

## 微小Rhクラスター助触媒担持光触媒の創製と その水分解光触媒活性の評価

<sup>1</sup>東理大院理, <sup>2</sup>首都大院理工

○森優太郎<sup>1</sup>, 藏重亘<sup>1</sup>, 岩瀬顕秀<sup>1</sup>, 山添誠司<sup>2</sup>, 工藤昭彦<sup>1</sup>, 根岸雄一<sup>1</sup>

### Development of Small Rh-Cluster Cocatalyst Loaded Photocatalyst and Evaluation of Its Water-Splitting Photocatalytic Activity

○Yutaro Mori<sup>1</sup>, Wataru Kurashige<sup>1</sup>, Akihide Iwase<sup>1</sup>, Seiji Yamazoe<sup>2</sup>, Akihiko Kudo<sup>1</sup>,  
Yuichi Negishi<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Graduate School of Science, Tokyo University of Science, Japan

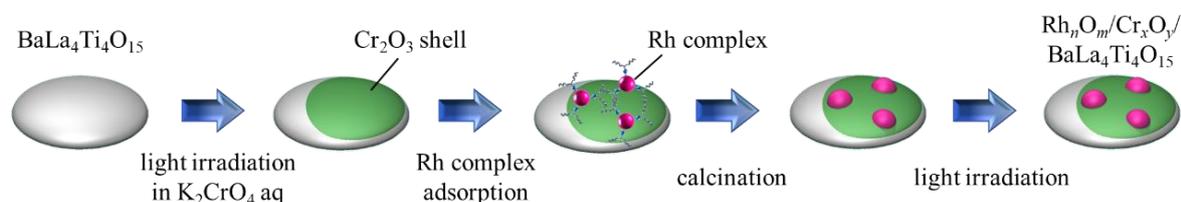
<sup>2</sup> Graduate School of Science and Engineering, Tokyo Metropolitan University, Japan

#### 【Abstract】

Since hydrogen is a clean and renewable energy source, water-splitting photocatalyst which can produce this from water and sunlight has attracted much attention. To promote water-splitting photocatalytic reaction, it is necessary to load metal nanoparticles as cocatalyst which acts as active site. Rh is one of the effective cocatalyst to promote H<sub>2</sub> evolution. In this work, we utilized glutathionate-protected Rh complex as precursor of cocatalyst. Accordingly, we have succeeded in loading of small Rh-oxide cocatalyst monodispersively onto BaLa<sub>4</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>15</sub> covered with chromium oxide. Water-splitting photocatalytic activity of thus obtained photocatalyst (Rh<sub>n</sub>O<sub>m</sub>/Cr<sub>x</sub>O<sub>y</sub>/BaLa<sub>4</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>15</sub>) showed much higher than that of photocatalysts prepared by reported method. Furthermore, it was revealed that O<sub>2</sub>-photoreduction reaction which is one of the side reaction was suppressed on Rh<sub>n</sub>O<sub>m</sub>/Cr<sub>x</sub>O<sub>y</sub>/BaLa<sub>4</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>15</sub>, high activity having Rh<sub>n</sub>O<sub>m</sub>/Cr<sub>x</sub>O<sub>y</sub>/BaLa<sub>4</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>15</sub> was caused by suppression of this reaction.

#### 【序】

水分解光触媒は水と太陽光からクリーンなエネルギー源である水素を製造できるため、長年注目を集めている。こうした光触媒の高活性化には、助触媒と呼ばれる金属ナノ粒子を、反応サイトとして担持させることが有用である。私たちはこれまで、微小 Au クラスター助触媒を光触媒上に精密に担持させ、助触媒の微細化が水分解活性に与える影響について調査してきた[1-4]。その結果、Au クラスター助触媒の微細化の性質を利用した、高活性な水分解光触媒を創製することに成功した[3]。一方で、水素生成助触媒としては Rh も広く用いられており、我々の手法、知見を用いれば、さらに高活性な水分解光触媒を創製できると期待される。本研究では、微小な Rh 酸化物助触媒を用いることで、水分解光触媒の更なる高活性化を目指した。



Scheme 1. Preparation procedure of photocatalyst.

## 【実験方法】

本実験では、光触媒母体に最先端水分解光触媒の一つである、 $\text{BaLa}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ [1-3]を使用した。また、助触媒の前駆体には、液相還元法により合成したグルタチオネート保護 Rh 錯体を用いた。まず始めに、光電着法により  $\text{BaLa}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  表面上に酸化 Cr 膜を電着し、その後、Rh 錯体と水中にて攪拌することで、光触媒上に Rh 錯体を吸着させた。次に、焼成処理により配位子を除去し、光照射を行うことで、目的の光触媒を調製した (Scheme 1) ( $\text{Rh}_n\text{O}_m/\text{Cr}_x\text{O}_y/\text{BaLa}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  (our procedure))。こうして得られた光触媒の水分解活性を、流通系内部照射型反応管を用いて、アルゴンガス流通条件下、およびアルゴンガスと酸素ガスの混合ガス流通条件下にて測定した。また比較として、既報に倣い、光電着法 ( $\text{Rh}/\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{BaLa}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  (photodeposition method)) [5]と含浸法 ( $\text{Rh}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_3/\text{BaLa}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  (impregnation method)) [6]により光触媒を作製し、それらの水分解活性についても測定した。

## 【結果・考察】

Fig. 1 に、 $\text{Rh}_n\text{O}_m/\text{Cr}_x\text{O}_y/\text{BaLa}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  (our procedure)の TEM 像を示す。光触媒上には、粒径が約 1 nm 程度の粒子が狭い分布にて観測された。このことは、Rh 錯体を前駆体を用いることで、微小な Rh 粒子を光触媒に、単分散に担持出来ることを示している。なお光触媒上の Rh 粒子については、X 線吸収分光により Rh 酸化物 ( $\text{Rh}_n\text{O}_m$ ) であることが明らかとなった。Fig. 2 には、各光触媒の水分解活性の比較を示す。 $\text{Rh}_n\text{O}_m/\text{Cr}_x\text{O}_y/\text{BaLa}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  は、酸化 Cr 膜を電着していない光触媒 ( $\text{Rh}_n\text{O}_m/\text{BaLa}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ ) に比べて、約 500 倍 ( $9623 \mu\text{mol/h}$  vs.  $19.3 \mu\text{mol/h}$ ) の水分解活性を示した。さらに  $\text{Rh}_n\text{O}_m/\text{Cr}_x\text{O}_y/\text{BaLa}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  (our procedure)は、 $\text{Rh}/\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{BaLa}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ (photodeposition method) や  $\text{Rh}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_3/\text{BaLa}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ (impregnation method) に比べても、それぞれ約 2.5 倍 ( $9623 \mu\text{mol/h}$  vs.  $3869 \mu\text{mol/h}$ )、約 1.2 倍 ( $9623 \mu\text{mol/h}$  vs.  $7720 \mu\text{mol/h}$ ) の活性を示すことが分かった (Fig. 2)。このことは本実験手法 (Scheme 1) が、高活性な水分解光触媒を創製する上で有効な手段であることを示している。さらに  $\text{Rh}_n\text{O}_m/\text{Cr}_x\text{O}_y/\text{BaLa}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  (our procedure) については、酸素ガスを含んだ状態においても、水分解活性はほとんど減少しなかった (Fig. 3)。このことは  $\text{Rh}_n\text{O}_m/\text{Cr}_x\text{O}_y/\text{BaLa}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  (our procedure) については、光酸素還元反応がほとんど生じていないことを示しており、こうした阻害反応の抑制により、高い水分解活性が創出されたと解釈される。

## 【参考文献】

[1] Y. Negishi, A. Kudo, *et al.*, *Nanoscale*, **5**, 7188 (2013). [2] Y. Negishi, A. Kudo, *et al.*, *J. Phys. Chem. C*, **119**, 11224 (2015). [3] Y. Negishi, *et al.*, *J. Phys. Chem. C*, **122**, 13669 (2018). [4] W. Kurashige, **Y. Mori**, Y. Negishi, *et al.*, *J. Mater. Appl.*, **7**, 1 (2018). [5] K. Maeda, K. Domen, *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **45**, 7806 (2006). [6] K. Maeda, K. Domen, *et al.*, *J. Phys. Chem. B*, **110**, 13753 (2006).

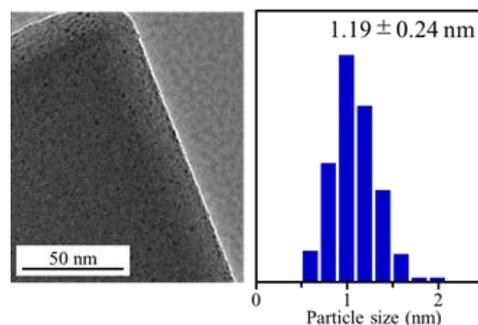


Fig. 1. TEM image of  $\text{Rh}_n\text{O}_m/\text{Cr}_x\text{O}_y/\text{BaLa}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  (our procedure).

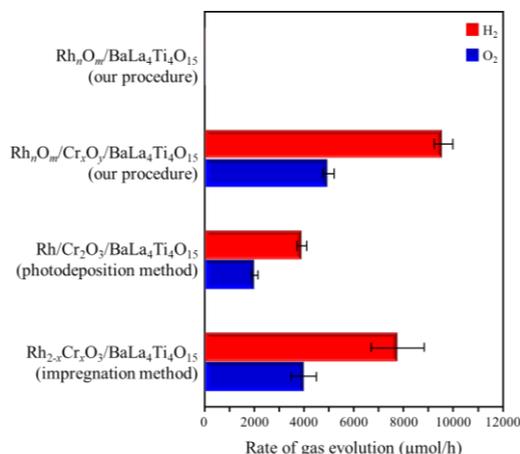


Fig. 2. Comparison of water-splitting photocatalytic activity.

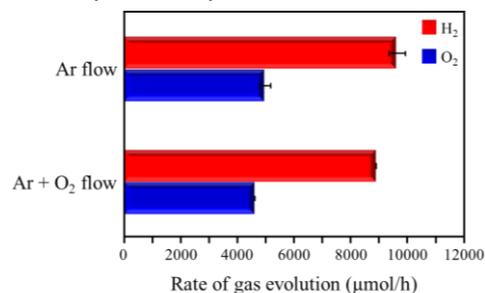


Fig. 3. Comparison of water-splitting photocatalytic activity between under Ar gas and mixture gas of Ar and  $\text{O}_2$ .

## 双二十面体Au<sub>24</sub>Pdクラスターの選択的合成と幾何・電子構造

東理大院理

○今井裕佳理, Sakiat Hossain, 高木隼次郎, 藏重亘, 根岸雄一

### Selective Synthesis and Geometric and Electronic Structures of Biicosahedral Au<sub>24</sub>Pd Cluster

○Yukari Imai, Sakiat Hossain, Syunjiro Takagi, Wataru Kurashige, Yuichi Negishi  
Graduate School of Science, Tokyo University of Science, Japan

**【Abstract】** A recent study implied that a hetero-biicosahedral 25-atom cluster composed of two kinds of icosahedral 13-atom clusters could serve as a molecular rectifier and dipole material. However, no hetero-biicosahedral 25-atom clusters containing three types of ligands, in this case, phosphines, halogens, and thiolates, have been reported. In this study, we selectively synthesized  $[\text{Au}_{24}\text{Pd}(\text{PPh}_3)_{10}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_5\text{Cl}_2]^+$ , in which one gold (Au) was replaced with a palladium (Pd). The single-crystal X-ray structural analysis demonstrated that  $[\text{Au}_{24}\text{Pd}(\text{PPh}_3)_{10}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_5\text{Cl}_2]^+$  was a hetero-biicosahedral 25-atom cluster in which the central atom of one icosahedral Au<sub>13</sub> core was replaced by a Pd atom. Optical absorption spectroscopy suggested that the electronic structure of each individual icosahedral 13-atom core in  $[\text{Au}_{24}\text{Pd}(\text{PPh}_3)_{10}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_5\text{Cl}_2]^+$  was reasonably well maintained, similar to the case of  $[\text{Au}_{25}(\text{PPh}_3)_{10}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_5\text{Cl}_2]^{2+}$ . Density functional theory calculation revealed the origin of the peak splitting in the region below 2.0 eV of the optical absorption spectrum of  $[\text{Au}_{24}\text{Pd}(\text{PPh}_3)_{10}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_5\text{Cl}_2]^+$ .

#### 【序】

チオラート(SR)により保護された金クラスター(Au<sub>n</sub>(SR)<sub>m</sub>)は、バルク金には見られない、サイズ特異的な物理的、化学的性質を発現することから、機能性ナノ材料の構成単位として大きな注目を集めている。このようなクラスターの中でも、代表的な Au<sub>25</sub>(SR)<sub>18</sub> については、Au<sub>13</sub> 原子からなる、対称性の高い二十面体コアを有していることが明らかにされている[1]。そうした二十面体コアの中心の金原子は、パラジウムにて容易に置換することが可能であり、それにより Au<sub>25</sub>(SR)<sub>18</sub> とは異なる物性や機能が発現することが報告されている[2]。二つの二十面体コアが連結したクラスターでは一般に、両方の二十面体コアにてパラジウムによる置換が生じるが[3]、もし、片方の二十面体コアにのみパラジウムにて置換を行うことができれば、クラスター内での電荷移動に起因した特異的な物性の発現が期待される。本研究では、そうしたヘテロな二十面体コアを有するクラスターの選択的合成に初めて成功した[4]。

#### 【実験方法】

まず、(トリフェニルホスフィン)金クロリドとテトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウムをエタノールに溶解させ、そこに水素化ホウ素ナトリウムを加えることで還元を行った。これにより、様々な化学組成を持つホスフィン保護のクラスターの混合物を合成した。次に、得られた混合物をクロロホルムに溶解させ、そこにフェニルエタンチオールを加えた後、61.2°Cで 20 時間の還流を行った。得られた生成物を、エレクトロスプレーイオン化(ESI)質量分析、単結晶 X 線構造解析、紫外可視吸収分光、DFT 計算などにより評価した。

## 【結果・考察】

Fig. 1 に、得られたクラスターの正イオンモードにおける ESI 質量スペクトルを示す。スペクトル中には、 $[\text{Au}_{24}\text{Pd}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_5(\text{PPh}_3)_{10}\text{Cl}_2]^+$  に帰属されるピークのみが観測された。このことは本手法により、パラジウムを一原子のみ含む二成分クラスターが選択的に合成されたことを示している。

Fig. 2(a)には、単結晶 X 線構造解析により得られた  $[\text{Au}_{24}\text{Pd}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_5(\text{PPh}_3)_{10}\text{Cl}_2]^+$  の幾何構造を示す。 $[\text{Au}_{24}\text{Pd}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_5(\text{PPh}_3)_{10}\text{Cl}_2]^+$  は  $[\text{Au}_{25}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_5(\text{PPh}_3)_{10}\text{Cl}_2]^{2+}$  (Fig. 2(b)) と同様の骨格構造を有しており、このクラスターを構成する 2 つの二十面体コアの中心原子には、金とパラジウムがそれぞれ、約 50% ずつ含まれていることが分かった。これらの結果は  $[\text{Au}_{24}\text{Pd}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_5(\text{PPh}_3)_{10}\text{Cl}_2]^+$  が、金のみで構成される二十面体コアとパラジウムを中心に含む二十面体コアが連結した、ヘテロな構造を有していることを示している。

さらに、 $[\text{Au}_{24}\text{Pd}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_5(\text{PPh}_3)_{10}\text{Cl}_2]^+$  は、 $[\text{Au}_{25}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_5(\text{PPh}_3)_{10}\text{Cl}_2]^{2+}$  とは異なる、特異な電子構造を有していることも明らかとなった。Fig. 3(a)には、 $[\text{Au}_{24}\text{Pd}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_5(\text{PPh}_3)_{10}\text{Cl}_2]^+$  と  $[\text{Au}_{25}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_5(\text{PPh}_3)_{10}\text{Cl}_2]^{2+}$  の紫外可視吸収スペクトルの比較を示す。2.0 eV 以下のピークに関しては、二十面体コアが連結することで生じ、このピークは連結体クラスターの HOMO-LUMO 遷移に帰属されることが、これまでの研究により明らかにされている [5]。 $[\text{Au}_{24}\text{Pd}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_5(\text{PPh}_3)_{10}\text{Cl}_2]^+$  については、こうした 2.0 eV 以下のピークが分裂して観測されており、これは  $[\text{Au}_{24}\text{Pd}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_5(\text{PPh}_3)_{10}\text{Cl}_2]^+$  の HOMO の分裂に由来することが、DFT 計算により明らかとなった (Fig. 3(b), (c))。 $[\text{Au}_{25}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_5(\text{PPh}_3)_{10}\text{Cl}_2]^{2+}$  の HOMO は、長軸上に位置する原子の原子軌道により構成されており [5]、 $[\text{Au}_{24}\text{Pd}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_5(\text{PPh}_3)_{10}\text{Cl}_2]^+$  のパラジウムはクラスターの長軸上に位置していることから (Fig. 2(a))、HOMO に影響が生じたと解釈される。

## 【謝辞】

DFT 計算は Prof. De-en Jhang, Ms. Guoxiang Hu (University of California) に行って頂きました。この場を借りて心より感謝申し上げます。

## 【参考文献】

[1] R. Jin, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 130, 2008, 1138. [2] Y. Negishi, *et al.*, *Coord. Chem. Rev.*, 320-321, 2016, 238. [3] M. Zhu, *et al.*, *Chem. Mater.*, 29, 2017, 6856. [4] L. V. Nair, **Y. Imai**, Y. Negishi, *et al.*, *Nanoscale*, in press. [5] K. Nobusada, *et al.*, *J. Phys. Chem. C*, 111, 2007, 14279.

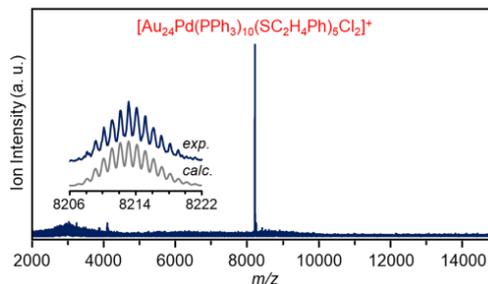


Fig. 1. Positive-ion ESI mass spectrum of obtained cluster.

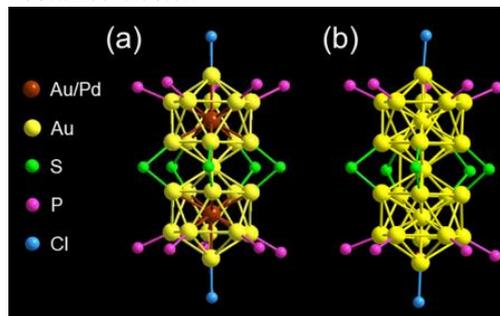


Fig. 2. Geometric structures of (a)  $[\text{Au}_{24}\text{Pd}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_5(\text{PPh}_3)_{10}\text{Cl}_2]^+$  and (b)  $[\text{Au}_{25}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_5(\text{PPh}_3)_{10}\text{Cl}_2]^{2+}$ . C, H and counter ions are omitted for clarity.

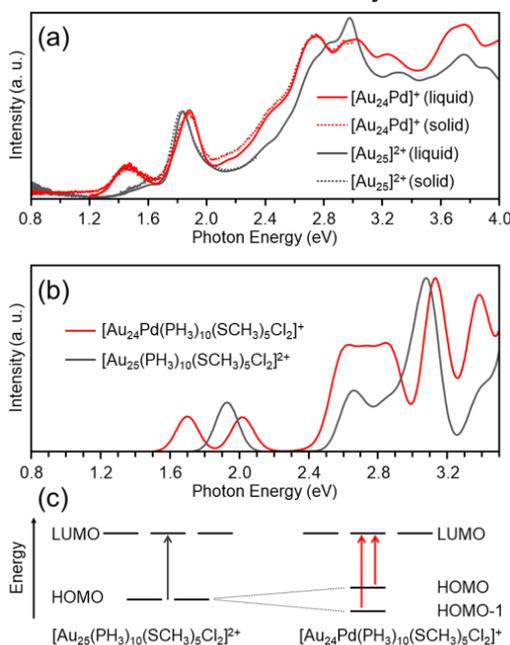


Fig. 3. (a) Comparison of optical absorption spectra of  $[\text{Au}_{24}\text{Pd}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_5(\text{PPh}_3)_{10}\text{Cl}_2]^+$  and  $[\text{Au}_{25}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_5(\text{PPh}_3)_{10}\text{Cl}_2]^{2+}$ . (b) Optical absorption spectra calculated for  $[\text{Au}_{24}\text{Pd}(\text{PH}_3)_{10}(\text{SCH}_3)_5\text{Cl}_2]^+$  and  $[\text{Au}_{25}(\text{PH}_3)_{10}(\text{SCH}_3)_5\text{Cl}_2]^{2+}$ , (c) Theoretical analyses of optical absorption these clusters. (b) and (c) were conducted by Prof. De-en Jhang.

## 二層グラファイト中のアルカリイオンの溶媒和構造と電気容量との相関 関係：密度汎関数法計算

<sup>1</sup>京工織大院工芸, <sup>2</sup>長崎大院工

○石倉真璃絵<sup>1</sup>, 湯村尚史<sup>1</sup>, 瓜田 幸幾<sup>2</sup>, 若杉隆<sup>1</sup>

### Density functional theory calculation of relationship between solvated structures of alkali cations inside double-layer graphite and their electric capacity

○Marie Ishikura<sup>1</sup>, Takashi Yumura<sup>1</sup>, Koki Urita<sup>2</sup>, Takashi Wakasugi<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Department of Science and Technology, Kyoto Institute of Technology, Japan

<sup>2</sup> Department of Engineering, Nagasaki University, Japan

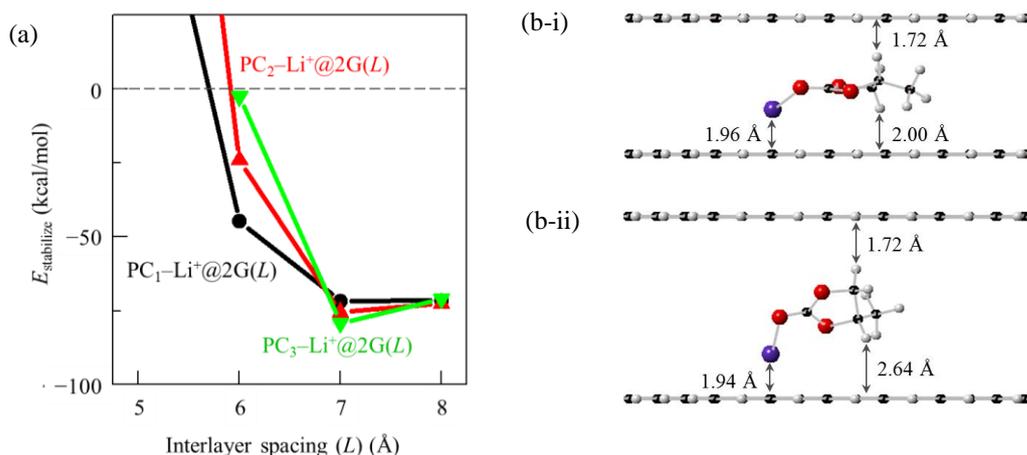
**【Abstract】** Density functional theory (DFT) calculations were employed to understand the solvated structures of lithium cations inside double-layer graphite. Propylene carbonate (PC) used for electrochemical double-layer supercapacitors (EDLC) was considered as a solvent. DFT calculations found that the stable solvated structures depend on the interlayer spacing of double-layer graphite and the number of PC molecules. In fact, alkali cations inside double-layer graphite of 6 Å are solvated by 1 PC molecules, and the distance between cation and a graphene ( $d$ ) was 1.96 Å. On the other hand, in the case of the interlayer spacing of 8 Å, solvated states containing up to 3 PC molecules stably existed, and its  $d$  was 2.54 Å. Since the distance between cation and graphene is inversely proportional to the electric capacity, narrow space is important for maximizing the electric capacity due to the formation of desolvated Li cations.

**【緒言】** 電気二重層キャパシタ (EDLC) の高容量化に向け, 多孔質炭素構造の最適化が行われている. この点において, 瓜田等はスリット型マイクロ細孔を用いて電気二重層容量に及ぼすリチウムカチオンの溶媒和構造の影響についての報告を行っている[1]. 実際には, LiClO<sub>4</sub>/PC (PC: プロピレンカーボネート) を電解質に用いた場合, 活性炭電極の容量はマイクロ細孔径に依存することを見出し, マイクロ細孔径が約 6 Å の場合, 活性炭電極の容量が増大することが報告されている. さらに, <sup>7</sup>Li-NMR 測定により, マイクロ細孔内部のリチウムカチオンは脱溶媒和した形で存在することが明らかにされている. しかし, マイクロ細孔内部のリチウムカチオンの溶媒和構造の詳細と, その溶媒和構造と容量との相関性は得られていない. そこで, 本研究ではこれらの情報を得るため密度汎関数法計算を行った.

**【計算方法】** 本研究では, 活性炭のスリット型マイクロ細孔を二層有限サイズグラファイトによりモデル化をした. 実験データ [1] を参考にして, 22 Å を有する有限サイズグラフェン (C<sub>150</sub>H<sub>30</sub> (1G)) を構築し, 構造最適化を行った. 最適化された 1G を二つ用いて, 二層グラファイト (2×C<sub>150</sub>H<sub>30</sub> (2G)) を作成した. この二層グラファイトモデルは AB 積層構造を有し, その層間距離はある一定の値 (5 Å ≤  $L$  ≤ 8 Å) を持つものとし, 2G( $L$ ) の形で表す. この 2G( $L$ ) モデルの層内に複数の PC 分子を溶媒和してリチウムイオン (PC <sub>$n$</sub> -Li<sup>+</sup>) を挿入し, 内部 PC <sub>$n$</sub> -Li<sup>+</sup> 構造を最適化した (PC <sub>$n$</sub> -Li<sup>+</sup>@2G( $L$ )). 以上の計算には, 分散力を考慮した密度汎関数法 (B97D 汎関数) を, 基底関数には 6-31G\*\* 基底を用いた. 最適化した PC <sub>$n$</sub> -Li<sup>+</sup>@2G( $L$ ) における安定化エネルギー

( $E_{\text{stabilize}}$ ) を,  $E_{\text{total}}[\text{PC}_n\text{-Li}^+\text{@}2\text{G}(L)] - E_{\text{total}}[2\text{G}(L)] - E_{\text{total}}[\text{PC}_n\text{-Li}^+]$  により算出した.

【結果・考察】二層グラファイト内部に存在する安定なリチウムカチオン溶媒和構造を調べるため,  $E_{\text{stabilize}}$  値を層間距離  $L$  に対してプロットした (Figure 1a). ここで, 負の  $E_{\text{stabilize}}$  値は, その  $\text{PC}_n\text{-Li}^+\text{@}2\text{G}(L)$  構造が安定に存在することを意味する. Figure 1a より,  $L = 6 \text{ \AA}$  の二層グラファイト中では1つのPC分子がリチウムカチオンに溶媒和した状態で存在するものの,  $L = 8 \text{ \AA}$  の場合  $\text{PC}_n\text{-Li}^+$  ( $n = 1 \sim 3$ ) すべての構造で安定に存在することがわかった. この結果は,  $L = 6 \text{ \AA}$  の二層グラファイト中ではリチウムカチオンは脱溶媒和することを示唆している. さらに, エネルギー分割解析により, 二層グラフェン内部のリチウムカチオン溶媒和構造はカチオン-パイ相互作用およびCH-パイ相互作用により決定されることがわかった. この相互作用の大小は二層グラファイトの層間距離  $L$  やPC分子の数  $n$  に依存するため, 安定な  $\text{PC}_n\text{-Li}^+$  構造が  $L$  や  $n$  に依存することは妥当である. 特に, PC分子の数が小さい場合, カチオン-パイ相互作用が溶媒和構造を支配し (Figure 1b), その結果, リチウムカチオンとグラフェンとの距離 ( $d$ ) はおおよそ  $1.95 \text{ \AA}$  となった. この  $d$  値は, 他の  $\text{PC}_n\text{-Li}^+\text{@}2\text{G}(L)$  の値よりも小さくなった (Table 1). この  $d$  値は, 電気二重層容量を決定するパラメータであるため, 一層グラフェン上の  $\text{PC}_4\text{-Li}^+$  の  $d$  値と比較することにより, 相対的な容量を算出した. その結果,  $\text{PC}_1\text{-Li}^+\text{@}2\text{G}(L)$  の  $L = 6 \sim 8 \text{ \AA}$  のとき最も容量が大きくなり, 約 1.77 倍になった. 以上のDFT計算の結果は, 二層グラファイトの狭い空間ではリチウムカチオンの脱溶媒和により電気容量が増大することを示唆している.



**Figure 1** (a)  $E_{\text{stabilize}}$  values of  $\text{PC}_n\text{-Li}^+\text{@}2\text{G}(L)$  as a function of interlayer spacing ( $L$ ). (b) stable structures of  $\text{PC}_1\text{-Li}^+$  @  $2\text{G}(L)$ . (i)  $L = 6 \text{ \AA}$ , (ii)  $L = 8 \text{ \AA}$ .

**Table 1** Capacitance of  $\text{PC}_n\text{-Li}^+\text{@}2\text{G}(L)$  relative to that in  $\text{PC}_4\text{-Li}^+$  on 1G.

	$L$ (Å)	$d$ (Å)	Capacitance
$\text{PC}_1\text{-Li}^+\text{@}2\text{G}(L)$	5	2.44	1.42
	6	1.96	1.77
	7	1.95	1.77
	8	1.94	1.78
$\text{PC}_2\text{-Li}^+\text{@}2\text{G}(L)$	5	2.49	1.39
	6	2.31	1.50
	7	2.29	1.51
$\text{PC}_3\text{-Li}^+\text{@}2\text{G}(L)$	6	2.36	1.47
	7	2.37	1.46
	8	2.54	1.36
$\text{PC}_4\text{-Li}^+\text{@}1\text{G}$		3.46	1.00

【参考文献】 [1] K. Urita *et al.* *ACS Nano*. **8**, 3614-3619 (2014).

## 超微細マイクロリアクターを用いた高速混合による ポリマー保護金-パラジウム合金ナノクラスターのサイズ選択的合成

<sup>1</sup>慶大理工, <sup>2</sup>東芝機械, <sup>3</sup>慶大KiPAS

○家壽英里子<sup>1</sup>, 角山寛規<sup>1</sup>, 田中克敏<sup>2</sup>, 中嶋敦<sup>1,3</sup>

### Size-selective synthesis of polymer-stabilized gold-palladium alloy nanoclusters based on accelerated mixing by using ultra-fine microfluidic mixer

○Eriko Yazu<sup>1</sup>, Hironori Tsunoyama<sup>1</sup>, Katsutoshi Tanaka<sup>2</sup>, Atsushi Nakajima<sup>1,3</sup>

<sup>1</sup> Faculty of Science and Technology, Keio University, Japan

<sup>2</sup> Toshiba Machine Co., Ltd., Japan

<sup>3</sup> Keio Institute of Pure and Applied Sciences, Keio University, Japan

**【Abstract】** Nanoclusters (NC), consisting of several to tens of atoms, exhibit highly size-specific chemical properties, such as catalytic activities. While wet synthesis methods generally provide high reaction yields, microscopic inhomogeneity in reaction fields for the wet synthesis makes it difficult to control NC sizes and distributions to a desired range. In order to realize microscopically uniform reaction field, we have developed a microfluidic reactor ( $\mu$ R) suitable for fine nanocluster syntheses. In this study, we have successfully yielded gold-palladium alloy NCs stabilized by poly (*N*-vinyl-2-pyrrolidone) (PVP) (AuPd:PVP) using the  $\mu$ R with the narrowest channel width of 5  $\mu$ m. It was found that the rapid mixing of reactant solutions is a key to yield binary NCs with a specific composition.

**【序】** 数個から数百個の原子からなるナノクラスター (NC) は、その構成原子数 (サイズ) と組成によって化学的性質が大きく変化することから、触媒等の機能材料としての応用が期待されている。この NC を溶液反応による湿式で合成すると、グラム単位の大量合成が可能である反面、生成する NC サイズに広い分布が生じやすく、NC のサイズを揃えた精密合成は困難である。我々は、サイズ選択性の向上には、反応場の微視的均一性が重要であると考へ、図 1 に示すように、超微細マイクロ流路による層流群を圧縮させることによって均一混合を図るマイクロリアクター ( $\mu$ R) を開発してきた[1]。本研究ではこの  $\mu$ R を用いて、ポリマー保護 AuPd 合金 NC の精密合成を試み、均一反応場の形成が合金化にもたらす効用を実証した。

#### 【実験手法】

ポリビニルピロリドン (PVP) と塩化金酸、塩化パラジウム酸の混合水溶液 (A) と水酸化ホウ素ナトリウム水溶液 (B) を一定の流速で  $\mu$ R に導入して反応させ、PVP 保護 AuPd NC (AuPd:PVP) を合成した。溶液 A および B は、5  $\mu$ m のマイクロチャネルの対向方向から導入して層流化し、三角型スリット内で層流群の幅を 1/6 程度まで圧縮する。A 液における Au/Pd 比は 11/1 とした。流速 1 mL/min および 20 mL/min にて合成した NC をそれぞれ 1, 2 とする。比較のために、バッチ法により AuPd:PVP (3) を合成した。合成して得ら

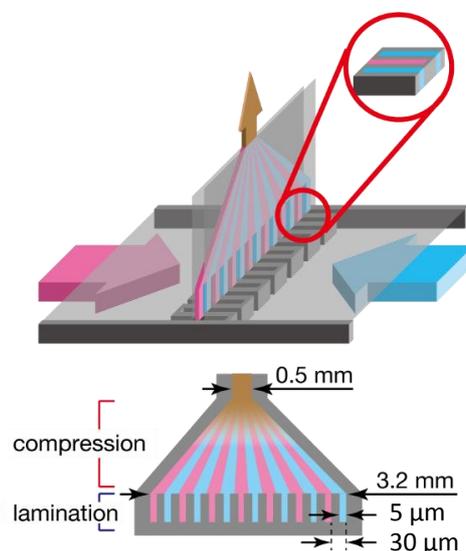


図 1.  $\mu$ R の概念図

れたそれぞれの NC サイズは、マトリックス支援レーザー脱離イオン化質量分析 (MALDI-MS) を用いて評価した。

### 【結果・考察】

図 2 は **1** の MALDI-MS であり、 $[\text{Au}_n\text{Pd}_x]^-$  の系列が観測された。**2**、**3** でも同様の系列が観測された。合金組成の特徴を比較するために、総金属原子数  $n + x = 19$  における NC のピーク面積比を図 3 に示す。合成条件によって、最も多く生成する組成が異なっていることがわかる。特に同じ  $\mu\text{R}$  であっても、流速の異なる **1** と **2** においては、流速の低い **1** では  $x=1$  が、**2** では  $x=2$  が、それぞれ最も割合が多く、流速を上げることで含有 Pd 原子数の多い合金 NC の割合が増えることがわかった。**1**、**2** における平均 Pd 原子数を求めたところ、 $x=1.3$ 、 $1.5$  であった。

化学還元法による NC の合成では、以下の 2 つ反応によって NC が形成する: (1) 金属イオン  $\text{Au}^{3+}$ 、 $\text{Pd}^{2+}$  から 0 価原子 Au, Pd への「還元反応」( $\text{Au}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Au}$ ,  $\text{Pd}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Pd}$ )、(2) 0 価原子 Au, Pd の凝集による合金 NC への「成長反応」。反応速度論の上では、「還元反応」の速度は  $k[\text{BH}_4^-][\text{AuCl}_4^-]$ 、 $k[\text{BH}_4^-][\text{PdCl}_4^{2-}]$  と表され、それぞれの基質濃度は、混合過程により時間変化する。

$\mu\text{R}$  を用いた混合では、三角型スリット内で層流が圧縮されながら分子拡散によって 2 液が混合される。開発した  $\mu\text{R}$  のスリット上部における層流全体の幅は、およそ 0.5 mm (図 1) であるので、スリット内を通過するための時間は、流速 1 mL/min では 72 ms であり、20 mL/min では、4 ms であると思積られる。また、5  $\mu\text{m}$  の層流間において 2 つの基質の混合に要する時間は 13 ms である。したがって、流速を上げるほど NC の Au/Pd 比が A 液中の Au/Pd 比に近づくという本研究の結果から、均一な合金組成の Au/Pd の NC 合成のためには、混合時間を 10 ms 程度まで短くすることが重要であることがわかる。実際、バッチ法によって調製した **3** では、流速の遅い  $\mu\text{R}$  合成 (**1**) に比べて、さらに  $x=1$  の割合が高くなっている (図 3)。これは、バッチ法においては 2 液の拡散混合に  $\mu\text{R}$  よりも一層長い時間がかかることと符合する。

以上の結果から、還元速度の異なる金属元素を複合化した合金ナノクラスターの精密合成では、みかけの還元速度を十分に高めることが有効であり、開発した 5  $\mu\text{m}$  流路の超微細マイクロリアクターが合金組成の均一化に有効であることがわかった。

### 【参考文献】

- [1] N. Hayashi, Y. Sakai, H. Tsunoyama, and A. Nakajima, *Langmuir* **2014**, *30*, 10539-10547.  
 [2] K. Y. Lee, M. Kim, Y. W. Lee, J.-J. Lee, and S. W. Han, *Chem. Phys. Lett.* **2007**, *440*, 249-252.

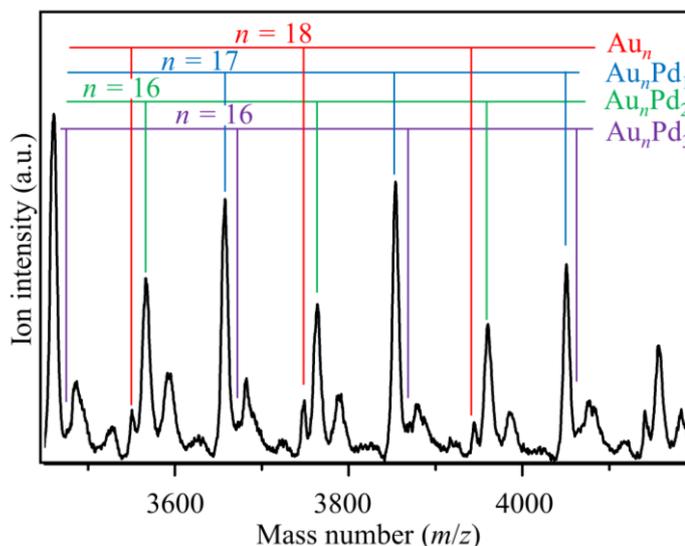


図 2. AuPd:PVP **1** の負イオンモード MALDI-MS.

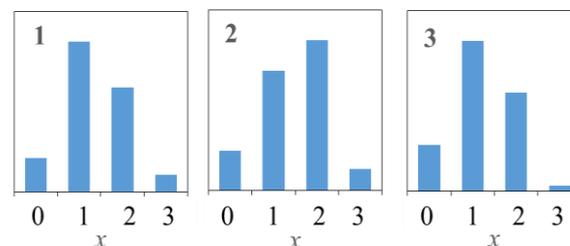


図 3. **1-3** の MALDI-MS における  $\text{Au}_n\text{Pd}_x$  イオン ( $n + x = 19$ ) のピーク面積強度比.

## 高密度励起した銅フタロシアニンナノロッドの光熱変換ダイナミクス

愛媛大院理工

○木原諒, 石橋千英, 朝日剛

**Photo-thermal conversion dynamics of copper phthalocyanine nanorods excited with intense short pulse laser**

○Ryo Kihara, Yukihide Ishibashi, Tsuyoshi Asahi

*Department of Graduate School of Science and Engineering, Ehime University, Japan***【Abstract】**

We found that intense nanosecond pulse laser excitation to  $\beta$ -phase fluorinated copper phthalocyanine nanoparticles dispersed in ethanol induced structural phase transition to  $\alpha$ -phase. Here, we investigated photo-thermal conversion dynamics and phase transition mechanism by using femtosecond and nanosecond pump-probe measurements. From femtosecond pump-probe measurement, the electronically excited state relaxed to the ground state in 100 ps and its photo energy converted to heat, resulting in formation of hot F-CuPc nanoparticles. In the case of intense nanosecond laser pulse excitation, the hot nanoparticles were formed during nanosecond laser pulse and the temperature estimated to be 200°C. The structural phase transition from  $\beta$ - to  $\alpha$ -phase was observed in 10 ns time scale.

**【序】**

貧溶媒中に分散した銅フタロシアニン微結晶に高強度パルスレーザーを照射すると微細化だけでなく、結晶相転移が起こることが報告されている[1]。最近、我々はフッ素化銅フタロシアニン(F-CuPc, Figure 1)のナノ粒子コロイドに高強度ナノ秒レーザーを照射すると熱的に安定な $\beta$ 型から不安定な $\alpha$ 型へと結晶相転移することを見出した。今回、我々は $\beta$ 型結晶相のF-CuPcナノ粒子コロイドを試料としてフェムト秒及びナノ秒ポンプ-プローブ測定を行い、ナノ粒子の光熱変換のダイナミクス及び結晶相転移のメカニズムについて調べた。

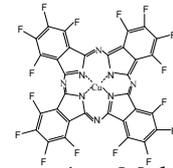


Figure 1. Molecular structure of F-CuPc

**【実験】**

濃度  $6.3 \times 10^{-3}$  wt% に調製した F-CuPc エタノール懸濁液に  $\text{Nd}^{3+}$ :YAG レーザーの第二高調波(波長 532 nm、パルス幅 6 ns、繰り返し周波数 10 Hz、レーザーフルエンス  $140 \text{ mJ/cm}^2$ ) を 5 分間照射し、ナノ粒子コロイドを作製した。その後コロイドを 60°C で 6 時間静置して  $\beta$  型結晶相の F-CuPc ナノ粒子コロイドを作製し、試料とした。

ナノ秒過渡吸収分光測定ではポンプ光に上記と同様の  $\text{Nd}^{3+}$ :YAG レーザーの第二高調波(レーザーフルエンス  $30\text{-}200 \text{ mJ/cm}^2$ ) を使用した。一部のポンプ光で励起したローダミン6GとLDS780のメタノール混合溶液からの発光、またはパルス点灯Xeランプをプローブ光として使用した。レーザー光未照射のナノ粒子に対する測定を行うため、フローセル(2.1 mL/min)を使用した。

光熱変換過程のダイナミクスを調べるため、研究室所有のフェムト秒過渡吸収分光装置を用いた。ポンプ光にフェムト秒Ti:Sapphireレーザーの第二高調波(波長 400 nm、パルス幅150 fs fwhm)を、プローブ光としてフェムト秒白色光(380~850 nm)を用いた。

## 【結果・考察】

Figure 2に強度  $200 \text{ mJ/cm}^2$  でナノ秒レーザーを1発照射したときのコロイドの吸収スペクトルを示す。照射後、F-CuPc ナノ粒子が $\beta$ 型から $\alpha$ 型へと結晶相転移したことによるスペクトル形状の変化を観測した。

次にフェムト秒  $400 \text{ nm}$  パルス励起(強度  $800 \text{ }\mu\text{J/cm}^2$ )によるフェムト秒過渡吸収スペクトルを Figure 3 に示す。励起後  $2 \text{ ps}$  では、波長  $530 \text{ nm}$  に  $S_1$  状態吸収による正の信号と波長  $590 \text{ nm}$  と  $790 \text{ nm}$  に基底状態のブリーチ信号が観測された。波長  $530 \text{ nm}$  の過渡吸光度の時間変化より、励起状態の緩和は時定数  $70 \text{ ps}$  であった。励起後  $100 \text{ ps}$  では波長  $530 \text{ nm}$  の過渡吸光度の減少と波長  $680 \text{ nm}$  と  $750 \text{ nm}$  の過渡吸光度の増大が観測された。励起後  $1.5 \text{ ns}$  では長寿命励起状態の吸収が残っていることがわかった。ここで、 $100 \text{ ps}$  の過渡吸収スペクトルが無輻射失活した基底状態のホットバンドと長寿命励起状態を差し引いた差過渡吸収スペクトルから基底状態のホットバンドの吸収スペクトルを得た。この得られたスペクトルを Figure 4 に示す温度差スペクトルと比較すると、励起波長  $400 \text{ nm}$  で強度  $800 \text{ }\mu\text{J/cm}^2$  の励起条件ではナノ粒子が約  $35 \text{ }^\circ\text{C}$  加熱されると見積られた。また、波長  $750 \text{ nm}$  の差過渡吸光度の時間変化からナノ粒子は時定数  $400 \text{ ps}$  で冷却されることがわかった。

強度  $200 \text{ mJ/cm}^2$  でナノ秒レーザーを照射したときの過渡吸収スペクトルを Figure 5 に示す。励起直後の  $0 \text{ ns}$  ではホットバンドと同じ形状の過渡吸収を観測した。温度差スペクトルとの比較から励起波長  $532 \text{ nm}$  のナノ秒レーザーを強度  $200 \text{ mJ/cm}^2$  で照射するとパルスピーク時点  $0 \text{ ns}$  でナノ粒子が  $200^\circ\text{C}$  以上上昇すると見積もられた。 $60 \text{ ns}$  の過渡吸収は Figure 2 より得られた結晶相転移後の定常状態の差スペクトルの形状と一致した。よって、 $\beta$ 相から $\alpha$ 相への結晶相転移は  $60 \text{ ns}$  で完了していることがわかった。また、 $10 \text{ ns}$  ではナノ粒子によって加熱された溶媒がナノバブルを形成したことによる散乱光の増大を観測した[2]。このナノバブルは  $60 \text{ ns}$  以内に崩壊することがわかった。

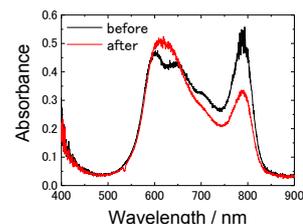


Figure 2. Absorption spectra of F-CuPc colloid before and after single laser pulse excitation at  $200 \text{ mJ/cm}^2$

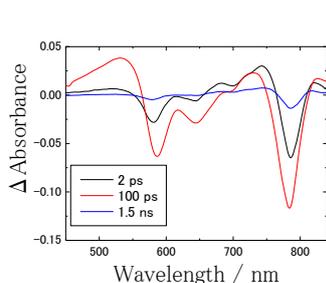


Figure 3. Transient absorption spectra at  $2 \text{ ps}$ ,  $100 \text{ ps}$  and  $1 \text{ ns}$  after fs laser excitation at the laser fluence of  $800 \text{ }\mu\text{J/cm}^2$

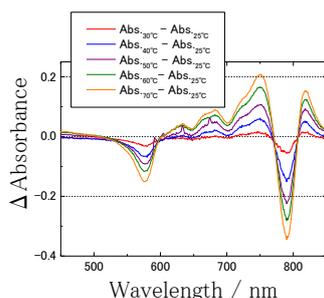


Figure 4. Temperature difference absorption spectra from  $30 \text{ }^\circ\text{C}$  to  $70 \text{ }^\circ\text{C}$  of F-CuPc nanoparticles colloid

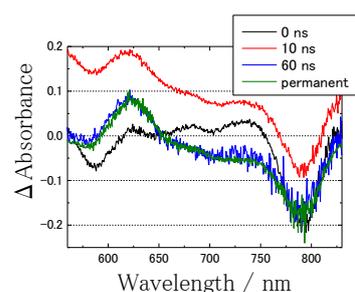


Figure 5. Transient absorption spectra and permanent spectrum after ns laser excitation at  $200 \text{ mJ/cm}^2$

## 【参考文献】

- [1] Y. Tamaki *et al.* *Appl. Surf. Sci.* **168**, 85-88. (2000).
- [2] K. Setoura. *Langmuir*. **30**, 9504-9513. (2014)

## Formation of $\text{Ca}_1\text{Mn}_4\text{O}_5^+$ Clusters Investigated by Thermal Desorption Spectrometry

○Yufei Zhang, Daigo Masuzaki, S. Kudoh, K. Miyajima, F. Mafune  
*Department of Multidisciplinary Sciences, The University of Tokyo, Japan*

**[Abstract]** Formation of a  $\text{Ca}_1\text{Mn}_4\text{O}_5^+$  cluster, which is known as an active center of catalyst in the PSII system, was investigated in the gas phase. To observe thermal stability of  $\text{Ca}_m\text{Mn}_k\text{O}_i^+$ , thermal desorption spectrometry of  $\text{Ca}_m\text{Mn}_k\text{O}_i^+$  was performed.  $\text{Ca}_1\text{Mn}_4\text{O}_5^+$  was not produced and instead several oxygen rich clusters were formed such as  $\text{Ca}_1\text{Mn}_4\text{O}_7^+$ . In  $\text{Ca}_m\text{Mn}_k\text{O}_i^+$ , manganese oxide plays an important role in the whole structure and hence,  $\text{Mn}_m\text{O}_n^+$  likely has similar reacting properties. To understand structure and properties of  $\text{Ca}_m\text{Mn}_k\text{O}_i^+$ , the thermal stability and the hydration effect on the  $\text{Mn}_m\text{O}_n^+$  clusters were investigated. Before hydrated,  $\text{Mn}_m\text{O}_n^+$  only show several oxygen rich clusters such as  $\text{Mn}_4\text{O}_6^+$  whereas after hydrated, oxygen poor cluster  $\text{Mn}_4\text{O}_4^+$  was produced.

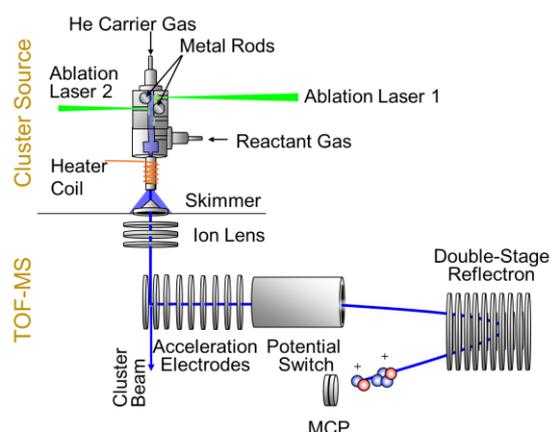
**[Introduction]** The  $\text{Ca}_1\text{Mn}_4\text{O}_5^+$  cluster is known as the active center of the catalyst in the PSII system for water splitting and plays an important role in the photosynthesis.<sup>[1]</sup> As the main part of structure of  $\text{Ca}_1\text{Mn}_4\text{O}_5^+$ ,  $\text{Mn}_4\text{O}_4^+$  cluster also plays an important role. Previous study proved that the hydrated manganese clusters also have the ability of structure change.<sup>[2]</sup> The structural change of the hydrated manganese clusters may lead to form the oxygen poor clusters. The investigation of  $\text{Mn}_m\text{O}_n^+$  would help understanding the structures of  $\text{Ca}_m\text{Mn}_k\text{O}_i^+$  and mechanism of the structure change with hydrated clusters. In this study, thermal stability of  $\text{Mn}_m\text{O}_n^+$  and their hydration effect were investigated by the thermal desorption spectrometry.

**[Methods]** The calcium manganese oxide clusters were prepared by using laser ablation inside the cluster source. A calcium metal rod and a manganese metal rod were vaporized by using the second harmonic and third harmonic of the Nd:YAG pulsed laser in the high vacuum condition. The cluster ions were formed in a He gas flow containing  $\text{O}_2$  from a pulse valve at a stagnation pressure of 0.8 MPa. The partial pressure of  $\text{O}_2$  gas was adjusted by using the mass flow and pressure controllers.

The prepared  $\text{Ca}_m\text{Mn}_k\text{O}_i^+$  were reacted with water vapor mixed with He gas and heated in the extension tube (up to 1000 K).  $\text{Ca}_m\text{Mn}_k\text{O}_i^+$  were analyzed using the TOF-MS and the mass spectra were measured.

### [Results and Discussion]

Thermal Stability of  $\text{Ca}_m\text{Mn}_k\text{O}_i^+$  and  $\text{Mn}_m\text{O}_n^+$  were investigated by thermal desorption spectrometry. Figure 2 shows the mass spectra of  $\text{Ca}_m\text{Mn}_k\text{O}_i^+$  at 1000 K and room temperature. At room temperature, more oxygen rich clusters tended to be formed. Figure 3 shows the thermal desorption curves of  $\text{Ca}_1\text{Mn}_4\text{O}_m^+$ : Clearly  $\text{O}_2$  desorption was observed as the following reactions,



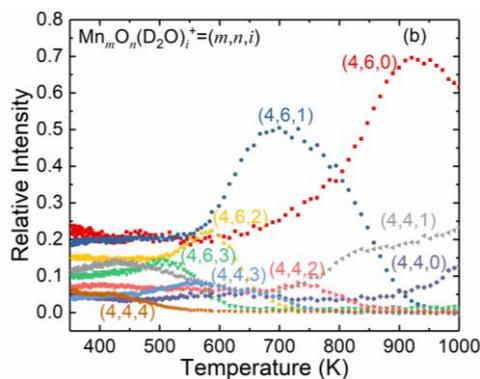
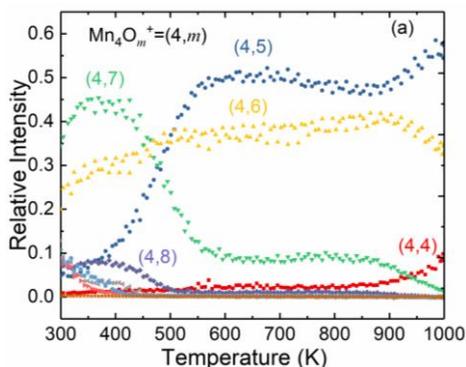
**Fig. 1.** Experimental Setup



However,  $\text{Ca}_1\text{Mn}_4\text{O}_5^+$  was not formed even at 1000 K. This finding suggests that  $\text{Ca}_1\text{Mn}_4\text{O}_5^+$  is not thermal stable in the presence of oxygen.

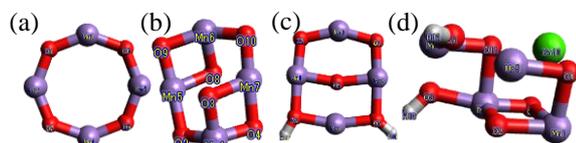
Thermal desorption spectrometry was conducted for  $\text{Mn}_m\text{O}_n^+$ . Figure 4(a) shows that at room temperature,  $\text{Mn}_4\text{O}_4^+$  did not form and instead oxygen rich clusters such as  $\text{Mn}_4\text{O}_6^+$  and  $\text{Mn}_4\text{O}_7^+$  were found to be produced. With an increase in the temperature, the oxygen poor clusters started to appear and  $\text{Mn}_4\text{O}_4^+$  appeared over 850 K. This finding suggests that oxygen was strongly bonded with  $\text{Mn}_4\text{O}_4^+$ .

To investigate the hydration effect on the stability and structure of  $\text{Mn}_m\text{O}_n^+$ , thermal desorption spectrometry with hydrated  $\text{Mn}_m\text{O}_n^+$  were conducted. According to the Figure 4(a),  $\text{Mn}_4\text{O}_4$  was only formed after 850 K by reduction of  $\text{Mn}_4\text{O}_6^+$ , however for the hydrated clusters in Figure 4(b), the  $\text{Mn}_4\text{O}_4$  series clusters were formed at room temperature, suggesting that  $\text{Mn}_4\text{O}_4^+$  tend to be formed readily when hydrated. When the reduction from  $\text{Mn}_4\text{O}_6(\text{D}_2\text{O})_1^+$  to  $\text{Mn}_4\text{O}_4(\text{D}_2\text{O})_1^+$  occurred over 850 K, as shown in Figure 4(b) water was still bonded after the reduction occurred which suggests that water molecule may dissociatively adsorbed.



**Fig.4.** (a) TDS curve of  $\text{Mn}_4\text{O}_m^+$  clusters (b) TDS curve of  $\text{Mn}_4\text{O}_{4,6}(\text{D}_2\text{O})_i^+$  clusters

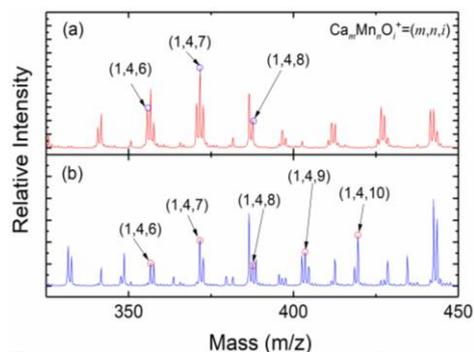
Figure 5 shows most stable structures of different clusters, Comparison between (a) and (c) shows that water molecule is dissociatively adsorbed on  $\text{Mn}_4\text{O}_4^+$ , and after attached with  $\text{O}_2$  and calcium, structures are greatly changed. According to those phenomenon, structural change of the hydrated clusters may have occurred. Further calculation and experiments on hydrated  $\text{Ca}_m\text{Mn}_k\text{O}_i^+$  will be discussed.



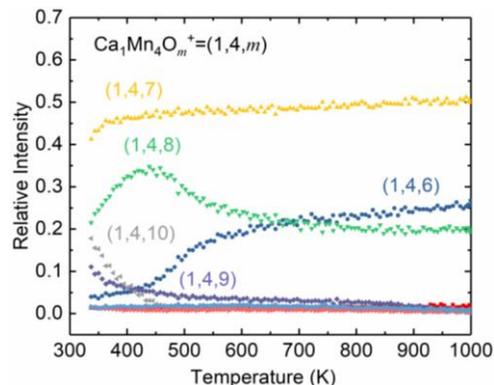
**Fig.5.** (a)  $\text{Mn}_4\text{O}_4^+$  (b)  $\text{Mn}_4\text{O}_6^+$  (c)  $\text{Mn}_4\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})^+$  (d)  $\text{Ca}_1\text{Mn}_4\text{O}_5(\text{H}_2\text{O})^+$

## [Reference]

- [1] Umena, Y. *et al. Nature.* 2011, 473,55-60
- [2] Sandra M. Lang *et al. Nano. Lett.* 2013, 13, 5549-5555



**Fig. 2.** Mass spectrum of  $\text{Ca}_m\text{Mn}_k\text{O}_i^+$  clusters (a) 1000 K, (b) room temperature



**Fig. 3.** Thermal desorption curve of  $\text{Ca}_m\text{Mn}_k\text{O}_i^+$  clusters

## 気液界面に吸着する蛍光核酸にみられる分子構造変化

学習院大理

○浅見祐也, 高橋佳南子, 戸村太亮, 河野淳也

### Molecular structural change of fluorescent nucleic acid induced by adsorption onto air/water interface

○Hiroya Asami, Kanako Takahashi, Taisuke Tomura, Jun-ya Kohno

*Department of Chemistry, Faculty of Science, Gakushuin University, Japan*

**【Abstract】** Fluorescent biomolecules have been used for sensing the characteristic states like their aggregation, attachment onto target molecules, and hydrophilic/hydrophobic environments. Recently, a number of fluorescent biomolecules act as effective tools for monitoring such characteristic states through Förster resonance energy transfer (FRET). However the development of new fluorescent molecules and spectroscopic techniques is still needed to improve their sensitivity and resolution. In this study, we have developed a novel millisecond time resolved fluorescence spectroscopy using aqueous droplets and applied the method to a study on a molecular structural change of fluorescent peptide nucleic acid (5FAM-PNA) at the air/water interface. The obtained fluorescence spectra indicated that characteristic structural change between nucleobase and fluorescent chromophore proceed in the course of the adsorption onto the droplet interface. In the quantum chemical calculation, the molecule, 5FAM-PNA(X) (X=Guanine), formed a stable intramolecular hydrogen bond in the gas phase, which explains well our experimental result.

**【序】** 生体分子をベースとした蛍光分子は、生体中で生じる様々な生命活動の検出や、生体環境の変化を検出する手段として利用できる。このため、多種多様な分子が既に開発されている。これらは通常、顕微分光と FRET を利用して蛍光の場所/時間依存性を測定するプローブ分子として用いられる。しかし医薬分野への応用を見据えた場合、より高感度・高分解能で観測可能な新たな蛍光プローブ分子の開発は必要不可欠である。この課題を克服するためには、蛍光プローブ分子の開発と蛍光検出手法の開発を同時並行で進めることで、今までに無い物性を持つ蛍光分子を生み出すアプローチが大変有効であると考えられる[1]。

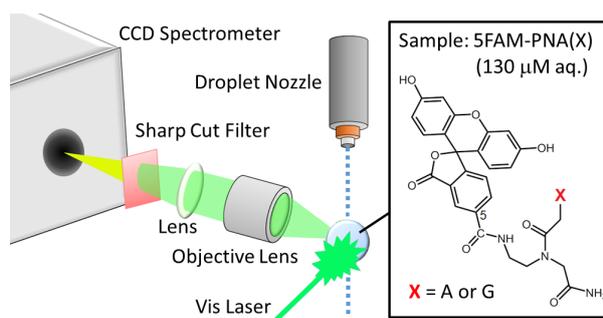
本研究では、水液滴と蛍光修飾したペプチド核酸(PNA)を用いて、ミリ秒時間分解蛍光スペクトルの測定を行った。この測定では、液滴生成直後の時間を 0 として励起レーザー光が照射されるまでのタイミングを変化させることで、ミリ秒オーダーの時間分解を行っている。我々は既に液滴内で共振増強されたラマン散乱光を用いてミリ秒オーダーの時間分解スペクトルの測定に成功しているため、本実験でも同様の手法を利用した[2]。特にこの液滴を使用した実験では、バルクでの分光計測に比べて溶液界面からの信号が観測されやすいため、液滴内部から液滴界面へ移動する際に生じる分子構造の動的な変化を観測できる点に大きな利点がある。この情報は蛍光スペクトルの波長シフトとして観測されるが、これは分子から発せられた蛍光が液滴界面付近で全反射を繰り返しながら周回し自己吸収を繰り返すことで、蛍光スペクトルの極大値の波長がシフトすることに由来する。本研究はこれを利用し、5FAM-PNA が液滴界面に吸着する際に生じる構造変化をミリ秒時間分解蛍光スペクトルを用いて観測した。この結果、液滴界面でのみ特異的な水素結合構造を形成する蛍光 PNA が存在す

ることが明らかになった。

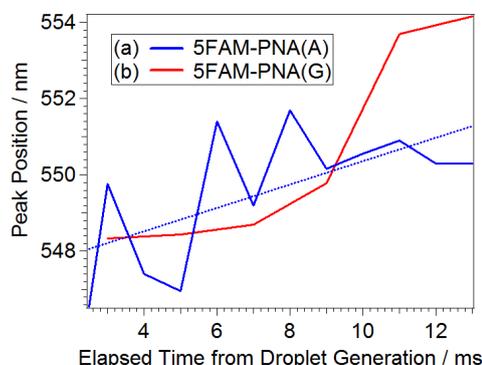
**【方法】** 図 1 に示すように、最も単純なプリン塩基型の PNA 単量体に蛍光基 5-カルボキシフルオレセイン(5FAM)を縮合させた 5FAM-PNA(X) (X=A,G A: アデニン, G: グアニン)を汎用のペプチド固相合成法を用いて合成した。5FAM-PNA(X)水溶液(130  $\mu$ M)を 10 Hz でピエゾ素子駆動させた液滴ノズルから直径 60  $\mu$ m 程度の液滴として射出した。射出された液滴に可視のパルスレーザー光(3 mJ/pulse, X=A: 493 nm, X=G: 478 nm)を照射し、液滴中に溶解した標的分子を励起した。励起分子由来の蛍光を対物レンズと平凸レンズで集光し、分光器に導入した。この時、励起レーザー光の散乱光をカットするため、カラーフィルター(Y52)を分光器手前に設置した。

**【結果・考察】** 図 2 に観測された蛍光スペクトルのピーク重心位置の波長を液滴生成からの経過時間に対してプロットした。この結果、5FAM-PNA(A)では蛍光スペクトルの重心位置が時間経過でほぼ線形にシフトする様子が観測された。これは 5FAM-PNA(A)が徐々に液滴界面に吸着することに伴い、溶媒効果が減少することで生じるシフトと考えることができる。一方、5FAM-PNA(G)では液滴生成から 9 ms までは 5FAM-PNA(A)とほぼ同様の波長シフトを生じるが、9~13 ms にかけて急激な長波長シフトを示すことが明らかになった。このことは、5FAM-PNA(G)では液滴界面の吸着に伴い、分子構造の変化が生じている可能性を示唆している。そこで、液滴内部をバルク溶液中、液滴界面を溶媒効果の無い気相中に近似し、量子化学計算を用いてそれぞれの安定構造を見積もった。(図 3) その結果、5FAM-PNA ではペプチド鎖中に生じる水素結合パターンにより、Folding 型と Extending 型という 2 種の安定構造を生じることが分かった。また 5FAM-PNA(A)ではこれら両者の安定性が液滴内部と界面で大きく変化しないのに対して、5FAM-PNA(G)では液滴界面で Folding 型が非常に安定化する傾向がみられた。これは、PNA 中のグアニン塩基に存在する 2 位のアミノ基と 5FAM の 5 位のカルボニル基との間で生じる分子内水素結合の安定化の効果が気相中で非常に大きいことに由来すると考えられる。

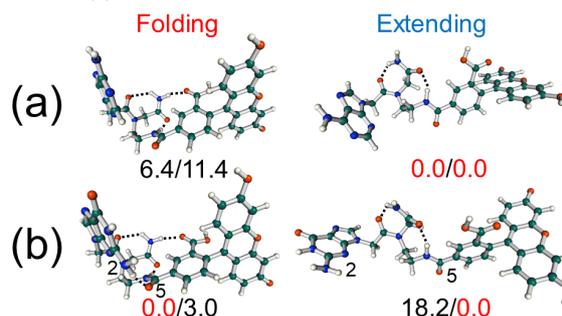
**【参考文献】** [1] T. E. Tomov, R. Tsukanov, Y. Glick, Y. Berger, M. Liber, D. Avrahami, D. Gerber, E. Nir, *ACS Nano*, **11**, 4002 (2017). [2] Y. Kihara, H. Asami, J. Kohno, *J. Phys. Chem. B*, **121**, 4538 (2017).



**Fig. 1.** Experimental set up and sample information. The part of base in the PNA molecule indicates as X. In this work, the two types of bases, adenine (X=A) and guanine (X=G), were used.



**Fig. 2.** Fluorescent peak position of the droplet of 5FAM-PNA aq. vs elapsed time from droplet generation. (a) 5FAM-PNA(A) (blue), (b) 5FAM-PNA(G) (red). The dashed line indicates the linear approximation for (a).



**Fig. 3.** Two types of stable structures in (a) 5FAM-PNA(A), (b) 5FAM-PNA(G). The relative stabilization energies in the gas phase and aqueous solution have been evaluated at the B3LYP/6-31++G(d,p) level. The polarizable continuum models (PCM) have been used for the evaluation of aqueous solvent effect. The left values indicate the stabilization energies in the gas phase, and the right values indicate those in the aqueous solution. The most stable structures are indicated by red values.

## 気相昇温脱離法による白金酸化物クラスターと水の反応の解明

東京大院・総合文化

○宮島 謙, 工藤 聡, 真船 文隆

### Reaction of Platinum Oxide Clusters and Water Investigated by Thermal Desorption Spectrometry in the Gas Phase

○Ken Miyajima, Satoshi Kudoh, Fumitaka Mafuné

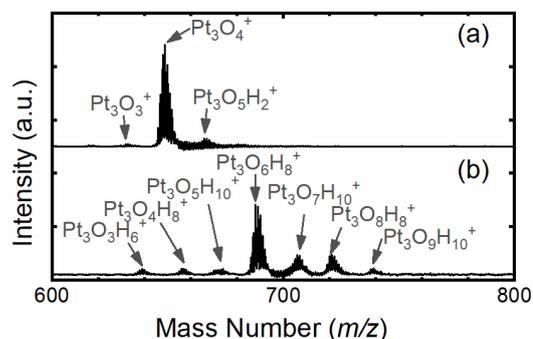
Department of Basic Science, School of Arts and Sciences, The University of Tokyo, Japan

**【Abstract】** Platinum oxide clusters were prepared by laser ablation of a Pt metal rod. Mixture of O<sub>2</sub> diluted by He was used as carrier gas. Produced clusters were reacted with H<sub>2</sub>O diluted with He gas and then heated through an extension tube and mass-analyzed. By increasing the water concentration, sequential attachment of water platinum oxide clusters and desorption of O<sub>2</sub> from the multiply water attached clusters, Pt<sub>3</sub>O<sub>m</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>p</sub><sup>+</sup>, were observed at room temperature. H<sub>2</sub>O and O<sub>2</sub> desorption from Pt<sub>3</sub>O<sub>m</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>p</sub><sup>+</sup> were observed by heating those clusters. By comparing with the theoretical calculation, the branching ratio of H<sub>2</sub>O and O<sub>2</sub> desorption was discussed.

**【序】** 白金の優れた触媒特性について理解を深めることを目指し、白金を含む気相クラスターの化学反応性について様々な研究が行われてきた。例えば、白金酸化物クラスターの Pt<sub>3</sub>O<sub>4</sub><sup>+</sup> は 2 個の NO 分子を O<sub>2</sub> と N<sub>2</sub> に分解できる[1]。この白金酸化物クラスターに水を反応させたところ、単純な逐次付着に加えて酸素の数が減少したクラスターが生成することを見いだした。本研究では、Pt<sub>3</sub>O<sub>4</sub><sup>+</sup> について水の濃度依存性と加熱による水および酸素の脱離の様子を調べ、実験結果と量子化学計算による解離エネルギーの比較から反応機構の考察を行った。

**【実験方法】** 高真空中で Pt 金属棒に、Nd:YAG レーザーからレーザーパルス (355 nm, ~26 mJ/pulse) を集光して蒸発させた。これにパルスバルブから酸素を 0.1% 添加したヘリウムキャリアガス(背圧 8 気圧)を噴射し冷却することにより白金酸化物クラスターを得た。さらにヘリウムで希釈した水蒸気と反応させ、Pt<sub>n</sub>O<sub>m</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>p</sub><sup>+</sup> クラスターを生成した。クラスターとヘリウムの混合物を室温から 1000 K まで温度制御できる加熱延長管に通し、多数回衝突条件下で加熱した。これをリフレクトロン型質量分析計で検出し質量スペクトルを得た。

**【結果・考察】** Fig. 1 に Pt 原子が 3 個含まれる白金酸化物クラスターの質量スペクトルを示した。水との反応前は Pt<sub>3</sub>O<sub>4</sub><sup>+</sup> クラスターが支配的であった。このクラスターは 800 K まででは加熱しても酸素脱離を起こさない[1]。水との反応によって Pt<sub>3</sub>O<sub>4</sub><sup>+</sup> クラスターから Pt<sub>3</sub>O<sub>m</sub>H<sub>p</sub><sup>+</sup> の分布が生じた。Pt<sub>3</sub>O<sub>4</sub><sup>+</sup> クラスターに水分子が 4, 5 個付着した Pt<sub>3</sub>O<sub>8</sub>H<sub>8</sub><sup>+</sup> と Pt<sub>3</sub>O<sub>9</sub>H<sub>10</sub><sup>+</sup> が認められたが、最も多く見られた Pt<sub>3</sub>O<sub>6</sub>H<sub>8</sub><sup>+</sup>



**Fig. 1.** Mass spectra of the Pt<sub>3</sub>O<sub>m</sub>H<sub>p</sub><sup>+</sup> clusters (a) without and (b) with the water vapor introduction.



## 金薄膜に化学吸着したランタノイドジグリコールアミド錯イオンのSEIRA分光

<sup>1</sup>広島大院理, <sup>2</sup>原子力研究開発機構

本田匠<sup>1</sup>, 加治屋大介<sup>1</sup>, 金子政志<sup>2</sup>, 齋藤健一<sup>1</sup>, 灰野岳晴<sup>1</sup>, 江幡孝之<sup>1</sup>, ○井口佳哉<sup>1</sup>

### SEIRA Spectroscopy of Lanthanide-Diglycolamide Complexes on Gold Surface

Takumi Honda<sup>1</sup>, Daisuke Kajiya<sup>1</sup>, Masashi Kaneko<sup>2</sup>, Ken-ichi Saitow<sup>1</sup>, Takeharu Haino<sup>1</sup>, Takayuki Ebata<sup>1</sup>, and ○Yoshiya Inokuchi<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Department of Chemistry, Hiroshima University, Japan

<sup>2</sup> Japan Atomic Energy Agency, Japan

**【Abstract】** We synthesize a thiol derivative of diglycolamide (DGA), and it is chemisorped on gold surface, which is prepared by vacuum deposition on a Si prism for the ATR IR measurement. We put a solution of lanthanide salts on the surface to form lanthanide-DGA complexes ( $\text{Ln}^{3+}(\text{DGA})_3$ ) and measure SEIRA spectra by an FT-IR spectrometer. We assign the SEIRA spectra with the aid of quantum chemical calculations.

**【序】** 原子力発電所から排出される高レベル放射性廃棄物（水溶液）には、長寿命で放射性毒性の高いマイナーアクチノイド（MAn）に加えて、ランタノイド（Ln）が含まれている。この高レベル放射性廃棄物を地層処分する際、MAnとLnを分離し、MAnをより短寿命で低毒性の核種へと変換する必要がある。この分離には主に溶媒抽出法が用いられているが、MAnとLnはその化学的性質が似ているために、これらを選択的に分離することは容易ではない。これまでの研究によると、MAnやLnが有機配位子と錯体を形成する場合、そのf電子が関与した共有結合が有機配位子との間で形成されていること、またその共有結合性の有無が選択的分離に関与していることが理論的に示唆されている[1]。我々の研究の最終目的は、イオンと配位子の間で形成される結合を実験的にとらえ、選択的分離の起源を分子科学的に明らかにすることである[2, 3]。本研究では、分離の現場で使用されているジグリコールアミド（DGA）と $\text{Ln}^{3+}$ イオンの錯イオン形成の検出とその赤外スペクトルの観測をSEIRA分光法で行うことを試みた。

**【方法 (実験・理論)】** 最初に、金薄膜に化学吸着させるDGA配位子（2-[(diethylcarbamoyl)methoxy]-N-methyl-N-(6-sulfanylhexyl)acetamide）を有機合成により得た。ATR測定で使用するSiプリズム上に金薄膜（~7 nm）を真空蒸着し、その上にDGA配位子のDMSO溶液を添加して、配位子を金薄膜に化学吸着させた（模式図を図1に示す）。表面を洗浄の後、 $\text{Ln}^{3+}$ イオンを含む水溶液を添加して $\text{Ln}^{3+}(\text{DGA})_3$ 錯イオンを生成させた。この錯イオンの赤外スペクトルをSEIRA分光により得た。赤外スペクトルは、 $\text{Ln}^{3+}$ イオンの有無による赤外スペクトルの変化（差スペクトル）として得た。また、錯イオンおよびDGA配位子の安定構造と理論赤外スペクトルをOrca, Gaussian 09を用いて計算した。なお、

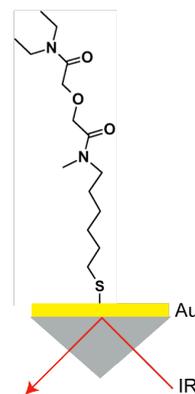


Fig. 1. DGA on Au surface.

量子化学計算は DGA の窒素末端部分をテトラメチル化した 2-[(dimethylcarbamoyl)methoxy]-N,N-dimethylacetamide について行った。

【結果・考察】図 2 に得られた SEIRA 差スペクトルを示す。上向きが錯イオンの、下向きが配位子の吸収に対応する。いずれの  $\text{Ln}^{3+}$  イオンにおいても、 $1630\text{ cm}^{-1}$  付近に明瞭な微分形の信号が観測され、これは金薄膜上で  $\text{Ln}^{3+}$  と DGA 配位子の間で錯イオンを形成していることを表している。 $\sim 1630\text{ cm}^{-1}$  の信号は、DGA 配位子の C=O 伸縮振動 (アミド I) と帰属される。上向きの信号が低波数側に観測されていることから、 $\text{Ln}^{3+}$  との錯イオン形成により C=O 伸縮振動は低波数側にシフトすることがわかる。この SEIRA 差スペクトルからは錯イオンの stoichiometry は不明であるが、以前の研究から  $\text{Ln}^{3+}:\text{DGA} = 1:3$  の錯イオンを形成していることが示唆されている[4]。図 3 に量子化学計算により得られた  $\text{Eu}^{3+}(\text{DGA})_3$  錯イオンの構造を示す。DGA のカルボニルとエーテルの酸素が  $\text{Eu}^{3+}$  に配位している。この  $\text{Eu}^{3+}(\text{DGA})_3$  錯イオンと DGA 配位子の理論赤外スペクトルにより得られた赤外差スペクトルを、実験で得られた SEIRA 差スペクトルと共に図 4 に示した。SEIRA 差スペクトルで得られた  $1630\text{ cm}^{-1}$  付近の微分形の信号を、計算のスペクトルはよく再現しており、量子化学計算結果は妥当であると考えられる。現在、 $1600\text{ cm}^{-1}$  より低波数に出現している微弱な信号についても量子化学計算の結果を用いた解析を進めており、この解析によって  $\text{Ln}^{3+}$  イオンと DGA の間の分子間結合に関する情報を得る予定である。

### 【参考文献】

- [1] M. Kaneko *et al.* *Inorg. Chem.* **54**, 7103 (2015).
- [2] Y. Inokuchi *et al.* *Chem. Phys. Lett.* **592**, 90 (2014).
- [3] Y. Inokuchi *et al.* *New J. Chem.* **39**, 8673 (2015).
- [4] K. Shimojo *et al.* *Anal. Sci.* **30**, 263 (2014).

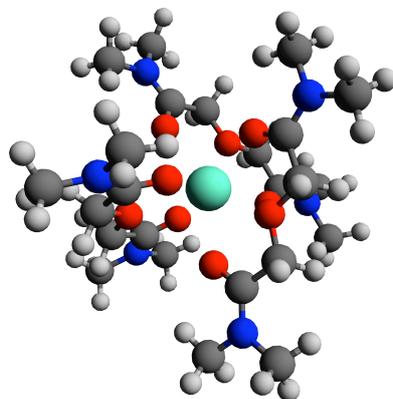


Fig. 3.  $\text{Eu}^{3+}(\text{DGA})_3$  complex.

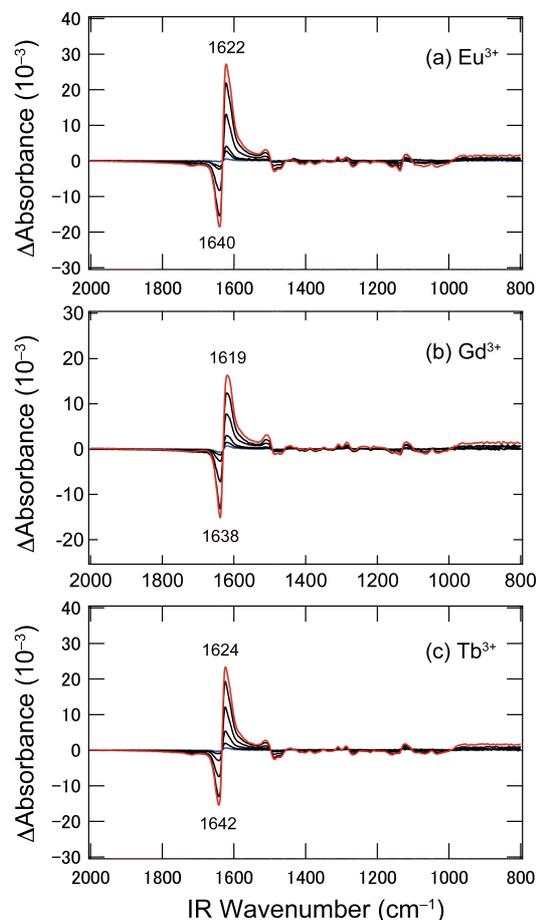


Fig. 2. SEIRA spectra of the complexes.

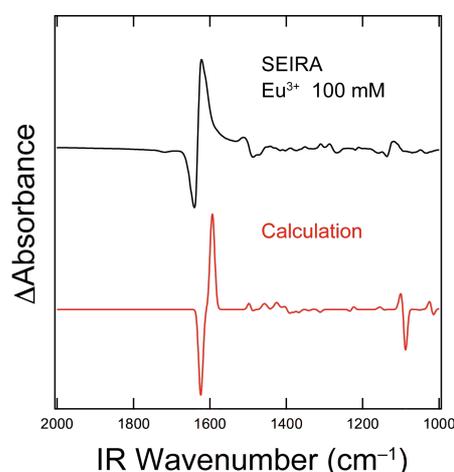


Fig. 4. Comparison of the SEIRA spectrum with the calculated spectrum of  $\text{Eu}^{3+}(\text{DGA})_3$ .

3P070

## 電子線誘起化学反応を利用した機能性有機化合物の 空間選択的生成とその光学特性

早大院先進理工

○香村惟夫, 井村考平

### Optical properties of organic functional materials prepared by electron beam induced chemical reactions

○Yoshio Kamura and Kohei Imura

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

**【Abstract】** Carbon dots are one of the carbon materials, which often use in the field of nanophotonics. In general, carbon dots are synthesized by hydrothermal, combustion, and laser ablation methods. In order to spatially arrange the carbon dots, highly ordered templates are required, because the methods are not compatible to space-selective synthesis. We developed in this study novel synthesis method of carbon dots by using polymer materials and electron beam induced chemical reactions. We examined optical properties of the carbon dots by cathodoluminescence and various micro-spectroscopy. We found that the fabricated carbon dots showed visible luminescence by ultraviolet laser excitation. We applied the techniques to fabricate two-dimensional luminescent carbon dots nano-architectures.

**【序】** 有機ナノ結晶やフォトニック結晶などの有機物で構成されたナノ構造体は、空間的に光を閉じ込めることができ、通常の有機分子とは異なる光学特性を発現できる。高効率の光閉じ込め効果を実現するためには、有機ナノ構造体の精密作製と配列化が本質的に重要である。電子線誘起化学反応は、電子線のエネルギーで分子を励起し隣接分子と反応させることができる。反応では、集束した電子線を利用できるため、ナノ空間領域に空間選択的な生成物の制御が可能である。本研究では、有機化合物を前駆体として用いて電子線誘起化学反応により空間選択的に機能性有機化合物であるカーボンドットを生成し光学特性を明らかにするとともに、それらを構成要素とするフォトニック結晶の光学特性を評価することを目的とした。

**【実験】** ポリスチレン (PS) やポリメチルメタクリレート (PMMA) の高分子溶液をガラス基板上にスピコートして反応用有機薄膜を作製した。機能性有機化合物は、有機薄膜に集束電子線を照射して作製した。試料の光学特性は、カソードルミネッセンス (CL)、一光子発光 (PL) および二光子発光 (TPL) 測定により評価した。PL と TPL 測定では、CW レーザー (励起波長: 375 nm) とモードロックチタンサファイアレーザー (励起波長: 750 nm, パルス幅: < 60 fs) をそれぞれ光源として用いた。反応生成物は、紫外可視吸収分光測定およびラマン散乱測定 (励起波長: 532 nm) により同定した。

**【結果・考察】** 電子線照射した PS の CL スペクトルを測定した結果、可視域に強い発光が観測されることが明らかとなった。PS は、紫外線励起により、波長 280 nm と 330 nm 近傍にそれぞれフェニル基のモノマーとエキシマーに起因した発光を示すが、通常、可視域に発光を示さない。したがって、可視域に観測される発光は、電子線反

応により生成した発光種由来であると推定される。このことは、電子線反応により有機ポリマーの光学特性が制御可能であることを示唆する。電子線反応条件を検討したところ、電子線ドーズにより PS の可視発光を制御できることが明らかとなった。図 1 に、電子線照射した PS とカーボンドット (CDs) の発光スペクトルを示す。両者の発光スペクトルは、ピーク・形状が非常に類似していることが分かる。また、両者の吸収スペクトルも非常に類似していることが明らかとなった。これらの結果は、電子線反応により生成した発光種が CDs であることを強く示唆する。

反応生成物を同定するために測定した電子線照射前後の PS 試料のラマン散乱スペクトルを図 2 に示す。電子線照射前のラマンスペクトルには、PS のベンゼン環や C=C に起因した鋭いピークが観測される一方、電子線照射後の PS のラマンスペクトルには、鋭いピークは観測されず 2 つのブロードなピークが波数 1350 および 1600  $\text{cm}^{-1}$  近傍に観測された。これらのピークは、ナノカーボン材料特有の D バンドと G バンドに帰属される。また、これらのスペクトル特性は、既報 [1] の CDs のスペクトルと非常によく一致する。これらの結果から、反応生成物が CDs であることがわかる。

本手法を用いて作製した CDs 配列構造の一光子発光像を図 3(a,b) に示す。図 3(a) から、電子線走査したライン上において空間選択的に CDs が生成していることがわかる。電子線の走査法や試料基板の走査によりさまざまな配列構造の作製が可能である。図 3(b) に周期的ドットを形成した格子構造の一光子励起像を示す。電子線を用いることで、光の回折限界を超える微細発光パターンを作製が可能であり、フォトニック結晶の特性が発現することが明らかとなった。

様々なポリマーに対して同様の反応を行ったところ、発光特性はポリマーの種類によらず類似性を示すこと、発光効率もポリマーの種類に依存することが明らかとなった。本手法により、CDs を基礎とするフォトニック結晶が実現し、また光学特性制御が可能である。

#### 【参考文献】

- [1] Y. Wang, et al., *J. Mater. Chem. C* **2**, 6921 (2014).  
 [2] Y. Kamura and K. Imura, *Appl. Phys. Lett.* **112**, 243104 (2018).

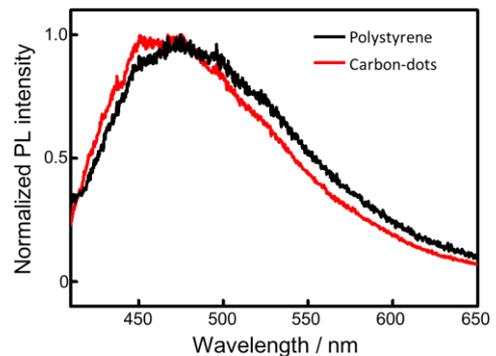


Fig. 1. Photoluminescence spectrum of e-beam irradiated polystyrene (black) and carbon-dots (red). Excitation wavelength: 375 nm.

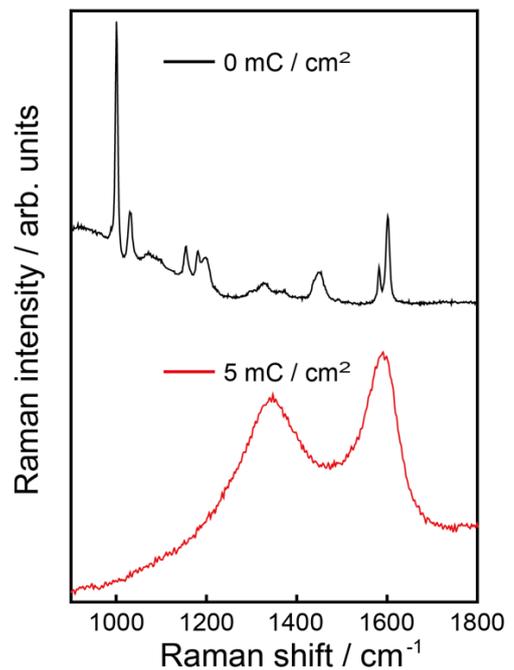


Fig. 2. Raman spectra of the polymer film before (black curve) and after (red curve) electron beam irradiation. Excitation wavelength: 532 nm.

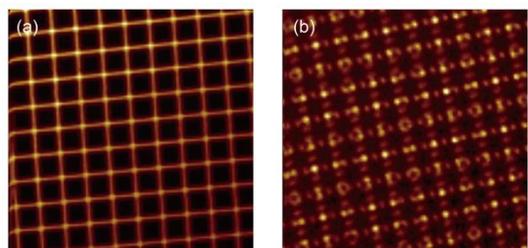


Fig. 3. PL images of the fabricated CDs structures. (a) cross lattice, (b) dotted lattice. Image size: 100  $\mu\text{m}$   $\times$  100  $\mu\text{m}$ . Excitation wavelength: 375 nm.

## 白金ナノキューブの合成方法の検討とラマンスペクトルの観測

愛知教育大

○尾原 萌華, 高坂 勇輔, 井上 紋穂, 日野 和之

### Examination of the synthetic method of platinum nanocubes and observation of Raman spectra of amino acids placed near nanocubes

○Moeka Obara, Yusuke Kousaka, Ayaho Inoue, Kazuyuki Hino  
*Department of Chemistry, Aichi University of Education, Japan*

**【Abstract】** We have prepared platinum (Pt) nanocubes by polyol reduction or hydrogen reduction of a metal precursor ion in the presence of an organic protecting agent, PVP. In the former, Pt nanocubes with a mean particle size of 6.9 nm were generated in a yield of up to 50 %. Then, we observed the Raman spectra of cysteine mixed with Pt nanocubes (1 wt%) while exciting at 488, 532, 633, and 785 nm. In the latter, we produced polydispersed Pt nanocubes with a size from 1.7 to 10.0 nm.

**【序】** 金属のナノ粒子が表面近傍分子のラマン散乱強度を増大させる現象は、表面増強ラマン散乱 (SERS) 現象としてよく知られている。これには、ナノ粒子の表面プラズモンが引き起こす電荷移動が関与している。例えば、金ナノ粒子は、波長 530 nm にプラズモン吸収を示し、可視領域に吸収をもつ分子のラマン散乱強度が増大する。これを利用すれば分子の高感度検出が可能である。

一方、アミノ酸等の生体分子は可視領域ではなく紫外領域にしか吸収をもたないことが多く、その高感度検出法が求められている。最近、インジウム基板上に吸着させたアミノ酸分子の紫外光励起による SERS 現象が報告され、さらにキューブ状の白金ナノ粒子でも同様の現象が報告されている[1]。紫外領域にプラズモン吸収を示す白金ナノ粒子のサイズや形状を正確に制御することが、SERS を利用した生体分子等の高感度検出法の開発につながると期待されている。

本研究では、サイズと形状が正確に制御された、白金ナノキューブの合成方法を調べ、その光学特性を調査することを目的とする。

**【実験】** 本研究では、2種類の白金ナノキューブの合成方法を検討し、それと混合したアミノ酸のラマンスペクトルを測定した。

合成方法の1つ目は、エチレングリコール (EG) を沸騰させ、そこに  $\text{AgNO}_3$  の EG 溶液を加え、続いてポリビニルピロリドン (PVP) の EG 溶液と  $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  の EG 溶液を交互に滴下し還流還元させる合成方法である[2]。ここでは、有機保護剤と白金錯体のそれぞれを滴下する回数、 $\text{AgNO}_3$  の EG 溶液の添加量、そして油浴温度の条件検討を行った。

2つ目は、有機保護剤の存在下において、水素ガスを導入し白金の前駆体イオンを還元する合成方法である[3]。ここでは、水溶液中で有機保護剤に PVP、白金錯体として  $\text{K}_2\text{PtCl}_4$  を用い、さらにフローコントローラーを介して水素を導入することでより精密に水素量の条件検討を行った。

ラマンスペクトルの測定は、アミノ酸であるシステインを対象として行った。初め

に、粉末状態の白金ナノキューブを 1 wt% の濃度でシステインと混合させて測定した。その後、ペレット状態にして測定した。励起波長 488 nm, 532 nm, 633 nm そして 785 nm のそれぞれで測定した。

**【結果・考察】** 還流還元法において、最大約 50 % の割合で平均サイズ 6.9 nm の白金ナノキューブが得られた (Fig. 1)。吸収測定を行ったところ、254.5 nm にピークが見られた。270 nm 付近に見られる銀ナノ粒子のピークがないことから、白金ナノ粒子由来のピークであることが分かった。

水素還元法において、有機保護剤に PVP、白金錯体として  $K_2PtCl_4$  を用い、フローコントローラーで水素ガスを導入したところ、白金ナノキューブを得ることができた (Fig. 2)。最小サイズは 1.7 nm, 最大サイズは 10.0 nm とサイズのばらつきが存在し二重分布になった。以前のガスバルーンを使って導入していたときと比べ、サイズ分布が異なっており、ガスの接触条件が変化したと考えている。今後は、溶液中における水素ガスの白金錯体への接触状態を考慮しながら、ガスの導入速度や時間、反応スケールの調整、各溶液の濃度条件の検討を進める予定である。

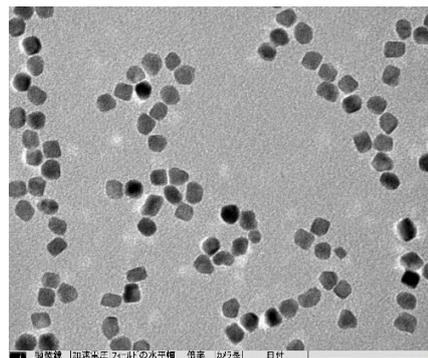
システインのみのラマンスペクトルの測定において、短波長励起では高振動数のバンドが強く、低振動数のバンドが弱く観測された。長波長励起では逆の振る舞いが観測された。このことより、検出感度に励起波長依存性があると考えられる。

還流還元で作製した白金ナノキューブと混合させた場合、粉末状態では検出感が低かったため、ペレット状にしたところ、検出感が高くなった。白金ナノキューブと混合させてもラマン散乱検出できることが分かった。

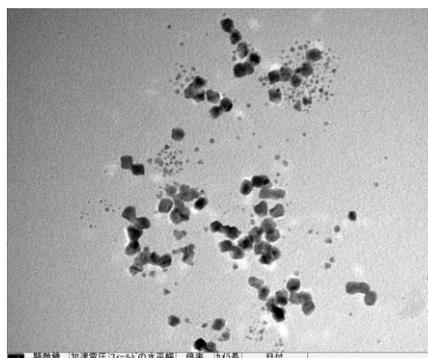
可視光励起で測定できたので、今後は紫外光励起で測定を行う予定である。また、今回は固体状態で測定を行ったが、より正確な強度比較のために、溶液中でシステインと白金ナノキューブを混合させて測定を行うことを計画している。

### 【参考文献】

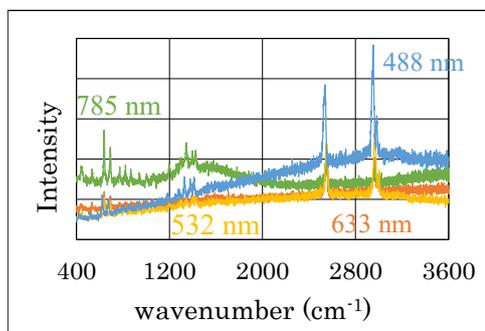
- [1] L. Cui *et al.* *J. Phys. Chem. C* **112**, 17618 (2008).
- [2] H. Song *et al.* *J. Phys. Chem. B* **109**, 188 (2005).
- [3] K. Matsuzawa *et al.* *Electrocatal.* **1**, 169 (2010).



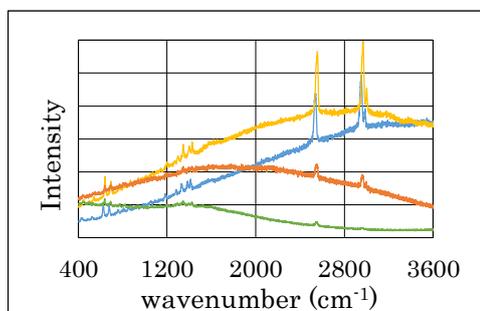
**Fig. 1.** A TEM image of Pt nanocubes prepared by polyol reduction.



**Fig. 2.** A TEM image of Pt nanocubes prepared by hydrogen reduction.



**Fig. 3.** Raman spectrum of cysteine.



**Fig. 4.** Raman spectrum of cysteine mixed with Pt nanocubes (1 wt%).

## 形状制御された酸化チタン触媒上での電気化学的シュウ酸還元反応

<sup>1</sup>九大院理, <sup>2</sup>九大WPI-I<sup>2</sup>CNER, <sup>3</sup>理研SPring-8センター, <sup>4</sup>東工大院理  
○江口弘人<sup>1</sup>, 貞清正彰<sup>1,2</sup>, 加藤健一<sup>3</sup>, Gergely Juhász<sup>4</sup>, 山内美穂<sup>1,2</sup>

### Electrochemical reduction of oxalic acid on shape-controlled TiO<sub>2</sub> catalysts

○Hiroto Eguchi<sup>1</sup>, Masaaki Sadakiyo<sup>1,2</sup>, Kenichi Kato<sup>3</sup>, Gergely Juhász<sup>4</sup>, Miho Yamauchi<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Graduate School of Science, Kyushu University, Japan

<sup>2</sup> WPI-I<sup>2</sup>CNER, Kyushu University, Japan

<sup>3</sup> RIKEN SPring-8 Center, Japan

<sup>4</sup> School of Science, Tokyo Institute of Technology, Japan

**【Abstract】** Abstract in English (ca. 150 words).

Carboxylic acids are abundantly available natural resources and bio-alcohols are regarded as a carbon-neutral fuel. Therefore, the alcohol production from carboxylic acids seems an ideal process to realize a low-carbon energy system. However, hydrogenation of carboxylic acids to produce alcohols can be achieved under severe conditions such as high temperatures and high pressures, which is accompanied with generation of by-products. Recently, we succeeded in the highly efficient electrochemical reduction of oxalic acid, a dicarboxylic acid, to produce glycolic acid, a monohydric alcohol, using anatase-type TiO<sub>2</sub> nanoparticles (NPs) under mild conditions without generation of few by-products.<sup>[1]</sup> For the clarification of the origin of high catalytic performance on TiO<sub>2</sub> NPs, in this study, we prepared shape-controlled TiO<sub>2</sub> NPs and evaluated their catalytic properties for electro-reduction of oxalic acid. We found that catalytic performances depend on the shape of TiO<sub>2</sub> NPs as illustrated in Fig.1. We will discuss the correlation between catalytic performances and structural characteristics of TiO<sub>2</sub> NPs.

**【序】**

カルボン酸は天然に豊富に存在する有機酸であり、バイオ由来アルコールはカーボンニュートラルな燃料として注目されている。したがって、カルボン酸からアルコールを合成して利用することは、低炭素社会を実現する上で理想的なプロセスであると考えられる。しかし、カルボン酸はカルボニル炭素の求電子性および分極率の低さにより、反応性が乏しく、また高い安定性をもつ。そのため、カルボン酸を熱的に水素化して還元するには、還元剤として高温・高圧の水素ガスあるいは金属水素化物などを反応させる必要があり、多くの副生成物が生成するという課題がある。他方、電極触媒としてアナターゼ型 TiO<sub>2</sub> 微粒子を用いることで、ジカルボン酸であるシュウ酸の電気化学的4電子還元反応により、一価アルコールであるグリコール酸が生成することが明らかとなった<sup>[1]</sup>。この反応は、水を水素源として温和な条件で進行する上、副生成物の生成もほとんどないため非常に効率がよく、環境にやさしいという特徴を持つ。しかしながら、本反応における活性点や反応経路などアナターゼ型 TiO<sub>2</sub> 微粒子上での反応機構は全く明らかになっていない。そこで本研究では、形状を制御した TiO<sub>2</sub> 微粒子を調製し、これらの TiO<sub>2</sub> 微粒子の構造と触媒特性を比較することで、活性の起源を明らかにすることを目的とする。

## 【方法 (実験・理論)】

既報を参考に、{101}面の露出した柱状切頭十面体(101-column), {101}面の露出した切頭十面体(101-deca), {001}面の露出した切頭十面体(001-deca), {001}面の露出したシートが凝集した球体(001-sheet-C), {001}面の露出したシートが集積した球体(001-sheet-S), {201}面の露出した非対称切頭十面体(201-deca)のアナターゼ型 TiO<sub>2</sub> 微粒子を、反応条件の異なる種々のソルボサーマル法を用いて作製した。得られた TiO<sub>2</sub> 微粒子の放射光粉末回折パターンを SPring-8 の BL44B2 にて測定した。電子顕微鏡像は JEM-2010HCKM (JEOL) および SU9000 (HITACHI) を使って測定した。次に形状を制御した TiO<sub>2</sub> 微粒子を塗布した電極とポテンショスタット (VersaSTAT4, AMETEK) を用いて、クロノアンペロメトリーを行い、TiO<sub>2</sub> 微粒子のシュウ酸に対する電気化学的還元特性を調べた。反応は3電極系2室電気化学セルを使用し、カソードセルは硫酸ナトリウム 0.2 M, シュウ酸 0.03 M の溶液 40 mL, アノードセルは硫酸ナトリウム 0.2 M の溶液 40 mL を用い、-0.7 V vs RHE, 50°C, 2時間の条件で行った。反応生成物は高速液体クロマトグラフィーLC-20AD (Shimadzu) 及びガスクロマトグラフィーGC-8A (Shimadzu) により同定および定量した。

## 【結果・考察】

調製した TiO<sub>2</sub> 微粒子の電子顕微鏡観察の結果、及び放射光粉末回折パターンの測定の結果いずれの試料も報告と同様の形状をもつアナターゼ型 TiO<sub>2</sub> 微粒子であることが確認できた。TiO<sub>2</sub> 微粒子上での電気化学的シュウ酸還元反応生成物であるグリコール酸とグリオキシル酸の収率を Fig.1 に示す。101-deca 上でグリコール酸が最も多く生成し、TiO<sub>2</sub> の形状に依存して生成物の収率が変化することが明らかとなった。また、ファラデー収率の測定結果より、本反応系中では、シュウ酸還元反応と水溶液の還元による水素発生反応のみが起こっていることが確認できた。さらに、触媒特性は、TiO<sub>2</sub> 微粒子の形状、微粒子のバルクの電気伝導度、伝導帯の下端のエネルギー準位と相関して変化することがわかった。電気伝導度は、10<sup>-11</sup> S cm<sup>-1</sup> 程度でかつ TiO<sub>2</sub> 微粒子の伝導帯の下端のエネルギー準位がある程度高い場合に活性が高いことがわかった。このことから、反応に最適な TiO<sub>2</sub> 微粒子の条件が存在することがわかった。さらに電子顕微鏡像を基に TiO<sub>2</sub> 微粒子の形状と比較すると、TiO<sub>2</sub> 微粒子の活性は微粒子の比表面積や結晶面指数ではなく、頂点の数を表面積で除することで得られる頂点の密度に依存していることが明らかとなった。また DFTB 計算の結果から、微粒子の頂点や稜線の LUMO のエネルギー準位はバルクのエネルギー準位より低いことがわかった。このことから電極より流れてきた電子は、頂点に集中することで、頂点がシュウ酸還元反応の活性点となっている可能性が示唆された。

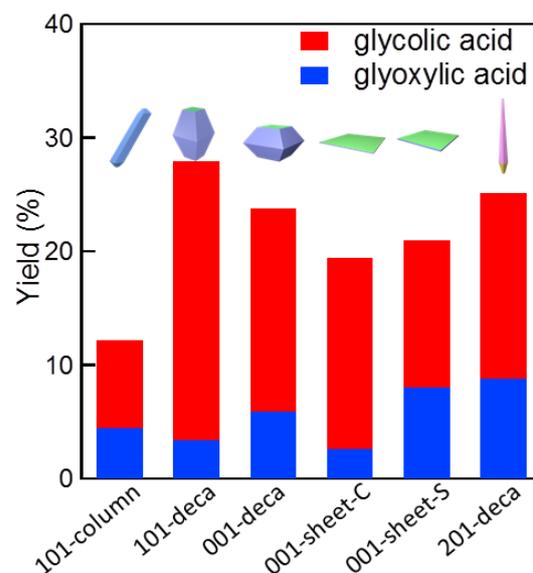


Fig. 1. Catalytic performance on shape-controlled TiO<sub>2</sub> NPs

## 【参考文献】

[1] R. Watanabe *et al.* *Energy Environ. Sci.* **8**, 1456 (2015).

## シリンダー型分子集合体を活用した 円偏光発光の理論的設計

<sup>1</sup>分子研, <sup>2</sup>計算科学研究センター, <sup>3</sup>ESICB, <sup>4</sup>総研大

○伊藤 聡<sup>1,2,3,4</sup>

### Theoretical Design of Circular Polarized Luminescence in Cylindrical Molecular Aggregates

○Taro Fukuoka<sup>1</sup>, Hanako Sendai<sup>2</sup>, Jiro Hyogo<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Institute for Molecular Science, Japan

<sup>2</sup> Research Center for Computational Science, Japan

<sup>3</sup> Elements Strategy Initiative for Catalysts and Batteries (ESICB), Kyoto University, Japan

<sup>4</sup> SOKENDAI, The Graduate University for Advanced Studies, Japan

**【Abstract】** Circularly polarized luminescence is a photophysical phenomenon observed in molecular systems having no inversion center. Despite its potential applications for future functional materials, typical value of dissymmetry  $g$ , a measure of circular polarization in luminescence, is small  $g = 10^{-4}$ – $10^{-3}$  in small organic molecules. In this study, a theoretical study based on the exciton model with two level molecular aggregates are performed. Chiral nature of an aggregate is taken into by the exciton–exciton coupling between molecules in a chiral structure. Dependences of dissymmetry  $g$  on the twist angle and reorganization energy of molecules, and aggregation structures are discussed. Highly promising aggregation structure is proposed using the analysis results.

**【序】** 左右の円偏光強度が異なる光を発する円偏光発光は、反転対称中心を持たない分子系で広く観測される。円偏光発光測定は従来、溶液中でも可能な分子構造決定法として利用されていたが、円偏光発光を利用した新規光機能材料に近年特に注目が高まっている。円偏光の強度比を表す量として重要な非対称性因子

$$g = \frac{I_L - I_R}{(I_L + I_R)/2} \quad (1)$$

があり、これは $-2$  から  $2$  までの値をとる。 $I_L$  および  $I_R$  はそれぞれ左、右円偏光の発光強度である。不斉炭素を持つ小さな有機分子では  $|g| \sim 10^{-4}$ – $10^{-3}$  が典型的な値である。一方、アキラルな分子をキラルな構造へ集積させることでこれより一桁大きな  $|g| = 3.5 \times 10^{-2}$  を示した例があり、分子間相互作用と集積構造の制御がこうしたキラル特性の設計に有効であることを示している[1]。そこで、本研究ではキラルな構造、特に単層/多層シリンダー構造へ集積した分子集合体に着目し、その分子間相互作用・集積構造と円偏光発光を特徴付ける  $g$  値との関係について調べ、理論的設計の指針を得ることを目的とする。

**【方法 (理論)】** 分子間の相互作用、特に電子基底状態–励起状態の遷移を特徴付ける遷移双極子モーメント間の相互作用が分子集合体における円偏光特性を決定する上で特に重要であることが知られている[2]。

$$J_{ij} = \frac{\mu_i \cdot \mu_j - 3(\mu_i \cdot \hat{R}_{ij})(\mu_j \cdot \hat{R}_{ij})}{R_{ij}^3} \quad (2)$$

モデル1として、基底状態と励起状態の二準位を持ち、その遷移双極子モーメントが $\mu$ の仮想分子がFig. 1のように円形に並んでいる状況を考える。分子の向き、すなわち遷移双極子モーメントの向きはFig.1bのように角度 $\theta$ だけ円垂直方向から傾いている。この時の系全体のハミルトニアンを以下の励起子-励起子相互作用型で考える。

$$H = \sum_i^{\text{chromophores}} (\varepsilon_c - \lambda \delta_{0i}) |i\rangle \langle i| + \sum_{i \neq j} J_{ij} |i\rangle \langle j| \quad (3)$$

ここで、 $i$ は分子 $i$ 上の励起状態、 $\varepsilon_c$ は分子の励起エネルギー準位、 $\lambda$ は発光分子の再配向エネルギーである。式(3)を各モデル分子集合体について対角化し、最低励起状態のエネルギーを発光状態とみなして、これの非対称性因子 $g$ を計算した。

**【結果・考察】**モデル1の非対称性因子 $g$ について、再配向エネルギー $\lambda$ と、分子の円垂直方向に対する角度 $\theta$ の依存性をFig. 2に示す。再配向エネルギーが0の場合を除いて、いずれも角度 $\theta$ が大きくなるにつれて小さな正の $g$ 値を示した後、 $\theta \sim 37^\circ$ を境に符号が反転した。どの $\lambda$ のときも、正の値よりも負の値をとるときの方が絶対値は大きかった。正負絶対値のピークは、再配向エネルギーが小さいほど大きかった。また、励起状態が完全に非局在化した極限 $\lambda = 0$ では $g \sim -2$ となる領域が $\theta \sim 88^\circ$ に見られた。

$g$ 値の正負逆転は分子間の相互作用の符号(式(2))が逆転することが原因と考えられる。また、 $\lambda$ 依存性については、 $\lambda$ が小さいほど励起状態が全体に非局在化し、円偏光性を産む磁気双極子モーメントを大きくすることが原因と考えられる。

より詳細な解析、および円形のモデル1に加えてこれを積層したモデル、さらにその拡張体についての結果も当日報告する。これにより、より有効な円偏光発光物質の設計指針を得る。

### 【参考文献】

- [1] T. Kaseyama et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* **50**, 3684, (2011).  
 [2] N. Harada and K. Nakanishi *Acc. Chem. Res.* **5**, 257, (1972).

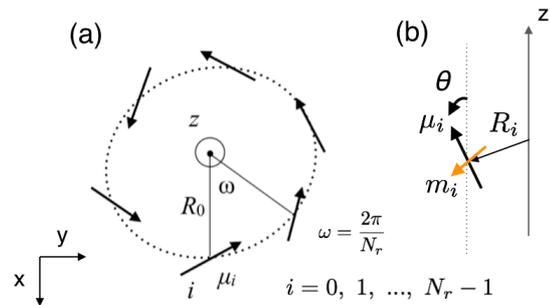


Fig. 1 Structure of the model ring molecular aggregate (a) and definition of the twist angle  $\theta$  (b). Each molecule has the same energy level  $\varepsilon_c$  and electric transition dipole moment  $\mu_i$ . Non-zero twist angle  $\theta$  induces chirality in this system.

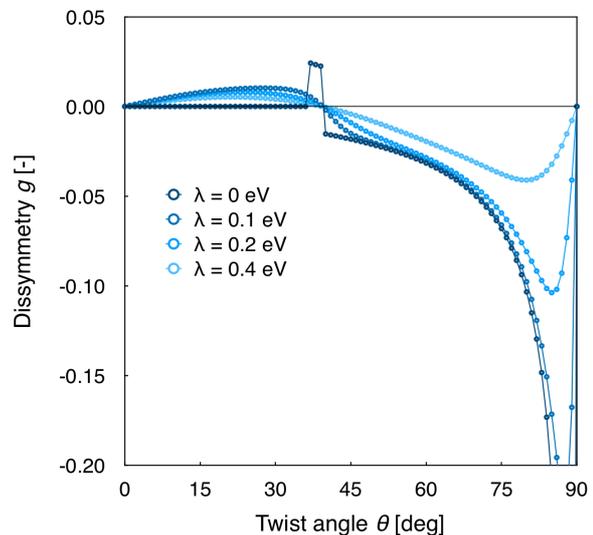


Fig. 2 Twist angle  $\theta$  and reorganization energy  $\lambda$  dependence of dissymmetry  $g$  for the Model 1 (Fig. 1). Parameters are:  $\varepsilon_c = 3$  eV,  $\mu = 3$  au,  $R_0 = 6$  Å,  $N_r = 6$ .

## 移動度測定によるエレクトロスプレーイオン化の荷電状態の評価

<sup>1</sup>東邦大院理

○内山史章<sup>1</sup>, 宮本莉央奈<sup>1</sup>, 星野裕大<sup>1</sup>

寺田夏樹<sup>1</sup>, 菅井俊樹<sup>1</sup>

### Evaluation of Charge of Particles Produced by Electrospray

### Ionization with Ion Mobility Spectrometry

○Fumiaki Uchiyama<sup>1</sup>, Reona Miyamoto<sup>1</sup>, Yudai Hoshino<sup>1</sup>

Natsuki Terada<sup>1</sup>, Toshiki Sugai<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Department of Chemistry, Toho University, Japan

**【Abstract】** Electrospray ionization (ESI) has been utilized one of the best methods for soft-ionization. Charge droplet production from Taylor cone induced by the high ESI voltage, which is followed by coulomb explosion during solvent evaporation, has been proposed to be one of the main reasons for the soft-ionization. However, the detailed processes of the ionization is not still well understood because of the difficulty on the measurement of intermediate charged particles. Here we present evaluation of these intermediate particles by ion mobility spectrometry (IMS). The observed mobilities of the particles strongly depend on the ESI voltage.

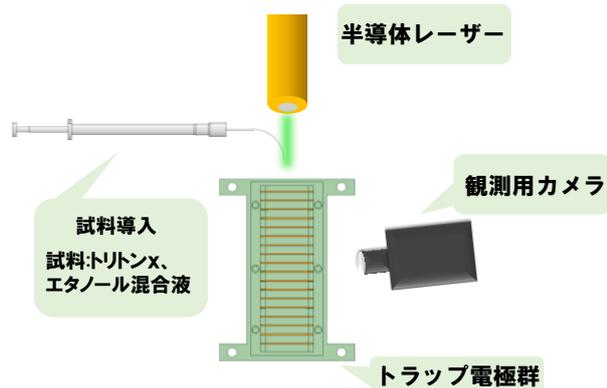
**【序】** エレクトロスプレーイオン化は、既知のイオン化法で最も温和なイオン化を実現できる。特に質量分析と併せて使用され、生体分子の検出・同定のため基礎科学的にも、医療系への応用としても大きなインパクトを与えている[1]。しかしこのイオン化法は、生成するイオンの荷電状態が溶液の pH や溶媒混合比など様々な条件に大きく左右され、ターゲット分子の適切な質量分析をするためには、様々なノウハウや試行錯誤を必要とすることが問題である。これは、試料溶液表面に高電場を発生させる、キャピラリー先端部のテーラーコーンとエレクトロスプレーの生成、その後の荷電液滴の蒸発とクーロン爆発というイオン化過程と中間状態の測定が不十分であることに原因の一端がある[2]。特に中間生成物である荷電液滴の評価は、従来光散乱法による  $\mu\text{m}$  以上のサイズを持つ液滴に対する測定が多く、イオン化過程に重要な最終段に近い 1~200 nm レベル荷電粒子の測定はほとんどなされていない。これまでに、この nm クラスの中間荷電粒子を測定するために、電荷中和法を活用した移動度測定 (IMS)、および電荷検出質量分析 (CDMS) などが行われてきた[3,4]。しかし、これらの測定法は事前にサイズの定まった測定粒子を用意しなくてはならないことや、また測定直径範囲が例えば CDMS では 100 nm 以下などと狭く、広い測定範囲で網羅的に研究を行うことが困難であった。今回我々は、独自に開発してきた、トラップ型気相移動度測定システムを活用し、 $\mu\text{m}$  から 100 nm 以下程度の荷電液滴の移動度測定を行った。更に ESI の液滴サイズと電荷の関係を規定するレイリー限界と、荷電液滴の大気中の移動度を規定する関係式から、移動度からサイズと電荷の関係を考察した。

**【方法 (実験・理論)】** Fig. 1 に測定システムの概略を示す。自作の ESI イオン源に界面活性剤トリトン x とエタノールの 2:1 混合溶媒中に蛍光分子フルオレセイン混入させた試料溶液を導入、ESI キャピラリーに 3000, 3900, 4500V のイオン化電圧を印加し、荷電液滴を生成した。生成した荷電液滴は、直径 3mm の穴あき銅板を 3mm 間隔で積層させ、50 kHz, 2 kVpp 程度のトラップ用高周波電圧、および 2~5 V、1~10 Hz 程度の移動度用低周波電圧を印加した SRIG トラップに捕獲した。捕獲した粒子の挙動は、532 nm の半導体レーザーによる照射と発生した蛍光をデジタルカメラで画像としてとらえることで解析した。

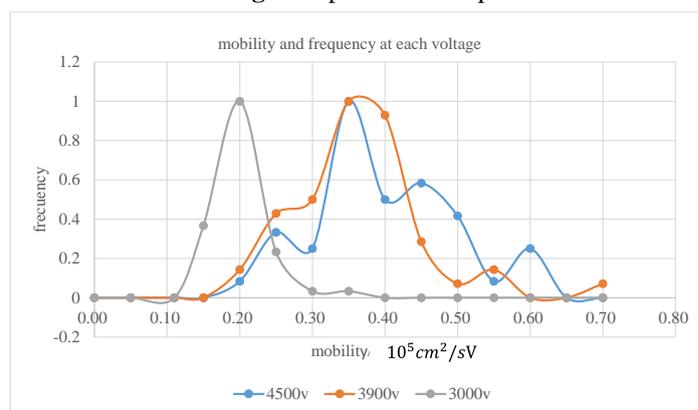
**【結果・考察】** 得られた荷電粒子の移動度分布の ESI 電圧依存性を Fig.2 に示す。3000 V では、一つの正規分布的なピークが得られた。電圧を 3900, 4500V と向上させると移動度が大きな値にシフトし、しかも複数のピークを持つことがわかった。Fig.3 に各 ESI 電圧で得られた、粒子の軌跡を示す。電圧の上昇と共に輝線の太さ及び明るさが減少し、荷電液滴サイズの減少が観測された。現在レイリー限界と、荷電液滴の大気中の移動度を規定する関係式を用いて、サイズと電荷の関係を解析中である。

**【参考文献】**

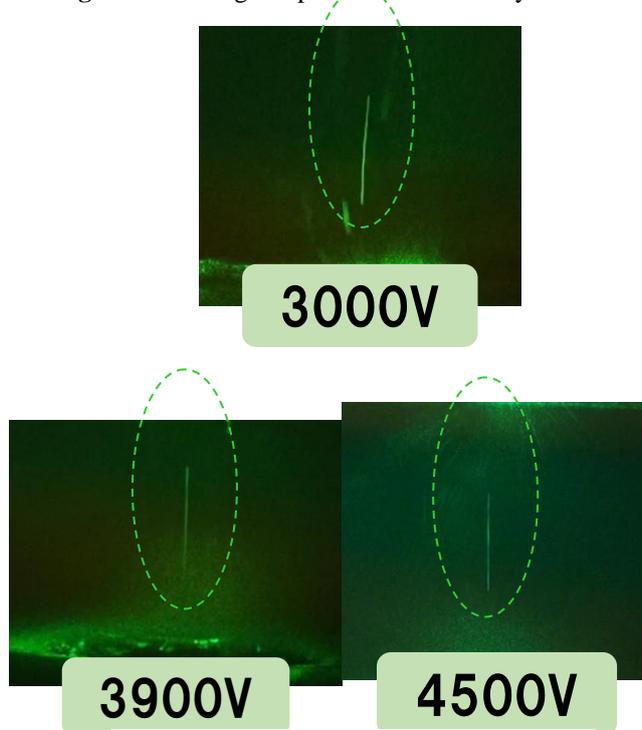
- [1] John B. Fenn *et al. Sci. Rev.* **246**, 4926, pp.64-71 (1989).
- [2] K. Hiraoka, Ed., "Fundamentals of Mass Spectrometry", (Springer-Verlag, New York, 2013), pp. 145-171.
- [3] C. J. Hogan Jr. *et al. J. Phys. Chem. B* **113**, 970, (2009)
- [4] T. Doussineau, *et al. ACS Macro Lett.* **1**, 414, (2012)



**Fig.1. Experiment Setup**



**Fig. 2. ESI Voltage Dependence of Mobility Distribution**



**Fig.3. picture of trapping at each voltage**



## TD-DFT計算による銀クラスター正イオンの 電子励起における集団性の評価

<sup>1</sup>九大院理, <sup>2</sup>放送大, <sup>3</sup>京大ESICB

○藤本 周平<sup>1</sup>, 河野 聖<sup>1</sup>, 荒川 雅<sup>1</sup>, 安池 智一<sup>2,3</sup>, 寺寄 亨<sup>1</sup>

## Collectivity indices of electronic excitations in silver cluster cations evaluated by TD-DFT calculation

○Shuhei Fujimoto<sup>1</sup>, Satoshi Kono<sup>1</sup>, Masashi Arakawa<sup>1</sup>, Tomokazu Yasuike<sup>2,3</sup>,  
Akira Terasaki<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Department of Chemistry, Kyushu University, Japan

<sup>2</sup> The Open University of Japan, Japan

<sup>3</sup> ESICB, Kyoto University, Japan

**【Abstract】** Optical responses of silver cluster cations,  $\text{Ag}_N^+$ , in the size range of  $N = 9-35$  are analyzed by quantum chemical calculation based on TD-DFT. The calculation derives electronic transition energies and oscillator strengths associated with each transition, which are compared with optical absorption spectra measured by photodissociation spectroscopy combined with cavity ringdown measurement for absolute cross sections. The results of calculation well-reproduce size-dependent increase in the oscillator strength (per 5s electron) observed by experiment, which becomes larger as the size grows and approaches a value reported for silver nanoparticles at  $N = 35$ . The computational result is further analyzed to derive a collectivity index,  $n^*$ , for each transition to evaluate the effective number of elementary excitations involved in the transition. The increase observed for  $n^*$  at  $N = 20-30$  is consistent with experimental results, suggesting emergence of collective excitation in these sizes.

**【序】** 銀原子の光吸収は、原子軌道間の電子遷移に起因し、鋭いピークとなる。一方、銀ナノ粒子は、表面プラズモン共鳴に由来する幅広い吸収スペクトルを示し、この光吸収には数多くの素励起が寄与していると考えられている。このような電子励起の質的な変化が、原子が数個から数十個のクラスター領域で起こると考えて研究に取り組んでいる。我々がこれまでに行った銀クラスター正イオン  $\text{Ag}_N^+$  の光解離分光および光閉じ込め分光[1]の結果から、 $N = 20-30$  で励起挙動の変化が示唆されている。これを理論的にも裏付けるために、TD-DFT 計算を行い、励起に含まれる有効素励起数を与える collectivity index,  $n^*$ [2]を用いて電子励起の集団性の評価を試みた。

**【方法】** 密度汎関数法に基づく量子化学計算によって  $\text{Ag}_N^+$  の光学応答を調べ、電子遷移の解析を行った。光学応答計算に先立って基底関数および有効内殻ポテンシャルとして LanL2DZ、交換相関汎関数として B3LYP を用いた構造最適化を行い、得られた構造に関して、長距離での交換相互作用を正確に考慮可能な CAM-B3LYP 汎関数を用いた TD-DFT 法により、遷移エネルギー、遷移振幅および振動子強度を求めた。得られた結果に基づいて、光解離分光の測定結果に対応する 4 eV 近傍の各電子遷移の遷移振幅の解析から collectivity index を求め、励起の集団性を評価した。複数の安定構造が得られた場合は、最安定構造もしくは光解離スペクトルの形状を良く再現する構造を選んでサイズ依存性を議論した。

## 【結果・考察】

(1) **実験結果**：まずこれまでに得られた光解離スペクトルの測定結果について述べる。代表的な結果を Fig. 1 に示すように、 $N \leq 23$  ではサイズ依存性の大きいスペクトルが観測されたのに対し、 $24 \leq N \leq 35$  では 4 eV 近傍にいずれも類似した幅広いピークが観測された。さらに光閉じ込め分光を行って吸収断面積を定量化し、各サイズで最も強い吸収ピークの振動子強度を求め、5s 電子の数で規格化した結果をプロットして、Fig. 2 のように振動子強度のサイズ依存性 (●) を得た。これは、サイズとともに大きくなり、35 量体ではナノ粒子の表面プラズモン共鳴[3]と同程度の 0.3 に達した。吸収スペクトルと振動子強度のサイズ依存性を示すこれらの実験結果から、 $N = 20-30$  で電子の集団励起の発現が示唆された。

(2) **振動子強度の計算結果**：この結果を理論的に裏付けるために行った TD-DFT 計算で得られた遷移エネルギーと振動子強度を、Fig. 1 に青線で示す。特に  $N \geq 23$  の大きなサイズでは遷移エネルギーの計算値は実験値からややずれていたため、低エネルギー側の遷移に注目して、吸収帯に含まれる遷移の振動子強度の合計値を算出した。同様の解析をサイズ毎に行った結果を Fig. 2 に ■ で示す。光解離スペクトルを良く再現した  $N = 11, 12$  では、実験と理論計算の結果が定量的に一致した。他のサイズでは実験と理論の一致は必ずしも完全ではなかったが、サイズに伴って振動子強度が増加する傾向が再現された。

(3) **Collectivity index,  $n^*$  の評価**：さらに、Fig. 2 の振動子強度の算出に用いた各遷移について、励起に関与する素励起数を表す指標  $n^*$  を計算した。Fig. 3 に、 $n^*$  の平均値をサイズ毎に示す。結果にはサイズとともに大きくなる傾向が見られ、振動子強度の増加と類似の挙動を示している。このため、振動子強度の増大に伴って電子の集団性がより顕著になっていると推察した。

このように、振動子強度の増加傾向が観測されたサイズ領域に注目して TD-DFT 計算を行った結果、振動子強度の増大が励起の集団性の発現 ( $n^*$  の増加) を伴っていることが明らかになり、実験で示唆された励起挙動の変化を支持する理論解析結果が得られた。

## 【参考文献】

- [1] A. Terasaki, T. Majima, C. Kasai, and T. Kondow, *Eur. Phys. J. D* **52**, 43 (2009).
- [2] T. Yasuike, K. Nobusada, and M. Hayashi, *Phys. Rev. A* **83**, 013201 (2011).
- [3] T. R. Jensen, M. D. Malinsky, C. L. Haynes, and R. P. Van Duyne, *J. Phy. Chem. B* **104**, 10549 (2000).

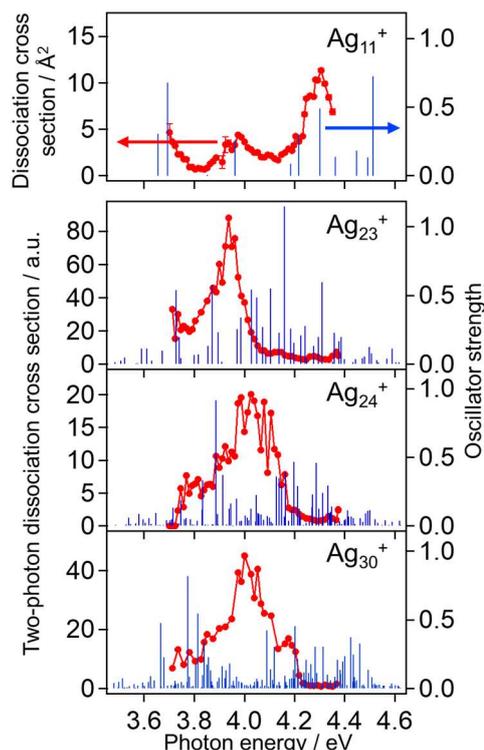


Figure 1. Photodissociation spectra of  $Ag_N^+$  (●) and theoretical transitions indicating oscillator strengths

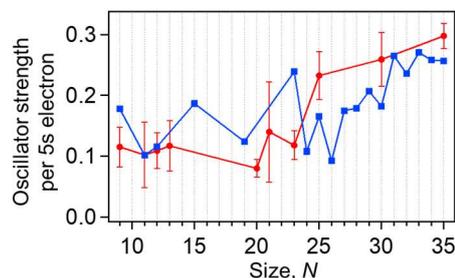


Figure 2. Size-dependent oscillator strengths of  $Ag_N^+$  per 5s electron (●: experiment, ■: TD-DFT)

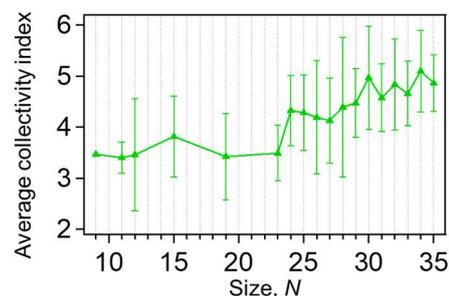


Figure 3. Size dependence of average collectivity index,  $n^*$ , of  $Ag_N^+$  calculated by TD-DFT

## 金属ナノプレートに励起されるプラズモンの対称性とその分光特性

<sup>1</sup>早大院先進理工, <sup>2</sup>早大理工研

○松浦拓哉<sup>1</sup>, 長谷川誠樹<sup>1</sup>, 今枝佳祐<sup>2</sup>, 井村考平<sup>1</sup>

### Symmetry and optical properties of plasmons excited in single metallic nanoplates

○Takuya Matsuura<sup>1</sup>, Seiju Hasegawa<sup>1</sup>, Keisuke Imaeda<sup>2</sup>, Kohei Imura<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Graduate School of Advanced Science and Engineering, Waseda Univ.

<sup>2</sup> Waseda Research Institute for Science and Engineering

#### 【Abstract】

Localized surface plasmon resonances (LSPRs) enhance electromagnetic fields in the vicinity of metallic nanostructures. LSPRs play significant important roles in sensing, nano-optics, and thermal therapy. For further application of the LSPRs, utilizations of various plasmon modes such as multipole and magnetic modes are promising. For that purpose, visualization and characterization of plasmon modes is essentially important. In this study, we visualize plasmon modes in gold hexagonal plates by using a near-field transmission microscopy. We assigned the observed near-field transmission imaging to superpositions of the plasmonic eigen modes. From symmetry analysis based on group theory, the visualized modes are classified to in-plane and out-of-plane modes. We also developed three dimensional near-field imaging apparatus to reveal that spatial distribution of the plasmon modes in detail. We found from 3D near-field imaging that out-of-plane mode confines optical fields more tightly than that for the in-plane mode.

#### 【序】

金属ナノ粒子に励起される局在表面プラズモン共鳴は、微小領域に光を局在化するためナノオプティクスやナノデバイスへの応用が期待される。一次元ナノ構造体に励起されるプラズモンモードは広く研究されている一方、二次元ナノ構造体に励起される高次プラズモンや磁気プラズモンモードに関する研究はあまり進展していない。プラズモンをさらに幅広い分野で応用するためには、二次元ナノ構造体に励起されるプラズモンの立体的な可視化と理解が不可欠である。本研究では、プラズモンの3次元空間特性の可視化を実現する近接場光学顕微鏡 (SNOM) を開発し、それを用いて六角形金ナノプレートに励起されるプラズモンモードの立体的可視化を目的とした。また、群論を用いた対称性の検討から、プレートプラズモンの分極特性を解明することを目的とした。

#### 【方法 (実験・理論)】

化学的に合成した六角金プレートをガラス基板上に分散させ近接場測定試料とした。図 1 に示す近接場プローブ先端と試料表面間の距離  $d$  を制御することで、近接場空間特性の立体的可視化装置を開発した。試料の近接場光学特性は、近接場プローブ開口 (70 - 150 nm) から白色光を試料に照射し、透過光を分光して評価した。粒子内部の固有モードは、二次元無限井戸に閉じ込められた粒子の Schrödinger 方程式を境界条件を考慮して計算した。

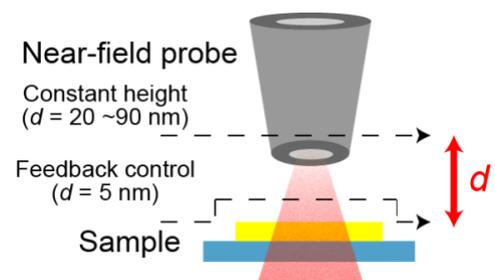


Figure1. Schematic illustration of three dimensional near-field imaging apparatus. Sample-probe distance is defined as  $d$ .

## 【結果・考察】

近接場測定に用いた六角金ナノプレート（SEM）像を図 2(a)に示す。図から、プレートの一辺の長さが 400 nm、また近接場光学顕微鏡の表面形態像計測から厚みが 30 nm であることがわかる。この金ナノプレートの近接場透過スペクトルには、波長 900, 810, 700 nm に共鳴ピークが観測される。図 2(b)に、共鳴波長 900 nm 近傍で測定した金ナノプレートの近接場透過像を示す。明部は、透過光の減少部分を示す。プレートの辺縁部および中心部分に透過光の減少部分が観測され、特徴的な空間パターンが可視化されることがわかる。観測された空間特性の起源を明らかにするため、プレート内部に励起される固有モードの空間特性との比較を行った結果、図 2(b)の空間特性は、図 2(c, d)に示す二つの固有モードの重ね合わせとして説明されることが明らかとなった。これら二つの固有モードは、固有エネルギーが近接するため、近接場観測ではスペクトル分離されず重なりとして観測されたと解釈される。群論を用いた解析から、これらのモードはそれぞれ既約表現  $A_1$  と  $B_2$  に分類され、それぞれ面外および面内方向に分極したプラズモンモードに帰属される。他の共鳴波長においても特徴的な空間分布が可視化され、固有モードの計算との比較からプラズモンモードに帰属されることが明らかとなった。

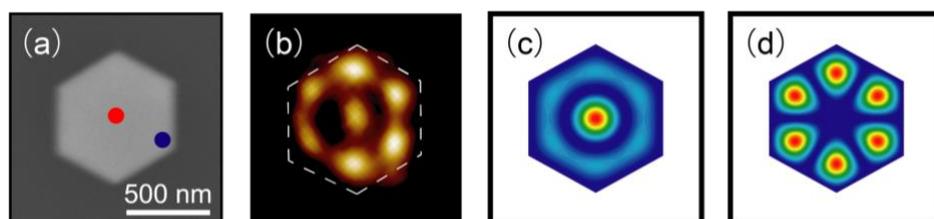


Figure 2. (a) SEM image of single gold hexagonal plate. (b) Near-field transmission image at 900 nm. (c, d) Square moduli of eigenfunction. Eigen energy : (c)  $5.25E_0$ , (d)  $6.66E_0$ . ( $E_0$  is eigen energy of lowest order mode). Irreducible representations of (c, d) are  $A_1$ ,  $B_2$  in  $C_{6v}$  point group, respectively.

図 2(b)で可視化された固有モードの空間特性をさらに詳細に理解するため、試料プローブ間距離を変化させて可視化した近接場透過像を図 3(a, b, c)に示す。興味深いことに、プローブ-試料表面間の距離の増加とともに、プレート中心部分で観測される透過光の減少度合いが小さくなることがわかる。図 3(d)にプレート辺縁部と中心部で測定した透過光強度のプローブ-試料表面間の距離依存性を示す。図から、プレート中心部では二段階の減衰を示し、減衰長がそれぞれ 160, 520 nm である一方、辺縁部では一段階の減衰を示し、その減衰長が 520 nm であることがわかる。中心部において観測される早い減衰は、面外モードに由来すると帰属される。このことは、面外モードが面内モードより早く減衰すること、つまり光閉じ込め効果が高いことを示す。以上のとおり、本研究から金プレートには面内と面外に分極したプラズモンモードが存在することが明らかとなった。また、プラズモンの立体的可視化から、面外モードの光閉じ込め効果が面内モードよりも強いことが明らかとなった。

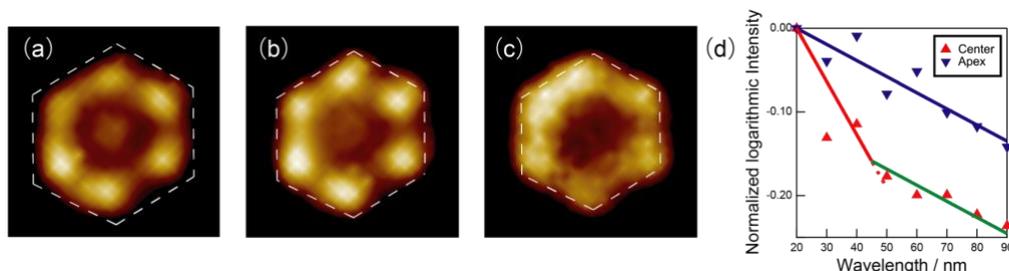


Figure 3. (a, b, c) Near-field transmission images taken at various sample-probe distance: (a) 20, (b) 40, (c) 90 nm. (d) Attenuation slope of extinction intensity at the center and apex of hexagonal plate. Attenuation slopes at apex and center were fitted by single and double exponential decay components, respectively.

## Zn欠損SODの構造変化と反応性に関するQM/MM研究

<sup>1</sup>京府大院生命環境, <sup>2</sup>京大院工学

○小山なつみ<sup>1</sup>, リントゥルオト正美<sup>1</sup>, 山田知明<sup>1</sup>, リントゥルオトユハ<sup>2</sup>

### QM/MM study on conformational change and reactivity of Zinc-deficient SOD

○Natsumi Koyama<sup>1</sup>, Masami Lintuluoto<sup>1</sup>, Chiaki Yamada<sup>1</sup>, Juha M. Lintuluoto<sup>2</sup>

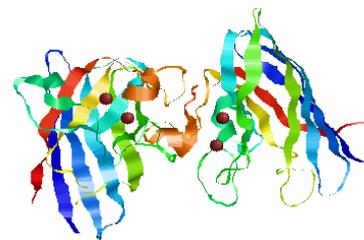
<sup>1</sup> Graduate School of Life and Environmental Sciences, Kyoto Prefectural University, Japan

<sup>2</sup> Graduate School of Engineering, Kyoto University, Japan

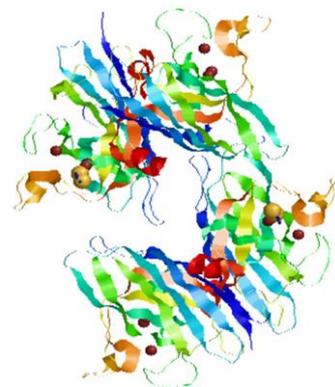
**【Abstract】** Superoxide Dismutases (SODs) protect cells by catalyzing the disproportionation conversion of  $O_2^{\cdot -}$ . There are the three classes of human SODs, and among those SOD1 and SOD3 contain Cu and Zn atoms. Cytosolic SOD1 is a homo dimer, and extracellular SOD3 is tetramer containing two identical homo dimers. Lacking Zn atoms by single point mutation of SOD1 has been reported to be associated with familial amyotrophic lateral sclerosis (fALS). However, SOD from *Mycobacterium tuberculosis* (MtSOD), which structure is similar with SOD1, has no Zn atom and shows the structural stability and reactivity. In previous work, we have revealed the catalytic reaction mechanism of SOD3 and that the Zn atom lowers the redox potential of the Cu atom in the reaction. We performed QM/MM calculations for SOD1 and MtSOD to clarify the role of Zn atoms on SOD1 in this study.

**【序】** 活性酸素除去酵素 (SOD) は生体内に発生する有害物質である活性酸素種  $O_2^{\cdot -}$  を除去する酵素である。ヒトは三種類 SOD1~3 を持ち、そのうち SOD1 と 3 は活性中心に Cu と Zn を含む。Fig. 1 に示す SOD1 はホモ二量体で細胞内に、Fig. 2 に示す SOD3 はホモ四量体で細胞外に存在する。SOD1 の点変異によって亜鉛が欠損、酵素が凝集し fALS が引き起こされると考えられているが、もともと Zn を含まない Cu のみを含む SOD を持つ菌も存在し、Zn イオンの役割の解明が必要とされている [1,2]。一方、SOD3 が唯一糖と結合する SOD であることが知られており、糖尿病患者において、SOD3 によって様々な病気が引き起こされると考えられているが、詳細は解明されていない [3]。

これらの疾病と酵素との関連性について調べるためには、亜鉛の役割や局所的な反応機構だけでなく、凝集、糖結合などの全体構造の変化について調べる必要がある。先行研究において、SOD3 の局所的な反応機構を解明し、その際に Zn イオンが Cu イオンの還元電位を下げ、反応を起しやすくする役割を果たすことを明らかにした。本研究においては SOD1 の反応機構、Zn の役割を解明することを目的とし、SOD1、Zn 欠損 SOD1、MtSOD について QM/MM 計算を行う。



**Fig. 1,** Structure of SOD1 (PDB ID: 1hl5)



**Fig. 2,** Structure of SOD3 (PDB ID: 2jlp)

## 【方法 (実験・理論)】

ヒト SOD1 の X 線結晶構造 (PDB ID: 1h15) からモデルを作成した。Cu と Zn、Cu と Zn に配位するアミノ酸残基 (His46, His48, His63, His71, His80, Asp83, His120) と活性中心のエントランスに位置する Arg143 と Thr137、水 12 個を QM 領域、Cu と Zn から 10 Å の MM 領域を構造緩和した。

QM/MM 計算は ONIOM 法で実行した。QM 領域の Cu と Zn 原子は Stuttgart/Dresden ECP 原子基底関数 (SDD)、アミノ酸原子は 6-31G (d,p) を用いて B3LYP で行った。MM 領域は parm99 を用いた。

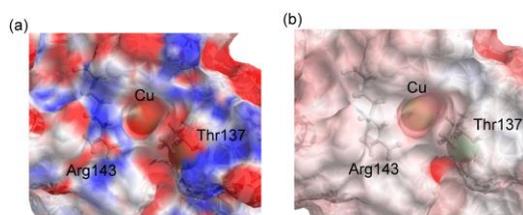
Zn 欠損 SOD1 モデルとして Zn<sup>2+</sup>を H<sup>+</sup>で置換したもの、2H<sup>+</sup>で置換したもの、Zn<sup>2+</sup>を除去したものを作成し、同様の計算を行った。

## 【結果・考察】

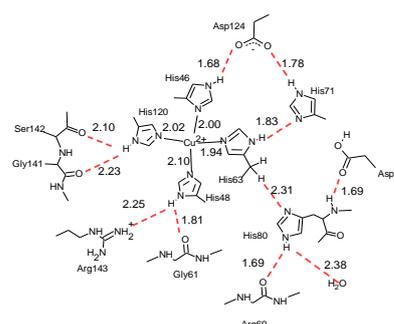
SOD1 の resting 状態及び Zn 欠損 SOD1 の resting 状態 (Cu (II) 酸化状態) について QM/MM 計算を行った。SOD3 では Asp127 は Zn に 2 座配位していたが、SOD1 では単座配位となっていた (Table 1)。また、SOD1 では SOD3 よりも活性中心付近の溶媒露出表面静電ポテンシャル値が低いこと (Fig. 3)、活性中心へのエントランスが狭くなっていることが分かった。このことから、SOD3 と反応機構が異なっている可能性が考えられる。また、Zn 欠損 SOD1 の結果から、Zn の配位子が Zn を失い互いに配座することで安定化し (Fig. 4)、その結果活性中心付近の二次構造が変化することが分かった。今後は SOD1、Zn 欠損 SOD1 の他の状態及び MtSOD についても QM/MM 計算を行う。

**Table 1**, The binding length between metal atoms and the ligand residues (Å)

SOD1	His46	His48	His63	His71	His80	Asp83 Oδ1	Asp83 Oδ2	His120
Cu	1.99	2.10	1.92	—	—	—	—	2.02
Zn	—	—	1.98	2.00	2.38	1.91	3.51	—
SOD3	His96	His98	His113	His121	His124	Asp127 Oδ1	Asp127 Oδ2	His163
Cu	2.04	2.01	1.98	—	—	—	—	2.05
Zn	—	—	2.04	2.12	2.12	2.15	2.16	—



**Fig. 3**, The electrostatic potential map on the molecular surface (a) and the solvent-accessible surface (b) of SOD1



**Fig. 4**, The structure around the reaction center of Zn-lacking SOD1

## 【参考文献】

- [1] Perry J. *et al.* *Biochim, Biophys. Acta, Proteins Proteomics* 2010, **18-4**(2), 245-262.
- [2] Spagnolo L. *et al.* *J. Biochem., Mol Biol.* 2004, **279**(32), 310-326.
- [3] Mohammadi K. *et al.* *Cardiovasc. Diabetol.* 2015, **14**(1), 845-855.

## リパーゼのエナンチオ選択性の発現に関する量子化学的反応機構解析

九大院総理工

○汐見彩花, 折本裕一, 青木百合子

## Quantum Chemistry Approach to the Reaction Mechanism for Enantioselectivity of Lipase

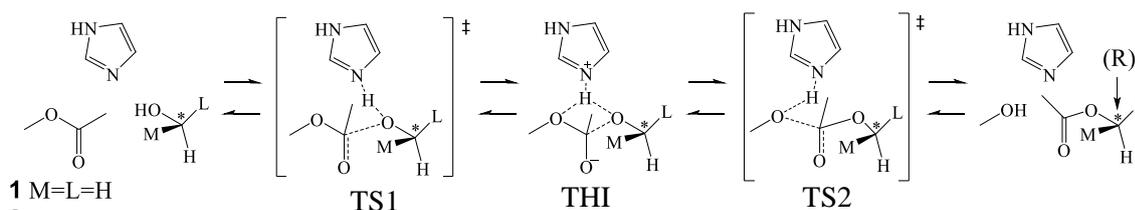
○Ayaka Shiomi, Yuuichi Orimoto, Yuriko Aoki

Interdisciplinary Graduate school of Engineering Sciences, Kyushu University, Japan

**【Abstract】** In order to use an enzymatic reaction for asymmetric synthesis of compounds, it is important to understand the mechanism of enantioselectivity by enzyme from microscopic viewpoint. In this study, quantum chemistry (QC) approach was applied to clarify the enantioselective lipase-catalyzed acylation reaction of alcohol. This reaction was considered to be a two-step process through two transition states (TSs) and tetrahedral intermediate (THI), that is, acyl enzyme—alcohol bounding step (TS1) and the next detachment of acylated alcohol from the enzyme (TS2). Previous report by other group using semi-empirical calculations showed the existence of THI and enantioselective TS2 step. We analyzed the reaction mechanism by higher-level QC calculations than the previous report. Our results proposed more efficient reaction pathway without THI, and implied the importance of tryptophan around the active site for the enantioselectivity.

**【序】** 酵素反応を化合物の不斉合成に役立てるには、エナンチオ選択性の反応機構を微視的な立場から解明することが重要である。本研究では量子化学的手法により、加水分解酵素リパーゼを触媒とするアルコールのエナンチオ選択的アシル化反応の機構解明を試みた。半経験的計算レベル(PM3)で行われた従来研究<sup>[1]</sup>では、本反応はアシル酵素とアルコールの結合段階(遷移状態(TS1))の後、四面体中間体(THI)を経てアシル化されたアルコールが酵素から脱離(TS2)する 2 段階反応(Scheme 1)からなり、TS2 がエナンチオマーの識別段階であると報告されている。本研究ではより高精度な量子化学計算による反応機構の解明に取り組み、さらに当グループ開発のスルースペース/ボンド解析法<sup>[2]</sup>により軌道相互作用の観点からエナンチオマー識別機構を明らかにしていく。

**【方法】** リパーゼによるアルコールのエナンチオ選択的アシル化反応のモデルとして、イミダゾールを触媒としたメチルアセテートとメタノールのエステル交換反応(1:M=L のためキラル中心は消失)を用いた(Scheme 1)。遷移状態計算を行い、振動解析、IRC(Intrinsic Reaction Coordinate)計算により反応経路を確認した。1-フェニルエタノールのエナンチオ選択的アシル化反応(2)についても同様に計算を行い、エナンチオ選択性の発現機構解明に取り組んだ。



1 M=L=H  
2 M=Methyl, L=Phenyl

Scheme 1. Reaction of transesterification between alcohol and methyl acetate.<sup>[1]</sup>

**【結果・考察】** 先行研究<sup>[1]</sup>との比較のため、PM3とB3LYP/6-31G(d)の2つの計算レベルで得たモデル反応(1)のEnergy ProfileをFig. 1、2にそれぞれ示した。PM3(Fig.1)では中間体THIを通る2段階反応が得られたが、B3LYP/6-31G(d)(Fig.2)ではTHIのないより効率的な1段階反応という結果を得た。近年、同じ触媒3残基をもつセリンプロテアーゼについてTHIの有無が議論となっており<sup>[3]</sup>、リパーゼについても同様に中間体を通過しない反応経路の可能性を本結果は示唆している。ここで1段階反応(Fig.2)のTSは、2段階反応(Fig.1)のTHIとTS2の中間的構造であることも分かった。

実験によると1-フェニルエタノールのエナンチオ選択的アシル化反応では、S体よりもR体の反応速度が大きい<sup>[1]</sup>。今回モデル反応(2)の計算で得たR体(R-TS)とS体(S-TS)の活性化エネルギーを比較すると(Table 1)、基底関数が大きくなるとともに、S体に対するR体の優位性が顕著になった。ここで、フェニル(Ph)基が上方向を向いているR-TSと比べて、S-TSではPh基がやや下(手前)方向を向いている(Fig.3)。酵素内では活性部位の周囲にあるTryptophan(Trp)との反発のため(Fig.4)、S-TSは実際には取りえない配座である。そこで、Ph基が上方向を向いたS体の準安定な遷移構造(MetaS-TS、Fig.3)とR-TSを比較するとR体の優位性はさらに増大した(Table 1)。さらに熱補正によるGibbs自由エネルギーを考慮しても一部例外もあるがおおよその傾向は変わらないことが分かった。今後、実際にTrpを含む周囲構造を取り込んだモデル(Fig.4)に対してエナンチオ選択性に作用しているアミノ酸残基などを詳細に解析していく。

**Table 1.** Activation energy (kcal/mol) for R-TS, S-TS and MetaS-TS

		$\Delta E^{a, b)}$	$\Delta G^{a, b, c)}$
B3LYP /6-31G(d)	R-TS	43.4 (0.0)	48.0 (0.0)
	S-TS	43.0 (-0.4)	47.5 (-0.5)
	MetaS-TS	45.0 (+1.6)	48.2 (+0.2)
B3LYP /6-31G(d,p)	R-TS	45.9 (0.0)	48.8 (0.0)
	S-TS	43.7 (-2.2)	47.7 (-1.1)
	MetaS-TS	45.8 (-0.1)	50.5 (+2.0)
B3LYP /6-31+G(d)	R-TS	45.4 (0.0)	50.1 (0.0)
	S-TS	45.8 (+0.4)	51.5 (+1.4)
	MetaS-TS <sup>d)</sup>	46.5 (+1.1)	52.0 (+1.9)
B3LYP /6-31+G(d,p)	R-TS	45.5 (0.0)	52.1 (0.0)
	S-TS	46.8 (+1.3)	52.4 (+0.3)
	MetaS-TS <sup>d)</sup>	47.5 (+2.0)	52.2 (+0.1)

a) Energy difference between reactant and TS. b) Parentheses show relative energy to R-TS. c) Gibbs free energy (298 K, 1atm) calculated by thermal correction of total energy. d) Single point calculation for modified model based on S-TS structure because no TS stationary point was found for the focused conformation.

**【参考文献】** [1] T. Ema, J. Kobayashi, S. Maeno, T. Sakai, and M. Utaka, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **71**, 443 (1998). [2] A. Imamura, H. Sugiyama, Y. Orimoto, and Y. Aoki, *Int. J. Quantum Chem.*, **74**, 761 (1999). [3] J. Á. M.-González, M. González, L. Masgrau, and R. Martínez, *ACS Catal.* **5**, 246 (2015).

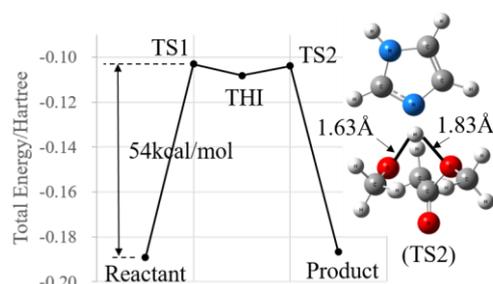


Fig 1. Energy Profile (PM3).

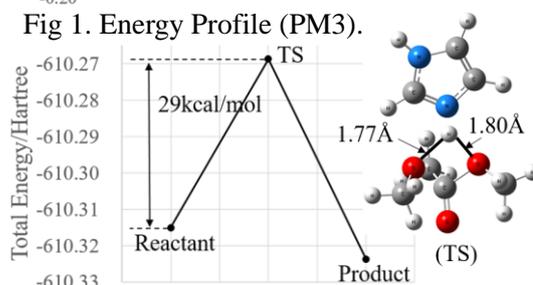


Fig 2. Energy Profile (B3LYP/6-31G(d)).

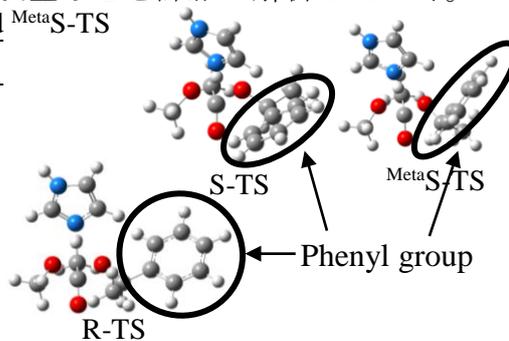


Fig 3. Structures for R-TS, S-TS, and MetaS-TS

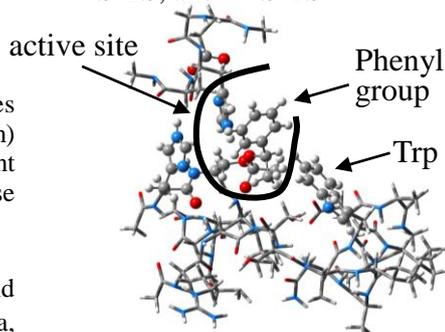


Fig 4. TS model containing the surrounding structure around active site in lipase (PDB: 4TGL).

## 高開口数かつ広視野のクライオ対物鏡

東工大 物理

○石井 啓暉、虎谷 泰靖、藤原 正規、石田 啓太、藤芳 暁、松下 道雄

## Cryogenic reflecting objective with a high numerical aperture and wide field of view

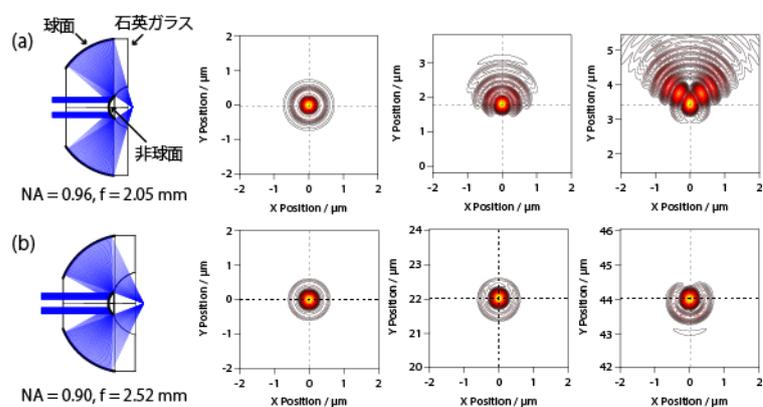
○Takaki Ishii, Yasuharu Toratani, Masanori Fujiwara, Keita Ishida, Satoru Fujiyoshi, Michio Matsushita

*Department of Physics, Tokyo Institute of technology, Japan.*

**【Abstract】** Fluorescence microscopy is capable of imaging noninvasively of biomolecules with a single-molecule sensitivity. However, 3D imaging of individual biomolecule with a molecular resolution is challenging. We have developed fluorescence microscopy of individual molecules under cryogenic conditions. For the observation, we designed a cryogenic reflecting objective with a high numerical aperture and wide field of view. The cryogenic reflecting objective is composed of an aspherical mirror and a spherical mirror. Because two mirrors are constructed on a single-component fused silica lens, the cryogenic reflecting objective works in superfluid helium. By using aspherical mirror, its numerical aperture is 0.90 and its field of view is larger than  $80 \times 80 \mu\text{m}^2$  by optical simulation. We measured fluorescence imaging of individual Alexa750 molecules for  $30 \times 30 \mu\text{m}^2$  with the cryogenic reflecting objective. The observed fluorescence spots were nearly diffraction-limited shape.

**【序】** 蛍光顕微鏡は、生体分子を非侵襲かつ1分子の感度でイメージングすることが可能である反面、生体分子の動きによって解像度が約百 nm に制限されている。このため、大きさが数 nm である個々の生体分子同士の相互作用を3次元イメージングすることは難しい。そこで、我々は極低温で生体分子の動きを凍結させて観察する、クライオ蛍光顕微鏡を開発している。ここで重要となるのが、クライオ顕微鏡に適した対物レンズ(対物鏡)を開発することである。この対物鏡は顕微鏡の画像ドリフトを抑えるために試料と共に冷却しても使用でき、また、1分子からの微弱な蛍光を効率よく集めるために、対物鏡の開口数 NA を大きくする必要がある。一世代前の対物鏡では高 NA を実現するために視野が狭くなっていた。そこで我々は設計を見直し、高 NA を維持しながら  $80 \times 80 \mu\text{m}^2$  という広視野の対物鏡を開発したので報告する。

**【設計】** 図 1(a)左は一つ前の世代のクライオ対物鏡である。この対物鏡は図のように球面と非球面を持つ石英レンズを研磨し、その表面にアルミを真空蒸着したものである。2つの鏡が一体成型されているため液

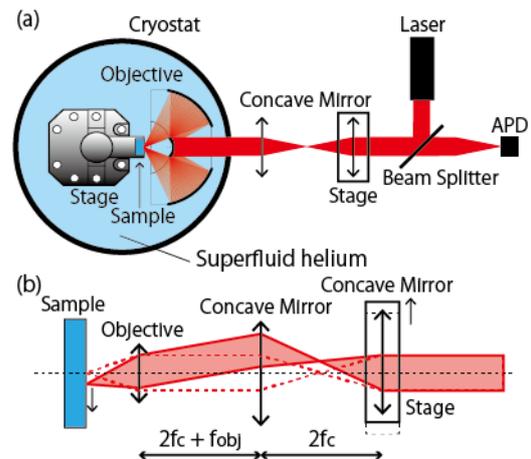


**Figure1.** Optical simulation for field of view of cryogenic reflecting objectives.

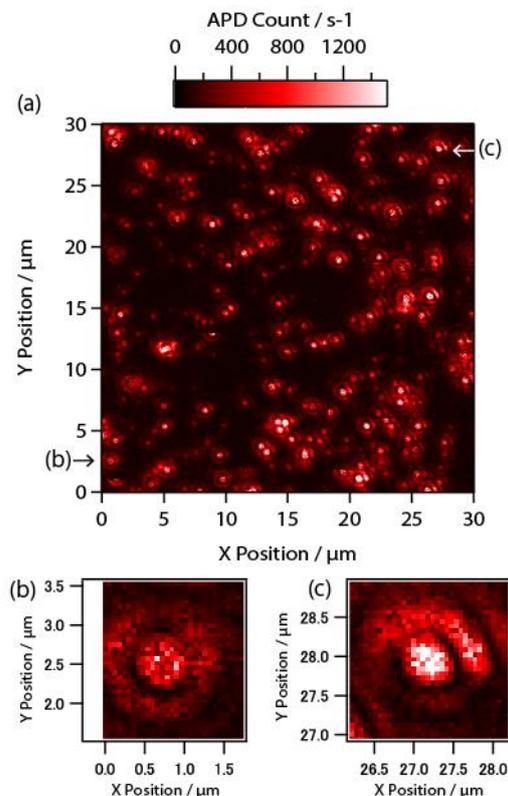
体ヘリウム温度でも使用可能である. 非球面鏡を用いることで、空気中での開口数 NA が 0.96 とほぼ理論限界(1.0)に近い値となっている. また、鏡を用いているため色収差がゼロである. しかし、このクライオ対物鏡は視野が数  $\mu\text{m}^2$  であるという問題があった. 図 1(a)右は対物鏡の視野の光学シミュレーションである. 焦点( $0\mu\text{m}, 0\mu\text{m}$ )に光を集めた時は理想的なスポットとなるのに対して、 $Y=2\mu\text{m}, 3\mu\text{m}$  と離れるとスポットは大きく崩れてしまうことが分かる. つまり、この対物鏡の視野は  $1 \times 1\mu\text{m}^2$  となる. 哺乳類細胞は小さいものでもその大きさが  $10 \times 10\mu\text{m}^2$  なので、観察を行うには視野が足りない. そこで、高開口数を維持しつつ広い視野も確保したクライオ対物鏡を設計した. その結果を図 1(b)で示す. 図 1(b)右は対物鏡の視野の光学シミュレーションで、焦点から  $40\mu\text{m}$  離れた位置でも中心ディスクがほぼ崩れていないことが分かる.

**【実験方法】** クライオ蛍光顕微鏡の概略図を図 2(a)に示す. 図中の矢印は凹面鏡を表す. レーザーからの励起光をビームスプリッターで反射し、レーザースキャン機構を持った凹面鏡(焦点距離  $f_c$ )を経由してクライオスタットに窓から入射する. クライオスタット内のクライオ対物鏡(焦点距離  $f_{obj}$ )で励起光を絞り、焦点位置にある試料に照射する. 試料からの蛍光は励起光の逆経路を通りビームスプリッターを透過して APD で検出する. 顕微鏡内の光学系は色収差を考えて、全て鏡で統一されている. 対物鏡と試料は 1 つのホルダーに固定された状態でクライオスタット内に配置されているため、試料を広い範囲で観察するためには試料とクライオ対物鏡の焦点の位置関係を変えるために走査が必要である. 励起光を走査するレーザースキャン機構は、図 2(b)で示すように 2 枚の凹面鏡から成り立っている. 1 次元に動作可能なステージを 2 つ用いて凹面鏡を平面内に動かすことで、クライオ対物鏡に入射する平行光の角度を変化させ試料への照射位置を変える. 試料を走査するサンプルスキャンは、試料を載せた 3 軸直動ステージを動かすことで行う.

**【結果】** 新型のクライオ対物鏡を用いて、レーザースキャンで蛍光イメージングを行った結果が図 3 である. 試料は Alexa Flour 750 である. 図 3(a)は  $30 \times 30\mu\text{m}^2$  の範囲を走査したものである. 図 3(b),(c)は画像の両端のスポットを拡大したものである. ここから、画像の範囲内では 1 分子からの蛍光スポットの形が崩れることなくイメージングできていることが分かった.



**Figure2.** (a) Setup of cryogenic fluorescence microscopy. (b) Optical principle of laser scanning.



**Figure3.** (a) Laser-Scanning Fluorescence imaging of individual Alexa750 molecules. (b) Dye at ( $0.75\mu\text{m}, 2.55\mu\text{m}$ ). (c) Dye at ( $27.20\mu\text{m}, 27.95\mu\text{m}$ ).

## ONIOM法を用いた[2Fe-2S]フェレドキシンの水素結合とイオン化ポテンシャルの関連に関する理論研究

阪大院基礎工

○江良伊織, 多田隼人, 青木笙悟, 寺本玲奈, 北河康隆, 中野雅由

### Theoretical Study on the Relationship between Hydrogen Bonds and Ionization Potential of [2Fe-2S] Ferredoxin Using ONIOM Method

○Iori Era, Hayato Tada, Shogo Aoki, Rena Teramoto,  
Yasutaka Kitagawa, Masayoshi Nakano

*Department of Engineering Science, Graduate School of Osaka University, Japan*

**【Abstract】** The electron-transfer proteins play an important role in the redox reactions in biological systems. Some of them utilize the Iron-Sulfur clusters as their active sites. It has been suggested that their redox potentials are well controlled by hydrogen bonds around the active sites from the experimental studies on the structure-function relationship. However, a mechanism of the control has not been clarified. In this study, we focus on the active site of 2Fe-2S ferredoxin. We have constructed several models and have elucidated a relationship between ionization potentials and hydrogen bonds by density functional theory (DFT) calculations and ONIOM calculations. The results indicate that the ionization potentials are in proportion to the number of the hydrogen bonds around the active site. It is expected that a single hydrogen bond reduces the ionization potential by about 0.27 eV.

**【序】** 近年、光合成メカニズムの解明にむけて、生体内の酸化還元システムが注目を集めている。また、生体内で電子伝達を担う機能物質を模倣し、人工的な触媒反応に応用しようとする研究も行われている。電子伝達タンパク質の一つであるフェレドキシン(Fd)は、鉄-硫黄(Fe-S)クラスターを活性中心に有し、生体内で特定の酸化状態をとる。本研究で扱う[2Fe-2S]Fdは酸化状態 $[\text{Fe}_2\text{S}_2(\text{Cys})_4]^{2+}$ 、還元状態 $[\text{Fe}_2\text{S}_2(\text{Cys})_4]^{3-}$ のみが存在する。[2Fe-2S]Fdにはプラント型、アドレノドキシニン型などの種類があるが、同じ構造の活性中心を持つにも関わらず酸化還元電位が異なることが知られている。しかし、酸化還元電位が制御される機構については未だ不明な点が多い。この酸化還元電位の変化は、活性中心に含まれる2Fe-2Sクラスターのイオン化ポテンシャル(IP)変化が主たる原因であることが報告されており[1]、その機構として、クラスター周辺の硫黄原子がペプチド結合由来のN-Hと $[\text{S}\cdots\text{H}-\text{N}]$ 型の水素結合を形成することが示唆されている。しかし、X線構造解析結果から推定されているだけにとどまり、具体的な証明はなされていない。実験的には配位子のもたらす水素結合の効果と、周囲に存在する水分子がもたらす水素結合の効果を分けて考えることは難しい[2]。他方、当研究グループでは高電位鉄タンパク質において水素結合が[4Fe-4S]活性中心に及ぼす静電的な寄与を量子化学計算より明らかにしてきた[3]。そこで本研究では、2Fe-2S活性中心付近の水素結合の効果に着目し、水素結合とIPの関係を密度汎関数法(DFT)計算とONIOM法によって調べた。

**【計算方法】** *Anabaena* PCC7119由来の酸化型[2Fe-2S]Fd(PDB ID: 1QT9)の構造を用いてモデルを構築した(Fig. 1)。活性中心周囲の水素結合がもたらす影響を調べるために、[2Fe-2S]クラスターと、周辺の水素結合しているアミノ酸残基を含んでいるモデ

ルを構築した[3]。モデル構造に取り入れるアミノ酸残基の数や種類を変えていくことにより、各水素結合が IP に及ぼす影響を調べた。計算手法は DFT 法を用い、汎関数として B3LYP を用いた。活性中心のスピンの分極を考慮するために、スピン非制限型計算を実行した。基底関数は、S に関しては 6-31+G\*、その他の原子においては 6-31G\*を用いた（水素の部分構造最適化の際は Fe、C、H に対しては 6-31G、N、O に対しては 6-31G\*、S に対しては 6-31+G\*を用いた）。また、活性中心周囲のタンパク場がイオン化ポテンシャルに及ぼす影響を調べるために、タンパク質全体を含んだ ONIOM 計算も行った。すべての計算において Gaussian 09 を用いた。

【結果・考察】IP は上述の酸化型構造で計算した酸化状態と還元状態のエネルギーの差 ( $E_{ox} - E_{red}$ ) から求めた。水素結合を含まないモデル(Fig.1 (1))での IP は  $-5.06 \text{ eV}$  であったのに対し、全ての活性中心周囲の水素結合を含んだモデル(Fig.1 (2))の IP は  $-1.62 \text{ eV}$  となった。詳細な解析の結果、これは、水素結合によってクラスター周辺に正の静電場が作られることによりクラスターの負電荷が中和され、その結果、還元状態が安定化されたことが原因であることがわかった。活性中心の周囲には複数の水素結合があるが、それぞれの効果を調べるために、個々の水素結合のみを含むモデル構造を構築し IP を求めた。すると、それぞれの水素結合が活性中心の IP に与える変化量には違いがあまり見られなかった。他方、水素結合の数に対して IP をプロットすると Fig. 2 のようになった。この結果より、水素結合の数が増えるほど、還元状態が安定化され、活性中心の IP が正の方向に移動することが示された。また水素結合 1 つあたり  $0.27 \text{ eV}$  程度 IP を変化させることも明らかとなった。

これらの結果より、酸化還元電位は活性中心付近の水素結合の数により変化させることができ、新規触媒の設計指針となりうることが明らかになった。本研究では、タンパク質による場の効果をさらに考察するために、ONIOM 法を用いてタンパク質全体の計算も実行した。その結果の詳細は当日報告する。

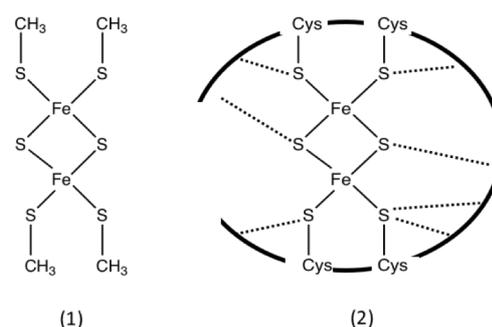


Figure 1. Model structures: (1) model excluding hydrogen bonds, and (2) model including hydrogen bonds of the amino residues. Dotted lines express the hydrogen bonds.

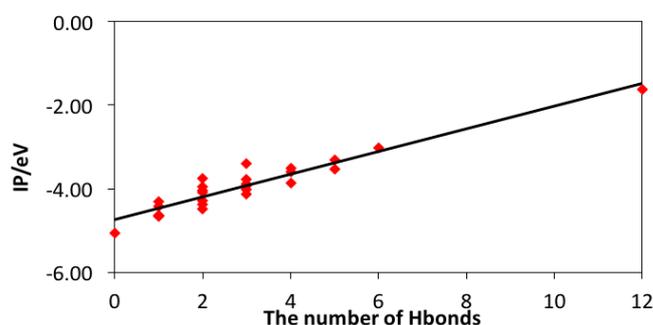


Figure 2. Number of hydrogen bonds vs. ionization potential.

### 【参考文献】

- [1] L. Noodleman *et al.* *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 1923(2003).
- [2] James A. Birrell *et al.* *Biochemistry.* **55**, 4344(2016).
- [3] Y. Kitagawa *et al.* *Int. J. Quant. Chem.* **108**, 2881 (2008); *Quant. Sys. Chem. Phys.* **26**, 345 (2012).