

1C01

キラルな金属ナノ構造が示す巨視および微視的な光学活性

(分子研^{*}, 総研大^{**}) ○成島哲也^{*,**}, 橋谷田俊^{*,**}, 岡本裕巳^{*,**}

Macro and Microscopic Optical Activity Caused by Chiral Metal Nanostructures

(Inst. Mol. Sci.^{*}, The Graduate Univ. for Advanced Studies^{**})

○Tetsuya Narushima^{*,**}, Shun Hashiyada^{*,**}, Hiromi Okamoto^{*,**}

[序] 金属ナノ微粒子は、プラズモン共鳴により光と強く相互作用し、その周辺に局在した増強光電場を発生する。この局在光電場の強度は粒子の形状や粒子間のギャップ間隔などに強く依存する[1]。一方、ナノ構造がキラルな形状を有した場合、キラル分子と同様に、光学活性を示すことが報告されている[2]。また、このキラルなナノ構造体の近傍に発生するねじれた光電場は、条件によっては通常の円偏光よりも、非常に強くキラル分子と相互作用することが指摘されている[3]。このキラルなナノ構造体による光学活性やねじれた光電場の特性評価には、光学活性の測定（円二色性(CD)や旋光性)が有効である。さらに、この巨視的な光学活性とナノ構造のキラルな形状の相関を微視的な視点から解明するには、電磁場計算等の手法に加え、ナノスケールの空間分解能を有した光学活性測定がより直接的な情報を与える。我々は、ナノ構造からのCD信号を近接場光で検出することにより、ナノスケールの局所CD分布の可視化を実現した[4]。この手法により、キラルな形状のどの部位が優勢に光学活性に寄与するかを明らかにできる。本研究では、2次元のキラリティをもつ金属ナノ構造試料について、CDのスペクトル測定及びイメージングを行った。

[実験] 試料には、電子線描画法によってガラス基板上に作製した、文字“S”の形状を有したキラルな2次元金ナノ構造を用いた。作製したナノ構造単体の高さ、横幅と文字の線の太さは、それぞれ1140, 640, 135 nmであった。また、金膜の厚みは35 nmとした。巨視的なCD測定では、個々のナノ構造の偶発的なエラーの光学測定への影響を避け、またS/N比を向上させるため、数十 μm 四方の領域に多数の“S”型ナノ構造体を配置した配列構造を用い、CDスペクトルを得た。CD信号の局所分布測定は、集光モードの開口型近接場光学顕微鏡に光弾性変調器による偏光変調法を組み合わせで行った[4]。用いた近接場プローブの開口は100 nmであり、CD信号の局所分布のイメージングではそれと

同程度の空間分解能を得ることができる。CD 信号の値は、左・右円偏光に対する吸光度の差 $\Delta A = A_{LCP} - A_{RCP}$ と定義され、値が正の場合には左円偏光に対する消光が優勢となる。

[結果と考察] ナノ構造が文字“S”と見える試料基板表面側から励起光を入射した場合、ナノ構造配列の巨視的なCDスペクトル(図1(a))は、500~900 nmの領域にわたり正の値を示した。このCD活性と微視的な構造との相関を調べるため、CDスペクトルがピークを示した波長付近(785 nm)での局所CD分布の観察を行った(図1(b))。その結果、ナノ構造単体の内部では単一の掌性のCD信号が発現するのではなく、正負のCD信号が混在して分布していた。また、このナノ構造単体上の局所的なCD信号は、大きなところでは巨視的に観測されたCD信号のおよそ100倍程度にもなった。この“S”字型ナノ構造のカーブに沿って得たラインプロファイルの値を積分して、“S”字構造全体の局所CD値の平均を見積もったところ、 $+5.8 \times 10^{-3}$ となり、巨視的なCD測定値と同符号でかつ近い値が得られた。

このことは、キラルな金属ナノ構造は局所的には大きなCD信号を示すが、各位置における光学活性の掌性(符号)が異なるため、巨視的にはそれらが平均化され打ち消し合い、巨視的に得られるCDの値は局所的な値の1%程度になったと考えられる。

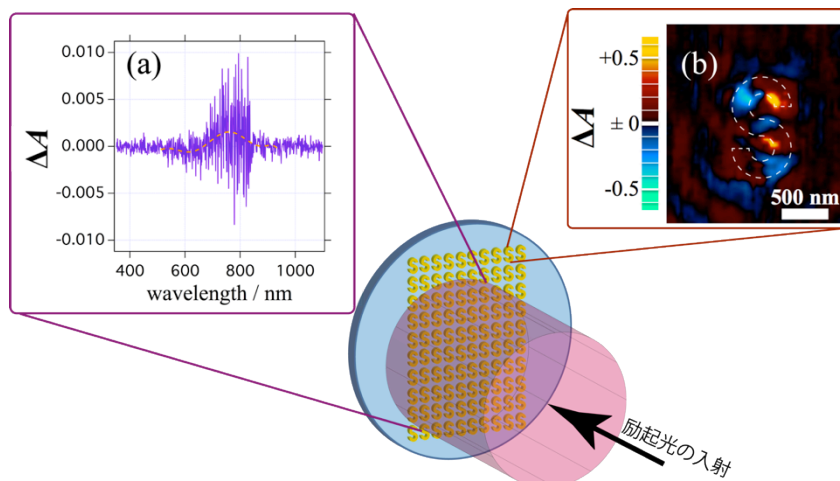


図1 キラルなナノ構造“S”の(a) CDスペクトルと(b)局所CD分布(785 nm 励起)

参考文献

- 1 H. Okamoto & K. Imura, *J. Phys. Chem. Lett.*, **4**, 2230-2241 (2013).
- 2 V. K. Valev, J. J. Baumberg, C. Sabilia & T. Verbiest, *Adv. Mater.* **25**, 2517 (2013).
- 3 E. Hendry, T. Carpy, J. Johnston, M. Popland, R. V. Mikhaylovskiy, A. J. Laphorn, S. M. Kelly, L. D. Barron, N. Gadegaard & M. Kadodwala, *Nat. Nano.* **5**, 783 (2010).
- 4 T. Narushima & H. Okamoto, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **15**, 13805 (2013).

金ナノ構造体における動的空間特性の可視化

(早稲田大学) ○今枝佳祐, 井村考平

Visualization of spatio-temporal features excited in gold nanostructures

(Waseda University) ○Keisuke Imaeda, Kohei Imura

【序】貴金属ナノ構造体に光励起されるプラズモン共鳴は、光電磁場を時間的・空間的に閉じ込め、増強光電場を形成する。増強光電場は、表面増強ラマン散乱や蛍光増強、光化学反応場など様々な分野でその応用が期待されている。プラズモンについて理解し応用するためには、その時空間特性を理解することが重要であり、プラズモンの動的空間特性を可視化することが本質的である。プラズモン光電場の空間スケールは非常に小さく、詳細な考察をするためには回折限界を超えた高い空間分解能が必要である。また、プラズモンの寿命は、数フェムト秒と非常に短いことが知られており¹⁾、これを測定するためには高い時間分解能が必要である。本研究では、走査型近接場光学顕微鏡と超短パルスレーザーを組み合わせ、高い時空間分解能を達成し、金ナノ構造体の動的空間特性を可視化・評価することを目的とした。

【実験】スパッタリング法によりガラス基板の上に金薄膜（厚さ 20 nm）を作製し、開口型近接場光学顕微鏡を用いて光学特性を評価した。光源にキセノンランプを用いて、近接場透過測定を行った。また、光源にモードロックチタンサファイヤレーザー（波長 800 nm, 繰り返し周波数 80 MHz, パルス幅 < 15 fs）を用いて、金薄膜の二光子発光（TPI-PL）と第二高調波（SHG）をそれぞれ測定した。これらの非線形光学測定には、時間幅の短い光パルスを用いることが本質的であるため、プリズムペアと空間光変調器を組み合わせ、パルス波形整形装置を構築し、励起パルスの圧縮を行った。パルス圧縮には、金薄膜の SHG をフィードバック信号とした遺伝的アルゴリズムによるフィードバック制御法を用いた。また、マイケルソン干渉計を構築し、SHG 自己相関測定により圧縮した光パルスの評価を行った。さらに、圧縮した光パルスを用いて TPI-PL と SHG の時間相関波形を試料の各位置で測定・評価し、金薄膜の相関幅マッピングを作成した。

【結果と考察】金薄膜の表面形態像から、試料表面にはナノスケールの凹凸構造が存在することが分かった。また、金薄膜の近接場透過像から、試料の測定位置に依存して透過光強度が変化することが分かった。これは、ナノスケールの凹凸構造により試料の光学特性が変化することを示している。近接場透過スペクトルから、金薄膜の凸部には近赤外域（700-900 nm）に広い吸収バンドが存在することが明らかとなった。古典電磁気モデル計算との比較から、観測した吸収バンドがプラズモン共鳴に帰属されることが分かった。また、近接場透過スペクトルからプラズモンの寿命（位相緩和時間）を見積もった結果、試料位置により寿命が 2-15 fs と変化することが分かった。

図 1(a, b) に金薄膜の TPI-PL 像と SHG 像をそれぞれ示す。また、図 1(c)に図 1(a, b)中の白破線

部のラインプロファイルを示す。TPI-PL 像と SHG 像は、金薄膜の光電場分布を反映する。これらの光学像の比較から、金薄膜上の同一位置において励起確率が增大していること、TPI-PL 像の方が SHG 像よりも空間的に広がった空間構造が可視化されることが明らかとなった。また、表面形態像との比較から、金薄膜の凸部に増強光電場が形成されていることが分かった。二光子発光スペクトルを測定した結果、550 nm 付近と 660 nm 付近にショルダーを持つ広い発光スペクトルが得られた。これらのスペクトルの特徴は金ナノロッドの二光子発光スペクトル²⁾と酷似しており、金薄膜の二光子発光がフェルミ面近傍の sp 軌道励起電子と d 軌道ホールの再結合発光に帰属できることを示している。

パルス圧縮前後の SHG 自己相関波形測定から、相関幅が 55 fs から 15 fs まで圧縮されたことが分かった。この結果は、パルス波形整形装置の群速度分散補償により、レーザー光源のパルス幅が光ファイバプローブ先端において回復されていることを表している。また、金薄膜の同一位置で測定した SHG と TPI-PL の自己相関波形を比較した結果、TPI-PL の相関幅の方が SHG に比べて 5-10 fs ほど広がることが分かった。この結果は TPI-PL と SHG の励起過程の違いを反映していると考えられる。SHG の励起過程は、中間状態を経由しない同時二光子励起過程である。一方、金ナノ構造体における TPI-PL 励起過程は、中間状態を経由する逐次励起過程であることが知られている²⁾。つまり、TPI-PL 相関幅の広がりには中間状態（プラズモン共鳴）の寿命を反映していると考えられる。金薄膜の各位置で測定した TPI-PL 相関幅のヒストグラムを作成した結果、測定位置により相関幅が数フェムト秒から最大で 15 fs ほど変化することが分かった。この時間スケールが、透過スペクトル幅から見積もられるプラズモンの寿命と酷似していることから、相関幅の広がりには励起されるプラズモンの寿命を反映していると考えられる。この結果から、TPI-PL 時間相関幅マップは金薄膜に励起されたプラズモンの寿命分布を表していることが示唆される。

現在、金薄膜以外の金ナノ構造体についてもプラズモンの動的空間特性の可視化を行っている。この結果から、プラズモン時空間特性のナノ構造依存性がより明確に解明できると期待される。

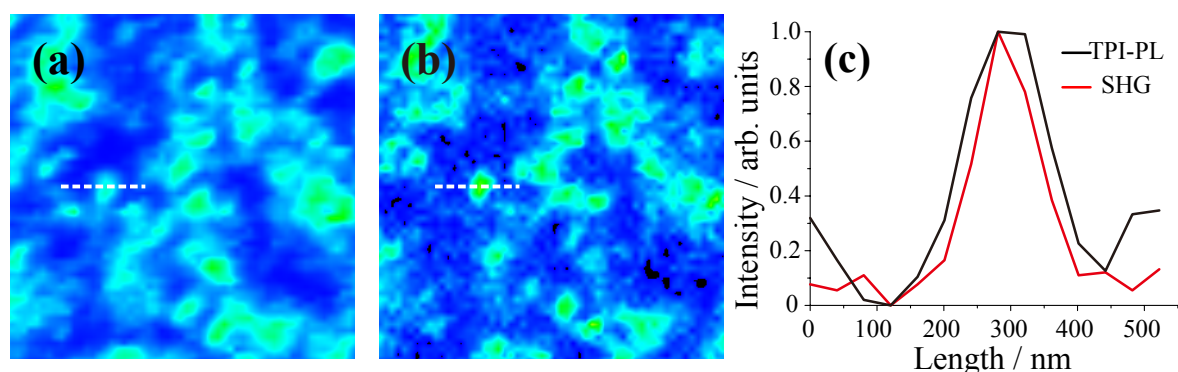


図1 凹凸構造を持つ金薄膜の (a) TPI-PL 像, (b) SHG 像 (走査範囲: 約 $2\ \mu\text{m} \times 2\ \mu\text{m}$)。 (c) (a), (b) の白破線のラインプロファイル。

【参考文献】

- 1) C. Sönnichsen et al., *Phys. Rev. Lett.* **88**, 077402 (2002).
- 2) K. Imura, T. Nagahara, H. Okamoto. *J. Phys. Chem. B* **109**, 13214 (2005).

1C03

貴金属ナノ構造の局在プラズモンを利用したソフトマター微粒子の光マニピュレーション

(北大院理¹, JST・さきがけ²) 東海林竜也¹, 斉藤洵紀¹, 喜多村 昇¹, 長澤文嘉¹, 村越 敬¹,

○坪井 泰之^{1, 2}

Plasmonic Optical Tweezer for Manipulation of Soft Matters

(Hokkaido Univ. & JST, PRESTO) Tatsuya Shoji, Junki Saito, Noboru Kitamura,

Fumika Nagasawa, Kei Murakoshi, and ○Yasuyuki Tsuboi

【はじめに】 金属内の自由電子の共同的なプラズマ振動をプラズモンと呼ぶ。微細な構造を有する金属表面や、極めて小さい金属微粒子に共鳴励起光を照射すると (Localized Surface Plasmon, LSP 共鳴), 貴金属表面には入射光が増強した電場が局在化する(電場増強効果)。特に、ナノギャップ構造 (プラズモニック光アンテナ) は、その著しい光電場増強能に基づき輻射力も増強し、ナノ粒子をナノギャップ近傍に効率よく捕捉できることがある (図1にその概念図を示した)。このようプラズモニック光ピンセットは、従来の集光レーザービームを用いた光ピンセットに比べ、

①安定な捕捉に必要な光強度がおよそ一万分の一程度で済む、

②捕捉の空間分解能が回折限界よりもはるかに小さいナノギャップのサイズにまで小さくすることができる、

などの大きな利点を有する。しかし、その実験的研究は 2008 年に報告されて以来、まだ極めて少ない。プラズモン光ピンセットの確立に向け、学術的に理解されなければならないことも、技術的に乗り越えなければならないことも多いが、魅力ある若い研究テーマであると考えている。特に私たちは“化学”の立場からこの現象に興味を持ち、分子系への応用を念頭に置いており、本講演でソフトマター微粒子の研究結果を報告する。

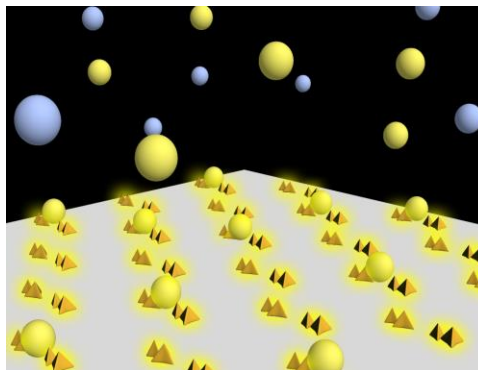


図1. 光ナノアンテナによる微粒子光捕捉の概念図

【私たちの取り組み】 我々は、ポリマーナノ粒子のようなマイクロな“剛体球”微粒子のみならず、ポリマーゲルや直鎖ポリマーなどの、“ソフト”な微粒子を対象に、そのプラズモン光捕捉を実現し、その挙動と機構を分光学的手法と理論計算 (大阪府立大・石原 一 先生グループと共同研究) により解析する研究を進めている。現在まで、以下のようなことが明らかにしている。

- (1) 金ナノピラミッドダイマー構造 (図1) により、直径 100nm 以下の半導体ナノ結晶⁽¹⁾ や直径 50~500 nm のポリスチレンナノ粒子を捕捉でき⁽²⁾、捕捉の光強度には最適値が存在する。
- (2) プラズモンを励起すると、輻射圧 (引力) が増強するのみならず、局所的な温度上昇と温度勾配による熱泳動力 (斥力) や熱対流も発生し、この三つの力が競争する。
- (3) このような複数の力の効果のためか、ソフトなゲル微粒やポリマー鎖をプラズモン捕捉すると、散逸構造のようなマイクロパターンが現れることがある⁽³⁾。

- (4) 励起光がプラズモンのみならず、ナノ粒子をも共鳴電子励起するような共鳴条件下では、輻射圧のさらなる増大が観測され、光捕捉が促進される⁽⁴⁾。
- (5) プラズモン励起光が連続光の場合とパルス光の場合では、時に捕捉挙動に大きな差が現れる。例えば、DNA を捕捉対象物にした場合、連続光励起では DNA が捕捉後にナノ構造に固定され、マイクロパターンを形成するが、フェムト秒パルス光励起の場合はキャッチ&リリース型の光捕捉ができる⁽⁵⁾。

以上、いずれも単純な現象ではなく、注意深い考察が必要であり、現在解析中である。例えば定量的な解析の一例を示すと、(i) 直径数 10 nm のソフトマター粒子にはピコニュートン以下の増強輻射力による引力が働く一方、(ii) 同程度の大きさの斥力（熱泳動力）も働くことがわかった。プラズモン励起における金属表面近傍の上昇温度を定量的に決定することは重要であるが、我々は蛍光相関分光法により上昇温度を金表面からの距離の関数として測定し、金表面での上昇温度を $\Delta T \sim 7 \text{ K}$ （励起光強度 1 kW/cm^2 ）と決定できた。このようなマイクロ空間での局所的な温度上昇は、 $0.5 \text{ K}/\mu\text{m}$ もの巨大な温度勾配を金ナノ構造表面に作り出す⁽⁶⁾。この巨大な温度勾配が熱泳動力を駆動する。

我々は分子系の捕捉が大きな目標であるが、輻射圧は捕捉粒子の分極率に比例するので、体積の小さな粒子ほど分極率も小さくなり輻射力も小さくなってしまう。輻射力を大きくするためにはプラズモン励起光強度を高くすると、同時に熱泳動に斥力も大きくなるジレンマがある。よって、これを打破するためには、何らかの工夫が必要である。講演では、フェムト秒光パルスの導入や共鳴励起が一つの解になることを示す。

共鳴励起とは、金属ナノ構造のプラズモンと、捕捉対象微粒子の電子遷移の共鳴を同時に「複合励起」すれば、著しい輻射圧の増強が起こり、効率の良い光捕捉が可能となる。このような共鳴励起の効果を利用すれば、選択的な光捕捉やナノ空間での分離分別も可能になるかもしれない。未だ機構の詳細は十分理解されたとは言い難くその全容の解明も大切なテーマである。このような複合励起をも駆使し、分子マニピュレーションを目指していきたい。

【謝辞】 蛍光相関分光法でお世話になった大阪大学基礎工学部の伊都将司先生、宮坂 博先生に厚く御礼申し上げます。

- 【文献】 (1) Y. Tsuboi et al. *J. Phys. Chem. Lett.* **2010**, *1*, 2327-2333.
(2) T. Shoji et al. & Y. Tsuboi, *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 2500–2506.
(3) M. Toshimitsu et al. & Y. Tsuboi, *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 14610–14618.
(4) T. Shoji et al. and Y. Tsuboi, *Jpn. J. Appl. Phys.* **2012**, *51*, 092001.
(5) T. Shoji et al. & Y. Tsuboi, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 6643–6648.
(6) H. Yamauchi, Y. Tsuboi et al. and S. Ito: *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 8288.

1C04

時間分解 X 線吸収分光法による金ナノロッドの成長過程追跡

(¹日大・文理, ²愛教大・教育, ³千葉大院・融合)

○島山義清¹, 日野和之², 佐々木昂², 森田剛³, 十代健¹, 西川恵子³

Study on Growth Process of Gold Nanorod by Time-resolved X-ray Absorption Spectroscopy

(¹Nihon University, ²Aichi University of Education, ³Chiba University)

Yoshikiyo Hatakeyama¹, Kazuyuki Hino², Koh Sasaki², Takeshi Morita³, Ken Judai¹, Keiko Nishikawa³

【序】金ナノロッドは様々な特性を示し、合成方法や基礎的な性質の研究にとどまらず、応用利用に関する研究が、多数展開されている物質である^[1]。我々はこの金ナノロッドの最大長が小角 X 線散乱 (SAXS) のフーリエ変換により得られる、距離分布関数から決定できることを示した^[2]。また、これを利用し、SAXS 法と紫外可視吸収分光 (UV-Vis) 法の同時時間分解測定により、その成長過程を明らかにしてきた^[3]。これまでにアスペクト比 2、4、6 の金ナノロッド (AR2、AR4、AR6) について、成長速度等の情報を得ている。また、その中で AR6 の成長が、他の 2 つに比べて、非常に遅いことが明らかとなった。今回、これらの試料の時間分解 X 線吸収分光 (XAFS) 測定を行い、それぞれの成長過程について新たな知見を得たため、これについて報告する。

【実験】本研究では、以前 SAXS の測定対象とした試料 AR2、AR4、AR6 の成長過程を時間分解 XAFS 法により追跡した。調製方法は Seed-mediated growth 法^[3]である。現状、SAXS と XAFS の同時時間分解測定は不可能であるため、試料ホルダーを設計、製作し、XAFS と UV-Vis の同時時間分解測定を行うこととした。これにより、SAXS 測定時と XAFS 測定時の UV-Vis 吸収スペクトルから、反応速度が一致しているか確認できる。XAFS 測定は高エネルギー加速器研究機構フotonファクトリー BL-7C、BL-9C、BL-12C において、備え付けのライト検出器を用いて、Quick XAFS 法により測定した。測定範囲を X 線吸収端構造 (XANES) 領域とし、1 スペクトルの測定時間が 60 秒となるようにパラメータを設定した。金ナノロッドは、Seed 溶液と Growth 溶液の混合後に成長が始まるが、混合後測定開始までの時間は、どの試料でも 100 秒前後であった。得られたスペクトルは、一定時間幅で平均化し、解析を行った。

【結果・考察】すべての試料で SAXS 測定時と反応速度が一致していることを UV-Vis 吸収スペクトルから確認した。AR6 の測定から得られた XANES スペクトル変化を図 1 に示した。時間が

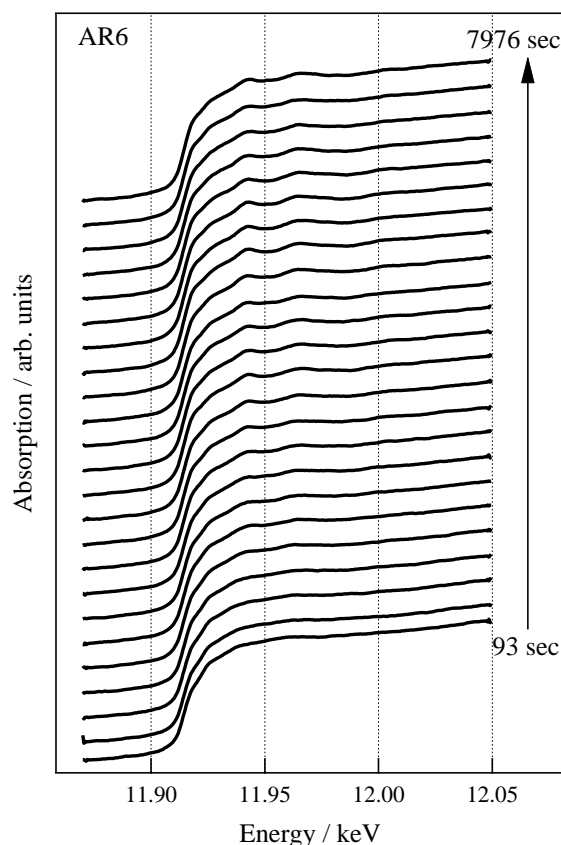


図 1 AR6 の XANES 変化

経つにつれて、11.94 keV 付近のピークが顕著になっていることがわかる。この成長過程を詳細に議論するために、Growth 溶液の XANES スペクトル、Bulk 金の XANES スペクトルを標準データとして、各試料、各反応時間における XANES スペクトルを分離した。解析の一例として、AR6 の反応時間 5500 秒付近のデータを図 2 に示した。図に示されているように、Growth 溶液中と同じ電子構造をもつ金と、ロッドに相当する Bulk 状態の金、2 種類の化学種の割合を求めることができる。このようにして、すべての試料から導出した割合の時間変化を図 3 に示した。まず AR2 と AR4 がほぼ同じ速度、AR6 がそれより遅い速度で成長していることがわかる。また、AR6 の 4000 秒付近から、二つの化学種の割合が増減を繰り返していることがわかる。SAXS の結果では AR2 の方が AR4 よりもやや成長に要する時間が短かった。XANES の結果もわずかながら、AR2 の方が早く Growth 成分を失っている。また、以前の測定で AR6 の成長が非常に遅いことが分かっていたが、今回の XANES 測定から、金ナノロッドが成長と溶解をくり返しているためと考えられる。一方、SAXS から得られる最大長にこのような変化はなく、UV-Vis では金ナノロッドの長軸に由来するプラズモン吸収のピークシフトが一週間程度続く。ここから、今回の 4000–8000 秒の測定範囲では、最大長を保持したまま、金ナノロッドの端面において、結晶の成長と溶解が交互に起こり、その後ゆっくりと長軸方向に成長していくものと推測される。結晶成長のダイナミクスを参考に考えると、このような現象は、ロッドと溶液の界面における温度分布、濃度分布の非一様性によって Mullins-Sekerka 不安定化^[4]が起こり、ロッド端面が、平坦化と鋭化をくり返すために起こっていると考えられる。

【参考文献】

- [1] E. C. Dreaden, A. M. Alkilany, X. Huang, C. J. Murphy, M. A. El-Sayed, *Chem. Soc. Rev.*, **2012**, *41*, 2740–2779.
- [2] T. Morita, Y. Hatakeyama, K. Nishikawa, E. Tanaka, R. Shingai, H. Murai, H. Nakano, K. Hino, *Chem. Phys.*, **2009**, *364*, 14–18.
- [3] T. Morita, E. Tanaka, Y. Inagaki, H. Hotta, R. Shingai, Y. Hatakeyama, K. Nishikawa, H. Murai, H. Nakano, K. Hino, *J. Phys. Chem. C*, **2010**, *114*, 3804–3810.
- [4] 上羽牧夫, 結晶成長のダイナミクスとパターン形成, 培風館, **2008**.

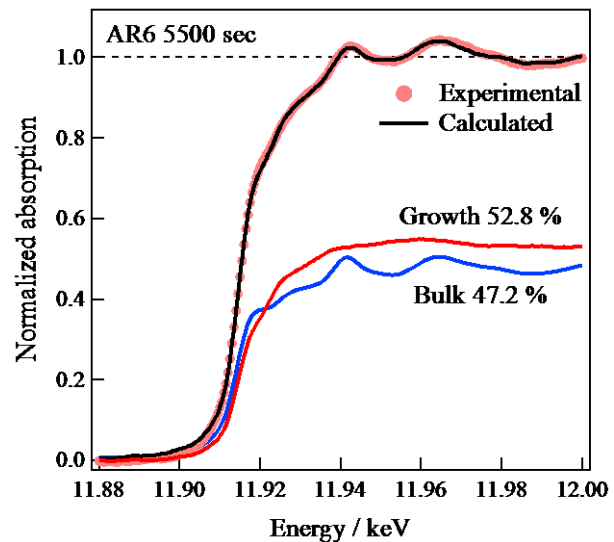


図 2 XANES 解析の一例

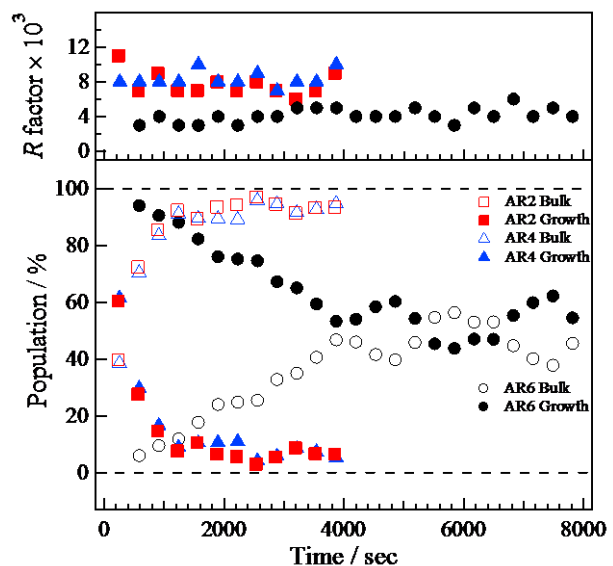


図 3 XANES 構成成分の割合

1C06

金の新しい触媒作用: ナノ粒子からクラスターへ

(首都大学東京大学院、大連化学物理研究所) ○春田 正毅

Novel Catalysis by Gold: From Nanoparticles to Clusters

(Graduate School of Tokyo Metropolitan University) ○Masatake Haruta

【序】 金はバルクでは化学的に不活性であるとされてきた。しかし、金をナノ粒子(直径 2-5 nm)として種々の物質(卑金属酸化物、カーボン、有機高分子)表面上に分散・固定すると、多くの反応で優れた触媒となることがわかってきた[1,2]。その触媒作用の発現のメカニズムには接合界面周縁部と水が深く係わっており[3]、そのため金触媒は室温で働く、水が助触媒として働く、選択性がユニークである などの特徴がある。本講演では、最新の研究開発動向に焦点を当てる。

【金触媒による選択水素化の可能性】 金触媒は低温での酸素酸化には優れているが、Pd や Pt 触媒に比べ水素分子の解離が苦手なので、水素化反応で優れた選択性を示しても触媒活性が低いため、実用化に至らないと言う課題を残している。Au/TiO₂ 単結晶系表面科学モデル触媒を作成して、H₂-D₂ 交換反応を調べた結果、その反応速度は金ナノ粒子の接合界面周縁部の長さ に比例することが判明した(図 1)[4]。この周縁部長さは金の粒子径の 2 乗に逆比例する。さらに、金クラスターの原子数の関数として d バンド幅、 $d_{3/2} - d_{5/2}$ スピン・軌道分裂幅、および d バンドセンターを測定したところ、これらの d バンドパラメーターは原子数 150 以下(金粒子の直径で 1.7 nm 以下)で急激な変化を示した[5]。このことは金クラスターになると水素化触媒特性が急変する可能性を意味しており、水素化反応においても将来金が触媒として活躍できると期待される。

【担体の選択】 金の触媒作用は担体の選択によって大きく変わるので、何段階かの反応を非常に簡単な反応に置き換えることもできる。ニトロベンゼンからアゾベンゼン[6]、ベンジルアルコールとアニリンから2級アミンの合成[7]がワンポットでできる。金のサイズに最適値が存在することが多く、担体との相互作用が強い場合はその値が大きくなる傾向が見られる。グルコース水溶液の酸素酸化では直径 5 nm 付近のナノ粒子の触媒活性が最も高く、プロピレンの酸素酸化によるエポキシ化ではクラスターでないと反応が進行しない[8]。

【金クラスターの新しい触媒作用】 金クラスター触媒の場合、核数によってアルコールや炭化水素の酸素酸化速度が劇的に変わる(図2)、不飽和カルボニル化合物の水素化の選択性が劇的に変わるなどの興味深い現象が見つかっている[9]。今後、核数を精密に制御したクラスター触媒の調製とスクリーニングを辛抱強く行えば、難度の高い反応に特異的に優れた活性と選択性を有

する金クラスターの核数、立体構造、および担体 (size, structure, and support specificity) を見出すことができるであろう[10]。

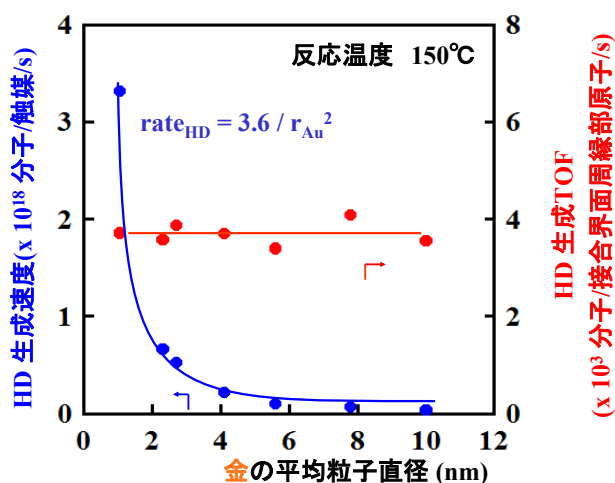


図1 Au/TiO₂(110)上での H₂-D₂ 交換反応の速度と TOF の金粒子直径依存性[4]



図2 究極のシンプルな反応の開拓:酸素 (空気)による炭化水素の選択酸化[8]

【参考文献】

- 1) A. K. S. Hashmi, G. J. Hutchings, *Angew. Chem. Int. Ed.* **45**, 7896-7936 (2009).
- 2) T. Takei, T. Akita, I. Nakamura, T. Fujitani, M. Okumura, K. Okazaki, J. Huang, T. Ishida, M. Haruta, *Adv. Catal.* **55**, 1-126 (2012).
- 3) Masatake Haruta, *Faraday Disc.* **152** (1), 11-32 (2011).
- 4) T. Fujitani, I. Nakamura, T. Akita, M. Okumura, M. Haruta, *Angew. Chem. Int. Ed.* **48**, 9515-9518 (2009).
- 5) A. Visikovskiy, H. Matsumoto, K. Mitsuhashi, K. Nakada, T. Akita, Y. Kido, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, **83**, 165428(1-9) (2011).
- 6) A. Griprane, A. Corma, H. Garcia, *Science* **322**, 1661-1664 (2008).
- 7) T. Ishida, R. Takamura, T. Takei, T. Akita, M. Haruta, *Appl. Catal. A: General*, **413-414**, 261-266 (2012)
- 8) J. Huang, T. Akita, J. Faye, T. Fujitani, T. Takei, M. Haruta, *Angew. Chem. Int. Ed.* **48**, 7862-7866 (2009).
- 9) 春田正毅、他 7 名、特願 2012-133329, PCT/JP2013/65816. 「金クラスター触媒及びその製造方法」
- 10) J. Oliver-Meseguer, J. R. Cabrero-Antonino, I. Dominguez, A. Leyva-Perez, A. Corma, *Science* **338**, 1452-1455 (2012)

担持 25 量体へのパラジウム 1 原子ドーピングによる触媒活性の向上

(東大院理¹, 京大 ESICB², 東理大院総合化学³) ○山添誠司^{1,2}, 藏重 亘³,
根岸雄一³, 佃 達哉^{1,2}

Enhancement of catalysis of supported Au₂₅ clusters by a single Pd atom dopant

(Univ. Tokyo¹, Kyoto ESICB², Tokyo Univ. Sci.³) ○Seiji Yamazoe^{1,2}, Wataru Kurashige³,
Yuichi Negishi³, Tatsuya Tsukuda^{1,2}

【諸言】100 原子以下で構成される金属クラスターの化学的性質は、構成原子数 (サイズ)、化学組成、立体構造により劇的に変化する。金属クラスターを基盤とする新規触媒を合理的に開発するためには、これら構造因子を精密に制御し、触媒作用との相関を解明する必要がある。我々はこれまでにハイドロキシアパタイト上にサイズを原子レベルで制御した金クラスターを担持し、サイズによりシクロヘキサン酸化反応活性が異なることを見出している¹⁾。また、カーボンナノチューブ(CNT)に担持した Au₂₅ クラスターの Au 1 原子を Pd 原子で置換することでベンジルアルコール酸化反応活性が飛躍的に向上することを見出した²⁾。しかし、合金クラスター PdAu₂₄ の構造やドーピングした Pd 1 原子の触媒反応中における役割は明らかになっていない。本研究では X 線吸収分光法によるドーピングした Pd の局所構造を明らかにするとともに、反応速度解析により担持 Au₂₅ クラスターに精密導入した Pd 1 原子ドーピング効果について検討した。

【実験】Au₂₅(SC₁₂H₂₅)₁₈ 及び PdAu₂₄(SC₁₂H₂₅)₁₈ を既報に従って合成した³⁾。合成した金属クラスターを多層カーボンナノチューブ (CNT) にトルエン中で吸着後、濾別・乾燥させ、450°C で真空焼成することで触媒を得た。担持量は金属重量で 0.2wt% とした。得られた触媒の構造を透過型電子顕微鏡 (TEM) 及び X 線吸収微細構造 (XAFS) により評価した。次に、合成した触媒を用いてベンジルアルコール(BA) のパラ位に NO₂, H, CH₃, CH₃O 基が導入された誘導体 (R-BA, R: NO₂, H, CH₃, CH₃O) の酸素酸化反応を行った。1 ml の水に 11.6 μmol の BA 誘導体と 1 mg の K₂CO₃ を溶解させた後、触媒を 5 mg 加えて 30°C にて所定の時間反応させた。生成物はガスクロマトグラフィーにより同定、定量した。反応速度解析を行う場合は、所定量のベンジルアルコールを加えた後、所定の O₂/N₂ 混合ガスを充填し、反応を行った。

【結果・考察】Fig. 1 に 450°C で真空焼成した Au₂₅/CNT と PdAu₂₄/CNT の TEM 像を示す。CNT 上のクラスターの平均粒径はそれぞれ 1.2±0.2, 1.2±0.3 nm であり、前駆体である Au₂₅(SC₁₂H₂₅)₁₈ 及び PdAu₂₄(SC₁₂H₂₅)₁₈ の粒径とほぼ一致した。また、PdAu₂₄/CNT を HAADF-STEM で観察したところ、PdAu₂₄ クラスターのサイズは 25±2 と見積もられた⁴⁾。これらの結果は、0.2wt.% の担持量では焼成によりクラスターが凝集しないことを表している。次に XAFS により Au₂₅/CNT と PdAu₂₄/CNT の局所構造を調べた。Fig. 2 に Au L₃ 殻 EXAFS のフーリエ変換 (FT) スペクトルを示す。焼成前では、Au₂₅(SC₁₂H₂₅)₁₈ と同様の FT スペクトルを示したことから、CNT へのクラスター担持によりその構造は保たれていることが確認された。しかし、焼成により Au-S 結合に由来するピークが消失し、Au-Au (もしくは Au-Pd) に由来するピークが Au₂₅/CNT と PdAu₂₄/CNT の両方で確認された。このことから、450°C での真空焼成により、保護配位子である SC₁₂H₂₅ がクラスターから脱離することがわかった。また、Au-C 結合に由来すると考えられるピークが確認されたことから、焼成により Au クラスターが CNT の上に担持されていることが示唆される。PdAu₂₄/CNT 触媒の Pd-K 殻の XAFS 測定の結果から、Pd-Au 及び Pd-C に由来すると思われるピークが観測された。カーブフィッティングを行ったところ、PdAu₂₄/CNT におい

て Pd-Au 結合数に対する Pd-C 結合数の比が Au-Au 結合数に対する Au-C 結合数よりも大きかったことから, Pd は CNT と金属クラスターの界面に存在することが示唆された. 理論計算からドーピングした Pd は Au に囲まれている方が安定であること⁴⁾を考慮に入れると, ドーピングした Pd はクラスターの内部の CNT との界面に存在すると考えられる.

Fig. 3 には Au₂₅/CNT 及び PdAu₂₄/CNT 上での BA 及びその誘導体 R-BA の酸化反応結果を示す. いずれの触媒においても R の電子供与性が高くなるにつれ, 活性とベンズアルデヒド選択性が向上した. また, Pd を 1 原子ドーピングすることで活性が飛躍的に向上した. 次にアルデヒド選択性が高かったパラメトキシベンジルアルコール (*p*-MeO-BA) を用いて速度解析を行った. 反応溶液の基質濃度及び反応容器内のガス中の酸素濃度に対する反応次数を各触媒について求めたところ, Au₂₅/CNT 及び PdAu₂₄/CNT の速度式はそれぞれ式 1, 2 になった.

$$r_{\text{Au}_{25}} = k_{\text{Au}_{25}} [p\text{-MeO-BA}]^{0.3} \text{P}_{\text{O}_2}^{0.3} \quad \dots \text{式 1}$$

$$r_{\text{PdAu}_{24}} = k_{\text{PdAu}_{24}} [p\text{-MeO-BA}]^{0.2} \text{P}_{\text{O}_2}^{0.2} \quad \dots \text{式 2}$$

ここで r は各触媒の反応速度, k は速度定数を表す. 触媒表面吸着した *p*-MeO-BA 及び酸素が反応してアルデヒドが生成する Langmuir-Hinshelwood 機構を仮定して, 定常状態近似法により速度解析を行ったところ, クラスター表面に吸着した *p*-MeO-BA から活性酸素が β 水素を引き抜く過程が律速段階であることがわかった. R-BA 誘導体を用いて作成したハメットプロットが置換基定数に対して反応定数が負の相関を示したことも, β 水素の引き抜き過程が律速段階であることを支持している. 次に, Au₂₅/CNT 及び PdAu₂₄/CNT による *p*-MeO-BA 酸化反応に対する活性化エネルギーをアレニウスの式から見積もったところ, それぞれ 29.2 及び 23.6 kJ mol⁻¹であった. 以上の結果から Pd 原子をドーピングすることによって β 水素の引き抜き過程の活性化エネルギーが低下し, 反応が促進することが明らかとなった. 理論計算により, PdAu₂₄ クラスターでは Pd からの電子移動により隣接する Au 上の電子密度が増加することが示されている⁴⁾. XAFS により得られた PdAu₂₄/CNT の構造も考慮に入れると, ドーピングした Pd 1 原子は, アルコール酸化反応において直接活性サイトとして働くのではなく, 周囲の Au 原子へ電子を供与することにより, Au 上に吸着したアルコール種の β 水素の引き抜きを促進すると考えるのが妥当である.

- 1) Y. Liu, H. Tsunoyama, T. Akita, S. Xie, T. Tsukuda, *ACS Catal.*, **1**, 2 (2011).
- 2) S. Xie, H. Tsunoyama, W. Kurashige, Y. Negishi, T. Tsukuda, *ACS Catal.*, **2**, 1519 (2012).
- 3) Y. Negishi, W. Kurashige, Y. Niihori, T. Iwasa, K. Nobusada, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **12** 6219 (2010).
- 4) A. Bruma, F. Negreiros, S. Xie, T. Tsukuda, R.L. Johnston, A. Fortunelli, Z.Y. Li, *Nanoscale*, in press.

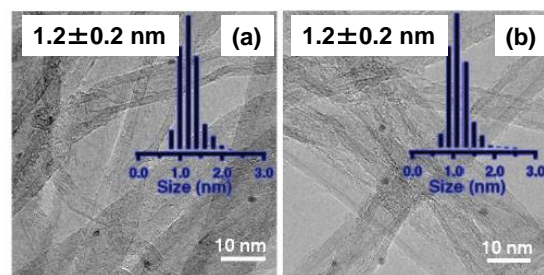


Figure 1. TEM images and size distributions of (a) Au₂₅/CNT and (b) PdAu₂₄/CNT.

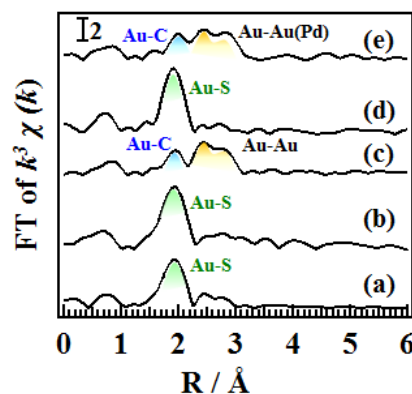


Figure 2. Au L₃-edge FT spectra of (a) Au₂₅(SC₁₂H₂₅)₁₈, (b) Au₂₅(SC₁₂H₂₅)/CNT, (c) Au₂₅/CNT (d) PdAu₂₄(SC₁₂H₂₅)/CNT and (e) PdAu₂₄/CNT.

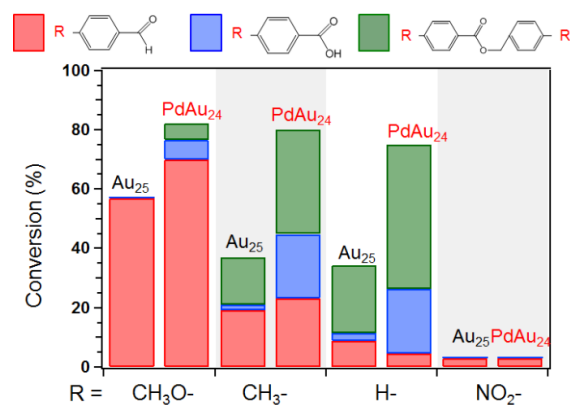


Table 1. Oxidation of R-BA (R: N₂O, H, CH₃, and CH₃O) over Au₂₅/CNT and PdAu₂₄/CNT

カーボンニュートラルエネルギーサイクル実現のための
EG/シュウ酸変換複合型触媒の開発

(九大WPI-I²CNER¹, 九大院工², JST-CREST³) ○松本剛^{1,3}、平間美奈子^{1,3}、
貞清正彰^{1,3}、山内美穂^{1,3}、山本知一²、松村晶²

Development of EG/Oxalic Acid Conversion Catalysts
for Carbon-Neutral Energy Cycles

(WPI-I²CNER, Kyushu Univ.¹, Faculty of Engineering, Kyushu Univ.², JST-CREST³)

○Takeshi Matsumoto^{1,3}, Minako Heima^{1,3}, Masaaki Sadakiyo^{1,3}, Tomokazu Yamamoto²,
Syo Matsumura², and Miho Yamauchi^{1,3}

【序】近年CO₂放出に起因する環境負荷への懸念から、CO₂の放出を伴わない次世代型の新しいエネルギーサイクルの創出が求められている。我々は環境調和型のエネルギーサイクルとして、カーボンニュートラルエネルギーサイクル（以下、CNサイクル）を提唱している¹。このCNサイクルの一つとして、EG/シュウ酸変換系が挙げられる(Figure 1)。EGからシュウ酸へ

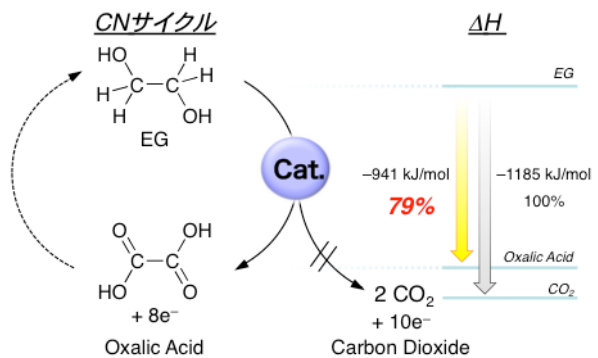


Figure 1. EG/Oxalic Acid type CN cycle.

の部分酸化反応ではCO₂への完全酸化反応と比較して約80%のエネルギー発生が可能であり、EG/シュウ酸変換系はエネルギーサイクルとして十分機能すると考えられる。本研究では、希少元素代替の観点から、触媒を構成する金属元素には比較的安価な鉄族金属(Fe、Co、Ni)を活用することにより、EGを高選択的にシュウ酸に酸化する鉄基ナノ合金触媒を創製することを目的とする。ナノメートルサイズの合金は優れた触媒活性を示すことが知られている²。更なる活性および選択性向上のためには、合金の組成および構造の原子レベルでの精密な設計・制御が重要である。そこで、我々は、鉄族金属原子が元素レベルで固溶した合金ナノ粒子からなる触媒を作製し、その組成により触媒活性および選択性を精密に制御するつもりである。本発表では、二元系および三元系の鉄族ナノ合金がカーボンブラックに担持された触媒(Fe₅₀Co₅₀/C, Fe₅₀Ni₅₀/C, Co₅₀Ni₅₀/C, Fe₃₃Co₃₃Ni₃₃/C)を作製し、その構造・組成とEGの電気化学的酸化反応の触媒活性について系統的に行った結果を報告する。

【実験】カーボン担持ナノ合金触媒および鉄族単純金属ナノ粒子触媒は、カーボンブラック (Valcan)上に析出させた酸化物前駆体を水素混合気流中において加熱処理することにより作製した。作製した触媒は、XRD、TEMおよびICP-MSにより同定を行った。触媒上でのEGの定電位酸化反応をPrinceton Applied Research社製VersaSTAT 4ポテンシostatを用いて行

った。電気化学反応は一定量の触媒が担持されたカーボンフェルトを電極触媒として用い、嫌気下および塩基性水溶液中で実施した。反応開始後、セル中の気相成分を一定時間ごとにAgilent Technologies社製7890Aを使ったガスクロマトグラフ法により分析した。溶液成分に関しては、電圧印可後の反応溶液を島津製作所製LC-20ADを用いた高速液体クロマトグラフィー法により分析した。

【結果と考察】各合金ナノ粒子の金属組成は、三元系および二元系でそれぞれ約33%および50%であり、原料として用いた各種金属酢酸塩のモル比を金属組成比に反映していることがICP-MS測定結果から確認された。また、粉末XRD測定においては、すべての触媒において一つの結晶相からなるパターンが得られたことから固溶体型のナノ合金からなる触媒が得られたことがわかった。 $\text{Fe}_{33}\text{Co}_{33}\text{Ni}_{33}/\text{C}$ のSTEM像をFigure 1(a)に示す。

$\text{Fe}_{33}\text{Co}_{33}\text{Ni}_{33}/\text{C}$ のSTEM像から、触媒

上では粒子がカーボン担体上に分散性よく分布していることが示唆された。同様の傾向は、各種二元系触媒でも確認された。各合金ナノ粒子の平均粒径はそれぞれ約30–60 nm、金属含有量はそれぞれ30–40 wt%の範囲内であった。ナノ合金触媒の線分析結果およびSTEM-EDX測定結果からは、成分金属が完全に固溶し、粒子中に均一に分布していることが示唆された (Figure 1(b)および(c))。

各種ナノ合金触媒を用いたEG酸化反応検討結果では、シュウ酸やグリコール酸等を始めとする C_2 系の生成物や、ギ酸やホルムアルデヒド等の C_1 系の生成物のみならず、COおよび CO_2 等の気体状の生成物をも検出および定量することに成功し、触媒活性に与える金属成分の影響を系統的に明らかにすることに成功した。特に合金系触媒を用いた系に於いては、各金属元素が原子レベルで固溶することによる特異な効果の発現が示唆された。当日は詳細な反応性、選択性の違いと、メカニズムに関して詳しく議論を行う。

【References】

1. Takeguchi, T.; Arikawa, H.; Yamauchi, M.; Abe, R. *ECS Trans.* **2011**, *41*, 1755-1759.
2. Yamauchi, M.; Abe, R.; Tsukuda, T.; Kato, K.; Takata, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 1150-1152.

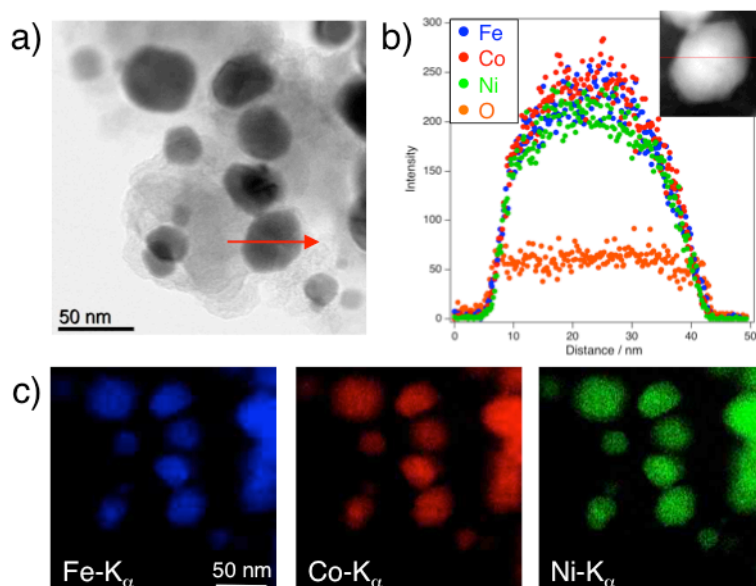


Figure 2. (a) BF-STEM image, (b) line scan analysis result, and (c) STEM-EDX elemental maps of $\text{Fe}_{33}\text{Co}_{33}\text{Ni}_{33}$ nanoalloy catalyst (blue: Fe- $\text{K}\alpha$, red: Co- $\text{K}\alpha$, green: Ni- $\text{K}\alpha$).

1C10

複数種の金属が規則的に並んだ一次元鎖錯体の結晶構造と性質

(岐阜大・工) ○植村一広, 海老原昌弘

Crystal structures and properties of one-dimensionally extended complexes

comprised of platinum, rhodium, and copper atoms

(Gifu Univ.) ○Kazuhiro Uemura, Masahiro Ebihara

【緒言】

フロンティア軌道を制御可能なランタン型錯体は、集積型金属錯体のよいモジュールとして扱われてきた。我々は、酢酸ロジウムと白金複核錯体が、 σ^* 軌道の HOMO-LUMO 相互作用を利用して一次元伸長化し、2種類の金属が規則的に並んだ、 $[\{\text{Rh}_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)_4\}\{\text{Pt}_2(\text{piam})_2(\text{NH}_3)_4\}_n](\text{PF}_6)_{4n}\cdot 6n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{piam} = \text{pivalamidate}$)を報告した¹⁾。本研究では、同様の相互作用を利用して、3種類の金属 (Pt, Rh, Cu) が、規則的に並んだ一次元鎖錯体の合成に成功したので²⁾、結晶構造と諸物性について報告する。

【合成】

cis- $[\text{Pt}(\text{piam})_2(\text{NH}_3)_2]$ (**1**)と $[\text{Rh}_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)_4]$ を、2:1 で THF 中で攪拌後濃縮すると、茶色結晶の $[\{\text{Rh}_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)_4\}\{\text{Pt}(\text{piam})_2(\text{NH}_3)_2\}_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**2**)が析出した。**1**と $\text{CuCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 NaPF_6 を、1:1:4 で、 $\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O}$ ($v/v = 1:1$)中で攪拌することで、黄緑色結晶の $[\text{Pt}_2\text{Cu}(\text{piam})_4(\text{NH}_3)_4](\text{PF}_6)_2$ (**3**)を得た。**3**と $[\text{Rh}_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)_4]$ を、1:1 で、 MeOH 中で混合することで緑色結晶の $[\{\text{Rh}_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)_4\}\{\text{Pt}_2\text{Cu}(\text{piam})_4(\text{NH}_3)_4\}_n](\text{PF}_6)_{2n}$ (**4**)を、 EtOH 中から緑色結晶の $[\{\text{Rh}_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)_4\}\{\text{Pt}_2\text{Cu}(\text{piam})_4(\text{NH}_3)_4\}_n](\text{PF}_6)_{2n}$ (**5**)、 Me_2CO 中から黄土色結晶の $[\{\text{Rh}_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)_4\}\{\text{Pt}_2\text{Cu}(\text{piam})_4(\text{NH}_3)_4\}_n](\text{PF}_6)_{2n}\cdot 6n\text{Me}_2\text{CO}$ (**6**)を得た。**4-6**と同様に、 CF_3CO_2^- と ClO_4^- 存在下、 EtOH 中から緑色結晶の $[\{\text{Rh}_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)_4\}\{\text{Pt}_2\text{Cu}(\text{piam})_4(\text{NH}_3)_4\}_2](\text{CF}_3\text{CO}_2)_2(\text{ClO}_4)_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**7**)を得た。

【結果と考察】

単結晶 X 線構造解析の結果、**2**は、 $[\text{Rh}_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)_4]$ のアキシャル位に**1**が結合し、Pt–Rh–Rh–Ptと並んだ四核錯体であった(図 1a)。非架橋の Rh–Pt 間距離は 2.8208(8) Å であり、配位子間の水素結合が効果的に働いていた。**3**は、 piam が架橋することで Pt–Cu–Ptと並んだ三核錯体であった(図 1b)。Pt–Cu 間距離は 2.6870(6) Å であった。

4-6は、いずれも、 $[\text{Rh}_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)_4]$ と $[\text{Pt}_2\text{Cu}(\text{piam})_4(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ がアキシャル位で金属結合し、–Rh–Rh–Pt–Cu–Pt–と並んだ一次元鎖錯体であった(図 1c–e)。Rh–Pt–Cuの角度が、155.010(19)° (**4**)、164.340(7)° (**5**)、170.711(9)° (**6**)と異なり、**6**は、より直線的な一次元鎖であった。Pt–Cu 間距離は 2.7034(9) Å (**4**)、2.6716(3) Å (**5**)、2.6540(5) Å (**6**)であり、**6**は、原料錯体よりも Pt–Cu 間距離が短い。一方、**7**は、 $[\text{Rh}_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)_4]$ を $[\text{Pt}_2\text{Cu}(\text{piam})_4(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ が挟み、Pt–Cu–Pt–Rh–Rh–Pt–Cu–Ptと並んだ八核錯体であった(図 1f)。末端の白金の配位子と、 CF_3CO_2^- と ClO_4^- が水素結合し、さらなる伸長化を阻害していた。Pt–Cu 間距離は、2.7094(6)、2.6560(6) Å であった。

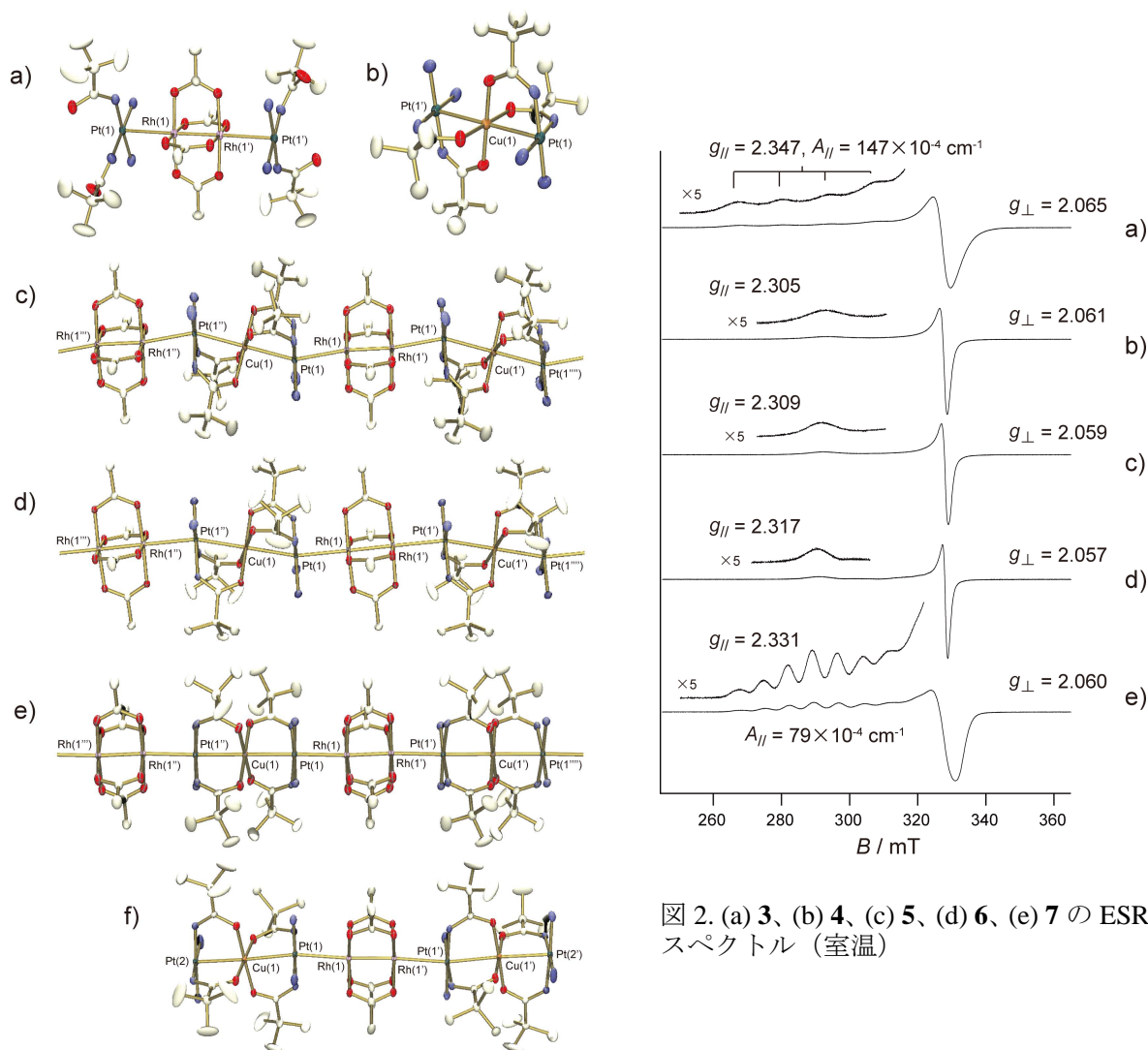


図 2. (a) **3**、(b) **4**、(c) **5**、(d) **6**、(e) **7** の ESR スペクトル (室温)

図 1. (a) **2**、(b) **3**、(c) **4**、(d) **5**、(e) **6**、(f) **7** の結晶構造

組成、結晶構造、XPS 測定の結果から、**2-7** 中の金属酸化数はすべて 2 価 (Rh^{II} 、 Pt^{II} 、 Cu^{II}) と考えられる。**2** の結晶構造を基に、DFT 計算をおこなったところ、HOMO は、 Rh_2 π^* 軌道と、白金に配位した piam の π 軌道からなる軌道で、LUMO は金属上の $\sigma^*-\sigma^*-\sigma^*$ であった。**2**、**4-7** の拡散反射スペクトルの結果、HOMO-LUMO 遷移の吸収と、 $\sigma^*-\sigma^*-\sigma^*$ から $\sigma^*-\sigma^*-\sigma^*$ への強い吸収が観測された。

粉末状の **3-7** の ESR 測定をしたところ、軸対称シグナルが観測された (図 2)。いずれも $g_{\parallel} > g_{\perp}$ なので、 $\text{Cu } dx^2-y^2$ のスピンと考えられる。**3** では、 $\text{Cu } (I = 3/2)$ による 4 本に分裂した超微細構造がみられた (図 2a)。**4-6** では、一次元鎖構造に起因する隣接スピン間の交換相互作用のため、超微細構造は消失し、シグナルは先鋭化していた (図 2b-d)。一方、**7** では、 $A_{\parallel} = 79 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ で 7 本に分裂していた。

- 1) K. Uemura, M. Ebihara, *Inorg. Chem.*, **2011**, *50*, 7919–7921.
- 2) K. Uemura, M. Ebihara, *Inorg. Chem.*, **2013**, *52*, 5535–5550.