

1P061

## 光触媒反応と金属クラスター助触媒を利用した メタンからメタノールへの変換

東理大院理

○青木麻里花, 渡邊誠一郎, 藏重亘, 根岸雄一

### Conversion of methane to methanol using photocatalytic reaction and metal-cluster cocatalyst

○Marika Aoki, Seiichiro Watanabe, Wataru Kurashige, Yuichi Negishi  
*Graduate School of Science, Tokyo University of Science, Japan*

**【Abstract】** Recently, conversion of methane, which exists abundantly in the suburbs of Japan, to methanol has attracted much attention since methanol is expected as one of the substitute for petroleum. In this work, we have aimed to make this reaction proceed by photocatalytic reaction and the use of ultrafine metal-cluster cocatalyst. As a result, we have succeeded in loading metal-cluster cocatalyst onto mesoporous  $WO_3$  (m- $WO_3$ ) and mesoporous  $TiO_2$  (m- $TiO_2$ ) which are expected as catalysts to progress this reaction. Photocatalytic activity test revealed that the loading of cobalt-cluster cocatalyst onto m- $WO_3$  and nickel or silver-cluster cocatalyst onto m- $TiO_2$  are effective methods to promote this reaction. In this manner, we revealed that appropriate cocatalysts are different depending on the photocatalyst.

#### 【序】

日本近郊には多くのメタンハイドレートが埋蔵されており、メタンをこれまでよりも有効利用する方法の確立が大きな注目を集めている。こうしたメタンは、天然ガスとして利用することに加えて、石油の代替品として期待されるメタノールに変換して利用することも可能である。そうした中、温和な条件下でメタンをメタノールへと直接変換することが可能な、光触媒反応が注目を集めている。私たちはこれまでに、水分解光触媒に対して、微小金属ナノクラスター (~1 nm) を反応サイト(助触媒)として用いることが、光触媒反応を進行させる上で有効な手段であることを明らかにしてきた[1]。こうした技術・知見は、光触媒を用いたメタンからメタノールへの変換に対しても、適用可能であると期待される。本研究では、こうした反応に対して有効な光触媒として報告のあるメソポーラス酸化タングステン (m- $WO_3$ ) [2]と、安価で汎用性の高い光触媒として知られるメソポーラス酸化チタン (m- $TiO_2$ ) に対して、1 nm 程度の様々な金属種から成る微小金属クラスターを担持させることで、メタンをメタノールへと高効率で変換させることを目指した。

#### 【実験方法】

本研究ではまず、m- $WO_3$ を調製するために、鋳型となるメソポーラスシリカ (KIT-6) を既報に従い合成した[2]。得られた KIT-6 と  $H_3P(W_3O_{10})_4$  をエタノール溶液中で加熱し、焼成処理によって KIT-6 の細孔内に光触媒を作製した。その後 HF によって鋳型であるシリカを溶解させ、m- $WO_3$  を得た。m- $TiO_2$  は既報に従い、 $TiOSO_4$  水溶液と  $[(C_{16}H_{33})N(CH_3)_3]Br$  を水熱処理する手法を用いて合成した[3]。このようにして得られた光触媒と、様々な金属クラスター ( $Ag_{32}(SG)_{19}$ , Co:SG, Ni:SG) を水中で攪拌させることで、金属クラスターをメソポーラス光触媒上に吸着させた。最後に、500°C、常圧下で焼成することによってクラスター内の配位子を除去し、金属クラスター担持光触媒を得た ( $Ag_{32}$ -m- $WO_3$ 、Co-m- $WO_3$ 、Ni-m- $WO_3$ 、

Ag<sub>32</sub>-m-TiO<sub>2</sub>、Co-m-TiO<sub>2</sub>、Ni-m-TiO<sub>2</sub>)。メタンの変換反応は、流通系内部照射型反応管を用いて、55~60°Cの条件にて紫外光を照射することで進行させた。発生した気体については、ガスクロマトグラフィーにて分析した。

### 【結果・考察】

Fig. 1(a)に作製した m-WO<sub>3</sub> の透過型電子顕微鏡 (TEM) 写真を、Fig. 1(b)に m-TiO<sub>2</sub> の TEM 写真をそれぞれ示す。TEM 写真には同様の形状、大きさの細孔が数多く観察された。このことは作製した光触媒が、確かにメソポーラス構造を有していることを示している。Fig. 2(a)には一例として、500°C 焼成後の Co-m-WO<sub>3</sub> の TEM 写真を、Fig. 2(b)には 500°C 焼成後の Ni-m-TiO<sub>2</sub> の TEM 写真をそれぞれ示す。TEM 写真には、前駆体に用いたクラスターと同程度の粒径の粒子が、狭い分布で観測された。このことは本焼成条件にて、前駆体に用いた金属クラスターがほぼ凝集することなく、メソポーラス光触媒上に担持されていることを示している。このようにして作製した光触媒のメタノール生成量を Fig. 3 に示す。m-WO<sub>3</sub> においては、Co-m-WO<sub>3</sub> が特に高い活性を示すことが分かった (Fig. 3(a))。これとは対照的に m-TiO<sub>2</sub> においては、Ni-m-TiO<sub>2</sub>、Ag<sub>32</sub>-m-TiO<sub>2</sub> が高い活性を示した (Fig. 3(b))。このことは、本実験で用いた金属クラスター助触媒は、メタンからメタノールへの変換反応を進行させる上で有効な助触媒ではあるものの (Fig. 3(a)(b))、用いる光触媒によって効果的な助触媒が異なることを示している。本反応は、メタンが光照射により生じたホールによって酸化されることで進行する[4]。本研究結果は、m-WO<sub>3</sub> 上に担持された Co クラスター、および m-TiO<sub>2</sub> 上に担持された Ni、Ag クラスターが、ホールの消費を促進させる助触媒として働く可能性を示唆している。このように微小金属クラスター助触媒は、水分解光触媒反応[1]だけではなく、本光触媒反応に対しても利用できることが明らかとなり、さらに本反応における助触媒と光触媒の相関関係が明らかとなった。

### 【参考文献】

- [1] Y. Negishi, A. Kudo, *et al.*, *Nanoscale*, **5**, 7188 (2013). [2] K. Villa, *et al.* *Appl. Catal. B Environ.*, **30-36**, 187 (2016). [3] H. Shibata, *et al.* *Chem. Mater.*, **2256-2260**, 18 (2006). [4] C. E. Taylor and R. P. Noceti, *Catal. Today*, **259-267**, 55 (2000).

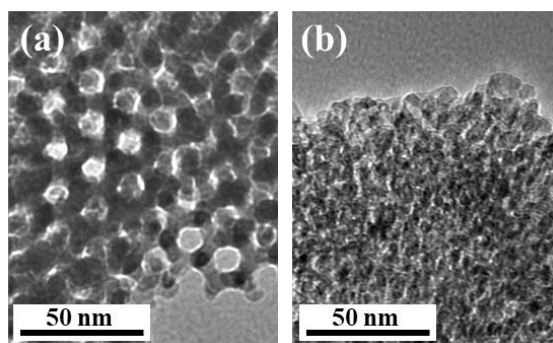


Fig. 1. TEM images of (a)m-WO<sub>3</sub>, (b)m-TiO<sub>2</sub>.

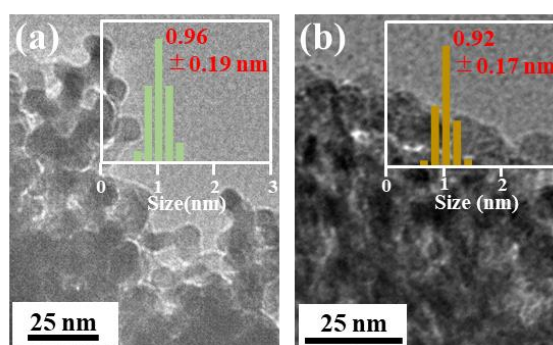


Fig. 2. TEM images of (a)Co-m-WO<sub>3</sub>, (b)Ni-m-TiO<sub>2</sub>.

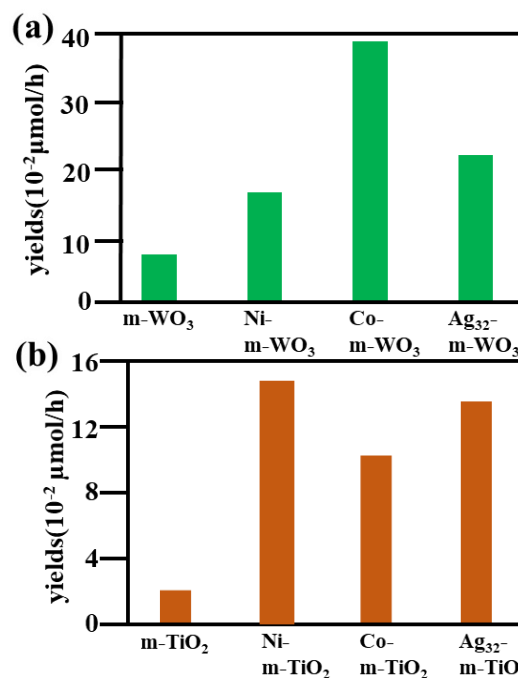


Fig. 3. Methanol yields of (a)m-WO<sub>3</sub>, (b)m-TiO<sub>2</sub>.

## 電気化学反応を利用したCdSeナノ粒子の光学特性変化

関西学院大理工  
○吉川浩史, 磯部仁

### Optical Control of CdSe Nanoparticles by Electrochemical Reaction

○Hirofumi Yoshikawa, Jin Isobe  
*School of Science and Technology, Kwansai Gakuin University, Japan*

**【Abstract】** CdSe quantum dots (QDs), which are semi-conductive nanoparticles, have attracted much attention due to their application to optical imaging, luminescent displays, and so on, since they exhibit multi-color photoluminescence dependent on their size. However, it has not yet been reported that external-stimulus control their luminescent property. Herein, we tried to change optical properties of CdSe QDs by solid-state electrochemistry, which is a method that can control various physical properties of an electrode active material and can develop new physical properties, based on electron transfer and electrolyte ion diffusion in/at the electrode materials. As a result, it was found that their luminescence was recovered by continuous UV irradiation although the luminescence of CdSe QDs was quenched during the electrochemical reaction process. We also investigated the photo-etching phenomenon of CdSe QDs under various media.

**【序】** CdSe 量子ドット (QDs : Quantum Dots、Fig. 1) は、粒径 2 ~ 10 nm の半導体ナノ粒子であり、粒径によってその発光波長を制御できることから、単一粒子蛍光イメージングや発光ディスプレイ等、様々な分野に応用されている。この CdSe QDs の発光特性 (発光波長や強度など) は、主にその粒径や形状によるため、作製された段階で決まるといってもよいが、近年、基礎研究として、外部刺激によって発光波長や強度を変化させる手法に注目が集まりつつある。例えば、CdSe QDs へ光を照射すると、表面に酸化物が形成されて CdSe QDs の粒径が減少し、吸収波長がブルーシフトすることが知られている (光エッチング) [1]。また、電気化学反応により CdSe QDs へ電解質イオンをインターカレーションすることで、発光強度を増幅できるという報告もなされている [2]。しかしながら、これらの反応機構の詳細は明らかになされていない。そこで本研究では、光エッチングや電気化学反応による光学特性制御を目的とし、CdSe QDs の光照射 (光エッチング) による発光強度増大メカニズム等の解明や電気化学反応過程における発光特性変化に関する研究を行った。

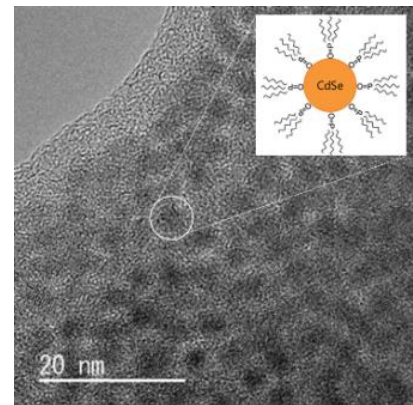


Figure 1. TEM image of CdSe nanoparticles

**【実験】** まず、hot-injection 法により trioctylphosphine oxide (TOPO) を配位子に用いた粒径およそ 2.6 nm の CdSe QDs を合成した (Fig. 1) [3]。これを ITO 透明電極にコーティングし、CdSe/ITO を作製した。次に、光エッチングによる発光特性の変化を観測するため、大気、Ar、純水、二次電池用有機電解液 1 M LiPF<sub>6</sub> EC/DEC (Ethylene carbonate / Diethylcarbonate) 中でそれぞれ 24 時間 UV (365nm) を照射しながら、発光ス

ペクトルを測定した。また、CdSe/ITO を作用極、Li を対極とする電池セルを作製し、電気化学反応過程における発光変化の観測を行った。最後に、これらの特性変化の機構解明を行うため、SPring-8 BL14B2 で Se 及び Cd K-edge 蛍光 XAFS 測定を行った。

**【結果・考察】** まず、光エッチングの結果について述べる。Fig. 2 は、大気中で光照射下、CdSe/ITO の発光スペクトルを測定した結果である。光照射を続けることにより、発光スペクトルの波長は 600 nm から 575 nm にブルーシフトし、強度は 5000 cps から 21000 cps へ増加した。同様の実験を Ar、純水、電解液中で行った際の発光強度の時間変化を Fig. 3 に示す。これより、純水中で光エッチングを行った場合、大幅に蛍光強度が増加することが分かった。この現象を明らかにするため、大気中で光エッチングしたときの Se K-edge 蛍光 XAFS スペクトルを測定した。その結果、光エッチング後の EXAFS スペクトルには Se-O に由来するピークは観測されず、表面に Se 酸化物は生成されていないことが分かった。一方で、Se-Cd 結合に対応するピークの強度減少が見られ、Ar 雰囲気下でも光エッチングが生じたことから、光を照射すると CdSe 表面の状態が変化して CdSe の粒径が減少すると共に、量子閉じ込め効果が向上し、ブルーシフトと発光強度が増したと考えられる。なお、純水中での発光強度増大が最も大きいことから、水がこれらの現象を助長している可能性がある。

次に、電気化学反応による CdSe/ITO の光学特性変化について述べる。有機電解液 1 M LiPF<sub>6</sub> EC/DEC を用いて、電圧を下げたところ（放電過程）、CdSe は当初の赤色から黒色になり、発光を示さなくなった。また、再度、充電しても CdSe が元の状態に戻ることはなく、これは CdSe が Cd などに還元されたためであると考えられる。しかしながら、放電して黒色に変化した基板に対して、UV 光を照射し続けたところ、発光が回復することが分かった。また、その強度は 15 時間程度で飽和し、上述の大気下での光エッチングで見られた強度よりも大きな値を示した。詳細は検討中であるが、放電により分解された表面の CdSe が光照射で除去されたためと考えている。

#### 【参考文献】

- [1] A. Douglas et al., *J. Phys. Chem. C*, 2012, 116, 13452-13457.
- [2] P. C. Ajinkya et al., *ACS Nano*, 2016, 10, 10988-10999.
- [3] M. Andrea et al., *J. Phys. Chem. C*, 2016, 120, 29455-29462.

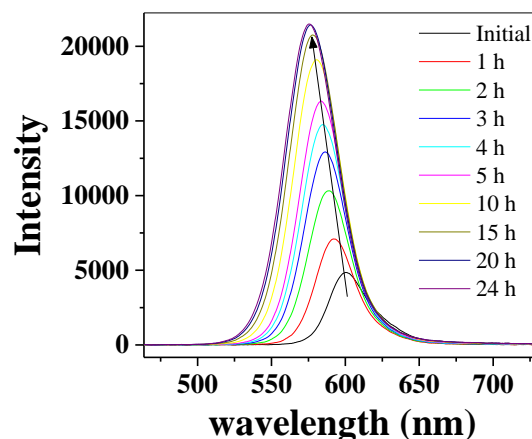


Figure 2. Evolution of luminescent spectra of CdSe/ITO in air by UV irradiation

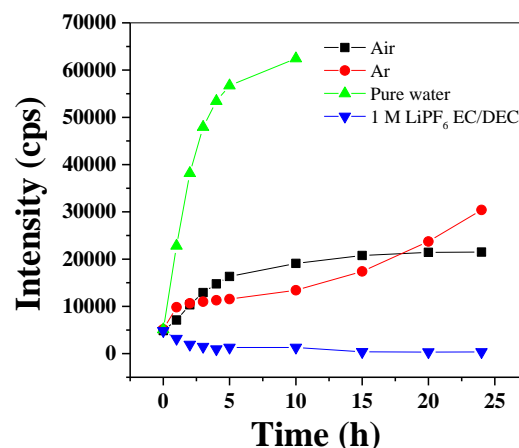


Figure 3. Time evolution of luminescent intensity of CdSe/ITO under various media

## 半導体ナノロッド-ジアリールエテン誘導体ハイブリッド系の励起子ダイナミクスと発光制御

<sup>1</sup>関西学院大理工, <sup>2</sup>立教大理,

○柴山大樹<sup>1</sup>, 上本健太<sup>1</sup>, 木下賢<sup>1</sup>, 碓井悠大<sup>1</sup>, 片山哲郎<sup>1</sup>, 森本正和<sup>2</sup>,  
入江正弘<sup>2</sup>, 玉井尚登<sup>1</sup>

## Exciton Dynamics and Luminescence Control of the Hybrid System of Semiconductor Nanorods with Diarylethene Derivatives

○Daiki Shibayama<sup>1</sup>, Kenta Uemoto<sup>1</sup>, Ken Kinoshita<sup>1</sup>, Yuta Usui<sup>1</sup>, Tetsuro Katayama<sup>1</sup>,  
Masakazu Morimoto<sup>2</sup>, Masahiro Irie<sup>2</sup>, Naoto Tamai<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Department of Chemistry, Kwansei Gakuin University, Japan

<sup>2</sup> Department of Chemistry and Research Center for Smart Molecules,  
Rikkyo University, Japan

**【Abstract】** Semiconductor nanorods (NRs) have large absorption cross section as compared with quantum dots (QDs), which is suitable to increase the efficiency of light absorption. On the other hand, diarylethene derivatives (DAE) exhibit photochromic reactions having various applications such as super-resolution microscopy. In the previous study, a hybrid nanostructure (HN) of CdSe/CdS/ZnS core/shell/shell QDs and DAE was constructed and luminescence switching of the system has been studied. However, semiconductor NRs have not been utilized for HNs until now. In the present study, we synthesized CdSe NRs by a colloidal synthetic method. Moreover, we constructed HNs of CdSe NRs - DAE with hydroxy group. It was found that luminescence of CdSe NRs was efficiently quenched by the closed isomer (DAEC) but not by the open isomer (DAEO). Exciton dynamics of these HNs and the mechanism of luminescence switching were examined by picosecond luminescence spectroscopy and femtosecond transient absorption spectroscopy.

**【序】** 半導体ナノロッド (NRs) は量子ドットに比べ吸収断面積が大きく光の吸収量が増加するだけでなく、長さ方向に量子閉じ込めの次元性が緩和しているという特徴を有している。さらに近年では可視光を照射することで水分解を起こし、水素を発生させる光触媒システムに NRs が用いられるなど注目を集めている。またジアリールエテン誘導体 (DAE) はフォトクロミック反応を示す典型的な化合物である。これまでに超解像利用を目指して DAE を CdSe/CdS/ZnS コア/シェル/シェル型量子ドットに吸着させた系の発光スイッチングは研究されているが、スイッチングの効率が悪いといった問題を抱えている[1]。さらに、DAE と NRs を組み合わせた研究は、これまで研究されていない。本研究では、NRs の特性を生かした光応答システムの構築と高効率なスイッチング効率を目指し、ヒドロキシ基含有 DAE をコロイド合成した CdSe NRs に吸着させ、ハイブリッド系の構築を行った。さらに、フォトクロミック反応に伴う発光および励起子ダイナミクスの変化を時間分解レーザー分光法により解析した。また発光スイッチングのメカニズム解明を試みた。

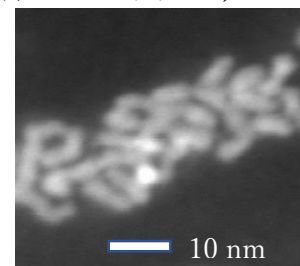


Fig. 1. STEM image of CdSe NRs.

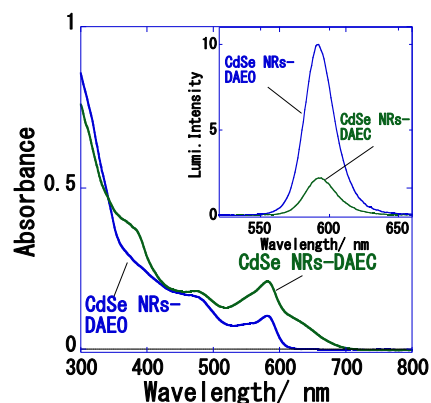
**【方法 (実験・理論)】** 100°Cで脱気した Cd 前駆体 [trioctylphosphine oxide (TOPO), tetradecylphosphonic acid (TDPA), 酸化カドミウム] を 320°Cまで加熱し, TOP-Se を N<sub>2</sub> 雰囲気下でインジェクトし, 250°Cで成長させた. その後試料を室温まで急冷し, メタノールを貧溶媒として加え遠心分離を行った. その沈殿物を *n*-hexane 中に再度分散させ, CdSe NRs 分散液を得た[2, 3]. この分散液に *n*-hexane には難溶解性であるヒドロキシ基を置換基に持つ DAE を加えて攪拌することでハイブリッド系を構築した. ハイブリッド系の発光寿命は Ti:Sapphire レーザーを励起光源 ( $\lambda_{ex} = 415 \text{ nm}$ )としたピコ秒 single-photon timing 法によって測定した.

**【結果・考察】** 合成した CdSe NRs の走査型電子顕微鏡 (STEM) 像を Fig. 1 に示す. この合成によって長軸  $9.3 \pm 0.5 \text{ nm}$ , 短軸  $3.9 \pm 0.4 \text{ nm}$  の NRs が得られた. 次に合成した CdSe NRs-DAE 系の吸収・発光スペクトルを Fig. 2 に示す. DAE の溶解度が極めて低い *n*-hexane 中で閉環体の吸収スペクトルが観測できたことから, DAE が CdSe NRs に吸着したと考えられる. また DAE の開環体 (DAEO) 状態では NRs の発光が殆ど消光されなかったが, 閉環体 (DAEC) 状態では消光が観測された. DAEC の吸収スペクトルと CdSe NRs の発光スペクトルが大きく重なっており, この消光メカニズムは CdSe NRs から DAE への Förster 型励起エネルギー移動であることを示唆している. 次に CdSe NRs-DAE 系をスイッチングさせた時の各発光の強度比を Fig. 3a に, CdSe/CdS/ZnS コア/シェル/シェル型量子ドットでスイッチングを行った時の各発光の強度変化[1]を Fig. 3b に示す. ここから DAE の開環・閉環反応が可逆的に起こっているため NRs の発光特性の光スイッチングが可能であること, また NRs の系においてより高効率なスイッチングが出来ていることが分かる. 続いて消光メカニズムを明らかにするために

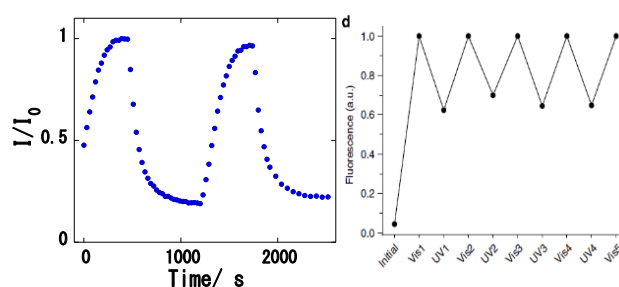
蛍光寿命測定を行った結果を Fig. 4 に示す. Poisson 統計を考慮した励起エネルギー移動の式[4]によりフィッティングを行った結果, CdSe NRs から DAEC へのエネルギー移動の時定数が約 770 ps と見積もられた. またこの時定数とフェルスターの式から CdSe NRs と DAE の距離を見積もったところ約 3 nm という結果が得られた. このことからこの系では Förster 型励起エネルギー移動が起こっていると考えられる.

#### 【参考文献】

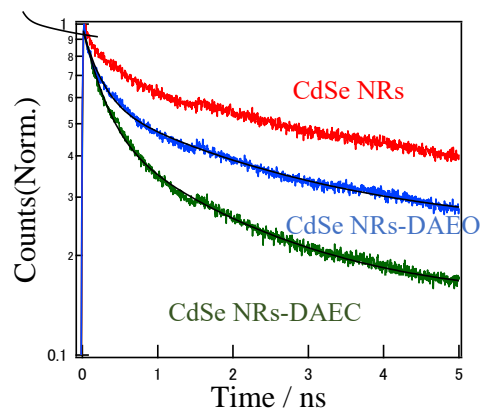
- [1] Diaz, S.A.; Gillanders, F.; Jares-Erillman, E. A.; Jovin, T.M. *Nat. Commun.* **2015**, *6*, 6036-6047.  
 [2] Wang, W.; Banerjee, S.; Jia, S.; Steigerwald, M.L.; Herman, I.P. *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 2573-2580.  
 [3] Flanagan, J.C.; Shim, M. *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 20162-20168.  
 [4] Tachiya, M. *J. Chem. Phys.* **1982**, *76*, 340-348.



**Fig. 2.** Absorption and Luminescence spectra of CdSe NRs - DAEO (open isomer) and CdSe NRs - DAEC (closed isomer).



**Fig. 3.** (a) Repeatable switching of CdSe NRs-DAE (present study). (b) Repeatable switching of CdSe/CdS/ZnS core/shell/shell QDs (reference 1).



**Fig. 4.** Fluorescence lifetime spectrum of CdSe NRs-DAE.

## グラフェン表面へ吸着した金属による水素貯蔵機構の理論解明

<sup>1</sup>北大院工○井山 哲二<sup>1</sup>, 田地川 浩人<sup>1</sup>**Theoretical Study on the mechanism of hydrogen storage in lithium-graphene systems**○T Tetsuji Iyama<sup>1</sup>, Hiroto Tachikawa<sup>1</sup><sup>1</sup> Division of Applied Chemistry, Graduate School of Engineering, Hokkaido University, Japan

**【Abstract】** The density functional theory (DFT) method was applied to the binding of H<sub>2</sub> molecules to the lithium ion and atom adsorbed on the graphene (GR) surface. One to twelve hydrogen molecules were examined, GR-Li-(H<sub>2</sub>)<sub>n</sub> (n=0-12), where n means number of H<sub>2</sub> molecule. The H<sub>2</sub> molecules bind to the lithium ion (or atom) with the side-on form. The binding energy of H<sub>2</sub> (per one H<sub>2</sub> molecule) decreased with increasing n and it was saturated to the limiting value (ca.1.0 kcal/mol). It was found that the binding energy of H<sub>2</sub> to the Li atom is close to that of lithium ion. The reason of the close binding energies can be understood from the NPA changes of Li atom and ion on GR. The atomic charge of lithium atom was close to that of lithium ion on GR. The electronic states and binding nature of H<sub>2</sub> were discussed on the basis of theoretical results.

**【序】** 水素エネルギーシステムを実現させるためには、水素の貯蔵および輸送に関わる技術開発、および社会基盤の整備が必要となる。水素貯蔵は、輸送費用のローコスト化に加えて、安全性の向上が必要となる。現在の多くは、圧縮ガスまたは液化水素であるが、今後は、より安全性の高い化学貯蔵（たとえば、水素吸蔵合金、および、水素吸着炭素系材料）の発展が望まれる。特に、炭素材料-水素系は、安定性が大きく、水素貯蔵材料としての可能性が大きい。しかしながら、水素貯蔵効率は、現在のところ高くない難点を持つ。

本研究では、密度汎関数理論（DFT）計算により、炭素材料中の水素の電子状態を解析し、貯蔵メカニズムの解明を行う。それらの結果に基づき、水素貯蔵特性向上への条件を探るとともに、新しい水素貯蔵材料を探索、および提案する。

**【方法（実験・理論）】** ベンゼン環が 37 個からなる多環芳香族炭化水素（GR37）をグラフェンのモデルとした。グラフェンの中心部分にリチウム原子（または、リチウムイオン）を置き、構造最適化した（GR-Li）。次にグラフェン上に吸着したリチウム原子、またはリチウムイオンの周りに、水素分子を n=0-12 個配置したのち、全系 GR-Li-(H<sub>2</sub>)<sub>n</sub> (n=0-12)を構造最適化した。DFT 計算は、CAM-B3LYP/6-311G(d,p)レベルで行った。[1-6]

**【結果・考察】** リチウムイオンおよび原子は、グラフェン表面からそれぞれ、1.771 Å、および 1.736 Å の位置へ吸着した。結合エネルギーとして、52.8 kcal/mol (Li<sup>+</sup>)、および、17.1 kcal/mol (Li)が得られた。吸着したリチウムイオンおよび原子の NPA 電荷は、+0.94、および +0.93 となり、ほぼ同じ電子状態を与えることが明らかになった。

水素分子を 1 - 3 個配位した系(n=1-3)の最適化構造を図 1 に示す。n=1 (Li<sup>+</sup>) の場

合、リチウムイオンから2つの水素原子の距離は、等距離となった ( $R_1=2.007 \text{ \AA}$ 、および  $R_1'=2.011 \text{ \AA}$ )。これは、水素分子はサイドオンで吸着することを示している。リチウムイオン、および原子の第一層の配位数は、ともに3個(水素分子)となった。水素分子の配位数が4以上になると、3個から形成されるコア・シェルを残り水素分子が配位する構造を取ることが明らかになった。水素分子の結合エネルギーは、 $n=10$  で、ほぼ飽和した(図2)。本発表では、水素分子-リチウム-グラフェン系の電子状態、および相互作用の強度についてもあわせて報告する。

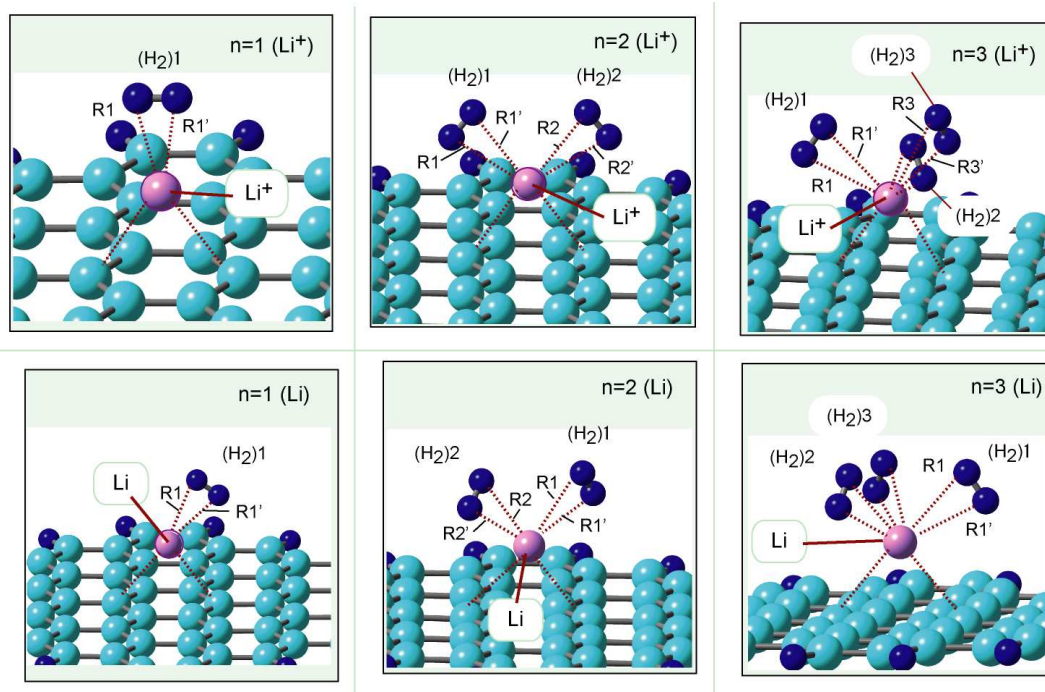


Figure 1. Optimized structures of GR-Li-(H<sub>2</sub>)<sub>n</sub> ( $n=1-3$ ) calculated at the CAM-B3LYP/6-311G(d,p) level.

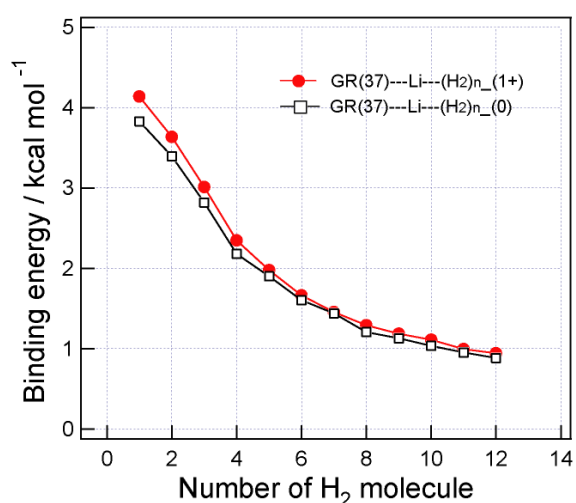


Figure 2. Binding energies of H<sub>2</sub> molecule on GR-Li<sup>+</sup>-(H<sub>2</sub>)<sub>n</sub> and GR-Li-(H<sub>2</sub>)<sub>n</sub> ( $n=1-12$ ) calculated at the CAM-B3LYP/6-311G(d,p) level.

#### 【参考文献】

- [1] H. Tachikawa, *Appl. Surf. Sci.*, **396** (2017) 1335-1342.
- [2] H. Tachikawa, *Surf. Sci.*, **647** (2016) 1-7.
- [3] H. Tachikawa, *J. Phys. Chem. A*, **120** (2016) 7301-7310.
- [4] H. Tachikawa, H. Kawabata, *J. Phys. Chem. A*, **120** (2016) 6596-6603.
- [5] H. Tachikawa, T. Iyama, H. Kawabata, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **17** (2017) 8835-8841.
- [6] H. Tachikawa, K. Haga, K. Yamada, *Comput. Theor. Chem.*, **1115** (2017) 175-178.



## アミン基の異なる高分子を複合化した金ナノ粒子の凝集/分散特性

<sup>1</sup>千葉大院理, <sup>2</sup>宇都宮大院工, <sup>3</sup>岡山大理  
○小川祐季<sup>1</sup>, 上原伸夫<sup>2</sup>, 墨智成<sup>3</sup>, 森田剛<sup>1</sup>

### Aggregation/Dispersion property of gold nanoparticles conjugated with copolymers with different amine groups

○Yuki Ogawa<sup>1</sup>, Nobuo Uehara<sup>2</sup>, Tomonari Sumi<sup>3</sup>, Takeshi Morita<sup>1</sup>  
<sup>1</sup> *Graduated School of Science, Chiba University, Japan*  
<sup>2</sup> *Graduated School of Engineering, Utsunomiya University, Japan*  
<sup>3</sup> *Department of Science, Okayama University, Japan*

**【Abstract】** Gold nanoparticles have unique properties unlike bulk materials, such as specific light absorption, characteristic reactivity and surface plasmon resonance. Using these properties, we observed processes of aggregation/dispersion of gold nanoparticles. We choose water-soluble copolymers [poly(*N*-*n*-isopropylacrylamide-*co*-acryloyldiethylethylamine)] in order to aggregate gold nanoparticles. This is why the copolymers have amine groups which interact with gold nanoparticles. We also choose copolymer having different amine group, [poly(*N*-isopropylacrylamide-*co*-acryloyltriethyltetramine)], for the comparison. We analyzed dispersion property of gold nanocomposites conjugated with their copolymers using UV-vis spectroscopy, distribution of aggregated/dispersive gold nanoparticles obtained by small angle X-ray scattering and transmission electron microscopy. Furthermore abundance ratio of molecules that are distributed in gold nanoparticle surface was investigated by Raman spectroscopy.

**【序】** 金ナノ粒子は表面プラズモン共鳴により独特な光吸収を示す。粒子径 10 nm 程度の金ナノ粒子水溶液は分散状態では赤色、凝集状態では近接場の効果により紫～青色を示す。また、金ナノ粒子にはバルクの金とは異なり、窒素原子や硫黄原子と比較的強く相互作用することが知られている。このことにより金ナノ粒子はそれらの元素を持つ高分子とも強く相互作用し、その相互作用させた高分子に応じて機能を付与することができる。上原らはこの金ナノ粒子との機能性高分子複合体に着目し、金ナノ粒子の凝集/分散の制御を行うことで金ナノ粒子に再分散する機能を付与した[1, 2]。本研究では、この時間経過、高分子の違いに伴う変化を検証することを目的とした。

**【方法 (実験・理論)】** クエン酸保護した金ナノ粒子の凝集/分散を制御する高分子として、水溶性高分子である *n*-イソプロピルアクリルアミドにポリアミノ基を持つ高分子と共重合させた *N*-イソプロピルアクリルアミド-*co*-アクリロイルジエチレントリアミン(p(NIP-DETA))を用いた[1]。これを分散している金ナノ粒子水溶液に加え、複合化させることで、ジエチレントリアミン基の作用により金ナノ粒子は凝集する[1, 3]。

この状態に硫黄原子を含むグルタチオンを加え、硫黄原子は窒素原子よりも強く金ナノ粒子と相互作用するため、高分子とグルタチオンが置き換わり、また、かさ高い構造を持ち、負電荷を持つ官能基を有するため立体障害と電荷反発により金ナノ粒子は自発的に再分散を起こす。

この過程を紫外可視(UV-vis)吸収法、透過型電子顕微鏡(TEM)観察、X線小角散乱(SAXS)、ラマン分光法を用いて解析した。

これに加え、高分子による違いを検討するため水溶性高分子と共重合させる高分子のアミノ基を1つ多くした N-イソプロピルアクリルアミド-co-アクリロイルトリエチレンテトラミン(p(NIP-TETA))との比較も行なった[2]。

溶液の調製方法は、直径 13 nm の金ナノ粒子溶液 3.0 mL に対し、2wt%の水溶性高分子溶液 20 $\mu$ L を加えたもの、もしくは 5wt%DETA 水溶液 1mL と 4 $\times 10^{-3}$ wt%TETA 水溶液 1 mL 加えたものをそれぞれ比較した。

**【結果・考察】** 金ナノ複合体の凝集/分散を UV-vis 吸収スペクトルから検討すると、Figure 1 のように p(NIP-DETA)を用いた複合体と p(NIP-TETA)を用いた複合体では、アミノ基の多い p(NIP-TETA)を用いた複合体でピークが長波長側にシフトしている。つまり凝集状態と考えられる。この差は金ナノ粒子間の近接場によって生じているため、粒子の分布に特徴的な差異があると考え、粒子間相互作用ポテンシャルを SAXS の構造因子  $S(q)$  から導出した。Figure 2 の結果から、p(NIP-TETA)を用いた複合体は粒子間で強い引力相互作用があるのに対し、p(NIP-DETA)を用いた複合体では逆に反発力が働いていることがわかる。

このように本研究対象である金ナノ粒子複合体は高分子の種類によって凝集度が大幅に変化する。さらに、ラマン分光法を用いて金ナノ粒子表面に存在する高分子について解析し、さらにその金ナノ複合体の再分散過程を Figure 3 のように解析したところ、水溶性高分子溶液のみの系からでは得られなかった振動モードが出現することがわかり、特に 1050  $\text{cm}^{-1}$  のピークの出現が顕著に現れていると言える。これは凝集状態の相違と関係があるものと考えられる。

### 【参考文献】

- [1] N. Uehara, K. Ookubo, T. Shimizu *Langmuir* **26**, 6818-6825 (2010).  
 [2] N. Uehara *BUNSEKI KAGAKU* **61**, 535-545 (2010).  
 [3] T. Morita, N. Uehara, K. Kuwahata, H. Imamura, T. Shimada, K. Ookubo, M. Fujita, T. Sumi *J. Phys. Chem. C* **120**, 25564-25571 (2016).

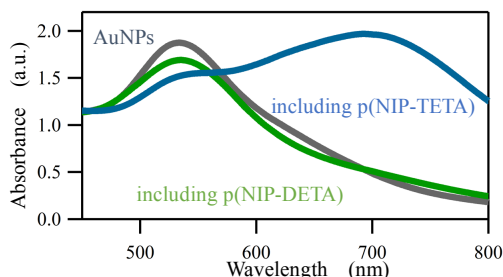


Figure 1. UV-vis absorption spectra of AuNPs, Au nanocomposites including p(NIP-DETA) and including p(NIP-TETA)

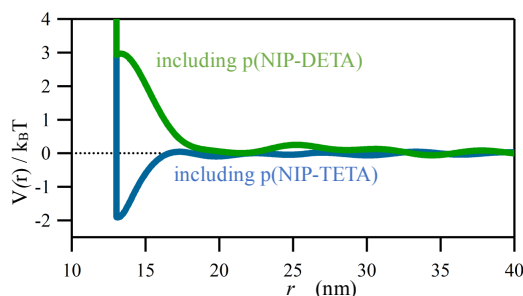


Figure 2. Interaction potential surface between AuNPs conjugated with p(NIP-DETA) and p(NIP-TETA)

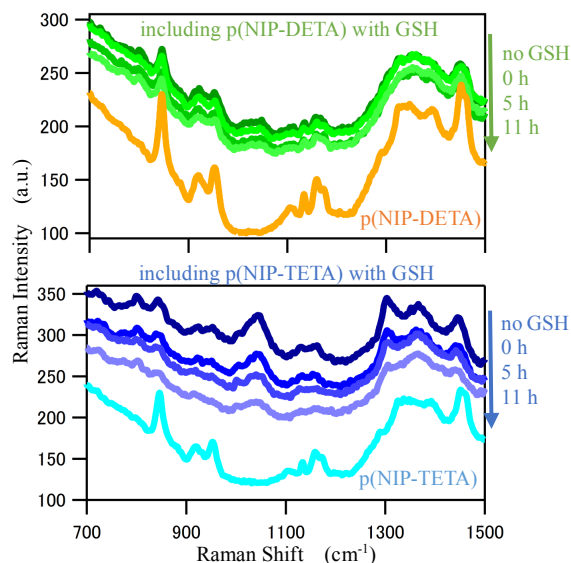


Figure 3. Raman spectra of (a) p(NIP-DETA), Au nanocomposites including p(NIP-DETA) and those with glutathione at 0h, 5h, 11h and (b) p(NIP-TETA), gold nanocomposites including p(NIP-TETA) and those with glutathione.

## 液体クロマトグラフィー質量分析法を駆使した親水性金クラスター 及び合金クラスターの精密分離及び化学組成評価

東理大院理

○浜田幸太, 吉田佳奈, 海老名彩乃, 新堀佳紀, 藏重亘, 根岸雄一

### High-resolution separation of hydrophilic gold and alloy clusters using LC/MS

○Kota Hamada, Kana Yoshida, Ayano Ebina, Yoshiki Niihori, Wataru Kurashige,  
Yuichi Negishi

*Graduate school of Science, Tokyo University of Science, Japan*

**【Abstract】**In this work, we attempted to separate gold and alloy clusters protected by hydrophilic thiolate (SG: glutathionate) by introducing LC/MS that directly connects the chromatograph and the mass spectrometer. As a result, we have succeeded in separation of  $Au_n(SG)_m$ ,  $Au_{n-x}M_x(SG)_m$  ( $M=Ag, Pd$ ), and detection of some of these clusters which have not been reported. Furthermore, the evaluation of chemical composition of these clusters revealed that the numbers of metal atoms and ligands in  $Au_{n-x}Ag_x(SG)_m$  maintain those in  $Au_n(SG)_m$ . On the other hand, the situation was different in the case of  $Au_{n-x}Pd_x(SG)_m$ . Although Ag and Au atoms belong to same group (group 11) in periodic table, Pd atom belongs to different group (group 10). It can be considered that these differences among constituent metal atoms affect the chemical compositions of the products.

**【序】**チオラート保護金属クラスターはバルク金属とは異なり、サイズに依存した特異的な性質を発現する。その中でも、親水性配位子で保護された金クラスターは生体適合性が高い為、細胞や組織のイメージング材料としての応用が期待されている。しかし、親水性チオラート保護金クラスターは、金属クラスターの化学組成を評価する上で有効なエレクトロスプレーイオン化 (ESI) 質量分析において、配位子の性質上、多価イオンとして検出されることが多い。さらに合金クラスターの場合には、金属コアの化学組成にも分布が発生するため、解析はより困難となる。こうした問題を解決するために本研究ではまず、高速液体クロマトグラフィー (HPLC) により、親水性チオラート保護金および合金クラスターを精密に分離することに取り組んだ。さらに HPLC を質量分析 (MS) 装置と直接連結することで (LC/MS)、分離されたクラスターの化学組成を評価することに取り組んだ<sup>[1]</sup>。

**【方法(実験・理論)】**本研究で使用したグルタチオネート保護金クラスター ( $Au_n(SG)_m$ ) は、金塩とグルタチオンを含む水溶液に  $NaBH_4$  を加えることで合成をした<sup>[2]</sup>。合金クラスター ( $Au_{n-x}M_x(SG)_m$  ( $M = Ag, Pd$ )) は、金塩と他の金属塩を任意の割合で含む水溶液に  $NaBH_4$  を加えることで合成をした。これらクラスターの分離及び化学組成については、親水性相互作用クロマトグラフィー (HILIC) カラムと ESI 質量分析装置を直接連結させた LC/MS によって評価した。移動相には 100 mM の酢酸アンモニウム水溶液とアセトニトリルの混合溶媒を用いた。

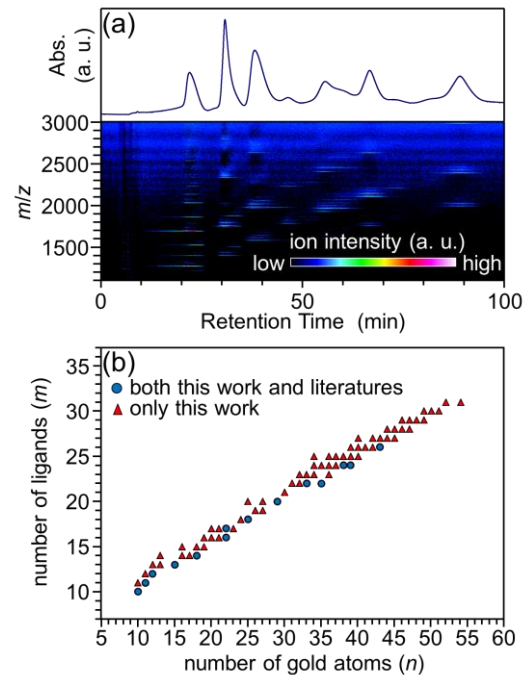
**【結果・考察】**Fig. 1(a)には、 $Au_n(SG)_m$  の UV クロマトグラム及びマスキングクロマトグラム (横軸が保持時間、縦軸が  $m/z$  のクロマトグラム) を示す。UV クロマトグラム中には異なる保持時間に、

複数の明瞭なピークが観測されており、マスクロマトグラムより、各保持時間のピークには、異なる  $m/z$  値を有するクラスターが存在していることが確認された。このことは  $\text{Au}_n(\text{SG})_m$  の混合物が、本分離条件にて高分解能で分離されたことを示している。Fig. 1(b)には、本実験にて観測された一連の化学組成の  $\text{Au}_n(\text{SG})_m$  を纏めている。過去の研究<sup>[2]</sup>では報告のない、様々な新たな化学組成の  $\text{Au}_n(\text{SG})_m$  が多数観測された。このことは本手法により、安定な  $\text{Au}_n(\text{SG})_m$  だけではなく、準安定種の  $\text{Au}_n(\text{SG})_m$  についても観測できたことを示している。また観測された  $\text{Au}_n(\text{SG})_m$  の価電子総数は全て偶数であり、クラスターの成長過程において、価電子数は 2 ずつ増加していることも明らかとなった。このことはクラスターが、二電子還元的に成長しており、基本的には偶数の価電子数を有するクラスターしか生成しないことを示唆している。

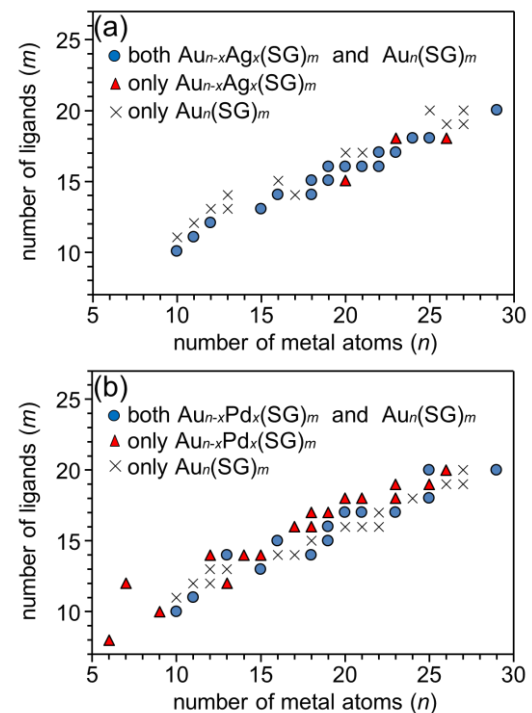
さらに本手法は、 $\text{Au}_{n-x}\text{M}_x(\text{SG})_m$  ( $\text{M} = \text{Ag}, \text{Pd}$ ) の分離、評価に対しても、非常に有効な手段であることが明らかとなった。Fig. 2(a), (b)には、今回の実験で観測された合金クラスターを、 $\text{Au}_n(\text{SG})_m$  と共に纏めている。 $\text{Au}_{n-x}\text{Ag}_x(\text{SG})_m$  の場合は、 $\text{Au}_n(\text{SG})_m$  内の一部の金原子が銀原子にて置換されたクラスターが多く観測された (Fig. 2(a))。一方で  $\text{Au}_{n-x}\text{Pd}_x(\text{SG})_m$  においては、 $\text{Au}_n(\text{SG})_m$  では観測されない化学組成のクラスターが、新たに生成することが明らかとなった (Fig. 2(b))。さらに詳細な解析を行うことで、銀原子の置換数は 2 以上のもも観測されるのに対し、パラジウム原子の置換数については、ほとんどが 1 または 2 であることが明らかになった。銀原子は金原子と同族の元素であるのに対し、パラジウム原子は金原子と異なる族に属する。その為、パラジウム原子はチオラートとの結合様式が金原子や銀原子のそれらとは異なり、このような違いが現れたと解釈される。

## 【参考文献】

[1] Y. Niihori, **K. Hamada**, Y. Negishi, *et al.*, *Nanoscale* 10, 2018, 1641-1649. (Selected as Back Cover) [2] Y. Negishi, T. Tsukuda, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* 127, 2005, 5261-5270.



**Fig. 1.** (a) UV chromatogram and time-dependent mass spectrum of  $\text{Au}_n(\text{SG})_m$ . (b) Comparison of chemical composition between this work and literature<sup>[2]</sup>.



**Fig. 2.** Comparison of chemical compositions between  $\text{Au}_n(\text{SG})_m$  and (a)  $\text{Au}_{n-x}\text{Ag}_x(\text{SG})_m$  or (b)  $\text{Au}_{n-x}\text{Pd}_x(\text{SG})_m$ .

## 金クラスターの酸化触媒活性に対する 保護ポリマーの電子供与性の効果

<sup>1</sup>東大院理, <sup>2</sup>京大ESICB

○松尾篤志<sup>1</sup>, 高野慎二郎<sup>1</sup>, 佃達哉<sup>1, 2</sup>

### Effect of Electron Donation of Protecting Polymers on Oxidation Catalytic Activity of Au Clusters

○Atsushi Matsuo<sup>1</sup>, Shinjiro Takano<sup>1</sup>, Tatsuya Tsukuda<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Department of Chemistry, the University of Tokyo, Japan

<sup>2</sup> Elements Strategy Initiative for Catalysts and Batteries, Kyoto University, Japan

**【Abstract】** Au clusters protected by polyvinylpyrrolidone (Au:PVP) with diameter smaller than 2 nm are known to have a high catalytic activity toward aerobic alcohol oxidation. It has been demonstrated experimentally and theoretically that such a high activity is derived not only from the electronic structure of Au clusters but also from the effect of electron donation from PVP to clusters. In this work, we investigated the effect of pyridine-containing polymers (poly(2-vinylpyridine) (P2VP) and poly(4-vinylpyridine) (P4VP)) on the electronic structures and catalysis of Au clusters. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) revealed that electronic charge donated to Au clusters decreased in the order of P2VP > PVP > P4VP. Au clusters (~1.9 nm) stabilized by P2VP showed a high oxidation catalysis and localized surface plasmon resonance which are explained by significant electron donation to Au clusters.

**【序】** 粒径 2 nm 以下, 構成原子数 100 個以下の金属クラスターは, その特異な幾何構造と電子構造を反映して, より粒径の大きい金属ナノ粒子とは異なる新奇な性質を示すことが知られている[1]. 我々は, ポリビニルピロリドン (PVP) で保護された粒径 2 nm 以下の金クラスター (Au:PVP) が, アルコール類の空気酸化反応に対してサイズ特異的な触媒活性を示すことを見出した[2]. この高い酸化触媒活性には, 金クラスターが離散的な電子構造を取ること, 及び保護剤である PVP からの電子供与が寄与していることが, 実験的, 理論的に示されている[2, 3].

本研究では, 非共有電子対をもつピリジン配位子を側鎖に持つ 2 つのポリマー, ポリ(2-ビニルピリジン) (P2VP) とポリ(4-ビニルピリジン) (P4VP) を保護剤とする金クラスターを合成し, これらのポリマーがクラスターの電子状態やクラスターの酸化触媒活性に与える影響を評価した.

**【方法 (実験・理論)】** テトラクロロ金 (III) 酸水溶液に対して, モノマー単位で 50 等量のポリマー (P2VP, P4VP, PVP) のメタノール溶液を加え, 氷冷

しながら攪拌した. 溶液を激しく攪拌しながら, 氷冷したテトラヒドロホウ酸ナトリウム水溶液を加えて Au イオンを還元し, 金クラスター (Au:P2VP, Au:P4VP, Au:PVP) を得た. エバポレーターでメタノールを除去したのち, Au:P2VP と Au:P4VP については純水を加えることで脱塩し, 沈殿として回収した. 得られた固体を真空乾燥させることで粉末状の試料を得た. Au:PVP については, メタノール除去後, 純水で限外濾過により脱塩し, 残渣を凍結乾燥させることで粉末として得た. 各クラスターの電

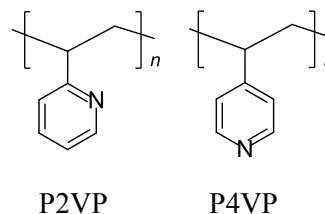


Fig. 1. Structures of P2VP and P4VP.

子・幾何構造は、紫外可視吸光分析 (UV-Vis), X 線光電子分光 (XPS), 透過型電子顕微鏡 (TEM) を用いて評価した。

調製した金クラスターの酸化触媒活性は、ベンジルアルコールの酸化反応によって評価した。溶媒に分散させた金クラスターに、金原子に対し 50 等量のベンジルアルコールと、塩基としての炭酸カリウムを加え、1 気圧の酸素中 303 K の温度で 24 時間反応を行った。生成物はガスクロマトグラフィー (GC) によって分析した。

【結果・考察】調製したポリマー保護金クラスターの Au 4f X 線光電子スペクトルを示す (Fig. 2)。いずれのクラスターも、Au 4f<sub>7/2</sub> 準位の結合エネルギーがバルクの金のエネルギー (83.9 eV) よりも小さく、ポリマーからクラスターへの電子供与によってクラスターが負に帯電していることが示された。結合エネルギーの化学シフトは Au:P2VP(-1.7 eV), Au:PVP(-1.2 eV), Au:P4VP(-0.9 eV) の順に大きく、P2VP が高い電子供与性を示すのに対し、P4VP は電子供与性が低いことがわかった。TEM を用いた観測では、Au:P2VP と Au:P4VP がそれぞれ平均粒径 1.9 nm である一方、Au:PVP は平均粒径 1.3 nm であることが確認された。メタノールに分散させた各クラスターの UV-Vis スペクトルを Fig. 3 に示す。Au:P2VP のみ波長 520 nm 付近の表面局在プラズモン共鳴吸収のピークが強く出ており、他のポリマー保護クラスターに比べクラスターの電子密度が高い可能性が示唆された。

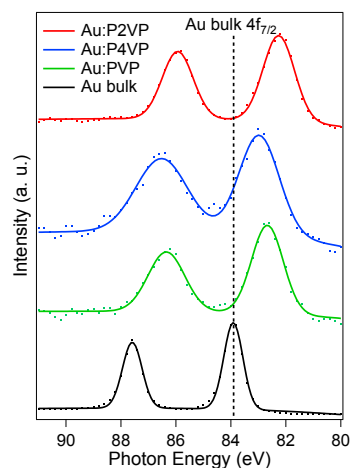


Fig. 2. XP spectra of Au clusters.

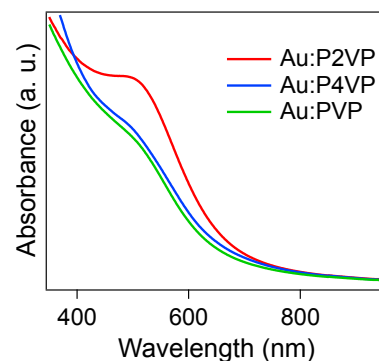


Fig. 3. UV-Vis spectra of Au clusters.

Table 1 に、これらの金クラスターを触媒としたベンジルアルコールの酸化反応の結果を示した。粒径が最も小さい Au:PVP の活性が最も高く、Au:P4VP の活性は他の 2 つに比べ顕著に劣っていた。既報の手法[2]に従いクラスターの表面原子数で規格化したターンオーバー頻度(TOF)を求めると、表に示したように、Au:P2VP の活性が粒径のより小さい Au:PVP に匹敵した。これらの活性の違いにはポリマーの電子供与の効果も寄与しており、電子供与性の高い P2VP が金クラスターの活性を促進するのに対し、P4VP の電子供与性は低く、クラスターの活性化の効果は小さいものと考えられる。異性体である P2VP と P4VP の電子供与性の差異の原因については、今後明らかにしていく。

Table 1. Catalytic results of Au clusters and TOF normalized by the number of surface atoms for oxidation of benzyl alcohol.

Catalyst	Diameter (nm)	Substrate	Product	Conversion (%)	Normalized TOF (mol/(h·Au))
Au:P2VP	1.9(6)			44	1.83
Au:P4VP	1.9(6)			11	0.37
Au:PVP	1.3(5)			52	1.87

### 【参考文献】

- [1] T. Tsukuda *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **85**, 151 (2012).  
 [2] H. Tsunoyama *et al. J. Am. Chem. Soc.* **131**, 7086 (2009).  
 [3] M. Okumura *et al. Chem. Phys. Lett.* **459**, 133 (2008).

## マグネトロンスパッタ法における クラスター生成領域の発光スペクトル測定とその解析

九大院理

○河野 聖, 藤本 周平, 荒川 雅, 寺寄 亨

### Measurement of photoemission spectra for analysis of cluster-growth region in the magnetron-sputtering source

○Satoshi Kono, Shuhei Fujimoto, Masashi Arakawa, Akira Terasaki  
Department of Chemistry, Kyushu University, Japan

**【Abstract】** Cluster-growth condition in a magnetron-sputtering cluster source is investigated via photoemission spectra in the UV to near IR region, which are measured by adjusting He and Ar flow rates as well as a power of discharge. The emission spectrum consists of atomic lines of a target metal, which is Co in the present study, in addition to those of buffer He and sputter Ar gasses. The spectral lines are assigned by referring to the Atomic Spectra Database (NIST), which, in turn, enables us to simulate relative intensities of the emission lines and thus a profile of the spectrum. We will present a correlation between the amount of Co atoms sputtered and the cluster size produced as a function of Ar flow rate along with temperature estimation of the Co atoms.

**【序】** 金属クラスターの生成法の一つにマグネトロンスパッタ法がある。この方法では、放電で生じた  $\text{Ar}^+$  を電場で加速して金属板に衝突させ、叩き出された金属原子やイオンを凝集させて金属クラスターを生成する。その際、金属原子や凝集セル中のガスの原子が放電領域中で電子励起状態となり、その失活に伴い発光する。このクラスター源では様々なサイズが生成されるが、その分布は生成条件によってある程度の調節が可能である。そこで本研究では、狙いとする特定のサイズのクラスターを効率よく生成する条件を見出すことを目的とし、放電領域の発光スペクトルを測定してクラスター生成領域の温度や粒子数など生成条件の解析を試みた。

**【実験】** 実験装置図をFig. 1に示す。スパッタガス (Ar) と緩衝ガス (He) を導入したクラスターイオン源で金属クラスターを生成した。本実験ではCoを金属ターゲットとした。液体窒素温度のHeガスで冷却後、四重極質量分析計に導き、サイズごとの電流量を計測して質量スペクトルを得た。放電領域からの発光はレンズで集光して光ファイバーに導入し、分光器でスペクトルを測定した。生成条件のパラメータとして、Ar流量、He流量、放電パワーを制御し、発光スペクトルの変化を観察した。以下、He流量を75 sccm、放電パワーは13 Wに固定し、Ar流量を20から100 sccmの範囲で調節した際の実験結果を報告する。

**【結果】** Ar 流量 100 sccm の条件で測定した発光スペクトルを Fig. 2 に示す。クラスターイオン源に He を導入して現れた発光線は He に、ターゲットに Co を用いたときに特有の発光線は Co に、He を除

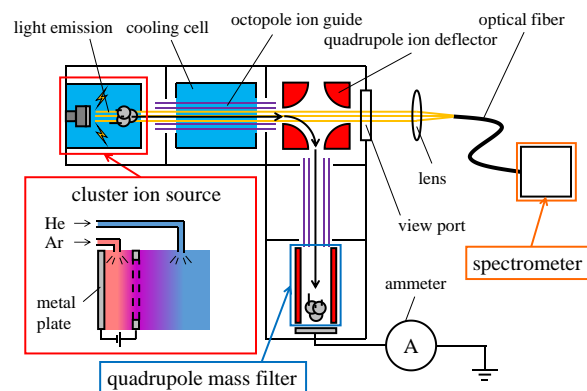


Fig. 1. Experimental setup.

いた発光線のうち、金属ターゲットの種類によらず共通に見られた発光線は Ar に由来すると考えられる。

Ar 流量を徐々に増やしながら Co 領域 (300–400 nm) の発光スペクトルを測定すると、ほぼ一定の強度比を保ったまま発光線の強度が増加した (Fig. 3)。一方、クラスターイオンの生成量を測定すると、Ar 流量の増加に伴い次第に大きなクラスターが生成した (Fig. 4)。

【スペクトルの帰属】 Fig. 2 の発光線を NIST のデータベース[1]と照合して帰属した。ほとんどの発光線は中性原子に帰属され、He 由来の発光線は励起エネルギー 23 eV 近傍の始状態からの遷移 ( $1s2p \leftarrow 1s3d$ )、Ar 由来のものは 13 eV 近傍からの遷移 ( $3s^23p^54s \leftarrow 3s^23p^54p$ )、300–400 nm 領域の Co 由来の発光線は 4 eV 近傍からの遷移 ( $3p^63d^74s^2 \leftarrow 3p^63d^74s4p$  および  $3p^63d^84s \leftarrow 3p^63d^84p$ ) に帰属された。400–500 nm の発光線は Co 由来と考えられるが、中性 Co 原子、 $Co^+$  イオンのデータベースには、観測された発光強度を有する該当遷移を見つけられなかった。

【解析方法】 発光線の強度  $I$  は始状態  $i$  にある原子の数密度  $n_i$  とその遷移に対応する Einstein の A 係数  $A$  の積に比例する ( $I \propto An_i$ )。各エネルギー準位の占有数がボルツマン分布に従うと仮定し、中性原子の総数、準位  $i$  の統計的重みとエネルギー、ボルツマン定数、温度をそれぞれ  $n$ 、 $g_i$ 、 $E_i$ 、 $k$ 、 $T$  とすると、

$$n_i = n g_i \exp(-E_i / kT) / \sum_j g_j \exp(-E_j / kT)$$

から、発光線の強度が求められる。以上の手順で計算した発光線の強度を基に理論的に予想される発光スペクトルの形状を描き、実験で得られたスペクトルと比較した。

【考察】 Fig. 3 に示すように、Ar 流量を増加させると Co の発光強度はピークの強度比を保ったまま次第に増加するが、60 sccm を境に一定となった。一方、Fig. 4 から Ar 流量が 60 sccm を越えるとクラスター形成が起きることがわかる。これらと比較すると、Ar の増加に伴いスパッタで生成する Co 原子の密度が増えるが、60 sccm 以上ではクラスター形成のために Co 原子が消費されるものと考えられる。また、Co 原子の発光スペクトルの形状を温度を変えて計算し (Fig. 5)、測定結果と比較したところ、Fig. 3 のいずれの発光スペクトルも 2,000 K の計算結果でよく再現された。このことから、放電パワーを一定に保った条件では、Ar 流量によらず Co の温度はほぼ一定だったと推定される。

## 【参考文献】

[1] NIST. Atomic Spectra Database. <https://www.nist.gov/pml/atomic-spectra-database> (accessed July. 18, 2018)

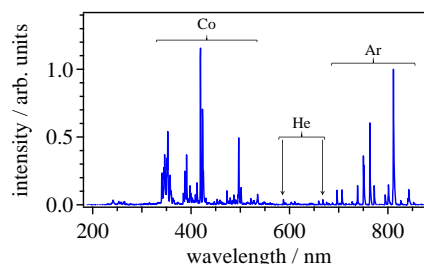


Fig. 2. An emission spectrum from the cluster ion source, upon Co sputtering.

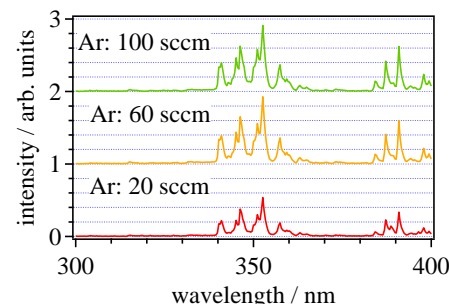


Fig. 3. Emission spectra of Co atom as a function of Ar flow rate.

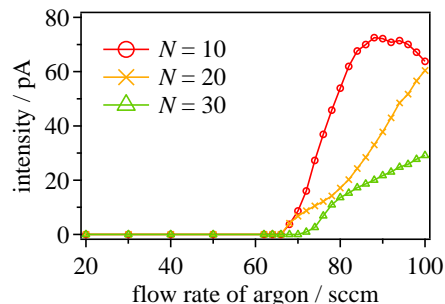


Fig. 4. Ion current of  $CoN^+$  as a function of Ar flow rate.

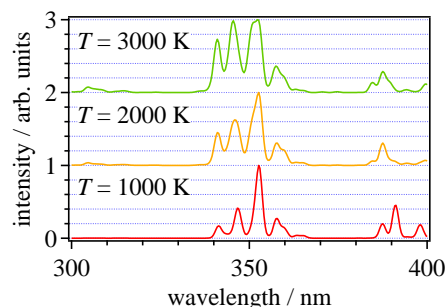


Fig. 5. Emission spectra of Co atom simulated at several temperatures. Each spectral line is assumed to be a Gaussian profile with 0.9 nm FWHM.



## 遷移金属原子を添加した銀クラスター正イオン $\text{Ag}_N\text{M}^+$ ( $\text{M} = \text{Sc-Ni}$ ) と一酸化窒素分子との反応: 添加元素による反応性・生成物の変化

九大院理

○堀岡正崇, 西川享佑, 南川賢人, 河野知生, 西浦 隼, 荒川 雅, 寺寄 亨

### Reaction of transition-metal-doped silver cluster ions, $\text{Ag}_N\text{M}^+$ ( $\text{M} = \text{Sc-Ni}$ ), with NO molecules:

#### Effect of the dopant element on reactivity and reaction products

○Masataka Horioka, Kyosuke Nishikawa, Kento Minamikawa, Tomoki Kawano,  
Jun Nishiura, Masashi Arakawa, Akira Terasaki  
*Department of Chemistry, Kyushu University, Japan*

**【Abstract】** Chemical properties of transition-metal-doped silver cluster ions,  $\text{Ag}_N\text{M}^+$  ( $\text{M} = \text{Sc-Ni}$ ) have been investigated through reaction with NO molecules. In addition to the problem of s-d interaction as a function of size  $N$ , which has been addressed already by reaction with  $\text{O}_2$ , here we focus on reaction products observed for NO. At small sizes with the dopant atom on the cluster surface, diatomic O adducts were produced by successive reaction with two NO molecules for  $\text{M} = \text{Sc}$  and Ti, whereas simple NO adducts were produced for  $\text{M} = \text{V-Ni}$ ; the former suggests decomposition of NO. On the other hand, at larger sizes, where the dopant atom is encapsulated by the Ag host,  $\text{NO}_2$  molecules were generated as is observed for bare  $\text{Ag}_N^+$  as well. The rich variety of reaction pathways will be discussed in the context of reaction sites depending on the cluster size and the dopant element.

**【序】** 遷移金属原子の開殻 d 電子は、反応性や磁性など、化学的・物理的性質の決定に寄与している。微量の遷移金属を含む希薄磁性合金中の d 電子と s 電子との相互作用が調べられているが、構成原子数の少ないクラスターでは、有限サイズ効果が働くため、d 電子が遷移金属原子上に局在するのか、周辺原子へ非局在化されるのかは自明ではない。先行研究では、遷移金属を添加した銀クラスター正イオン  $\text{Ag}_N\text{M}^+$  ( $\text{M} = \text{Sc-V, Fe-Ni}$ ) の安定性が光解離実験により探究され、電子閉殻構造による安定なクラスター種における d 電子の寄与が報告された[1]。我々は、d 電子の局在状態が反応性にも影響すると考え、 $\text{Ag}_N\text{M}^+$  ( $\text{M} = \text{Sc-Ni}$ ) の反応性が銀原子数  $N$  とともにどのように変化するかについて研究を進めている。これまでに酸素分子  $\text{O}_2$  との反応速度定数を調べて、3d 電子を含めた 18 個の価電子を持つサイズで反応性が極小を示すことが明らかになり、電子閉殻構造を取るためと解釈された[2]。Ag を構成元素とする触媒が NO 除去を目的として研究され、Ag と NO の相互作用にも興味を持たれており、 $\text{Ag}_N^+$  と NO との反応では、 $\text{Ag}_N\text{O}^+$  や  $\text{Ag}_N\text{NO}_2^+$  の生成が報告されている[3,4]。一方、3d 遷移金属と NO との反応では、原子イオンへの O 付加物の生成が報告されている[5]。そこで、本研究では、一酸化窒素 NO を反応物として  $\text{Ag}_N\text{M}^+$  との反応実験を行い、反応速度定数ばかりでなく、生成する化学種にも着目して反応を解析した。

**【実験】** マグネトロンスパッタ法により真空中に生成したクラスターイオン  $\text{Ag}_N\text{M}^+$  を四重極質量選別器によって特定のサイズのみを選別し、線形イオントラップ中に捕捉した。トラップ内にはバッファーガス He と反応ガス NO を定常的に導入し、捕捉時間を調節して反応時間を制御した。添加元素 M として Sc-Ni の 8 種類を取り上げ、加えて純粋な銀クラスター  $\text{Ag}_N^+$  の実験も行って、生成物を比較した。反応性の評価では、反応時間を数ミリ秒から数百ミリ秒まで変えながら  $\text{Ag}_N\text{M}^+$  のイオン量の減少速度を測定し、反応速度定数を導出した。

## 【結果・考察】

### (1) 反応速度定数のサイズ依存性

全ての添加元素で  $3 \leq N \leq 6$  では高い反応性を示したが、 $N$  の増加とともに遷移金属原子が内包され、反応性が低下した。 $M = \text{Sc-V, Fe-Ni}$  では価電子が 18 個または 20 個の  $N$  で反応性が極小となり、 $d$  電子の非局在化による電子閉殻構造が示唆された。また、 $M = \text{Cr, Mn}$  ではこの極小は観測されなかった。これらの結果は、 $\text{O}_2$  との反応の結果と一致した[2]。遷移金属内包後の  $\text{Ag}_N\text{M}^+$  の反応速度定数は、 $\text{Ag}_N^+$  と同程度であった。

### (2) 遷移金属内包前の小さなサイズの反応生成物

小さなサイズでは、添加元素に依存した反応生成物が観測された。 $\text{Ag}_4\text{Sc}^+$  について、捕捉時間 0, 25, 50 ms の反応後の質量スペクトルを図 1 に示す。反応物  $\text{Ag}_4\text{Sc}^+$  に加え、 $\text{Ag}_3\text{ScNO}^+$  や  $\text{Ag}_2\text{ScO}_2^+$  が主に観測され、捕捉時間の増加とともに  $\text{Ag}_2\text{ScO}_2^+$  が主生成物となった。反応物  $\text{Ag}_4\text{Sc}^+$  への NO 付加と銀原子の解離により  $\text{Ag}_3\text{ScNO}^+$  が生成し、さらに NO 付加と銀原子解離が起きて、 $\text{Ag}_2\text{ScO}_2^+$  が生成したと推察される。NO 分子の分解による O 二原子付加を示唆する同様の反応が、 $M = \text{Sc, Ti}$  でも観測された。一方、 $\text{Ag}_5\text{Ni}^+$  では、図 2 に示すように、 $\text{Ag}_4\text{NiNO}^+$  や  $\text{Ag}_4\text{Ni}(\text{NO})_2^+$  など逐次的な NO 付加と銀原子の解離が見られた。同様の NO 付加物の生成が、 $M = \text{V-Ni}$  でも観測された。

### (3) 遷移金属内包後の大きなサイズの反応生成物

大きなサイズにおいて、 $\text{Ag}_N\text{M}^+$  と  $\text{Ag}_N^+$  は、反応生成物が類似した。例として  $\text{Ag}_{11}\text{Ni}^+$  を取り上げ、捕捉時間 0, 150, 300 ms での質量スペクトルを図 3 に示す。反応物  $\text{Ag}_{11}\text{Ni}^+$  に  $\text{NO}_2$  分子が付加したと考えられる  $\text{Ag}_{11}\text{NiNO}_2^+$  や  $\text{Ag}_{11}\text{Ni}(\text{NO}_2)_2^+$  が主に観測された。この  $\text{NO}_2$  付加物の生成は、十分に大きなサイズにおいて、すべての遷移金属元素で観測された。一方、遷移金属を含まない  $\text{Ag}_{11}^+$  と NO との反応について、同様の質量スペクトルを図 4 に示す。生成物には、 $\text{Ag}_{11}\text{Ni}^+$  と同様に、 $\text{NO}_2$  分子の逐次的な付加が見られた。 $\text{Ag}_N^+$  では、反応性の高かったサイズのほとんどで、 $\text{NO}_2$  付加物が生成する傾向が見られた。これらの結果から、大きなサイズの  $\text{Ag}_N\text{M}^+$  では遷移金属が内包されて表面の Ag 原子が反応サイトとなるために、 $\text{Ag}_N^+$  と同様の反応生成物を生じることが示唆された。

## 【参考文献】

- [1] E. Janssens *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **94**, 113401 (2005).
- [2] S. Sarugaku *et al.*, *Chem. Lett.* **46**, 385–388 (2017).
- [3] W. A. Brown *et al.*, *J. Phys. Chem. B* **104**, 2578–2595 (2000).
- [4] J. Ma *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **18**, 12819–12827 (2016).
- [5] B. Voislav *et al.*, *J. Phys. Chem.* **109**, 11224–11235 (2005).

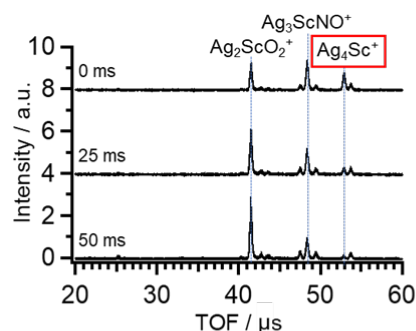


Fig. 1. TOF mass spectra of  $\text{Ag}_4\text{Sc}^+$  reacting with NO molecules.

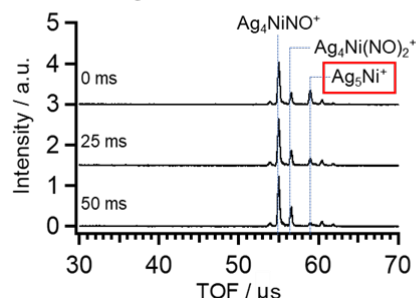


Fig. 2. TOF mass spectra of  $\text{Ag}_5\text{Ni}^+$  reacting with NO molecules.

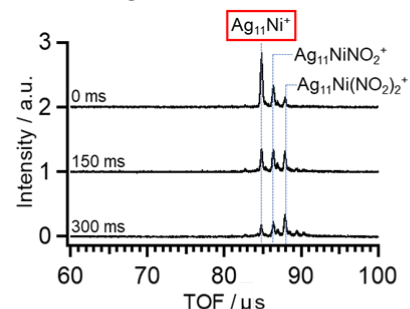


Fig. 3. TOF mass spectra of  $\text{Ag}_{11}\text{Ni}^+$  reacting with NO molecules.

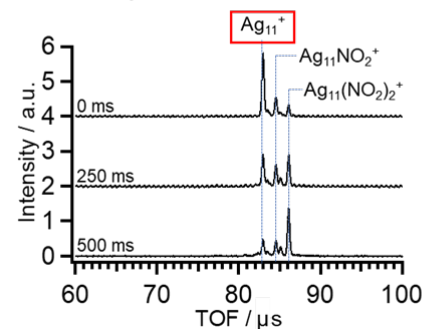


Fig. 4. TOF mass spectra of  $\text{Ag}_{11}^+$  reacting with NO molecules.

## 金ナノプレート近傍の蛍光増強におけるプラズモンモード依存性

<sup>1</sup>早大院・先進理工

○長谷川誠樹<sup>1</sup>, 今枝佳祐<sup>1</sup>, 井村考平<sup>1</sup>

### Plasmon mode dependence on fluorescence enhancements near single gold nanoplates

○Seiju Hasegawa<sup>1</sup>, Keisuke Imaeda<sup>1</sup>, Kohei Imura<sup>1</sup>

<sup>1</sup> School of advanced Science and Engineering, Waseda Univ., Japan

**【Abstract】** Plasmon induced fluorescence enhancement has been widely studied because of potential applications such as biosensing and nanooptical devices. Higher-order plasmon resonances induced in gold nanoplates are promising for tightly confining optical fields compared to the dipolar mode. Fluorescence enhancement due to high-order plasmons has been little studied, however. We found recently that multiple plasmon resonances are excited in gold nanoplate. In this study, we examined plasmon enhanced fluorescence near single gold nanoplates using a time-resolved fluorescence microscopy. We found from this study that fluorescence enhancement is strongly depends on the plasmon mode excited in the gold nanoplate.

**【序】** 金属ナノ粒子に励起されるプラズモン共鳴は、光閉じ込め効果により光電場を増強する。増強光電場は、構造に近接して存在する色素分子からの蛍光を増強する。このプラズモン誘起蛍光増強は、高感度蛍光検出を実現することからバイオやナノ光デバイスなどへの応用が期待され、これまでに精力的に研究が行われている。しかし、従来の研究は、双極子プラズモンモードに関するものがほとんどであり、より大きな光閉じ込め効果が予想される高次プラズモンについては研究が行われていない。最近我々は、大きさがサブ $\mu\text{m}$ 程度の三角形金ナノプレートにおいて多数の高次プラズモン共鳴が可視から近赤外域に共鳴励起されることを明らかにした[1,2]。本研究では、金ナノ三角形プレートに励起されるプラズモンモードを群論解析し、その空間分極特性を明らかにすることを目的とした。また、プレート近傍での蛍光増強過程を動的可視化し、蛍光増強におけるプラズモンモード依存性を明らかにすることを目的とした。

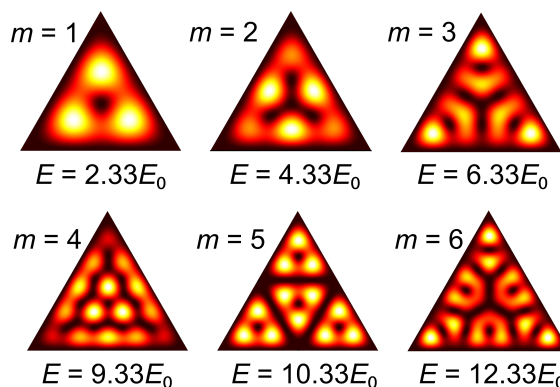
**【方法 (実験・理論)】** 試料は、化学合成した金ナノプレートをガラス基板上に分散し、その上からポリビニルアルコール (PVA) をスピンコートして作製した。金ナノプレートの光学特性は、暗視野散乱スペクトル測定と電磁気学シミュレーション (有限差分時間領域, FDTD 計算) により評価した。また、試料に蛍光色素 (ローダミン 6G) をスピンコートして、プレート近傍での増強効果を定常および時間分解二光子蛍光イメージングにより評価した。試料の二光子励起にはモードロック Ti: S レーザー (励起波長 820 nm, 繰り返し周波数 80 MHz) を光源として用いた。時間分解蛍光測定には、時間相関単光子係数 (TCSPC) 法を用いた。

**【結果・考察】** 図 1 に正三角形無限井戸型ポテンシャル中の粒子の固有関数の二乗振幅像を示す。これまでの研究から、金ナノプレートに励起されるプラズモンモードと図 1 に示す固有モードが一致することが明らかとなっている [2]。群論を用いた解析より、図 1 はプレート面内に分極したモードに分類される。これらのモードは、固有

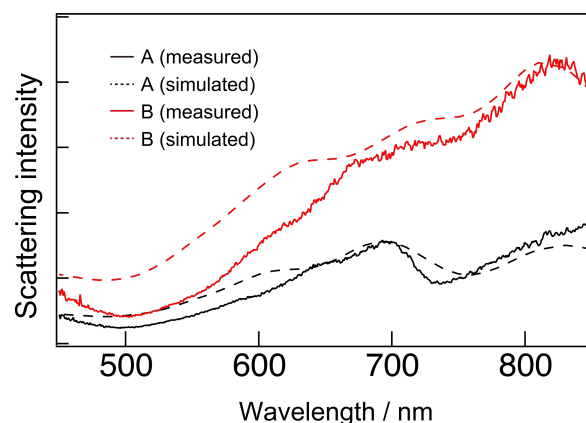
エネルギーの低いものから、 $m = 1, 2, \dots$ と表せられる。図2に、2つの三角形プレート(A, B)の暗視野散乱スペクトル(実測)とシミュレーション結果を示す。プレートA, Bの形状は、それぞれ1辺420 nm, 780 nmである。図から、実測と計算結果がよく一致していることがわかる。観測されるピーク波長での空間モードの考察から、プレートAで観測されるピーク(820 nm)は $m = 2$ 、プレートBで観測されるピーク(820 nm)は $m = 3$ のプラズモンモードにそれぞれ帰属される。サイズの異なる金ナノプレート近傍で観測した蛍光増強度をまとめた結果を図3に示す。ここで、蛍光増強度は、プレートで観測される発光強度をガラス基板上の強度との比ある。プレートと蛍光色素の間にスペーサを入れているため、蛍光消光が抑制され、蛍光増強のみが観測される。図から、ほとんどの金ナノプレートにおいて発光強度が約5倍であることがわかる。一方、一辺の長さが約750 nmのプレート(プレートB)において、蛍光増強度が著しく高くなることもわかる。電場増強効果の定量的な評価を行うためにFDTD法を用いて金プレート近傍の電場増強度のシミュレーションを行った結果、プレートの表面から10 nmでの電場増強度はプレートAで約1.5倍、プレートBで約2.1倍であることが明らかとなった。二光子発光強度は電場強度の4乗に比例するため、計算からは蛍光増強度はプレートAで約5倍、プレートBで約19倍となる。これらの結果は実験結果と非常によく一致する。プレートA, Bでは励起されるプラズモン共鳴モードが異なる。つまり、以上の結果はプラズモンモードにより光電場の閉じ込めの効果、したがって蛍光増強度に違いが生じることを示す。

### 【参考文献】

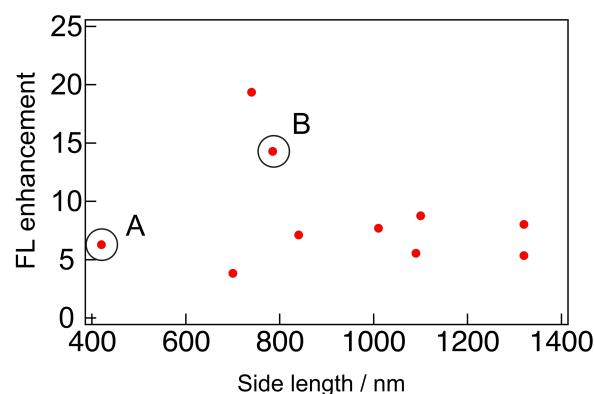
- [1] H. Mizobata, S. Hasegawa, K. Imura, "Development of Aperture-Type Near-Field Reflection Spectroscopy and Its Application to Single Silver Nanoplates," *J. Phys. Chem. C*, **121**, 11733, (2017).
- [2] K. Imaeda, S. Hasegawa, K. Imura, "Imaging of Plasmonic Eigen Modes in Gold Triangular Mesoplates by Near-Field Optical Microscopy," *J. Phys. Chem. C*, **122**, 7399, (2018).



**Fig. 1.** Square moduli of eigenfunctions in a triangular potential well.  $m$  is the mode index of the eigen mode.  $E$  is the eigen energy with respect to the lowest level eigen energy denoted by  $E_0$ .



**Fig. 2.** Scattering spectra of single gold nanoplates A and B. Solid lines: observations. Dashed lines: simulations.



**Fig. 3.** Side length dependency of fluorescence (FL) enhancement. Enhancement was evaluated from FL intensity on gold nanoplate with respect to that on glass substrate.

1P071

## Ndを含む二核金属内包フラーレンアニオンの分光学的研究 (II)

○西本真也, 菊地耕一, 阿知波洋次, 兒玉健  
首都大院理工

## Spectroscopic studies of dimetallofullerene anion encapsulating Nd (II)

○Shinya Nishimoto, Koichi Kikuchi, Yohji Achiba, Takeshi Kodama  
*Department of Chemistry, Tokyo Metropolitan University, Japan*

### 【Abstract】

Er-metallofullerenes and Tm-metallofullerenes have long been the only metallofullerenes, which exhibit the emission from the encapsulated metal ion. In 2006, we reported the emission around 1  $\mu\text{m}$  from the encapsulated Nd ion for Nd-metallofullerenes, but it was very weak. In the last annual meeting, we reported the synthesis, isolation, and emission of  $(\text{Nd}_2@C_{78}(\text{D}_{3h}))^-$  and  $(\text{Nd}_2@C_{80}(\text{I}_h))^-$ , which are stable only as an anion form. Moreover,  $(\text{MM}'@C_{78}(\text{D}_{3h}))^-$  and  $(\text{MM}'@C_{80}(\text{I}_h))^-$  ( $\text{M}, \text{M}'=\text{La}, \text{Nd}$ ) were also reported.

In this work, we report the synthesis and separation of (Nd,Y)-hetero-dimetallofullerenes  $(\text{MM}'@C_n)^-$  ( $\text{M}, \text{M}'=\text{Nd}, \text{Y}; n=78, 80$ ) and PL spectra of them. We will discuss the influence of mixed metal La or Y.

【序】 金属内包フラーレンの内包金属由来の発光は、これまでに Er 内包フラーレン [1]、Tm 内包フラーレン [2] についてのみ報告されている。2006 年、我々は、 $\text{LaNd}@C_{72}$  の  $\text{Nd}^{3+}$  由来と考えられる発光を報告したが非常に弱いものであった [3]。

最近、アニオンでのみ安定な二核金属内包フラーレン  $(\text{M}_2@C_{78}(\text{D}_{3h}))^-$  や  $(\text{M}_2@C_{80}(\text{I}_h))^-$  について、アニオン化抽出法とイオンペアクロマトグラフィー (IPC) を用いた単離法が確立された [4, 5]。本研究では、この手法を用いて、アニオンでのみ安定な未発見の二核 Nd 内包フラーレンを合成・単離し、その発光特性を調べることを目的としている。

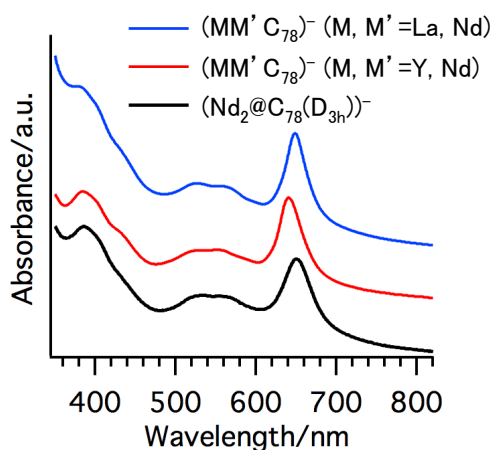
前回の発表では、ホモ体の二核 Nd 内包フラーレン  $(\text{Nd}_2@C_{78}(\text{D}_{3h}))^-$  と  $(\text{Nd}_2@C_{80}(\text{I}_h))^-$  の合成・単離を行い、 $\text{Nd}^{3+}$  由来と思われる発光スペクトルを報告した。また、比較のために、Nd と La のヘテロ体とホモ体の混合物  $(\text{MM}'@C_n)^-$  ( $\text{M}, \text{M}'=\text{La}, \text{Nd}; n=78, 80$ ) の合成・分離を行い、 $\text{Nd}^{3+}$  由来と思われる発光スペクトルを測定した [6]。ホモ体とホモ・ヘテロ体混合物の発光スペクトルを比較するとスペクトル形状が少し異なっていた。また、 $C_{78}(\text{D}_{3h})$  と  $C_{80}(\text{I}_h)$  のケージによる発光スペクトルの違いも確認できた。

今回の発表では、新たに合成・分離した Nd と Y のヘテロ二核金属内包フラーレン混合物の発光スペクトルを前回得られたスペクトルと比較した結果を報告する。

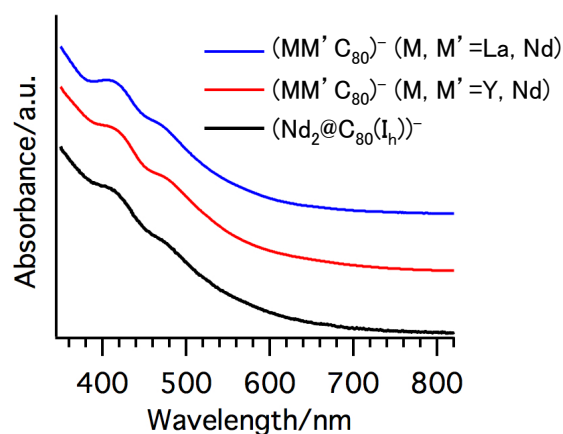
【実験】 原子数比 Y:Nd:C=1:1:98 の Y/Nd/C 混合ロッドを用いてアーク放電を行い、金属内包フラーレンを含むススを得た。得られたススをトリエチルアミン/アセトン (体積比=1:3) 混合溶媒で還流抽出した。次に、20 mM のテトラブチルアンモニウムブロミド・アセトン溶液を溶離液として 2 段階の IPC により分離を行った。カラムに 1 段階目は Buckyprep、2 段階目は Buckyprep-M を用いて、Nd と Y のヘテロ二核金属内包フラーレン混合物を分離した。得られた混合物について、UV-vis-NIR 吸収スペクトルと発光スペクトル (励起波長 633 nm) を測定した。

**【結果・考察】** UV-vis-NIR 吸収スペクトルを Fig. 1 と Fig. 2 に示す。Nd と Y のヘテロ二核金属内包フラーレン混合物 ( $(MM'C_{78})^-$  と  $(MM'C_{80})^-$ ) の吸収スペクトルが  $(Nd_2@C_{78}(D_{3h}))^-$  あるいは  $(Nd_2@C_{80}(I_h))^-$  と非常によく似ているため、類似した  $\pi$  電子系を持つことがわかる。したがって、 $(MM'@C_{78}(D_{3h}))^-$  と  $(MM'@C_{80}(I_h))^-$  であると考えられる。この結果は Nd と La の場合でも同様であった。

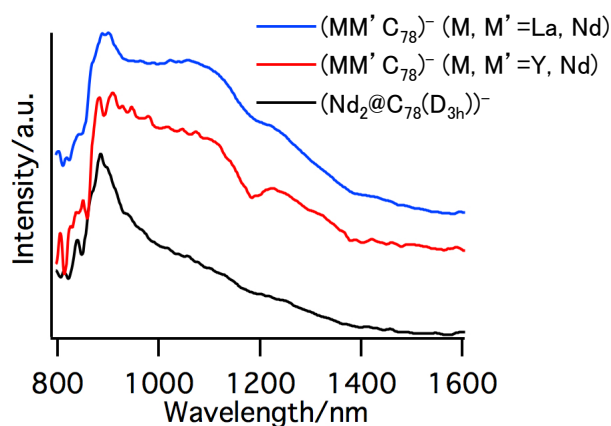
$(MM'@C_{78}(D_{3h}))^-$  の発光スペクトルを Fig. 3 に示す。La の場合と同様に Y の場合も、ホモ体と比べてホモ・ヘテロ体混合物の方が、900 nm のピークに比べて長波長側の発光が、相対的に強いことが確認できた。 $(MM'@C_{80}(I_h))^-$  についても同様の違いが確認できた (Fig. 4)。より詳しい考察は当日発表する。



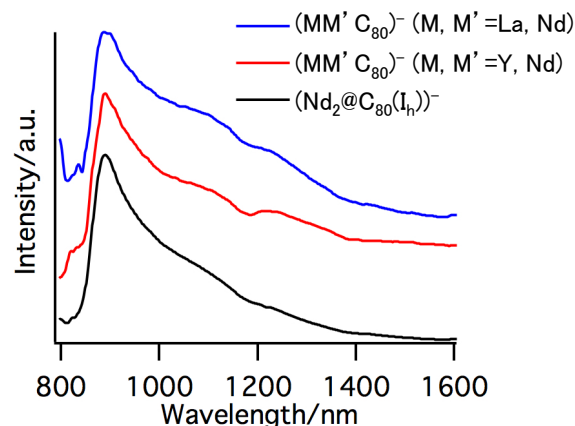
**Fig. 1** UV-vis-NIR absorption spectra of  $(Nd_2@C_{78}(D_{3h}))^-$ ,  $(MM'C_{78})^-$  (M, M'=La, Nd), and  $(MM'C_{78})^-$  (M, M'=Y, Nd).



**Fig. 2** UV-vis-NIR absorption spectra of  $(Nd_2@C_{80}(I_h))^-$ ,  $(MM'C_{80})^-$  (M, M'=Y, Nd), and  $(MM'C_{78})^-$  (M, M'=Y, Nd).



**Fig. 3** Emission spectra of  $(Nd_2@C_{78}(I_h))^-$ ,  $(MM'@C_{78}(D_{3h}))^-$  (M, M'=Y, Nd), and  $(MM'@C_{78}(D_{3h}))^-$  (M, M'=Y, Nd) at r.t.



**Fig. 4** Emission spectra of  $(Nd_2@C_{80}(I_h))^-$ ,  $(MM'@C_{80}(I_h))^-$  (M, M'=La, Nd), and  $(MM'@C_{80}(I_h))^-$  (M, M'=Y, Nd) at r.t.

## 【参考文献】

- [1] X. Ding, et al., *Chem. Phys. Lett.* **269**, 72 (1997).
- [2] Z. Wang, et al., *ACS Nano* **10**, 4282 (2016).
- [3] N. Murata et al., *The 30<sup>th</sup> Commemorative Fullerenes-Nanotubes General Symposium*, 2P-10 (2006).
- [4] 中島なつみ 他, 第10回分子科学討論会, 3P078 (2016).
- [5] 三谷拓示 他, 第10回分子科学討論会, 3P077 (2016).
- [6] 西本真也 他, 第11回分子科学討論会, 2P066 (2017).

## Tm<sub>2</sub>@C<sub>n</sub> (n=78, 80) アニオンの単離とキャラクタリゼーション

<sup>1</sup>首都大院理工, <sup>2</sup>新潟大共用設備セ, <sup>3</sup>京都大院人環, <sup>4</sup>京都大院教育院  
○小林和博<sup>1</sup>, 古川貢<sup>2</sup>, 加藤立久<sup>3,4</sup>, 菊地耕一<sup>1</sup>, 阿知波洋次<sup>1</sup>, 児玉健<sup>1</sup>

### Isolation and characterization of Tm<sub>2</sub>@C<sub>n</sub>(n=78, 80) anion

○Kazuhiro Kobayashi<sup>1</sup>, Ko Furukawa<sup>2</sup>, Tatsuhisa Kato<sup>3,4</sup>, Koichi Kikuchi<sup>1</sup>, Yohji Achiba<sup>1</sup>,  
Takeshi Kodama<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Department of Chemistry, Tokyo Metropolitan University, Japan

<sup>2</sup> Center for Coordination of Research Facilities, Niigata University, Japan

<sup>3</sup> Graduate School of Human and Environmental Studies, Kyoto University, Japan

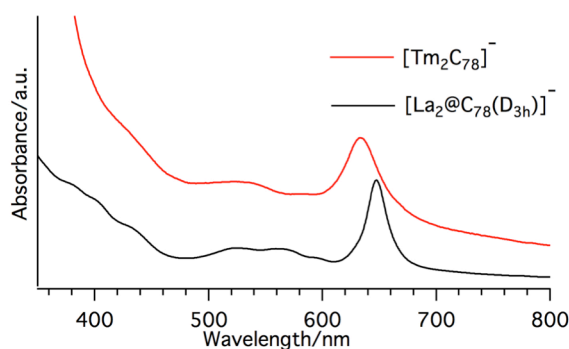
<sup>4</sup> Institute for Liberal Arts and Sciences, Kyoto University, Japan

**【Abstract】** Recently we succeeded in the isolation, and characterization of “hidden” metallofullerenes: Y<sub>2</sub>@C<sub>80</sub>(I<sub>h</sub>) and Gd<sub>2</sub>@C<sub>80</sub>(I<sub>h</sub>), as an anion form. Then it was suggested that there are possibilities of production of M<sub>2</sub>@C<sub>80</sub>(I<sub>h</sub>) that contains other rare-earth metals. In the previous meeting, we reported the trial of synthesis and extraction for Yb<sub>2</sub>@C<sub>80</sub>(I<sub>h</sub>) and MYb@C<sub>80</sub>(I<sub>h</sub>) (M=Y, Sc, Hf) as an anion form, but could not obtain them. The reason for not being able to produce them was thought to be for rather large ionization potential (IP) of Yb. In this work, we selected Tm as an encapsulating metal. Tm is an element on the left side of Yb in the periodic table and has slightly smaller IP than Yb. As a result, we could obtain Tm<sub>2</sub>@C<sub>78</sub>(D<sub>3h</sub>), Tm<sub>2</sub>@C<sub>80</sub>(D<sub>5h</sub>), and Tm<sub>2</sub>@C<sub>80</sub>(I<sub>h</sub>) as an anion form. Moreover we measured ESR spectrum of Tm<sub>2</sub>@C<sub>78</sub>(D<sub>3h</sub>) anion.

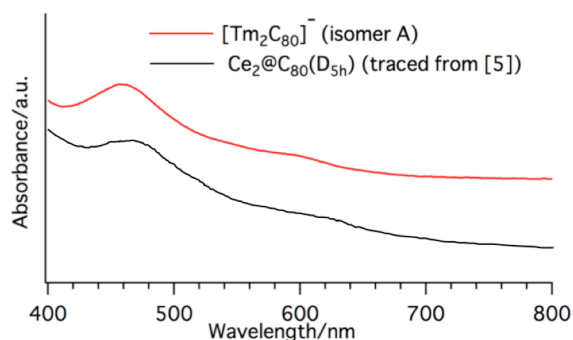
**【序】** 金属内包フラーレンでは内包金属によりケージの選択性があり、C<sub>80</sub>(I<sub>h</sub>)ケージに二核内包される金属は La、Ce、Pr のみであり Y や Gd は C<sub>80</sub>(I<sub>h</sub>)ケージには二核内包されないと考えられてきた。しかし最近、我々は Y<sub>2</sub>@C<sub>80</sub>(I<sub>h</sub>)[1]や Gd<sub>2</sub>@C<sub>80</sub>(I<sub>h</sub>)[2]をトリエチルアミン (TEA) /アセトン混合溶媒抽出法とイオンペアクロマトグラフィーを用いることでアニオン状態で単離することに成功した。これにより、同様の手法を用いることで、その他の希土類元素を内包した未発見の M<sub>2</sub>@C<sub>80</sub>(I<sub>h</sub>)もアニオン状態で得られる可能性が示唆された。そこで我々は、中性状態でも二核金属内包フラーレンが見つかっていなかった Yb について Yb<sub>2</sub>@C<sub>80</sub>(I<sub>h</sub>)、MYb@C<sub>80</sub>(I<sub>h</sub>)(M=Y, Sc, Hf)を上記の手法を用いて探索したがいずれも見つからなかった[3]。その原因として、Yb の非常に大きなイオン化ポテンシャル (IP) が考えられた。中性状態の C<sub>80</sub>(I<sub>h</sub>)は HOMO が 4 重に縮重しており、そこに二個の電子が収容されるため閉殻構造をとり不安定である。一方、M<sub>2</sub>@C<sub>80</sub>(I<sub>h</sub>)において C<sub>80</sub>(I<sub>h</sub>)ケージが内包金属から計 6 電子を受け取ることができれば閉殻となり安定化する。IP の大きな Yb を含む Yb<sub>2</sub>@C<sub>80</sub>(I<sub>h</sub>)、MYb@C<sub>80</sub>(I<sub>h</sub>)では、内包金属から C<sub>80</sub>(I<sub>h</sub>)ケージへの電子移動が十分でないため、不安定であったことが示唆された。そこで今回、我々は Yb よりもわずかに小さな IP を持つ Tm について、未発見である Tm<sub>2</sub>@C<sub>80</sub>(I<sub>h</sub>)の探索を行った。さらに、Tm<sub>2</sub>@C<sub>78</sub>(D<sub>3h</sub>)も探索の対象とした。Tm は Yb と同じように、単核内包フラーレン Tm@C<sub>n</sub>(n=74, 82, 84, etc.)ではケージ内で+2 価をとることが知られているが、Tm を含む二核金属内包フラーレン Tm<sub>2</sub>@C<sub>82</sub>、HoTm@C<sub>82</sub>では Tm は+3 価をとることが知られている[4]。そのため、Tm<sub>2</sub>@C<sub>80</sub>(I<sub>h</sub>)が得られるのではないかと考えた。

**【実験】** Tm/C 混合ロッド (原子数比 2:98) を用いてアーク放電 (60 A、He 圧 500 Torr) を行い、得られたススを TEA/アセトン混合溶媒 (体積比 1:3) で還流抽出した。この抽出物から多段階のイオンペクロマトグラフィーにより  $[\text{Tm}_2\text{C}_{78}]^-$  が単離された。また、 $[\text{Tm}_2\text{C}_{80}]^-$  の保持時間の異なる 2 種類の異性体も得られた。これらの UV-vis-NIR 吸収スペクトルを測定し、ケージ構造を決定した。 $[\text{Tm}_2\text{C}_{78}]^-$  については ESR スペクトルも測定した。

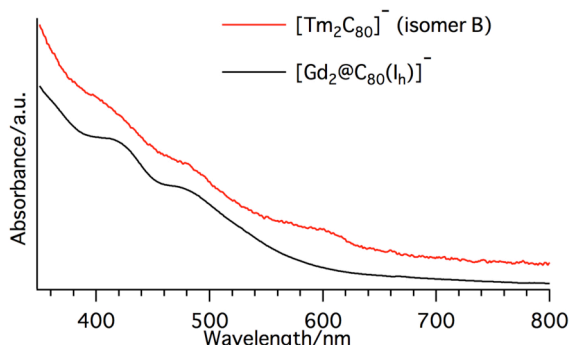
**【結果・考察】** Fig. 1~3 に UV-vis-NIR 吸収スペクトルを示した。スペクトルの形が似ていることから、単離された  $[\text{Tm}_2\text{C}_{78}]^-$  は  $[\text{Tm}_2@\text{C}_{78}(\text{D}_{3h})]^-$  であり、 $[\text{Tm}_2\text{C}_{80}]^-$  の 2 種類の異性体のうち isomer A は  $[\text{Tm}_2@\text{C}_{80}(\text{D}_{5h})]^-$  であり、isomer B は  $[\text{Tm}_2@\text{C}_{80}(\text{I}_h)]^-$  であることがわかった。アニオン状態で  $\text{M}_2@\text{C}_{80}(\text{D}_{5h})$  が見つかった例はこれまでになく、今回が初めてである。ESR スペクトル測定の結果については発表当日に示す。



**Fig. 1.** UV-vis-NIR absorption spectra of  $[\text{Tm}_2\text{C}_{78}]^-$  and  $[\text{La}_2@\text{C}_{78}(\text{D}_{3h})]^-$ .



**Fig. 2.** UV-vis-NIR absorption spectra of  $[\text{Tm}_2\text{C}_{80}]^-$  (isomer A) and  $\text{Ce}_2@\text{C}_{80}(\text{D}_{5h})$ .



**Fig. 3.** UV-vis-NIR absorption spectra of  $[\text{Tm}_2\text{C}_{80}]^-$  (isomer B) and  $[\text{Gd}_2@\text{C}_{80}(\text{I}_h)]^-$ .

## 【参考文献】

- [1] 中島なつみ 他, 第10回分子科学討論会, 3P078(2016).
- [2] 三谷拓示 他, 第10回分子科学討論会, 3P077(2016).
- [3] 小林和博 他, 第11回分子科学討論会, 2P055(2017).
- [4] K. Kikuchi, Endofullerenes, eds. by T. Akasaka and S. Nagase, Kluwer Academic Publishers, 217-230 (2002).
- [5] M. Yamada, *et al.*, *Chem. Eur. J.*, **15**, 9486 (2009).



## プラズモン増強場を利用した超高速振動分光

<sup>1</sup>東大生研

○森近一貴<sup>1</sup>, 櫻井敦教<sup>1</sup>, 芦原聡<sup>1</sup>

### Ultrafast vibrational spectroscopy employing plasmonically-enhanced near-fields

○Ikki Morichika<sup>1</sup>, Atsunori Sakurai<sup>1</sup>, Satoshi Ashihara<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Institute of Industrial Science, The University of Tokyo, Japan*

#### 【Abstract】

We have recently demonstrated surface-enhanced nonlinear vibrational spectroscopy using infrared-resonant nanoantenna arrays, where plasmonic near-fields brought about local signal enhancements of  $10^6$ - $10^7$  times. In this contribution, we study surface-enhanced light-matter interactions at higher excitation regime, demonstrating efficient vibrational ladder climbing and chemical reaction control. We excite the  $T_{1u}$  CO stretching mode of  $W(CO)_6/n$ -hexane solution using the plasmonic near-fields and observe population distribution up to  $v=6$  level by transient pump-probe reflection spectroscopy. Furthermore, we observe the emergence of new vibrational signals after illumination at the excitation fluence of  $1 \text{ mJ/cm}^2$  level, which suggests the possibility of molecular dissociation induced by plasmonic near-fields of infrared pulses.

【序】赤外域に共鳴をもつ金属ナノアンテナに赤外フェムト秒パルスを照射すると、自由電子の共鳴的な集団振動（局在表面プラズモン）が励起され、アンテナ近傍には顕著に増強された近接場が発生する。アンテナはこの近接場を介して表面近傍の分子と強く相互作用し、赤外光と分子の相互作用を強める働きを示す。我々はこれまでに、個々のアンテナ共鳴に加え、アンテナ同士の集団的共鳴条件を満たすアレイ構造を適用することにより、赤外非線形分光計測においてアンテナ近傍で  $10^6$ - $10^7$  倍もの信号増強が得られることを示した[1,2].

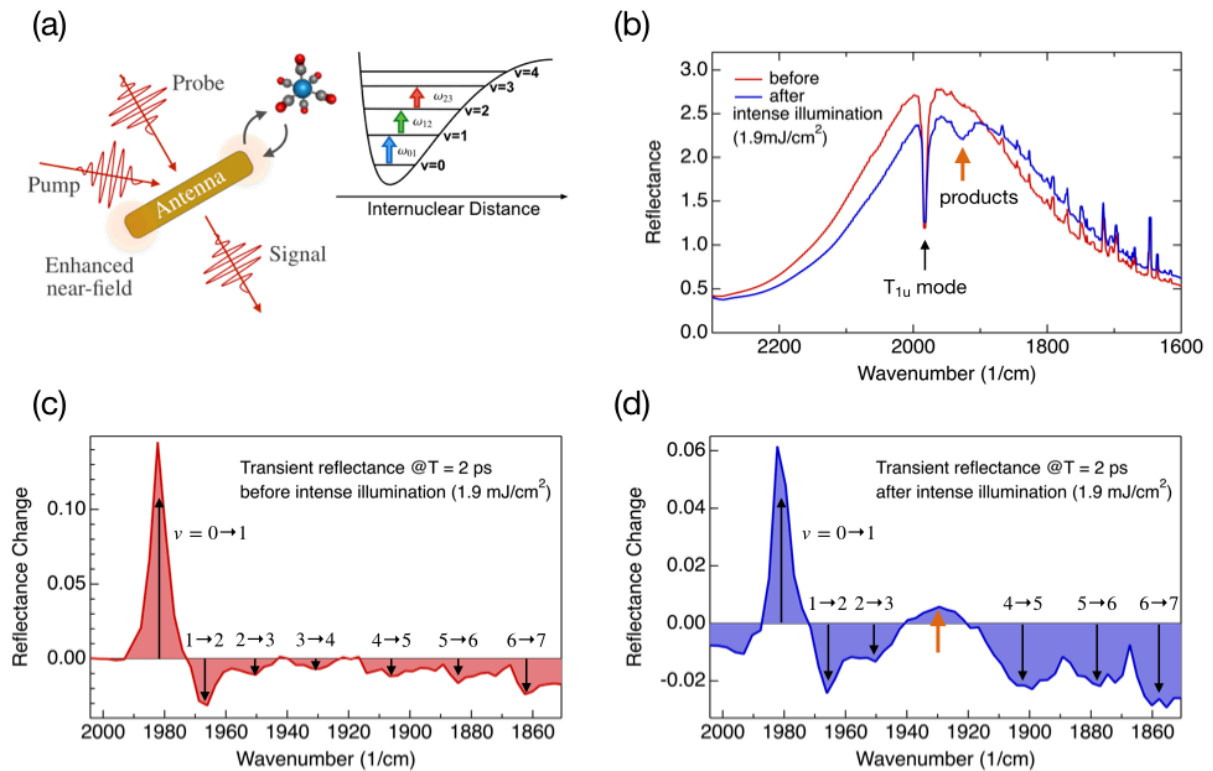
現在我々は、このような赤外プラズモニック増強場による化学反応制御へ向けた取り組みを行っている (Fig. 1a)。この増強場では、強い赤外電場ゆえに高効率かつモード選択的な多段階振動励起が可能である。さらには、金属表面という環境ゆえに分子の吸着・配向および電子移動が起こりうるため、さまざまな化学反応の光誘起の可能性が期待できる。

【実験】液相中の金属錯体分子  $W(CO)_6$  を対象に、赤外共鳴ナノアンテナ近傍に生成されるフェムト秒増強場による反応制御を試みた。測定試料は、電子線リソグラフィ・リフトオフプロセスにより、 $CaF_2$  基板上に金ナノアンテナアレイ（長さ 1300 nm, 幅 200 nm, 厚み 100 nm, 周期  $2.0 \mu\text{m} \times 2.8 \mu\text{m}$ ）を作製後、 $W(CO)_6/n$ -ヘキサン飽和溶液を厚さ 130  $\mu\text{m}$  のスペーサーと  $CaF_2$  窓板で閉じ込めたものを用いた。

【結果・考察】まず作製した試料に対して反射 FT-IR 測定を行った。その反射スペクトルを Fig. 1b に示す（黒線）。プラズモン共鳴に起因するブロードなスペクトルの中に、 $W(CO)_6$  の  $T_{1u}$  CO 伸縮モードの信号 ( $1983 \text{ cm}^{-1}$ ) がファノ共鳴によるディップとして観測された (Fig. 1b 黒矢印)。

次に、中心周波数  $1945\text{ cm}^{-1}$ 、線幅  $180\text{ cm}^{-1}$ 、フルエンス  $0.5\text{ mJ/cm}^2$  の励起光を用いて反射ポンプ・プローブ分光測定を行った。  $T_{1u}$  モードのブリーチングおよび誘導放出に起因する正の反射率変化 ( $\omega_{0\rightarrow 1}=1983\text{ cm}^{-1}$ ) と、励起状態吸収に起因する負の反射率変化 ( $\omega_{1\rightarrow 2}=1966\text{ cm}^{-1}$ ,  $\omega_{2\rightarrow 3}=1950\text{ cm}^{-1}$ ,  $\omega_{3\rightarrow 4}=1929\text{ cm}^{-1}$ ,  $\omega_{4\rightarrow 5}=1907\text{ cm}^{-1}$ ,  $\omega_{5\rightarrow 6}=1882\text{ cm}^{-1}$ ,  $\omega_{6\rightarrow 7}=1858\text{ cm}^{-1}$ ) が観測された (Fig. 1c). 過去に  $\text{W}(\text{CO})_6/\text{n}$ -ヘキサン溶液に対して、フルエンス  $50\text{ mJ/cm}^2$  の励起光により  $\nu=5$  準位まで強励起した例が報告されているが[3], 本研究では、そのおよそ 100 分の 1 の励起光フルエンスにも関わらず、プラズモン増強場を利用することで  $\nu=6$  準位への強励起を実現した。

最後に、さらに強いフルエンス ( $1.9\text{ mJ/cm}^2$ ) の光を 1 時間照射し続けた後、先程と同様、フルエンス  $0.5\text{ mJ/cm}^2$  の励起光を用いて反射ポンプ・プローブ分光測定を行った。すると、先程は見られなかったややブロードな正の反射率変化が  $1925\text{ cm}^{-1}$  に観測された (Fig. 1d 橙矢印)。FT-IR により反射スペクトルを測ったところ (Fig. 1b 青線), 照射前には存在しなかった新たなディップがやはり  $1925\text{ cm}^{-1}$  付近に現れていることがわかった (Fig. 1b 橙矢印)。その中心周波数と線幅が Fig. 1d に見られた正の反射率変化のそれと一致していることから、信号の起源は光照射によって化学反応が誘起された結果生じた生成物であると結論づけた。今後はこの反応メカニズムの詳細を明らかにするとともに、本手法の適用範囲を探る。



**Fig. 1.** (a) A schematic of chemical reaction control with plasmonically-enhanced near-fields. (b) The reflectance spectra for the nanoantenna arrays with  $\text{W}(\text{CO})_6/\text{n}$ -hexane solution before (red line) and after (blue line) intense illumination ( $1.9\text{ mJ/cm}^2$ ). (c,d) The transient reflectance change at 2 ps for  $T_{1u}$  mode interacting with the nanoantennas before (c) and after (d) intense illumination ( $1.9\text{ mJ/cm}^2$ ).

### 【参考文献】

- [1] I. Morichika, F. Kusa, A. Takegami, A. Sakurai, S. Ashihara, *J. Phys. Chem. C* **121**, 11643 (2017).  
 [2] F. Kusa, I. Morichika, A. Takegami, S. Ashihara, *Opt. Express* **25**, 12896 (2017).  
 [3] T. Witte, J. S. Yeston, M. Motzkus, E. J. Heilweil, and K. L. Kompa, *Chem. Phys. Lett.* **392**, 156 (2003).

## 電子線描画と自己組織化を用いた 金属ナノハイブリッド構造の作製とその非線形光学特性

早大院先進理工

○村井日奈子, 香村惟夫, 井村考平

### Optical properties of metal nanohybrid structures fabricated by electron beam lithography with self-organization

○Hinako Murai, Yoshio Kamura, and Kohei Imura

*Graduate School of Advanced Science and Engineering, Waseda University, Japan*

**【Abstract】** Plasmon resonances are induced when light is incident on the metal nanostructures. Plasmons enhance the optical fields in the vicinity of the structure. Optical field enhancement is promising for applications to biosensing, photochemical reactions, and so forth. In this study, we develop the method for fabrication of gold nanohybrid structures and characterize optical properties of them using the extinction and two-photon induced luminescence spectroscopy. A gold nanohybrid structure was prepared by combining a gold lattice structure by electron beam lithography with self assembly of block copolymers. Size and shape of the fabricated structure were evaluated using atomic force microscopy.

**【序】** 金属ナノ構造体に光を入射すると、自由電子の集団振動であるプラズモン共鳴が励起され、構造体近傍の光電場を増強する。電場増強効果は、非線形発光や構造体近傍の分子の光応答・化学過程を増強することから、発光デバイスやバイオセンサーさらには光化学反応への応用が期待される。さまざまな応用にプラズモンを効率的に利用するためには、金属ナノ構造体の形状・サイズと配列を最適化する必要がある。金属ナノ構造体の作製には、トップダウン法とボトムアップ法がある。前者は精緻かつ配向制御した加工が可能であるが、大面積化が容易ではない。一方、後者はサイズ形状制御が限定的であるが、自己組織的により大面積化が可能である。本研究では、ボトムアップ法とトップダウン法を組み合わせることで精緻な金ナノハイブリッド構造を大面積に作製し、電場増強効果の最適化による巨大非線形光学応答の実現を目的とした。

**【方法 (実験・理論)】** 電子照射源として汎用走査型電子顕微鏡 (SEM) を、また描画用レジストとして PMMA を用いて、自作の電子線描画リフトオフ装置を開発した。金ナノハイブリッド構造は、電子線描画リフトオフ法によりガラス基板上に金ナノ格子構造を作製した後に、ブロック共重合体 Polystyrene-*b*-Polyvinylpyridine (PS-*b*-P2VP) を自己組織化させて金ナノ指紋パターンを作製した。試料のサイズと形状は、SEM と原子間力顕微鏡 (AFM) により評価した。また、その光学特性を消衰スペクトルおよび二光子誘起発光分光測定により評価した。二光子発光測定では、モードロックチタンサファイアレーザー (中心波長: 790 ~ 820 nm) を光源として用いた。

**【結果・考察】** 作製した金ナノハイブリッドの SEM 像と AFM 像をそれぞれ図 1 (a) と図 1 (b) に示す。図 1 (a) から、金ナノ格子の線幅が 400 nm、格子間隔が 10  $\mu$ m であることがわかる。指紋構造は、試料の全面に作製されている。図 1 (b) は、図 1 (a) の拡大像である。この像から、線幅 10 nm、線間隔 10 nm の指紋状構造が基板全面に作製されていることがわかる。作製したハイブリッド構造の顕微分光測定を行った結果、ハイブリッド構造は波長 550 nm に消衰ピークが観測され、また波長 600 nm

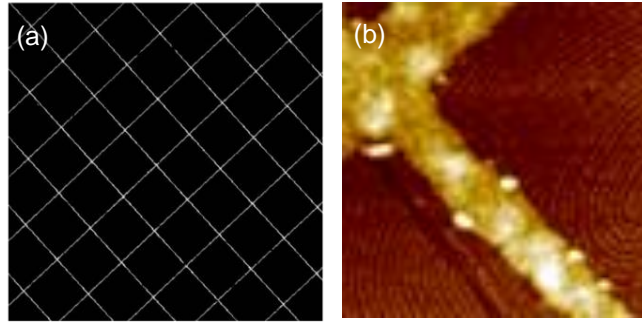


Figure 1. (a) SEM and (b) AFM images of the gold nanohybrid structure. Image size: (a)  $10\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m}$ , (b)  $1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$ .

から長波長域にブロードな消衰の立ち上がりが観測された。前者は金ナノ粒子に特徴的な特性であり、後者は金薄膜において観測される消衰特性である。このことから、ハイブリッド構造では、狙い通りトップダウン法とボトムアップ法の両方の特性を実現できることが明らかとなった。

図2に作製したハイブリッド構造の二光子励起像を示す。図から、格子部分において発光が特に強く観測されることがわかる。また、指紋構造が大面積に作製されているため基板全体からも発光が観測されることが明らかとなった。さらに、発光強度の入射偏光依存性の測定から、入射偏光に沿ったワイヤ部分で強く発光することが明らかとなった。作製したハイブリッド構造の非線形性を評価するために、金ナノ格子構造、金ナノ指紋構造、ハイブリッド構造からの二光子発光強度の比較を行った。その結果、ハイブリッド構造は、それ以外の構造と比べて非常に大きな（約50倍）非線形性発光を示すことが明らかとなった。この結果は、ワイヤ構造の表面に凹凸がある場合に、非線形性が増大することを示す。さらに非線形性を増大させるために、金ナノ格子構造の作製条件を検討し、ワイヤ構造のエッジ部分に空間選択的に突起を作製する方法を見出した。改良したハイブリッド構造の二光子励起像を図2(b)に示す。図から、予想通りエッジ部分において特に発光強度が増大することが明らかとなった。上記の構造について、電磁気学シミュレーション（有限差分時間領域法）を行った結果、ワイヤ構造のエッジ部分で電場増強が特に顕著になるなど、測定結果を定性的に再現することが明らかとなった。

発光特性をさらに向上させるため、二光子発光強度のエッジ間隔依存性を測定した。発光強度は、ワイヤの線幅が  $300\ \text{nm}$  のときに最大となり、その後線幅の広がりとともに緩やかに減少することが明らかとなった。作製した構造の二光子発光断面積を求めたところ、 $10^6\ \text{GM}$  となる。これは強い非線形発光を示す金ナノプレートの断面積の  $10^3$  倍であり、作製した金ナノハイブリッド構造が極めて大きな非線形性を示すことがわかる。

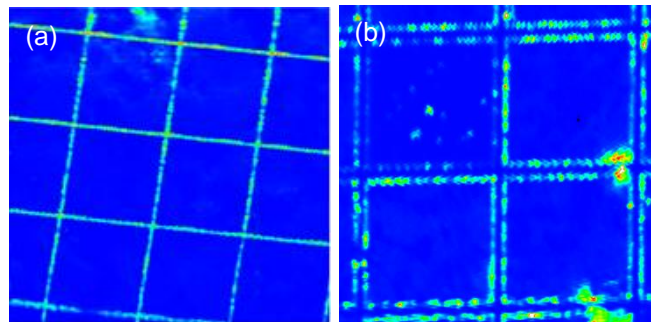


Figure 2. (a,b) Two-photon induced photoluminescence excitation image of the fabricated gold nanohybrid structure. Image size: (a)  $35\ \mu\text{m} \times 35\ \mu\text{m}$ , (b)  $24\ \mu\text{m} \times 24\ \mu\text{m}$ . Excitation wavelength:  $820\ \text{nm}$ .

## 水溶液中のクマリン・ケージドルシフェリンの 吸収スペクトルの理論的研究

<sup>1</sup>東大物性研, <sup>2</sup>群馬大院理工, <sup>3</sup>OPERANDO-OIL, <sup>4</sup>モントリオール大,  
<sup>5</sup>ヘルシンキ大, <sup>6</sup>名大院情報<sup>6</sup>

○薄倉 淳子<sup>1</sup>, 樋山 みやび<sup>2</sup>, 倉田 麻貴<sup>1</sup>, 挾間 優治<sup>1,3</sup>, Xingping Qiu<sup>4</sup>,  
Francoise M. Winnik<sup>5,4</sup>, 古賀 伸明<sup>6</sup>, 秋山 英文<sup>1,3</sup>

### Theoretical study for absorption spectrum of coumarin-caged luciferin

○Junko Usukura<sup>1</sup>, Miyabi Hiyama<sup>2</sup>, Maki Kurata<sup>1</sup>, Yuji Hazama<sup>1,3</sup>, Xingping Qiu<sup>4</sup>,  
Francoise M. Winnik<sup>5,4</sup>, Nobuaki Koga<sup>6</sup>, Hidefumi Akiyama<sup>1,3</sup>

<sup>1</sup> Institute for Solid State Physics, University of Tokyo, Japan

<sup>2</sup> Graduate School of Science and Technology, Gunma University, Japan

<sup>3</sup> AIST-UTokyo Advanced Operando-Measurement Technology  
Open Innovation Laboratory (OPERANDO-OIL), Japan

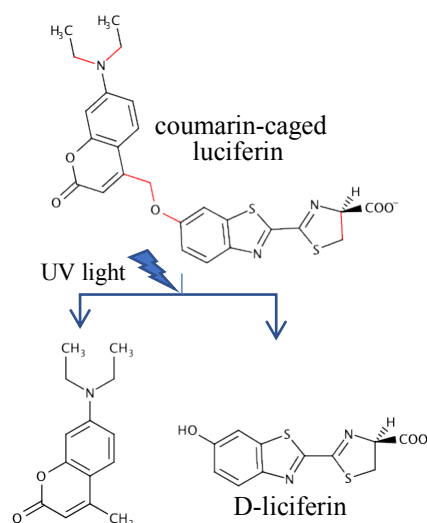
<sup>4</sup> Universite de Montreal, Departement de Chimie, Canada

<sup>5</sup> Department of Chemistry, University of Helsinki, Finland

<sup>6</sup> Graduate School of Informatics, Nagoya University, Japan

**【Abstract】** We investigated theoretically equilibrium structures and optical properties of coumarin-caged luciferin, which is a new photolyze caged luciferin designed and synthesized aiming at fast and selective dissociation by light trigger. We determined structures of 40 coumarin-caged luciferin conformers present in neutral aqueous solution by calculating potential energy surface with respect to rotations around single bonds. The conformers were classified based on structures of methyleneoxy linker group, diethylamino group and carboxylate group. Despite difference of structures, the conformers exhibited similar properties for the first three excitations; the first excited state is attributed to electric excitation on the caged group and second and third excitations on the luciferin moiety. The absorption spectrum for coumarin-caged luciferin was obtained from average of oscillator strengths of the 40 conformers weighted according to their molar concentrations.

**【序】** 光照射でルシフェリンを生成するケージドルシフェリンはホタルの生物発光の反応過程解明のために有用であると期待される。近年我々はクマリン・ケージドルシフェリン (Fig.1 参照) を設計, 合成し, 吸収スペクトルなど分光学的測定を行った[1]。並行した理論研究において, これまでに化学反応経路自動探索プログラム (GRRM) [2] を用いて 9 つの安定構造を特定した[3]。本研究では, さらに網羅的に理論計算を行い, 水溶液中で存在可能な全てのクマリン・ケージドルシフェリンの配座異性体の構造を決定し, それらの振動子強度から計算される吸収スペクトルを報告する。

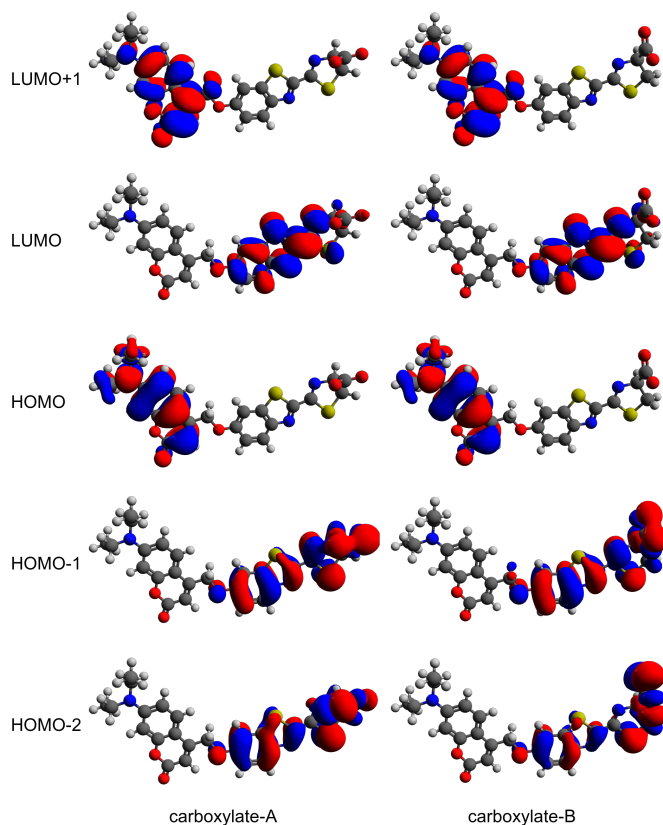


**Fig.1** Photolysis process of coumarin-caged luciferin, or DEACM-caged D-luciferin.

**【計算方法】** Fig. 1 の赤色で示した各単結合を回転させた時のポテンシャルエネルギーを CAM-B3LYP-D3/cc-pVTZ を用いた密度汎関数法 (DFT) により計算した. 得られたポテンシャル面の極小点について同レベルの DFT により構造最適化を行い, 配座異性体の安定構造を得た. これらそれぞれの配座異性体について, 振動解析 (1 気圧, 298.15 K) によりギブズ自由エネルギーを, また, CAM-B3LYP-D3/AUG-cc-pVTZ を用いた時間依存 DFT により電子励起のエネルギーと対応する振動子強度を計算した. 次に, クマリン・ケージドルシフェリンのそれぞれの配座異性体の振動子強度にギブズ自由エネルギーから決めたモル濃度の重みをつけて平均化して, 水溶液中のクマリン・ケージドルシフェリンの吸収スペクトルを求めた. ここで, 最安定配座異性体のモル濃度に対して 1%未満のモル濃度となる配座異性体は無視した. 電子状態計算には Gaussian09 を用い, 溶媒効果は連続誘電体モデル (PCM) により取り入れた.

**【結果・考察】** 水溶液中で存在する 40 のクマリン・ケージドルシフェリンの配座異性体を特定した. これらはメチレンオキシリンカー基の配座の違いによって 10 種類に, ジエチルアミノ基の配座の違いによって 2 種類に, カルボキシラート基の配座の違いによって 2 種類に分類できる.

Fig. 2 に, カルボキシラート基の立体配座が異なる 2 つの異性体の MO を示す. ここでは例として, ある特定のメチレンオキシリンカー基とジエチルアミノ基の立体配座をもつ場合の MO を示したが, 別の配座であっても MO は類似であることが分かった. TD-DFT 計算より, すべての配座異性体の第一励起状態は HOMO から LUMO+1 への励起, 第二励起状態は HOMO-1 から LUMO への励起, 第三励起状態は HOMO-2 から LUMO への励起を主成分とする状態であることが分かった. 第一励起状態がケージド部における電子励起であり, 第二, 第三励起状態はルシフェリン部における電子励起である. (Fig. 2 参照)



**Fig. 2** MOs for conformers in different classification of carboxylate group, named as carboxylate-A and carboxylate-B.

### 【参考文献】

- [1] M. Kurata, M. Hiyama, T. Narimatsu, Y. Hazama, T. Ito, Y. Hayamizu, X. Qiu, F. M. Winnik, H. Akiyama, submitted.
- [2] K. Ohno, S. Maeda, Chem. Phys. Lett. 384, 277 (2004); S. Maeda, K. Ohno, J. Phys. Chem. A 109, 5742 (2005); K. Ohno, S. Maeda, J. Phys. Chem. A 110, 8933 (2006).
- [3] 薄倉, 倉田, 樋山, 挟間, X. Qui, F. M. Winnik, 古賀, 秋山, 第 1 1 回分子科学討論会, 1P072(2017).

## 生細胞内観察に向けた高速構造化照明顕微鏡による 超解像画像の高速取得

東北大院薬

○鈴木斗夢, 梶本真司, 中林孝和

### Fast acquisition of super resolution image with the high speed structured illumination microscopy for *in vivo* observation

○Tomu Suzuki, Shinji Kajimoto, Takakazu Nakabayashi

*Graduate school of Pharmaceutical Sciences, Tohoku University, Japan*

**【Abstract】** We are aiming at fast acquisition of super resolution images using a high speed structured illumination microscope (SIM). We have previously shown that the phase of structured illumination pattern can be shifted with high-speed operation using a Pockels cell, and the one-axis resolution became higher using the constructed SIM system [1]. In this study, we measured the point spread function (PSF) of the constructed SIM with fast-phase modulation to confirm that the lateral resolution is improved by the SIM with two (X- and Y-axis) Pockels cells. The PSF width of the SIM images were smaller than that of the images obtained with wide-field illumination (WF), indicating that the present SIM has better lateral resolution than the conventional WF. Moreover, it was confirmed that the lateral resolution of the SIM images exceeds the diffraction limit. We therefore conclude that super resolution image can be acquired sequentially by the constructed SIM system. Continuous acquisition of super resolution images of living cells is in progress using our high speed SIM.

**【序】** 光学顕微鏡は分子生物学などの研究において非常に強力な観測手法であり、原子間力顕微鏡や電子顕微鏡では困難な生細胞内の観察を可能にする。しかし、その空間分解能は、回折限界により最大でも波長の半分程度に制限されており、回折限界を超える空間分解能を持つ超解像顕微鏡の開発・応用が、現在盛んに行われている。

超解像顕微鏡の一つに構造化照明顕微鏡 (SIM) がある。SIM では周期的な構造を持つ照明光と試料とのモアレ縞を利用することで、従来の空間分解能の2倍まで空間分解能が上昇する。他の超解像顕微鏡と比べて、任意の蛍光分子を用いることができる特徴を持つ。しかし、SIM 測定では、一枚の超解像画像を得るために照明光の構造の位相や方向を変えながら複数枚の画像を取得する必要がある。この照明光の制御が時間分解能の律速段階となり、従来のSIMの時間分解能は数10ミリ秒程度であった。

本研究では、細胞内部の動的変化を高い空間分解能・時間分解能で観察することを目的として、ポッケルスセルをSIMの光学系に導入した。照明光パターンの位相変化を電気的かつ高速に制御することによって、超解像画像の高速動画取得を検討している。昨年度はSIMによって一軸方向の高分解能化に成功したことを報告した[1]。今回の発表では、広視野顕微鏡画像 (WF) とSIM画像での点像分布関数 (PSF) の測定・比較を行い、構築した光学系でのXY平面の分解能の向上について報告する。

**【方法 (実験・理論)】** 532 nm のナノ秒パルスレーザー (100 kHz, 20 ns, Ekspla) 光を回折格子に通し、生じた回折光のうち3本を対物レンズ (100x, NA=1.49, oil immersion, Nikon) に導入することで、焦点位置で構造化照明光となる格子状の干渉縞を得た。2本の回折光の光路にポッケルスセルを入れ、電圧をかけることで干渉縞の位相を縦横、独立に変化させた。蛍光画像はポッケルスセルと同期した高速度カメラ (1 kHz, Photoron) を用いて撮影した。照明光の構造の評価には、ペリレン誘導体

を分散させたポリマー薄膜を用い、PSFの評価には50 nmの蛍光ビーズを用いた。

干渉縞のX軸方向の位相を $\theta$ 、Y軸方向の位相を $\Phi$ とし、 $\theta$ と $\Phi$ をそれぞれ独立に0、1/3、2/3周期と変化させて得られた5枚の画像 $I_{\theta,\Phi}$ をフーリエ変換した。以下の式によりX軸方向とY軸方向の超解像画像成分を求め、さらに既知の構造化照明光の周波数成分の情報を用いて計算処理を行うことによって、フーリエ空間内での遮断周波数の拡張を行った [2]。

$$X_{\pm} = \left(\frac{1}{3}\right) * \left[ \widetilde{I}_{0,0} + \widetilde{I}_{\frac{1}{3},0} * \exp\left(\pm \frac{2\pi i}{3}\right) + \widetilde{I}_{\frac{2}{3},0} * \exp\left(\mp \frac{2\pi i}{3}\right) \right]$$

$$Y_{\pm} = \left(\frac{1}{3}\right) * \left[ \widetilde{I}_{0,0} + \widetilde{I}_{0,\frac{1}{3}} * \exp\left(\pm \frac{2\pi i}{3}\right) + \widetilde{I}_{0,\frac{2}{3}} * \exp\left(\mp \frac{2\pi i}{3}\right) \right]$$

$$M_0 = \left(\frac{1}{6}\right) * \left( \widetilde{I}_{\frac{1}{3},0} + \widetilde{I}_{\frac{2}{3},0} + \widetilde{I}_{0,\frac{1}{3}} + \widetilde{I}_{0,\frac{2}{3}} - \widetilde{I}_{0,0} \right)$$

計算により得られた $X_{\pm}$ 、 $Y_{\pm}$ と $M_0$ をフーリエ空間内で足し合わせ、逆フーリエ変換を行うことで超解像画像を作成した。

**【結果・考察】**ポッケルスセルに電圧を加えた時の構造化照明光のX軸、Y軸方向の位相変化をFig. 1に示す。2つのポッケルスセルへの電圧印加によって、照明光の構造の位相をX軸方向とY軸方向、独立に制御できることが確認できた。

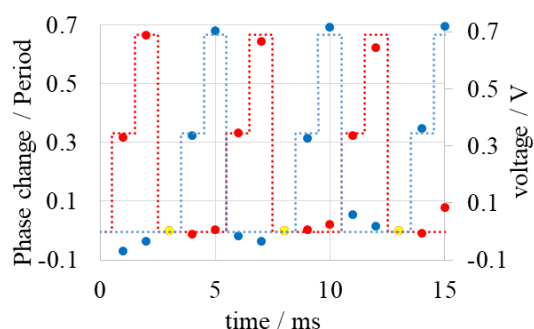
Fig. 2には、WFとSIMを用いて粒径50 nmの蛍光ビーズのPSFを測定した結果をそれぞれ示す。PSFは、蛍光画像の輝点の中心から得られる強度断面図をガウス関数でフィッティングすることで取得した。得られたPSFの半値全幅は、WFでは256 nmであったのに対して、照明光の構造の周期が632 nmの時は189 nmであった。この顕微鏡で用いた対物レンズのNA、および蛍光の観測波長から計算されるレイリーの分解能（回折限界）は224 nmである。今回の結果は、ポッケルスセルを導入して構築したSIMによって、分解能が回折限界を超えて向上していることを示しており、超解像画像の取得が可能であることがわかる。

また、構造化照明光の周期をさらに細かくし、432 nmにするとPSFの半値全幅は154 nmとなった。構造化照明光の周期はさらに細かくすることが可能であり、さらなる空間分解能の向上が期待できる。

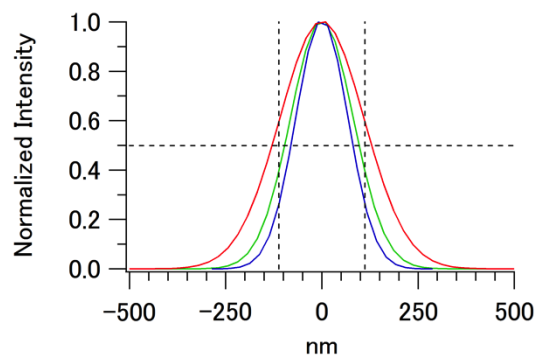
現在、蛍光染色した細胞の高速SIM観察による生細胞内の超解像画像の連続取得、および蛍光色素で標識したナノ粒子の溶液中のブラウン運動の追跡による時間分解能の評価などを行っている。

#### 【参考文献】

- [1] 鈴木, 梶本, 中林, 第11回分子科学討論会, 1P074 (2017)  
 [2] J.-Y. Lin *et al.* *J. Opt. A: Pure Appl. Opt.* **11**, 015301 (2009)



**Fig. 1.** Phase change of illumination light pattern upon the voltage application to pockels cells with staircase waveforms (dotted lines). Red circle: Phase change of Y-axis pattern. Blue circle: Phase change of X-axis pattern. Yellow circle: The standard of the phase for each set of five images. The color of each dotted line corresponds to that of each circle.



**Fig. 2.** PSFs of WF (red) and SIM with illumination pattern of 632 nm (green) and 432 nm (blue) periods. Vertical dotted line indicates the diffraction limit with the present objective (NA: 1.49).



1P077

## 高次高調波分光による超高速光異性化反応の解明

北大院工

○二ノ田有輝, 金島圭佑, 関川太郎

### Ultrafast Photo-Isomerization Probed via High Harmonic Spectroscopy

○Yuki Ninota, Keisuke Kaneshima, Taro Sekikawa

*Division of Applied Physics, Hokkaido University, Japan*

**【Abstract】** We report, to the best of our knowledge, the first time-resolved high-harmonic spectroscopy (TR-HHS) study of a chemical bond rearrangement. We investigate the transient change of the high-harmonic signal from 1,3-cyclohexadiene (CHD), which undergoes ring-opening and isomerizes to 1,3,5-hexatriene (HT) upon photoexcitation. By associating the variation in the harmonic yield to the changes in the molecular vibrational modes due to isomerization, we find that the electronic excited state of CHD created via two-photon absorption of 3.1 eV photons relaxes almost completely within 100 fs to the electronic ground state of CHD with vibrational excitation. Subsequently, the molecule isomerizes to HT, i.e., ring-opening occurs, around 400 fs after the excitation. The present results demonstrate that TR-HHS is a powerful tool for studying ultrafast photochemical reactions.

**【序】** 高次高調波発生 (HHG) は、高強度レーザーパルスと物質との非摂動論的な相互作用により、入射光の奇数倍の周波数を持つ光が発生する非線形光学現象である。HHG の発生機構は、強いレーザー電場による原子・分子のトンネルイオン化と、親イオンとの再結合によって説明される。これらの過程は、原子・分子の電子状態に敏感であるため、HHG を通じてその発生源である原子・分子の状態を探ることができる。このような手法は高次高調波分光 (HHS) と呼ばれている[1]。また、高調波の収率は分子振動にも敏感であることが知られている[2]。このように、HHS では、分子の電子状態・振動状態の双方を同時に観測できる可能性があるため、超高速化学反応を明らかにするための有用な手法にとり期待できる。しかし、従来の HHS の適用は、臭素の光解離反応や四酸化二窒素の分子振動ダイナミクス of 解明といった、常温で気相にある小分子に限定された[3,4]。つまり HHS は、より複雑な構造を持つ分子及びその光化学反応に対して未だ有用な適用はされていない。これは、有機分子のような常温で液相にある分子の蒸気圧が低いので、高次高調波を発生させるための十分な試料密度が得られないためである。そこで我々は、上記の HHS の現状を打破すべく、常温で液相の有機分子であるため高調波測定が難しい 1,3-cyclohexadiene (CHD) の光異性化反応の時間分解 HHS (TR-HHS) による測定を行った。CHD は、光照射によって開環反応を起こし、1,3,5-hexatriene (HT) へと異性化することが知られている (Fig 1, inset) [5,6]。本実験では、3.1 eV の光子による CHD の 2 光子励起を用いて測定を行った。本講演では、その結果について報告する。

**【実験】** TR-HHS 測定に用いた実験系を Figure 1 に示す。試料である CHD は He をキャリアガスとするバブリングにより、気化した状態で内径 100  $\mu\text{m}$  のガスジェットから導入した。この際、He からの HHG は観測されないことを確認した。励起光源としてチタンサファイアレーザーの二倍波 (3.1 eV, 10  $\mu\text{J}$ ) を使用し、遅延を付けた基本波 (1.55 eV, 730  $\mu\text{J}$ , 30 fs) によって高次高調波を発生させることで、高調波収率の時間変化を測定した。

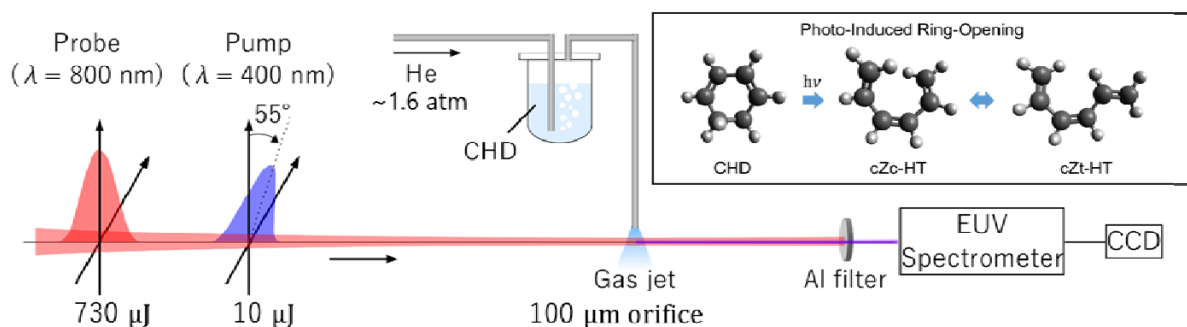


Fig. 1. Experimental setup and photo-induced ring opening of 1,3-cyclohexadiene (CHD) (inset).

**【結果・考察】** Figure 2 に測定した CHD の HHG スペクトルを示す。Figure 3 は、19 次高調波収率 (H19) の時間変化を示しており、赤の実線は、各時間領域で平均した高調波収率である。高調波収率の平均の変化は、異性化による分子の電子状態の変化を示唆している。そこで我々は、励起後に見られる高調波信号の変調周波数と、CHD 及びその異性体の分子振動モードとを関連付けることにより、CHD の光異性化ダイナミクスの解明を試みた。その結果、CHD の電子励起状態はまず CHD の基底状態へと緩和した後、励起後 400 fs 程度経過してから、cZc-HT に異性化することが明らかとなった (Fig. 3)。さらに、励起後 1000 fs 程度経過すると、反応が進み cZt-HT に異性化することも明らかとなった。本実験で得られた時間スケールは、我々のグループによる時間分解光電子分光を用いた先行研究の結果[7]と良く一致している。

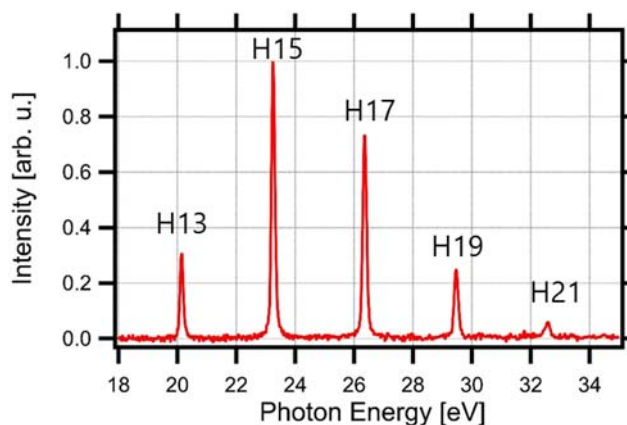


Fig. 2. High harmonic spectrum of CHD.

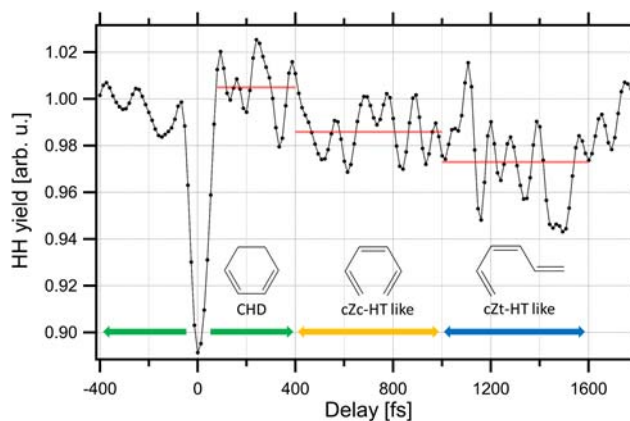


Fig. 3. Time-dependent yield of the 19th harmonic.

### 【参考文献】

- [1] J. Itatani *et al.*, Nature **432**, 867 (2004).
- [2] N. L. Wagner *et al.*, PNAS **103**, 13279 (2006)
- [3] H.J.Wörner *et al.*, Nature **466**, 604 (2010).
- [4] W. Li. *et al.* Science **322**, 1207 (2008).
- [5] S. Deb *et al.*, Annu. Rev. Phys. Chem. **62**, 19 (2011).
- [6] B. C. Arruda *et al.*, Phys. Chem. Chem. Phys. **16**, 4439(2014).
- [7] R. Iikubo *et al.*, Farad. Discuss. **194**, 147 (2016).

1P078

## ナノイオンキャリア担持色素分子集合体の励起状態ダイナミクス

<sup>1</sup>熊大理, <sup>2</sup>熊大院自然, <sup>3</sup>高知工大院工, <sup>4</sup>熊大パルス研  
内村祐貴<sup>1</sup>、古川紘行<sup>1</sup>、西本徹<sup>2</sup>、埜本真友華<sup>3</sup>、伊藤亮孝<sup>3</sup>、○小澄大輔<sup>4</sup>

### Excited state dynamics of molecular aggregate in ionic nanospheres

○Yuki Uchimura<sup>1</sup>, Hiroki Furukawa<sup>1</sup>, Toru Nishimoto<sup>2</sup>, Mayuka Taomoto<sup>3</sup>, Akitaka Ito<sup>3</sup>,  
○Daisuke Kosumi<sup>4</sup>

<sup>1</sup> Faculty of Science, Kumamoto University, Japan

<sup>2</sup> Graduate School of Science and Technology, Kumamoto University, Japan

<sup>3</sup> Graduate School of Engineering, Kochi University of Technology, Japan

<sup>4</sup> Institute of Pulsed Power Science, Kumamoto University, Japan

**【Abstract】** By accumulating molecules at a high density in a nano-space, it is expected to develop physical properties different from low density dispersion systems such as solutions. In this study, we loaded biomolecules pheophorbide in ionic nanospheres to accumulate molecules at high density in a nano-space. Their ultrafast excited state dynamics were investigated by picosecond time resolved fluorescence spectroscopy based on a time-correlated single photon counting.

**【序】** 分子を高密度に集積することで、溶液状態等の低密度分散系とは異なる物性を発現する。例えば高密度に集積された色素分子の場合、色素分子間に遷移双極子相互作用が有効に働くことで、元の吸収帯の低 (高)エネルギー側に新たなバンドを形成する J (H)会合体となる。分子の高密度集積化としては、分子性結晶及び薄膜などが古くから用いられる手法である。一方、分子本来の持つ物性あるいは試料の透過性を確保することが、光学デバイス等への応用にとっては望ましい。そこで、局所的な集積化として、たんぱく質、セルロース、界面活性剤、ナノ粒子等が用いられてきた<sup>1-4</sup>。本研究では、生体有機色素分子である水溶性 Na-フェオフォーバイド a (Phde; Fig.1(A)) をイオン性微小球体 (ナノイオンキャリア) に担持させることで色素分子の集積化を行い、その励起状態ダイナミクスをピコ秒時間分解発光分光で観測した。

**【実験】** Phde のメタノール溶液を低密度試料として用いた。また高密度状態を実現させた試料として、10 nmol/mg 及び 100 nmol/mg の濃度の Phde 担持ナノイオンキャリアを用いた。

試料の励起状態ダイナミクスを観測するため、時間相関単一光子計数法 (Time-Correlated Single Photon Counting : TCSPC) を用いた時間分解発光測定を行った。

光源にはチタンサファイア再生増幅器 (Spitfire Pro, Spectra-Physics) の出力光を光パラメトリック増幅器 (TOPAS-C, Spectra-Physics) により波長変換し、繰り返し周波数 1 kHz、中心波長 660 nm、パルス幅 100 fs の光パルスを得た。試料からの発光信号は、分光器を通したのちにシングルフォトンアバランシェダイオード (PD-050-CTD, MPD) で検出し、TCSPC

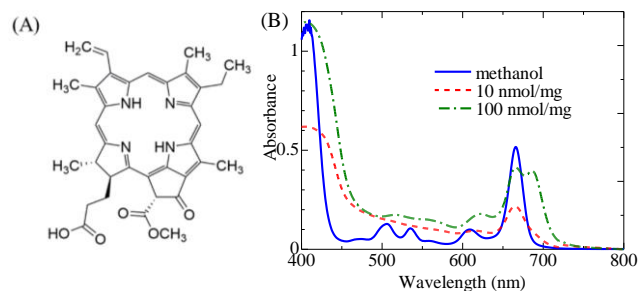


Fig.1: (A) A chemical structure of pheophorbide. (B) Steady-state absorption spectra of Na-pheophorbide in methanol and nanospheres.

モジュール (SPC-130EM, Becker&Hickle)に取り込んだ。

【結果と考察】 Fig.1(B)に本研究で作成した試料の定常吸収スペクトルを示す。メタノール中の Phde では、410 nm と 660 nm に強い吸収帯が観測された。2つの吸収帯はそれぞれ、Soret 帯と Q 帯であり、Phde のテトラピロール環における最もエネルギーが低い $\pi \rightarrow \pi^*$ 遷移による4つの分子軌道の線形結合で表される。10 nmol/mg 濃度のナノイオンキャリア担持 Phde の場合には、Soret 帯及び Q 帯がブロードニングを起こしているものの、吸収波長は、メタノール中の場合と同等であった。一方、100 nmol/mg 濃度の試料では、Q 帯の低エネルギー側に新たな吸収帯が観測された。この吸収帯は、高密度で Phde をナノイオンキャリアに担持させたことにより、Phde が部分的に J 会合体を形成したためであると考えられる。本研究では、光学許容な最低励起一重項状態である Q 帯を 660 nm の光パルスで励起した。

Fig.2 に分子密度が異なる Phde の蛍光減衰曲線を示す。励起波長は 660 nm、検出波長は 680 nm として測定を行った。得られた蛍光の時間依存性に対して、信号の立ち上がり又は減衰を表す指数関数に、ガウス関数を仮定した装置関数をコンボリューションした関数を用いてフィッティングを行った。メタノール中の Phde では、0.21 ns の立ち上がりと 5.6 ns の減衰成分が観測された。ナノイオンキャリアに担持された Phde では、メタノール中の Phde と比較すると明らかに蛍光減衰が速くなっていることがわかる。また、ナノイオンキャリア担持 Phde において、高密度の 100 nmol/mg の方が 10 nmol/mg 担持試料より速い蛍光減衰を示した。つまり、分子密度に比例した蛍光減衰速度の増大が観測された。また、解析結果から、ナノイオンキャリアに担持させた Phde では2つの減衰成分が観測された。一つは2つの試料において共通の 5.6 ns の時定数を持ち、メタノール中での蛍光寿命と一致する。もう一つの成分は、10 nmol/mg の濃度では 2.4 ns、100 nmol/mg の濃度では 1.65 ns であった。これらの得られた時定数を表に示す。2つのナノイオンキャリアに担持させた試料を比較すると、速い減衰成分の割合が増加している。すべての試料で観測された 5.6 ns の成分が、Phde における Q 励起状態の本来の寿命であると考え、ナノイオンキャリアに担持された Phde で観測された速い減衰成分は、近接する Phde 分子間でのエネルギー移動を表していると考えられる。この結果から、分子密度を高くすることにより、ナノイオンキャリア上での Phde 分子間距離が近接し、分子間のエネルギー移動が起こりやすくなっていることが示された。

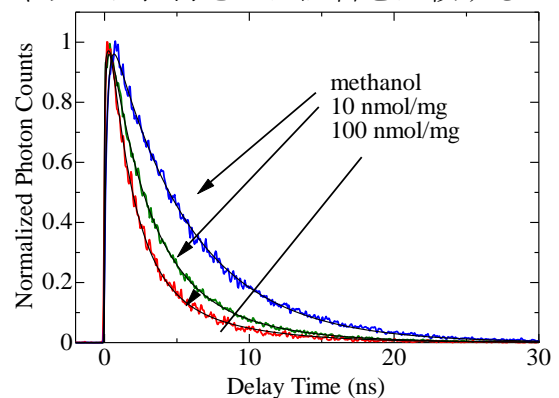


Fig.2: Fluorescence decay kinetics of Na-pheophorbide in methanol and nanospheres probed at 680 nm after excitation at 660 nm.

### 【参考文献】

- [1] S. T. Smiley, et al., *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **88** 3671,(1991).
- [2] Y. Amao, et al., *IJ3* 16811,(2009).
- [3] M. Gabriela Lagorio, et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **3** 1524,(2001).
- [4] E. Dulkeith, et al., *Phys. Rev. Lett.* **89** 203002,(2002).

## DNA塩基のプロトン移動を利用したスイッチング素子の理論設計： ダイレクト・アブイニシオMD法によるアプローチ

<sup>1</sup>北大院工

○川畑 弘<sup>1</sup>, 田地川 浩人<sup>1</sup>

### Molecular Design of Ionization-Induced Proton Switching Element Based on Fluorinated DNA Base Pair

○Hiroshi Kawabata<sup>1</sup>, Hiroto Tachikawa<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Division of Applied Chemistry, Graduate School of Engineering, Hokkaido University, Japan

**【Abstract】** To design theoretically the high-performance proton switching element based on DNA base pair, the effects of fluorine substitution on the rate of proton transfer (PT) in the DNA model base pair have been investigated by means of direct ab initio molecular dynamics (AIMD) method. The 2-aminopyridine dimer, (AP)<sub>2</sub>, was used as the model of the DNA base pair. One of the hydrogen atoms of the AP molecule in the dimer was substituted by a fluorine (F) atom, and the structures of the dimer, expressed by F-(AP)<sub>2</sub>, were fully optimized at the MP2/6-311++G(d,p) level. The direct AIMD calculations showed that the proton is transferred within the base pair after the vertical ionization. The rates of PT in F-(AP)<sub>2</sub><sup>+</sup> were calculated and compared with that of (AP)<sub>2</sub><sup>+</sup> without an F atom. It was found that PT rate is accelerated by the F-substitution. Also, the direction of PT between F-AP and AP molecules can be clearly controlled by the position of F-substitution (AP)<sub>2</sub> in the dimer.

**【序】** バイオミメティクスは、生体の優れた機能と形状を模倣した技術であり、近年、化学、工学、医学、および材料化学の分野に広く応用されている。DNA 塩基対(A-B)は、2つの塩基が水素結合により結ばれているダイマーからなり、このダイマーを模倣し、材料として利用できれば、究極のバイオミメティクスとなりえる。DNA 塩基対は、励起状態（またはイオンラジカル状態）において、水素原子（またはプロトン）が、塩基間で容易に移動する。その移動速度は、100~200fs であり非常に高速で起こることが知られている。そのため、DNA 塩基対は光プロトン ON-OFF スwitching 素子として利用できる可能性がある。

本研究では、ダイレクト・アブイニシオ分子動力学 (direct AIMD) 法により、DNA 塩基対をベースとした高速プロトン移動 (PT) 分子素子の設計を試みた。2-アミノ

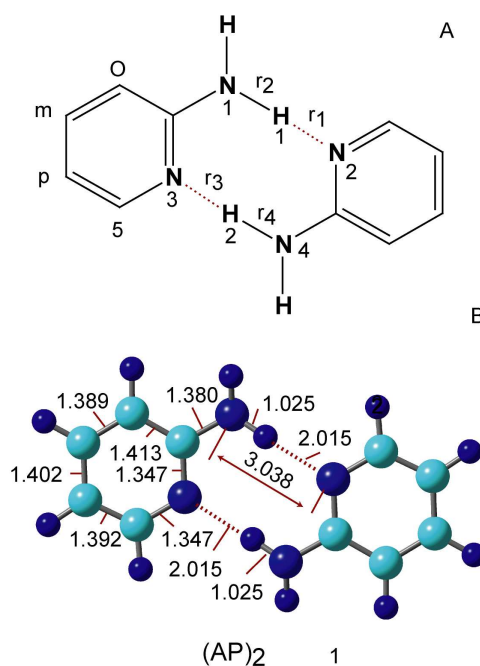


Figure 1. (A) Chemical structure of 2-aminopyridine dimer (AP)<sub>2</sub> and (B) optimized structure of (AP)<sub>2</sub> calculated at the MP2/6-311++G(d,p) level. Bond lengths are in Å.

ピリジン二量体(AP)<sub>2</sub>を DNA 塩基対のモデルダイマー(Fig. 1)として用い、(AP)<sub>2</sub>のイオン化状態における PT の速度に対するハロゲン置換の効果に注目した。[1]

**【計算方法】** ハロゲンとしてフッ素を選び、片側 AP 中のオルソ、メタ、パラ、および5位の水素原子をフッ素置換したダイマーをモデル系とした。これらの構造を最適化し、垂直イオン化後の反応ダイナミクスを direct AIMD 法[1-5]により追尾し、プロトン移動速度を求めた。さらに、PT 速度への初期構造の影響を調べるため、中性(AP)<sub>2</sub>を温度 10K で 1ps 走らせたのち、初期構造をサンプリングした。得られた構造より、垂直イオン化後の反応ダイナミクスを追尾した。構造最適化は、MP2/6-311++G(d,p)レベルで、direct AIMD 計算は、CAM-B3LYP/6-311++G(d,p)レベルで行った。

**【結果・考察】** Fig. 2 に、ortho-F-(AP)<sub>2</sub>のイオン化後のポテンシャルエネルギー (A)、および、原子間距離 (B)を示す。イオン化後、F-AP および AP は、徐々に接近し、エネルギーが低下した。73fs で、PT が起き、エネルギーの極小をむかえた。その後、構造緩和し反応が終了した。

計算したプロトン移動時間を Fig. 3 にまとめた。縦軸のプラスは、フッ素置換している AP (ここでは、F-AP とする) から、AP への移動を示し、マイナスは、逆方向の PT を意味する。フッ素置換していない (AP)<sub>2</sub> の場合、イオン化後、115fs で PT が終了した。オルソ位のフッ素置換したダイマーの場合、90fs でフッ素置換した F-AP から、AP へ移動した。これに対し、メタ位の F 化の場合、AP から F-AP への逆 PT が起こった。このことは、ハロゲンの置換位置によって、PT の方向を制御できることを示唆している。

### 【参考文献】

- [1] H. Tachikawa, H. Kawabata, *J. Phys. Chem. A.*, **120** (2016) 1529-1535.
- [2] H. Tachikawa, *J. Phys. Chem. A.*, 2016, **120** (2016) 7301-7310.
- [3] H. Tachikawa, H. Kawabata, *Chem. Phys. Lett.*, **462** (2008) 321-326.
- [4] H. Tachikawa, H. Kawabata, *J. Phys. Chem. B.*, **112** (2008) 7315-7319.
- [5] 田地川浩人, 川畑弘, 化学, **9** (2010) 74-75.

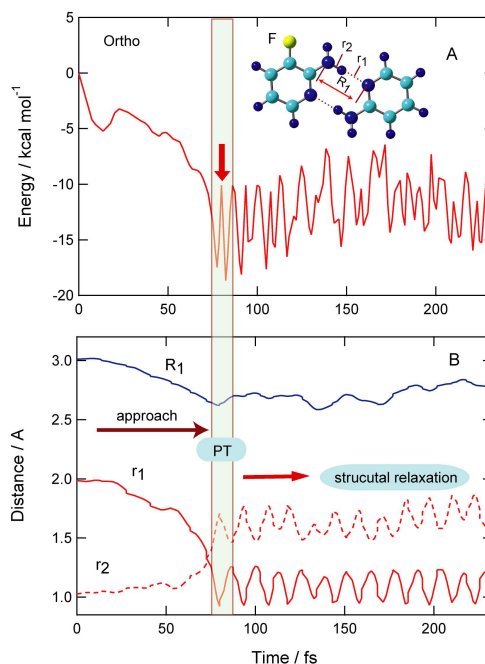


Figure 2. Time evolution of potential energy and bond distances of ortho-F-(AP)<sub>2</sub><sup>+</sup> obtained by direct AIMD calculation.

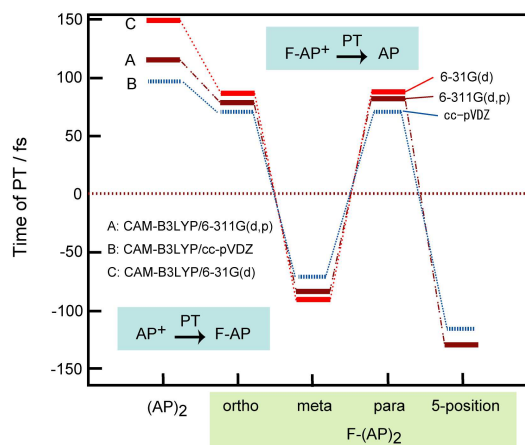


Figure 3. Time of PT in (AP)<sub>2</sub><sup>+</sup> and F-(AP)<sub>2</sub><sup>+</sup> after the ionization.

## ユーグレナ (*Euglena gracilis*) における第二高調波の観察

<sup>1</sup>筑波大院数理, <sup>2</sup>筑波大院生命

○千葉 祐介<sup>1</sup>, 吉田 昌樹<sup>2</sup>, 渡邊 信<sup>2</sup>, 加納英明<sup>1</sup>

### Observation of second harmonic in *Euglena gracilis*

○Yusuke Chiba<sup>1</sup>, Masaki Yoshida<sup>2</sup>, Makoto M Watanabe<sup>2</sup>, Hideaki Kano<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Faculty of Pure and Applied Sciences, University of Tsukuba, Japan

<sup>2</sup> Faculty of Life and Environmental Sciences, University of Tsukuba, Japan

**【Abstract】** One of the worldwide tasks in recent years is energy problem. Algae biomass is attracting much attention as an alternative energy source to fossil fuels. Among them, *Euglena* has been recognized as providing alternative biofuel such as paramylon [1], which is *Euglena*-derived carbohydrate similar to starch, in a sustainable manner. Although paramylon stored in *Euglena* can be recognized as white round structures inside cells, the quality of each structure has not been investigated in detail. In the present study, we performed nonlinear optical imaging using coherent anti-Stokes Raman scattering (CARS) and second harmonic generation (SHG) to clarify optimal growth conditions and paramylon storage. In the course of the study, we unexpectedly observed several second harmonic (SH) spots inside cells.

#### 【序】

近年における世界的な課題の一つにエネルギー問題が挙げられる。そこで化石燃料の代替エネルギーとして注目を集めているのが藻類バイオマスである。藻類バイオマスは非耕地での生産が可能であり、脂質蓄積能が高いことから、陸上植物よりも高効率で生育が可能である。これまでに我々は、オーランチオキトリウムという従属栄養生物が液胞内にスクアレンという炭化水素系オイルを蓄積することに注目して、スクアレン蓄積過程についての研究を行ってきた[2]。本研究では、本手法を独立栄養生物である緑色藻類（ユーグレナ）へと拡張した研究を行ったので報告する。

#### 【方法 (実験・理論)】

実験では、研究室で立ち上げた CARS 分光イメージングを用いた。光源にはマイクロチップ Nd:YAG レーザー（中心波長 1064 nm）を用いた。光源の繰り返し周波数は 33 kHz、パルス幅は約 800 ps である。1064 nm のパルス光を二つの光に分け、一方を  $\omega_1$  光、他方をフォトニック結晶ファイバーに導入し、広帯域スーパーコンティニューム(supercontinuum; SC)光  $\omega_2$  として用いた。二つの光パルスの光学距離を適切に調整し、同軸で顕微鏡に導入される最適化した。

サンプルには、従属栄養で培養したユーグレナ (*Euglena gracilis*) を用いた。細胞懸濁液を 50  $\mu$ L ほど取り分けてスライドガラス及びカバーガラスで挟んだものを試料とし、これを顕微鏡上のピエゾステージに置き、サンプルをスキャンすることで分光イメージを取得した。出射後の出力は  $\omega_1$  が 170mW,  $\omega_2$  が 80mW であった。一回のスキャンに要する時間はおよそ 8 分であった。

#### 【結果・考察】

今回の実験では、細胞内のパラミロン合成を効率的に行わせるため、グルコースを添加して従属栄養培養をしたユーグレナを用いた。Fig. 1(a)及び(b)に CARS(CH 伸縮及び C-O-C 伸縮)イメージを示す。(a)及び(b)共に顆粒状の構造が見られており、これ

らはユーグレナが細胞内に蓄積したパラミロンだと考えられる。これらに加え興味深いことに、細胞内に複数の SH 輝点が見られた (Fig. 1(c))。Fig. 1(c)に示されているように、SH 輝点はパラミロンと共局在を示さないことから、未知の細胞内生体分子とそのアーキテクチャが選択的に可視化されたと考えられる。Fig. 1(c)の矢印で示した SH 輝点の位置における  $\text{Im}[\chi^{(3)}]$  スペクトルを Fig. 1(d)に示す。899  $\text{cm}^{-1}$ における C-O-C のバンドが弱いながら観測されたことから、パラミロンとは異なる多糖類に由来する可能性が考えられる。

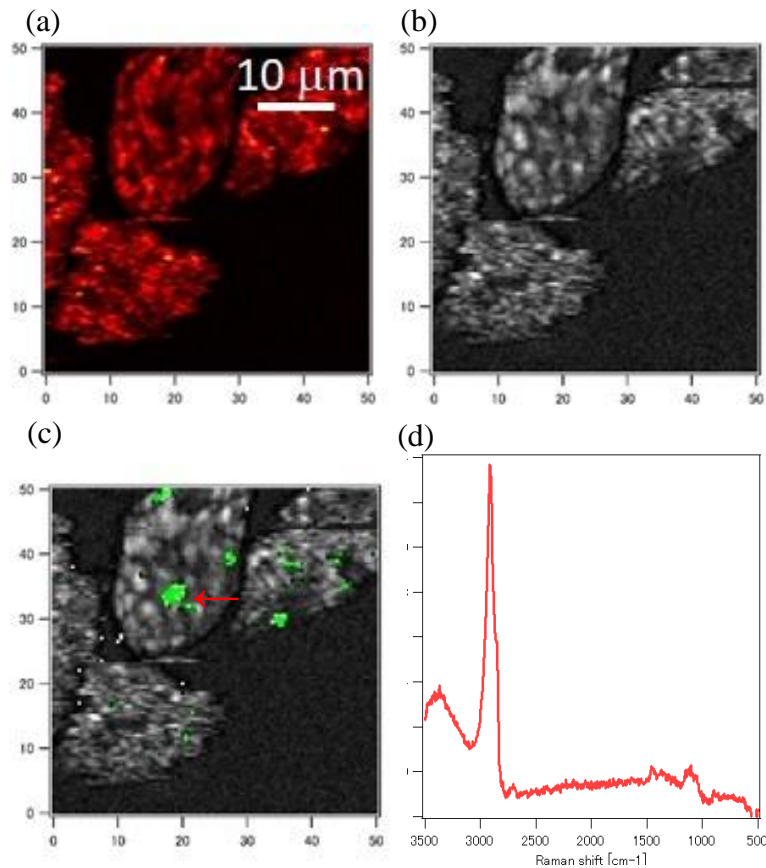


Fig. 1(a) CARS image at CH stretching vibrational mode; (b) CARS image at C-O-C stretching vibrational mode; (c) merged image of CARS(b) and SHG; (d)  $\text{Im}[\chi^{(3)}]$  spectrum at the SHG spot indicated by the arrow.

### 【参考文献】

- [1] Ozeki *et al.*, Nature Microbiology 10,1038 (2016).
- [2] Ishitsuka *et al.*, J. Raman spectrosc 48,8 (2017).