

1P021

**アセチレン分子のクーロン爆発過程における数サイクルパルスの
搬送波包絡線位相依存性**

(東大院理¹、Institut fuer Optik und Quantenelektronik, Friedrich-Schiller-Universitaet²、
Photonics Institute, Vienna University of Technology³、Department of Physics, Politecnico di
Milano, National Research Council of Italy, Institute of Photonics and Nanotechnologies⁴)
三浦 瞬¹、安藤 俊明¹、大高 一樹¹、岩崎 純史¹、Huailiang Xu¹、沖野 友哉¹、山内 薫¹、
Dominik Hoff²、Tim Rathje²、Gerhad G. Paulus²、
Markus Kitzler³、Andrius Baltuska³、Giuseppe Sanzone⁴、Mauro Nisoli⁴

**The carrier envelop phase dependence of few-cycle laser pulses on Coulomb explosion
processes of acetylene molecules**

(University of Tokyo, School of science¹、Institut fuer Optik und Quantenelektronik,
Friedrich-Schiller-Universitaet²、Photonics Institute, Vienna University of Technology³、
Department of Physics, Politecnico di Milano, National Research Council of Italy, Institute of
Photonics and Nanotechnologies⁴)
Shun Miura¹、Toshiaki Ando¹、Kazuki Ootaka¹、Atsushi Iwasaki¹、Huailiang Xu¹、Tomoya
Okino¹、Kaoru Yamanouchi¹、Dominik Hoff²、Tim Rathje²、Gerhad G. Paulus²、
Markus Kitzler³、Andrius Baltuska³、Giuseppe Sanzone⁴、Mauro Nisoli⁴

【序】近年、強レーザー場中における分子のダイナミクスに関する研究において、数サイクルパルスによる分子の応答に関心が寄せられている。実際、数サイクルパルスの搬送波包絡線位相 (CEP) の依存性から、原子や分子のイオン化や解離過程についての新たな知見が得られつつある[1]。本研究では、高強度数サイクルパルスによって誘起される C₂D₂ のクーロン爆発過程における CEP の依存性を調べた。

【実験】フェムト秒チタンサファイアレーザーからの出力 (5 kHz, 0.6 mJ, 800 nm) を Ar ガス (0.45 atm) を充填した中空ファイバー (内径 330 μm, 長さ 1.5 m) に集光してスペクトル幅を広げ、位相分散をチャープミラーとウェッジ板を用いて保証することにより数サイクルパルスを得た。この数サイクルパルスを、ビームスプリッターにより分割し、一方をシングルショット位相メーター[2]に導入してレーザーショットごとに CEP を測定した。また、分割した数サイクルパルスのもう一方を、運動量画像計測装置内に導入し、集光ミラー ($f = 150$ mm) を用いて重水素化アセチレン分子線に集光 (集光強度: $\sim 3.4 \times 10^{14}$ W/cm²) した。生成したイオンを電場によって引き出し、2次元位置敏感検出器によって検出することによって、放出運動量を決定した。この位相メーターとイオンの放出運動量をレーザーショットごとに同期して計測することによって、各 CEP に対応するイオンの放出運動量を調べた。

【結果と考察】図 1 に、得られた重水素イオン (D⁺) の運動量画像を示す。外側の 30 u m/ms ~ 50 u m/s のピークは 2 価の親イオンのクーロン爆発過程に由来する D⁺ 放出に帰属される。このピークについて、上下方向のシグナル強度をそれぞれ I_{upper} , I_{lower} とし、放出の非対称性

パラメータを、

$$P_{asym} = \frac{I_{upper} - I_{lower}}{I_{upper} + I_{lower}}$$

と定義すると、その CEP 依存性は図 2 のようになり、2~3 % 程度の非対称性が生じることが明らかになった。図 2 には、親イオン $C_2D_2^+$ の平均放出運動量も CEP に対して示した。 D^+ 放出の非対称性は、 $C_2D_2^+$ の平均運動量に対して逆位相の CEP 依存性を示した。この関係は、ウェッジ板を用いて位相メーターとイオン検出器中のパルスの相対 CEP を変化させて測定を行っても変化しなかった。

今回観測された D^+ 放出の非対称性は、2 価の親イオンのクーロン爆発過程において、2 つの等価な C-D 結合の切断に選択性が生じたことを示している。これは、2 価イオン生成後のレーザー電場により分子内の電子密度に偏りが生じ、2 つの C-D 結合の強度が非等価となったためと考えられる[3]。この結果は、数サイクルパルスの位相によって、切断される化学結合を選択できる可能性を示している。

また、電子のトンネルイオン化確率は ADK 理論による式に従い、かつイオン化後の電子のレーザー電場中での運動は古典的であると仮定し、再散乱過程による解離性 2 価イオンの収量の非対称性パラメータを計算し、その CEP 依存性を求めた。その結果、図 3 のように、sin 型に近いパルスにおいて、非対称性が生じていることが示された。このことは、実測の非対称性は、数サイクルパルスによって引き起こされる再散乱によって 2 価イオン化が起こった結果であることを示唆している。

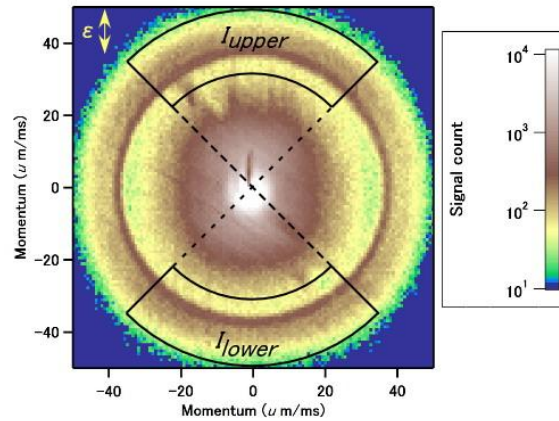


図 1: C_2D_2 から放出された重水素イオンの運動量画像(4.5 fs, 0.34 PW/cm^2)

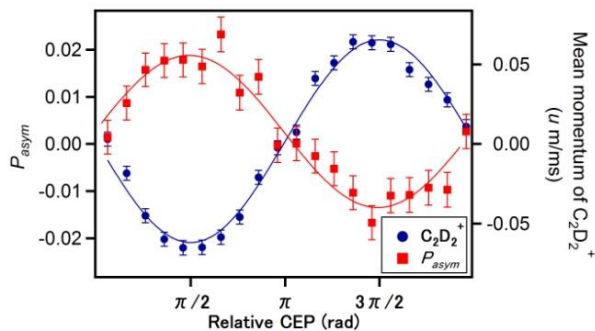


図 2: D^+ 放出の非対称性と $C_2D_2^+$ 放出の平均運動量の相対 CEP に対する変化

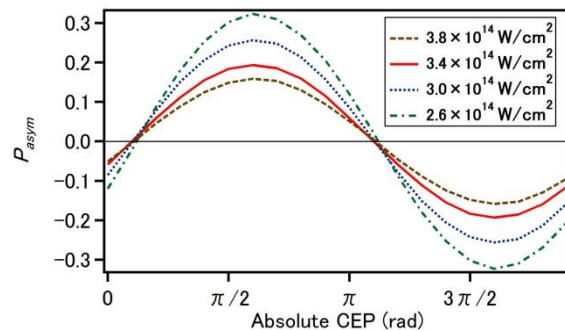


図 3: 再散乱過程による解離性 2 価イオン化生成から得られる非対称性

【参考文献】

- [1] M. F. Kling, *et al.*, *Science* **312**, 246 (2006).
- [2] T. Wittmann, *et al.*, *Nature Physics* **5**, 357 (2009).
- [3] E. Loetstedt, *et al.*, *J. Chem. Phys.* **138**, 104304 (2013).

1P022

数サイクルパルスを用いたポンプ・プローブコインシデンス運動量画像法による 強光子場中のメタンの解離過程の追跡

(東大院理) ○島本 章弘, 安藤 俊明, 三浦 瞬, 岩崎 純史, 山内 薫

Dissociation of methane in intense laser fields studied by pump-probe coincidence momentum imaging

(School of Science, The University of Tokyo) ○Akihiro Shimamoto, Toshiaki Ando, Shun Miura,
Atsushi Iwasaki and Kaoru Yamanouchi

【序】

強光子場におかれた炭化水素分子では、その構造の変化や解離にともなう分子内の水素原子が速く移動することがあり、近年、その時間スケールを追跡する研究が行われている。たとえば、強光子場によって誘起されるメタノール分子内の水素移動には、レーザーパルス内 (30 ~ 50 fs) で起きる速い過程と、100 ~ 200 fs で起きる遅い過程の2種類があることが報告されている[1]。一方で、O₂やN₂のような二原子分子の解離過程については、パルス幅が10 fs以下である数サイクルパルスによって高い時間分解能で追跡されている[2]。

本研究では、数サイクルパルスを用いたポンプ・プローブコインシデンス運動量画像法によって、強光子場におけるCH₄からのH⁺、H₂⁺、H₃⁺の生成過程を観測した。断片イオンの収量と運動エネルギー放出 (KER) の遅延時間依存性や、放出方向の異方性に基づき、CH₄²⁺の解離機構について検討した。

【実験】

実験装置の概要を図1に示す。Neガス (1.7 atm) を充填したファイバーにフェムト秒レーザーパルスを集光してスペクトル幅を広げたのち、チャープミラーとウェッジ板によってスペクトル位相を補償することで数サイクルパルスを得た。これをマッハツェンダー型の干渉計を用いて遅延時間 τ の2つのパルス (いずれも750 nm、5 kHz、14 μ J、8 fs) に分けた。遅延時間 τ は、ピエゾステージにのこぎり波電圧を入力することにより、0 fs \leq τ \leq 510 fsの範囲で連続的に変化させた。それぞれのパルスを集光ミラー ($f = 150$ mm) により真空チャンバー内でメタンの分子線に集光した。集光点における集光強度は、いずれのパルスについても 4×10^{14} W cm⁻²と見積もられた。放出された断片イオンを電場によって引き出し、2次元位置敏感型検出器を用いて飛行時間と検出位置を測定し、各イベントにおいて生成する断片イオンのKERを遅延時間 τ の関数として得た。

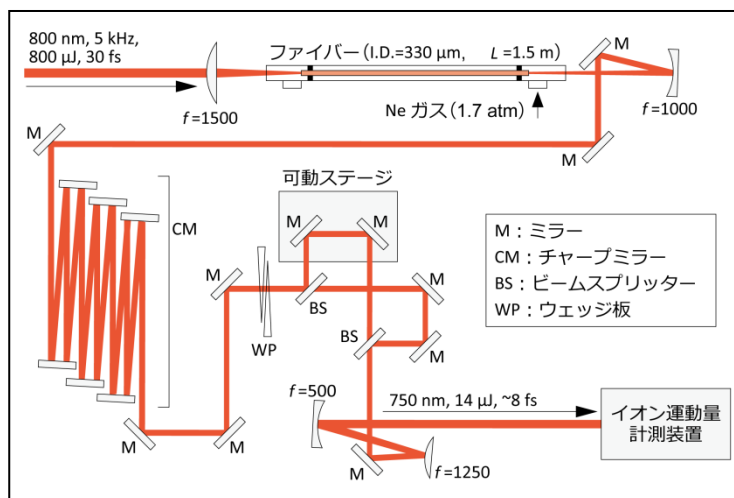
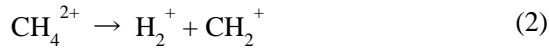


図1. 実験装置の概要。

【結果・考察】

クーロン爆発によって CH_4^{2+} から H^+ 、 H_2^+ 、 H_3^+ が生成する各過程



について、断片イオンの KER を遅延時間 τ の関数として図 2 に示す。各過程において、 τ によらず KER がほぼ一定となる成分 A と、 τ の増加にともなって KER が減少する成分 B が観測された。いずれの過程も、単一パルスを用いた場合には成分 B は観測されなかった。 H^+ 、 H_2^+ が生成する過程における、 τ の増加にともなう成分 A の収量の減少および成分 B の収量の増加は、ポンプパルスによって生成した CH_4^+ の分子構造が、成分 A を生成しやすい構造から、成分 B を生成しやすい構造へと変化していることを反映していると推測される。また、 H_2^+ が解離する過程において、 τ が大きい領域では成分 B の収量が成分 A の収量を上回っており、このことは、中性分子の場合に比べて、1 価イオンの方が分子内の水素原子どうしの間で結合が生成しやすいことを示している。

次に、 $210 \text{ fs} < \tau < 510 \text{ fs}$ における H^+ と H_2^+ の運動量画像を図 3 に示す。 H^+ の放出運動量はレーザーの偏光方向への異方性が見出されるのに対し、 H_2^+ の放出運動量はほぼ完全に等方的であることが分かった。このことは、 H^+ が生成する過程よりも H_2^+ が生成する過程のほうが CH_4^{2+} の寿命が長く、その寿命が分子全体の回転の周期程度か、それ以上であることを示している。

【参考文献】

[1] H. Xu *et al.*, *J. Chem. Phys.* **133**, 071103 (2010).

[2] A. S. Alnaser *et al.*, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **39**, S485 (2006).

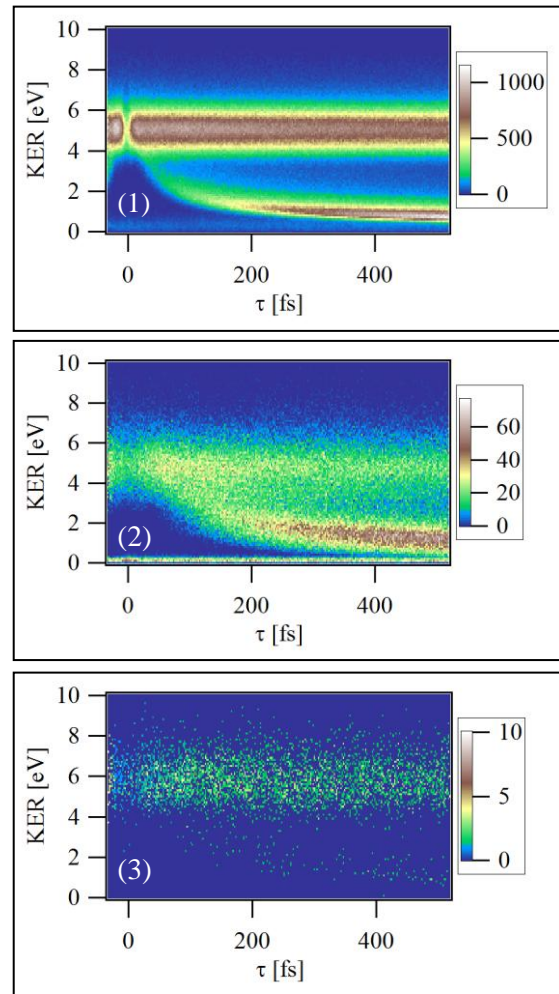


図 2. 断片イオンの KER の遅延時間 τ に対する分布。

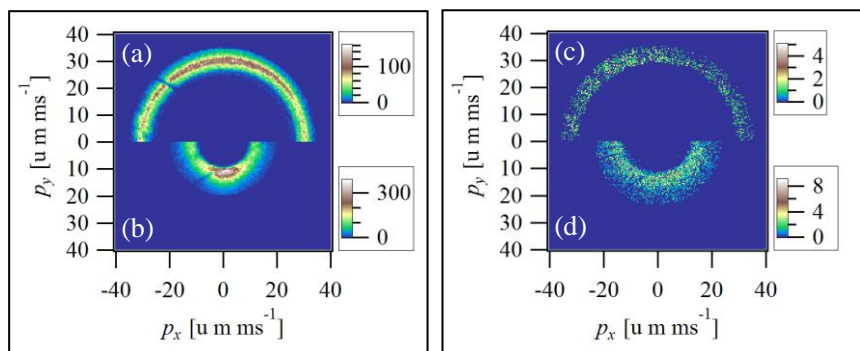


図 3. H^+ 、 H_2^+ の運動量画像。(a) H^+ (成分 A)、(b) H^+ (成分 B)、(c) H_2^+ (成分 A)、(d) H_2^+ (成分 B)。

1P024

銅クラスター正負イオンと NO との反応：
酸素との共吸着による NO 吸着・反応性の向上
(株)コンポン研¹, 豊田工大²) ○平林慎一¹, 市橋正彦²

Reactions of copper cluster cations and anions with NO:
Enhancement of NO adsorption and reactivity in coadsorption with oxygen
(Genesis Res. Inst., Inc.¹, Toyota Tech. Inst.²) ○Shinichi Hirabayashi¹, Masahiko Ichihashi²

【序】自動車排ガス浄化触媒には白金、ロジウムなどの貴金属が用いられているが、その希少性から、より豊富に存在する遷移金属で代替もしくはその使用量を低減した触媒の開発が望まれている。遷移金属のクラスターの反応性はクラスターサイズや組成などで大きく変化することが知られており、これらの反応を支配している因子を解明できれば、新たな触媒の開発が飛躍的に進むと期待される。本研究では、銅および銅酸化物のクラスター正負イオン $\text{Cu}_n\text{O}_m^\pm$ と NO との衝突反応を行い、そのサイズ・組成および電荷状態に対する依存性を調べたので、その結果を報告する。

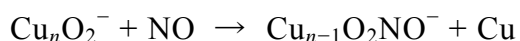
【実験】実験には2つの反応室を備えたタンデム型質量分析装置を用いた。イオンスパッタリング法により銅クラスターを生成し、正または負イオンをイオンレンズにより引き出した。第一反応室内で室温のヘリウム原子と多数回衝突させることによりクラスターを室温程度に冷却した。銅酸化物クラスターを生成する際には、ヘリウムとともに O_2 気体を第一反応室へ導入した。四重極質量分析器を用いて特定のサイズ・組成のクラスターイオンを選別し、第二反応室中で NO と熱エネルギー領域に比較的近い条件（衝突エネルギー0.2 eV 以下）で反応させた。生成したイオンをもう一つの四重極質量分析器で質量分析し、一回衝突条件下で得られた質量スペクトルから反応断面積を求めた。また、第二反応室中の NO の圧力を上げ、多数回衝突条件下での生成イオン強度の NO 圧力依存性を測定した。

【結果と考察】

< Cu_n^\pm の反応> Cu_n^\pm ($n = 3-19$)と NO との一回衝突反応では、特定のクラスターサイズにおいて NO の吸着が観測された。NO は正イオンでは 10 量体、16 量体に吸着し、負イオンでは主に 8 量体以上の偶数サイズに吸着する (図 1 参照)。しかしながら、いずれの場合も反応断面積は非常に小さい。

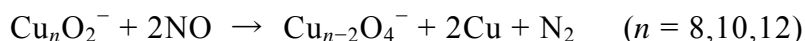
< $\text{Cu}_n\text{O}_2^\pm$ の反応> まず一回衝突条件下で、 Cu_nO_2^+ ($n = 4,5,9,11,13,16,17$)およ

び Cu_nO_2^- ($n = 4-17$)と NO との反応を調べた。正イオンでは $\text{Cu}_{11}\text{O}_2^+$ でのみ NO 吸着が観測されたが、その断面積は Cu_{16}^+ と同程度で非常に小さい。一方、負イオンでは、図1に見られるように Cu_n^- と比較して NO 吸着断面積が劇的に増大することがわかった。特に Cu_nO_2^- ($n = 8,10,12$)では、単純な NO 吸着に加えて、次のような Cu 脱離を伴う NO 吸着が観測された。



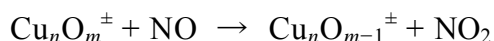
これは NO 吸着による発熱が比較的大きいことを示しており、 NO が強くクラスターに結合していることを示唆している。

これらの Cu_nO_2^- ($n = 8,10,12$)について、多数回衝突条件下において逐次反応の進行を調べた。第二反応室に導入する NO の圧力を増加していくと、一回衝突条件下でみられた $\text{Cu}_n\text{O}_2\text{NO}^-$ と $\text{Cu}_{n-1}\text{O}_2\text{NO}^-$ に加えて、 $\text{Cu}_{n-2}\text{O}_4^-$ が観測された。 $\text{Cu}_{n-2}\text{O}_4^-$ の強度は NO 圧力の2乗に比例して増加しており(図2参照)、以下の式に示すような NO 分解による窒素分子の脱離が起きていると考えられる。



これらのクラスター上に NO は解離吸着し、原子状の N 同士が結合して N_2 となり脱離すると推測される。

< $\text{Cu}_n\text{O}_m^\pm$ ($m \geq 3$)の反応> $\text{Cu}_n\text{O}_m^\pm$ ($m \geq 3$)は Cu_n^\pm と同程度の小さな NO 吸着断面積を示すのみであり、 Cu_nO_2^- で観測されたような NO 吸着に付随する Cu 脱離も観測されなかった。しかしながら、特定の正イオン (Cu_4O_3^+ , Cu_6O_5^+ , Cu_9O_7^+ , $\text{Cu}_{11}\text{O}_8^+$) および負イオン (Cu_4O_5^- , Cu_7O_6^-)からは $\text{Cu}_n\text{O}_{m-1}^\pm$ が顕著に観測されており、これは NO 酸化反応が進行していることを示唆している。



【まとめ】 Cu_n^- に1分子の O_2 を前吸着させることによって、 NO が効率よく吸着することを見出した。特に Cu_nO_2^- ($n = 8,10,12$)では、吸着した2分子の NO の分解による N_2 分子の脱離が観測された。一方、酸素の割合が比較的多い、特定の銅クラスターでは NO 酸化反応がみられた。

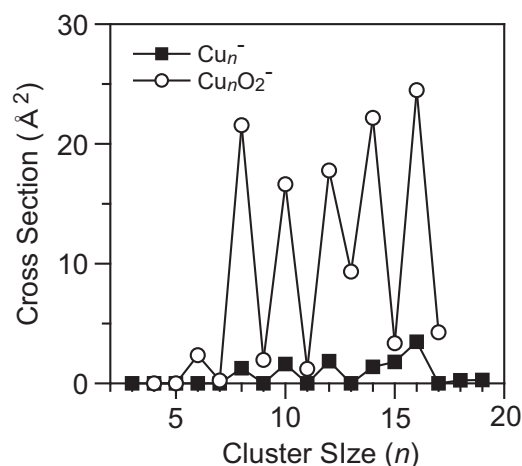


図1. Cu_n^- および Cu_nO_2^- による NO 吸着断面積。衝突エネルギーは 0.2 eV 。

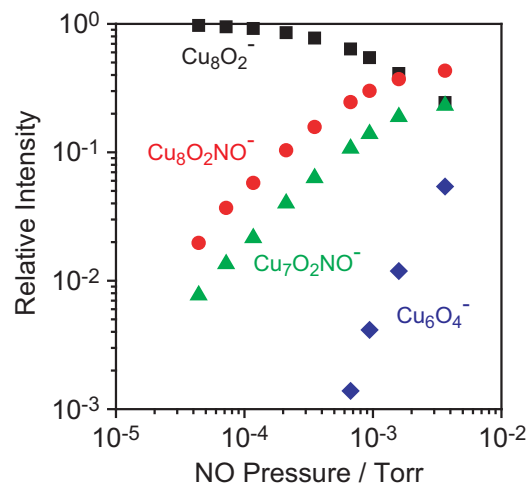


図2. Cu_8O_2^- と NO との反応における主生成物の相対強度の NO 圧力依存性。

1P025

**AFM チップによるプラズモン増強を用いた
単一 CdSe/ZnS コロイド量子ドットの発光挙動制御**
(関西学院大院理工) ○立石 知基、増尾 貞弘

Control of the Emission Behavior of a Single CdSe/ZnS Colloidal
Quantum Dot by Plasmon Generated on an AFM Tip
(Kwansei Gakuin Univ.) ○Tomoki Tateishi, Sadahiro Masuo

【序】これまで我々は、金属ナノ構造体の局在表面プラズモン共鳴(LSPR)と相互作用した単一量子ドット(QD)の発光挙動について検討してきた[1-3]。QD-LSPR間の相互作用はQDと金属ナノ構造体間距離に強く依存する。そのため、相互作用したQDの発光挙動を詳細に解明するためには、QD-金属ナノ構造体間の距離制御が必要不可欠である。そこで本研究では、ナノスケールでの距離制御を達成するため、金コートしたAFMチップ、および金ナノ粒子を付着したAFMチップ[4]を駆使し、これを単一QDに対して近づけた。QD-AFMチップ間距離に依存したQDの発光挙動変化を観測したので報告する。

【実験】QDはCdSe/ZnS(発光波長605 nm)を用い、そのトルエン溶液をガラス基板上にスピンコートしたものを測定用試料とした。AFMチップはシリコン製のものを用い、これに金スパッタ、および金ナノ粒子を付着させたものを用いた[4]。励起光としてピコ秒パルスレーザー(波長465 nm)を導入した共焦点光学顕微鏡に、AFMを組み合わせた装置を用いて実験を行った。AFMチップをAFMの操作により単一QDに対してナノスケールで任意の距離に位置させ、単一QDの蛍光強度、蛍光寿命、光子アンチバンチング挙動、蛍光スペクトルの変化を観測した。

【結果と考察】金コートしたAFMチップを単一QDに近づけた前後における単一QDの蛍光強度の時間変化(a, d)、光子相関ヒストグラム(b, e)、蛍光減衰曲線(c, f)をFig.1に示す。近づける前(a, b, c)では、光子相関ヒストグラムの中央のピークが低く、光子アンチバンチング挙動を示していることから、単一QDの発光であることがわかる。近づけた後(d, e, f)では、蛍光強度の減少(Fig.1d)、蛍光寿命の短寿命化(Fig.1f)が観測され、光子アンチバンチングを示しにくくなることがわかった(Fig.1e)。

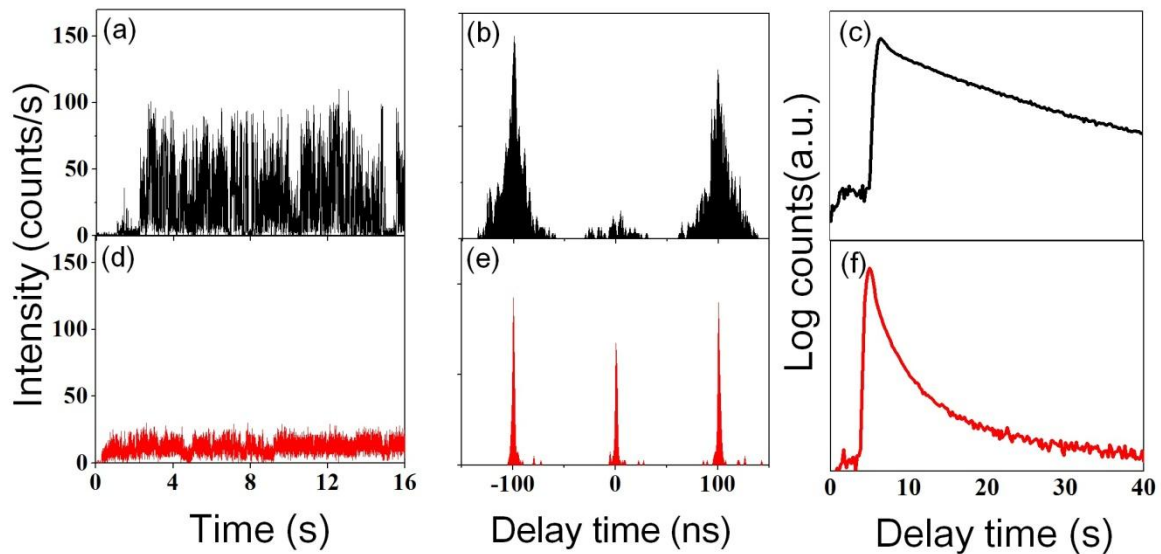


Fig.1 Time traces of fluorescence intensity (a, d), photon correlation histograms (b, e) and fluorescence decay curves (c, f) detected from a single QD before (a, b, c) and after (d, e, f) approach of a gold-coated AFM tip to the single QD.

このように、AFMチップに単一QD近づけることで、発光挙動を変化させることに成功した。このような発光寿命の短寿命化に伴う光子アンチバンチング確率の低下は、以前報告した単一QD-銀ナノ粒子で観測された挙動と同様であり[1-3]、以下のように考えることができる。単一QDは、複数の励起子が生成した場合でも、励起子同士のAuger再結合過程を経て単一励起子となり、光子アンチバンチングを示す。AFMチップを単一QDに近づけた場合(d, e, f)では、AFMチップの金ナノ構造体と単一QDが相互作用することにより、QDの輻射、および無輻射速度が増強されたと考えられる。この増強した速度が、光子アンチバンチングを示すために必要なAuger再結合過程の速度と競争的になるため、光子アンチバンチングを示しにくくなる。特に、この結果においては、輻射速度よりも、無輻射速度の増強が上回ったことにより、蛍光速度の減少に至ったと考えられる。詳細について報告する。

[1] S. Masuo, T. Tanaka, S. Machida, A. Itaya, *J. Photochem. Photobiol. A*, **237**, 24 (2012).

[2] H. Naiki, S. Masuo, A. Itaya, *J. Phys. Chem. C*, **115**, 23299 (2011).

[3] S. Masuo, H. Naiki, S. Machida, A. Itaya, *Appl. Phys. Lett.*, **95**, 193106 (2009).

[4] P. Anger, P. Bharadwaj, and L. Novotny, *Phys.Rev.Lett.*, **96**, 113002 (2006).

1P026

金コア銀・パラジウム合金シェル金属ナノ微粒子の合成

(九州大学先導物質科学研究所) ○服部真史、辻 正治

Fabrication of Au core Ag-Pd alloy shell nanocrystals

(Institute for materials chemistry and engineering, Kyushu university)

○Masashi Hattori, Masaharu Tsuji

[研究背景、目的]

「人工光合成」は科学の大きな夢であると同時に、近年のエネルギー、環境問題を解決に導く手法のひとつである。この人工光合成実現は以下のファクターで構成されている。

1. 水と太陽エネルギーからの水素生成（光触媒による水の光分解、太陽電池で生成した電気による水の電気分解など）
2. 水素と二酸化炭素、水からのギ酸生成によるエネルギーの貯蓄
3. エネルギー必要時のギ酸分解による水素生成およびそのエネルギー変換

これらのファクターをクリアするには、それぞれ触媒が必要とされており、様々なナノ微粒子触媒の開発、研究がなされている。これらの内、ギ酸分解水素生成用の触媒として銀(Ag)とパラジウム(Pd)の混合系の微粒子触媒が近年注目されている[1]。これらの微粒子触媒では、組成や表面状態、表面酸化具合などが触媒活性に影響を及ぼすと考えられている。本研究室では、これらがどのように触媒活性に影響を及ぼすかについての知見を得るため、Ag-Pd合金をシェルとし、新たに別の金属をコアとした新規コアシェル構造を作製し、触媒活性をAg-Pd合金ナノ粒子と比較して評価している。今回の報告では、表面酸化の抑制や表面状態の制御などが可能になると考えられる、金(Au)をコアとしたAu@Ag-Pd合金微粒子について、特にその形状制御や触媒活性に及ぼす影響について報告する。

[実験]

まず、コアとなるAu微粒子を作製した。25 mLのジエチレングリコール(DEG)に5 gのポリビニルピロリドン(PVP)を溶解した溶液をオイルバス中において230 °Cで攪拌(500 rpm)しながら加熱した。230 °Cに到達後、20 mgのHAuCl₄を2 mLのDEGに溶解して加え、10分間230 °Cで加熱攪拌し、Au微量懸濁液を作製した。作製したAu微粒子懸濁液をエタノールによって希釈し、60分間、15000 rpmで遠心分離し、上澄みを除去し、エタノール中に再分散し、1500 rpmで30分間遠心分離、上澄み液を除去し、エチレングリコール(EG)中に再分散し、1500 rpmで30分間遠心分離、上澄み液を除去してEG中に再分散を行いAu微粒子懸濁液を得た。

続いて、作製したAu微粒子にAg-Pd合金シェルを形成した。13 mLのEG中に作製したAu微粒子懸濁液2 mL、PVPを365.86 mg、AgNO₃を12.65 mg、NaClを加えた溶液をアルゴンガスでバブリングしながらオイルバス中、175 °C、500 rpmで2時間加熱攪拌を行った。な

お、加えた NaCl は全体の溶液で 0 mM、0.01 mM、0.1 mM、0.5 mM の 4 通りとした。

加熱攪拌後、バブリングしながら自然冷却を行い、Pd(NO₃)₂ を 16.5 mg を 2 mL の EG 中に溶解した溶液を加え、バブリングしながらオイルバス中、90 °C、500 rpm で 30 分間加熱攪拌

を行い、Au@Ag-Pd 合金微粒子を作製した。

作製した Au@Ag-Pd 合金微粒子は透過型電子顕微鏡(TEM)、エネルギー分散型 X 線分析装置(EDS)を用いて解析を行った。

[結果、考察]

図 1 に TEM と EDS による観察結果を示す。図 1 の観察結果より、NaCl を加えることで Ag-Pd シェルがロッド状に成長していることが分かる。これは、Cl イオンが Ag シェル形成中に Ag の(100)面を保護するためである[2]。一方、図 1 の EDS による解析結果より、NaCl を加えて作製した試料では NaCl の濃度が低いと、Ag 流出による中空構造が形成され、NaCl の濃度が高くなるにつれ、Ag の流出が緩和されることが分かった。この原因としては Cl イオンによる面保護によって Ag の流出が抑えられるためと考えられる。他方、NaCl を加えずに作製した試料では、ガルバニック置換反応に伴う Ag の流出が確認されなかった。この原因として、Ag 流出時の Cl イオンの関与が考えられる。実際の報告では、これらの Au@Ag-Pd 合金微粒子の形状や Cl イオンが触媒活性に及ぼす影響についても、ギ酸分解による水素生成量から議論する。

[1] K. Tedsree et al., *Nature Nano.* 6 (2011) 302.

[2] M. Tsuji et al., *Cryst. Growth Design*, 8 (2008) 2528.

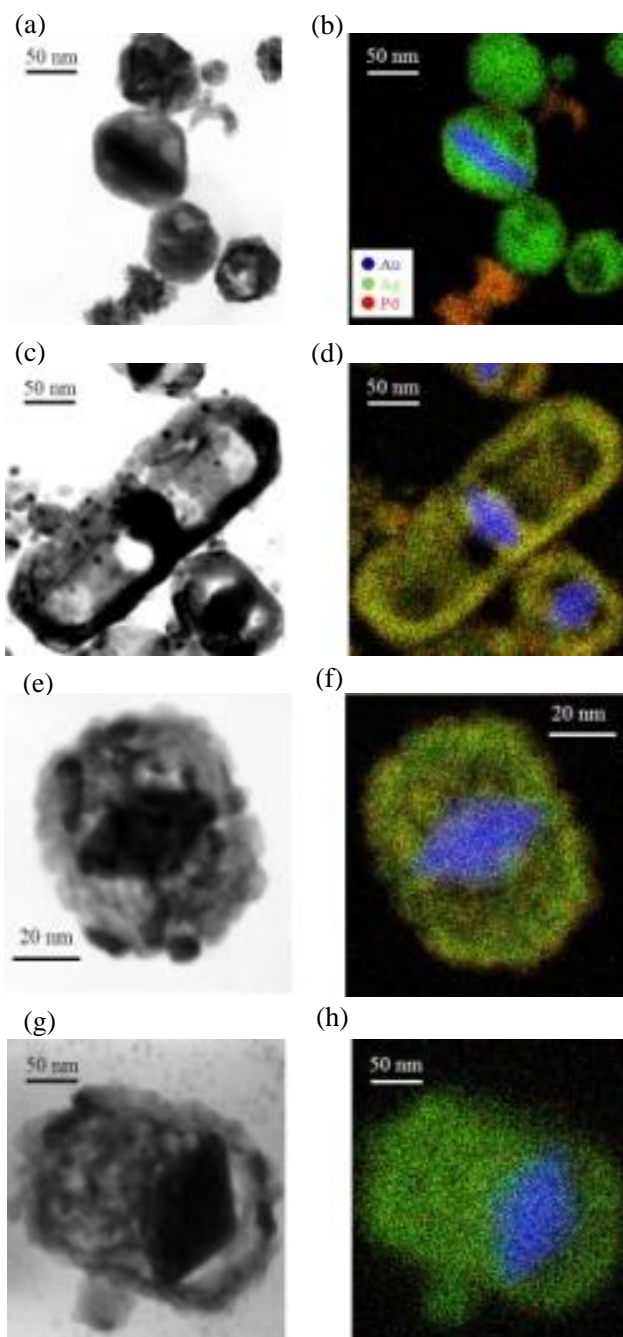


図 1. TEM による Au@Ag-Pd 微粒子の観察結果.

(a)NaCl なし、(c)NaCl 0.01 mM、(e)NaCl 0.1 mM、(g)NaCl 0.5 mM..

EDS による Au@Ag-Pd 微粒子の観察結果.

(b)NaCl なし、(d)NaCl 0.01 mM、(f)NaCl 0.1 mM、(h)NaCl 0.5 mM.

1P027

ガルバニック置換反応による AgPt 合金ナノプリズムの合成とその生成機構

(近大・産業理工¹, 九大・統合新領域² 九大・先導研³) ○濱崎 実香¹, 矢島 淳彦²,
服部 雅史³, 河津 博文¹, 辻 正治^{2,3}

The synthesis and formation mechanism of AgPt alloy nanoprisms
by galvanic replacement reaction

(Department of Biological and Environmental Chemistry, School of Humanity-oriented
Science and Technology, Kinki Univ.¹, Department of Applied Science for Electronics and
Materials, Interdisciplinary Graduate School of Engineering Science, Kyusyu Univ.², Institute
for Materials Chemistry and Engineering, Kyushu Univ.³)

○Mika Hamasaki¹, Atsuhiko Yajima², Masashi Hattori³, Hirofumi Kawazumi¹,
Masaharu Tsuji^{2,3}

【研究背景】

貴金属のナノ微粒子は、量子サイズ効果によりバルク状態にはない特異的な光学的、化学的、電気的特性を有しており、新規触媒やバイオセンサーとしての応用が期待されている。その中でも、ナノフレームと呼ばれるナノサイズの中空構造は、微粒子単体とは異なる諸物性を有しており、注目を集めている。金属ナノ微粒子の特性はサイズ、形状、組成など様々なファクターに依存しているが、新規組成、形状の合金ナノプリズムを作製できると、従来にない特性を有した微粒子が得られる可能性が高い。

我々の研究室では、これまでトライアングル状のナノ微粒子である銀(Ag)ナノプリズムを種材料とし、Ag と金(Au)、パラジウム(Pd)塩化物間でのガルバニック置換反応を応用した中空のトライアングル形状を有する AgAu ナノフレームおよび AgPd ナノフレームの合成について研究している。今回の研究では、新たにプラチナ(Pt)を材料とした新規トライアングル状 AgPt 合金ナノフレームの合成を目指した。得られた半中空状の AgPt 合金ナノプリズムの組成と生成機構について検討した結果を報告する。

【実験方法】

まず、Ag ナノプリズムを合成した。室温下において純粋 24.9 mL に硝酸銀(AgNO₃)水溶液(2 mM、2.5 mL)、クエン酸ナトリウム水溶液(150 mM、0.3 mL)、ポリビニルピロリドン水溶液(3.5 mM、0.3 mL)、過酸化水素水(H₂O₂)(30%、0.055 mL)、水酸化ホウ素酸ナトリウム(NaBH₄)水溶液(100 mM、0.14 mL)を順番に混合し、Ag ナノプリズム懸濁液を合成した。合成した Ag ナノプリズム懸濁液に六塩化白金酸(H₂PtCl₆)水溶液(1 mM)を Ag:Pt のモル比が 10:3 となるように混合し、オイルバスを用いて加熱攪拌を行い、AgPt 合金ナノプリズムを合成した。加熱温度は 100 °C、50 °C、常温の 3 種類で試みた。合成した AgPt 懸濁液を透過型電子顕微鏡(TEM)用銅グリッド上で乾燥させ、合成時に残留した Ag や AgCl を溶解するために、塩化ナトリウム(NaCl)飽和水溶液中にグリッドごと浸漬させ、洗浄した。

合成中の生成物の時間変化に伴う吸収スペクトルの時間変化を紫外可視近赤外分光計(UV-Vis)で解析するとともに、生成物のサイズ、形状、組成の変化を TEM、エネルギー分散型 X 線分析

装置(TEM-EDS)で解析した。

[結果と考察]

100 °Cにおいて合成した際の UV-Vis によるプリズムの時間変化を追跡した結果を図 1 に示す。図から明らかなように、プリズム特有の 600 nm 付近の特徴的な吸収ピークが加熱時間が長くなるにつれてレッドシフトするとともにブロードになり、消失していくことが確認された。なお、同様のスペクトル変化は合成温度が常温や 50°Cにおいても観察された。

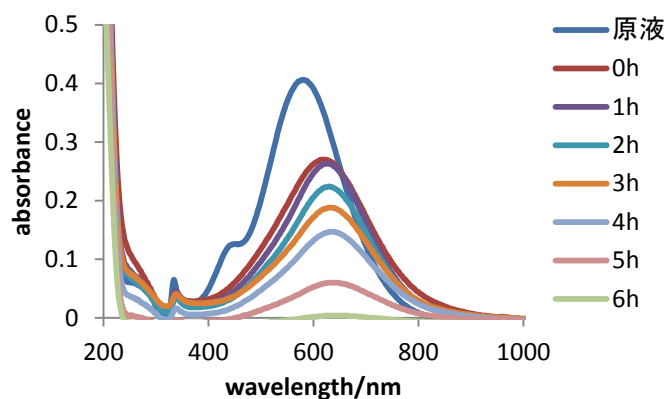


図 1.100 °C加熱攪拌の UV-Vis スペクトル

生成物の TEM、TEM-EDS による解析結果を図 2 に示す。図 2.a)から、今回の合成条件で三角形板状の Ag プリズムが得られたことが確認された。また、図 2.b)より NaCl 飽和水溶液洗浄後、合成した AgPt 合金はフレーム部が破断したトライアングル構造を有することが確認された。この破断部は反応温度を下げるにつれて少なくなり、常温ではよりフレームに近い形状が得られた。また、図 2.d)の EDS による元素分布から、フレーム部で AgPt 合金化していること、プリズム中の Pt 含有量は約 90%であることがわかった。

これらの結果から、Pt の還元力は強く、ガルバニック置換反応(1)による、Ag の Pt による置換反応が進行し、破断したフレーム状の AgPt 合金ナノプリズムが得られたと推測される。

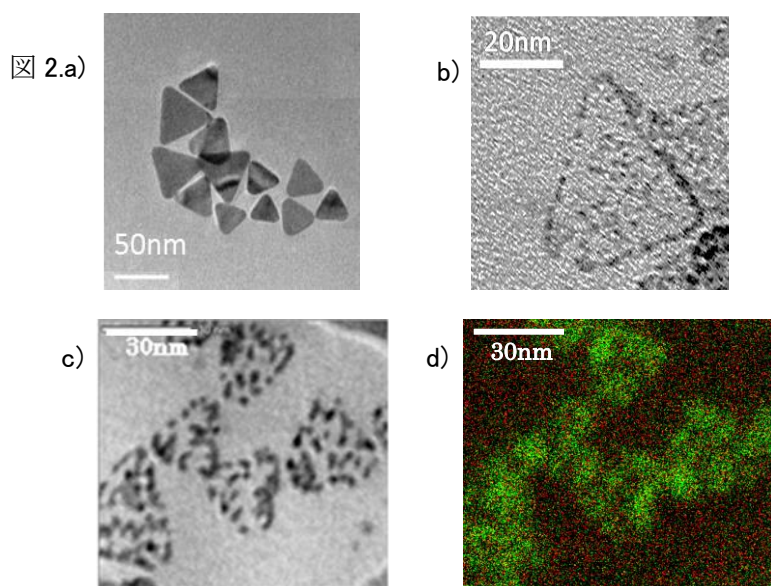
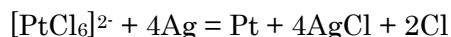


図 2.

- a) Ag プリズム TEM 像.
- b) 常温攪拌し、NaCl 飽和水溶液洗浄後の AgPt 合金ナノプリズムの TEM 像 .
- c) 常温攪拌し、NaCl 飽和水溶液洗浄後の AgPt 合金ナノプリズムの TEM 像.
- d) c)の EDS 像 (Ag を赤、Pt 緑で示す).

1P028

超解像光学イメージングを駆使した SERS ホットスポットの可視化

(関西学院大院理工) ○福井 泰佑, 増尾 貞弘

Visualization of SERS Hot Spots using Super-Resolution Optical Imaging

(Department of Chemistry, Kwansei Gakuin University)

○Taisuke Fukui, Sadahiro Masuo

【序】金属ナノ粒子同士の接合点付近では、電場強度が高いホットスポットが生じる。ここに分子が吸着すると表面増強ラマン散乱(SERS)が観測される^[1]。光には回折限界があるため、このホットスポットの位置は光学的に可視化することができなかった。しかしながら、超解像光学イメージングを駆使することで、SERSホットスポットをナノメートルの空間分解能で可視化できることが報告されている^[2]。本研究では超解像光学イメージングを駆使して、SERSホットスポットを可視化できることを再検証した。さらに、SERSホットスポットが銀ナノ粒子の接合部のみに存在するかを検証するために、AFMマニピュレーションを駆使して銀ナノ粒子を操作することで、銀ナノ粒子三量体を作成した。この三量体を用いSERSホットスポットの可視化を試みたので報告する。

【実験】SERSホットスポットの超解像光学イメージングには、Rhodamine 6G(10^{-9} M)とNaCl(3 mM)を含んだ銀ナノ粒子分散水溶液をガラス基板上に滴下したものを、試料として用いた。光学顕微鏡下において、CWレーザー(532 nm)を試料に照射し、SERS輝点をEMCCDカメラで記録した。記録したSERS輝点を二次元ガウス関数により解析することにより、SERS強度とその輝点の重心位置の経時変化を求めた。AFMマニピュレーションによる銀ナノ粒子三量体の作成は、銀ナノ粒子分散水溶液をガラス基板上に滴下し、銀ナノ粒子をAFMのカンチレバーで操作することにより行った。AFMマニピュレーションを駆使して、銀ナノ粒子をナノメートルで押して、銀ナノ粒子三量体を作成した。その後、作成した銀ナノ粒子三量体を用いてSERSイメージ観察を試みた。

【結果と考察】1つのSERS輝点を解析して求めたSERS強度(上段)とX軸(中段)およびY軸(下段)方向への輝点の重心位置変化の経時変化を図1に示す。図中において実線で囲っている強度が低いものは銀発光であり、その他の強度が高いものがSERSに対応する。①、②を見るとSERS強度変化と重心位置変化が同時に起こっていることがわかる。このことは観察した1つのSERS輝点に複数のホットスポットがあることを示唆している。

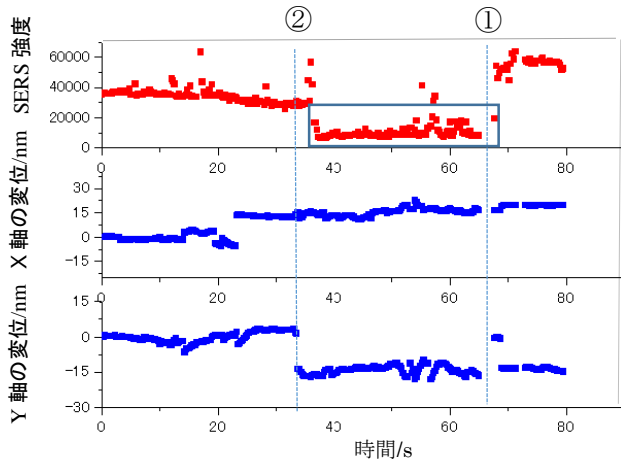


図1 解析より得られた SERS 強度(上段)と輝点の重心位置の X 軸(中段)および Y 軸(下段)方向への変化の経時変化

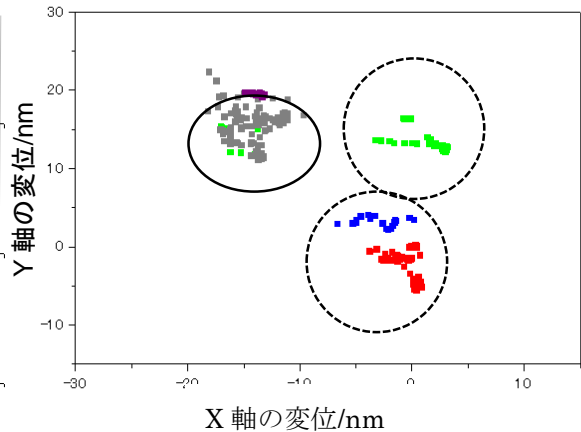


図2 輝点の重心位置変化の二次元プロット

図2に輝点の重心位置変化の二次元プロットを示す。実線で囲っているのが銀発の重心位置であり、点線で囲っているのはSERSを示している時の重心位置である。この場合、銀発光の重心位置から十数nm離れた異なる2つのホットスポットがあることが分かった。このように、超解像光学イメージングを駆使することで、高い空間分解能でホットスポットの位置が測定可能であることが示された。

図3(a,c)にAFMマニピュレーションを駆使して銀ナノ粒子を操作することで、配列した3つの銀ナノ粒子のAFM像と断面図、(b,d)にはこの3つの銀ナノ粒子をさらに押して作成した銀ナノ粒子三量体のAFM像とその断面図を示す。断面図よりそれぞれの銀ナノ粒子の大きさは40-50 nm である。(c)、(d)の断面図を比較すると、銀ナノ粒子三量体の幅は、3つの銀ナノ粒子の幅の和になっている。このことから直線状の銀ナノ粒子三量体を作成されたことを示唆している。このように作成した

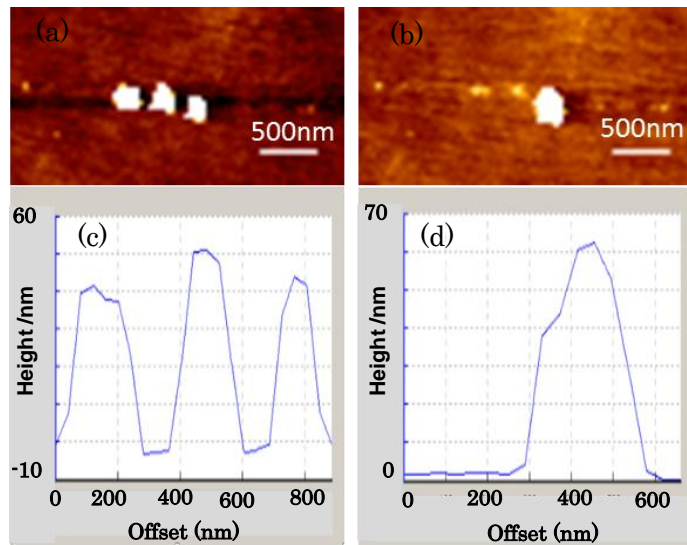


図3 AFM マニピュレーションにより配列した3つの銀ナノ粒子の AFM 像(a)と断面図(c)。(a)に示した3つの銀ナノ粒子をさらに操作することにより、作成した銀ナノ粒子三量体の AFM 像(b)と断面図(d)

銀ナノ粒子三量体のSERSホットスポットの分布についても検討したので報告する

[1]Michaels, A. M., Nirmal, M., Brus, L. E. *J. Am. Chem. Soc.* **121**, 9932-9939 (1999)

[2]Maggie, L. Weber, Jonathan, P., Litz, David, J., Masiello, and Katherine, A., Willets, *ACS NANO*, **6**, 1839-1848 (2012)

カーボンナノチューブ気相合成のその場分析

(広島大工) ○中原大輔、井上修平、松村幸彦

In situ mass spectroscopy of CVD synthesis of CNT

(Hiroshima University) ○Daisuke Nakahara, Shuhei Inoue,
Yukihiko Matsumura

【序】CVD法によるカーボンナノチューブ(CNT)合成は、低コスト、大量合成が可能などという理由から合成に関しては主流となっている。現在生成メカニズムに関する研究が進められる中で、いくつかの生成機構モデルが提案されており、全てのモデルで触媒金属に炭素が固溶し、それらの炭素が析出することによってCNTの生成に繋がるといった点でおおよそ一致している。しかしCVD法によるCNT合成は原料ガスの分解現象と核生成が複雑に絡み合っているため明らかとなっていない。Nozakiら¹⁾は質量分析装置を用いることで、プラズマCVDにおいて炭素源としてメタンを用いた場合の反応経路を示している。NozakiらはCNT合成時、触媒表面において C_2H_6 が生成し、これらの C_2H_6 が触媒表面に吸着し、CNTの核生成に繋がると提案している。一方、アルコールを原料とした場合後処理無しで純度の高いCNTが得られることが分かっており非常に好ましい原料であるがCNTの純度は反応温度を上げていくごとに上昇するにもかかわらずある温度を超えると生成しなくなるということも報告されてきた。ここでCNTが生成しない原因は、高温域でのエタノールの過分解や過度の重合のためであると推測されていたがこれまでの著者らの研究によると原料ガスの熱分解自体は好ましい方向に進んで知ることが分かった。アルコールの場合でもC2系のエチレンが前駆体として観察されたと考えられるがCOとの見方もある。また、その生成メカニズムに関しては単なるエタノールからの分解であるのか、それとも一旦C1系まで分解された後、気相反応でC2系を経た後CNTへの核生成へと進むのかに関しては全く不明である。そこで本研究では反応器をこれまでより5桁ほど高真空にし、アイソトープを用いることでCOとエチレンの同定を行う。さらにC1系の反応であるかどうかに関しては期待される衝突回数がC1系からの成長を無視できるため明らかにすることが可能である。

【実験】本研究で用いた実験装置を図1に、合成時の条件を表1に示す。前処理された触媒はまず電気炉中の石英管の中央部に設置され、装置内にAr/H₂を供給しながら反応温度まで昇温する。装置内の温度が反応温度に達して30分間放置した後、内部のガスを排気し、一定の流量で炭素源を導入し、石英管の中で触媒と反応させた。反応後のガスの一部を、超高真空中に導入し、質量分析装置による分析を行った。CNT合成は、アルコールCVDでの最適条件で行った。また、CNTが生成しない高温領域である1000℃でも実験を行った。

Table 1 Experimental condition

Carbon source	Ethanol
Catalyst	Fe-Co
Support material	Zeolite
Temperature (°C)	800-800, 1000-800

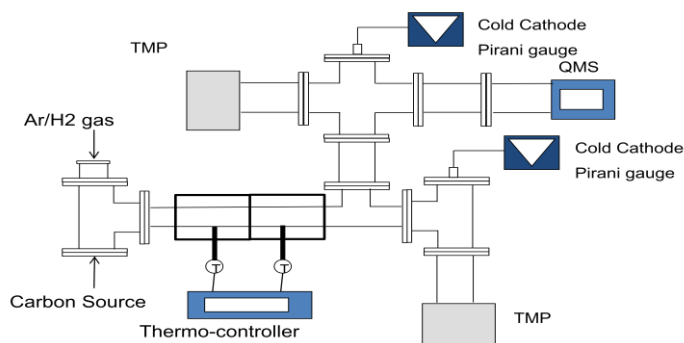


Fig. 1 Experimental apparatus

【結果・考察】これまでの実験ではアルコールCVDでのCNT合成時において、触媒と熱によるエタノールの分解の様子を調べるために、合成時と室温で同様の混合ガスを導入した場合の結果を比較した。これまでの実験は真空度が高くない条件で行われているため得られたマススペクトルを差分化することで微少な反応物を検出している。その結果を図2に示す。図2より合成過程ではエタノール(31,46)が減少し、水(18)、エチレン(28)が生成している。このことから、アルコールCVDで、二重結合を持つ炭化水素であるエチレンが反応物質として生成し、触媒表面に吸着しCNTの核生成に繋がるものだと推測出来る。しかし、28のピークは一酸化炭素の可能性もあることから、今後の予定となるがエタノールの同位体を用いることでCOかC2系かを明らかにする。

マススペクトルを差分化することで微少な反応物を検出している。その結果を図2に示す。図2より合成過程ではエタノール(31,46)が減少し、水(18)、エチレン(28)が生成している。このことから、アルコールCVDで、二重結合を持つ炭化水素であるエチレンが反応物質として生成し、触媒表面に吸着しCNTの核生成に繋がるものだと推測出来る。しかし、28のピークは一酸化炭素の可能性もあることから、今後の予定となるがエタノールの同位体を用いることでCOかC2系かを明らかにする。

次に前のヒーターの温度を 1000 °C, 後ろのヒーターの温度を 800 °C で行った合成時と, 室温のマスペクトルを差分化した結果を図 3 に示す. 図 3, 4 の結果を見ると, エタノールが分解し, 前駆体と考えられる質量数 28(エチレン or CO) が生成していることから, 1000 °C 以上の高温領域で CNT が生成しない原因は, 炭素源であるエタノールに問題があるというよりは, 金属微粒子に固溶した炭素が析出せず, CNT の核生成が起こらないためだと予想される.

4. 結言

本実験では熱 CVD 法による CNT 合成過程での, エタノールの分解による組成の変化を調べるために, 実際の合成時に反応場から直接分子を抜き取り質量分析装置による解析を行った. この結果から CNT 合成時の反応物質として, アルコール CVD でアセチレンとエチレンの生成が確認出来ている. 高温域での SWCNT 合成は原料ガスの過分解が原因ではなく触媒粒子の融解が原因であることが推測している.

参考文献

- (1) T. Nozaki, K. Okazaki, *Plasma Process. Polym.*, **5** (2008) 300.
- (2) G. Zhong, S. Hofmann, *J. Phys. Chem.*, **133** (2009) 17321.
- (3) Y. Shibuta, T. Suzuki, *J. Chem. Phys.*, **129** (2008) 144102.

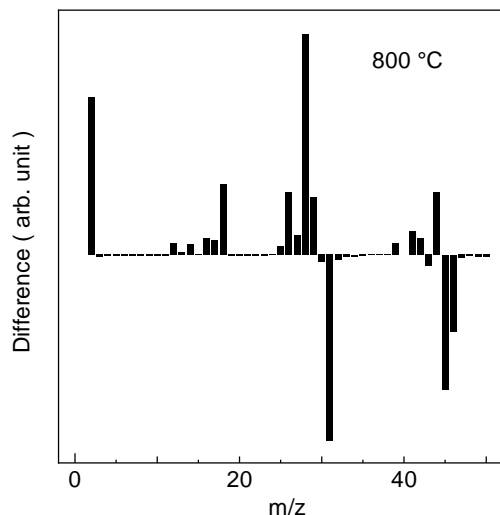


Fig. 2 Mass spectra obtained at alcohol CVD

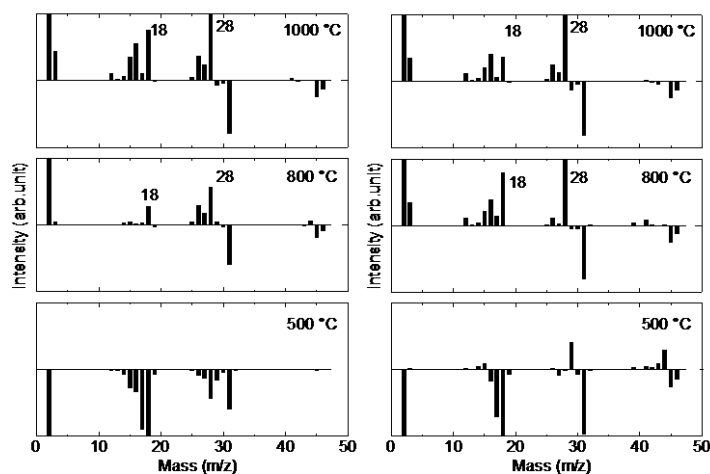


Fig. 3 Mass spectra obtained at alcohol CVD

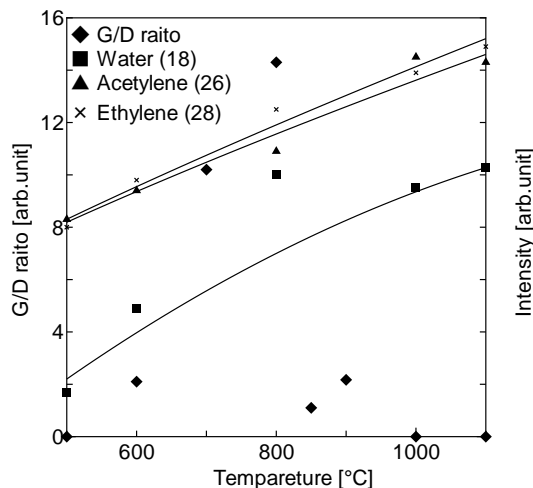


Fig. 4 Relation between G/D ratio and amount of reaction products

点接触粘弾性イメージング原子間力顕微鏡の開発

(東北大多元研) ○星野哲久・芥川智行

Development of the point contact viscoelastic imaging
atomic force microscopy

(IMRAM, Tohoku Univ.) ○Norihisa Hoshino, Tomoyuki Akutagawa

【序】我々は、サブミクロンからナノサイズの柔粘性結晶について、秩序－無秩序相転移温度に対する結晶のサイズ効果を報告した。柔粘性結晶では相転移に伴う機械的硬度の変化が知られており、粘弾性の周波数特性を調べることで結晶サイズに対する転移温度の変化が観察可能であると思われる。

原子間力顕微鏡（AFM）は、粘弾性のほか電導度・表面電荷など様々な物性をイメージングすることが可能であり、ナノサイズの試料の多様な挙動を観測するのに有用である。一般に、AFMにおける物性測定は探針を試料表面に接触させることで、コンタクトモードで行われる。しかしながら、分子性材料は表面が脆弱であり、コンタクトモードで構造破壊が生じ、観測が困難になる場合がある。この問題を解決するナノ物性測定法として、松本らにより「点接触電流画像化 AFM（PCI-AFM）」が開発されている。

¹⁾ この方法では、タッピングモードで高さ像を測定しながら、途中で測定を中断してカンチレバーの振動を止め、探針を試料に押しつけて電流－電圧（I-V）特性の測定を行い、試料表面や探針の劣化を最小限にすることを可能としている（図1）。本研究では点接触法を粘弾性測定に応用することで、分子性材料のナノ構造の力学的特性を観察することを目的とした。

【実験】走査プローブ顕微鏡（JEOL JSPM-5200）をシグナルジェネレータ（NF WF1946）でコントロールすることで、以下のシーケンスを実行した。

① タッピングモードで表面走査 → ② 走査・探針振動・Z フィードバックを停止 → ③ 探針を試料に押しつけて振動させ、カンチレバーのたわみ幅を観測（粘弾

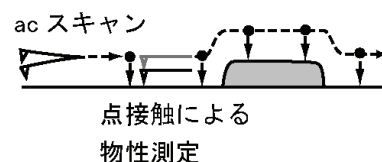


図1 点接触法による物性測定

性測定) → ④ 探針を試料から引き上げ、タッピング走査を再開

レバーのたわみは DMM (HP 3458A) でデジタル化し、コンピュータで波形処理することで振幅像を得た (図 2)。

【結果】 フレッシュなマイカ基板上で周波数特性を評価したところ、おおむね 10 ~1,000 Hz の範囲でフラットであった。柔粘性結晶 (2-azaadamantane-*N*-oxyl) の微結晶をマイカ基板上に作成し、サイン波・1 kHz・振幅 10 nm を印加して振幅をイメージングしたところ、結晶表面上の振幅の方がマイカ基板表面での振幅よりも大きかった (図 2a,b)。これは、結晶のたわみによる振幅の増加と考えられる。周波数特性は 10 ~ 1,000 Hz で振幅が変わらないことから、共鳴振動数はより高い周波数帯域にあることが示唆される (図 2d)。常温から結晶を 260 K に冷却したところ、結晶表面と基板表面で振幅が同じになり、結晶が柔粘性相から異方性相に転移したことが示唆された (図 2c)。当日は、装置の詳細と他の測定例についても報告する。

【参考文献】

[1] Y. Otsuka, Y. Naitoh, T. Matsumoto, T. Kawai, *App. Phys. Lett.* **2003**, 82, 1944.

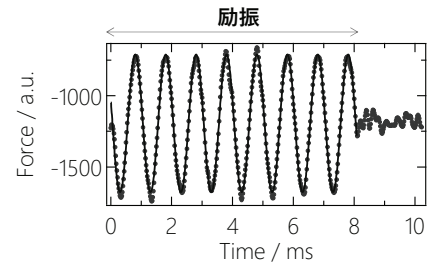


図 2 粘弾性測定における励振とレスポンスカーブ

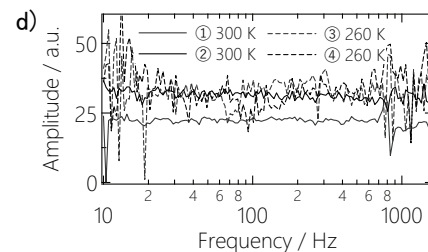
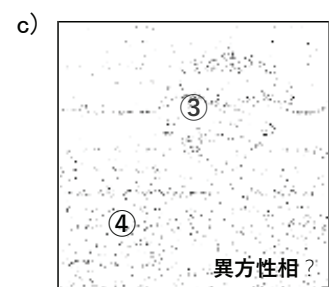
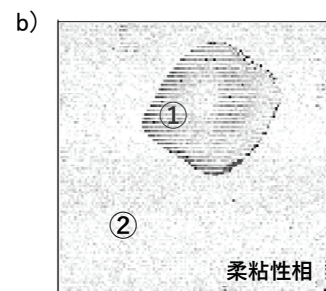
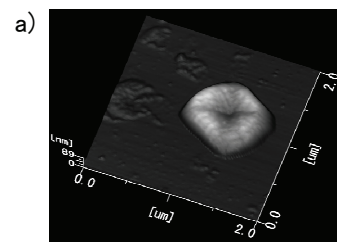


図 3 マイカ上に作成した柔粘性結晶

a) 高さ像 b) 振幅像 (300 K)

c) 振幅像 (260 K) d) 周波数依存性

1P031

移動度分析法による フッ化ナトリウムナノ結晶イオンの幾何構造の研究

(東北大理・東北大院理) 高橋 亨, 紺野加奈子, 大下慶次郎, 岸本直樹, ○美齊津文典

Structures of sodium fluoride nanocrystal ions studied by mobility spectrometry

(Graduate School of Science, Tohoku University) Toru Takahashi, Kanako Konno, Keijiro Ohshimo, Naoki Kishimoto, and ○Fuminori Misaizu

【序】イオン結晶であるハロゲン化アルカリのクラスターの構造に関して、過去数十年間実験的・理論的研究が行われてきた[1]。その結果、このクラスターは岩塩型結晶構造の一部である直方体を形成するサイズで最も安定となることが明らかとなり、そのためにこれらのクラスターは「ナノ結晶」と呼ばれている。例えば、NaF クラスターは正イオン Na^+ と負イオン F^- から構成され、一価正イオン $\text{Na}_n\text{F}_{n-1}^+$ の場合 $n = 14, 23, 32$ においてそれぞれ各辺が $3 \times 3 \times 3, 3 \times 3 \times 5, 3 \times 3 \times 7$ となる直方体構造となって安定に存在する。さらに、これらのサイズ以外のクラスターでの構造変化を明らかにできれば、イオン結晶の成長過程や溶解過程、反応性を原子レベルで議論することが可能となる。本研究では、イオン移動度質量分析法によって $n = 4-14$ でのイオンの衝突断面積を求め、理論計算から予想される断面積との比較を行い、サイズの違いに伴う構造の変化を考察した。

【実験と解析】レーザー蒸発法によって生成したNa原子(イオン)と、パルスバルブから噴出したHeに混合した C_6F_6 との反応によってクラスターイオン $\text{Na}_n\text{F}_{n-1}^+$ を生成した。これをパルス電場によってドリフトセルに導入した。ドリフトセルは約160Kに冷却可能であり、内部にはHeが1 Torr程度満たされて、静電場(約10V/cm)でイオンを下流に導くように設定されている。セルに入射したイオンは、Heとの衝突による減速と電場による加速によって一定速度となってセルを抜け出た後、飛行時間質量分析計の加速領域に達する。ここに第二のパルス電場を印加してイオンを加速してリフレクトロン型質量分析計を通して観測した。各イオンがセルを通過する時間は、イオンとHeとの衝突断面積に比例して大きくなる。したがって、二つのパルス電場の遅延時間(到達時間)を設定して飛行時間質量スペクトルを観測すると、特定の断面積のイオンのみが観測されることになる。そこで実験では、到達時間を変化させながら飛行時間質量スペクトルを次々に観測して、到達時間(断面積)-飛行時間(質量)二次元プロットを得た。さらにその到達時間分布を用いて、各クラスターイオンの衝突断面積を決定した。一方、各サイズのイオンについて、密度汎関数法に基づく量子化学計算(B3LYP/6-31+G(d))によって幾何構造を求め、イオン移動度解析のためのプログラムMOBCALを用いて配向平均断面積を見積もった。その結果を実験結果と比較することによって、 $\text{Na}_n\text{F}_{n-1}^+$ のサイズ増加に伴う構造変化を議論した。

【結果と考察】図1に実験で得られた到達時間-飛行時間二次元図を示す。この図ではクラスターサイズの増加とともに、到達時間すなわち断面積が増加していくことがわかる。また、 $n = 5 (1 \times 3 \times 3), 14 (3 \times 3 \times 3), 23 (3 \times 3 \times 5), 32 (3 \times 3 \times 7), 38 (3 \times 5 \times 5), 53 (3 \times 5 \times 7), 63 (5 \times 5 \times 5)$ の直方体構造で断面積の増加が小さくなる様子が現れている。

図1の各サイズの到達時間のピークから求められた $\text{Na}_n\text{F}_{n-1}^+$ ($n = 4-14$)の衝突断面積を図2に示す。またこの図には、量子化学計算で得られた構造に対してMOBCALプログラムを用いて求めた、各構造の衝突断面積の理論値も示した。MOBCALでは、各原子を剛体球と仮定した射影近似を用いている。この近似で使用する Na^+ , F のイオン半径として文献値[2]の比率を保ちつつ、 $n = 5$ における衝突断面積の実験値と理論値が一致するようにスケールリングして決定した。この結果から、断面積のサイズ増加に対する変化の様子は、実験値と理論値が細かな増減の大小も含めてよく一致していることがわかる。

さらに細かく見ると、 $n = 7, 10, 14$ で衝突断面積の変化が小さく、頭打ちになっていることがわかる。このうち $n = 14$ は立方体構造の完成に伴うものである。一方、 $n = 7, 10$ では通常の岩塩型構造が成長するのではなく、図3に示したようなNaイオンが一個格子の内部に取り込まれた特異的にコンパクトな構造をとることがわかった。

このようないくつかのサイズで共通な特異的構造を分類することは、到達時間(衝突断面積)-飛行時間(質量)二次元図を短時間で作成可能な、イオン移動度-飛行時間質量分析実験によって初めて可能になったと考えられる。今後は、複数の異性体が共存するクラスターイオンに対する分離分光実験を行うとともに、溶解・潮解初期過程である水分子の吸着反応 [3, 4] の構造による依存性を明らかにしていく予定である。

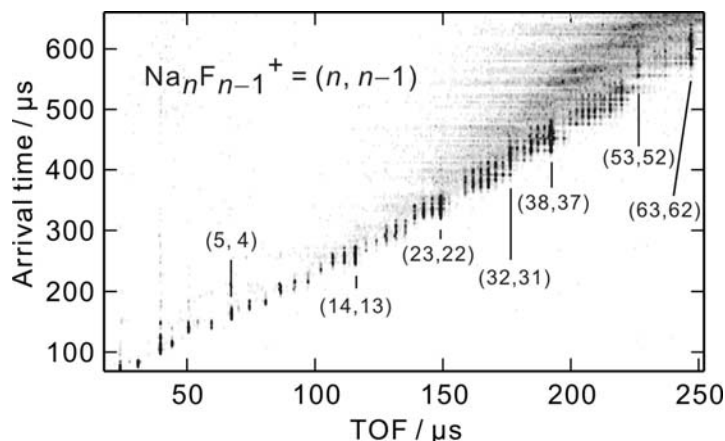


図1. 到達時間(衝突断面積)-飛行時間(質量)二次元図 (セル温度 160 K, He 圧力 0.8 Torr)

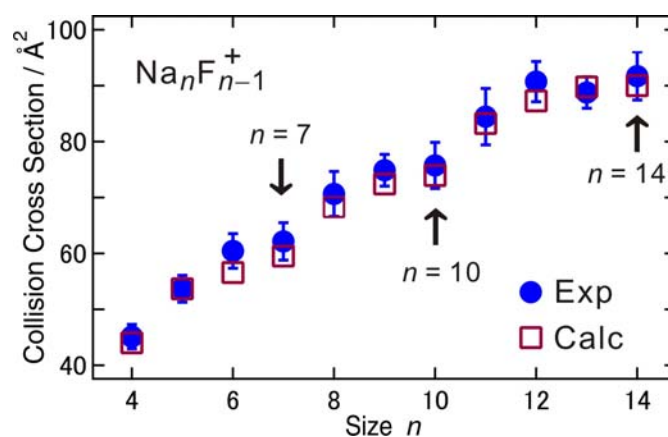


図2. $\text{Na}_n\text{F}_{n-1}^+$ ($n = 4-14$)の衝突断面積の実験値および計算値

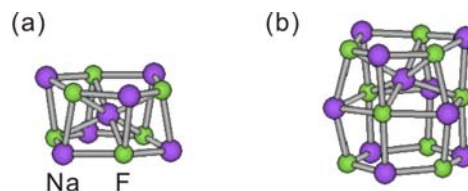


図3. 量子化学計算(B3LYP/6-31+G(d))によって得られた (a) Na_7F_6^+ および (b) $\text{Na}_{10}\text{F}_9^+$ の最安定構造

- [文献] [1] R. L. Whetten, *Acc. Chem. Res.* **26**, 49 (1993).
 [2] P. Atkins, T. Overton, J. Rourke, M. Weller, and F. Armstrong, *Inorganic Chemistry, Fourth Edition*, Oxford University Press, 2006.
 [3] M. Tsuruta, A. Furuya, K. Ohno, M. Lintuluoto, and F. Misaizu, *J. Phys. Chem. A* **114**, 1432 (2010).
 [4] J. A. Bradshaw, S. L. Gordon, A. J. Leavitt, and R. L. Whetten, *J. Phys. Chem. A* **116**, 27 (2012).

1P032

Pd および Pt クラスターの水素吸蔵特性に関する量子化学計算
(お茶大・人間文化創成科学) ○松田 彩, 森 寛敏

Electronic structure calculation for hydrogen absorption properties of Palladium/Platinum clusters

(Ochanomizu Univ.) Aya Matsuda, Hirotohi Mori

【序論】 低環境負荷エネルギーとして水素が注目され、その貯蔵媒体として水素吸蔵材料の開発が進められている。バルク状態で水素を吸蔵する金属として、Pd が知られる。一方で、Pt は同じ 10 族元素であるにも関わらずバルク状態では水素吸蔵特性を示さない。近年、山内らによって、Pd および Pt のナノクラスター化による水素吸蔵特性の改良を狙った実験が行われた [1]。この実験では、バルク金属にはない吸蔵サイトの存在、また表面積の増大から、ナノクラスターでは水素吸蔵量の増大が期待されたが、山内らは、ナノクラスター化することで Pd は水素吸蔵量を減少させること、Pt は水素を吸蔵できるようになることを明らかにしている。この結果は、水素吸蔵特性が金属クラスターの表面の電子状態によってコントロールされることを示す。しかし、これまでにバルク□ナノクラスター化による電子状態変化の詳細は解明されていない。そこで、Pd および Pt クラスターの水素吸蔵特性の違いを量子化学計算によって明らかにすることを目的として理論的な研究を行った。

【理論計算】 Pd, Pt ナノクラスターは fcc 構造をもつことが X 線回折測定結果 [1] から明らかとなっている。そこで、本研究では O_h 対称性を持つ立方八面体 (Cuboctahedron) 構造 (図 1) を対象とした。本研究で用いた量子化学計算のレベルは、RI-PBE/def-SV(P) であり、計算プログラムには turbomole 6.4 を用いた。

まず、クラスター内外での水素原子の挙動を理解するために、中性 Pd_{55}/Pt_{55} クラスターの構造最適化を行った。スピン多重度は $2S+1=1-11$ を仮定して計算を行い、 Pd_{55} および Pt_{55} クラスターの最安定なスピン状態として $S=0$ および $S=5$ を決定した。次に、得られた最適化構造 Pd および Pt クラスターにおける水素原子のポテンシャルエネルギー曲面 (PES) を計算した。具体的には、クラスター上および内部の計 $17 \times 17 \times 17$ (0.25 \AA 間隔) のグリッドで 1 点エネルギー計算を行った。各ポイントにおいて Natural Population Analysis を行い、水素吸蔵過程に電子状態変化を解析した。

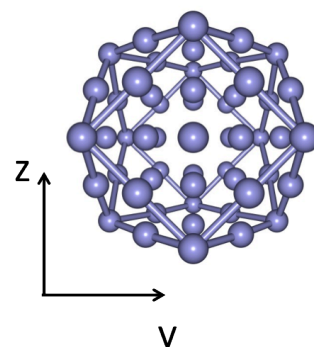


図 1. 立方八面体 (O_h)
 Pd_{55}/Pt_{55} クラスターモデル

【結果・考察】 図 2 (a), (b) に、クラスターの Y-Z 平面（座標は図 1 参照）に沿って切り出した水素原子の 2 次元 PES を示す。(a), (b) はそれぞれ、クラスター表面を $X = 0.0 \text{ \AA}$ と定義し、クラスター中心から表面に向かう方向に X 軸を定義した際、 $X = -0.25, -1.0 \text{ \AA}$ に対応する面上で切り出した 2 次元 PES である。図 2 に示されるように、 Pd_{55} はエネルギー的に安定な領域が Pt_{55} よりも広範囲に亘って確認され、また、そのポテンシャル井戸も Pd_{55} の方が深い。ポテンシャルの形状比較から、 Pd_{55} 内部への水素拡散がより容易であることが分かる。しかし、 Pt_{55} クラスタの場合でも、クラスター内部に水素原子が侵入する際のポテンシャル障壁でのポテンシャルエネルギー値は負であることから、（詳細は水素を量子的に取り扱った計算が必要であり、現在検討中だが）バルク状態に比して Pt_{55} では水素原子がクラスター内部への拡散は容易であることが示唆される。また、 $\text{Pd}_{55}/\text{Pt}_{55}$ 両クラスター内部には、水素に近接する金属原子の数が異なる四面体サイトと八面体サイトが存在するが、両サイト間の安定性を比較すると、八面体サイトがそれぞれのクラスターで 0.21 eV および 0.36 eV より安定であった。

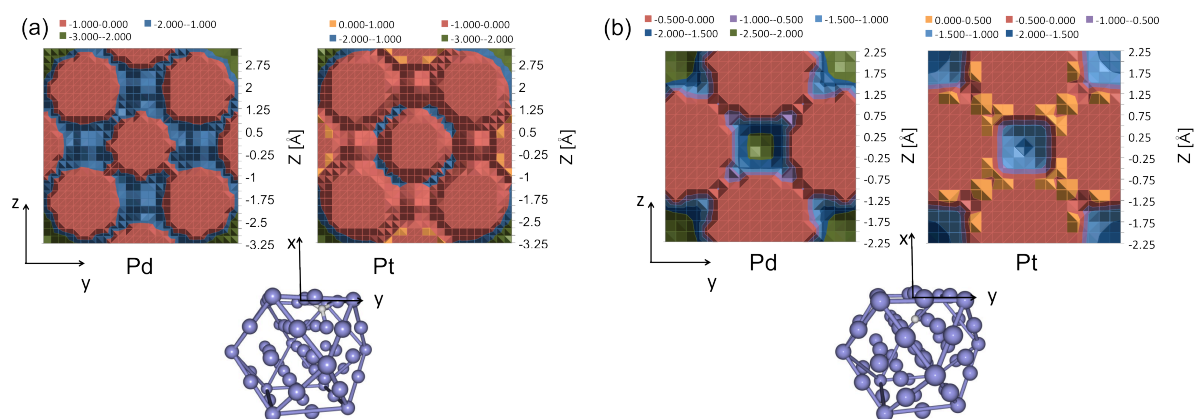


図 1. 二次元ポテンシャルエネルギー等高線図 (a) $x = -0.25 \text{ \AA}$, (b) $x = -1.0 \text{ \AA}$

図 1 の結果は、中性クラスターに関するものであるが、山内らの実験では、PVP (N-ビニル-2-ピロリドン) を保護コロイドとして用いているため、PVP からクラスターへの電子移動に伴いクラスターは負に帯電しており、その水素吸蔵特性に影響が及んでいる可能性も考えられる。当日はクラスターの電荷が負の場合における水素原子のポテンシャルエネルギーについても比較し、水素の量子波動性を含め Pd および Pt クラスタの水素吸蔵特性の違いを議論する。

【参考文献】 [1] M. Yamauchi *et al.*, *Chem. Phys. Chem.*, **10**, 2566 (2009). [2] S. J. Grimme *et al.*, *J. Comput. Chem.* **25**, 1463–1473 (2004).

【謝辞】 本研究は科研費（特別研究員奨励費）の助成を受けて実施したものである。また、計算には自然科学研究機構計算科学研究センターの資源を利用させて頂いた。感謝致します。

1P033

有機分子結晶の欠陥によるナノ構造制御

(日大・文理) O十代 健, 畠山 義清

Nano morphology control by defects of organic crystals

(Nihon University) OKen Judai, Yoshikiyo Hatakeyama

【序】

ナノテクノロジーにおける自己集合・自己組織化では、原子・分子の結晶成長をナノサイズで制御することで達成され、その結晶成長では分子間の相互作用が非常に重要となってくる。我々は、分子間の相互作用を巧みに利用することで、ナノ構造を結晶成長により制御することを試み、特に光学活性中心を持たないアキラルな分子から、1種のらせん構造でもあるキラルなナノ構造の捻じれたナノリボンが得られることに注目し研究を展開している。銀アセチリドとアセチルサリチル酸の2つの分子で結晶の捻れを調べたところ、不純物が結晶中に取り込まれる共通点を見出した。

【実験・銀トリルアセチリド】

硝酸銀をトリエチルアミン存在下 p-エチニルトルエンと反応させ、p-銀トリルアセチリドを生成した。トリメチルホスフィンと錯形成させることでトルエン溶媒へ可溶とし、エタノール溶媒で希釈することで銀トリルアセチリドの再結晶を得た。このとき、蛍光灯の光を照射すると溶液が赤色に変化し光反応物が生成している。得られた結晶は、5kV で走査型電子顕微鏡(SEM)およびCuのK α 線による粉末X線回折(XRD)で分析した。

【実験・アセチルサリチル酸】

アセチルサリチル酸3mgに15%程度のサリチル酸を混ぜた試料をプレパラートとカバーガラスで挟み込み、ホットプレート上で135°Cに加熱した。融解後、室温で冷却し、簡易型の偏光顕微鏡を用いて、クロスニコルによる観測をした。

【結果と考察】

今回の実験で使用した p-銀トリルアセチリドとアセチルサリチル酸は、共に光学活性中心を持たないアキラルな分子である。図1に得られた銀アセチリド再結晶のSEM像を示したが、ナノリボン構造が捻じれていることが判る。再結晶の際に光照射を行ったが、光照射生成物が不純物として、結晶中に取り込まれると、光を照射しないサンプルと比べ、ナノリボン結晶の捻じれが促進されている。

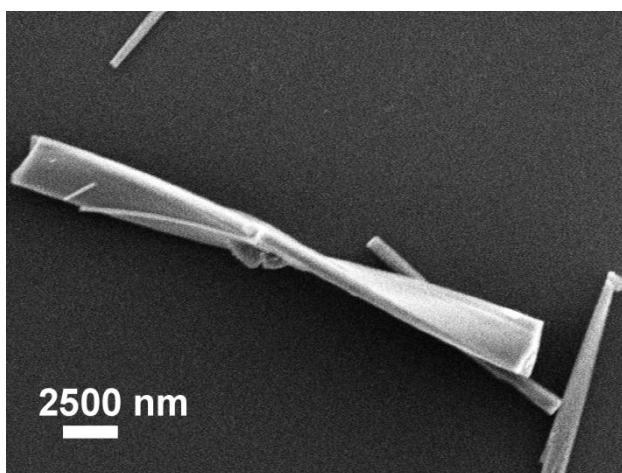


図1 p-銀トリルアセチリドのSEM写真

たないアキラルな分子である。図1に得られた銀アセチリド再結晶のSEM像を示したが、ナノリボン構造が捻じれていることが判る。再結晶の際に光照射を行ったが、光照射生成物が不純物として、結晶中に取り込まれると、光を照射しないサンプルと比べ、ナノリボン結晶の捻じれが促進されている。

ナノリボンの捻じれには、右巻きと左巻きの向きがあり、キラルな構造体である。アキラルな分子の自己集合でキラルな構造体を得ることに成功したともいえる。

次に捻じれる機構を解明するため、分子結晶構造を XRD を用いて調べた(図2)。a 軸 1.663 nm, c 軸 1.109 nm, β 98.515° のユニットセルを仮定して、主要な回折ピークの帰属を記した。しかし、図中に b 軸関係の回折ピークが存在しない。これは、得られたナノリボンが薄く、b 軸方向の回折ピーク幅が広がってしまったためだと考えられる。また、a 軸 c 軸関連の帰属に消滅則が見られないため、 $P2_1$ といった空間群が示唆される。これはキラルな空間群であり、アキラルな分子であるが、キラル結晶化を通じて、捻じれが生じることができたと考えている。

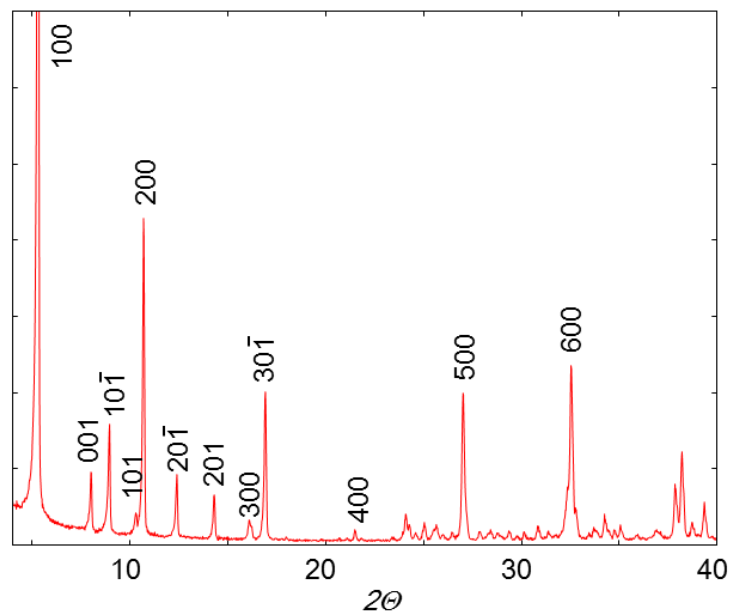


図2 p-銀トリルアセチリドのXRDと帰属

同様にアキラルな分子からキラルな構造物を得られる例として、アセチルサリチル酸の再結晶の実験を行った。図3に2つの偏光子を直交させるクロスニコルの状態で測定したアセチルサリチル酸の偏光顕微鏡像を示した。針状結晶・柱状結晶が星形に凝集したスフェルライト構造として観測されたが、結晶の成長方向に色彩の周期的な変化が見られている。これらは、結晶の方位

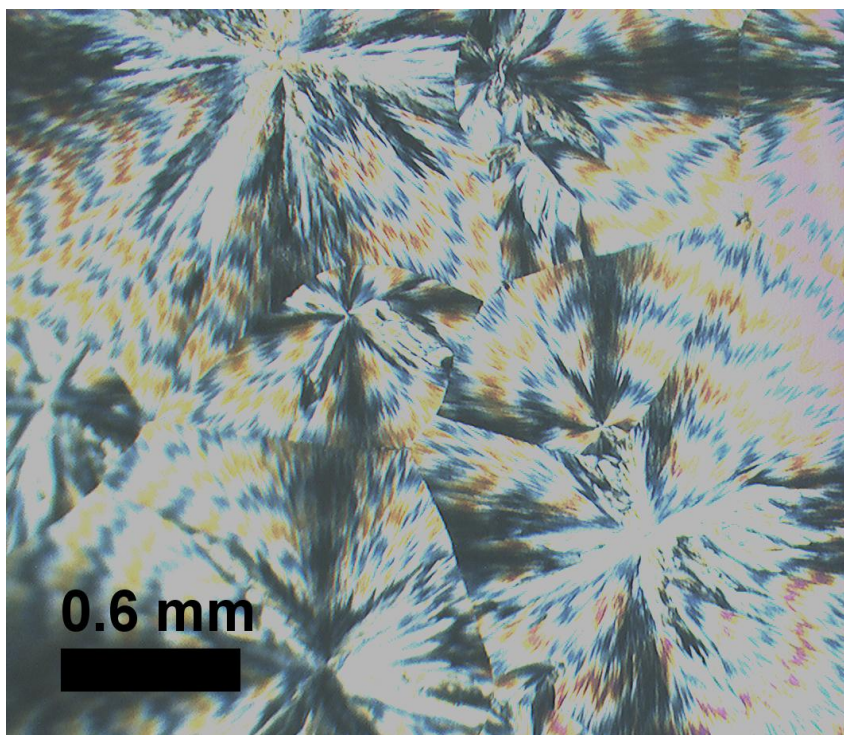


図3 アセチルサリチル酸の偏光顕微鏡像(クロスニコル)

面が回転しているためであり、銀アセチリドと同様に結晶が捻じれていることが推測される。アセチルサリチル酸も光学活性中心のないアキラルな分子であるが、サリチル酸を不純物として結晶に取り込めると、結晶が捻じれるようになる。結晶サイズは大きく異なるが、不純物が関与する点は、銀トリルアセチリドの例と共通している。

1P034

Au-Pt コアシェル型ナノ粒子の 触媒活性に及ぼすコアサイズ効果

(千葉大院・融合¹⁾, 日大・文理²⁾ ○廣瀬紗希¹⁾, 畠山義清²⁾, 十代健²⁾, 西川恵子¹⁾

Effect of core size on electrocatalytic activity of Au-Pt core-shell nanoparticles

(Chiba University¹⁾, Nihon University²⁾)

○Saki Hirose¹⁾, Yoshikiyo Hatakeyama²⁾, Ken Judai²⁾, Keiko Nishikawa¹⁾

【序】白金は、環境、エネルギー面における触媒として不可欠な金属である。しかしながらその価格、採掘可能埋蔵量等の問題から、使用量削減が急務となっている。そこでコアシェル型ナノ粒子が注目されており、本研究では金をコア、白金をシェルとしたコアシェル型ナノ粒子を調製し、触媒活性に対するコアサイズの影響を明らかにすることを目的とした。構造解析は、小角 X 線散乱(SAXS)測定、X 線回折(XRD)、走査透過電子顕微鏡(STEM)観察、およびエネルギー分散型 X 線分析(EDS)を行い、触媒活性はサイクリックボルタンメトリー(CV)により評価した。

【実験】イオン液体に金のスパッタデポジションを行い、金ナノ粒子を調製した^[1]。金ナノ粒子の粒径は、スパッタ時のイオン液体 (1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate) の液温によって制御することができる^[2]。そのため、本研究ではイオン液体の温度を、25, 40, 60, 80 °C に設定し、4 グループの金ナノ粒子を調製後、それぞれをカーボンブラック(CB)と混練し、金ナノ粒子を担持した。その後、イオン液体、また担持されていない金ナノ粒子を除去するため、アセトン洗浄ろ過を行い、真空乾燥した。これらの金ナノ粒子担持カーボンブラック(Au/CB)に、 NaBH_4 ^[3]処理を行い、金原子と等モルの K_2PtCl_4 を含む水溶液中^[4]で攪拌した。還元されなかった白金イオンを除去するため、アンモニア含有エタノール水溶液で洗浄し、真空乾燥した (Au-Pt/CB)。粒子の形状とその元素分析は STEM 観察、EDS、XRD により、詳細な粒径分布は SAXS 測定により決定した。触媒活性を議論するため、サンプルとカーボンペーストを混ぜ合わせ、カーボンペースト電極を作製し、メタノール-硫酸水溶液中において、CV を測定した。

【結果と考察】 図 1(a)が暗視野 STEM 像である。図 1(b), (c)には Au および Pt のマッピングを示した。金ナノ粒子表面だけではなく、CB 表面にも微小な白金粒子が析出していることが確認できた。しかしながら、白金は均一に析出したわけではなく、一定程度金ナノ粒子表面に選択的

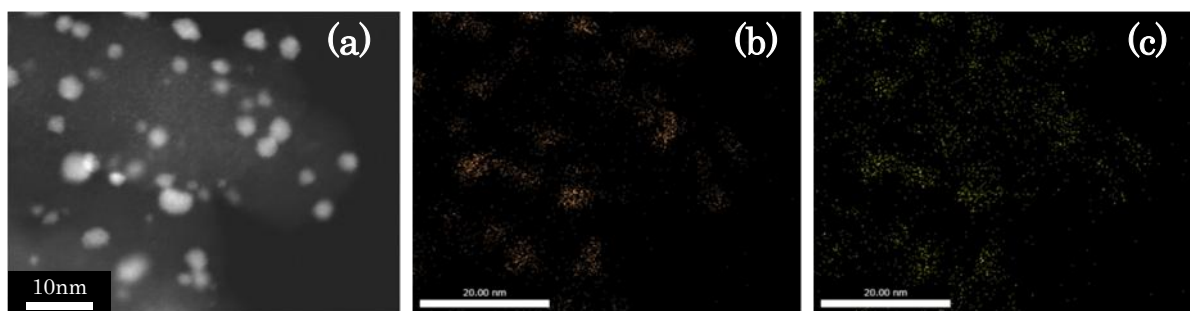


図 1(a) 暗視野 STEM 像

(b) Au マッピング

(c) Pt マッピング

に析出している。これらの STEM 観察の結果からは、完全にコアシェル型となっているとはまだ言えず、現段階では金ナノ粒子表面で微小な白金粒子が多核発生したと考えている。

図2が Au/CB および、白金処理後の Au-Pt/CB の粒径分布である。スパッタ時のイオン液体温度が 25 °C のときの粒径分布を示した。白金処理後に、Au/CB のときより小さい粒径のものが増えていることは、STEM 観察の結果から考えて、白金粒子によるものと考えられる。また、図 1(b), (c) のマッピングを比較しても、金ナノ粒子以外の部分で、白金が集合し金ナノ粒子程度の大きさに成長している様子はみられない。

以上の結果から、図 2 において、Au/CB の粒径よりも増大した粒径については、金ナノ粒子表面に白金が析出したことによる増加と考えられる。図 1(a) の STEM 像より、CB 上で粒子は凝集して

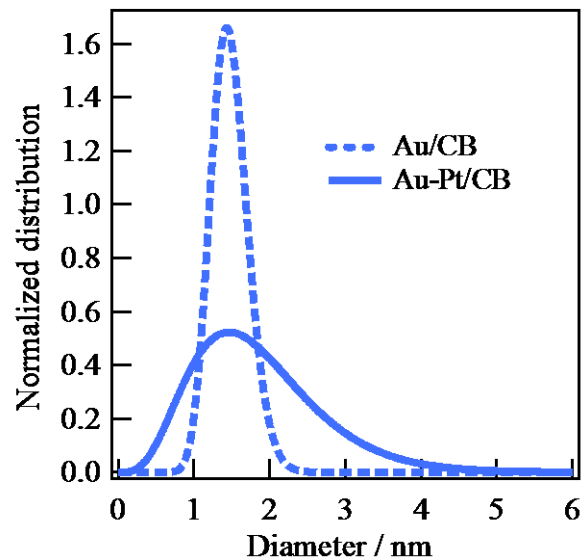


図 2 粒径分布

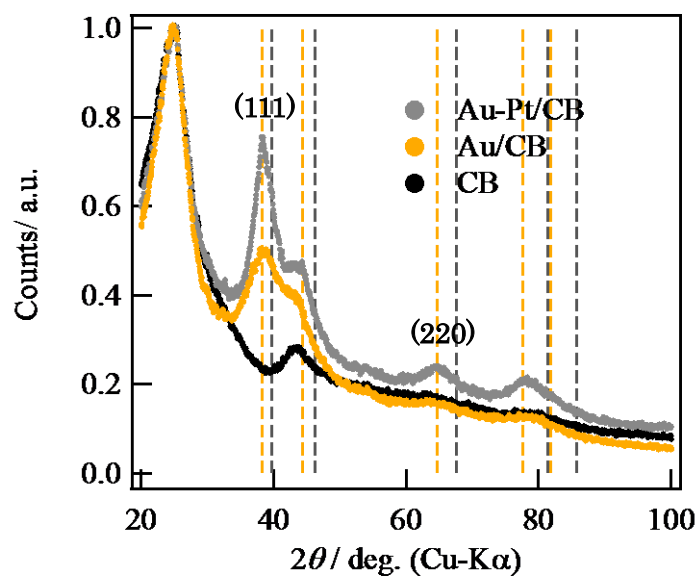


図 3 XRD パターン

いないことから、Au-Pt/CB の粒径分布幅の広がり、金ナノ粒子の凝集ではなく白金処理に由来すると考えられる。

図 3 に、図 2 のときに用いた 25 °C スパッタにより調製した Au-Pt/CB、Au/CB、および担体 CB の XRD パターンを示した。得られた XRD パターンと共に、金、白金の格子定数から計算した回折角を点線で示してある。25°付近のピークは CB(002)によるものである。各 XRD パターンは、CB(002)の強度で規格化して表示した。測定した Au-Pt/CB では、白金由来の回折ピークと断定できるものは見られなかった。

しかし、白金が存在することにより、特に(111), (220)の金のピーク強度が増大した。(111)では、金と白金の回折角が近いため、重なって現れていると考えられる^[5]。

[1] T. Torimoto, K. Okazaki and T. Kiyama, *Appl. Phys. Lett.*, **89**, 243117 (2006).

[2] Y. Hatakeyama, S. Takahashi and K. Nishikawa, *J. Phys. Chem. C*, **114**, 11098 (2010).

[3] J. Das, S. Patra and H. Yang, *Chem. Commun.*, 4451 (2008).

[4] S. Patra, J. Das and H. Yang, *Electrochimica Acta*, **54**, 3441 (2009).

[5] S. Suzuki, T. Suzuki, Y. Tomita, M. Hirano, K. Okazaki, S. Kuwabata and T. Torimoto, *CrystEngComm*, **14**, 4922 (2012).

謝辞 本研究の STEM 観察をしてくださった、東北大学大学院環境科学研究科 田路和幸教授、本宮憲一技官に深く感謝申し上げます。

1P035

A Neutral Fe(III) Compound Exhibiting A Two-Step Spin Transition and Dielectric Anomalies

中性鉄(III)錯体の二段階スピン転移と誘電特性

(Kyushu University, Institute for Materials Chemistry and Engineering) Zhao-Yang Li,
Jing-Wei Dai, Osamu Sato*, Kim R. Dunbar*

(九州大学, 先導物質化学研究所) 李朝陽, 代婧伟, 佐藤治*, Kim R. Dunbar*

Introduction

Spin-crossover (SCO) compounds have been the subjects of intense research efforts for many decades, activity that is motivated by their potential applications in molecular-level sensors, switches and memory devices.¹ Large numbers of polymeric and polynuclear compounds with two-step spin transitions have been reported, behaviour that is associated with relatively strong covalent bonds from the ligands that bridge the metal centres. In the case of mononuclear SCO compounds, the cooperative interactions can be derived from hydrogen bonds, which are often mediated through anions or solvent molecules. The first two-step Fe(II) spin-crossover compound, $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{2-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOH}$ (pic = picolylamine), in which hydrogen bonds play an important role in the spin transition was discovered by Gülich and co-workers in 1985.² In terms of relevance to the present work, we note that Morgan and co-workers reported an example of a concerted two-step SCO and symmetry breaking in a d^5 ion for the Fe(III) salt $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{L})]\text{ClO}_4$ but that neutral mononuclear ferric compounds with wide hysteresis, two-step spin transitions have not been intensively studied.³

The aim of the present study was to design a mononuclear ferric compound that exhibits dielectric, spin-crossover and photochemical properties. Multifunctional SCO materials that simultaneously respond to electric and magnetic stimuli have attracted increasing attention in recent years. Herein we report the photo-responsive compound, $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{H-5-Cl-thsa-Me})(\text{5-Cl-thsa-Me})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (H₂-5-Cl-thsa-Me = 5-chlorosalicylaldehyde methylthiosemicarbazone) (**1**), that exhibits a two-step spin transition and dielectric anomalies. For the H₂-5-Cl-thsa-Me ligand, we note that an anionic SCO compound based on the H₂-5-Br-thsa ligand has been reported by Boillot and coworkers and characterized using powder X-ray diffraction.

Experiments

The Schiff base ligand 5-Cl-thsa-Me (2 mmol, 0.548 g) and DMA (4 mmol, 0.45 g in MeOH) were reacted in 50 mL of methanol and 5 mL of water at 80°C and 1 mmol $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ was slowly added to the refluxing mixture. After 8 h, the reaction was cooled to room temperature and left to stand overnight. The resulting black precipitate was collected and washed with acetone/water and then dried under vacuum for 4 h. Single crystals suitable for X-ray diffraction had deposited in the bottom of flask. Yield is ~ 92%. Elemental analysis (%) for compound **1**: Calc. (found) for $\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{O}_3\text{N}_6\text{S}_2\text{Cl}_2\text{Fe}$: C 38.73% (38.45%), H 3.43% (3.33%), N 15.05% (15.00%).

Results and Discussion

As depicted in Fig. 1a, the asymmetric unit of **1** consists of one Fe(III) centre, mono-deprotonated H-5-Cl-thsa-Me and di-deprotonated 5-Cl-thsa-Me ligands, and an uncoordinated water molecule. The Fe(III) metal centre is six-coordinate and at 110 K the Fe–N and Fe–S bond distances are 1.933(5)/1.948(5) Å and 2.2389(15)/2.2566(16) Å, respectively, indicating a low spin state for Fe(III). At room temperature the Fe–N and Fe–S bond distances are elongated, namely they are 2.111(10)/2.124(9) Å and 2.391(4)/2.453(4) Å,

respectively, which is indicative of a high spin state for Fe(III). The structure of this intermediate state was further probed at 260 K using both synchrotron and Mo(K α) X-ray radiation; for Mo(K α) diffraction the Fe–N and Fe–S bond distances are 1.999(8)/2.016(9) Å and 2.308(4)/2.338(4) Å, respectively whereas for the synchrotron diffraction data, the distances are 2.034(4)/2.030(4) Å and 2.3051(16)/2.3465(16) Å, respectively. These results are clear evidence of the structural transformation between high-spin (HS) and low-spin (LS) states but the structure is averaged so that the independent ½HS/½LS coexistence could not be observed.

Magnetic susceptibility data for compound **1** acquired on a sample obtained from a bulk reaction revealed that χT (3.89 cm³ K mol⁻¹) is slightly lower than that expected for one high spin Fe(III) metal centre (4.375 cm³ K mol⁻¹) at 300 K if one assumes that $g = 2$. With decreasing temperature, χT is nearly constant down to 275 K and then undergoes a two-step transition as shown in Fig. 1b. The transition temperatures of the two steps were calculated as $\delta(\chi T)/\delta T$; $T_c(\downarrow)$ to be 270 K and 245 K in the cooling mode and $T_c(\uparrow) = 249$ K and 278 K in the heating mode.

The hysteresis widths are 4 and 8 K for the two-step spin transition. It is important to note that the purity and crystallinity of the bulk samples were confirmed using powder X-ray diffraction analysis.

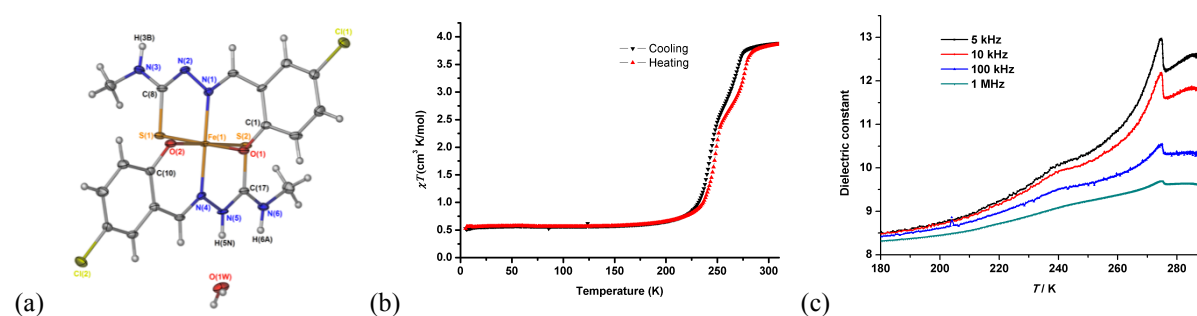


Fig. 1 (a) Unit cell structure of compound **1** at 110 K. (b) Magnetic susceptibility of compound **1** from 5 to 300 K. (c) Dielectric constant vs T plot of compound **1** under different frequencies.

Temperature-dependent dielectric constant measurements of compound **1** revealed dielectric anomalies at approximately 270 and 240 K upon cooling at high frequencies, which is consistent with that of the DSC anomalies and the spin transition temperatures. As shown in Fig. 1c, an increase of dielectric constant with increasing temperature was observed. The first anomaly temperature shifts to higher temperature with an increase in frequency. From the dielectric losses plot, two-step anomalies are observed at 1 MHz. The dielectric hysteresis was not obtained for compound **1** because of the relatively weak cooperativity showing a small magnetic hysteresis loop.

References

- (a) P. Gülich, *Nucl. Instrum. Meth. B*, 1993, **76**, 387. (b) M. A. Halcrow, *Spin-Crossover Materials*, WILEY-VCH, 2013. (c) K. S. Murray, H. Oshio and J. A. Real, Special Issue: Spin-Crossover Complexes (Cluster Issue) *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2013, 5-6, 574-1067.
- S. Decurtins, P. Gülich, K. M. Hasselbach, A. Hauser and H. Spiering, *Inorg. Chem.*, 1985, **24**, 2174.
- M. Griffin, S. Shakespeare, H. J. Shepherd, C. J. Harding, J. F. Létard, C. Desplanches, A. E. Goeta, J. A. K. Howard, A. K. Powell, V. Mereacre, Y. Garcia, A. D. Naik, H. Müller-Bunz and G. G. Morgan, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2011, **50**, 896.

グルコース連結ベンゼンチオールを用いて創製した 金クラスターに関する分光研究

(鹿児島大院理工) ○青木 龍太郎, 神長 暁子, 岡村 浩昭, 蔵脇 淳一

Spectroscopic Studies on Gold Nanoclusters Prepared by Using Benzenethiol Bearing Glucose

(Kagoshima Univ.) ○Ryutaro Aoki, Akiko Kaminaga,
Hiroaki Okamura, Junichi Kurawaki

【序】

金原子が数個からなる金クラスターのエネルギー準位は、量子サイズ効果により離散化されており、そのサイズにより異なる波長領域において発光を示す。その特異的な電子遷移を利用して、バイオセンサー、太陽電池、触媒など幅広い方面への応用が期待されている。金クラスターの創製法は数多く報告されているが、これらの創製法は多段階の反応ステップ、複数の保護剤、還元剤を使用しているため、簡便な金クラスターの創製法の開発が必要である。さらに、金クラスターを機能性分子で保護することで、金クラスターに新たな機能を付与することも期待できる。我々は末端にグルコースを有するベンゼンチオール誘導体を合成し、合成したベンゼンチオール誘導体と塩化金酸水溶液を混合するだけで一段階でのグルコース連結ベンゼンチオール保護金クラスターの調製に成功したのでその結果について報告する。

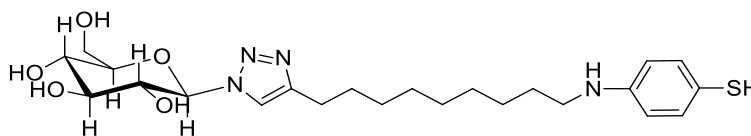


図 1. グルコース連結ベンゼンチオールの分子構造

【実験】

有機溶媒として、N,N-ジメチルホルムアミド (DMF)、ジメチルスルホキシド (DMSO)、エタノール (EtOH)、メタノール (MeOH) を用い、グルコース連結ベンゼンチオールの濃度が 0.4 mM の一定となるようにそれぞれの有機溶媒 (10 mL) に溶かした。そこに 48.6 mM の

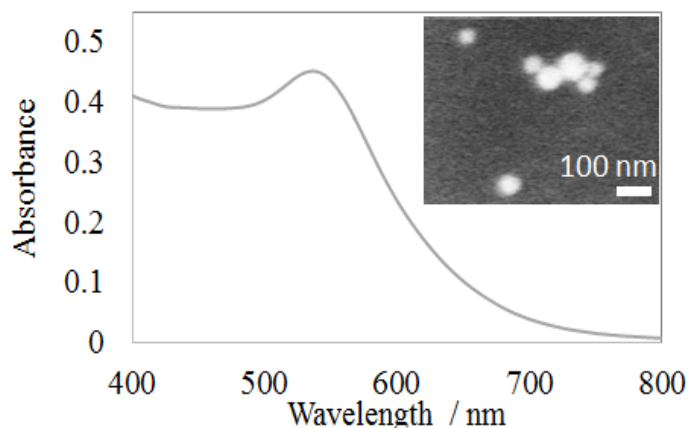


図 2. 水 / DMF 混合溶媒(水 40 vol %)中の AuNP の吸収スペクトルと SEM 画像

塩化金酸水溶液を 20.6 μL 添加し、3 分間攪拌した後に試料の吸収スペクトルや発光スペクトルを測定した。

【結果と考察】

今回用いた 4 種類の溶媒において AuC 由来の発光スペクトルが観測され、DMSO、DMF、EtOH、MeOH の順に発光波長が 516、518、523、527 nm へと長波長にシフトし、さらには溶媒の種類に依存するという結果が得られた。ジェリウムモデル¹⁾を用いて見積もった AuC のサイズは、金原子 12~13 個であった。また MeOH、EtOH の系では反応後すぐに AuNP が生成し、表面プラズモン由来の吸収バンドが確認でき、AuC や AuNP の調製は溶媒の極性等に依存していると推察される。また、 $\text{H}_2\text{O}/\text{DMF}$ の 2 成分混合溶媒系では、 H_2O の vol% が 30~40 % のときに 530 nm 付近に AuNP 由来の吸収バンドが観測されるという興味ある結果が得られた。DMSO についても類似の結果が得られ、溶媒を使い分けることにより選択的に AuC あるいは AuNP を創製できることが示された。

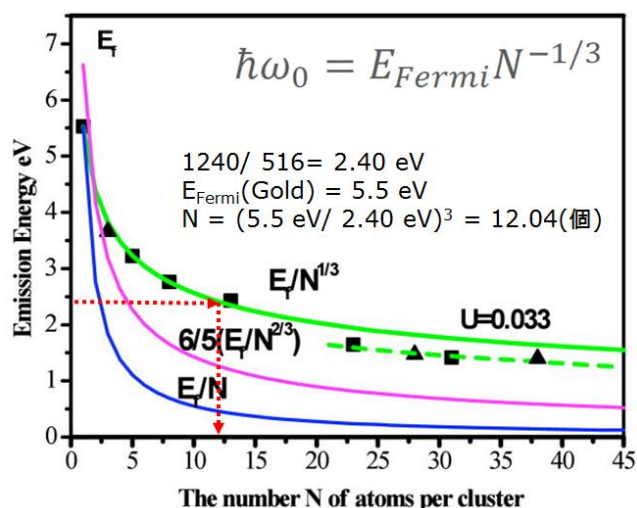


図 3. ジェリウムモデルによる AuC のサイズの見積もり

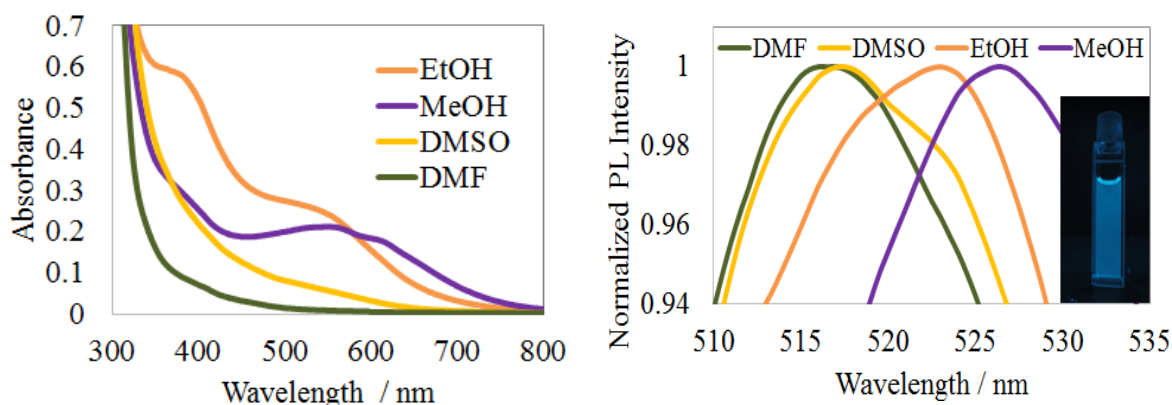


図 4. 4 種類の有機溶媒中における AuC、AuNP の吸収スペクトルと発光スペクトル

【参考文献】

1. J. Zheng, P. R. Nicovich, R. M. Dickson, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **58**, 409 (2007).

Generation and reactivity of NiCr clusters

(The University of Tokyo) ○Michał Piotr Kwiatkowski,
Ken Miyajima, Fumitaka Mafuné

Introduction

Bimetallic alloy clusters of ubiquitous metals represent one of the most promising way towards new catalytic systems. Metal mixing (alloying) can significantly modify the catalytic activity and selectivity. However, how alloying modifies reactivity behavior is still an open question. Does it just change the cluster distribution of a given metal which otherwise retains its reactivity, or does it change the local bonding geometry (structure effect), or modify the reactivity of the metal atoms? This work is our first step toward the study of cationic NiCr bimetallic clusters which contains 70 wt% of Ni and 30 wt% of Cr. Since Kaldor and co-workers [1] published experimental data on generation of neutral NiCr alloy clusters in gas phase no experimental data are available according to our best knowledge. Moreover, in contrast to several theoretical published works, no data on NiCr oxide clusters in gas phase were published either.

Experimental

Experimental apparatus and measurement techniques have been described in details in previous work on nickel oxide clusters [2]. Briefly, NiCr alloy clusters were generated by laser vaporization of Ni_{0.7}Cr_{0.3} alloy rod within the supersonic beam from a solenoid pulsed valve and NiCr⁺ cations were detected by using TOF-MS. Reaction with molecular oxygen and nitrous oxide were investigated, in order to reveal basic mechanism of reactivity of these bimetallic alloy cluster cations which can be a potential substitute to the widely used rare metal.

Results and discussion

Figure 1 shows the experimentally observed cluster distribution of Ni_xCr_y⁺ up to $x + y = 23$ of total number of atoms in the clusters. Qualitative peak assignment of experimental data is well correlated with the alloy source component ratio (Ni_{0.7}Cr_{0.3}).

We examined the reactions of NiCr⁺ cluster cations with molecular oxygen and nitrous oxide at minimum concentration where oxide products intensity is high enough to observe, and at high concentration where reactions are dominated by multi-collision with reactant gas.

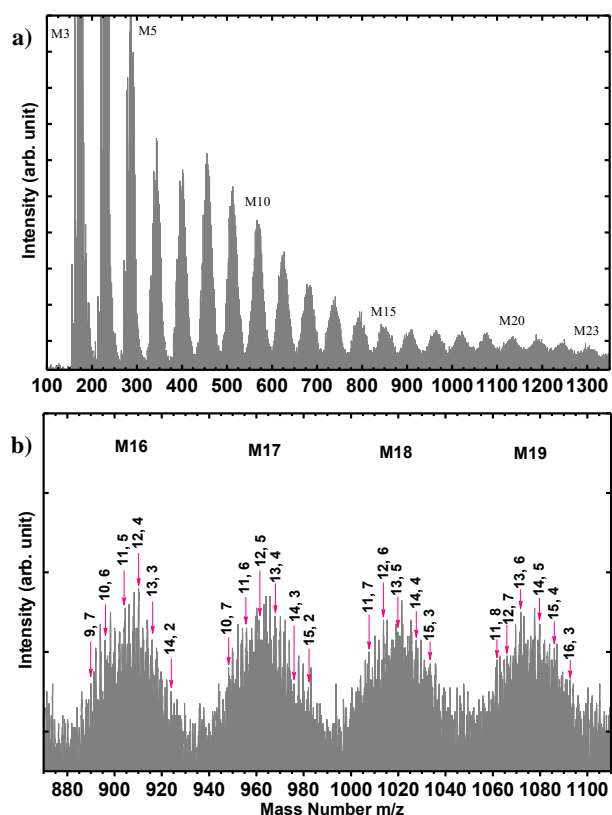
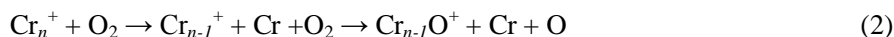


Fig.1 Mass spectra of the Ni_xCr_y⁺ alloy clusters: a) experimental spectrum with range M 3-23 of total number of cluster components, where M = x + y, b) spectrum with selected m/z range.

The initial stages of oxidation with 0.1 torr O₂ are favored formation of the cluster dioxides:

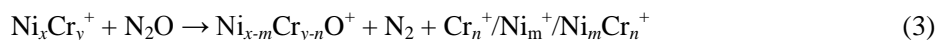


As the O₂ partial pressure of the reactant gas increase, the multioxides Ni_xCr_yO_z tend to be formed. It is well known in literature [3, 4] that the initial state of the oxidation of Cr_n⁺ and Ni_m⁺ clusters is the cluster dioxides formation, and with rising O₂ concentration the dominant products are switched to multioxides, which is similar to the NiCr case. However, the generation mechanism of Cr⁺ and Ni⁺ oxides is verified as the dissociative chemisorption mechanism, e.g.:



Comparing it with NiCr⁺ oxidants formation, where even the same type of oxide products are formed in low and high oxygen concentration, no any evidence of dissociative chemisorption mechanism was observed in our experimental conditions. Moreover, as it is shown in reactivity map in Figure 2a for low O₂ concentration it seems to be a kind of “reactivity barrier” for the large clusters. Small Ni_xCr_y⁺ clusters (x + y = 2-9) are much more reactive with molecular oxygen, which indicates the reactivity size dependence.

In the N₂O case, oxygen transfer reaction was occurred:



It is clear that the clusters oxides formed even at minimum N₂O concentration dissociate by sequential loss of chromium or nickel atoms or “cluster fragments”, Ni_mCr_n, where n, m << x, y. Dissociative chemisorption of the atomic oxygen on the cluster surface heats the cluster strongly and dissociation ensues. Relatively high ratio of small Ni_xCr_y⁺ clusters in Figure 2b is a result of rising number of “cluster fragments” by dissociative chemisorption in N₂O reaction, while rich mono-oxides of these small NiCr⁺ clusters was observed.

Moreover, by post heating experiment (experimental procedure was described in previous work as well [2]) were verified that oxygen are considered to bind strongly to NiCr⁺, which indicate that NiCr⁺ oxides are stable structures even at high temperature conditions (up to ~500°C).

NiCr cluster in gas phase have definitely different catalytical properties than their monocomponents Ni and Cr clusters, which make these bimetallic clusters developmental subject of future study.

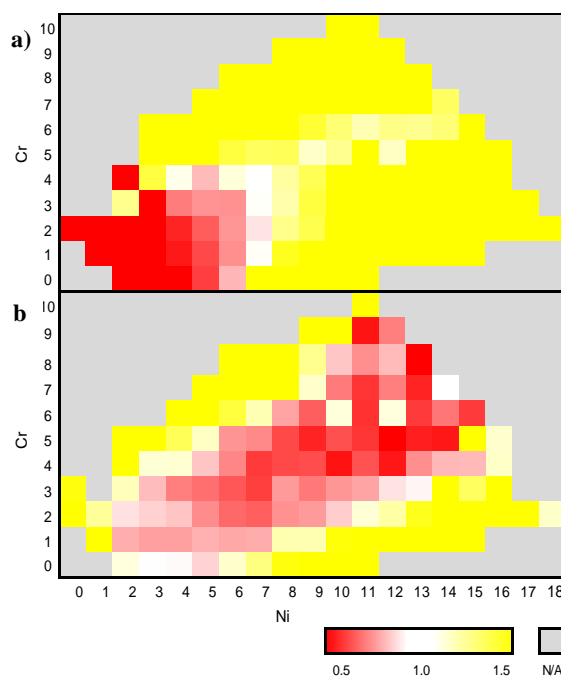


Fig.2 Color maps for the bare Ni_xCr_y⁺ alloy clusters ratio of clusters integrated intensity: a) ratio with/without reaction with O₂ $I_{\text{withO}_2}/I_{\text{withoutO}_2}$, b) ratio with/without reaction with N₂O = $I_{\text{withN}_2\text{O}}/I_{\text{withoutN}_2\text{O}}$. Partial pressure for O₂ and N₂O was 0.1 and 1 torr, respectively.

1. E.A. Rohlfing, D.M. Cox, R. Petkovic-Luton, A. Kaldor, “Alloy cluster beams: nickel/chromium and nickel/aluminium”, J. Phys.Chem. 1984, 88(25), 6227-6231.
2. K. Sakuma, K. Miyajima, F. Mafuné, „Oxidation of CO by nickel oxide clusters revealed by post heating”, A, 2013, 117(16), 3260-3265.
3. J.B. Griffin, P.B. Armentrout, “Guided ion beam studies of the reactions of Cr_n⁺ (n = 2-18) with O₂: chromium cluster oxide and dioxide bond energies”, J. Phys. Chem., 1998, 108(19), 8062-8074.
4. D. Vardhan, R. Liyanage, P.B. Armentrout, “Guided ion beam studies of the reactions of Ni_n⁺ (n = 2–18) with O₂: Nickel cluster oxide and dioxide bond energies”, J. Chem. Phys. 2003, 119(8), 4166-4178

1P038

外部電場によって配列する液晶結合金ナノロッドの 小角 X 線散乱および表面増強ラマン散乱測定

(愛知教育大¹・千葉大院融合²・日大文理³)

○河内恵理佳¹, 堀田裕康¹, 森田剛², 畠山義清³, 西川恵子², 日野和之¹

Small angle X-ray scattering and surface-enhanced Raman scattering measurements of liquid-crystal-capped gold nanorods aligned by an external electric field

(Aichi Univ. of Edu.¹, Grad. Sch. of Adv. Integ. Sci., Chiba Univ.², Col. of Hum. and Sci., Nihon Univ.³)

○Erika Kochi¹, Hiroyasu Hotta¹, Takeshi Morita², Yoshikiyo Hatakeyama³,
Keiko Nishikawa², Kazuyuki Hino¹

【序】我々は、電場応答性の高いシアノビフェニル系液晶のアルキル末端をチオール化した分子 (HS8OBPCN, 図1) が金ナノロッドに対して、① ロッド末端に選択的に結合することを可視・近赤外光吸収スペクトル測定によって、② ナノロッド間に配列相互作用がはたらくことを小角 X 線散乱 (SAXS) 測定によって確認している。これらの結果をもとに、外部電場によって金ナノロッドの配列およびその光学特性を制御することが本研究の目的である。これまでに、液晶結合金ナノロッドの DMF 溶液に対して、外部電場を印加する前後で SAXS 強度が大きく変化することを確認した。しかしながら、十分な再現性が得られておらず、他の手法を用いて外部電場の印加前後の変化を確認することが課題であった。そこで今回は、電場印加前後での SAXS 強度の変化について再現性を確認するとともに、別の測定手法として表面増強ラマン散乱 (SERS) 測定を行い、電場印加による配列構造の変化について検討した。

また、SERS 測定を補完するために、フーリエ変換型赤外吸収 (FT-IR) 測定を行い、金ナノロッドに液晶および界面活性剤分子が結合していることを確認した。

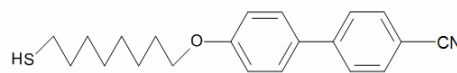


図1. HS8OBPCN の構造

【実験】(1) シード成長法：塩化金酸 (HAuCl₄) 水溶液にセチルトリメチルアンモニウムブロマイド (CTAB) 水溶液を加え、テトラヒドロホウ酸ナトリウム (NaBH₄) を加えて塩化金酸イオンを還元し、金ナノ粒子を生成させた (Seed 溶液)。HAuCl₄ と CTAB の水溶液に規定量の AgNO₃ 水溶液を加え、さらにアスコルビン酸水溶液を加えて Au(I)に還元した (Growth 溶液)。続いて、Growth 溶液に少量の Seed 溶液を加え、攪拌後静置するとシード粒子が一次元方向に成長し、長さ数十 nm の金ナノロッドが生成した。

(2) 配位子置換法：調製した金ナノロッド水溶液に HS8OBPCN のクロロホルム溶液を加え攪拌し、CTAB を置換した。それから遠心分離により沈殿物を回収した。

(3) SAXS 測定：液晶分子が結合した金ナノロッドの DMF 溶液を調製し、フォトンファクトリー-BL-6A で SAXS 測定を行った。専用セル中の溶液に対して電場を印加しない場合 (OFF) と電場を印加した場合 (ON) で測定を行った。得られた散乱プロファイルを解析し、電場印加の効果を調べた。電場強度は、 $\sim 1.1 \times 10^6$ V/m に設定した。

(4) SERS 測定：専用セル中の液晶結合金ナノロッドの DMF 溶液に対して、電場を印加しない場合 (OFF) と電場を印加した場合 (ON) で SERS 測定を行った。光源は励起波長 785 nm

の赤外発光ダイオードレーザーを使用し、電場強度は $\sim 8.9 \times 10^5$ V/m に設定した。

(5) FT-IR 測定 : KBr 法を用いて、液晶結合金ナノロッドの固体試料に対して FT-IR 測定を行い、検出されたスペクトルのピークから金ナノロッドに結合している分子を同定した。

【結果と考察】図 2 に、液晶分子が結合したアスペクト比 4 の金ナノロッド溶液の SAXS 強度を散乱パラメーターに対して示す。電場 OFF に対して、電場 ON の場合に SAXS 強度が 6.4 %減少した。この減少は以前の測定結果と対応した。さらに今回、再び電場 OFF にしたときに SAXS 強度が元に戻ることを確認した。これは、電場変化が凝集によるものではなく、集合構造の変化によるものであることを示している。

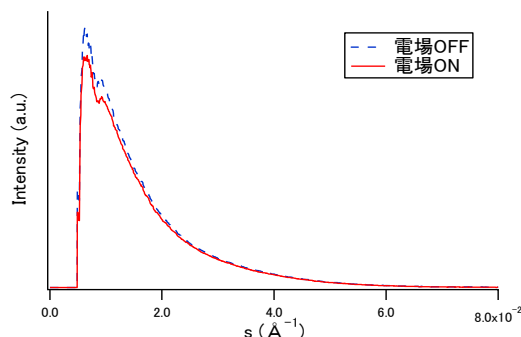


図 2. アスペクト比 4 の液晶結合金ナノロッド溶液の散乱プロファイル

次に、液晶結合金ナノロッドの DMF 溶液に対し

て SERS 測定を行った。液晶分子の C-N 伸縮振動に対応する 2223 cm^{-1} のピークを確認したことから、ナノロッドに液晶分子が結合していることが分かる。しかしながら、この溶液に対して電場を印加しても、印加の前後で SERS 強度の増強やピークのシフトといった変化は見られなかつた。

SERS 測定を補完するために、液晶結合金ナノロッドの固体試料に対して FT-IR 測定を行った (図 3)。液晶分子のスペクトルに見られる 2236.7 cm^{-1} のピークが C-N 伸縮振動に帰属でき、これが金ナノロッドのスペクトルにも見られることから、金ナノロッドに十分に液晶分子が結合していることが分かる。ここで、配位子置換法によって回収された金ナノロッド試料の重量から、液晶分子が結合した金ナノロッドには CTAB が残存して結合していることが明らかである。ところが、CTAB の IR スペクトルに見られる $2917, 1480, 938, 730 \text{ cm}^{-1}$ 付近に見られるピークは、金ナノロッドに結合すると強度が減少してブロード化することが分かった。

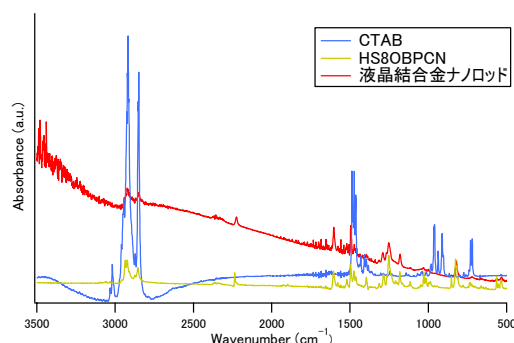


図 3. アスペクト比 4 の液晶結合金ナノロッドと結合分子の IR スペクトル

【今後の課題】今回、液晶結合金ナノロッドの DMF 溶液に対して、電場の印加による SAXS 強度の減少を確認することができた。溶液中の金ナノロッドは、電場の印加によって集合構造が変化すると考えられる。しかしながら、この測定では非常に大きな強度の電場を印加するため、試料を入れたセルの周りで通電を起こすことが多く、セルの設計には改善すべき点が残っている。また、SERS 測定では、レーザー照射プローブと電場を印加するための電極とが非常に近接しており、装置側への放電を防ぐために強い電場を印加することが困難となっている。今後の課題として、① セル幅を小さくして試料の単位体積当たりにかかる電場強度を稼ぐこと、② 通電を起こしにくい設計のセルを作製することが挙げられる。

芳香族炭化水素への酸素吸着と電気伝導への影響

(阪大院理) 木下啓二、川上貴資、吉村翔平、北河康隆、山中秀介、奥村光隆

Electronic conductivity of aromatic hydrocarbons can be affected
by adsorbing triplet oxygen molecule.(Graduate School of Science, Osaka University) Keiji Kinoshita, Takashi Kawakami,
Shohei Yoshimura, Yasutaka Kitagawa, Shusuke Yamanaka, Mitsutaka Okumura

【序】半導体デバイスは微細化によりその集積度を向上させることで性能向上やコストダウンなどを実現してきた。現在では 20nm ほどの線幅を持つデバイスも登場している。しかし、これ以上の微細化ではこれまで想定されていなかった問題が顕著に表れる。トンネル効果によるリーク電流や界面散乱による電気抵抗の急激な増加などである。こうした問題から新材料によるデバイスの実現が期待されており、分子デバイスが候補の一つである。

分子デバイス材料として多環芳香族炭化水素が注目されており、電気伝導性、光吸収などの特性において非局在化した π 電子が重要な役割を担う。分子をデバイスに応用するにはこうした特性を制御することが重要であるが化学修飾による制御も盛んに研究されている。分子デバイスを実現する上で、こうした機構を解明することは非常に重要である。本研究は zethrene 分子に着目し電気伝導特性を理論的に解析することを目的とした。また、我々のこれまでの研究で、zethrene 分子が酸素分子を化学吸着する可能性を示している[1,2]。これにより電気伝導性がどう影響されるかを調べた。

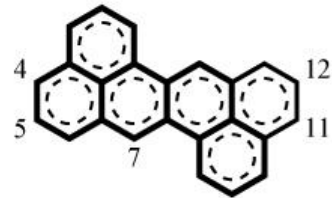


Fig.1. zethrene 分子と置換および吸着位置。HOMO は 4,11 位に大きな成分を持つ。

【モデル】 zethrene 分子の水素（4,11 位および 5,12 位）を thiol 置換し、電極に接続したモデルを用いて電気伝導度を計算した。thiol 置換は 4,11 位および 5,12 位置換の 2 通りを考えた。電極には Au_7 クラスタを用い、水素を外した thiol の S 原子を hollow サイトへ接続した。

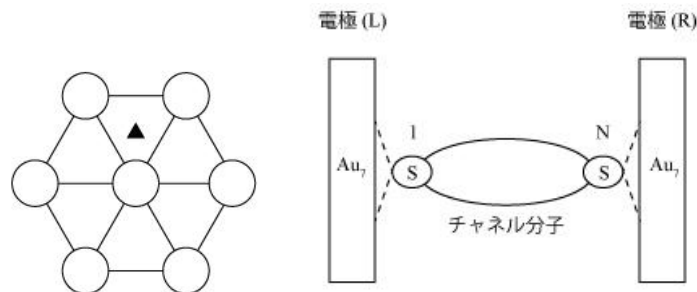


Fig.2.左は平面状の構造を持つ Au_7 クラスタと接続サイト (▲) を示した。Thiol 置換した zethrene を右のように電極に接続することで、分子デバイスのモデルとした。

【計算】まず、UB3LYP/6-31G**を用いて zethrene dithiol の構造最適化を行った。次に S-H の H を外して金電極に取り付けた。S-H 間距離は 4,11-および 5,12-zethrene dithiol でそれぞれ 2.7Å、2.4Å であった。開殻系に拡張した Green 関数法[3]を用いてこのモデルの電気伝導度を計算した。次に 7 位に基底状態の三重項酸素分子を吸着 (Fig.3) させ、電気伝導度の変化を求めた。酸素が吸着した状態では酸素上、および zethrene 上にスピン分極が起こるためこの手法を用いることが不可欠である。これらと比較することで酸素分子の吸着が zethrene 分子の電気伝導に与える影響を調べた。

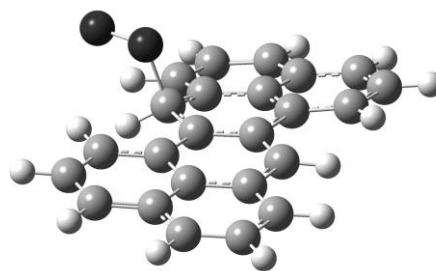


Fig.3. zethrene の 7 位に酸素分子が吸着した状態。吸熱的に吸着し superoxo 状の構造になる。反応熱は 4,11-zethrene で 12.51kcal/mol、5,12-zethrene で 13.28kcal/mol である。7 位の炭素原子が sp^3 混成になるため平面状だった zethrene 分子は折れ曲がる形になる。

【結果・考察】単分子の電気伝導には結合の強さを表すパラメータ γ 値が大きく寄与する。用いた 4 つのモデルの γ 値および 1V における電流値を Table1 に示す。4,11-zethrene dithiol では左右の電極双方との相互作用において α 軌道の γ 値が大きな値を持っており、電流値も大きな値を示している。一方 β 軌道は右側の電極との相互作用が弱く、電流は著しく低下している。5,12-位を置換したモデルでは α 、 β ともに右側の電極との相互作用が弱く、 $\sim 10^{-5}$ 程度の電流しか流れない。これは HOMO が 4,11 位に大きな成分を持つためだと考えられる。酸素を 7 位に吸着させた場合は 4,11-zethrene dithiol においては大幅な γ 値、電流値の現象が見られた。一方、5,12-zethrene dithiol では若干上昇した。その他、軌道の重なり等の詳細な解析については当日報告する。以上の結果から 4,11-zethrene dithiol は酸素の吸着に対する電流値の変化の幅が大きく、on-off の切り替えスイッチとして応用できると期待できる。

Table 1 α および β 軌道の γ 値と I_{ζ} における電流値。

	4,11-		5,12-		4,11- (with O ₂)		5,12- (with O ₂)	
	α	β	α	β	α	β	α	β
$\gamma_{LI,\sigma}$ /eV	0.051	0.024	0.027	0.030	0.006	0.001	0.254	0.083
$\gamma_{NR,\sigma}$ /eV	0.044	0.009	0.005	0.005	0.168	0.072	0.031	0.013
I /nV	2.6×10^{-2}	3.2×10^{-4}	2.4×10^{-5}	2.8×10^{-5}	1.5×10^{-4}	7.8×10^{-7}	1.8×10^{-3}	5.7×10^{-5}

参考文献

- [1] Keiji Kinoshita, Toru Saito, Akira Ito, Takashi Kawakami, Yasutaka Kitagawa, Shusuke Yamanaka, Kizashi Yamaguchi, Mitsutaka Okumura, Polyhedron, 30 (2011) 3249.
- [2] K. Kinoshita, T. Kawakami, S. Yoshimura, Y. Kitagawa, S. Yamanaka, M. Okumura, Mol. Phys., submitted.
- [3] Y. Nakanishi, T. Matsui, Y. Kitagawa, Y. Shigeta, T. Saito, Y. Kataoka, T. Kawakami, M. Okumura, K. Yamaguchi, Bull. Chem. Soc. Jpn. 84 (2011) 366.

配位子交換と逆相カラムの駆使による二種類のチオラートにより保護された金属クラスターの精密かつ系統的な合成法の確立

(東理大院総合化学) ○新堀佳紀・松崎未来・根岸雄一

Precise and systematic synthesis of metal clusters protected with two kinds of thiolate ligands
(Tokyo University of Science) ○Yoshiki Niihori, Miku Matsuzaki, and Yuichi Negishi

2nm 以下のサイズを有する小さな金属クラスターは、対応するバルク金属では見られないサイズ特異的な物理的/化学的性質を発現させることから、ナノテクノロジーを支える新規機能性材料として大きな注目を集めている。なかでも、チオラートによって保護された金属クラスター ($M_n(SR)_m$) は安定化学物質として取り扱うことができるため、材料として高い可能性を秘めている。1994 年のチオラート保護金クラスター ($Au_n(SR)_m$) に関する最初の報告以降、 $M_n(SR)_m$ については幅広い分野にて精力的に研究が取り組まれ、特に $Au_n(SR)_m$ を中心に、その合成技術は目覚ましい進展を見せている。複数の高分解能サイズ分離法及び化学組成評価法が確立され、これにより、 $Au_n(SR)_m$ を化学組成の規定された一つの化合物として取り扱うことが可能となった。 $Au_{25}(SR)_{18}$ 、 $Au_{38}(SR)_{24}$ 、 $Au_{144}(SR)_{60}$ などの安定クラスター (魔法クラスター) が見いだされ、それらをサイズ選択的かつ大量に合成する方法も確立された。相次ぐ単結晶 X 線構造解析の成功により、 $Au_n(SR)_m$ の幾何構造が明らかになり、そうした実験結果と理論研究により、一部の $Au_n(SR)_m$ には光学異性体が存在することが明らかになった。非常に最近になり、 $Au_{38}(SR)_{24}$ については、そうした光学異性体さえも分離する方法が確立されている。このように、近年では、金属クラスターを精密かつ自在に合成する技術が確立されつつある。

一方、こうした $M_n(SR)_m$ を機能化する上で、周りを被う配位子の化学組成を制御することは極めて有効な手段である。 $M_n(SR)_m$ の一部の配位子を他のチオラートで置換すると、 $M_n(SR)_m$ の化学的/物理的性質を変化させることが可能である。さらに、機能性チオラートの導入により、触媒能や分子認識能などの機能付与や、金属クラスターの基板上への規則的な配列、電極間への配置なども可能となる。しかしながら、配位子に複数種類のチオラートを用いたクラスター合成では、限られた例を除き、多くの場合は、配位子の化学組成には分布が生じてしまう。 $M_n(SR)_m$ について、機能の厳密制御や、精密配列/配置を実現するためには、配位子の化学組成が制御されたクラスターを精密に合成する技術を新たに確立することが不可欠である。

本研究では、二種類のチオラートを配位子にもつ $PdAu_{24}$ クラスターを精密かつ系統的に合成することに初めて成功した¹⁾。こうした合成は、配位子の化学組成に分布をもつ金属クラスターを逆相カラムとグラディエントプログラムを組み合わせた高速液体クロマトグラフィー (HPLC) により高分解能で分離することにより実現した。こうした方法は、他の配位子の組み合わせからなるクラスターや他の金属コアを有するクラスターに対しても適用可能であり、汎用性の高い方法であることが示された。

二種類のチオラートに保護された $PdAu_{24}$ クラスター²⁾は、ドデカンチオラートを配位子とした $PdAu_{24}(SC_{12}H_{25})_{18}$ ³⁾を、溶液中にて他のチオール (4-tert-butyl benzyl mercaptane (BBSH)、 $C_6H_{13}SH$ 、 $C_{10}H_{21}SH$ 、 $C_{16}H_{33}SH$ 、もしくは PhC_2H_4SH) と反応させることにより合成した (配位子交換反応)。こうして合成された $PdAu_{24}$ クラスターにおいては、配位子の化学組成はある分布幅を持っている (図 1(a))。そうした一連のクラスターにおいて、異なる化学組成をもつクラスター間では、表面の極性が異なっていると考えられる。逆相カラムを用いた HPLC は、極性の異なる金属クラスターの分離に対して極めて有効な手段である⁴⁾。そこで、本研究では、そうした方法に工夫を施すことで、二種類の配位子を保護分子にもつ $PdAu_{24}$ クラスターの高分解能分離を行った。

以下ではまず、図 1(a)の分布をもつ $PdAu_{24}(SC_{12}H_{25})_{18-n}(SBB)_n$ ($n = 6-16$) の高分解能分離について述べる。高分解能分離は、次の 2 つのステップにより行った。まず、全てのクラスターを一度、固定相 (カラム) に吸着させた。具体的には、クラスターが溶解しな

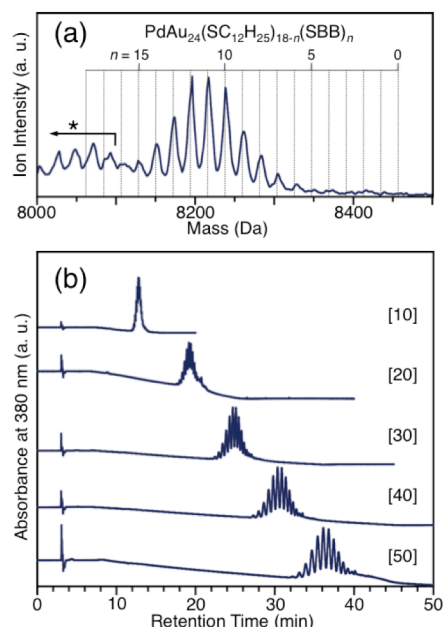


図 1. (a) Negative ion matrix-assisted laser desorption/ionization (MALDI) mass spectrum of $PdAu_{24}(SC_{12}H_{25})_{18-n}(SBB)_n$ with the distribution of $n = 6-16$. The asterisk indicates laser-induced fragments. (b) Chromatograms of $PdAu_{24}(SC_{12}H_{25})_{18-n}(SBB)_n$ ($n = 6-16$) at each gradient program. The label (e.g., [10]) in the figure indicates the time (in minutes) taken to fully replace the mobile phase with THF.

いメタノール(CH₃OH)を移動相とし、そこにクラスターを含む懸濁液を注入することで、クラスターを固定相に吸着させた。次に、吸着したクラスターを固定相から少しずつ溶出させた。具体的には、グラディエントプログラムにより、移動相を純 CH₃OH からテトラヒドロフラン(THF)へと連続的に置換した(直線グラディエントモード)。PdAu₂₄(SC₁₂H₂₅)_{18-n}(SBB)_n は THF に溶解するため、移動相の [THF]/[CH₃OH]濃度比が向上すると、PdAu₂₄(SC₁₂H₂₅)_{18-n}(SBB)_n は徐々に移動相に溶出してくる。この際、アルキル鎖の SC₁₂H₂₅ よりもベンゼン環を含む SBB の方が極性が高いため、SBB を多く含む PdAu₂₄(SC₁₂H₂₅)_{18-n}(SBB)_n がより早く移動相に溶出することになる(保持時間が短くなる)。こうした2つのステップが鍵となり、PdAu₂₄(SC₁₂H₂₅)_n(SBB)_{18-n} の高分解能分離が可能となった。

図 1(b)に、PdAu₂₄(SC₁₂H₂₅)_{18-n}(SBB)_n のクロマトグラムの移動相の置換時間依存性を示す。図中の[10]は、移動相の置換に10分の時間をかけた実験であることを示している。置換時間が10分の時には、保持時間が11.5分の位置にピーク群が観測された。この段階では、ピーク群に含まれる各ピーク間の保持時間の差は少なく、各ピークは大きな重なりを見せている。移動相の置換にかかる時間を長くすると、クラスターは移動相へゆっくりと溶出されるようになり(保持時間が長くなり)、それに伴い、各ピーク間の保持時間に大きな差が生じ、各ピーク間の重なりも徐々に減少していった。置換時間が40分以上の時には、ピーク分離は明瞭になり、そのピーク分布はMALDI質量スペクトル(図 1(a))のそれとよく似たものとなった。各ピーク部分を分取し、その質量スペクトルを測定した結果、各ピークには一つの化学組成のクラスターのみが含まれていることが明らかになった。このことは、こうした方法によって、配位子の化学組成の異なるPdAu₂₄(SC₁₂H₂₅)_{18-n}(SBB)_n が高分解能で分離されたことを示している。同様な分離・分取実験を、様々な分布を持つPdAu₂₄(SC₁₂H₂₅)_{18-n}(SBB)_n に対して行った。その結果、いずれの分布のクラスターも高分解能で分離され、全ての配位子の組み合わせ(n = 0-18)のPdAu₂₄(SC₁₂H₂₅)_{18-n}(SBB)_n が高純度で単離された(図 2)。このようにして、二種類のチオラートにより保護されたPdAu₂₄(SC₁₂H₂₅)_{18-n}(SBB)_n を、“配位子の化学組成まで含めて”、精密かつ系統的に合成することに初めて成功した。

こうした分離法の汎用性について検討するために、他の配位子の組み合わせを持つPdAu₂₄ クラスターについても同様な実験を行ってみた。その結果、PdAu₂₄(SC₁₂H₂₅)_{18-n}(SC₂H₄Ph)_n と PdAu₂₄(SC₁₂H₂₅)_{18-n}(SC₆H₁₃)_n についても同様な高分解能分離が観測された。このことは、本手法は、PdAu₂₄(SC₁₂H₂₅)_{18-n}(SBB)_n のみに適用可能なわけではないことを示している。SC₁₂H₂₅ と SC₂H₄Ph、及び SC₁₂H₂₅ と SC₆H₁₃ 間では、配位子間の極性が大きく異なるため、配位子の化学組成の変化はクラスターの溶媒(移動相)への溶解度を大きく変化させる。このため、これらの配位子の組み合わせを有するPdAu₂₄ クラスターについては本実験条件により高分解能で分離されたと考えられる。一方、配位子間の極性の差が小さい配位子の組み合わせをもつクラスター(PdAu₂₄(SC₁₂H₂₅)_{18-n}(SC₁₀H₂₁)_n 及び PdAu₂₄(SC₁₂H₂₅)_{18-n}(SC₁₆H₃₃)_n)については、本実験では、クロマトグラムは明瞭な分離を示さなかった。このことは、二種類のチオラートに保護された金属クラスターを精密に合成するためには、二種類の配位子間の極性の差を大きくすることが非常に重要であることを示している。適切な配位子を組み合わせた場合には、Au₂₅ クラスターと Au₃₈ クラスターについても同様に高分解能分離が観測された。このことは、本実験手法は、金属コアの組成やサイズによらず適用可能であり、汎用性の高い方法であることを示している。

まとめとして、本研究では、二種類のチオラートを配位子にもつ金属クラスターを精密かつ系統的に合成することに初めて成功した。本研究で使用した分離法は、汎用性の高い方法であることが示され、今後、金属クラスター研究における基盤技術として広く活用されると期待される。本研究により、二種類の配位子の化学組成を精密に制御することが可能となった。これにより、チオラート保護金属クラスターの機能制御や、配列/配置制御がこれまでより一段高いレベルで実現されるようになると期待される。

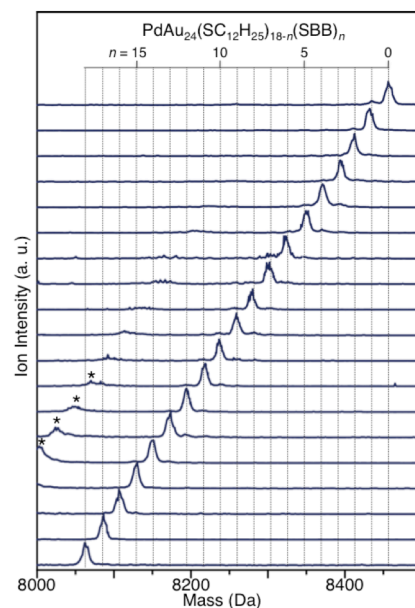


図 2. Negative ion MALDI mass spectra of each cluster of composition, PdAu₂₄(SC₁₂H₂₅)_{18-n}(SBB)_n (n = 0-18), isolated in this work. The asterisks indicate laser-induced fragments.

[1] Niihori, Y.; Matsuzaki, M.; Pradeep, T.; Negishi, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 4946.

[2] Niihori, Y.; Kurashige, W.; Matsuzaki, M.; Negishi, Y. *Nanoscale* **2013**, *5*, 508.

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

[4] Negishi, Y.; Sakamoto, C.; Ohshima, T.; Tsukuda, T. *J. Phys. Chem. Lett.* **2012**, *3*, 1624.