が 0.05 mM 以上の溶液では、粒径は原料とほとんど変わらなかったが、0.01 mM 以下の溶液ではサブミクロンサイズの球形粒子が生成した。このことから、サブミクロン粒子の生成には、ナノ粒子の安定性が重要であり、サブミクロン化は、融解した粒子が衝突するのではなく、凝集状態にある粒子が溶融して起きることが明らかになった。

図 3 は、サブミクロン粒子の生成が観察された金コロイドのプラズモンバンドの吸光度および波長を照射時間に対してプロットしたものである。吸光度の低下と長波長シフトは粒子の溶融によるものであり、図 3 は溶融がレーザー光照射によって徐々に起きるのではなく、誘導期間を経た後に急激に起きることを示している。このことから、レーザー光照射は、ナノ粒子の融解だけでなく、コロイドの安定性を制御する役割も果たしていることが示唆される。すなわち、レーザー光照射によって、金ナノ粒子に吸着しているクエン酸が、徐々に脱離または分解する。そしてその数が一定以下になった時、金ナノ粒子が安定性を失い、凝集 - 溶融を起こすと考えられる。

当日はこのようなメカニズムを裏付ける、サブミクロン粒子生成のコロイド濃度依存性や、照射レーザー光強度依存性についても報告する。

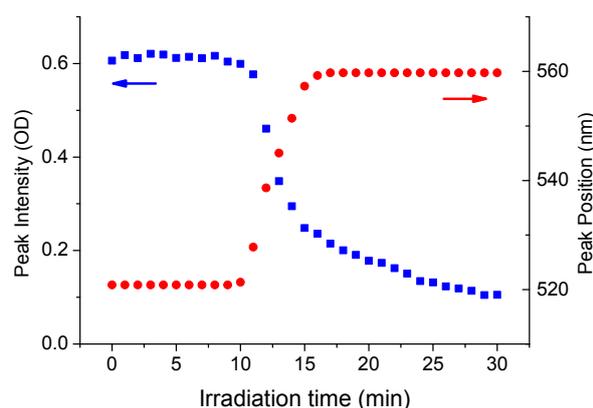


図 3: 0.005 mM クエン酸ナトリウム水溶液中の金コロイドに対してレーザー光照射を行ったときのプラズモンバンドの吸光度および波長の変化

#### <参考文献>

- [1] J. P. Sylvestre, et al, J. Phys. Chem. B, **108**, 16864 (2004).
- [2] H. Q. Wang, et al, Angew. Chem.-Int. Edit., **49**, 6361 (2010).
- [3] Y. Ishikawa, et al, Appl Phys a-Mater, **99**, 797 (2010).

4B09

金ナノコロイド溶液によるフェムト秒レーザー誘起 X 線発生:  
表面プラズモン効果の可能性

(東大院理<sup>1</sup>・JST さきがけ<sup>2</sup>) ○畑中耕治<sup>1,2</sup>、吉田恵一<sup>1</sup>、山内 薫<sup>1</sup>

【序】 高強度フェムト秒近赤外レーザーパルスを集光すると、強光子場(1 PW/cm<sup>2</sup> 程度)と水溶液との相互作用の結果、パルスX線が発生することが知られている。Hatanakaらは塩化セシウム水溶液を対象試料にレーザーパルスを照射し、そのチャープ [1]、偏光 [2]、プレパルス照射 [3] の効果を報告してきた [4]。一方で近年、金ナノ微粒子における表面プラズモン共鳴効果に由来する局所電場強度の増強に基づく様々な現象が報告されている。しかし、それらの報告例における照射光強度は極めて低く、水溶液を対象としたパルスX線発生の報告例はない。本発表では、塩化金酸水溶液と、それをもとに合成した金ナノコロイド溶液の液滴を試料としたフェムト秒レーザー誘起パルスX線発生の実験結果について報告し、高強度フェムト秒レーザーパルスと金ナノコロイド溶液との相互作用における表面プラズモン共鳴効果について議論する。

【実験】 室温、大気圧下においてフェムト秒レーザーパルス(40 fs, 800 nm, 1 kHz, Legened Elite HE USP, Coherent Inc.)を軸外し放物面鏡( $f=50.8$  mm)により液滴試料表面に集光照射した。液滴(直径 ~ 90  $\mu$ m)はインクジェットノズル(IJHB-100, MICROJET Corp.)により作成し、試料には蒸留水、塩化金酸水溶液(HAu<sup>3+</sup>Cl<sub>4</sub> aq., 2.5x10<sup>-3</sup> mol/l)に加え、その塩化金酸水溶液をクエン酸ナトリウムにより還元、還流処理して得られた金ナノコロイド溶液を用いた。電子顕微鏡観察により金微粒子直径は 30 nm 程度と求められ、吸収スペクトルには表面プラズモン共鳴に基づくと考えられる吸収ピークが波長 520 nm 付近に明瞭に観測された。X線強度ならびに発光スペクトル測定は、ガイガーカウンター(model 5000, Health Physics Instruments)ならびにSi半導体検出器(XR-100CR, Amptek Inc.)により行った。

【結果と考察】 ガイガーカウンターにより測定するX線強度のレーザー照射光強度依存性(< 1mJ/pulse)の実験を行ったところ、蒸留水と塩化金酸水溶液では有意な差は見られなかった。一方で、塩化金酸水溶液における金イオンと同じ濃度の金原子を含む金ナノコロイド溶液では、最大X線強度が塩化金酸水溶液の場合と比べて10<sup>2</sup>-10<sup>3</sup> 倍となった。またSi半導体検出器により測定した金ナノコロイド溶液からのX線発光スペクトルの一例を図に示す。大気圧下、空気中で実験を行っており、その空気によりX線吸収のため、発光スペクトルはる低エネルギー側で強度が低く観測されている。また空気中に含まれる微量のアルゴンに由来する吸収端が3.2 keV付近に観測されている。生成する高

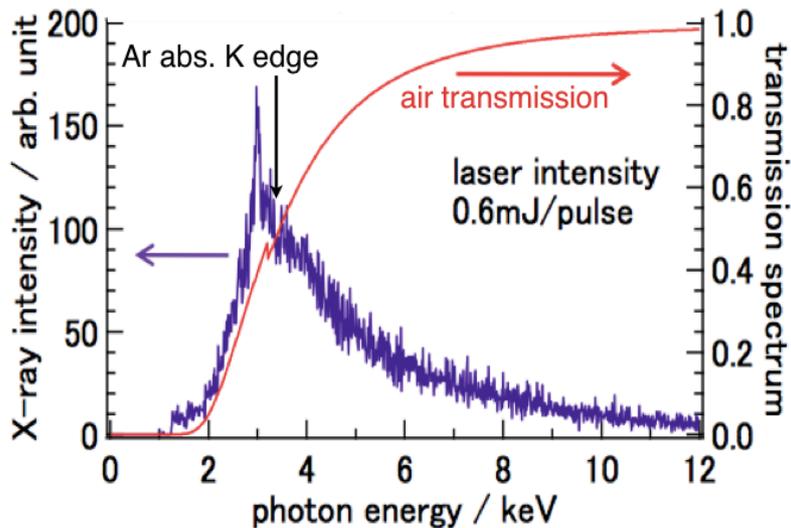


図. 金ナノコロイド溶液からのX線発光スペクトル

エネルギー電子のエネルギー分布がボルツマン分布に従うと仮定してX線発光スペクトルから電子温度を求めた。金ナノコロイド溶液では蒸留水や塩化金酸水溶液の場合に比べて、その電子温度が5倍程度高く求められた。このように金ナノコロイド溶液の場合に得られる極めて高いX線強度ならびに高い電子温度は、表面プラズモンが効率よく励起され、微粒子表面で局所的に電場強度が増強したことが要因のひとつとして考えられる。空気中でのレーザー集光過程における自己位相変調の結果、短波長側にスペクトルの裾が広がり、波長520 nmのプラズモンに由来する吸収バンドを励起している可能性が示唆される。金ナノ微粒子の粒径依存性についてはポスター発表(4P069)で行う。

【謝辞】 本研究は先端レーザー科学教育研究コンソーシアム(CORAL)ならびに先端光量子科学アライアンス(APSA)の支援のもと行われた。また電子顕微鏡観察は北海道大学北海道イノベーション創出 ナノ加工・計測支援ネットワーク(HINTS)の松尾保孝准教授に測定して頂いた。お世話になった方々に厚く御礼申し上げます。

#### 【参考文献】

- [1] K. Hatanaka, T. Ida, H. Ono, S. Matsushima, H. Fukumura, S. Juodkazis, H. Misawa, *Opt. Exp.*, **2008**, *16*, 12650.
- [2] 佐藤大輔、松島進一、小野博司、梶本真司、福村裕史、畑中耕治, *レーザー研究*, **2009**, *37*, 904.
- [3] K. Hatanaka, H. Ono, H. Fukumura, *Appl. Phys. Lett.*, **2008**, *93*, 064103.
- [4] K. Hatanaka, H. Fukumura, *X-ray Spectrometry*, **2011**, *in press*.

## 4B10

### 金ナノ構造体の表面プラズモン励起に伴う近傍色素分子の蛍光寿命の変化

(東北大院理) 石田千緒, 千葉裕介, ○梶本真司, 堀本訓子, 福村裕史

【序】金属ナノ構造体近傍に存在する分子に光を照射すると、ナノ構造体の表面プラズモン励起に伴う局所電場増強により、蛍光強度が増大することが報告されている<sup>1</sup>。一方、金属表面近傍においては金属-分子間のエネルギー移動や電子移動等によって分子からの蛍光が消光されることが知られている。このため、プラズモンの増強電場による近接分子の蛍光強度や寿命への影響を定量的に観測することは難しい。そこで、本研究では2色の励起光を用いて表面プラズモンの励起と色素分子の励起を独立に行うことによって、金属ナノ構造体の表面プラズモン励起に伴って近傍分子の蛍光寿命や強度がどのように変化するかを調べた。これらの結果から増強電場が近傍分子の励起緩和過程に与える影響について考察する。

【実験】ITO 基板上に金ナノワイヤー（直径 $\sim 50$  nm, 長さ $\sim 2$   $\mu\text{m}$ ）を固定し、さらに色素分子を分散させた高分子薄膜をスピコートして試料とした。色素分子としては N,N'-Bis(2,6-dimethyl-phenyl) perylene-3,4,9,10-tetra-carboxylic diimide(PDI)及び RhodamineB を用い、それぞれ polymethylmethacrylate/toluene 溶液あるいは polyvinylpyrrolidone /methanol 溶液に溶解させ、スピコートした。色素分子の励起光としてフェムト秒パルスレーザー(515 nm, 200 fs, 35 MHz)を 100 倍の対物レンズを用いて試料に集光照射し、時間相関単一光子計数法によってその蛍光減衰曲線を得た。また、金ナノワイヤーの表面プラズモン励起には He-Ne レーザー(633 nm, 30 W/cm<sup>2</sup>)を単レンズを用いて試料に集光照射し、レーザー光照射に伴う色素分子の蛍光寿命の変化を観測した。

【結果と考察】Fig. 1 に PMMA 薄膜をスピコートした金ナノワイヤー基板の消衰スペクトルと PDI 高分子薄膜の励起及び蛍光スペクトルを使用したレーザー光の波長とともに示した。PDI 高分子

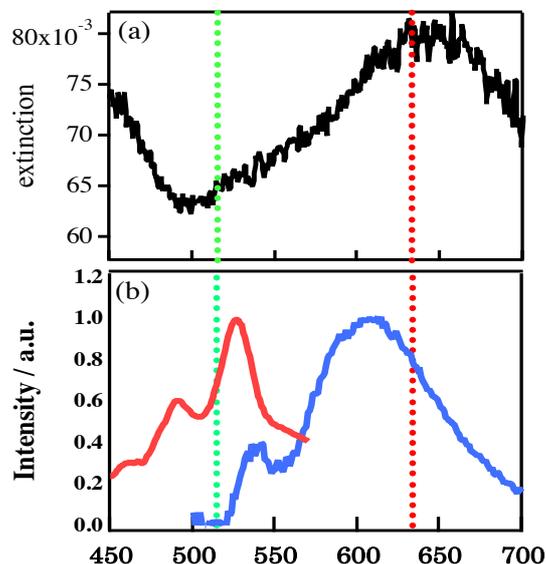


Fig.1 (a) 金ナノワイヤーの消衰スペクトル  
(b) PDI 高分子薄膜の励起(赤線, 観測波長:600 nm) 及び蛍光スペクトル(青線, 励起波長:450 nm)  
図中の破線は使用したレーザーの波長

溶液をスピコートすることによって得た薄膜からの発光スペクトルは溶液の発光スペクトルと異なっていた。これは薄膜化することにより PDI 分子が凝集し、エキシマーを形成しやすくなったためであると考えた<sup>2</sup>。Fig. 2 に 633 nm のレーザー照射に伴う PDI の蛍光減衰曲線の変化を示した。蛍光減衰曲線は照射の有無によらず単純な単一減衰曲線ではなく、2 成分を仮定したフィッティングによって蛍光寿命を求めた。その結果、633 nm の照射によって短寿命成分 $\tau_1$ が 0.135 ns から 0.114 ns に短くなり、さらにその割合が増加していることが分かった。また、長寿命成分 $\tau_2$ においてもわずかながら短寿命化が観測された。Fig.3 に 633 nm の照射光強度に対する短寿命成分の寿命の変化を示した。照射光強度が強くなると蛍光寿命が急激に短くなる様子が観測された。このような 633 nm の照射に伴う蛍光寿命の変化は金ナノワイヤーを含まない試料の場合

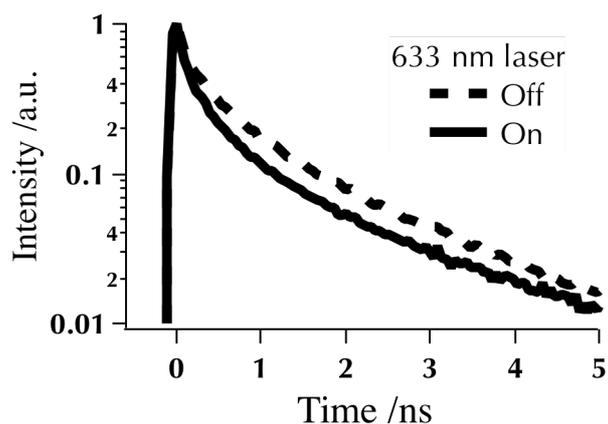


Fig.2 光照射(633 nm)に伴う蛍光寿命の変化  
実線：光照射有り，破線：光照射無し

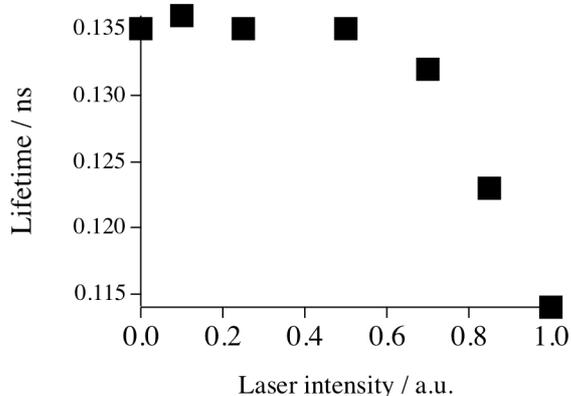


Fig.3 照射光強度の増大に伴う短寿命成分の蛍光寿命の変化

には観測されなかったことから 633 nm の照射による表面プラズモン励起によって近傍分子の蛍光寿命が短くなったと考えられる。一方、PDI とは異なる蛍光スペクトルを示し、633 nm 付近にあまり蛍光を発しない Rhodamine B を用いて同様の実験を行ったところ、633 nm の照射による蛍光寿命の変化は観測されなかった。この結果から PDI を試料とした場合には表面プラズモン励起に伴う増強電場によって誘導放出が起きていると考えた。さらに、633 nm の照射時における蛍光強度の変化から、表面プラズモン励起に伴う近傍分子の蛍光寿命の短寿命化のメカニズムについて詳細に考察する。

#### 参考文献

1. J. Nishii et al., *Adv. Mater.* **20**, 546 (2010)
2. G. Laurent et al., *Chem. Lett.* **38**, 332 (2009)