

多面体水クラスターの水素結合ネットワーク： 電荷移動項と分散項による解析

(a)慶大・理工, (b)広島大院・理, (c)PNNL) ○岩田末廣^{a)}、赤瀬大^{b)}、相田美砂子^{b)}、
キサンチアス ソティルス^{c)}

Analysis of Hydrogen Bonded Networks in Polyhedral Water Clusters by Charge-Transfer and Dispersion Terms

(a)Keio Univ., (b)Univ. Hiroshima, (c)PNNL) ○Suehiro Iwata^{a)}, Dai Akase^{b)},
Misako Aida^{b)}, Sotiris S. Xantheas^{c)}

Because a water molecule is capable to have two donating and two accepting hydrogen bonds (HB), clusters of water molecules (H_2O)_{*n*} have many isomers. Even with a given configuration of oxygen atoms the number of distinct clusters increases dramatically with *n*. For instance, as were counted by McDonald et al [1], the cubic configuration of eight water molecules has 14 isomers, while the dodecahedron of twenty water molecules has 30026 isomers. Less symmetric configurations of oxygen atoms have much more isomers. The HB networks in polyhedral water clusters are suitable for studying the characteristics of the HB, because the backbone of the oxygen networks is common among all isomers and only the directions of HB are different.

For the cubic (H_2O)₈, the geometries of all of 14 isomers are optimized with the MP2(full)/aug-cc-pvdz(cart) level of approximation. For dodecahedron (H_2O)₂₀, 14 isomers reported in Ref.[2] are studied; their binding energies are close to one another. The theoretical method for the analysis is the locally projected molecular orbital perturbation theory (LPMO PT) developed by one of authors (SI).[3,4] The binding energy is evaluated by eq.(1), and the charge-transfer (CT) terms (2) between molecules are evaluated by the first order PT wave function. The dispersion energy is also evaluated pair-wisely.

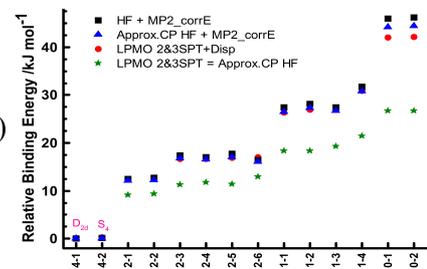


Figure 1: Relative binding energy of cube isomers (H_2O)₈

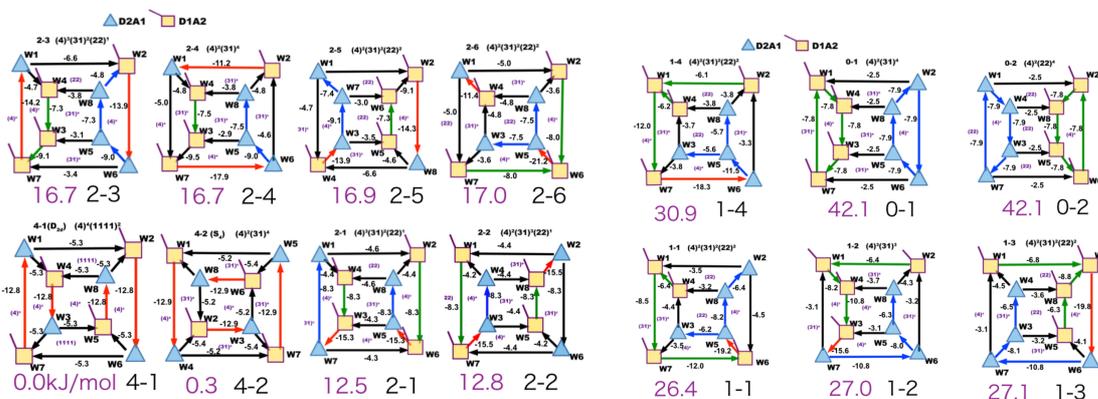


Figure 2. The Schlegel diagrams of cube (H_2O)₈. The second number R-s is the label of the isomer, where R is the number of the D2A1←D1A2 type of the hydrogen bonds. The tiny number on each arrow is the CT term.

$$E_{\text{Binde}}^{\text{LPMD SPT+Disp}} = \left(E^{\text{HF}}(\Psi^{\text{LPMD}}) - \sum_X E_X^{\text{HF}} \right) + E^{\text{2\&3SPT}} + E^{\text{Disp}} \quad (1)$$

$$E^{\text{2\&3SPT}} = \sum_{X \leftarrow Y} E_{XY}^{\text{CT}} \quad (2)$$

Figure 1 shows the relative binding energies of the 14 isomers of the cube (H_2O)₈, and Figure 2 is their Schlegel diagram, where square marked molecules are of D1A2 type and triangle ones are of D2A1 type. $DnAm$ implies that the water has n donating OH and m accepting O---H HB. Figure 1 shows that there are four groups of isomers in the relative stability. The most stable isomers (4-1 and 4-2 in Fig.2) have four D2A1←D1A2 HB, and the least stable isomers (0-1 and 0-2) have no such HB. Figure 3 shows the O---O length dependence of the CT and dispersion energies for the cube (H_2O)₈ and dodecahedron (H_2O)₂₀ isomers. All of HB shorter than 2.7Å are D2A1←D1A2 type. The clusters are classified by the number of D2A1←D1A2 HB. All of dodecahedron isomers studied in the current works have 7 D2A1←D1A2, 17 D1A2←D2A1, 3 D2A1←D2A1, and 3 D1A2←D1A2. Their binding energies are within 1.5kJ mol⁻¹. As noticed in Fig. 3, there is a large distribution in the pair-wise interaction energies (CT and dispersion terms) for the same $DnAm \leftarrow Dn'Am'$. The other important finding seen in Figs.1 and 2 are that the first 2 isomers of 2- s are distinctively more stable than the next 4 isomers, and that the first 3 isomers of 1- s are more stable than isomer 1-4. It turns out that these two findings are inter-related to each other. By carefully examining Fig.2, we can notice that in isomers 2-1 and 2-2 there are two separate pairs of D2A1←D2A1 (D1A2←D1A2), while in slightly less stable 2-3, 2-4, 2-5 and 2-6, there is a chain of D2A1—D2A1—D2A1 (D1A2—D1A2—D1A2) and an isolated D2A1 (D1A2). This difference might leads to a small but definite change in energy by about 4kJ mol⁻¹ in the binding energy. Also, isomers 1-1, 1-2 and 1-3 have a linear chain of 2A1—D2A1—D2A1—D2A1 (D1A2—D1A2—D1A2—D1A2), and on the other hand, isomer 1-4 has a three-membered chain with a branch, and this isomer is distinctively less stable than the other 1- n isomers.

The above findings imply that the strength of the HB $DnAm \leftarrow Dn'Am'$ is dependent also on the neighboring HB. The adjacent HB can be defined at both donor and acceptor molecules for each HB $DnAm \leftarrow Dn'Am'$. There are $(n+m-1)$ adjacent HB at the hydrogen acceptor (donor) molecule. One of the typical examples is seen in isomer 2-6, where both $w5 \leftarrow w6$ and $w1 \leftarrow w4$ are D2A1←D1A2 but their CT terms are -21.2 and -11.4kJ mol⁻¹, respectively, the largest and smallest among the D2A1←D1A2 plots in Fig.3. The two adjacent HBs of $w6$ are both *from* D1A2 and those of $w5$ are *to* D2A1. On the other hand, the two adjacent HBs of $w4$ are *from* D2A1 and those of $w1$ are *to* D1A2. These difference can be analyzed in terms of the CT (electron-donor-acceptor) theory of Mulliken. The systematic and qualitative analysis leads to accurate model interaction functions for water clusters.

[1]McDonald, Ojamäe, Singer, J.Phys.Chem.A (1998) 102, 2824; [2]Xantheas, Can.J.Chem.Eng. (2012) 90, 843; [3] Iwata, PCCP (2014) 16, 11310; [4]Iwata, Bandyopadhyay, Xantheas, J.Phys.Chem.A.(2013) 117, 6641

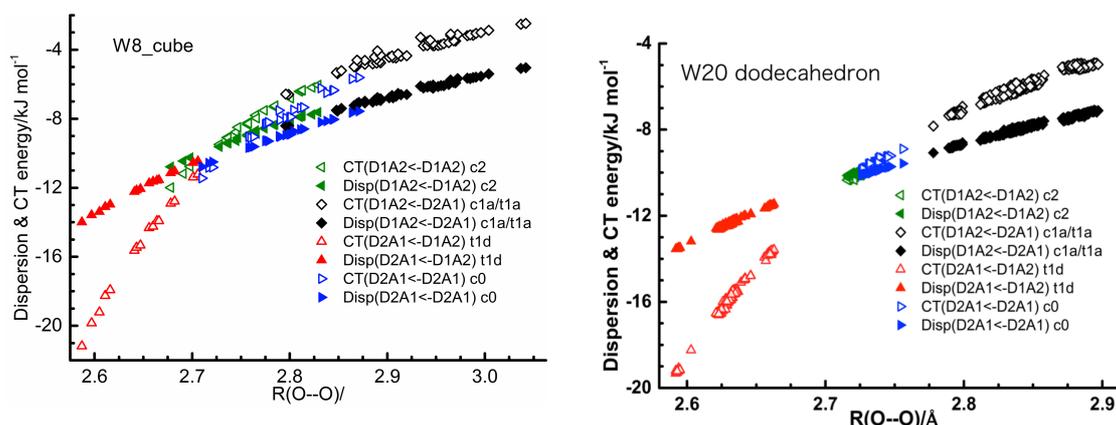


Figure 3. The O---O length dependence of the CT and dispersion energies for the cube (H_2O)₈ and dodecahedron (H_2O)₂₀ isomers

網目状金ナノ構造体におけるプラズモン特性の究明

(早大理工¹, 北大電子研², 分子研・総研大³)

○市川陽一¹, 上野貢生², 三澤弘明², 岡本裕巳³, 井村考平¹

Spectroscopic study on plasmonic mesh structures

(Waseda Univ.¹, RIES, Hokkaido Univ.², Inst. Mol. Sci. and Grad. Univ. Adv. Stud.³)

Yoichi Ichikawa¹, Kosei Ueno², Hiroaki Misawa², Hiromi Okamoto³, Kohei Imura¹

【序】金ナノ構造体に光を照射すると、自由電子の集団振動であるプラズモン共鳴が誘起される。プラズモン共鳴は、構造体近傍の光電場を増強するため、光化学反応場や表面増強分光法等への応用が期待される。金ナノ構造体に励起されるプラズモンの特性は良く研究されている一方で、金属薄膜に作製したナノ開口（ヴォイド）に励起されるプラズモンはあまり研究されていない。最近、長方形ヴォイドにおいてプラズモン共鳴に起因する光増強場が誘起されることが報告された。ヴォイド構造は、その幾何学的特徴から反応容器としての利用が可能である。ヴォイドを光反応場として利用するためには、ヴォイドにおける電場増強効果を最適化するとともに、それを空間的に拡張することが重要である。本研究では、電子線リソグラフィを用いて、ヴォイド構造が二次元的に広がった網目状ナノ構造体を作製し、その光学特性を暗視野光学顕微鏡および近接場光学顕微鏡を用いて究明した。

【実験】網目状ナノ構造体は、電子線描画・リフトオフ法を用いてガラス基板上に作製した。構造体の形状は、走査電子顕微鏡（SEM）を用いて評価した。構造体の光学特性は、暗視野光学顕微鏡を用いたファーフィールド散乱測定と走査型近接場光学顕微鏡を用いた透過測定により評価した。散乱スペクトルは、ハロゲンランプを光源として用い、暗視野コンデンサーの開口数を0.80~0.95、対物レンズの開口数を0.70として測定した。近接場透過スペクトルは、光源としてキセノンランプを用い、構造体の中心部分で測定した。構造体に励起される光電場の空間構造を評価するため、またその光学特性を評価するため、離散双極子近似（DDA）による電磁気学シミュレーションを行った。

【結果と考察】図1(a,b)に作製した網目状ナノ構造体のSEM像を示す。図1(a)は、長さ 500 ± 10 nm、幅 70 ± 10 nmのワイヤ状金構造体が縦横2本ずつ直交し、中央部に一辺 130 ± 10 nm正方形の空隙が存在する構造である。これを網目構造の基本ユニットと呼ぶことにする。図1(b)は、基本ユニット4個を連結し正方形の空隙が4つ構成される網目状構造体で、図中破線四角形の一辺が700 nmである。さらに、基本ユニット数を多数連結した網目構造も作製し、すべての構造において数10 nm程度以下の精度で構造が作製できていることを確認した。

暗視野光学顕微鏡を用いて測定した網目状ナノ構造体のファーフィールド散乱スペクトルを図2(a, b)に示す。図2(a, b)は、網目状ナノ構造体（図1(a, b)）の散乱スペクトルである。これらの散乱スペクトルは、ともに波長550 nm近傍と830 nm近傍に2つのピークを示す。これらの散乱ピークは、プラズモン共鳴に起因すると推測される。ユニット数6個の網目構造体についても散乱スペクトルを測定し、網目構造体の散乱特性が基本ユニット数にあまり依

存しないことが明らかとなった。このことは、網目状ナノ構造体は、基本ユニットの光学特性を維持しながら、構造体を二次元的に拡張できる特性をもつことを示す。観測された網目状ナノ構造体の散乱特性は、電磁気学計算の結果と概ね一致することも明らかとなっている。

図3に網目状構造体(図1(a))の近接場透過スペクトルを示す。図から、暗視野散乱スペクトルにおいて観測された二つの共鳴ピークに加えて、波長620-670 nm近傍に共鳴構造を示すことが分かる。この共鳴ピークは、近接場スペクトルにおいてのみ明瞭に観察されることから、ファーフィールドの励起では光学禁制なダークモードであると考えられる。ダークモードでは、散乱損失を低減することができ高い光電場増強度を実現できる可能性がある。図2(a,b)の散乱スペクトルを注意深く観察すると、波長670 nm近傍に僅かな膨らみが認められ、構造体の対称性の破れや近接するモードとの相互作用などから弱く光学許容になっていると推察される。図4に、波長650 nmファーフィールド平面波励起で計算した網目構造(図1(b))の光電場イメージを示す。矢印は入射偏光方向を示す。図中の明部は光電場強度が強い部分を示し、金属周辺部やヴォイドにおいて光電場が増強することが分かる。このことは、網目構造体が、ヴォイドに誘起される光増強場を二次元的に拡張するのに有効であることを示す。

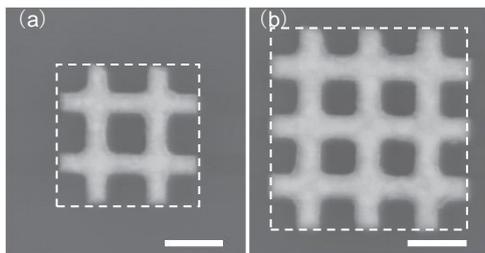


図1. 金ナノ網目状構造体のSEM像。
(a) 基本ユニット構造体, (b) 4ユニット構造体. 破線の四角形は構造体の外枠. スケールバー: 200 nm.

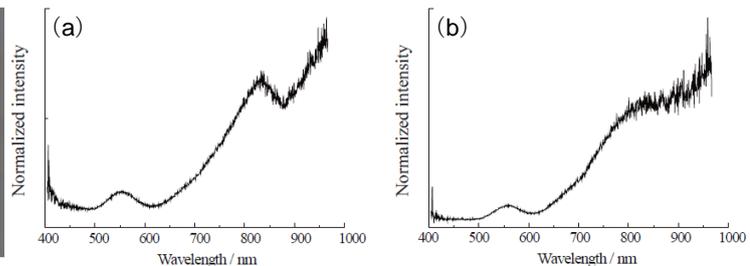


図2. 金ナノ網目状構造のファーフィールド散乱スペクトル。
(a) 基本ユニット構造体 (図1(a)), (b) 4ユニット構造体 (図1(b)).

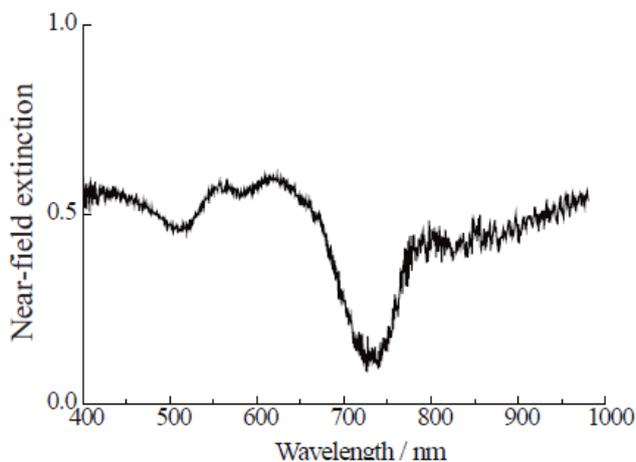


図3. 金ナノ網目状構造(図1(a))の中央部で測定した近接場透過スペクトル。

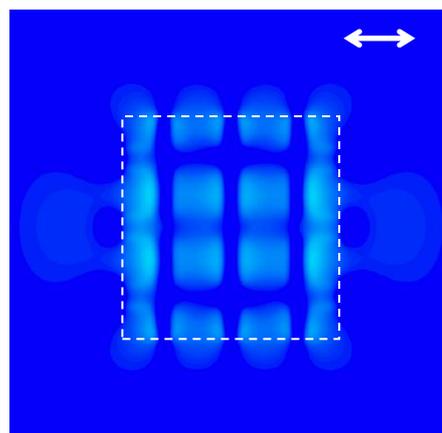


図4. DDA計算を用いて計算した金ナノ網目状構造(4ユニット構造体)の電場マップ(励起波長650 nm). 矢印は、入射偏光方向. 破線の四角形は構造体の外枠.

【謝辞】本研究の一部は物質・デバイス領域共同研究拠点及び、北海道イノベーション創出ナノ加工・計測支援ネットワークの支援により行った。ここに記して謝意を表す。

未酸化テルロラートに保護された Au₂₅ クラスターの合成と その電子・幾何構造

(東理大院総合化学¹⁾, 東大院理²⁾, 分子研³⁾) ○西戸圭祐¹⁾, 藏重亘¹⁾, 山添誠司²⁾,
山口柁樹¹⁾, 信定克幸³⁾, 佃達哉²⁾, 根岸雄一¹⁾

Au₂₅ Clusters Containing Unoxidized Tellurolates in the Ligand Shell

(Tokyo University of Science¹⁾, The University of Tokyo²⁾, Institute for Molecular Science³⁾)

○Keisuke Nishido¹⁾, Wataru Kurashige¹⁾, Seiji Yamazoe²⁾, Masaki Yamaguchi¹⁾,
Katsuyuki Nobusada³⁾, Tatsuya Tsukuda²⁾, Yuichi Negishi¹⁾

[序]

現在、チオラート保護金クラスター (Au_n(SR)_m) は、金属クラスターの中でも広く研究が行われている物質である。これは Au_n(SR)_m が、他の金属クラスターに比べて高い安定性を有し、さらにはフォトルミネッセンスや光学活性、磁性など、バルクの金では見られない様々な物性を発現することで、新規機能性材料として非常に高いポテンシャルを有しているためである。近年の単離、構造評価技術の飛躍的な向上により、Au₂₅(SR)₁₈、Au₃₈(SR)₂₄、Au₁₀₂(SR)₄₄、Au₁₄₄(SR)₆₀ などのクラスターは Au_n(SR)_m の中でも、特に高い安定性を有する魔法数金クラスターであることが明らかにされた[1]、[2]。我々はこれまで、これらの金クラスターの中で最小の魔法数である Au₂₅(SR)₁₈ (図1) を対象に、配位子の違いがクラスターの物性や結合様式に

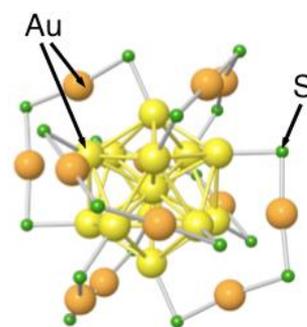


図1. Au₂₅(SR)₁₈ の構造。
R は省略している。

どのような影響を与えるのかを調べてきた。その結果、配位子をチオラート (RS) からセノラート (RSe) に変換することで、さらに安定なクラスター (Au₂₅(SeR)₁₈) の創製が可能であることを明らかにした[3]、[4]。一方で、硫黄 (S) やセレン (Se) よりも、金属性の高いテルル (Te) をアンカーに含むテルロラート (RTe) は、クラスターに電気伝導性を付与させる上で有効な配位子と考えられている。そのため、テルロラート保護金クラスターについては多くの合成例が報告されているが、そのほとんどが酸化物 (Te-O) を含んでいる。テルロラート保護がクラスターの物性に与える影響を明らかにするためには、酸化物を含まないクラスターの合成が必要不可欠である。本研究では、Te-O を含まない、未酸化テルロラート保護金 25 量体クラスターを合成することに成功した。このクラスターを対象に研究を行うことで、テルロラート保護がクラスターの電子・幾何構造に与える影響が明らかとなったので報告する。

[実験]

クラスターの合成には配位子交換反応を用いた。前駆体となる [Au₂₅(SC₈H₁₇)₁₈]⁻ をジクロロメタン溶液中に溶解させ、クラスターに対して 1.5 倍、4.5 倍、6.5 倍、7.0 倍のジフェニルジテルリド ((TePh)₂) を加えて室温で攪拌した。こうして得られたクラスター (1 (1.5 倍)、2 (4.5 倍)、3 (6.5 倍)、4 (7.0 倍)) の化学組成を、エレクトロスプレーイオン化 (ESI) 質量分析により評価した。また、クラスターの酸化状態について

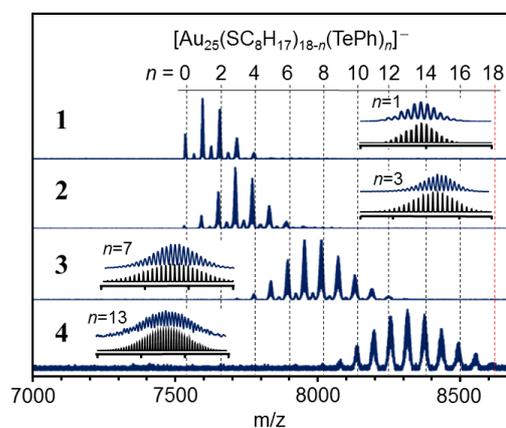


図2. ESI 質量スペクトル。

X線吸収分光を、幾何構造について理論計算を、電子構造について紫外可視吸収分光を用いてそれぞれ調べた。

[結果および考察]

図2に得られたクラスターのESI質量スペクトルを示す。1-4の全てのスペクトルにおいて、 $[\text{Au}_{25}(\text{TePh})_n(\text{SC}_8\text{H}_{17})_{18-n}]^-$ ($n=0-18$)に帰属されるピークのみが観測された。このことは、本実験手法により、TePhを配位子に含む $[\text{Au}_{25}(\text{TePh})_n(\text{SC}_8\text{H}_{17})_{18-n}]^-$ ($n=1-18$)が高純度で合成されたことを示している。また、スペクトル中には、酸素を含むクラスターのピークは観測されなかったことから、未酸化のクラスターが合成されたと考えられる。そのことをさらに確認するために、300Kにて、クラスターのEXAFS測定を行った。図3に2、3および TeO_2 のフーリエ変換後のTe K-edge EXAFSスペクトルを示す。2および3のスペクトル中には、Te-Oに帰属される位置(1.0-1.5 Å)にピークは観測されなかった。このことは、合成したクラスターが確かに未酸化のクラスターであることを強く示唆している。

次に、テルロラート保護がクラスターの幾何構造にどのような影響を与えるのかについて調べるために、 $[\text{Au}_{25}(\text{TeCH}_3)_{18}]^-$ および $[\text{Au}_{25}(\text{SCH}_3)_{18}]^-$ の最適化構造(図4(a))を計算した。図4(b)-(c)に、クラスターの最適化構造から求められた、Au原子間の結合距離を示す。 $[\text{Au}_{25}(\text{TeCH}_3)_{18}]^-$ のAuコア表面とオリゴマーのAu原子間の結合距離($\text{Au}_{\text{surf}}-\text{Au}_{\text{olig}}$)は、 $[\text{Au}_{25}(\text{SCH}_3)_{18}]^-$ のそれに比べて長いことが分かった(図4(c))。こうした結合距離の伸長はTeの原子半径(1.44Å)がSの原子半径(1.02Å)に比べて大きいためと考えられる。今回非常に興味深いことに、配位子のチオラートからテルロラートへの変換は、Auコア中心からAu表面($\text{Au}_{\text{core}}-\text{Au}_{\text{surf}}$)およびAuコア表面間($\text{Au}_{\text{surf}}-\text{Au}_{\text{surf}}$)の結合距離についても伸長させることが明らかになった(図4(d))。

最後にクラスターの電子構造について、紫外可視吸収分光により調べた(図5)。1.5-2.0 eVの特徴的なピークは、クラスターのHOMO-LUMOギャップに帰属される。今回、置換されるTePhの数が増加するにつれて、この領域におけるピークが連続的に低エネルギーシフトしていくことが分かった。このことは、配位子にテルロラートを用いると、クラスターのHOMO-LUMOギャップが減少することを示している[5]。

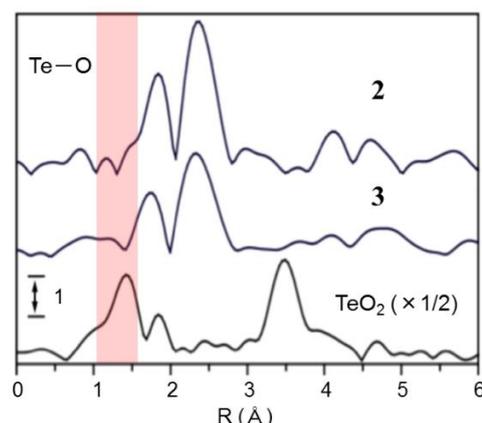


図3. Te K-edge FT-EXAFS スペクトル。

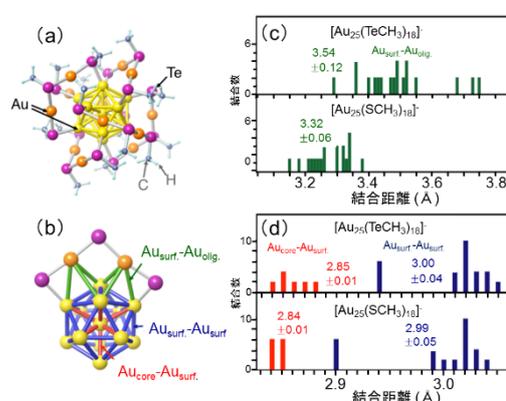


図4. (a) $[\text{Au}_{25}(\text{TeCH}_3)_{18}]^-$ の最適化構造と (b) 結合の種類および(c), (d) 結合長のヒストグラム。

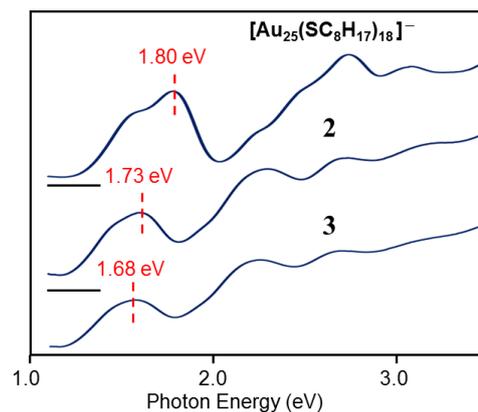


図5. 紫外可視吸収スペクトル。

[1] Y. Negishi, N. K. Chaki, Y. Shichibu, R. L. Whetten, T. Tsukuda, *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, 129, 11322.

[2] N. K. Chaki, Y. Negishi, H. Tsunoyama, Y. Shichibu, T. Tsukuda, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, 130, 8608.

[3] Y. Negishi, W. Kurashige and U. Kamimura, *Langmuir (Letter)*, 2011, 27, 12289.

[4] W. Kurashige, M. Yamaguchi, K. Nobusada and Y. Negishi, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2012, 3, 2649.

[5] W. Kurashige, S. Yamazoe, M. Yamaguchi, K. Nishido, K. Nobusada, T. Tsukuda and Y. Negishi, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2014, 5, 2072.

Au ナノロッドを核としたコアシェル型 Au@Ni ナノ粒子の合成

(九大院総理工¹, 九大先導研²) ○福富 健人¹, 服部 真史², 辻 正治²

Fabrication of Au nanorod centered Au@Ni nanoparticle

(Department of Applied Science for Electronics and Materials, Graduate School of Engineering Sciences, Kyushu Univ.¹, Institute for Materials Chemistry and Engineering, Kyushu Univ.²) ○Kento Fukutomi¹, Masashi Hattori², and Masaharu Tsuji^{1,2}

1. 緒言

室温で強磁性を示すニッケル (Ni) はその特性を生かし、現在では変圧器の鉄芯の合金材料や、磁気ヘッドなどとして利用され、活躍の場を広げている。またナノ材料の領域においても Ni ナノ粒子は注目され、添加することで非磁性体を磁気記録媒体に加工する技術、MRI 用造影剤をはじめとする医療分野への利用をはじめ、幅広い用途が期待されている。磁性金属のナノ粒子は透磁率の関係から球形に比べ、ロッド形状の方が優れた磁気特性を持ち、磁界を加えて配向させる場合にも有効であることが知られている^[1]。しかし現在均一なサイズ・形状を有する Ni ナノロッドを合成する技術は確立されておらず、Ni 粉体をロッド状に成形するなど、様々な方法が試みられているが所望の形状の粒子の合成は達成されていない。加えて Ni は酸化され易く、その結果容易に磁性を失い易い。

ところで、均一なサイズの金 (Au) コア微粒子に Ni を含む異種金属シェルを被覆させたコアシェル型ナノ粒子において、シェル金属をコア粒子に対してエピタキシャルに成長させた場合、均等なサイズを有する粒子が合成された報告が多数存在する。また、Au を核とした場合には、シェル金属の高い耐酸化性も期待される^[2]。

そこで、本研究では Au ナノロッドの核に Ni を表面にエピタキシャルに成長させることで、ロッド形状の Au@Ni ナノ粒子の液相合成を試み、以上の問題の解決を試みた。

2. 実験

Au@Ni ナノ粒子は Au コアに Ni のシェルを化学還元法により形成させることにより合成を試みた。還元剤として、水酸化ホウ素ナトリウム (NaBH₄)、アスコルビン酸の 2 種を用いた。まず Au ナノロッド水溶液 (大日本塗料提供) に保護剤として CTAB、クエン酸 3 ナトリウムと、硝酸ニッケルを、それぞれモル比で Au の 60, 5, 25 倍加えた混合液を調製した。混合液を Ar ガスバブリングの下、攪拌機により 250 rpm で攪拌しつつ、還元剤として NaBH₄ を Au の 10 倍のモル比で一定の滴下速度で 15 分間かけて導入した後、試料とした。

次に Au ナノロッド水溶液に保護剤としてポリエチレングリコール、pH 調製のため

水酸化ナトリウム、硝酸ニッケルを、それぞれモル比で Au の 200, 75, 25 倍加えた混合液を調整した。混合液を Ar ガスバブリングの下、オイルバスで 60 °C に保持し、250 rpm で攪拌しつつ、還元剤としてアスコルビン酸を Au の 50 倍のモル比で一定の滴下速度で 2 時間かけて導入した。滴下終了から 7 時間加熱し試料とした。

3. 結果および考察

NaBH₄ による還元反応後の試料を透過型電子顕微鏡 (TEM) により観察し(図 1(a), (b))、エネルギー分散型 X 線分析 (EDS) 測定を行った(図 1(c),(d))。これらの結果から、Au ロッド周辺に粒径が数 nm の多数の Ni 微粒子が存在し、その集合体が 2 次粒子を形成していることが確認された。2 次粒子の集合体は Au ナノロッドの側面に沿って成長し、コアシェル構造を形成していることがわかった。このように Ni 単独微粒子が多数成長した理由は NaBH₄ の還元力が高すぎて Ni 自身が単独で核発生・成長した可能性が高い。

そこで Au ナノロッドを核として Ni 層を周囲に成長させることを目的として、NaBH₄ と比較して還元力の低いアスコルビン酸を還元剤として用いて Au@Ni 微粒子の合成を試みた。得られた微粒子の TEM、TEM-EDS 観測結果を図 2 に示す。得られた微粒子(図 2(a))は Au ナノロッド(図 2(b))と比較して、明らかに太さや長さが増加している。また EDS 分析の結果(図 2(c))から、Au ロッドの周囲に Ni が層状に成長しており、目的とする Au@Ni コアシェル構造が合成できたことを確認した。微粒子が一部凝集している理由は、Ni は磁性を有するため一部が磁気により相互に接合し、棒状構造を示すためと考えられる。

<参考文献>

- [1] 特許 284714 号 「ニッケルナノロッドの製造方法及びニッケルナノロッド」
 [2] Y. Yoshida, K. Uto, M. Hattori, and M. Tsuji, *CrystEngComm*, **16**, 5672 (2014).

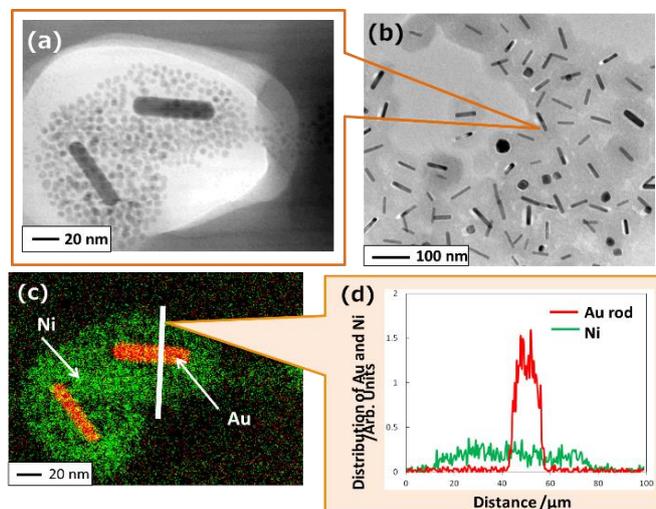


図 1. (a)-(c) 反応後の粒子の TEM, TEM-EDS による観察結果
 (d) (c)の白線部分のライン分析

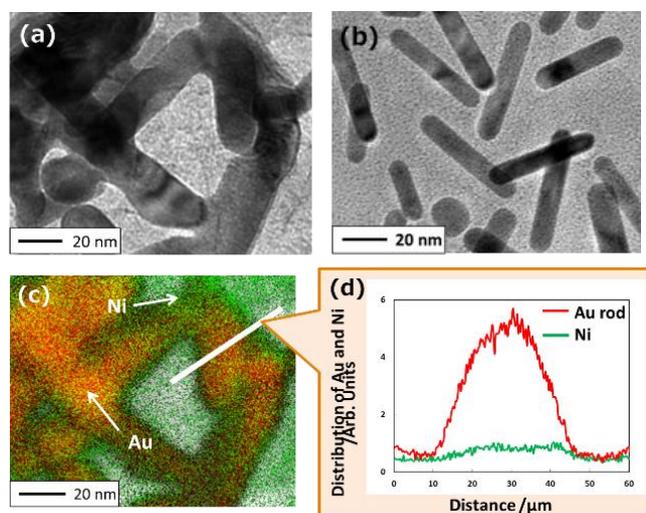


図 2. (a)(c) 反応後の粒子の TEM, TEM-EDS による観察結果
 (b) Au ナノロッドの TEM 観察結果
 (d) (c)の白線部分のライン分析

液中レーザー溶融法による二次溶融過程の解析及び制御

(九大院・統合新¹, 島根大・総理工², 九大院・先導研³)○豊原 史也¹, 辻 剛志², 辻 正治^{1,3}**Control and analysis of secondary melting process using laser-induced in liquid**(Graduate School of Integrated Frontier Sciences, Kyushu Univ¹, Interdisciplinary Faculty of Sciences and Engineering, Shimane Univ². Institute for Materials Chemistry and Engineering, Kyushu Univ.³) ○Fumiya Toyohara¹, Takeshi Tsuji², and Masaharu Tsuji^{1,3}

【序】

ナノ粒子の物性が形状や粒径に大きく依存することから、粒径制御は重要である。粒径制御を行う方法として、ナノ粒子へのレーザー照射は簡便な手段としてよく研究されている。最近、液中に分散したナノ粒子に非集光による低強度のレーザー光を照射することで、サブミクロンサイズの真球粒子を得ることができる「液中レーザー溶融法」が注目されている。これまで、出発原料にナノ粒子を用いてきたが、生成物中に原料ナノ粒子の残存が観察された(図 1)。これは得られた真球粒子の応用として期待される新規レーザー発光媒体に用いた際、光発振を妨げる要因となるため、原料ナノ粒子を除去する必要がある。そこで我々はサブミクロンサイズの粒子を出発原料にした作製法の構築に取り組んでいる。これまでに、生成粒子の最終粒径が原料の二次粒子の大きさによって決まることを明らかにした。

今回は、高フルエンス時における溶融過程の解明と添加剤による粒径の制御を試みた。以前の実験では、高いフルエンスのレーザー光照射を行った場合には、分解物の生成により、粒子の観察が困難になっていた。今回の実験では、遠心分離による分解物除去の方法についても検討を行い、高フルエンス域での観察が可能になった。そこで本研究では出発原料にサブミクロンサイズの粒子を用いた際の溶融過程及び添加剤による制御を試みた結果を報告する。

【実験】

粒径 100nm の原料 ZnO 粒子を蒸留水中に分散させ、攪拌しながらナノ秒パルス Nd:YAG レーザーの 3 倍波 (355nm) を非集光照射した。なお試料濃度は 0.2mg/ml で、いずれもレーザー照射時間は 90min である。得られた粒子の評価には走査型電子顕微鏡 (SEM) を用いて

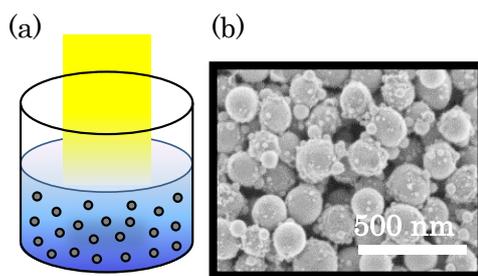


図 1. (a) 液中レーザー溶融法概略 (b) 金ナノ粒子に液中レーザー溶融法を用いた場合の SEM 像

行った. なお添加剤には塩による凝集効果を期待して NaCl を, 界面活性剤として SDS(sodium dodecyl sulfate)を用いた.

【結果と考察】

粒径 100nm の原料 ZnO 粒子に各々 $100\text{mJ}/\text{cm}^2$, $125\text{mJ}/\text{cm}^2$, $150\text{mJ}/\text{cm}^2$ の照射強度でレーザー照射を行った. これらの試料をそのまま乾燥し, SEM 観察を行った場合には分解物が粒子を覆っていたが, 試料に蒸留水を加えて遠心分離を行うことにより, 分解物の大部分を除去することが出来た. 図 2 に異なるフルエンスのレーザー光を照射したときに得られた真球粒子の SEM 像を示す.

$100\text{mJ}/\text{cm}^2$ で約 220nm, $125\text{mJ}/\text{cm}^2$ で約 300nm, $150\text{mJ}/\text{cm}^2$ で約 340nm の真球粒子が得られた. すなわち, サブミクロン球状粒子の最終粒径はレーザー照射強度に依存して増加していることが分かった.

これまでの研究では, 球状粒子は原料凝集体が熔融することのみ生成すると考えていたが, 今回の結果はレーザー照射中に周囲のサブミクロン粒子と融合する二次的な過程が含まれていることを示唆している. このような球状粒子の二次熔融過程について調べるため, $100\text{mJ}/\text{cm}^2$ で作製した球状粒子にさらに $150\text{mJ}/\text{cm}^2$ での二段階照射

を行った. その結果, 粒径は約 220nm から 350nm に増加した[図 2(d)]. すなわち, 球状粒子の粒径は二次熔融によっても決まることが確かめられた. また図 3 にはこの二段階照射の間に添加剤を加えた際の SEM 像を示す. NaCl を加えた場合, 球状粒子の凝集を過剰に促進したことで生成物に不定形粒子が多く観察された. 一方, SDS を添加剤に用いた場合, 球状粒子は得られたが, 分解物が多く見られた. これは界面活性剤により二次凝集が抑制された粒子に強いレーザー光が照射されたことで生成されたものと考えられる. 今後, 界面活性剤や塩の種類や濃度を変化させることで, より簡便で正確な制御法を確立する予定である.

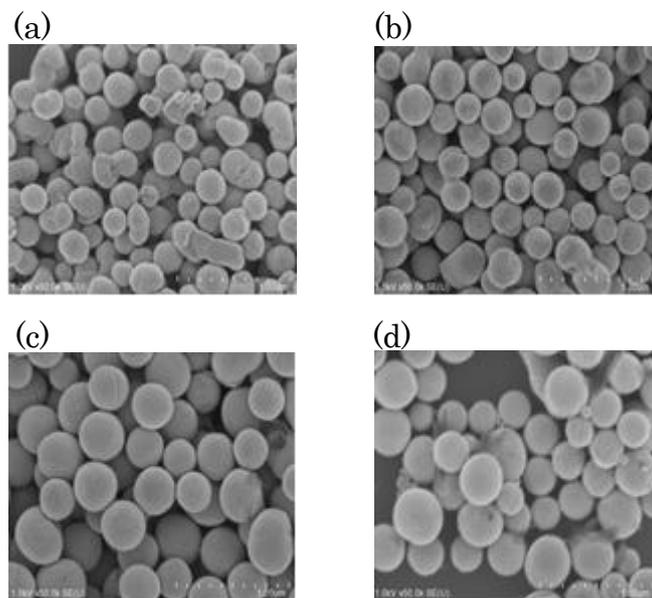


図 2. 図 1:レーザー熔融法で作製した ZnO 球状粒子. それぞれレーザーフルエンス(a) $100\text{mJ}/\text{cm}^2$, (b) $125\text{mJ}/\text{cm}^2$, (c) $150\text{mJ}/\text{cm}^2$ で作製した粒子. フルエンス(d) $100\text{mJ}/\text{cm}^2$ で作製した球状粒子にさらに $150\text{mJ}/\text{cm}^2$ のレーザー光を照射して得られた球状粒子.

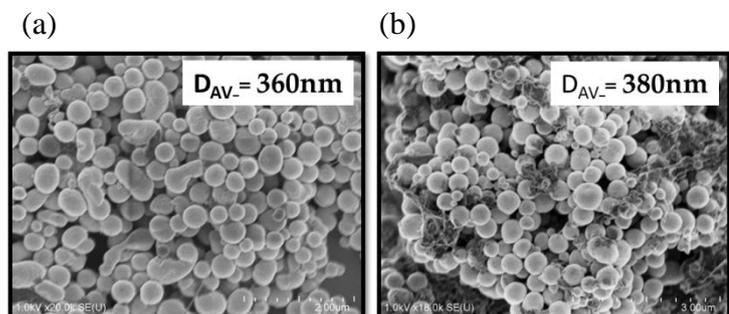


図 3. 異なるレーザー強度で照射する際に添加剤として(a)NaCl を加えた場合,及び(b)SDS を加えた場合の SEM 像

メカノケミカル法による水の分解反応：反応条件と水素発生量の相関

(広島大・理¹, 広島大院・理², 広島大・自然セ³)

○沖野 有希¹, 犬伏 菜々美², 齋藤 健一^{1,2,3}

Water splitting by mechanochemical method:
correlation between reaction condition and amount of H₂ generation
(Faculty of Science¹, Graduate School of Science², N-BARD³, Hiroshima University)

○ Yuki Okino¹, Nanami Inubuse², and Ken-ichi Saitow^{1,2,3}

【序】

水素はクリーンなエネルギー源として、基礎・応用の両面から重要になってきている。水素はアンモニア合成、メタノール合成などで副次生産され、また石油精製時、天然ガスやメタノールなど化石燃料の改質からも生産される。近年、化石燃料に頼らない水素生成法の開発が注目され、その代表的製法として以下二つがあげられる。1) TiO₂などの光触媒を用いた水素発生であり、白金電極、TiO₂電極、紫外線を用いる。2) バイオマスを用いた水素発生法で、間伐材等を無酸素状態での高温(200~600°C)で燃焼する。これら2つの手法は化石燃料を使用しないが、水素生成に紫外光や高温条件が必要である。

我々はメカノケミカル法を用いた、ボールミリング法による水素発生を行っている。この手法では、水、固体試料、硬質ボールを入れた容器を高速に回転させ、固体表面上で水の分解反応から水素を発生させる。その特長は、1) 光や熱を用いずに水素が発生、2) 常温での水素生成、3) 原料は水、である。本研究では、メカノケミカル反応の反応条件を変え水素発生量を研究した。その結果、水素発生量はミリング時間とともに増加し、また水量を減らすと水素発生量は増加することがわかった。

【実験】

反応容器に、ミリングボール、シリコン粉末、水を入れ、容器内の気体をグローブボックス中でArガスに置換後、湿式粉砕を行った。粉砕時における容器内の温度・圧力変化をその場観測し、気体の状態方程式を用いて水素の発生量を算出した。発生した気体をガスクロマトグラフィーで分析した。また、反応前後におけるSiを、走査型電子顕微鏡、エネルギー分散型X線分析、動的光散乱法、赤外分光法を用いて観測し、メカノケミカル反応の反応過程を検証した。これら分析で用いたシリコンは、真空乾燥器で乾燥させたものを用いた。

【結果と考察】

図1は、ミリング時の圧力変化の *in situ* 測定の結果である。ミリング時間の増加とともに圧力が増加した。すなわち、粉砕時間1時間と5時間の圧力を比較すると、5時間では2倍強の圧力増加を示した。また、圧力増加は容器に加えた水の量により異なった。その他、ミリング時における容器内の温度は最大で3°Cほど温度が上昇するが、ほぼ常温で反応が進行していた。

反応容器内の気体をガスクロマトグラフィにより分析した。その結果、水素が生成し、酸素は生成していないことが確認された。従って、ミリングによる圧力増加は、水素発生によることが明らかとなった。そこで、水の蒸気圧と *in situ* 測定より得られた温度・圧力を用い、発生した水素の生成量を気体の状態方程式より算出した。その結果、水素の生成量は最大で8.6mmolであり、その生成速度は20 mmol / h gであった。また、図2に示すように、ミリング時の水の量が増加すると水素発生量が低下することも確認された。

ミリング前後のシリコン粒子サイズをSEMと動的光散乱法により測定した。20-60 μmであった粒子サイズが、ミリングにより1/100以下となることが確認された。また、粒子サイズはミリング時の水量により異なり、196nm(水10g)、240nm(水30g)であった(図2)。すなわち、水量が多くなると粒子サイズが大きくなった。この結果は、水量が増えるとSiの比表面積が減少することを示す。上述したように水の増加により、水素発生量は低下した。これらの結果から、水は水素発生のための反応媒体であると同時に、ボールミルの衝撃を和らげる緩衝材

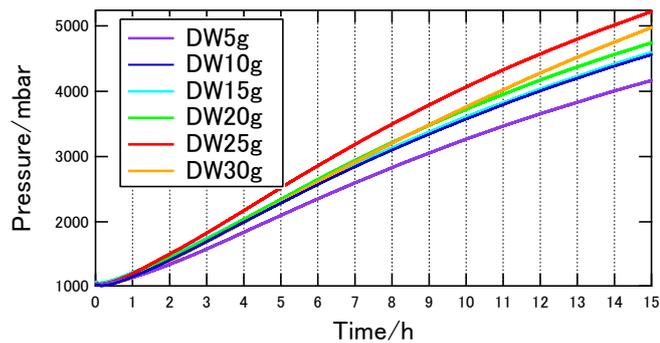


図1. シリコン粉末 0.3 g の湿式粉碎時の圧力変化

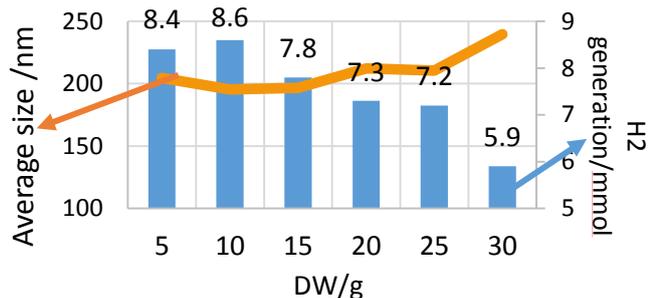


図2. 水素発生量 (mmol) と平均粒子サイズ

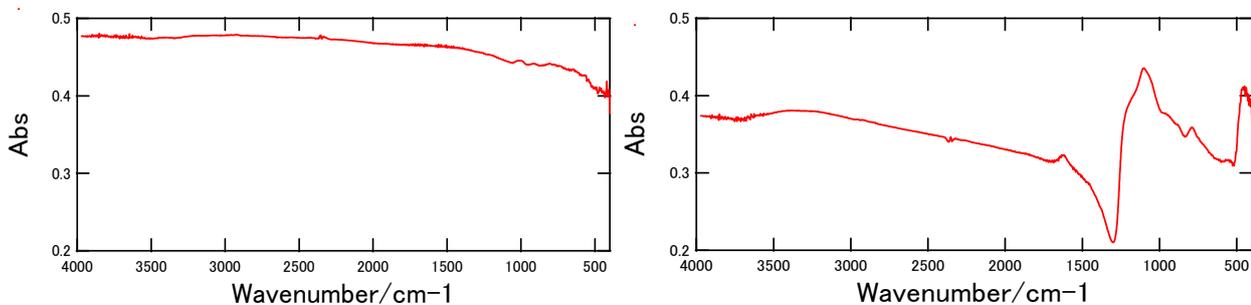


図3. 粉碎前(左)と粉碎後(右)のIRスペクトル

としても作用すると帰属した。

メカノケミカル反応による水素発生後のシリコンの表面状態を調べるために、シリコンの赤外吸収スペクトルを測定した。図3は、粉碎前後の赤外スペクトルである。この結果から、反応後にSi-O-Si (460 cm⁻¹), Si-O (1100 cm⁻¹), Si-OH (800 cm⁻¹)の官能基の生成が観測された。赤外吸収スペクトルの積分強度の算出より、Si-Oのピーク面積が最大26%を占めていた。また、エネルギー分散型X線分析測定では、ミリングにより酸素の含有率は30~40%増加することが明らかとなった。以上より、Siと水のメカノケミカル反応により、水素は気体として発生し、酸素はSi表面の酸化に費やされることが確認された。また、反応条件と水素発生量の相関として、容器内の水の量が、水素発生量、表面酸化、Siの粒子サイズなどと強く相関していることが明らかとなった。

低濃度の界面活性剤存在下における銀ナノ粒子の沈殿現象

(広大院理) ○高木康成, 藤原昌夫, 藤原好恒

Precipitation of Silver Nano Particles under Low Concentration of Surfactants

(Hiroshima Univ.) ○Yasunari Takaki, Masao Fujiwara, Yoshihisa Fujiwara

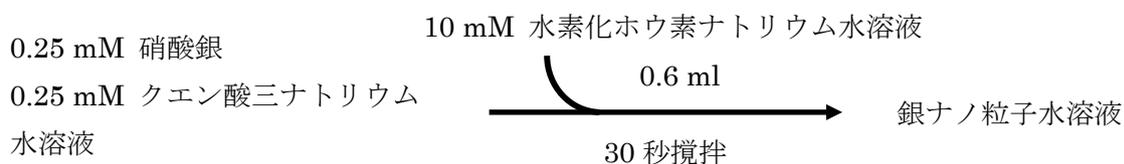
【序】

一般に、金属ナノ粒子合成は高濃度の界面活性剤条件の下で行われる。しかし、私たちは界面活性剤の濃度を低濃度の条件にすることにより、銀ナノ粒子が凝集・沈殿することを見出した。また、この沈殿現象を利用して、水溶液中の有機化合物を銀ナノ粒子凝集体中に取り込むことも確認した。この沈殿現象を利用した水溶液の浄化作用には、界面活性剤が少量なため環境への負担が軽減でき、沈殿として不純物である有機化合物の除去ができる利点がある。また、銀ナノ粒子の作製は容易で、必要な銀は少量でありリサイクルも可能なためコストを抑えることができる[1]。

本研究では、銀ナノ粒子の沈殿現象のメカニズムについて、界面活性剤の濃度依存性および鎖長依存性を観測することにより研究した。

【実験】

Scheme 1. に示す液相還元法[2]を用いて、銀ナノ粒子水溶液を調製した。なお、実験はすべて遮光条件下で行った。



Scheme 1. 液相還元法

調製した銀ナノ粒子水溶液 20.6 mL に、0.5 mM のカチオン性界面活性剤 Cetyltrimethylammonium bromide (CTAB)水溶液を 1.3 mL 加えて混合溶液を調製し、24 時間放置して沈殿を得た。このとき、混合溶液の調製直後および 24 時間放置後について、それぞれ紫外可視吸収スペクトルを測定し、沈殿現象に由来する経時変化を観測した。

24 時間放置して得られた沈殿物は、1 μm 径のメンブレンフィルターに濾取し、超高分解能電界放射型走査電子顕微鏡(FE-SEM, 日立ハイテクノロジーズ製, S-5200)で観察した。併せて、エネルギー分散型 X 線分析(EDS)を行い、元素マッピング像を測定した。

また、CTAB 水溶液を 0.25, 0.5, 1.0, 5.0, 10, 15, 20, 25, 60 mM の各濃度に変えて混合溶液を調製し、紫外可視吸収スペクトルの測定をするとともに、得られた沈殿物の重量を測定し、沈殿現象における界面活性剤濃度依存性を観察した。

さらに、界面活性剤の種類を CTAB およびアルキル鎖の鎖長の異なる 4 種類の界面活性剤 (Butyl triethyl ammonium bromide, *n*-Octyl trimethyl ammonium bromide, Dodecyl trimethyl

ammonium bromide, Octadecyl trimethyl ammonium bromide)に変えて混合溶液を調製し、紫外可視吸収スペクトルを測定し、沈殿現象における界面活性剤鎖長依存性を観察した。

【結果と考察】

調製した混合溶液を24時間放置すると、黒色の沈殿が生じた。このとき測定した吸収スペクトルの時間変化をFigure 1に示した。調製直後のスペクトルでは360~400 nmに銀ナノ粒子のプラズモン共鳴による幅広い吸収が観測された。24時間後のスペクトルでは、プラズモン吸収が消失した。ここから、個々の銀ナノ粒子が集まって凝集体を形成したと考えられる。

また、混合溶液の調製において、界面活性剤の濃度および疎水性アルキル鎖の鎖長を変え、調製24時間後の吸収スペクトルを観測して、その吸光度変化をそれぞれFigures 2,3に示した。これらから、沈殿現象は界面活性剤の濃度および疎水性アルキル鎖長に依存することが示唆された。ここから、沈殿現象のメカニズムを考察した。

参考文献：[1]高木康成, 藤原好恒:日本磁気科学会第8回年会講演要旨集, 71-72 (2013)

[2]N. R. Jana, L. Gearheart, C. J. Murphy: *Chem. Commun.*, 617-618 (2001).

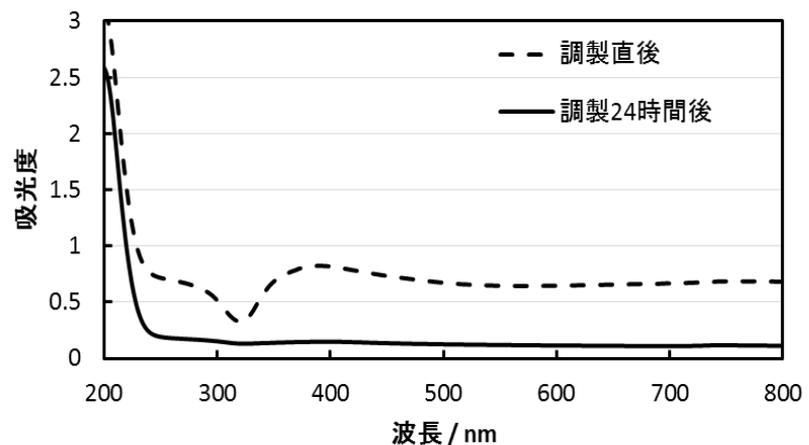


Figure 1 混合溶液の吸収スペクトル時間変化

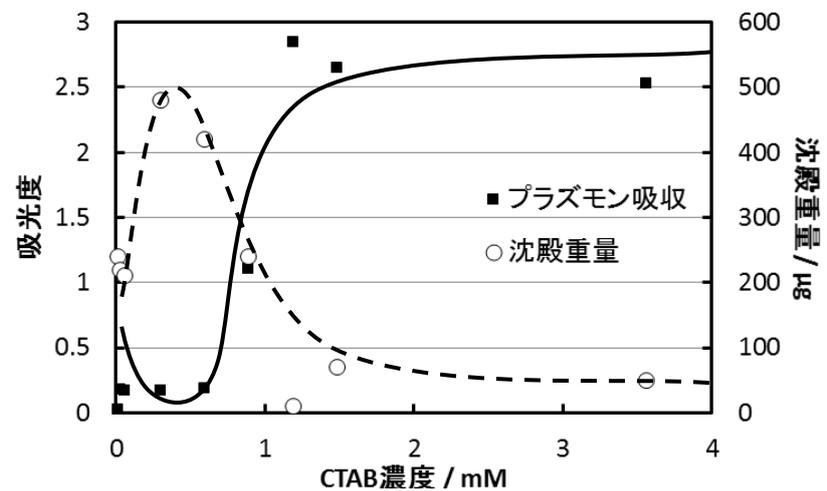


Figure 2 沈殿現象のCTAB濃度依存性

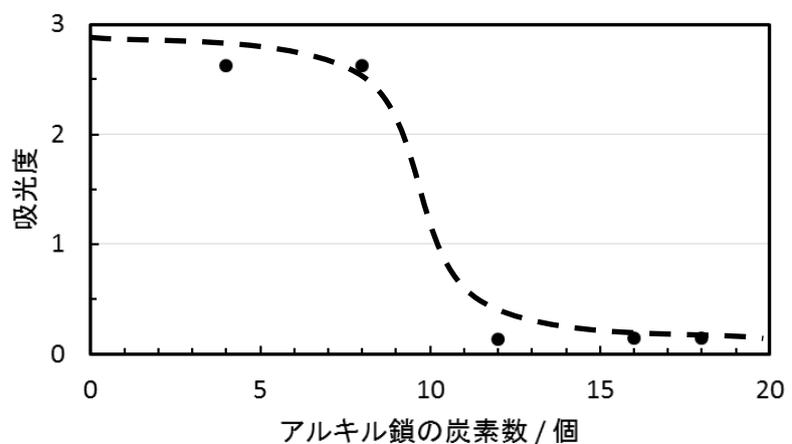


Figure 3 沈殿現象の界面活性剤アルキル鎖長依存性

謝辞：本研究の一部は、平成25年度公益財団法人広島大学教育研究支援財団の援助によって行われました。

双二十面体金クラスターの酸化還元特性

(東大院理¹、京大 ESICB²)○松尾 翔太¹, 高野 慎二郎¹, 山添 誠司^{1,2}, 小安 喜一郎^{1,2}, 佃 達哉^{1,2}

Redox properties of bi-icosahedral gold clusters

(The Univ. of Tokyo¹, ESICB, Kyoto Univ.²)○Shota Matsuo¹, Shinjiro Takano¹, Seiji Yamazoe^{1,2}, Kiichirou Koyasu^{1,2}, Tatsuya Tsukuda^{1,2}

【序】気相中の金属クラスターは、「魔法数」と呼ばれる特定の数の原子で構成される時、特異的に安定となることが知られている。魔法数金クラスターの安定性は、6s 電子由来の価電子が超原子軌道に対して閉殻電子配置をとるためとされている。近年、この考え方が配位子保護金クラスターにも拡張できることが報告された[1]。例えば、チオラート (RS) 保護金クラスター $\text{Au}_{25}\text{SR}_{18}^-$ の金コアである正二十面体型超原子 Au_{13}^{5+} は、 $(1\text{S})^2(1\text{P})^6$ という希ガス様の閉殻電子構造を持つ。さらに、 $\text{Au}_{38}(\text{SR})_{24}$ や $[\text{Au}_{25}(\text{PR}_3)_{10}(\text{SR}')_5\text{Cl}_2]^{2+}$ は、ふたつの超原子 Au_{13} からなる双二十面体型の超原子分子 Au_{23}^{9+} 及び Au_{25}^{9+} をコアとしてもつことが知られている。本研究では、結合様式の異なる双二十面体クラスター Au_{23}^{9+} 及び Au_{25}^{9+} をコアとする、 $\text{Au}_{38}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{24}$ 及び $[\text{Au}_{25}(\text{PPh}_3)_{10}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_5\text{Cl}_2]^{2+}$ について電気化学測定を行い、その酸化還元特性を評価した。

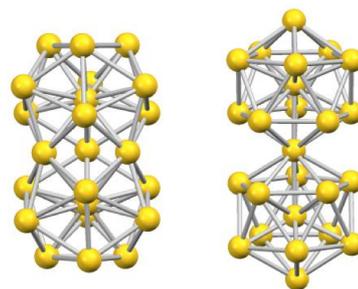


図 1. 双二十面体 Au_{23}^{9+} (左) と Au_{25}^{9+} (右) の幾何構造.

【実験】まず、 $\text{Au}_{38}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{24}$ 及び $[\text{Au}_{25}(\text{PPh}_3)_{10}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_5\text{Cl}_2]^{2+}$ は既報[2-4]に従って合成した。これらの電気化学的安定性を評価するために、0.1 M (*n*-Bu)₄NPF₆/1,2-ジクロロエタン中でサイクリックボルタンメトリー (CV) を測定した。次に、合成したクラスターの分光電気化学測定を行った。 $\text{Au}_{38}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{24}$ については、CV 測定により求めた式量電位から決定した電位 -0.1, 0.2, 0.6 V (vs. Ag/AgNO₃) を作用電極に印加することにより 0, +1, +2 価体を同電解質溶液中で電気化学的に生成し、その紫外可視近赤外吸収スペクトルを測定した。 $[\text{Au}_{25}(\text{PPh}_3)_{10}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_5\text{Cl}_2]^{2+}$ については、-1.3, 0.6 V (vs. Ag/AgNO₃) を作用電極に印加し、1 電子還元及び 1 電子酸化条件での紫外可視吸収スペクトルの時間変化を追跡した。

【結果・考察】 $\text{Au}_{38}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{24}$ のサイクリックボルタモグラム (CV 波) を図 2 に示す。-0.2 V から 0.6 V (vs. Ag/AgNO₃) の電位範囲に $\text{Au}_{38}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{24}^0$ の 2 段階の 1 電子酸化反応に由来する 2 つのピークが観測された。電位の走査速度を 10 から 100 mV/s の範囲で変化させても可逆な CV 波が得られた。以上の結果より、 $\text{Au}_{38}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{24}$ の 0, +1, +2 価体が電気化学的に安定であることが確認された[5]。また、得られた CV 波から求められた式量電位より、-0.1, 0.2, 0.6 V (vs. Ag/AgNO₃) ではそれぞれ 0, +1, +2 価体が電気化学的に生成することがわかった。分光電気化学法を用いて測定した $\text{Au}_{38}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{24}$ の 0, +1, +2 価体の紫外可視近赤外吸収スペクトルを図 3 に示す。価数とともに、ピーク A と D の強度は減少し、ピーク B は強度が変化しなかった。

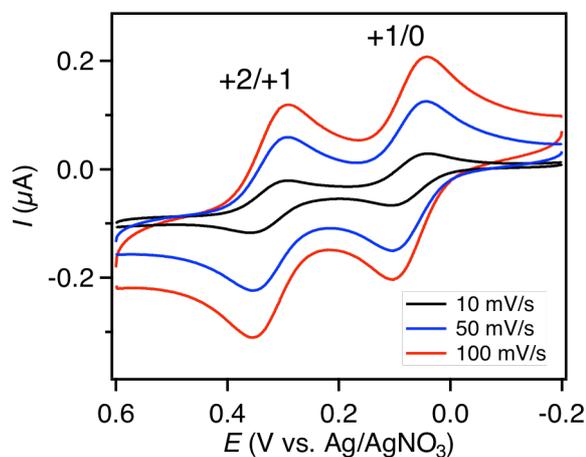


図 2. $\text{Au}_{38}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{24}$ のサイクリックボルタモグラム.

また、C の領域では価数の増加とともに、吸光度の増加が観測された。理論計算[6]との比較から、(1)ピーク A, D は HOMO からの電子遷移、(2)吸光度が増加した C の吸収は、酸化によって HOMO に生じたホールへの電子遷移、(3)ピーク B は HOMO が関与しない電子遷移に由来するものと帰属した。

$[\text{Au}_{25}(\text{PPh}_3)_{10}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_5\text{Cl}_2]^{2+}$ の CV 波を図 4 に示す。-1.2, 0.5 V (vs. Ag/AgNO₃) 付近に非可逆な 1 電子還元、1 電子酸化に由来するピークが観測された。従って、 $[\text{Au}_{25}(\text{PPh}_3)_{10}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_5\text{Cl}_2]^{2+}$ は酸化・還元のいずれの条件下においても不安定化し、分解することがわかった。次に、作用電極に -1.3, 0.6 V (vs. Ag/AgNO₃) を印加し、1 電子還元及び 1 電子酸化条件での紫外可視吸収スペクトルの時間変化を追跡した (図 5)。

両条件下で吸収スペクトルは 3 つの等吸収点を持ちながら、電解時間とともに変化した。このことは酸化・還元によって不安定化した $[\text{Au}_{25}(\text{PPh}_3)_{10}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_5\text{Cl}_2]^{3+/1+}$ が、特定の生成物へと変化していることを示唆している。電解生成物の同定及び構造評価は現在検討中であるが、時間とともに低エネルギー領域の吸光度が増加していることから電解生成物のサイズが元のクラスターより大きくなっている可能性がある。また、超原子間の相互作用に由来する ~1.8 eV のピークの吸光度が減少していることは超原子間の結合様式の変化が生じていることを示唆している。

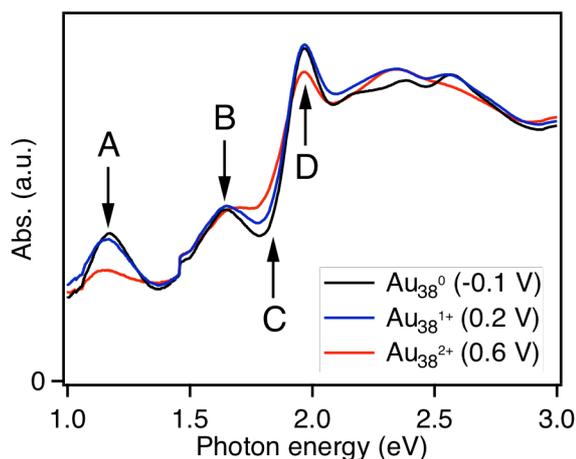


図 3. 各電荷状態の $\text{Au}_{38}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{24}$ の吸収スペクトル。

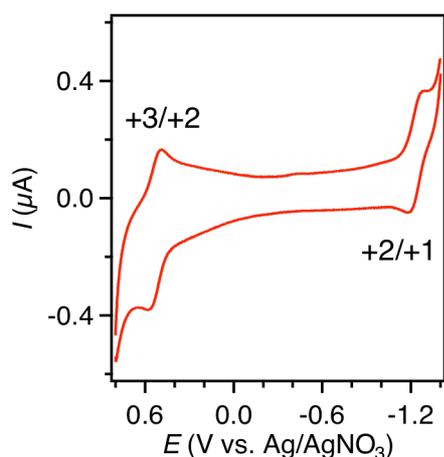


図 4. $[\text{Au}_{25}(\text{PPh}_3)_{10}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_5\text{Cl}_2]^{2+}$ のサイクリックボルタモグラム。

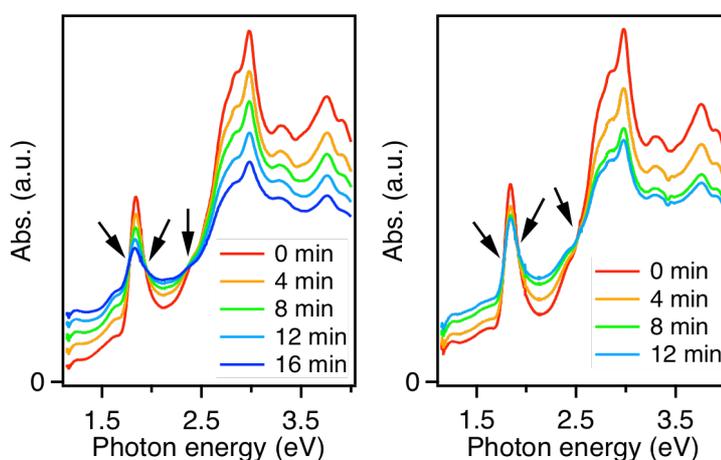


図 5. 酸化 (左)・還元 (右) 条件下での $[\text{Au}_{25}(\text{PPh}_3)_{10}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_5\text{Cl}_2]^{2+}$ の吸収スペクトルの時間変化 (矢印は等吸収点を表す)。

【参考文献】

- [1] Walter, M.; Akola, J.; Lopez-Acevedo, O.; Jadzinsky, P. D.; Calero, G.; Ackerson, C. J.; Whetten, R. L.; Grönbeck, H.; Häkkinen, H. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **2008**, *105*, 9157.
- [2] Qian, H.; Zhu, Y.; Jin, R. *ACS Nano* **2009**, *3*, 3795.
- [3] Shichibu, Y.; Negishi, Y.; Watanabe, T.; Chaki, N. K.; Kawaguchi, H.; Tsukuda, T. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 7845.
- [4] Park, S. Y.; Lee, D. *Langmuir* **2012**, *28*, 7049.
- [5] Toikkanen, O.; Ruiz, V.; Rönnholm, G.; Kalkkinen, N.; Liljeroth, P.; Quinn, B. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 11049.
- [6] Lopez-Acevedo, O.; Tsunoyama, H.; Tsukuda, T.; Häkkinen, H.; Aikens, C. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 8210.

合金クラスターの助触媒利用とその水分解光触媒活性の評価

(東理大院・総合化学)○梶野しほり, 御纏真実子, 石井大樹, 藏重亘, 高山大鑑,
岩瀬顕秀, 工藤昭彦, 根岸雄一

Use of bimetallic clusters as co-catalysts and evaluation of the water-splitting photocatalytic activity

(Tokyo Univ. of Science)○Shihori Kajino, Mamiko Omatoi, Daiki Ishii, Wataru Kurashige, Tomoaki Takayama, Akihideo Iwase, Akihiko Kudo, Yuichi Negishi

【序】 水素は燃焼させても副生成物が水のみであるため、クリーンなエネルギーとして注目を集めている。水分解光触媒は、無尽蔵に存在する水から水素と酸素を取り出すことができるため、環境、エネルギーなどの多くの問題を解決すると期待されている。この光触媒は多くの場合、半導体光触媒と助触媒と呼ばれる金属ナノ粒子から構成される。当研究室ではこれまで、助触媒にチオラート保護金 25 量体クラスター ($\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}$) を用いることで、従来法 (光電着法) と比較して水分解活性を約 2.6 倍向上させることに成功した¹⁾。このことは、こうしたサイズの金属クラスターを助触媒として用いることが、水分解光触媒活性を向上させる上で非常に有効な手段であることを示している。一方、 $\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}$ については、様々な異種元素をドーピングしたクラスターの合成も可能であり、Pd²⁾ や Pt³⁾ をドーピングすることでクラスターの安定性や触媒活性が向上すること、また、Ag⁴⁾ や Cu⁵⁾ をドーピングすることで、クラスターの電子構造が変化することが報告されている。このことは、こうしたクラスターを光触媒の助触媒として用いると、光触媒活性が変化することを期待させる。本研究では、 $\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}$ に様々な異種元素をドーピングしたクラスターを助触媒として用い、その水分解光触媒活性を調べることで、異種元素のドーピングが光触媒活性にどのような影響を与えるのかを調べたので報告する。

【実験】 本実験で助触媒として用いた $\text{Au}_{24}\text{Pd}(\text{SR})_{18}$ ²⁾、 $\text{Au}_{25-n}\text{Ag}_n(\text{SR})_{18}$ ⁴⁾、 $\text{Au}_{25-n}\text{Cu}_n(\text{SR})_{18}$ ⁵⁾、 $\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}$ ⁶⁾ は既報の方法により合成した。次に、これらのクラスターと 4-メルカプト安息香酸 (*p*-MBA) を溶液中にて攪拌することで、クラスターに親水性配位子を数個導入した (配位子交換反応)。こうして得られたクラスター溶液に光触媒である $\text{BaLa}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ を加え、1 時間攪拌することでクラスターを光触媒上へ吸着させた。その後、光触媒を電気炉にて減圧下、350°C で 2 時間焼成することにより有機配位子を除去し、クラスターを光触媒上に担持させた。最後に、流通系内部照射型反応管を用いて、それぞれの光触媒の水分解光触媒活性について調べた。

【結果と考察】 図 1 に配位子交換反応前後のクラスターの負イオンモードの MALDI 質量スペクトルを示す。ここでは一例として Pd をドーピングしたクラスターについて得ら

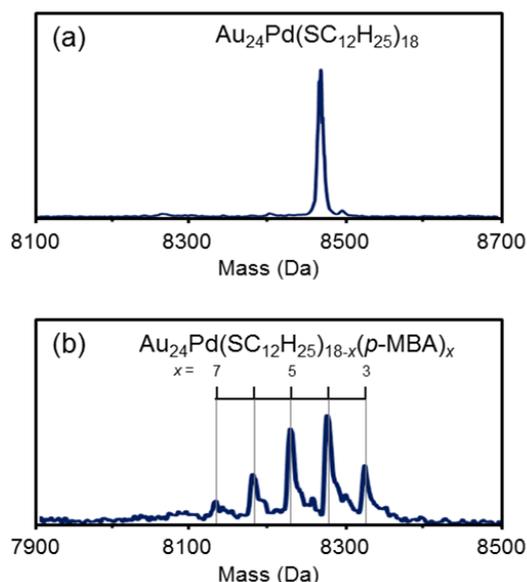


図 1. MALDI 質量スペクトル.

(a) 配位子交換前, (b) 配位子交換後.

れた結果を示す。配位子交換反応前の MALDI 質量スペクトル中には、 $\text{Au}_{24}\text{Pd}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{18}$ に帰属されるピークのみが観測された(図 1 (a))。一方で、配位子交換反応後のスペクトル中には、 $\text{Au}_{24}\text{Pd}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{18-x}(\text{p-MBA})_x$ に帰属される複数のピークが観測された(図 1 (b))。このことは配位子交換反応によって、複数の 4-メルカプト安息香酸がクラスター中に導入されたことを示している。

図 2 に配位子交換反応前後のクラスターの紫外可視吸収スペクトルを示す。配位子交換反応の前後で、吸収スペクトルの形状はほとんど変化しなかった。このことは、配位子交換前のクラスターの電子構造をほぼ維持したまま配位子交換反応が進行し、親水性配位子が導入されたことを示している。

こうして表面修飾したクラスターの親水性官能基と光触媒上の水酸基による相互作用を利用して、クラスターを光触媒上に吸着させた。図 3 (a) に、吸着後の光触媒の透過型電子顕微鏡 (TEM) 写真を示す。光触媒上には、1 nm 程度の粒子が観測された。次に焼成処理を行うことで配位子を除去し、クラスターを光触媒上に担持させた。図 3 (b) に、焼成担持後の光触媒の TEM 写真を示す。光触媒上には、粒径が約 2 nm 程度の粒子が観測された。これらの結果は、焼成の前後で多少の粒径の増大が観測されるものの、本実験手法により、クラスターがほぼ単分散に光触媒上に担持されたことを示している。同様の操作を $\text{Au}_{25-n}\text{Ag}_n(\text{SR})_{18}$ 、 $\text{Au}_{25-n}\text{Cu}_n(\text{SR})_{18}$ 、 $\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}$ に対しても行ったところ、全ての光触媒において、同程度の粒子が光触媒上に担持されていることが分かった。

このようにして調製した光触媒の光触媒活性を測定したところ、ドーピングする元素の違いにより活性値の違いが観測された。図 4 に活性値の一覧を示すが、Pd をドーピングした場合に最も高い光触媒活性を示したのに対し、Ag や Cu

をドーピングした場合には、従来法よりも活性が低いことが明らかになった。今回光触媒に用いたクラスターは、ドーピングする元素の違いにより電子構造が大きく変化することが明らかにされている^{2, 4, 5}。こうしたクラスターの電子構造の違いが、光触媒活性に影響を与えた一つの要因と考えられる。

- [1] Y. Negishi, A. Kudo *et al.*, *Nanoscale*, 2013, 5, 7188.
- [2] Y. Negishi *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2010, 12, 6219.
- [3] R. Jin *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, 134, 16159.
- [4] Y. Negishi *et al.*, *Chem. Commun.*, 2010, 46, 4713.
- [5] Y. Negishi, K. Nobusada *et al.*, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2012, 3, 2209.
- [6] A. Dass *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, 131, 13604.

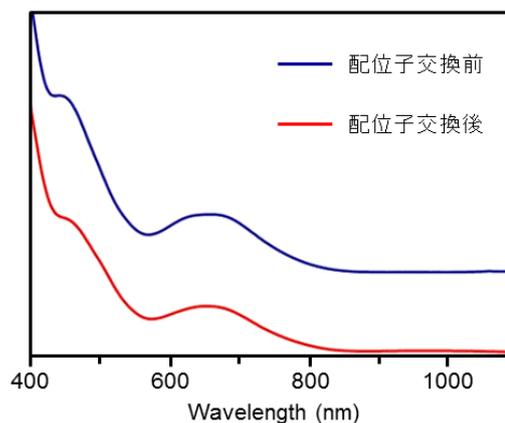


図 2. 配位子交換反応前後の紫外可視吸収スペクトル。

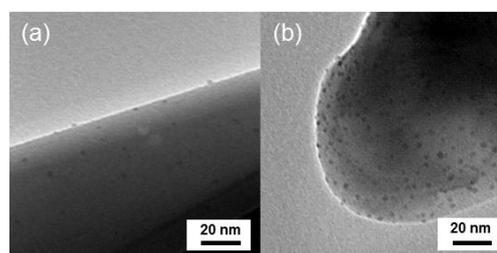


図 3. TEM 写真. (a)吸着後, (b)焼成担持後.

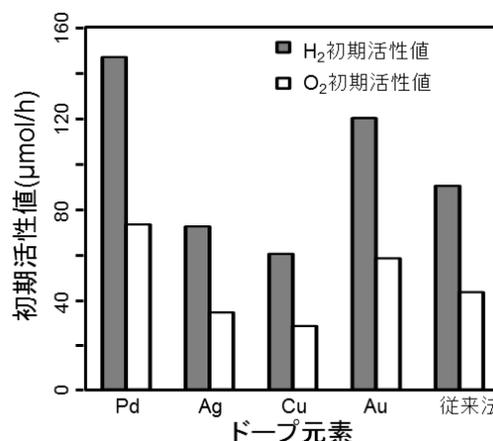


図 4. 水分解光触媒活性.

フェムト秒顕微過渡吸収測定手法を用いた単一金ナノ粒子の

励起状態ダイナミクス

(阪大院基礎工*、阪大ナノデザイン**、JST さきがけ***) ○瀬戸浦健仁*、片山哲郎**、***、
伊都将司*、宮坂博*

**Excited state dynamics of a single Au NP employing femtosecond
transient absorption microscopy**

(Osaka Univ. Eng. Sci.*, Inst. NanoSci.**, JST PRESTO***) ○SETOURA Kenji*,
KATAYAMA Tetsuro**, ***, ITO Syoji*, MIYASAKA Hiroshi*

【序】 金ナノ粒子は、自由電子の集団的振動である局在プラズモンと入射光が共鳴することで、効率よく光を吸収して熱に変換する。光熱変換の過程は 1) 電子励起による非熱平衡電子の生成、2) 電子の熱平衡化による電子温度の出現、3) 電子-格子間衝突による格子加熱、4) 格子-格子間相互作用による粒子から媒質への熱伝導による媒質温度の上昇と進行する [1]。これら一連の金ナノ粒子の励起状態ダイナミクスをフェムト秒顕微過渡吸収測定によって観測し、ナノ粒子および周囲媒質の温度変化を見積もる方法を議論する。

【実験】 試料として、直径 150nm 金ナノ粒子水分散液をカバーガラスにスピンコートし、周囲媒質にグリセロールを使用した。実験には透過型のフェムト秒顕微過渡吸収光学系 [2] を用いた。観測光には Ti:Sapphire 発振・再生増幅器の基本波長である 800nm を使い、その一部を Optical Parametric Amplifier (OPA) に導入して波長 590nm の励起光を得た。観測光および励起光ともに照明用対物レンズ (100X, NA=0.80) を通して試料に照射し、観察用対物レンズ (100X, NA=0.95) を用いて過渡吸光 (過渡消光) 信号を CCD カメラで測定した。

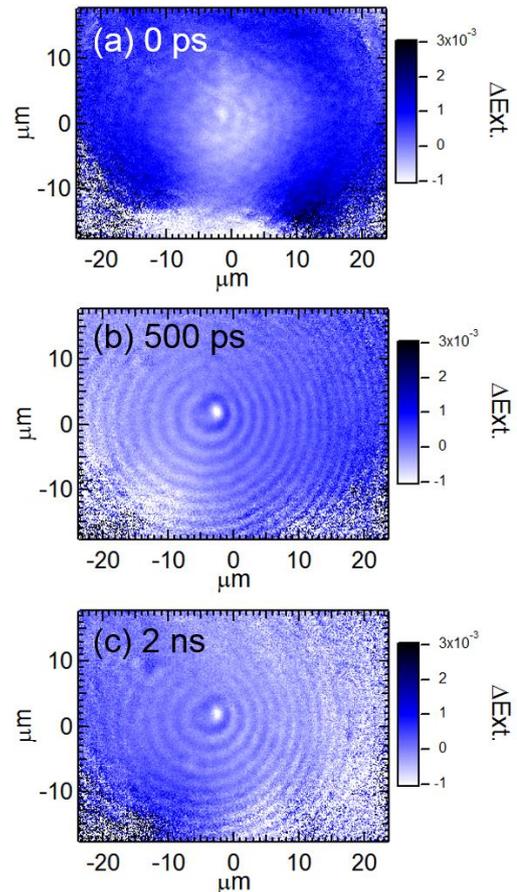


Figure 1. Transient extinction images of a single gold nanoparticle at a time delay of 0ps (a), 500 ps (b), and 2.0 ns (c). The pump power was 440 μ W, and the image size is $6 \times 6 \mu\text{m}^2$

【結果と考察】 Figure 1 に、直径 150nm 金ナノ粒子の過渡消失の時間変化を示す。観察領域の中心付近に単一金ナノ粒子が存在することは、試料斜め上方よりハロゲンランプを投射して暗視野照明とし、ナノ粒子の散乱像を観察することで確認した。観測光の遅延時間：0ps (Fig. 1a) では、ナノ粒子の位置にわずかなブリーチ信号が見られた。この画像中心のブリーチは、500ps (Fig. 1b) にかけて信号が強くなり、2 ns (Fig. 1c) にかけて徐々に弱くなった。一方で、ナノ粒子の周囲には同心円の環状信号が見られた。この信号は、観測光の透過する成分とナノ粒子に回折される成分の干渉によって生じ、ナノ粒子のレーザー加熱によって生じた干渉パターンの変化が過渡信号として観測されたと考えられる。

Figure 2a にナノ粒子が存在する部分の 0ps から 2 ns までの過渡消失の時間変化を示す。ブリーチ信号は 400-500ps にかけて強くなり、2 ns にかけて徐々に消えていった。この時間変化を評価するために、実験に用いた単一ナノ粒子・周囲媒質・ガラス基板から成る系において、ナノ粒子がフェムト秒レーザーで加熱される際の過渡的な温度変化を計算した[3]。ナノ粒子内部の温度： T_p と粒子近傍の媒質温度： T_m の時間変化を Fig. 2b に示す。金は非常に熱伝導率が高いため、数 ps の間にナノ粒子内部で均一に温度が急上昇する。一方で粒子から媒質への熱移動はフォノンミスマッチによって阻害され、数百 ps の時間スケールで起こる。

Figure 2a と b を比較すると、 T_p が高い領域にある時間スケールと、実験で見られた過渡信号の時定数はある程度一致している。よって Fig. 1 で見られたナノ粒子部のブリーチと周囲の環状信号は、単一ナノ粒子の加熱によって生じたと考えられる。発表では、これらの実験結果からナノ粒子および周囲媒質の温度を定量的に見積もる方法について議論する。

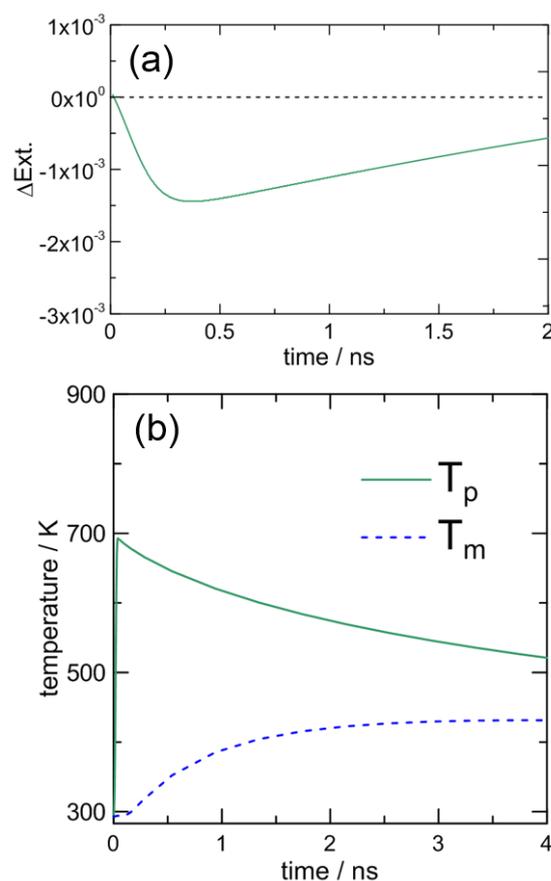


Figure 2. (a) Time profile of transient extinction for a $d=150\text{nm}$ Au NP monitored at 800nm. (b) Temperature evolution of $d = 150\text{ nm}$ Au NP (solid line) and adjacent glycerol (dashed line) induced by a fs-laser irradiation

[1] G. V. Hartland, *Chem. Rev.* **2011**, 111, 3858-3887.

[2] T. Katayama, A. Jinno, E. Takeuchi, S. Ito, M. Endo, A. Wakamiya, Y. Murata, Y. Ogomi, S. Hayase, H. Miyasaka, *Chem. Lett.*, **2014**, doi:10.1246/cl.140551

[3] K. Setoura, Y. Okada, D. Werner, S. Hashimoto, *ACS Nano*, **2013**, 7, 7874-7885.