

3P031

## CuPd 触媒の作製とエチレングリコール酸化反応への適用

(九大 WPI-I2CNER<sup>1</sup>・JST-CREST<sup>2</sup>) ○平間美奈子<sup>1,2</sup>・山内美穂<sup>1,2</sup>

### Preparation and catalytic application of CuPd catalysts for ethylene glycol oxidation

(WPI-I2CNER, Kyushu Univ<sup>1</sup>; JST-CREST<sup>2</sup>) ○Minako Heima<sup>1,2</sup>; Miho Yamauchi<sup>1,2</sup>

【序論】我々は、エチレングリコール(EG)を液体燃料として用いる新しいエネルギーサイクルの実現を目指して、ナノ合金からなる触媒の創製に取り組んでいる。アルカリ条件下においては、カーボン担持 Pd 触媒(Pd/C)が EG の電極酸化反応に高い活性を示すことが知られている<sup>1</sup>。本研究では、Pd 触媒の更なる高活性化および長寿命化を目的として、全率固溶体を形成する CuPd のナノ合金触媒を調製し、その構成元素や組成がエチレングリコール酸化反応の触媒活性に及ぼす影響を調べた。

【実験】カーボン担持 Cu-Pd ナノ合金触媒 ( $\text{Cu}_x\text{Pd}_{(100-x)}/\text{C}$ ,  $x=0, 10, 25, 50, 60, 75, 90, 100$ ) は、合金組成に応じた量の酢酸銅(II)一水和物と酢酸パラジウム(II)を含む水溶液にオレイン酸等の有機酸および担体である活性炭を加えた後に還元剤である水素下ホウ素ナトリウム水溶液を混合することにより作製した。水素下において加熱処理を行った後に、粉末 X 線回折(XRD)測定と透過型電子顕微鏡(TEM)観察を行い  $\text{Cu}_x\text{Pd}_{(100-x)}/\text{C}$  の構造を調べた。エチレングリコールの酸化反応における触媒活性は、クロノアンペロメトリー法により評価した。作用極には触媒の分散液をカ

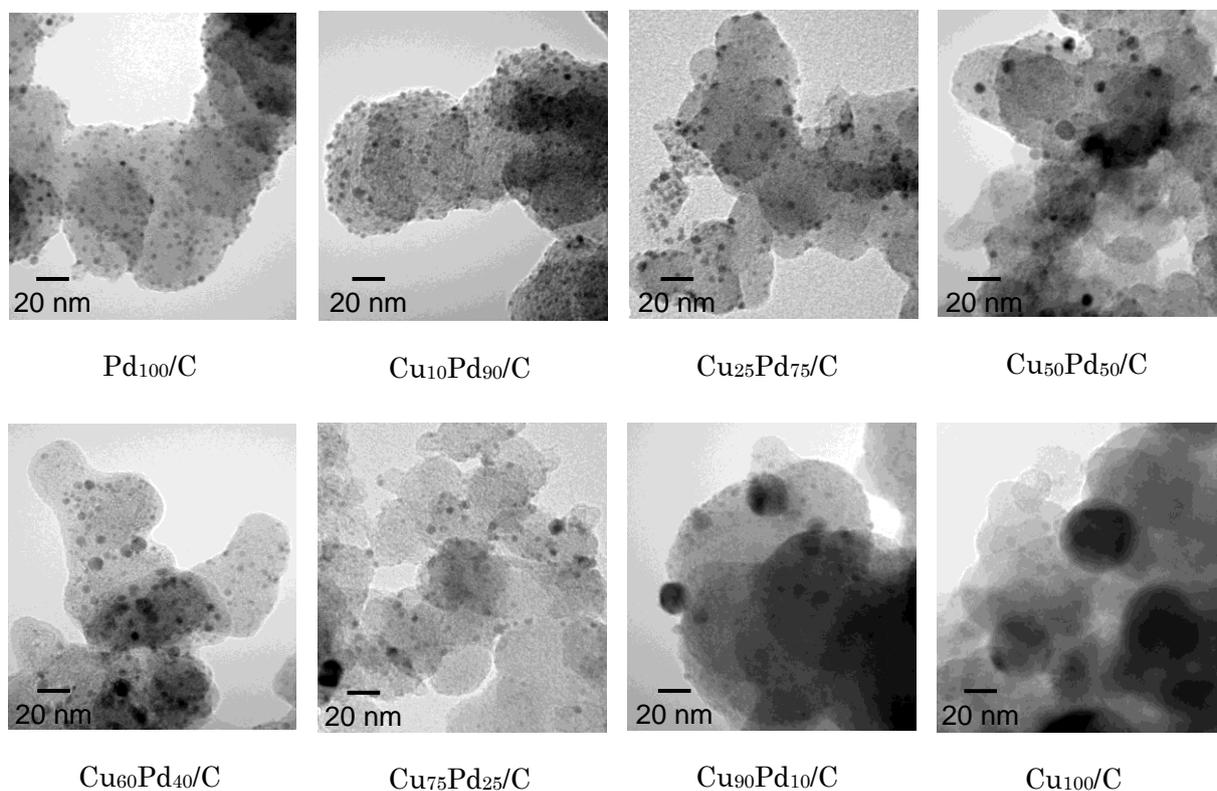


図 1.  $\text{Cu}_x\text{Pd}_{(100-x)}/\text{C}$  の TEM 像

ーボンフェルトに塗布したものを使用した。対極には白金コイルを、参照電極には酸化水銀電極を用いた。反応は二室セルを用いて行い、作用極側には20%水酸化カリウム水溶液と30%エチレングリコールの混合溶液を満たし、対極側には20%水酸化カリウム水溶液を満たした。50℃で加熱しながら、1.0 V vs. RHEにて2時間クロノアンペロメトリー測定を行った。反応前後の溶液を採取し、高速液体クロマトグラフィーにより生成物の定量を行った。

【結果と考察】得られた試料のICP-MS測定から、作製されたナノ合金の組成はほぼ仕込み比どおりであることを確認した。TEM像を図1に示す。すべての組成において、金属粒子が担体上に均一に分散しており、Pdの割合が多くなるほど粒径が小さく、分散性が高くなっていることがわかった。この結果から、配位子やポリマーを使用しなくても高分散のCuPdナノ合金触媒が作製できることが明らかとなった。試料の粉末XRD測定により、 $x \leq 25$ ではfcc、 $x \geq 60$ ではbcc構造に帰属される回折パターンを得た。

Cu<sub>50</sub>Pd<sub>50</sub>/Cの粉末XRDパターンには、30°付近に規則合金に由来するピークが観測され、規則B2構造をとっていることがわかった(図2)。したがって、本研究で作製したナノ合金触媒は、すべて均一な固溶体であることが明らかとなった。これらのエチレングリコール酸化反応における触媒活性を評価した

結果を図3に示す。Cu<sub>25</sub>Pd<sub>75</sub>/CがPd<sub>100</sub>/Cの場合よりもエチレングリコールの転化率が高く活性が高いことがわかった。当日は調製条件と活性について詳細な報告を行う。

(1) V. Bambagioni, M. Bevilacqua, C. Bianchini, J. Filippi, A. Marchionni, F. Vizza, L. Q. Wang, P. K. Shen, *Fuel Cells* **2010**, 4, 582.

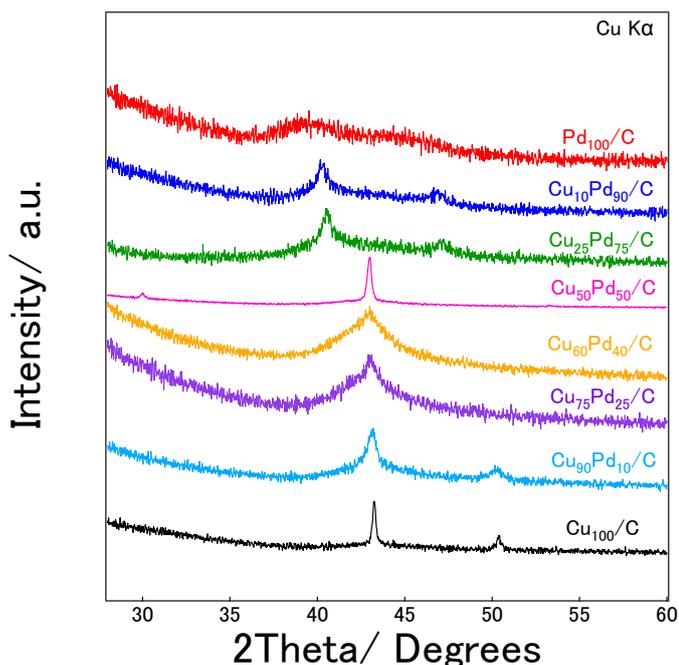


図2. Cu<sub>x</sub>Pd<sub>(100-x)</sub>/CのXRDパターン

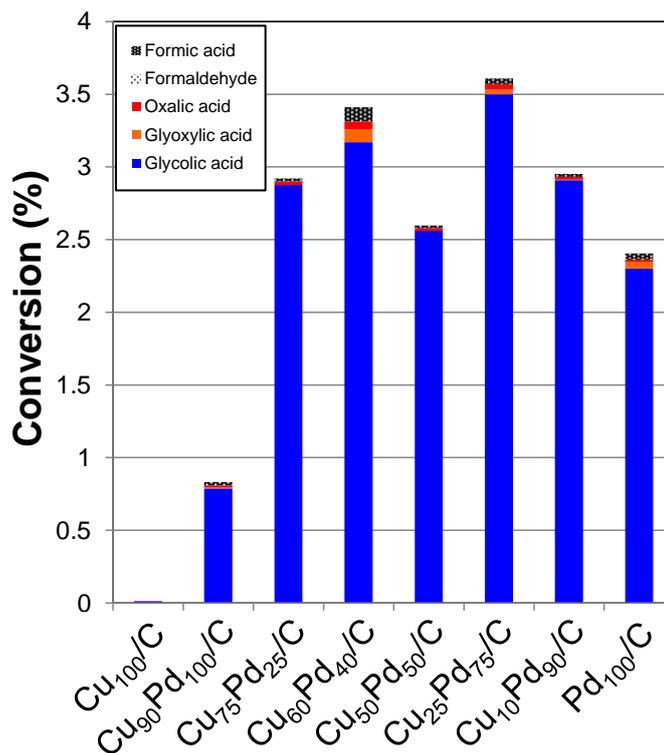


図3. エチレングリコールの転化率

3P032

## 高強度ナノ秒レーザー励起によるペリレンビスイミド ナノ粒子の過渡温度上昇

(愛媛大学) ○鹿間 孝太、石川 貴之、石橋 千英、朝日 剛

Transient temperature elevation of perylenebisimide nanoparticles  
induced by intense nanosecond laser excitation

(Ehime Univ.) ○Kohta Shikama, Takayuki Ishikawa, Yukihide Ishibashi,  
Tsuyoshi Asahi

【序】水中の有機微結晶に高強度パルスレーザーを照射すると、微結晶の温度が急激に上昇し、微結晶の粉碎やナノ粒子の噴出が起こることが知られている。しかし、レーザーを照射による微結晶の上昇温度やそのレーザー光強度依存性は分かっていない。本研究ではパルスレーザー励起による液中の有機固体の温度上昇とレーザー光強度依存性を調べるためのモデルとしてペリレンビスイミド(PBI)のナノ粒子コロイドを試料とし、測定を行った。ナノ粒子コロイドの蛍光スペクトル温度依存性と高強度パルスレーザー励起の蛍光スペクトルを比較することにより、レーザー励起時のナノ粒子の上昇温度を見積もった。蛍光強度、温度上昇の結果を吸収飽和と S-S 失活を考慮した数値シミュレーションで検討した。

【実験】再沈殿法により作製した PBI コロイド(濃度  $2.61 \times 10^{-6}$  mol/L, 平均粒子径 80 nm) を試料とした。ペリスタポンプを用いて PBI コロイドを一定の流量でフローセル(幅 3 mm, 光路長 2 mm, 高さ 20 mm)に流した。このときの流速は、微結晶に対してレーザーパルスが 1 発だけ照射される条件にした。PBI コロイドを導いたフローセルに Nd<sup>3+</sup>:YAG ナノ秒パルスレーザーの第 3 高調波(励起波長 355 nm、パルス幅 8 ns、繰り返し 10 Hz)を照射し、PBI コロイドからの蛍光をゲート付 ICCD 分光器に導き、時間ゲート幅を 50 ns にして蛍光スペクトルを測定した。この時間ゲート幅は、レーザーパルス 1 発で励起した時の試料からの全蛍光を測定できる幅である。測定装置の概略図を図 1 に示す。

【結果・考察】異なるレーザー光強度における蛍光スペクトルを蛍光ピーク波長の強度で規格化した結果を図 2 に示す。650 nm 付近にピークを持つブロードな蛍光を観測された。レーザー光強度の増加に伴い、蛍光ピーク波長が短波長側へシフトした。一方、コロイド溶液の温度を変え、低強度(0.2 mJ/cm<sup>2</sup>以下)のレーザー励起で蛍光を測定した結果、図 3 に示すように、温度の上昇とともに蛍光ピーク波長が短波長へシフトし、蛍光スペ

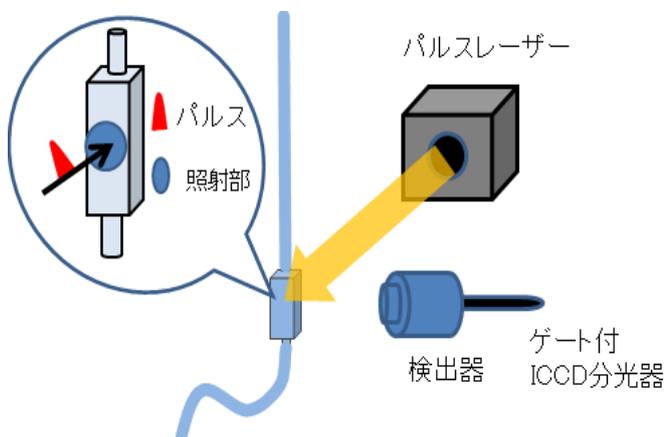


図 1 レーザー光強度依存性の実験装置の概略

クトルのレーザー光強度依存性と同様のスペクトル変化が観測された。このことから、レーザー光強度の増加に伴う蛍光ピーク波長の短波長へは、レーザー励起によってナノ粒子の温度が上昇したためであると考えた。さらに、蛍光ピーク波長の温度依存性から各レーザー光強度における PBI ナノ粒子の上昇温度を見積もった。その結果を図 4 に示す。上昇温度は強度とともに上昇し、レーザー光強度  $6 \text{ mJ/cm}^2$  のときナノ粒子の温度が約  $40 \text{ }^\circ\text{C}$  上昇すると見積もられた。また、上昇温度はレーザー光強度には比例せず、飽和傾向が見られる。一方、蛍光強度のレーザー光強度依存性においても、同様の飽和傾向が観測された。これらの励起レーザー光強度に対する飽和傾向の原因として吸収飽和が考えられる。例えば、強度  $10 \text{ mJ/cm}^2$  の場合、直径  $100 \text{ nm}$  の PBI ナノ粒子に照射される励起レーザーの光子数 ( $56 \times 10^5$  個) は、ナノ粒子中の分子数 ( $5.5 \times 10^5$  個) に比べ約 10 倍大きい。このような高強度励起条件では、光吸収によってナノ粒子中の基底状態分子数が励起レーザーパルス幅内で枯渇するために吸収飽和が起り、ナノ粒子に吸収されるレーザー光のエネルギーが強度に比例しないと考えられる。

発表では、吸収飽和と S-S 消失を考慮に入れた励起パルス内での励起状態分子と光吸収の時間変化を数値シミュレーションした結果を合わせて示し、高強度ナノ秒パルス励起による PBI ナノ粒子の蛍光強度および温度上昇について定量的に議論する。

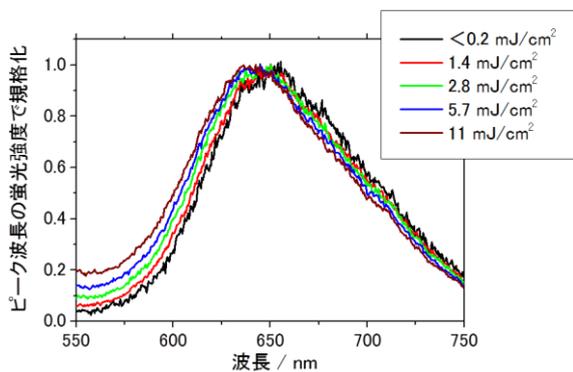


図 2 PBI コロイドの蛍光スペクトルのレーザー光強度をピークで規格化したスペクトル (ピーク波長の強度で規格化)

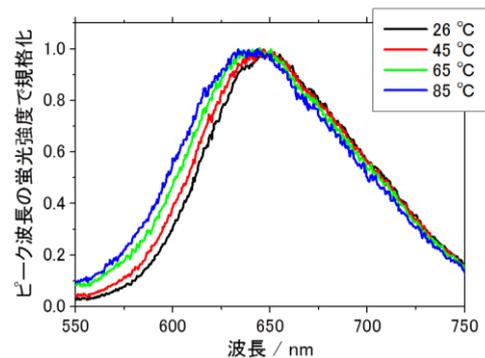


図 3 PBI コロイドの温度を変化させ、低強度のレーザーで励起し、測定した蛍光スペクトル (ピーク波長の強度で規格化)

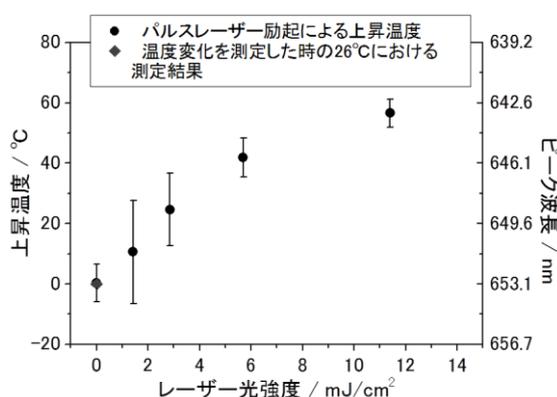


図 4 レーザー光強度上昇による PBI ナノ粒子の上昇温度

### 3P033

#### 熱応答性高分子を用いた金ナノ粒子の融合成長における結晶子成長過程

(千葉大学<sup>1</sup>, 宇都宮大学<sup>2</sup>)

伊藤 圭実<sup>1</sup>, 羽石 力<sup>2</sup>, 上原 伸夫<sup>2</sup>, 森田 剛<sup>1</sup>

#### Growth process of crystallite on fusion growth of gold nanoparticles induced by a thermoresponsive polymer

Yoshimi Ito<sup>1</sup>, Riki Haneishi<sup>2</sup>, Nobuo Uehara<sup>2</sup> and Takeshi Morita<sup>1</sup>

(Chiba Univ.<sup>1</sup>, Utsunomiya Univ.<sup>2</sup>)

【序】 およそ 2 nm の金ナノクラスター溶液に熱応答性高分子であるポリ (N-イソプロピルアクリルアミド) (P-NIPAM) を加え、加熱することで、熱応答性高分子の特質であるコイル-グロビュール転移が生じ、融合成長した金ナノ粒子を得ることが出来る。開発者の上原らは、この手法をナノプロセッシングと名付けた。<sup>1)</sup>本手法は、還元剤を用いず、実験手順が簡便であるため、新たなナノ粒子合成方法として幅広い利用が考えられる。当研究室にて、様々な条件下においてナノプロセッシングにより形成した金ナノ粒子のサイズや形状について観察および研究が進められ、加熱温度依存性、加熱時間依存性、高分子濃度依存性について詳細なメカニズムが解明されてきた(図 1)。<sup>2)</sup>本研究では、金ナノ粒子融合成長過程の結晶子サイズに着目した。

結晶子とは、単結晶とみなせる粒子部分のことである。一般に、還元法によって合成された金ナノ粒子は、イオンが還元され粒子へと成長していくため、成長段階において多結晶体となることは少ない。一方、ナノプロセッシングでは、小さな粒子が大きな粒子へと融合成長するため、反応途中において多結晶体の粒子は存在し、この

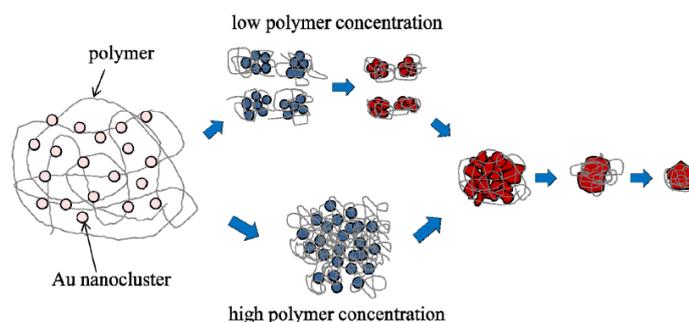


図 1. ナノプロセッシングを用いた金ナノ粒子成長メカニズムの高分子濃度依存性<sup>2)</sup>

時、粒径と結晶子サイズは一致しない。粒径だけでなく、この結晶子サイズの成長を明らかにすることは、成長メカニズムの解明に欠かせない情報であり、本手法の応用、発展を促進させるためにも、この現象に着目した。結晶子サイズは X 線回折法によって、ブラッグ回折を用いた結晶面の測定より求められる。これを、サイズ分布を含めて決定し議論する。この結晶子サイズの成長について、加熱反応時間依存性との関連を含め考察した。

【実験】 還元法により合成した金ナノクラスター溶液をシリカゲルに通し、粒径 2 nm 以下の金ナノクラスター溶液を調製した。この金ナノクラスター溶液に熱応答性高分子 P-NIPAM を加え、90 °C 湯浴中にて加熱し、一定時間経過後取り出し、冷却させることで反応を停止させた。加熱反応時間を 30, 60, 90, 120, 150 分と 30 分毎変化させ、粒子の融合成長を途中で停止させた試料を複数用意した。また、単結晶体の標準金ナノ粒子試料として、粒径 13 nm 程度の金ナノ粒子を還元法により合成した。それぞれの溶液について、減圧下で濃縮し、無反射板上に滴下後、さらに固化直前まで濃縮した。熱応答性高分子の入っていない標

準試料については 50 °C 加熱し濃縮した。得られた試料は、紫外可視 (UV-vis) 吸収スペクトル測定、透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察、X 線回折 (XRD) 法を用いて評価した。

【結果・考察】 図2にナノプロセッシングより得られた試料の紫外可視吸収スペクトルを示す。550 nm 付近のピーク強度が加熱反応時間毎に大きくなっているため、各成長段階について観察できることが確認できた。この結果より、加熱反応時間が長い程、可視光に吸収を持つ粒子が増加していると考えられる。

図3に粒径 2 nm の金ナノクラスター、粒径 13 nm の金ナノ粒子、ナノプロセッシングより得られた金ナノ粒子について XRD 測定を行った結果を示す。還元法にて合成された試料は、単結晶体であるため、粒径と結晶子サイズは等しい。そのため、これらを標準物質として測定し、比較に用いた。単結晶は単位格子が同方向へ多く並んでいるため、ラウエの回折関数

$$I^2 = \left( \frac{\sin N_1 \pi h'}{\sin \pi h'} \cdot \frac{\sin N_2 \pi k'}{\sin \pi k'} \cdot \frac{\sin N_3 \pi l'}{\sin \pi l'} \right)^2$$

より、結晶子サイズの大きな試料 (N が大) では回折幅の狭いピークが、結晶子サイズの小さな試料 (N が小) では回折幅の広いピークが得られる。<sup>3)</sup>図3より、13 nm 金ナノ粒子の回折ピークは、2 nm 金ナノクラスターの回折ピークよりも半値全幅は狭く、結晶子サイズの大小と粒径の大小が一致している結果が得られた。また、ナノプロセッシング試料の半値全幅は、13 nm 金ナノ粒子の半値全幅よりも広く、2 nm 金ナノクラスターのものと大きく変化が無いという結果が得られた。これらよりナノプロセッシングでは、金ナノ粒子は多結晶的な性質を保持しながら融合成長していることが考えられる。粒径の成長進行速度と比べ、結晶子サイズの成長進行速度は遅いことということが確認でき、ナノプロセッシングは、加熱時間に応じた粒径と結晶性を制御できる新規ナノ粒子合成方法として期待できることが示唆された。

#### 【参考文献】

- 1) N.Uehara, M.Fujita, T.Shimizu, *J. Colloid Interface Sci.*, **359**, 142 (2011).
- 2) T. Morita, K. Kurihara, O. Yoshida, H. Imamura, Y. Hatakeyama, K. Nishikawa, N. Uehara, *J. Phys. Chem. C*, **117**, 26, 13602 (2013).
- 3) 角戸正夫、笠井暢民 (1968) 『高分子 X 線回折』丸善株式会社。

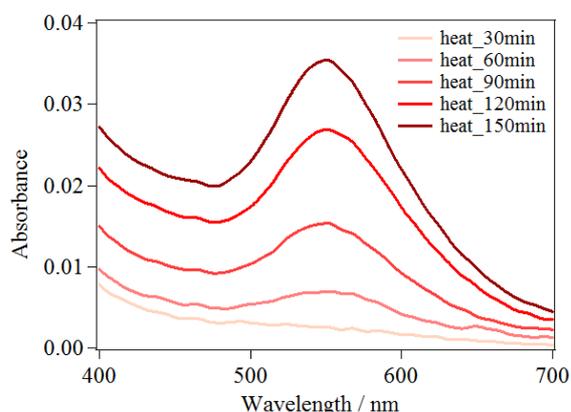


図2. 各金ナノ粒子試料のスペクトルデータ

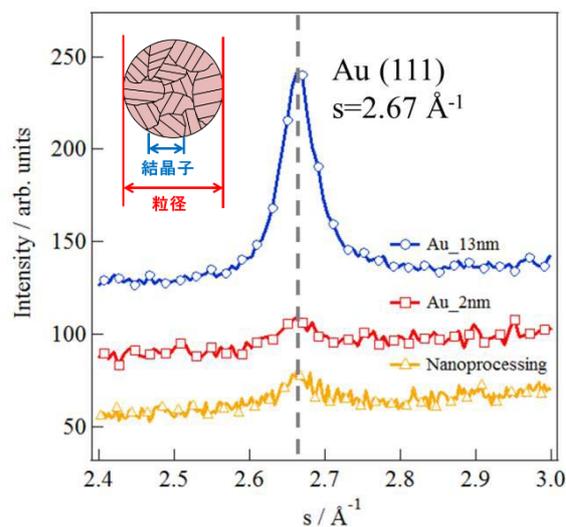


図3. XRD 測定から得られた回折ピークおよびナノプロセッシング試料の粒径と結晶子サイズの違い

3P034

## 高速液体クロマトグラフィーによる二種類のチオラートにより保護された 金属クラスターの高分解能分離

(東理大院総合化学) ○内田千紘・新堀佳紀・松崎未来・根岸雄一

### Precise Separation of Metal Clusters Protected by Two-Kinds of Thiolate Ligands

(Tokyo Univ. of Science) ○Chihiro Uchida, Yoshiki Niihori, Miku Matsuzaki, Yuichi Negishi

【序】 粒径が 2nm 程度のチオラート保護金属クラスター $M_x(SR)_y$ は、バルクでは見られない発光特性や触媒能などといった特異的な性質を発現し、さらに他のクラスターに比べてとりわけ高い安定性を示すことから、次世代の機能性ナノ材料としての応用が期待されている。これまでの研究により、クラスターの物理的・化学的性質は配位子 SR の種類に依存して変化することが明らかにされている。そのため、クラスターを高機能化する手段として、機能性配位子によりクラスター表面を二成分化する方法が挙げられる。しかしながら、複数種類の配位子を用いた合成法では、殆どの場合、クラスター表面の組成に分布が生じ、混合物が得られてしまう。クラスターの機能の厳密制御には、組成が均一なクラスターを精密合成する必要がある。そのためには、得られた混合物からクラスターを表面組成毎に精密分離する技術を確認することが必要不可欠である。当研究室では、高速液体クロマトグラフィー(HPLC)を駆使することにより、クラスターを配位子の化学組成毎に精密分離することに成功している。<sup>[1]</sup>本研究では、こうした分離法において、高分解能分離に必要なキーファクターの解明と汎用性の検討を行った。また、HPLC を用いたクラスターの評価法への応用についても取り組んだ。<sup>[2]</sup>

【方法】 二成分チオラート保護金 24 パラジウムクラスター $Au_{24}Pd(SR^1)_{18-n}(SR^2)_n$ は、 $Au_{24}Pd(SR^1)_{18}$ に $R^2SH$ を加え、配位子交換法により調製した。調製された混合物は逆相カラムを用いた HPLC により表面組成毎に分離した。移動相置換プログラムには次の 2 つを使用した。(1)クラスターが溶解しないメタノール 100%からクラスターが溶解する THF100%へと連続的に変化させる直線グラディエントプログラム。(2)メタノール 100%からある一定の THF 濃度へと一気に変化させるステップグラディエントプログラム。

【結果と考察】 まず、直線グラディエントプログラムを用いた分離において、配位子の組み合わせの最適化を行った。図 1 に様々な置換基の組み合わせからなる  $Au_{24}Pd(SR^1)_{18-n}(SR^2)_n$  のクロマトグラムを示す。全ての配位子の組み合わせにおいて、クロマトグラム中に 19 本の明瞭なピークがそれぞれ観測された。このことは、様々な置換基の組み合わせからなる  $Au_{24}Pd$  クラスターが高分解能で分離されたことを意味している。また、得られたクロマトグラムからクラスターの分離分解能について、次のことが明らかとなった。(i)分離分解能は置換基の組み合わせに依存し、置換基同士の極性差が大きいほど高分解能で分離される。(ii)分離分解能は一種類の置換基からなる  $Au_{24}Pd(SR^1)_{18}$  と  $Au_{24}Pd(SR^2)_{18}$  のピークの保持時間から予測することが可能である。なお、こうした高分解能分離は、 $Au_{24}Pd$  クラスターのみならず、 $Au_{25}(SR^1)_{18-n}(SR^2)_n$  や

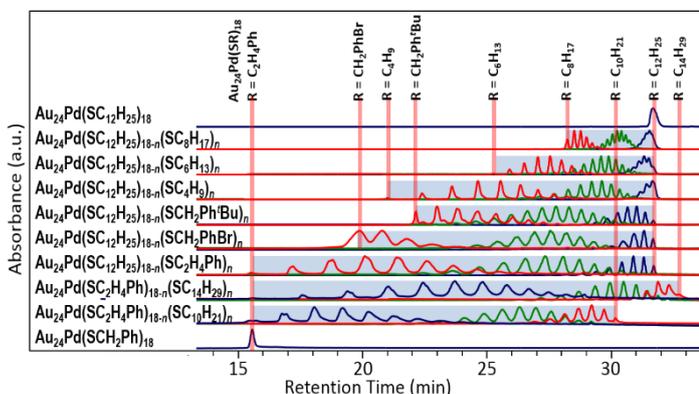


図 1. 様々な配位子の組み合わせをもつ  $Au_{24}Pd(SR^1)_{18-n}(SR^2)_n$  の直線グラディエントクロマトグラム。

$\text{Au}_{38}(\text{SR}^1)_{24-n}(\text{SR}^2)_n$ などといった様々な金属コアやサイズからなるクラスターや、配位子にセレンラートを含む  $\text{Au}_{24}\text{Pd}(\text{SR}^1)_{18-n}(\text{SeR}^2)_n$  においても適応可能であることがわかり、本手法は非常に汎用性の高い方法であることも明らかとなった。

次に、更なる高分解能分離の実現のため、グラディエントプログラムの検討を行った。その結果、移動相置換にステップグラディエントを用いることで、さらに高分解能でクラスターを分離できることが明らかとなった。図 2(a)に調製した  $\text{Au}_{24}\text{Pd}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{18-n}(\text{SC}_{10}\text{H}_{21})_n$  の質量スペクトルを示す。二つの置換基の極性差は僅かであるため、直線グラディエントを用いても高分解能分離は困難である(図 2(b))。一方、ステップグラディエントを用いると、クロマトグラム中に複数の明瞭なピークが観測された(図 2(c))。それぞれのフラクションを分取し、MALDI-質量スペクトルによりその化学組成を帰属したところ、各フラクションには固有の

表面組成をもつクラスターのみが含まれていることが分かった。このことから、ステップグラディエントの導入により、極性差の僅かな二種類の配位子からなるクラスターにおいても高分解能分離が達成されたことが明らかとなった。こうした分離分解能は THF 濃度に依存することも明らかになった。図 3 に  $\text{Au}_{24}\text{Pd}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{18-n}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_n$  のクロマトグラムの THF 濃度依存性を示す。THF 濃度を低くするにつれ、ピーク間隔が広くなり、高分解能で分離されていく様子が見て取れる(図 3(a))。さらに THF 濃度が 20% の時では各ピークの中に複数のサブピークが観測された(図 3(b))。これらのサブピークは、表面組成は同じだが、配位子の配位サイトが異なる位置異性体によるものと予想される。このように、ステップグラディエントを用いることで、こうした位置異性体さえも比較的高分解能で分離が可能であることが明らかとなった。

最後に、こうした分離法の組成評価法としての応用例を紹介する。ここでは一例として同一質量数をもつ二つの配位子に保護された  $_{24}\text{Pd}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{18-n}(\text{SCH}_2\text{PhBr})_n$  について得られた結果を示す。このようなクラスターの表面の組成分布の評価において、二種類の配位子が同一質量であるため、MALDI-質量分析では困難である(図 4(a))。しかし、HPLC を用いる本手法では、配位子の質量数ではなく極性毎に分離しているため、得られたクロマトグラムから組成分布を正確に評価することが可能である(図 4(b))。このように、HPLC を駆使した分離法により、これまで困難であった評価が可能となった。

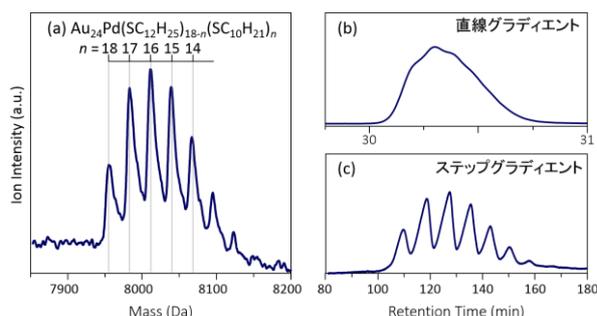


図 2.  $\text{Au}_{24}\text{Pd}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{18-n}(\text{SC}_{10}\text{H}_{21})_n$  の (a)MALDI-質量スペクトルと (b)直線グラディエントクロマトグラム、(c)ステップグラディエントクロマトグラム。

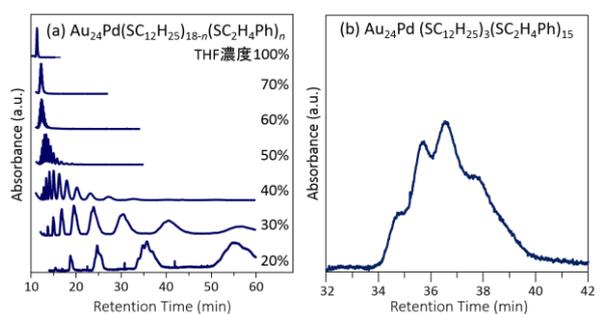


図 3.  $\text{Au}_{24}\text{Pd}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{18-n}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_n$  のステップグラディエントクロマトグラム。(a)クロマトグラムの THF 濃度依存性、(b)THF 濃度 20%におけるクロマトグラムの一部拡大。

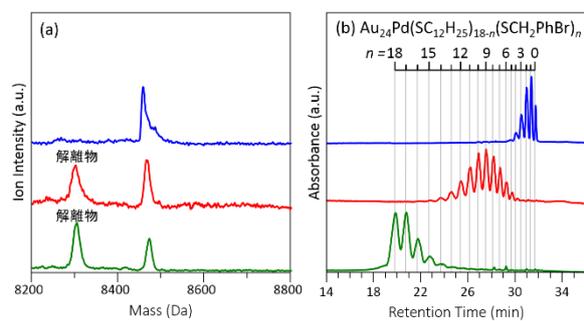


図 4.  $\text{Au}_{24}\text{Pd}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{18-n}(\text{SCH}_2\text{PhBr})_n$  の (a)MALDI-質量スペクトルと (b)対応するクロマトグラム。

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

[2] Y. Niihori, M. Matsuzaki, C. Uchida and Y. Negishi, *Nanoscale*, 6, 2014, 7889. (Selected as Back Cover)

3P035

## 高分子保護金クラスターの電子構造・触媒性能に対する吸着ハロゲンの影響

(東京大学<sup>1</sup>, 京大 ESICB<sup>2</sup>) ○有井雪華<sup>1</sup>, 村松悟<sup>1</sup>, 山添誠司<sup>1,2</sup>, 小安喜一郎<sup>1,2</sup>, 佃達哉<sup>1,2</sup>

### The effect of surface halogen on electronic structure and catalytic activity of polymer-stabilized gold clusters

(The Univ. of Tokyo<sup>1</sup>, ESICB, Kyoto Univ.<sup>2</sup>) ○Setsuka Arii<sup>1</sup>, Satoru Muramatsu<sup>1</sup>, Seiji Yamazoe<sup>1,2</sup>, Kiichirou Koyasu<sup>1,2</sup>, Tatsuya Tsukuda<sup>1,2</sup>

【序論】我々は、水溶性高分子ポリビニルピロリドン(PVP)によって保護された金クラスター(Au:PVP)が、平均粒径が 3 nm 以下になるとアルコール類の空気酸化反応に対して触媒活性を示すことを報告した[1]。また、Au:PVP の試料中に Au<sub>35±1</sub>、Au<sub>43</sub>、Au<sub>58</sub> などの魔法数クラスターが含まれることを、マトリックス支援レーザー脱離イオン化(MALDI)質量分析法により明らかにした[2]。最近、イオン化における脱離レーザーの強度を抑制することで、ハロゲンを含む系列 Au<sub>n</sub>X<sub>m</sub><sup>-</sup> (X = Cl, Br)をはじめ検出した[3]。金クラスターは PVP からの電子供与により負に帯電することで酸素を活性化していることが計算と実験の両面から示されている(Fig. 1)[1, 4]ことを考えると、これまで無視されていた吸着ハロゲン種が金クラスターの電子状態や触媒活性に大きな影響を及ぼしていることが予想される。そこで本研究では、金クラスターのサイズを保ったまま吸着ハロゲンの種類や個数を変えることで、吸着ハロゲンが金クラスターの電子構造及び触媒性能に対して与える影響を調べた。

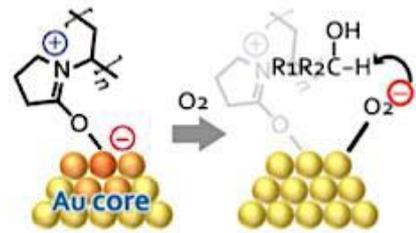


Fig. 1 提唱されている Au:PVP の酸化触媒反応機構の概念図[1]

【実験】 Au:PVP の調製 PVP(40 kDa)と AuCl<sub>4</sub><sup>-</sup>、または AuBr<sub>4</sub><sup>-</sup>の混合水溶液に対して、氷浴下で NaBH<sub>4</sub> の水溶液を一気に加えた。得られた Au:PVP のヒドロゾルを限外濾過により脱塩し、Au:PVP(X) (X = Cl, Br)を得た。

Au:PVP の評価 得られた Au:PVP(X)のサイズを、紫外可視吸収分光法(UV-Vis)、X 線回折法(XRD)、透過型電子顕微鏡(TEM)観察によって評価した。金クラスターに吸着したハロゲンの個数分布は、負イオンモードの MALDI 質量分析(レーザー波長 349 nm, マトリックス: trans-2-[3-(4-tert-butylphenyl)-2-methyl-2-propenylidene]-malononitrile(DCTB))によって評価した。

Au:PVP(X)の電子状態は、X線光電子分光法(XPS), Au-L<sub>3</sub>殻 X線吸収分光法によって評価した。

触媒反応 Au:PVP(X)を触媒として 1-フェニルエタノールの空気酸化反応を行った。基質及び K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> の水溶液(25 μM, 75 μM, 10 mL)に Au:PVP(X)のヒドロゾル (Au 量 5 μmol, 5 mL)を加え、300 K、大気圧条件下で 12 あるいは 22 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。

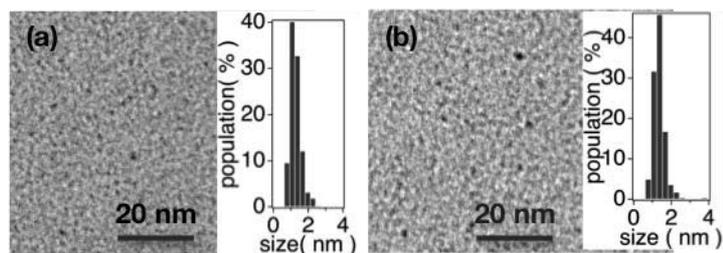


Fig. 2 Au:PVP(X)の TEM 像 (a) Au:PVP(Cl) (b) Au:PVP(Br)

【結果と考察】 Au:PVP(Br) と Au:PVP(Cl)の吸収スペクトル形状を

比較するとほぼ完璧に一致したことから、両者が同一のサイズ分布を持つことがわかった。実際に、TEM 観測によって Au:PVP(Br)も Au:PVP(Cl)も平均粒径は 1.3 nm であることが確認された(Fig. 2)。さらに、Au:PVP(Br)と Au:PVP(Cl)の MALDI 質量分析を行ったところ、ハロゲンが吸着した金クラスター $Au_nX_m^-$ が検出され、 $n = 24, 34, 43$  が共通した魔法数として観測された。また、いずれの魔法数クラスターに対しても、Brの方がClよりも多く吸着することがわかった。例えば  $n=43$  に対して Brは最大 13 個、Clは最大 5 個までの吸着が確認された。XPS により金クラスターの電子状態を調べたところ、バルクの金よりも負に帯電していること、Au:PVP(Br)の方が Au:PVP(Cl)よりも負に帯電している事が明らかになった(Fig. 3)。この結果は Au-L<sub>3</sub> 殻の X 線吸収近傍構造解析(XANES)の結果からも支持された。吸着数が多いにも関わらず Au:PVP(Br)の方が Au:PVP(Cl)よりも負に帯電していることは、金との結合様式が Br と Cl で異なることを示唆している。

Fig.1 の反応機構に従うと、金クラスターがより負に帯電している Au:PVP(Br)のほうが酸素の活性化は起きやすいと考えられる。しかし、1-フェニルエタノールの空気酸化反応に対する Au:PVP(Br)と Au:PVP(Cl)の触媒活性を比較したところ、予想に反して Au:PVP(Cl)のほうが Au:PVP(Br)よりも高い触媒活性を示した (Fig. 4)。Au:PVP(Br)の方が表面ハロゲンの数が多かったことを考えると、この結果は吸着ハロゲンがクラスター表面の活性サイトを被覆し、反応基質の接近を妨げるためだと考えられる。これらの結果から、今後ハロゲンフリーの Au:PVP を調製することで触媒活性の向上が期待できる。

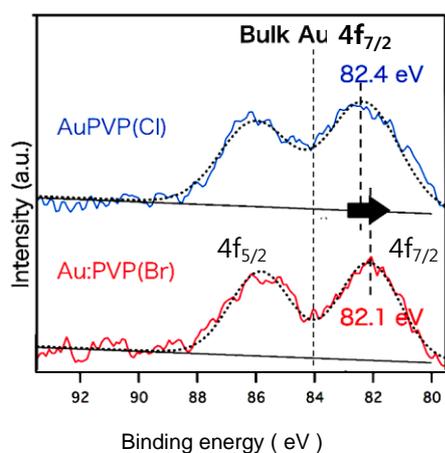


Fig. 3 Au:PVP(X)の XPS スペクトル

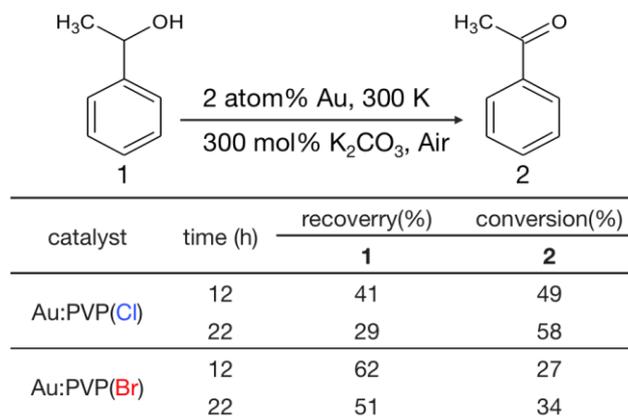


Fig. 4 Au:PVP(X)の1-フェニルエタノールの空気酸化反応における触媒活性

**【謝辞】** MALDI 質量分析では東京理科大学理学部応用化学科根岸雄一准教授と藏重亘助教、及び東京大学理学系研究科化学専攻西原研究室にご協力戴いた。深く感謝の意を表する。

#### 【参考文献】

- [1] Tsunoyama, H.; Ichikuni, N.; Sakurai, H.; Tsukuda, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 7086.
- [2] Tsunoyama, H.; Tsukuda, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 18216.
- [3] 有井ら, 第7回分子科学討論会, **2013**, 2P035, 京都.
- [4] Okumura, M.; Kitagawa, Y.; Haruta, M. *Chem. Phys. Lett.* **2008**, *459*, 133.

## ペリレンナノ結晶の蛍光特性：温度依存性

(愛媛大学) ○佐々木志乃, 朝日剛

Fluorescence properties of perylene nanocrystal :  
Temperature dependence  
(Ehime Univ.)○Shino Sasaki, Tsuyoshi Asahi

【序】 蛍光性有機ナノ粒子の発光特性はバルク固体や溶液分子とは異っており、粒子のサイズや形状に依存してその光学特性が変化することが知られている。代表的な例としてペリレンナノ結晶の蛍光スペクトルのサイズ依存性が報告されている。サイズが小さいほど、エキシマー発光のピーク波長が短波長にシフトしモノマー的な発光の相対強度が増大することがわかっている[1]。これは、サイズの減少とともにエキシマー状態のエネルギー準位が不安定化するためだと考えられる。ペリレンナノ結晶の蛍光スペクトルにおけるサイズ効果の機構を詳細に検討するため、蛍光スペクトルの温度依存性を測定した結果を報告する。

【実験】ペリレンナノ結晶は再沈殿法により作製した[2]。濃度 2.4 mM のアセトン溶液 0.1mL を、マイクロシリンジを用いてよく攪拌した水 10mL へ滴下した。注入後すみやかに攪拌を止め室温で 24 時間静置した。コロイド溶液を石英基板上に滴下し自然乾燥させ、基板上的ナノ結晶集団の蛍光スペクトルを測定した。アセトン溶液を基板上で再結晶させて得たバルク結晶に対しても同様の測定を行った。蛍光スペクトルの測定は顕微蛍光分光装置を用い、その概略図を図 1 に示す。

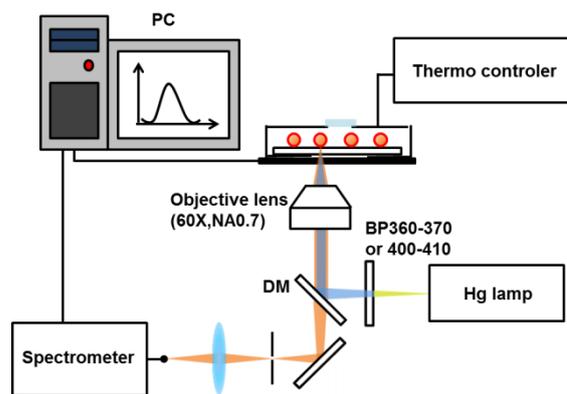


図 1 顕微蛍光分光装置の概略図

【結果】 試料基板の温度を 15 から 60°C の範囲で変化させ測定した蛍光スペクトルを図 2 に示す。ナノ結晶ではバルク結晶と同様の 590 nm にピークをもつエキシマー発光が観測され、485 nm の自由励起子からの発光がみられた。温度上昇とともにナノ結晶の蛍光スペクトルはエキシマー発光の割合が減少し、自由励起子から発光の割合は相対的に増加した。図 3 に 485 nm の自由励起子からの発光のピーク強度  $I_M$  と 590 nm のエキシマー発光のピーク強度  $I_E$  の比をプロットした。一方、バルク結晶の蛍光スペクトルはこの温度範囲ではほとんど変化しなかった。

図 4 に  $\alpha$  型ペリレン結晶の自由励起子およびエキシマー状態のポテンシャル図を示す。ペリレンのバルク結晶では格子緩和エネルギーが十分に大きいため、電子励起エネルギーは 2

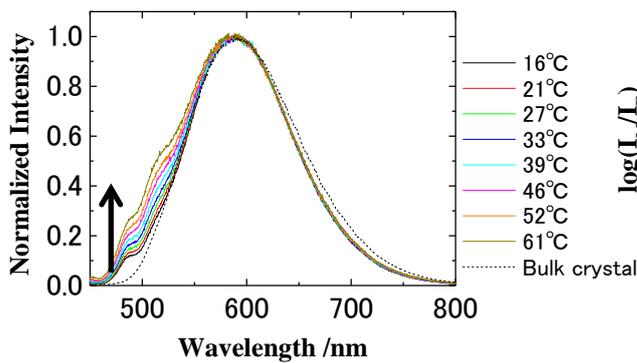


図2 異なる温度でのナノ結晶の蛍光スペクトル (破線はバルク結晶)

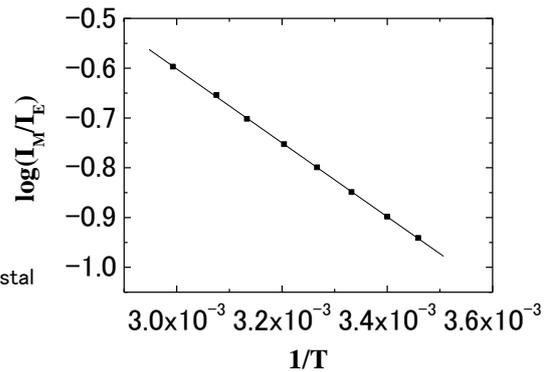


図3 自由励起子から発光強度( $I_M$ )とエキシマー発光強度( $I_E$ )の比  $I_M/I_E$  の温度依存性

分子間に局在化し、自己束縛励起子(エキシマー)を形成する。エキシマー形成の際の安定化エネルギーが自己束縛エネルギー $E_{st}$ である。自由励起子とエキシマー状態は室温で熱平衡であり、その発光の強度比  $I_M/I_E$  は、

$$I_M/I_E = k_M/k_E \exp(-E_{st}/(kT))$$

と表わされることが知られる。ここでの  $k_M$  および  $k_E$  はそれぞれ自由励起子およびエキシマーの輻射遷移速度定数である。ナノ結晶の  $I_M/I_E$  から  $E_{st}$  を見積もると  $E_{st} = 516 \text{ cm}^{-1}$  となった(図3)。バルク結晶では  $E_{st} = 650 \text{ cm}^{-1}$  であり[3]、バルク結晶と比べて自己束縛エネルギーが小さいということが示された。ペリレンナノ結晶の蛍光スペクトルにおけるサイズ依存性の機構として、比表面積が大きいナノ結晶では格子振動や硬さの低下が起こる。これらはエキシマーのエネルギー準位の不安定化を導き、その結果として粒子サイズに依存してピーク比が変化すると考えられている[1]。実験結果から得られたバルク結晶より小さいナノ結晶の自己束縛エネルギーはこの考えを示唆する結果となった。

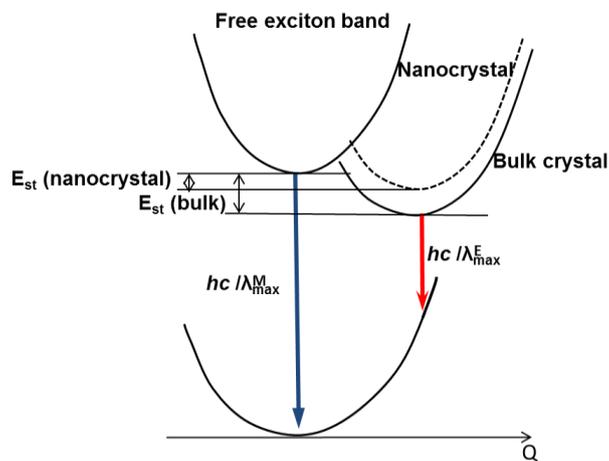


図4  $\alpha$ 型ペリレン結晶における自由励起子およびエキシマー状態のポテンシャルダイアグラム

#### 【参考文献】

- [1] T. Asahi, et al.; *Acc. Chem. Res.*, **2008**, 41, 1790
- [2] H. Kasai, et al.; *Jan. J. Appl. Phys.*, **1992**, 31, 1132
- [3] H. Nishimura, et al.; *J. Phys. Soc. Jpn.*, **1980**, 49, 657

3P037

フェムト秒時間分解近赤外分光測定による  
オリゴチオフェン励起状態の励起非局在化長の評価  
(学習院大・理)○沖野 隼之介, 高屋 智久, 岩田 耕一

Evaluation of excitation delocalization length in  
photoexcited oligothiophenes by femtosecond  
time-resolved near-infrared spectroscopy  
(Gakushuin University)

○Shunosuke Okino, Tomohisa Takaya and Koichi Iwata

$\pi$  共役構造を持つポリマーは、大きく伸長した  $\pi$  共役構造に由来する光反応性や電氣的性質を示す。 $\pi$  共役構造の長さとはポリマーの性質には深い相関があり、ポリマー中の  $\pi$  電子が非局在化している範囲を評価することは重要である。

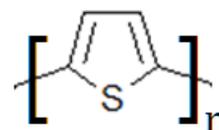


図 1. ポリチオフェンの構造式

$\pi$  共役構造を持つポリマーのひとつに、ポリチオフェンがある(図 1)。溶液中におけるポリチオフェンは、長い平面構造を保てずに、 $\pi$  電子の非局在化する範囲が制限されている可能性がある<sup>1</sup>。これまでに、溶媒中での励起状態のポリチオフェンにおいて、励起がどの程度まで非局在化しているのかは解明されていない。

本研究では、重合度が 3 から 8 までの各オリゴチオフェンの溶液をそれぞれ光励起し、その後の変化を時間分解近赤外分光法で測定した。得られた過渡吸収のスペクトルから、励起状態の非局在化長について考察した。

重合度が 3 から 8 までのオリゴチオフェン ( $nT$ ,  $n$  = チオフェンの繰り返し単位数) とポリチオフェン ( $nT$ ) をそれぞれトルエン中に溶かして試料とした。試料溶液を循環させ、光路長 2 mm のフローセル中を通した。

時間分解近赤外過渡吸収スペクトルの測定は、ポンプ-プローブ法にて行った。測定には、Ti:sapphire 増幅器から出力されるレーザーパルスを用いた。この光パルスを分け、一方を励起用のポンプ光(3.1 eV, 400 nm)に、もう一方をモニター用のプローブ光(白色光)に変換した。ポンプ光とプローブ光の遅延時間を-10 ps から 1000 ps まで変化させて、0.8 eV(1550 nm)から 1.37 eV(900 nm)までのエネルギー領域で時間分解スペクトルを測定した。近赤外過渡吸収スペクトルと定常状態の紫外可視吸収スペクトルを用いて、オリゴチオフェンの励起状態のエネルギーについて考察を行った。

各試料の 11 ps における過渡吸収スペクトルを比較した。3T から 5T まででは、それぞれ 2 つの過渡吸収バンドが観測された(図 2 a)。

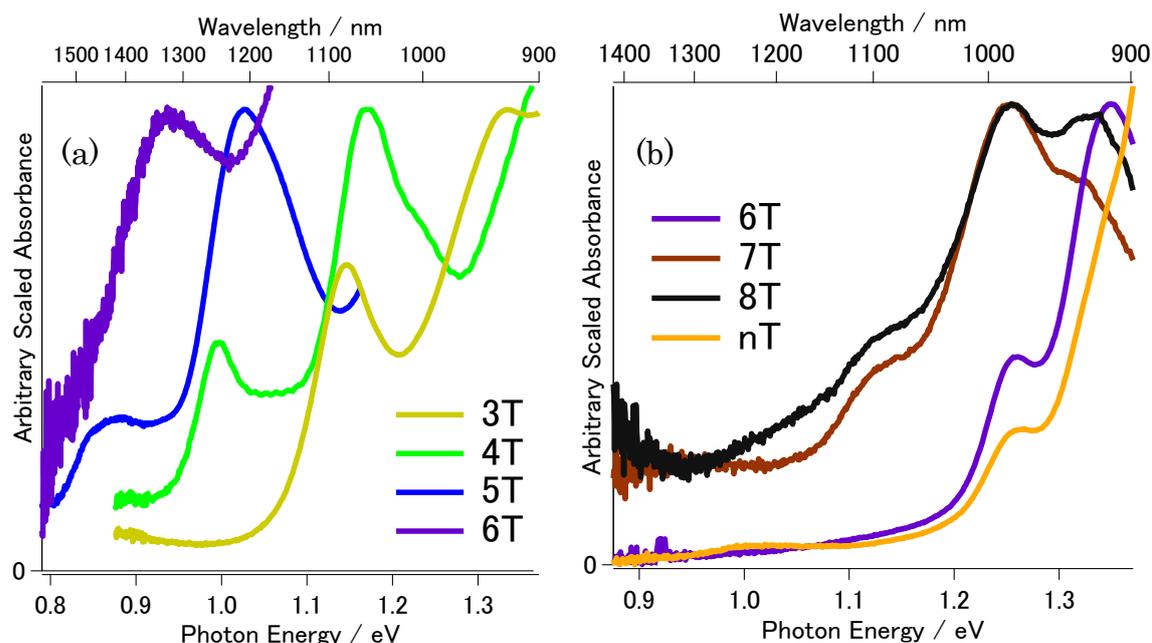


図 2. 光励起から 11 ps 後の (a) 3T から 6T および (b) 6T から 8T およびポリチオフェンの近赤外過渡吸収スペクトル

2つの吸収バンドは、チオフェンの繰り返し単位数が多くなるにつれて、低エネルギー側にシフトしている。6T のスペクトルにある過渡吸収バンドは、5T の高エネルギー側の吸収バンドが低エネルギー側へとシフトしたものだと考えられる。低エネルギー側への吸収バンドのシフトは、 $\pi$  電子の非局在化している範囲が広がったと考ええると、よく説明できる。6T から 7T にかけても低エネルギー側への吸収バンドのシフトが見られたが、7T と 8T とではほぼ同じ位置に過渡吸収ピークが見られた(図 2 b)。

過渡吸収と定常吸収の測定結果から求めた各オリゴチオフェンでの電子状態のエネルギーを比較した(図 3)。図 2 に示した過渡吸収の吸収バンド ( $S_n \leftarrow S_1$ ) のエネルギーと、定常状態の吸収バンド ( $S_1 \leftarrow S_0$ ) のエネルギーを足したものを、 $S_n$  のエネルギーとした。

3T から 8T までは、繰り返し単位数が多くなるにつれて、全ての電子状態のエネルギーが低エネルギー側へシフトする。

7T から 8T に伸長したとき、定常吸収から求めた最低励起状態のエネルギーは低エネルギー側へシフトする。過渡吸収のピーク位置は 7T と 8T とで変わらないため、最低励起状態のエネルギーとその上にある電子状態とのエネルギー差は変わらない。

本研究で得られた結果から、トルエン溶液中のオリゴチオフェンでは、重合度 3 から 8 までは電子状態が連続的に変化すること、および 7 から 8 になるときは励起状態における  $\pi$  電子の非局在化の範囲が拡大しないこと、が示唆された。

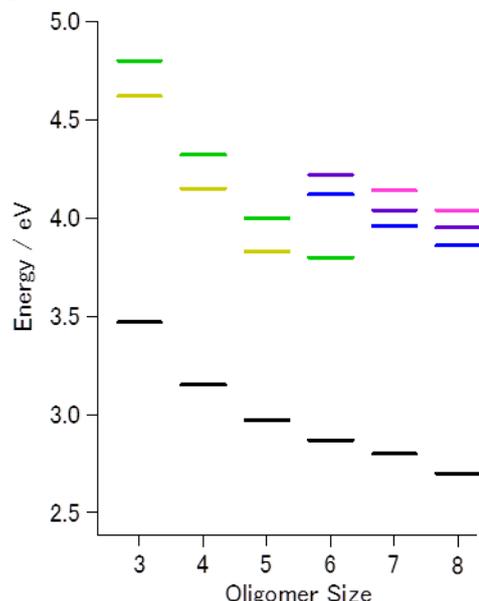


図 3. 定常吸収と近赤外過渡吸収での吸収バンドの位置から求めた各オリゴチオフェンの電子状態のエネルギー

引用文献

<sup>1</sup> Suci Meng, Jing Ma, Yuansheng Jiang. *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 4128-4136.

## パルス EPR 法によるラジカルの二重結合への付加反応速度定数の決定

(東工大院理工) ○高橋広奈, 河合明雄

Rate constants of addition reaction of radicals to double bond  
as studied by pulsed EPR spectroscopy

(Tokyo Tech) ○Hirona Takahashi, Akio Kawai

【序】ラジカルの二重結合への付加反応は、光重合反応の初期過程であり、この反応の速度定数は重合反応を理解する上で重要である。これまで我々は、アクリル酸やメタクリル酸エステルへのラジカルの付加反応速度定数を、ラジカルの電子スピンの実効横緩和時間のモノマー濃度依存性を電子スピンエコー法を用いて測定することで、決定した。本研究では、機能性樹脂の生成に用いられるシランカップリング剤への付加反応に注目した。反応速度について情報が少ないシランカップリング剤に関し、速度定数を得ることは重要であり、さらにケイ素置換基の反応機構への影響についても興味深い。本発表では、電子スピンエコー法で決定したシランカップリング剤への付加反応機構および速度定数を報告する。得られた結果より、二重結合周辺の電子状態がラジカルの付加反応に与える影響について、衝突錯体の遷移状態に関する考察をもとに議論する。

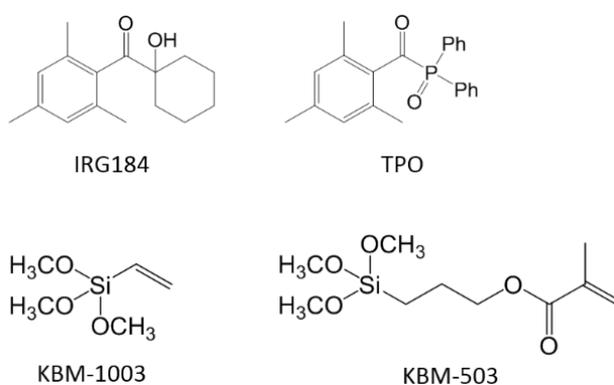


図 1 開始剤 (上段) とシランカップリング剤 (下段) の構造.

【実験】図 1 には、用いた開始剤 (上段) とシランカップリング剤 (下段) の構造を示した。これらをトルエン溶液に溶解し、Ar バブリングにより溶存酸素を除いたものを試料として用いた。試料にレーザー (Nd:YAG, 355 nm) を照射し、開始剤の光分解反応を起こす。EPR 測定は Bruker 社の ELEXIS 580E を用い、室温で行った。また、量子化学計算には Gaussian 09 を用いた。

【結果と考察】図 2 は、IRG184 トルエン溶液にレーザー (Nd:YAG, 355 nm) を照射して得られた時間分解 EPR スペクトル

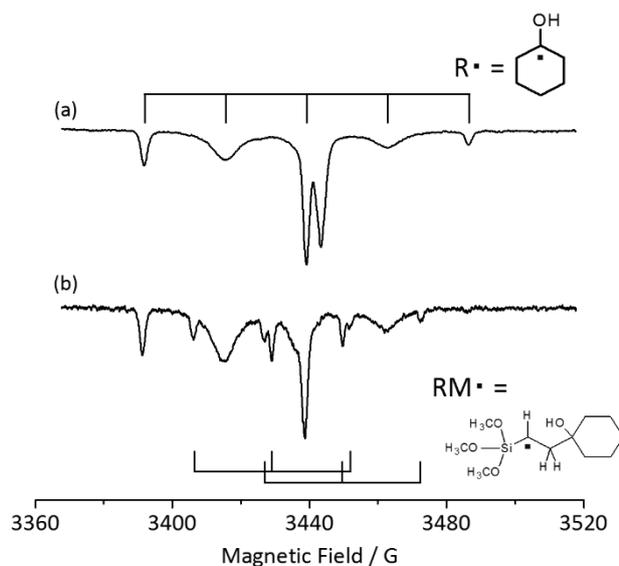


図 2 IRG184 トルエン溶液のレーザー照射後 2.0 - 2.5  $\mu$ s での時間分解 EPR スペクトル。シランカップリング剤 KBM-1003 の濃度は 0 M (a)および 0.2 M (b)である。

である。シランカップリング剤 KBM-1003 の濃度が 0 M の場合を図 2(a) に示した。IRG184 がレーザー光を吸収して生成したケチルラジカル ( $R\cdot$ ) に由来するピークが 5 本線で観測される。超微細結合定数は  $\alpha_{H\beta} = 2.4$  mT であり、 $\beta$  水素として一般的な値だった。また、同時に生じるベンゾイルラジカルに由来する 1 本のピークが中心磁場のあたりに観測された。

[KBM-1003] = 0.2 M (図 2(b)) では、 $R\cdot$  が KBM-1003 の二重結合に付加する反応が起こる。図 2(b) で新たに生じた 6 本のピークは超微細結合定数  $\alpha_{H\alpha} = 2.1$  mT,  $\alpha_{H\beta} = 2.3$  mT より、付加反応で生じるラジカル ( $RM\cdot$ ) と帰属した。

次に、付加反応第一段階の反応速度定数  $k_1$  を求めるため、ラジカルの電子スピン実行横緩和時間  $T_2^*$  をスピンエコー法で計測した。図 3(a) は、IRG184 – KBM-1003 トルエン溶液における  $R\cdot$  のスピンエコー強度の時間変化で、単一指数減衰の解析から  $T_2^*$  が求まる。 $T_2^*$  と  $k_1$  には、 $T_2^* = T_2 + k_1[\text{monomer}]$  の関係があるため、[monomer] に対し  $T_2^*$  をプロットした。図 3(b) は IRG184 – KBM-1003 および IRG184 – KBM-503 の系の Stern-Volmer プロットで、その傾きから付加反応第一段階の反応速度定数  $k_1$  を決定した。

付加反応速度定数  $k_1$  に寄与する因子は、(1) 電荷移動相互作用、(2) 反応エンタルピーの 2 つがあげられる。電荷移動状態のエネルギーが低い場合、遷移状態への摂動により、活性化エネルギー  $E_a$  は小さくなる (図 4 中 C の部分)。また、反応エンタルピー  $\Delta H_r$  が大きい場合にも、 $E_a$  は小さくなる。発表ではこれらの寄与を量子化学計算より見積もり、 $k_1$  について議論する。

同様の手法により、他の開始剤 – シランカップリング剤についても  $k_1$  を求め、結果をアクリル酸やビニルなど、Si を含まない一般的なカップリング剤と比較する。

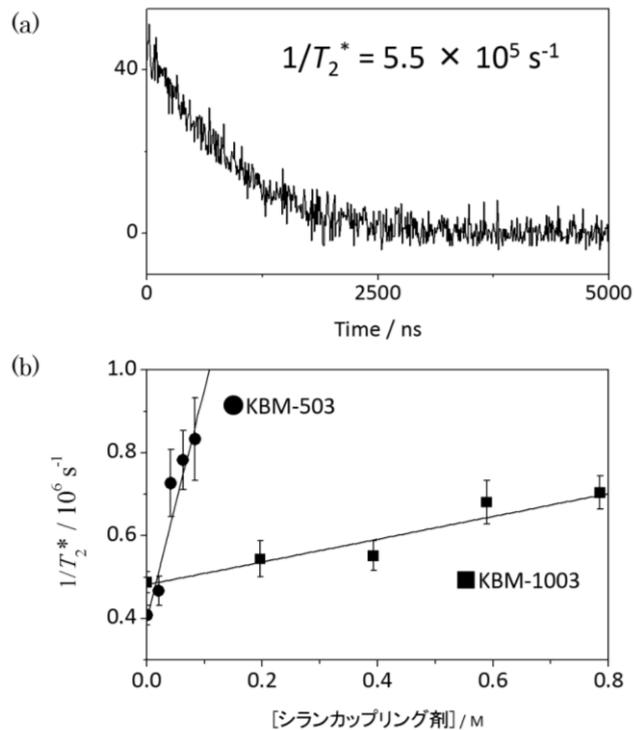


図 3 (a) IRG184 – KBM-1003 (0.4 M) トルエン溶液へのレーザー照射後の  $R\cdot$  ラジカルのスピンエコー強度の時間変化。(b) IRG184 – シランカップリング剤の系における Stern-Volmer プロット。

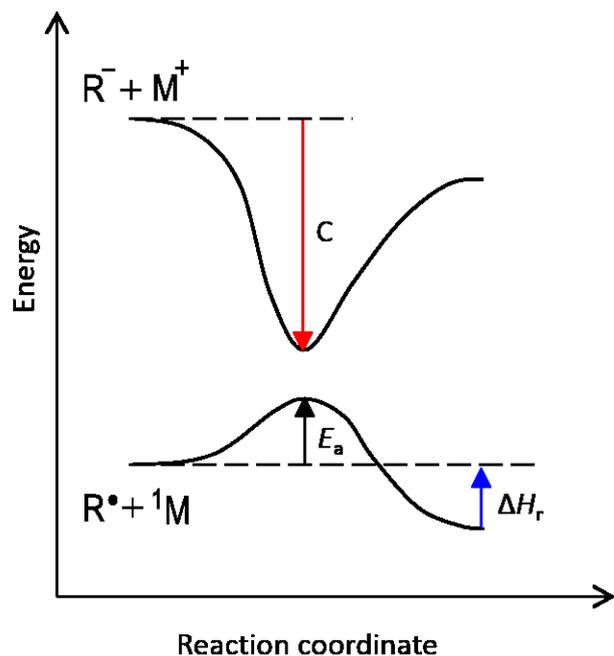


図 4 ラジカルの付加反応のエネルギー図

## 全反射分光法による固液界面近傍イオン液体中の

## 色素分子電子スペクトル測定

(東工大院・理工) ○楊箬 爽, 付 哲斌, 小倉 隆宏, 渋谷 一彦, 河合 明雄

Electronic Spectra of Dyes in Ionic Liquids Solution  
near Liquid-Solid Interface by Total Reflection Spectroscopy

(Tokyo Tech.) ○So Yanagibashi, Zhebin Fu, Takahiro Ogura,

Kazuhiko Shibuya, Akio Kawai

## 【序】

近年、イオン液体が固液界面近傍においてバルク層とは異なる液体構造をもつことが様々な実験により示唆されている。例えば、サファイアとイオン液体の固液界面近傍において、イオン液体のカチオンとアニオンが固体表面の電荷配列の影響を受けて整列することが報告されている[1]。今回我々は、このような特異な液体構造における分子の電子状態に関する知見を得るため、近接場光を利用した UV/Vis 減衰全反射(ATR-UV/Vis)吸収分光法の適用を試みた。ATR-UV/Vis 吸収分光法を用いることで、固液界面近傍領域のみにプローブ光を照射し、その空間の電子スペクトルを測定することができる。

本報告では、色素分子のイオン液体溶液とサファイアの固液界面近傍を対象とし、色素由来の ATR-UV/Vis 吸収スペクトル測定結果について述べる。得られたスペクトルに対する浸透距離補正に関するスペクトル解析を行い、バルク層で得られた吸収スペクトルと比較する。これをもとに、バルク層と界面近傍の相違について議論する。

## 【実験】

試料溶液には、色素分子 (0.1 M) をイオン液体(図 1)に溶解したものを用いた。色素分子は可視領域に強い吸収バンドがあるため分光測定が容易である。UV/Vis 吸収スペクトルを得るため、バルク層に対しては透過型測定を、界面近傍に対しては ATR を利用した。バルク層測定では分光光度計(Shimadzu, UV-2450)を用いた。試料の色素濃度が高いため、吸光度が検出限界を超える。従って、サファイアあるいは石英の光学基盤間に試料薄層を調整し、短い光路長のセルを用いた。界面近傍の測定は自作の ATR-UV/Vis 分光測定装置を用いた。図 2 に ATR-UV/Vis 分光測定装置の概略図を示す。測定光の照射と集光は、石英レンズを用いて行った。Dove プリズムは、上底が 50 mm、角度が 45°の形状をしている。サンプルは、プリズム基板の上に滴下したのちカバーガラスで広げた。

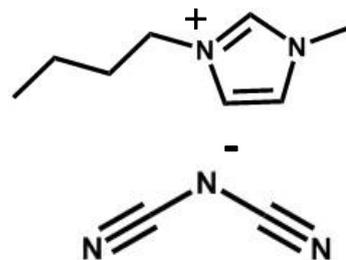


図 1 [Bmim][DCN]  
の構造式

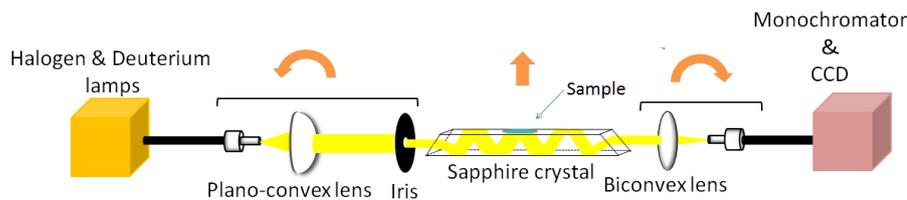


図 2 ATR-UV/Vis 分光測定装置の概略図

【結果と考察】

図 3 は ErythrosinB の [Bmim][DCN] 溶液の吸収スペクトルである。バルク層スペクトルの 540 nm 付近にピークをもつバンドは ErythrosinB の  $S_1(\pi, \pi^*)$  状態への吸収である。ATR-UV/Vis で測定した界面近傍のスペクトルは、バルク層に比べてスペクトル形状に若干の違いが見られたが、ほとんど差異はなかった。このことから、界面近傍とバルク層の間で ErythrosinB の電子状態に大きな変化は無いと考えられる。

界面近傍とバルク層の吸収スペクトルでは、一番強い吸収ピーク波長がそれぞれ 541 nm と 539 nm であった。わずかなピークシフトの原因は、近接場光浸透距離の波長依存性にあると考えられる。近接場光浸透距離:  $d_p$  の概算値は以下の式(1)で表現できる。

$$d_p = \frac{\lambda}{2\pi\sqrt{(n_1)^2 \sin^2 \theta_1 - (n_2)^2}} \quad (1)$$

$n_1$  はサファイア板の屈折率、 $n_2$  は液体試料の屈折率、 $\theta_1$  は反射面への入射角、 $\lambda$  は波長である。液体試料の屈折率は波長毎のデータが少ないため、Kramers-Kronig relation を用いて、消衰係数から見積もった。図 4 は、ATR-UV/Vis 分光測定で得られた実測スペクトルおよびそのシミュレーション結果である。測定結果とシミュレーション結果のスペクトルが一致していることから、図 3 のスペクトル変化は近接場光浸透距離の波長依存性に原因があると結論した。当日は他試料の測定結果および浸透距離解析について議論を行う。

[1] M. Mezger, et al, *J. Chem. Phys.* **131**, 094701 (2009).

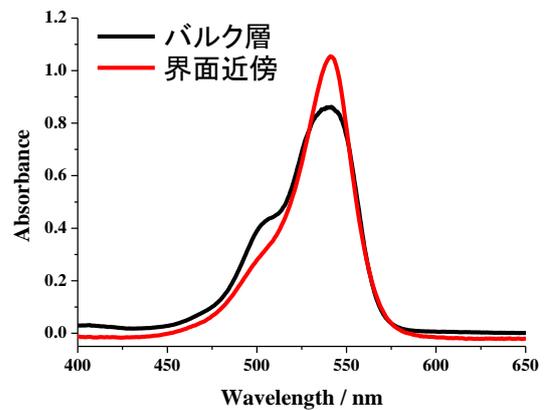


図 3 ErythrosinB の [Bmim][DCN] 溶液の吸収スペクトル

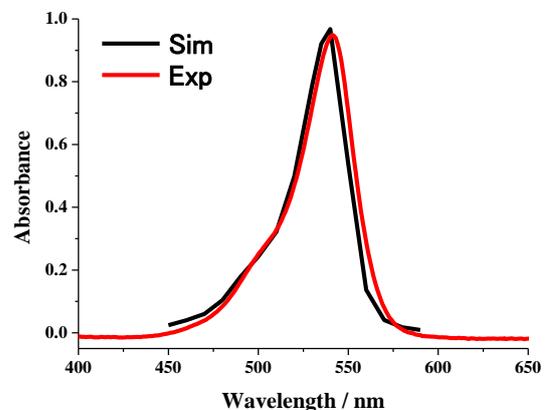


図 4 ErythrosinB の [Bmim][DCN] 溶液の ATR-UV/Vis 吸収スペクトルおよびそのシミュレーション結果

### 3P040

## 消光反応を使った超微細酸素気泡の水中における溶存状態の研究

### — 塩効果

(筑波大学数理物質系) ○西村 賢宣、新井 達郎

A study of solvation behavior of oxygen nanobubbles in water

by quenching reaction – Salt effect

(University of Tsukuba) ○Yoshinobu Nishimura, Tatsuo Arai

【序】超微細気泡(ナノバブル)を応用した技術が多くの分野で利用され始め、様々な関心を集めている。しかし、ナノバブルがどのような存在形態をとっているのか、またどのように作用しているかについては多くの議論があり、観測手法としては動的散乱によるサイズ測定や顕微鏡によるナノバブルの直接測定等が報告されている。そこで新規な試みとして、酸素分子を水へ強制的に溶解させて過飽和状態を作り出し、溶存酸素濃度を過渡吸収分光法によって測定された寿命から算出する手法の検討を行ってきた。可視部に吸収帯を持つ色素エオシンY( $EY^{2-}$ )は光励起によって $54.8 \mu s$ の寿命を有する励起三重項状態を生成する。この励起状態は溶存酸素によって消光されて基底状態に戻るため、このときの寿命と消光速度定数から溶存酸素濃度を見積もることができる。この手法により、超微細気泡発生装置を使って水中へ酸素を強制的に溶解させ、開放系におかれた分光セルから、酸素分子が大気中へ放出され、水中での溶存酸素濃度が時間とともに減少していく現象を報告した[1]。この過程は単調ではない特徴的な3つの段階からなり、1) 急激な酸素濃度の減少期(P1)、2) 酸素濃度が周期的に変動する期間(P2)、3) 大気中との平衡が成立していく期間(P3)が見いだされた。特にP2に関しては、溶存させた無機塩(KCl)の存在が重要であり、無機塩が存在しない場合には観測することができなかった。そこで、今回無機塩としてNaClを用いて塩の違いによる効果を調べ、明確な違いが認められたので、そのことについて検討を行う。

【実験】過渡吸収測定装置は、ナノ秒パルス Nd-YAG レーザーの第三高調波 355 nm (DCR2, Quanta-Ray)を励起源とし、キセノンフラッシュランプをプローブ光に用いて、マルチチャンネル分光器(SR-303i, Andor technology)で検出した。色素にはエオシンY( $EY^{2-}$ )を用い、超微細気泡発生装置(MA5S, アスプ製)によって酸素ナノバブルを発生させた。溶存酸素濃度は、酸素分子の拡散律速速度定数を Stern-Volmer 式に適用し、各経過時間における三重項寿命から算出した。塩効果を調べるために、3 wt%の KCl または NaCl を含む水溶液を使った。

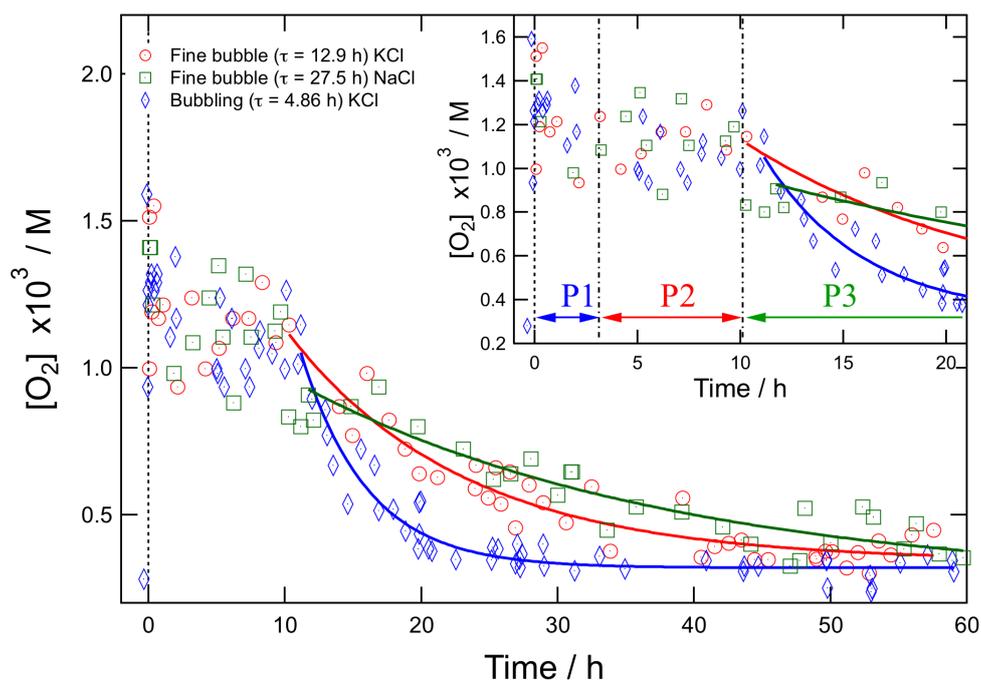


Fig. 1. Salt effect on changes in  $[O_2]$  as a function of elapsed time under air pressure.

【結果と考察】 Fig. 1 に示すように、KCl に比べて NaCl 存在下では溶存酸素濃度の減少速度が明確に遅くなる結果が得られた。酸素分子単体では電荷を有していないが、それが集合した酸素クラスターは負に帯電しているという報告がされている [2]。これを前提として考えると、 $K^+$  または  $Na^+$  は酸素クラスターの近くで安定しており、そのイオン半径の違いが酸素クラスターとの相互作用の違いとなっている可能性がある。Fig. 2 に示すように酸素クラスターは無機塩との相互作用によってある程度安定しているが、それがより小さいクラスターへ分解するときの速度に影響を与えていることを仮定すれば無機塩による酸素濃度変化の違いを説明することはできる。さらに、拡散律速速度定数からの議論も行う。

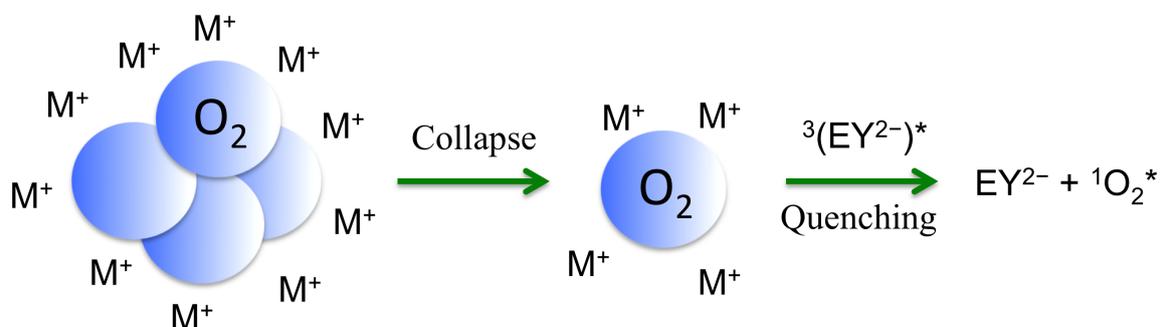


Fig. 2. Salt effect on the collapse process of an oxygen cluster.

[1] <http://dx.doi.org/10.5857/RCP.2013.2.3.72>

[2] M. Takahashi, *J. Phys. Chem. B*, **190**, 21858 (2005).