

4P061

液滴分子線赤外レーザー蒸発法を用いたシトクロム *c* の気相分光

学習院大院

○中村優里, 河内宣志, 浅見祐也, 河野淳也

Gas phase spectroscopy of cytochrome *c* isolated by using an infrared-laser ablation of droplet beam.

○Yuri Nakamura, Norishi Kawauchi, Hiroya Asami, Jun-ya Kohno

Department of Chemistry, Gakushuin University, Japan

【Abstract】 Molecular structure of protein is strongly affected by the existence of water molecules. Therefore, the aqueous solvent effect toward protein has been investigated in various areas. Although the simplest method is a structural comparison between gas phase and liquid phase, gas phase spectroscopy of protein is not easy because the sample concentration is extremely low in the gas phase. In this study, cytochrome *c* (Cyt *c*), which is one of heme proteins, was isolated in the gas phase by using an IR-laser ablation of droplet beam. The valance-selected [Cyt *c*]²⁺ ion in a quadrupole ion trap electrode was irradiated with UV-Vis laser (300-650 nm) for the measurement of its photodissociation spectrum. As a result, characteristic absorption bands related to heme structure (α and $n \rightarrow \pi^*$) are additionally observed in the gas phase, which differs from those (Soret and β) in the aqueous solution.

【序】 タンパク質は巨大な分子構造を持ちながら、生体環境で特異な機能を発現する生体高分子である。この時、周囲に存在する水分子はタンパク質構造の安定性に大きく寄与しており、水分子の有無でその安定構造は劇的に変化する。そのため、タンパク質の構造と機能の本質を理解するためには、水溶液中での構造と気相中での構造を比較することが重要となる。本研究では生体環境から切り離された気相中でのタンパク質構造を調べるため、液滴分子線赤外レーザー蒸発法を用いてヘムタンパク質シトクロム *c* (Cyt *c*) を気相単離し、四重極型イオントラップ装置を用いて [Cyt *c*]²⁺ イオンのみを選択的にトラップした。トラップした [Cyt *c*]²⁺ イオンの紫外 - 可視光解離分光測定を行うことで気相中での Cyt *c* の構造情報を得た。さらに水溶液中での紫外 - 可視光吸収スペクトルとの違いから気相中と水溶液中の Cyt *c* 構造の違いを議論した。一般的にヘムタンパク質は、波長 400 nm 付近に Soret 帯と呼ばれる非常に強い吸収帯をもつ。この Soret 帯の長波長側には α 、 β および $n \rightarrow \pi^*$ 帯という 3 種の特徴的な吸収帯が存在する [1]。これらはヘムの酸化還元反応、pH 変化、変性剤の有無によって鋭敏に変化する。そこで本研究では、これらの吸収帯が観測される 300-650 nm の範囲で分光測定を行った。

【実験】 100 μ M の Cyt *c* 水溶液を液滴ノズルから直径約 70 μ m の液滴として大気中に射出した。生成した液滴を 3 段階の差動排気を通して高真空中 ($\sim 2 \times 10^{-6}$ Torr) に導入した。飛行時間型質量分析計のリング電極内部に到達した液滴に赤外レーザー光 (3591 cm^{-1} , 7.3 mJ/pulse) を照射することで溶媒を蒸発させ、液滴中の Cyt *c* イオンを気相単離した。リング電極に RF 電圧 (130 kHz, 1.2 kV_{p-p}) を印加することにより [Cyt *c*]²⁺ イオンを価数選択的トラップした。70 ms のトラップ時間経過後に加速電極にパルス電圧を加えてイオンを加速し、リフレクトロン型の飛行時間型質量分析計を用いて質量スペクトルを測定した。また、トラップした気相 [Cyt *c*]²⁺ イオンに紫外 - 可視光 (300-650 nm, 2.9-29 mJ/pulse) を照射し、光解離信号を観測した。

【結果・考察】 トラップした[Cyt c]²⁺に紫外 - 可視光を照射した結果、光解離信号としてヘムイオン(616 m/z)、Fe⁺、H⁺ (H₂O)_n (n=1-5)がフラグメントイオンとして観測された。波長 405 nm のレーザー光を照射したときに生成するヘムイオンの面積強度と可視レーザー強度に対する依存性を図 1 に示す。横軸、縦軸はそれぞれレーザー強度、ヘムイオンの面積強度の自然対数をとったものである。図 1 の傾きから[Cyt c]²⁺の光解離は一光子過程が支配的であることが明らかになった。次に、ヘムイオンをモニターして測定した気相[Cyt c]²⁺の紫外 - 可視光解離スペクトルと Cyt c 水溶液の吸収スペクトルを図 2 に示す。Cyt c 水溶液の吸収スペクトルでは Soret 帯、β 帯がそれぞれ 410、530 nm に観測された。一方、気相[Cyt c]²⁺イオンの光解離スペクトルでは Soret 帯に帰属できる~385 nm のピークに加え、470-650 nm に溶液のスペクトルより長波長に広がるブロードなピークが観測された。Soret 帯(~385 nm)では吸収スペクトルに比べて気相中のスペクトルは短波長側にシフトした。Soret 帯のピークの左にある肩(~350 nm)は吸収スペクトル、紫外 - 可視光解離スペクトルの両方で観測されている。470-650 nm の範囲では、水溶液中では β 帯のみが観測されたのに対し、気相では α 帯 (575-620 nm)、n→π*帯 (620-650 nm)も観測された。このようなスペクトルの形状変化は、Cyt c 周囲の(1) pH が中性から酸性に変化する、もしくは(2) ナトリウムイオンや塩化物イオンなどのイオン濃度が上昇する際に顕著に観測される[2]。いずれの状態も Cyt c 内の α - ヘリックス構造がランダムコイル構造に変化することに伴って、ヘムに配位するヒスチジン残基の結合状態の変化と鉄イオンのスピン状態の変化を生じる[2]。本研究では気相環境での Cyt c を標的としている点や、比較的低価数の Cyt c イオンを観測している点を踏まえると、後者の要因が主にスペクトル形状の差異に影響していると考えられる。今後は β 帯、α 帯、n→π*帯でのレーザー強度依存性を調べ、解離スペクトル内での相対強度の比較を試みる。また、気相 Cyt c 内のヘム構造を詳細に解明するために、共鳴ラマンスペクトルの測定を行う予定である。

【参考文献】

- [1] M. R. Dayer, A. A. Moosavi-Movahedi, M. S. Dayer., *Protein & Peptide Letters*, **17**, 473 (2010).
- [2] M. coletta, H. Costa, G. D. Sanctis, F. neri, G. Smulevich, D. L. Turner, H. Santos, *The Journal of Biological Chemistry*, **272**, 24800 (1997).

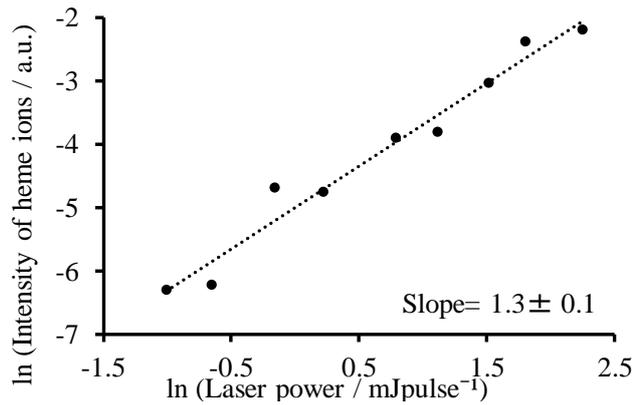


Fig.1 Intensity of heme ions as a function of visible laser (405 nm) power.

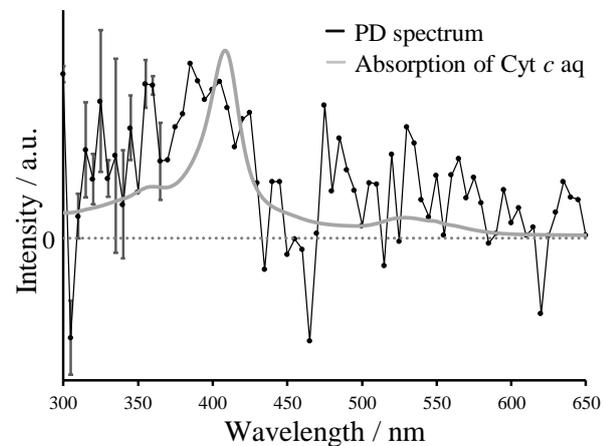


Fig.2 A photodissociation(PD) spectrum obtained from gas phase Cyt c and an absorption spectrum of aqueous Cyt c solution.

4P062

熱応答性高分子を用いた水熱条件での金-白金合金ナノ粒子の合成

¹千葉大院理, ²宇都宮大院工
○鈴木拓也¹, 上原伸夫², 森田剛¹

Synthesis of Au-Pt alloy nanoparticles with thermoresponsive polymer under hydrothermal conditions

○Takuya Suzuki¹, Nobuo Uehara², Takeshi Morita¹

¹ Graduate School of Science, Chiba University, Japan

² Department of Material and Environmental Chemistry, Graduate School of Engineering, Utsunomiya University, Japan

【Abstract】

We synthesized Au-Pt alloy nanoparticles under hydrothermal conditions using phase transition of thermoresponsive polymer. Heat treatment of a mixture of Au and Pt nanoclusters conjugated with thermoresponsive polymer led to formation of Au-Pt alloy nanoparticles due to dehydration of the polymer. Since the products had the peak around 260 nm in UV-vis absorption spectrum, structure of the synthesized Au-Pt alloy nanoparticles was determined to be solid solution. We characterized the products by transmission electron microscope (TEM), scanning transmission electron microscope (STEM) and energy dispersive X-ray spectrometry (EDS). TEM images verified the products had the size of 10~30 nm and STEM-EDS clarified composition ratio of Au and Pt. It is concluded that Au-Pt alloy nanoparticles are synthesized utilizing the present method under hydrothermal conditions without any chemical reduction processes.

【序】

金属ナノ粒子はバルクと異なる光学的性質や触媒活性を示し、現在その利用が進んでいる。例えば、金ナノ粒子はその光学的性質を活かして古くから着色材として用いられてきた。また、白金ナノ粒子は比表面積の増加に伴う触媒活性の向上により工業用触媒としてよく利用されてきた。その金属ナノ粒子の新たな合成法として、分散-凝集状態の転移をもつ熱応答性高分子を用い、ナノクラスターを粒径 10~100 nm のナノ粒子に融合成長させる手法が開発された。これはナノプロセッシングと呼ばれ、^[1]その融合成長過程について解明が進められた。^[2]一方、合金ナノ粒子を合成する手法は多数報告されているが、本手法は合金を合成する段階において化学的還元を必要としないため、金属ごとに異なる酸化還元電位は合金構造には影響しない。また、ナノクラスターの混合溶液の調製により種々の元素を組み合わせた合金ナノ粒子を合成でき、その合金組成を自在に制御できる可能性がある。本研究では、金-白金合金ナノ粒子を合成し、その粒径や合金組成、形状を制御することを目的としている。

【方法 (実験・理論)】

①Au ナノクラスター溶液の調製

四塩化金酸四水和物にテトラエチレングリコールを加えたのち、水素化ホウ素ナトリウムを加え 25 °C で 6 時間攪拌した。その後得られた溶液をシリカゲルカラムに通して粒径約 2 nm の Au ナノクラスター溶液を得た。

②Pt ナノクラスター溶液の調製

六塩化白金酸六水和物にクエン酸三ナトリウムを加え 100 °C で 2 時間還流し、粒径約 2 nm の Pt ナノクラスター溶液を得た。

③合金ナノ粒子の合成

①、②で合成した各ナノクラスター溶液と熱応答性高分子(p-NIPAM)の混合溶液を調製し、沸騰を防ぐため圧力を 2 MPa 程度に保ったまま 100~200 °Cの種々の温度で加熱した。その後溶液の温度が 50 °C程度になるまで放冷したのち、水冷して反応を終了させた。また、紫外可視(UV-vis)吸収スペクトル、透過型電子顕微鏡(TEM)観察、走査型電子顕微鏡(STEM)観察、およびエネルギー分散型 X 線分析(EDS)によって合成したナノ粒子を評価した。

【結果・考察】

Fig. 1 に a) 加熱前、b) 100 °Cで 1 時間加熱、c) 200 °Cで 1 時間加熱した混合溶液の UV-vis スペクトルを示す。b)は 550 nm にピークをもつことから 100 °Cでは金のみが融合成長したと分かる。また c)は 550 nm にピークをもたず、260 nm のみにピークをもつことから、200 °Cでは固溶体型の合金ナノ粒子が合成されたと分かる。^[3]Fig. 2 に 200 °Cで 1 時間加熱した金-白金合金ナノ粒子の STEM 像を示し、Fig. 3 に Fig. 2(左図)中の白枠の部分における EDS スペクトルを示す。L 線のピークによる解析から組成比は(Au:Pt)=(2.55:1)であった。

ナノ粒子の合成法でよく用いられる手法として還元法が挙げられるが、還元法で合金を合成する場合、酸化還元電位の違いにより還元されやすい金属が優先して還元されるため、合金構造は一般的にコアシェルやクラスターインクラスターとなる。本手法では合金合成の段階で化学的還元を用いず、高分子の分散-凝集転移を利用しながら各金属元素の融点近くまで加熱することで、固溶体構造をもつ合金が合成されたと考えられる。

現時点では固溶体構造をもつ金-白金合金ナノ粒子の合成には成功したが、その組成比や粒径には大きな分散が見られた。さらに Fig. 2(右図)から分かる粒子形状の不均一さにも課題を残している。また、加熱温度や加熱時間、高分子濃度が合成されるナノ粒子に大きな影響を及ぼすことが先行研究から分かっているため^[2]、今後は上記を中心に様々なパラメータが合金ナノ粒子に与える影響を考察し、合金ナノ粒子の精度向上を目指していく。

【参考文献】

- [1] N.Uehara, M.Fujita, T.Simizu, *J. Colloid Interface Sci.*, **2011**, 359, 142-147.
 [2] T. Morita, K. Kurihara, O. Yoshida, H. Imamura, Y. Hatakeyama, K. Nishikawa, N. Uehara, *J. Phys. Chem. C*, **2013**, 117, 13602-13608.
 [3] T. Nakamura, Y. Herbani, S. Sato, *Materials Letters*, **2011**, 65, 804-807.

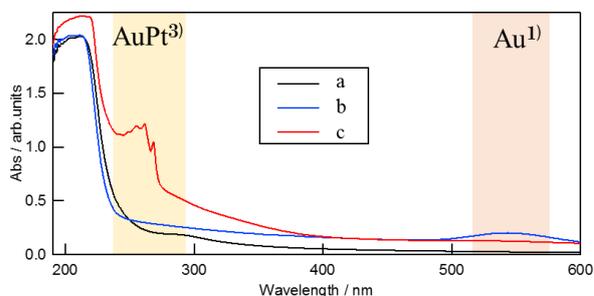


Fig. 1. UV-vis spectra of samples. a) a mixture of Au and Pt nanoclusters conjugated with thermoresponsive polymer before heating. b) a mixture after heating up to 100 °C. c) a mixture after heating up to 200 °C.

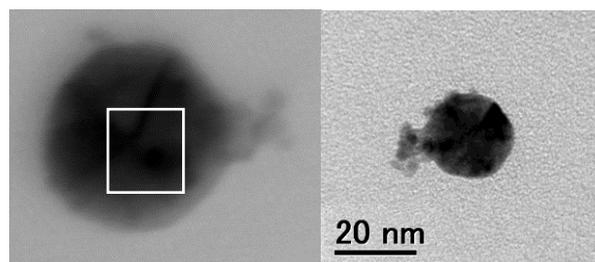


Fig. 2.(The left-hand side) STEM image of Au-Pt alloy nanoparticle. (The right-hand side) TEM image of Au-Pt alloy nanoparticle.

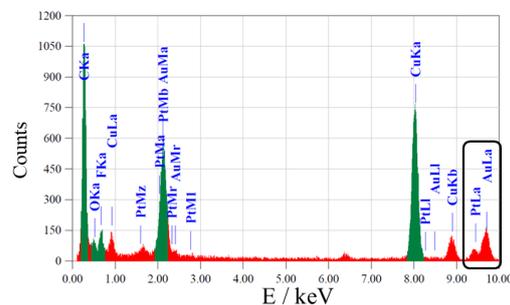


Fig. 3.EDS spectrum of Au-Pt alloy nanoparticle.

粘土を反応場とした銅ナノ粒子によるメチルビオロゲンの 光誘起型電子移動反応

¹中大院理工, ²中大理工
○澁澤朱音¹, 宮川雅矢², 田中秀樹²

Photo-induced Electron Transfer from Cu Nanoparticles to Methylviologen by Using Clay as a Reactive Site

○Akane Shibusawa¹, Masaya Miyagawa², Hideki Tanaka²

¹ Graduate School of Science of Science and Engineering, Chuo University, Japan

² Faculty of Science and Engineering, Chuo University, Japan

【Abstract】

Usage of Cu nanoparticles (NPs) as an electron donor has recently attracted much attention, while photo-induced electron transfer, which may be one of the most important reactions, has not been investigated yet spectroscopically. Methylviologen (MV^{2+}) is a well-known electron acceptor, and its photoreaction has energetically been investigated on clay nanosheets. Because we have reported a synthesis of the Cu NPs on saponite (Sapo), one of the clay minerals, we have investigated photo-induced electron transfer from the Cu NPs to MV^{2+} . Upon UV irradiation to a mixed solution of the Cu NPs and MV^{2+} on Sapo, absorption bands assignable to $MV^{+\bullet}$ appeared. These bands were not observed in the absence of the Cu NPs, indicating the photo-induced electron transfer from the Cu NPs to MV^{2+} . In addition, the relative amount of the donor (Cu NPs) was much smaller than that reported previously, suggesting that the Cu NPs were diffused on Sapo due to weak adsorption to reduce MV^{2+} efficiently.

【序】

金属ナノ粒子 (NP) の光触媒への展開は近年盛んになりつつあり、中でも Cu NP は電子ドナーとして高い触媒活性を示す[1]。しかし、反応収率のみが議論されることが多く、反応のトリガーとなる電子移動といった素反応を実証した例はほとんどない。これは電子移動によって生成した還元体の反応性の高さが原因と考えられ、その実測には電子ドナー、アクセプターのみから成るシンプルな系での検討が必要である。

光誘起電子移動については、メチルビオロゲン (MV^{2+}) を電子アクセプターとした系がエネルギー変換のモデル反応として知られており、還元体である $MV^{+\bullet}$ は比較的安定かつ紫外・可視域に吸収帯をもつため分光測定でその生成を確認できる[2]。このとき二次元的な超薄層 (ナノシート) が光反応場としてしばしば用いられる[3]。

これまでに我々は、水中でナノシート分散体となるサポナイト (Sapo) という粘土を吸着媒とした Cu NP の合成を報告した[4]。本研究では、この複合体 (Cu-Sapo) に MV^{2+} を添加し、Sapo を光反応場とした Cu NP から MV^{2+} への光誘起電子移動の達成を目的とした。また、高分子を保護剤として合成した Cu NP でも同様の検討もおこなひ、Sapo 上で保護剤フリーであることが活性に与える影響についても調べた。

【実験】

我々の既報[4]に基づいて Cu-Sapo を合成した。この溶液に MV^{2+} 水溶液を加えて Sapo に MV^{2+} が吸着した複合体 ((MV^{2+}, Cu) -Sapo) を調製し、UV 光照射時に $MV^{+\bullet}$ が生成するかを紫外可視分光法 (UV-vis) で調べた。

【結果・考察】

(MV²⁺,Cu)-Sapo の XRD パターンを Fig. 1 に示す。43.3, 50.4°に Cu⁰ に由来するピークが見られたが、42.3°に現れる Cu₂O 由来のピークは見られなかった。このことから、MV²⁺ を添加しても Cu NP は酸化しないことがわかった。また、STEM 観察から粒径 13 nm の Cu NP が得られたことを確認した。

光照射に伴う (MV²⁺,Cu)-Sapo の UV-vis 消光スペクトルの時間変化を Fig. 2 に示す。270 nm に見られた MV²⁺ の吸収バンドは減少し、 $\lambda > 300$ nm の広い範囲で吸収強度が増大した。これは、MV⁺ の吸収バンドの特徴と一致していた[2]。一方、Cu NP を含まない MV²⁺-Sapo への光照射では、MV²⁺ の分解物の吸収バンドのみが現れた。すなわち、Sapo 上では Cu NP から MV²⁺ への光誘起電子移動が起きることがわかった。光照射後の (MV²⁺,Cu)-Sapo を暗所で静置すると、MV⁺ の吸収バンドが消失し、MV²⁺ のバンド強度が大きくなった。すなわち、MV⁺ は酸化されて MV²⁺ に戻ったことがわかった。

本研究における電子ドナー (Cu NP) とアクセプター (MV²⁺) の比率はおおよそ 1:15000 であり、1:10⁰~10¹ の組み合わせが多い既報と大きく異なる。つまり、電子ドナーが少ないにもかかわらず MV⁺ が生成したことは、一つの Cu NP が非常に多くの MV²⁺ を還元したためと考えられる。この違いはドナーの吸着状態の違いに由来すると考えている。既報では、負に帯電した Sapo に強く吸着するカチオン性のドナーを用いているため、電子移動は固定されたドナー周辺でのみ起きた。一方、本研究では Cu NP は Sapo に弱く吸着しており Sapo 上を自由に拡散できる。拡散過程で Cu NP が MV²⁺ と接触してつぎつぎと還元反応が起きたため、ごく少量のドナーでも MV⁺ を生成した、と考えられる。

Cu NP と MV²⁺ の接触が必要ならば、高分子などで保護された Cu NP では MV²⁺ との光誘起電子移動は起こらないと予想される。そこで、ポリビニルピロリドン (PVP) で保護された Cu NP を既報[5]に沿って合成し、MV²⁺ との混合溶液に UV 光を照射した。このとき、MV⁺ 由来の吸収バンドは見られなかった。すなわち、保護剤を含む Cu NP では光誘起電子移動が阻害されることがわかった。以上より、Cu NP から MV²⁺ への電子移動には Cu-Sapo のような保護剤フリーの系が必要であることがわかった。

【参考文献】

- [1] P. Zhang *et al.* *Appl. Catal. B Environ.* **225**, 172 (2018).
- [2] W. Chen *et al.* *J. Phys. Chem. Lett.* **3**, 2493 (2012).
- [3] T. Nakato *et al.* *J. Phys. Chem. C* **116**, 8562 (2012).
- [4] M. Miyagawa, A. Shibusawa *et al.* *RSC Adv.* **7**, 41896 (2017).
- [5] N. Nishida *et al.* *Eur. Phys. J. D* **63**, 307 (2011).

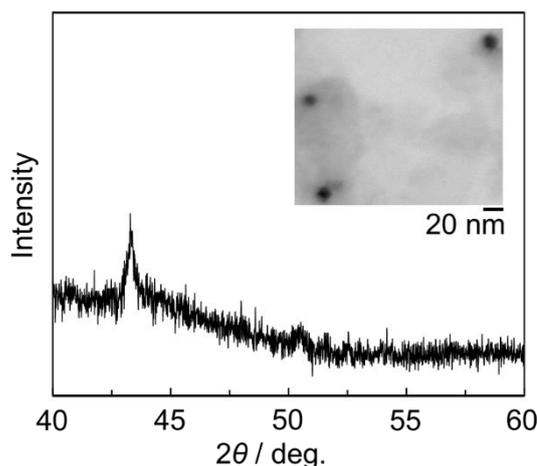


Fig. 1. An XRD pattern of (MV²⁺,Cu)-Sapo and a STEM image of Cu NPs (inset).

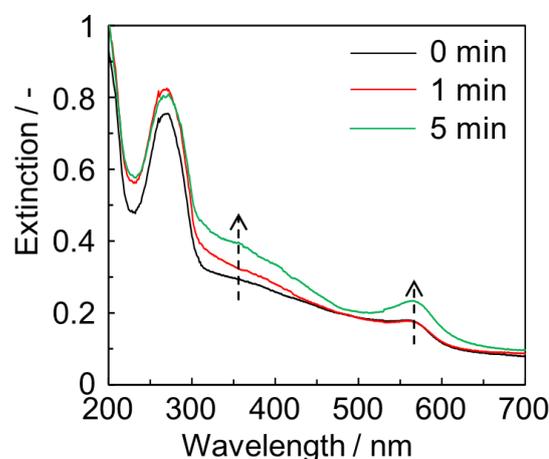


Fig. 2. Changes in extinction spectra of (MV²⁺,Cu)-Sapo by UV irradiation.

水／ドデカンチオール系における金クラスターの簡便な合成と その分光学的研究

鹿児島大院理工

○池元大喜, 溜池美緒, 御幡晶, 藏脇淳一

Simple synthesis and spectroscopic characterization of gold cluster in water/dodecanethiol

○Hiroki Ikemoto, Mio Tameike, Aki Mihata, Junichi Kurawaki
Department of Chemistry & Bioscience, Kagoshima University, Japan

【Abstract】

Metal clusters consisting of several metal atoms have received significant attention as novel nanomaterials because they exhibit properties that are not seen in bulk metals. The energy level of metal cluster is discrete due to quantum size effect, and it shows emission peak in different wavelength region depending on the number of atoms constituting the cluster. Therefore, it is very important to develop a synthesis method that can control the number of constituent atoms for controlling the properties of metal cluster. In this study, gold cluster (AuC) were synthesized by a very simple method involving dispersion of alkanethiol in water to prepare emulsions and mixing it with a chloroauric acid solution. The synthesized AuC in water/dodecanethiol system show weak absorption peak at around 400 nm. When the synthesized AuC was excited with ultraviolet light, an emission peak was observed at 607 nm.

【序】

数個から数十個程度の金原子からなる金クラスター (AuC) のエネルギー準位は、量子サイズ効果により離散化されており、そのクラスターを構成する原子数に依存して異なる特性を示す。そのため、構成原子数を制御可能な新規合成法の開発はとても重要である。AuC の特性の一つとしてとしてフォトルミネッセンスが挙げられる。この特性はバルクの金や金ナノ粒子には見られず、バンドギャップエネルギーに対応したエネルギーを光として放出する。この発光波長は構成原子数によって決まることがジェリウムモデル[1]から予測されており、AuC の構成原子数が小さいほどエネルギーが大きくなり、低波長の発光を示す。AuC のなかでもチオール保護された AuC は強固な Au-S 結合を有しており、高い安定性や比較的低い毒性のため幅広い分野で注目を集め、盛んに研究が行われている。本研究では、アルカンチオールを水中に分散させてエマルジョンを調製し、これに塩化金酸溶液を混合するという非常に簡単な方法で金クラスターを合成した。金クラスターの保護剤として炭素鎖の異なる4種類のアルカンチオール (オクタンチオール、デカンチオール、ドデカンチオール、ヘキサデカンチオール) を用いて実験を行った。合成した AuC のキャラクタリゼーションのため、トルエン相に抽出し吸収スペクトルと発光スペクトルを観察した。水/ドデカンチオール系で合成された金クラスターは、約 400nm に弱い吸収ピークを示し、紫外光で励起したところ、607 nm に発光ピークが観測された。これらのことから、AuC が合成されたことが確認できた。金クラスターの形成に対するアルカンチオールの組成比および炭素鎖長の影響を調べた。ジェリウムモデルを用いて、発光波長 607 nm から AuC を構成する金原子の数を 19 または 20 と見積もった。

【方法 (実験・理論)】

スクリー管に水とアルカンチオールを加え振盪を行い、その後塩化金酸水溶液 (25 mM)を加え溶液総量を 30 mL になるように調製し、さらに振盪を行うことで AuC を合成した。アルカンチオールとしては鎖長が異なる 4 種類のオクタンチオール、デカンチオール、ドデカンチオール、ヘキサデカンチオールを用いて実験を行い、鎖長による発光の変化を調べた。また、1-ドデカンチオールの添加量を 5~240 μL の間で変化させ、アルカンチオールの組成比による発光への影響を調べた。合成して得られた AuC は水相、有機相における UV-vis スペクトルや蛍光発光スペクトルを測定してキャラクターゼーションを行った。

【結果及び考察】

合成された AuC は水とアルカンチオールのエマルジョン溶液に分散しているため、水相中では不均一に分散しており、有機相 (トルエン、ヘキサン) への抽出を試みた。ヘキサン相よりトルエン相へよく分散したため水相、トルエン相での吸収スペクトルと発光スペクトルを測定した。Fig.1 は水/1-ドデカンチオール (60 μL) での吸収スペクトルと発光スペクトルを示す。吸収スペクトルには 300 nm 付近と 400 nm 付近に弱いながらもピークが見られ、AuC が合成できていることが確認できた。また、AuC に由来する発光が発光スペクトル測定から確認できた。AuC 発光は 295nm で励起すると、607 nm に発光ピークが観測された。また、発光スペクトルがシャープで単一であることから、単一のサイズのクラスターが合成されているのではないかと考えられる。挿入図は UV ランプ (365 nm) 照射下での AuC の画像でオレンジ色であることが分かる。ジェリウムモデルを用いて金の構成原子数を見積もると 19 または 20 であることがわかった。Fig.2 に 1-ドデカンチオールの添加量での合成した AuC のトルエン相での発光強度の変化を示す。1-ドデカンチオールの添加に伴い、発光強度が変化し、30-90 μL の範囲で発光強度が最大となった。発光強度の変化はあったものの発光波長に著しい変化は見られず、1-ドデカンチオールの添加量による AuC の構成原子数に変化はなかったと考えられる。用いるアルカンチオールの鎖長を変化させ、行った実験も同様に発光強度は変化するも、発光波長は著しい変化は観察されなかった。本実験では、実験条件を変化させ異なる構成原子数の AuC を合成することはできなかったが、非常にシンプルかつ簡便な方法を用いて単一のピークを有する AuC の合成に成功した。

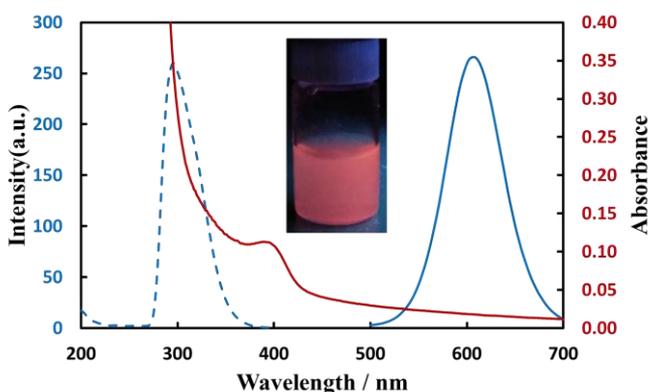


Fig. 1. UV-vis absorption (red) and photoluminescence (blue) spectra of AuC. The inset shows image of the AuC under UV lamp.

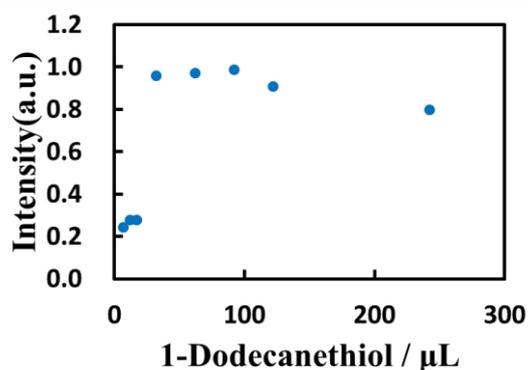


Fig. 2. Effect of addition amount of 1-dodecanethiol on photoluminescence intensity of AuC.

【参考文献】

- [1] J. Zheng, P. R. Nicovich, R. M. Dickson, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **58**, 409-431 (2007).

Au₁₃クラスターへのキラル導入と光学特性評価

北大院環境

○小川悠里, 杉内瑞穂, 七分勇勝, 小西克明

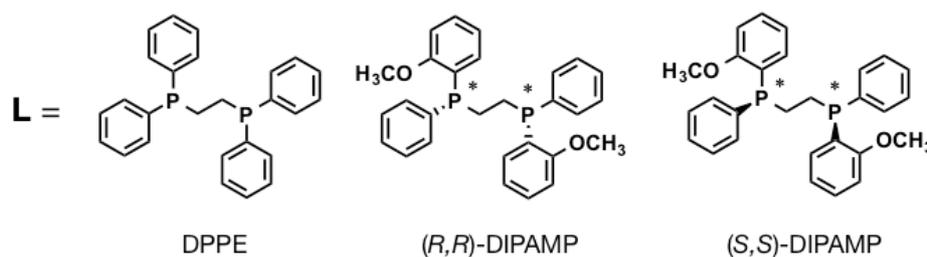
Synthesis and characterization of chiral Au₁₃ clusters

○Yuri Ogawa, Mizuho Sugiuchi, Yukatsu Shichibu, Katsuaki Konishi
Graduate School of Environmental Science, Hokkaido University, Japan

【Abstract】 Gold clusters have received wide research interests due to their various physicochemical properties arising from gold geometries and/or nuclearities. By using various diphosphine ligands, we have succeeded in syntheses of non-spherical gold clusters with intense absorption bands.^[1] In addition, we found that chelating DPPE can highly stabilize a spherical Au₁₃ core and the cluster exhibits unique absorption and photoluminescence properties.^[1,2] We also reported a regioselective introduction of two alkynyl units on the “magic-numbered” Au₁₃ core.^[3] In this work, we succeeded in syntheses of chiral diphosphine-protected Au₁₃ clusters, and evaluated their optical activities. The effect of a cluster- π electronic interaction on chiroptical properties was also examined.

【序】

サブナノサイズの金コア（構成核数10個程度）を持つ有機配位サブナノ金クラスターは、コアの核数・形状などの僅かな違いが物性に大きな影響を及ぼすことが報告されている^[1]。中でも、幾何的・電子的な閉殻構造（20面体・8電子系）を満たす魔法数 Au₁₃核は、高い安定性を示すことが予見されており、1 nm程度の金属コア全般のモデル構造として頻繁に用いられている。しかし、古くから知られてきた単座ホスフィン配位のAu₁₃クラスターは、化学的な安定性に乏しく取り扱いが困難であることから、



Scheme 1. Synthesis of [Au₁₃L₅Cl₂]²⁺ and their ligands

以後の展開が皆無であった。当研究室ではこれまでに、二座ホスフィン（DPPE）を用いた金クラスター合成法の探索から、高い安定性を示すAu₁₃クラスターの合成に成功した^[2]。また、コアに対して*trans*位にある2つのClサイトを末端アルキンで置換できることがわかった^[3]。本研究では、DPPE骨格に類似したキラルな二座ホスフィン(*R,R*)-、および、(*S,S*)-DIPAMPを配位子とするAu₁₃クラスターの合成を行い（Scheme 1）、得られたクラスターの光学活性を評価した。

【実験】 既報^[2]に従い、(*R,R*)-、(*S,S*)-DIPAMPのそれぞれを用いて金クラスターの合成を行った。エレクトロスプレーイオン化質量分析から、得られたクラスターは(*R,R*)-、(*S,S*)-DIPAMPを配位子とするAu₁₃クラスターであると帰属された。³¹P NMR スペクトルから、今回合成されたクラスターは溶液中でも対称性の高い構造をとっていることが示唆された。単結晶 X 線構造解析からは、これらのクラスターが二十面体構造のAu₁₃ コアを持つ一方、それぞれの配位環境がヘリシティー(*P*・*M* 体)を持つことがわかった。

【結果・考察】 吸収スペクトル測定を行ったところ、既報の DPPE 配位 Au₁₃ クラスターと類似した形状が観測された（Figure 1）。一方、CD スペクトルでは、既報の Au₁₃ クラスターではラセミ化し確認されなかったコットン効果が見られた。また、Au₁₃ クラスターの金コア由来の吸収帯に分裂コットンに類似したものが観測され、正のコットン効果を示すものが(*R,R*)-DIPAMP 配位の Au₁₃、負のコットン効果を示すものが(*S,S*)-DIPAMP 配位の Au₁₃ クラスターとなった。異方性因子 g_{abs} は最大で 1.0×10^{-3} (587 nm) と他のキラル金クラスターと同程度の値を示した。さらに、今回合成した Au₁₃ クラスターの PL 測定を行なったところ、発光増大が確認された。さらに、CPL 測定では CD スペクトルと同様に光学活性が確認された。

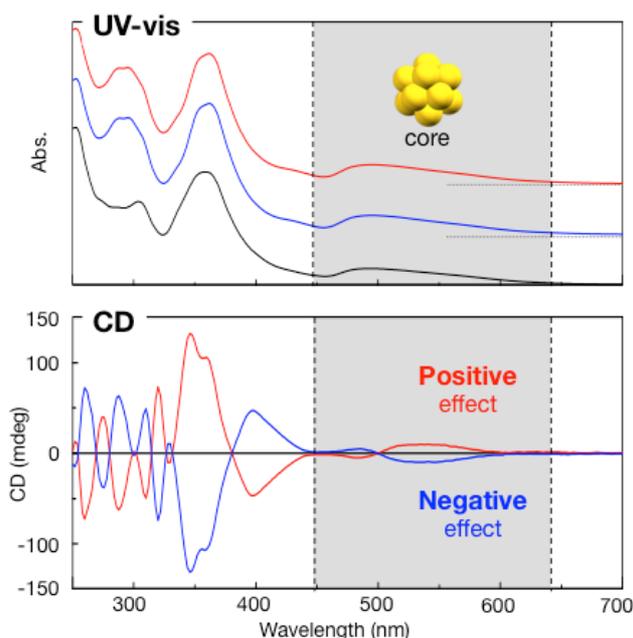


Figure 1. UV-vis and CD spectra of Au₁₃:DPPE (black), Au₁₃:(*S,S*)-DIPAMP (blue), Au₁₃:(*R,R*)-DIPAMP (red)

【参考文献】

- [1] K. Konishi, *Struct. Bonding*, **2014**, *161*, 49-86. [2] Y. Shichibu *et al.*, *Small* **2010**, *6*, 1216.
[3] M. Sugiuchi *et al.*, *Chem Commun* **2015**, *51*, 13519.

半導体ナノ粒子-ジアリールエテン誘導体を用いた新奇光応答システムの構築と相互作用

¹関西学院大理, ²立教大理

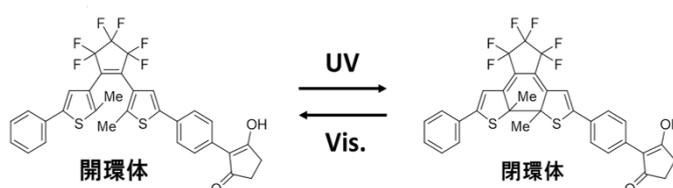
○碓井 悠大¹・柴山 大樹¹・木下 賢¹・上本 健太¹・
片山 哲郎¹・森本 正和²・入江 正浩²・玉井 尚登¹

Construction New Photoresponsive Systems using Semiconductor Nanoparticles - Diarylethene Derivatives and their Interaction

○*Yuta Usui¹, Daiki Shibayama¹, Ken Kinoshita¹, Kenta Uemoto¹,
Tetsuro Katayama¹, Masakazu Morimoto², Masahiro Irie², Naoto Tamai¹*
¹Department of Chemistry, Kwansai Gakuin University, Japan
²Department of Chemistry, Rikkyo University, Japan

【Abstract】 Diarylethene derivatives (DAE) are well-known compounds to show reversible photochromic reactions with UV and visible light. On the other hand, semiconductor nanoplatelets (NPLs) have higher absorption coefficients and narrow luminescence spectra than those of quantum dots (QDs). The characteristic feature of NPLs is much longer lifetime of multiple excitons than that of QDs. The effective use of multiple excitons may facilitate the photochromic reaction of DAE attached to NPLs by energy or electron transfer between DAE and NPLs. In this study, we constructed new hybrid systems of DAE with several kinds of NPLs. Luminescence switching of these hybrid systems were examined by steady-state and picosecond luminescence spectroscopy.

【序】 半導体ナノ粒子は、高いモル吸光係数を持つことから光捕集・光電変換系への応用が期待されている。これらのナノ粒子の励起子を他の分子系の電子状態と相互作用させることで、新たな性質を創り出すことが期待できる。またジアリール



Scheme 1

エテン誘導体(DAE)は、フォトクロミック反応により可逆的に基底状態の電子状態を変化させることが可能な化合物である。このフォトクロミック反応によって半導体ナノ粒子の発光状態制御が期待されている。本研究においては、多励起子生成によるバイエキシトン等の緩和時間が長く、ジアリールエテン誘導体へエネルギーないし電子の受け渡しを効率的に行うことでフォトクロミック反応(Scheme 1)の促進につながると期待される半導体ナノプレートレット (NPLs)について新奇光応答システムの構築を目指し、光応答性ジアリールエテン誘導体を種々のNPLsに接合したハイブリッド系を構築した。さらに、これらの系の励起子ダイナミクスを時間分解レーザー分光法により解析したので報告する。

【実験・理論】 Cd myristate, 1-octadecene に Cd 前駆体, Se 前駆体を注入するタイミングと反応温度を制御し、保護剤としてオレイン酸を用いて 4 層[1], 5 層[2] CdSe NPLs

を作り分けた。また、4層の CdSe NPLs に Te 前駆体を注入することで CdSe/CdTe core/crown (c/c) NPLs[3]を合成した。CdS NPLs[4]については、1-ODE, 酢酸カドミウム二水和物, オレイン酸, そして 0.1M 硫黄前駆体 2 ml を加え 100 °C で 1 時間減圧した。その後, 窒素雰囲気下で 10 分間成長させ, 室温まで急冷し, エタノールで洗浄後 12000 rpm で 10 分間遠心分離することで CdS NPLs 分散液を得た。

種々の NPLs 類について透過型電子顕微鏡(TEM)測定, エネルギー分散型 X 線分析(EDX)測定を行った。これらの NPLs に DAE を吸着させ hybrid 系を構築し, 発光の定常光と時間分解測定を行った。

【結果・考察】合成した 4ML および 5ML CdSe NPLs について STEM 像から平均サイズを見積もると, それぞれ $2.8 \times 10^2 \text{ nm}^2$, $1.7 \times 10^2 \text{ nm}^2$ であった。また Fig. 1 に種々の NPLs の吸収, 発光スペクトルを示す。CdSe NPLs については, 層数が増加することで heavy hole 由来の吸収ピークが各々 510 nm から 550 nm へのレッドシフトが観測でき, 文献値[1,2]と一致したことから 4 層, 5 層の CdSe NPLs を合成できた事が分かる。CdSe/CdTe c/c NPLs において, EDX 測定の結果, コア層となる中心付近には Cd, Se のピーク, クラウン層には Cd, Te のピークが観測できた。更に CdTe に由来していると考えられる吸収ピークが 580 nm に観測でき, 文献値[3]と一致した為, CdSe/CdTe c/c NPLs であると同等した。CdS NPLs については, 500 nm から 700 nm 付近に欠陥発光が見られ, 他の NPLs に比べて発光量子収率が著しく低下した結果が得られた。また 4 層, 5 層の CdSe NPLs を用いた CdSe-DAE hybrid 系の定常光測定, 単一光子係数法による蛍光寿命測定では, 消光がほとんど観測されなかった。従って, CdSe NPLs と DAE の相互作用は極めて小さいと考えられる。一方 CdSe/CdTe c/c-DAE hybrid 系では, 定常光測定の結果, DAE 閉環体による CdSe/CdTe c/c NPLs の消光が約 34%, 蛍光寿命の時定数は 57.4 ns から 30.6 ns への変化が観測できた。また, CdS NPLs を用いたハイブリッド系において, 開閉環体反応を繰り返すことで発光強度比(I/I_0)の減少が観測できた(Fig. 2)。しかし, 4 回目以降になると発光強度比の変化量が減少したことから, 開閉環反応を繰り返すことで DAE の吸着が変化したのではないかと示唆される。

【参考文献】

[1] S. Ithurria¹, M. D. Tessier¹, B. Mahler¹, R. P. S. M. Lobo¹, B. Dubertret¹ and A. L. Efros, *Nat. Mater.* **10**, 936-941(2011).
 [2] D. Kim, T. Mishima, K. Tomihira, and M. Nakayama, *J. Phys. Chem. C*, **112**, 10668-10669 (2008).
 [3] Pedetti, B. Nadal, E. Lhuillier, B. Mahler, C. Bouet, B. Abécassis, X. Xu, B. Dubertret, *Chem. Mater.*, **25**, 2455 (2012).
 [4] Y. Sushma, S. Ajeet and S. Sameer, *J. Phys. Chem. C*, **121** (48), 27241–27246 (2017)

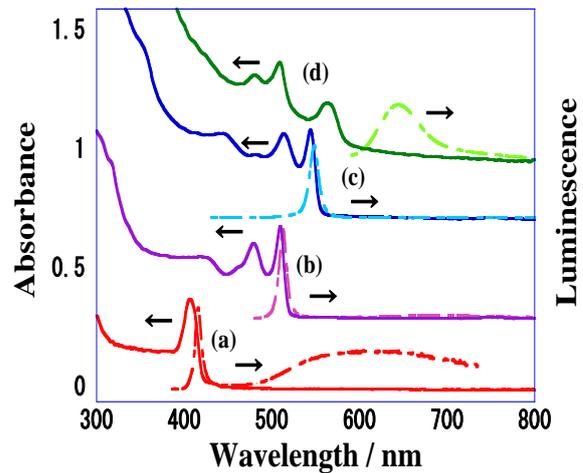


Fig. 1 Absorption (solid line) and luminescence (dotted line) spectra of various NPLs. (a) CdS NPLs, (b) 4ML CdSe NPLs, (c) 5ML CdSe NPLs, (d) CdSe/CdTe c/c NPLs.

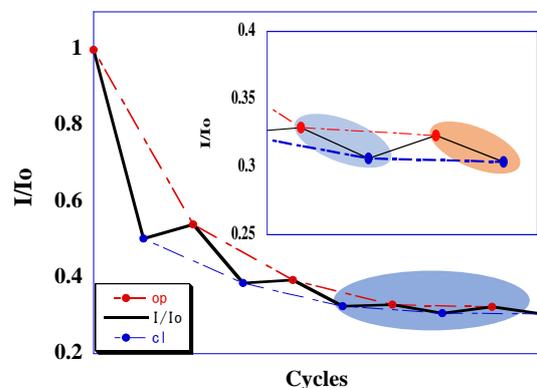


Fig.2 Optical switching of luminescence spectrum of CdS NPLs-DAE hybrid system.

Pdナノシートに支持された金ナノリングの p-ニトロフェノール還元反応における触媒活性

東理大理

○矢吹優志, 高槻拓未, 横田幸恵, 渡辺量朗

Catalytic activity of Au nanoring supported by Pd nanosheet for p-nitrophenol reduction reaction

○Yushi Yabuki, Takumi Takatsuki, Yukie Yokota, Kazuo Watanabe

Faculty of Science, Tokyo University of Science

【Abstract】 We focus on bimetallic nanostructures consisting of Au nanorings supported by Pd nanosheets. We synthesized Pd nanosheets in the liquid phase, and grew Au nanorings using PdNS as a template (PdNS-AuNR). We investigated the catalytic activity of the PdNS and PdNS-AuNR for the p-nitrophenol reduction reaction. Both promoted the reduction reaction but showed different time evolutions. The results under light irradiation and those using Au double rings supported by PdNS will also be presented.

【序】 Au ナノリングは可視近赤外域で局在表面プラズモン共鳴(LSPR)を誘起でき、表面近傍での電場増強効果が期待されている。一方、触媒活性の高い遷移金属の Pd ナノシート(PdNS)は極薄(厚さ数 nm)で表面積が大きく、触媒への応用が期待されている。我々はこの二元金属ナノ構造体に注目して研究を行っている。

本研究ではまず液相で PdNS を合成し、Au を PdNS の周縁部に成長させた Au ナノリングを作成した。p-ニトロフェノールから p-アミノフェノールへの還元反応における Pd ナノシートに支持された金ナノリング(PdNS-AuNR)の触媒活性について調べた。

【方法】 N,N-ジメチルホルムアミド溶液中で Pd 前駆体であるパラジウムアセチルアセトネートをクエン酸で還元させ、臭化セチルトリメチルアンモニウムとヘキサカルボニルタングステン由来の一酸化炭素をキャッピング剤として用いることで異方成長させることにより六角形で極薄の PdNS を合成した。次に PdNS 溶液中に一定速度で塩化金酸水溶液を注入し、アスコルビン酸で還元することで Au を PdNS の周縁部に成長させ、PdNS-AuNR を合成した[1]。得られた生成物はアセトンによる洗浄と遠心分離によって回収し、エタノールまたは水に再分散させて次の実験に使用した。透過電子顕微鏡 (TEM) で合成した PdNS-AuNR のサイズと形状を確認した。

還元剤に NaBH₄ を用いた p-ニトロフェノールの還元反応を、触媒量の PdNS あるいは PdNS-AuNR を加えた場合、および触媒なしの 3 つの条件で反応を行った。NaBH₄ を加えた時間を 0 分として、溶液の吸収スペクトルを 3 分おきに 30 分間測定して反応の進行度を確認し、触媒活性を調べた。

【結果・考察】 Fig. 1 に合成した直径約 25 nm の PdNS-AuNR の TEM 像を示す。Pd 環状ナノシートの外周を覆うように Au 粒子が成長して環状構造を形成していることが観察された。

Fig. 2 に合成した PdNS-AuNR のエタノール中での吸収ス

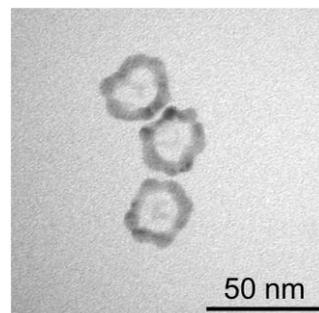


Fig. 1 TEM image of an Au nanoring supported by a Pd nanosheet.

ペクトルを示す。Au ナノリング由来の2つのプラズモン共鳴ピークが 520 nm と 950 nm 付近に観測された。

p-ニトロフェノールは波長 400 nm に吸収ピークをもつ。そのピーク強度から還元反応における濃度変化を追跡した(Fig. 3)。縦軸は反応時間 0 分での値で規格化したピーク強度(相対濃度)である。

触媒なしの場合は30分後もピーク強度が減少せず、還元反応の進行が見られなかった。PdNS あるいは PdNS-AuNR を加えた場合はともに30分ほどでピーク強度は 0 に近づいたことから、これらが還元反応を促進したと言える。PdNS-AuNR では反応時間が12分になるまではほとんど進行していなかったが、12分以降反応が加速した。これは、PdNS の(111)平面に比べ高い反応性を持つ側面の(100)面が金に覆われることで反応の機構が変化したためと考えられる。

当日は、光照射下で同様に還元反応を行った結果、及び Pd ナノシートに支持された金ダブルリングを触媒として用いた還元反応についても報告する。

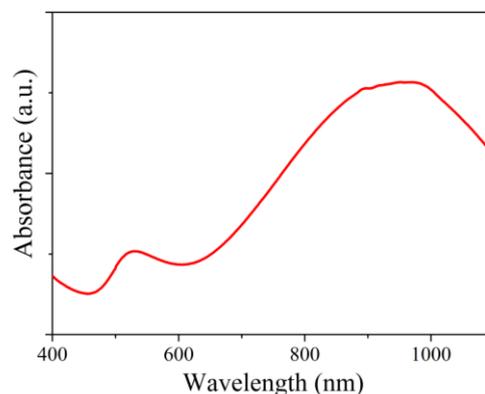


Fig.2 Absorption spectra of PdNS-AuNR dispersed in ethanol.

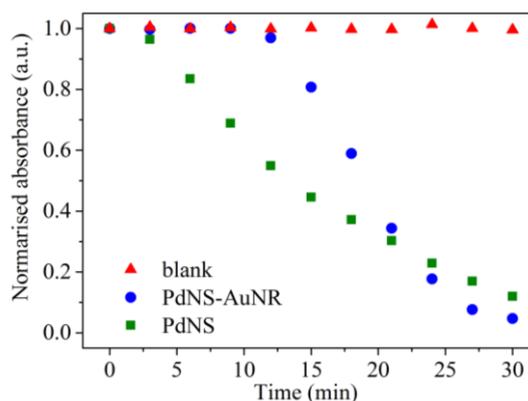


Fig.3 Normalized absorbance at the peak position of p-nitrophenol ($\lambda_{400 \text{ nm}}$).

【参考文献】

[1] W. Wang, *et al. Nanoscale*. **8**, 3704 (2016).

デンドリマーを用いた超原子合成のビスマスへの展開

¹東工大化生研, ²JST-ERATO

○細野伶奈¹, 神戸徹也^{1,2}, 今岡笙太郎¹, 今岡享稔^{1,2}, 山元公寿^{1,2}

Development of superatom synthesis using dendrimer template for bismuth element

○Reina Hosono¹, Tetsuya Kambe^{1,2}, Shotaro Imaoka¹, Takane Imaoka^{1,2}, Kimihisa Yamamoto^{1,2}

¹Laboratory for Chemistry and Life Science, Tokyo Institute of Technology, Japan

²JST-ERATO, Tokyo Institute of Technology, Japan

【Abstract】 ‘Superatom’, which is a cluster demonstrating an elemental atom, has attracted much attention these days. In spite of the unique properties, the superatoms are difficult to be fabricated. In our previous works, we have achieved precisely controlled assembly of metal ions and synthesis of metal clusters by using a phenylazomethine dendrimer (DPAG4) which has a gradually different electronic density in the skeleton. Recently, we have succeeded in solution-phase synthesis of Al_{13}^- by using the dendrimer template.

In this research, we expanded variation of consisting metals from aluminum to bismuth element. Bismuth, which is a heavy element in group 15, possess 5 valence electrons derived from 5p and 6s orbitals. The use of increased valence electrons will lead to change the superatomic electronic structure in the cluster. Therefore, we investigated synthesis method for the bismuth clusters with a specific atom number using the DPAG4 template. The obtained clusters in the DPAG4 were protected by polyvinyl pyrrolidone (PVP). This polymer protection enhanced stability of the inner clusters from air-oxidation.

【序】

数個から数十個の原子で構成される金属クラスターには、他元素類似の性質を示す構造が存在し、それらは超原子として注目されている^[1]。この超原子は様々な元素の代替が期待されているが、その合成が困難である。これまで気相合成や、配位子保護超原子が研究されてきたが、狙った超原子の量合成は困難であった。一方で、我々の研究室では電子密度勾配を有するフェニルアゾメチンデンドリマー (DPAG4) の特異な金属集積能を報告している^[2]。これは、樹状高分子であるデンドリマーが、内層のイミン部位から優先的に錯形成することを利用したものである。この金属集積能を利用することで個数を精密に制御したクラスター構築を達成している。我々はこの方法を用い、アルミニウム超原子の液相合成に成功している^[3]。

本研究ではビスマス超原子を合成した(Fig. 1)。15族典型元素であるビスマスは、s, p 軌道由来の明確な5つの価電子を持つ。価電子数を増やすことで超原子の F 軌道や G 軌道を占有させ、典型金属種から多様な超原子群の創出を試みた。また、準安定なクラスターも含めて超原子特性を解明するにあたり凝集や酸化を抑制できる直鎖ポリマー保護も検討したので、併せて報告する。

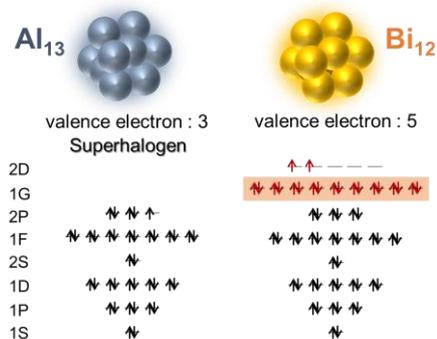


Fig. 1. Design for a new superatom consisting of bismuth atoms.

【方法】

デンドリマー(DPAG4)は既報に従って合成した^[2]。BiCl₃はアセトニトリル/ジオキサンにより再結晶したものを利用した。DPAG4へのBiCl₃の集積はアセトニトリル/ジクロロメタン=1/1 溶媒中で行い、UV-vis スペクトルにより集積挙動を確認した。集積したBiCl₃をNaBH₄により還元することでクラスター化した。得られたビスマスクラスタはXPS(ESCA-3400HSE, MgK α , 20 kV, 10 mA), STEM(ARM-200F, 80 kV, dark-field)により同定した。PVPは平均分子量4 \times 10⁴を用いた。

【結果・考察】

BiCl₃のDPAG4への集積挙動を示すUV-vis スペクトルをFig. 2に示す。錯形成に伴うスペクトル変化が4段階の等吸収点の変化を示しており、デンドリマー各層のイミン数に対応することから、放射状の段階的錯形成を実証した。

上記精密集積を利用して合成したビスマスクラスタのSTEM像をFig. 3aに示す。粒径が1.1 \pm 0.1 nmであり、12原子に相当するサイズであった。電子線によりクラスターを分解することで、目的とするクラスターが12原子から構成されていることが示された。ビスマスクラスタのXPS測定の結果、157.4 eVにBi 4f由来のピークが観測された(Fig 3b)。Bi₂O₃(159.6 eV), Bi metal (157.0 eV)と比較することでBi⁰価への還元を確認した。以上より精密ビスマスクラスタの合成に成功した。

得られたBi₁₂クラスターは大気下で容易に酸化された。そこでビスマスクラスタの安定性を向上させるため、PVPによる保護を行った。攪拌中のPVPジクロロメタン溶液(2 mg/mL, 2 mL)にBiクラスター溶液3 mLを滴下することでPVP保護Biクラスターを合成した。得られたクラスターは粒径1.1 \pm 0.1 nmの単分散であった(Fig. 4)。これよりBiクラスターのPVP保護に成功した。PVP保護はクラスターの安定性を向上させた。XPSの経時変化よりポリマー保護後の酸素に対する安定性を評価した結果、12時間以上のBiクラスターの安定性が示された(Fig. 5)^[4]。

【参考文献】

- [1] D. E. Bergeron *et al.*, *Science* **2004**, 304, 84.
- [2] K. Yamamoto *et al.*, *Nature* **2002**, 415, 509; K. Yamamoto *et al.*, *Acc. Chem. Res.* **2014**, 47, 1127.
- [3] T. Kambe *et al.*, *Nature Commun.* **2017**, 8, 2046.
- [4] T. Kambe, R. Hosono *et al.*, *J. Photopolym. Sci. Technol.* **2018**, 31, 311.

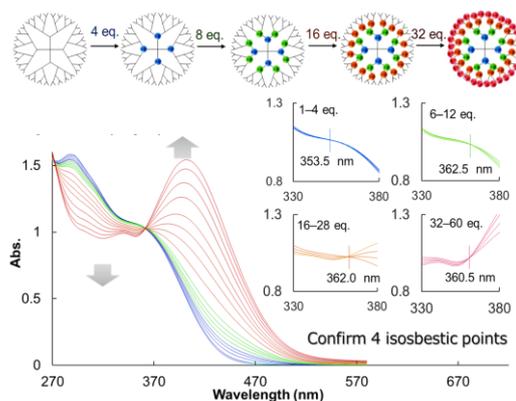


Fig. 2. UV-vis spectra of the DPAG4 solution on the addition of BiCl₃.

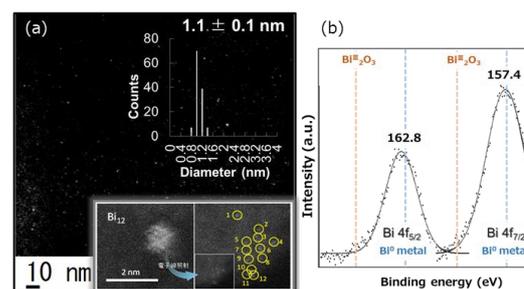


Fig. 3. (a) STEM image and (b) XP spectrum of the Bi₁₂ cluster.

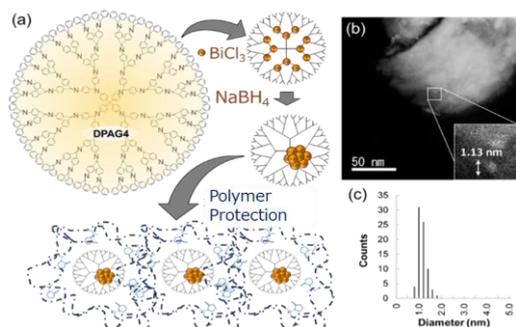


Fig. 4. (a) Procedure of the experiment. (b) The STEM image. (c) A histogram of observed diameters about particles.

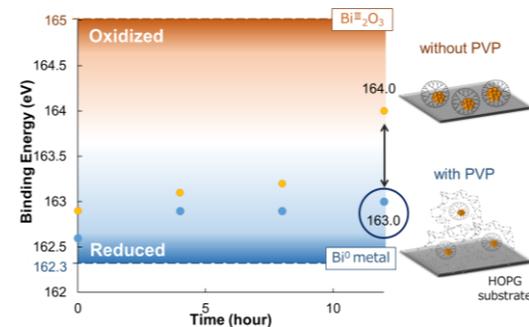


Fig. 5. Time dependency of the binding energy. Bismuth clusters without (yellow) and with (blue) PVP.

Ag₁₃Au₁₂合金クラスターの単一粒子発光分光

立教大院理¹

○小林有希, 新堀佳紀, 三井正明¹

The single-particle photoluminescent microscopy of Ag₁₃Au₁₂ alloy nanoclusters

○Yuki Kobayashi, Yoshiki Niihori, Masaaki Mitsui

¹ Graduate School of Science, Rikkyo University, Japan

【Abstract】 Lower polarity gold-silver alloy clusters [Ag_xAu_{25-x}(PPh₃)₁₀(SC₈H₁₇)₅Cl₂]²⁺ (Ag_xAu_{25-x}(SC₈H₁₇)) were synthesized by changing the ligands of previously reported alloy clusters in order to perform photoluminescence (PL) microscopic measurements. Even if the ligand was changed, there was almost no influence on the optical property value of Ag_xAu_{25-x}(SC₈H₁₇). By decreasing the polarity of the alloy cluster, the dispersibility in the polymer matrix was improved, and the application of photoluminescence microscopic measurement became possible. PL properties of Ag_xAu_{25-x}(SC₈H₁₇) in polymer matrix was investigated by the single-particle photoluminescent microscopy. Photoblinking and one-step photobleaching were observed for each bright spot in PL images, ensuring the observation of photoluminescence from single-cluster.

【序】 金や銀などの貴金属元素で構成された金属クラスターは、その構成原子数や組成によって可視～近赤外域に発光を示すことが知られ、低毒性であることからバイオイメージングなどへの応用が期待されている。近年、このような金属クラスターを合金化することによって、クラスターの発光効率が劇的に向上することが見出され、注目を集めている[1]。しかしながら、合成時に様々なドーパ原子数（組成）を持つ合金クラスターの混合物が生成するため、得られる光物性値は異組成クラスターのアンサンプル平均となっており、組成毎の光物性を評価することができていない。そこで、本研究では既報の合金クラスター[Ag_xAu_{25-x}(PPh₃)₁₀(SC₂H₄Ph)₅Cl₂]²⁺（以下Ag_xAu_{25-x}(SC₂H₄Ph)）に着目し、アンサンプル平均を排除した単一粒子レベルでの光物性評価を試みた。単一粒子計測を行うには、クラスターを高分子膜などのマトリクス中に極低密度（≪1 particle/μm²）に分散させる必要があるが、Ag_xAu_{25-x}(SC₂H₄Ph)は凝集を起こしやすく、分散性が悪かったため、配位子を変更することによる分散性の向上を試み検討したうえで単一粒子発光分光計測を試みた。

【実験】 既報1を参考にしてクラスターの合成を行った。まず、エタノールを溶媒としてHAuCl₄にPPh₃を加えて攪拌することでAu(PPh₃)Clを得た。この溶液にNaBH₄を加えて2時間攪拌することで[Au₁₁(PPh₃)₈Cl₂]Clを合成した。次に、45°Cのエタノール中で[Au₁₁(PPh₃)₈Cl₂]ClとAg(I)-SC₈H₁₇を9時間攪拌することで、合金クラスター[Ag_xAu_{25-x}(PPh₃)₁₀(SC₈H₁₇)₅Cl₂]²⁺（以下、Ag_xAu_{25-x}(SC₈H₁₇))を合成した。生成物はエレクトロスプレーイオン化（ESI）質量分析により評価した。合成した合金クラスタ

一に対して、溶液中における吸収・発光スペクトル、発光寿命、発光量子収率の測定を行った。また、合金クラスターを透明性が高いガラス状ポリマーであるZeonex薄膜中に低密度に分散させた試料基板を作製した。ピコ秒パルスレーザー光（波長 478 nm、繰り返し周波数：1 MHz）を回折限界まで集光し、試料基板上を走査することで発光イメージを取得し、合金クラスターの分散性を確認した。イメージ中の任意の輝点にレーザー光を照射し続け、室温・減圧条件下で発光スペクトル、発光強度、光子相関の並列測定を行った。

【結果・考察】合金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Figure 1に示す。スペクトル中には、 $[\text{Ag}_x\text{Au}_{25-x}(\text{PPh}_3)_{10}(\text{SR})_5\text{Cl}_2]^{2+}$ ($x \leq 13$) に帰属されるピークが観測され、目的物が合成されていることが確認された。Table 1にアンサンブル測定から得られた生成物の発光特性を示す。配位子を $\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph}$ から SC_8H_{17} へ変更することで、合金クラスターの疎水性を向上させても光物性値に影響はほとんどないことが分かった。また、Figure 2にZeonex ($\epsilon_s=2.3$) 薄膜中の合金クラスターの発光イメージの一例を示す。 $\text{Ag}_x\text{Au}_{25-x}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})$ は大きな輝点が多数観測されたのに対し、 $\text{Ag}_x\text{Au}_{25-x}(\text{SC}_8\text{H}_{17})$ は小さな輝点が観測できた。発光イメージ中の任意の輝点にレーザーを照射したところ、アンサンブル測定で得られた発光スペクトルと類似した発光スペクトルが観測された。 $\text{Ag}_x\text{Au}_{25-x}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})$ は $\text{Ag}_{13}\text{Au}_{12}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})$ 以外の組成のクラスターは発光強度が高くはないことが報告されている[1]。従って発光イメージ中の輝点は $\text{Ag}_{13}\text{Au}_{12}(\text{SR})$ であることが示唆される。また、発光イメージの各輝点における発光強度の時間変化を追跡したところ $\text{Ag}_x\text{Au}_{25-x}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})$ においては多段階の光退色が観測され、このことはクラスターが凝集していることを示唆している。一方、 $\text{Ag}_x\text{Au}_{25-x}(\text{SC}_8\text{H}_{17})$ では一段階の光退色と発光ブリンキングが観測され、このことは単一分子からの発光が観測できていることを示している。以上のように配位子を変更することで、マトリクス中に低密度に分散させることが可能になった。このように、複数の組成の合金クラスターからなる系に対して単一粒子条件での分光を行うことで、アンサンブル平均を排除することが可能となり、 $\text{Ag}_{13}\text{Au}_{12}(\text{SC}_8\text{H}_{17})$ の組成を有するクラスターの評価を行うことが可能になった。

【参考文献】 [1] S. Wang et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2014**, 53, 2376-2380.

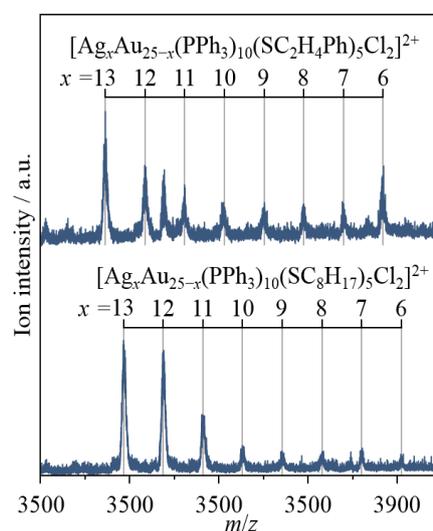


Figure 1. ESI-Mass spectra of $\text{Ag}_x\text{Au}_{25-x}(\text{SR})_5\text{Cl}_2^{2+}$ (SR , $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_4\text{Ph}$, and C_8H_{17}).

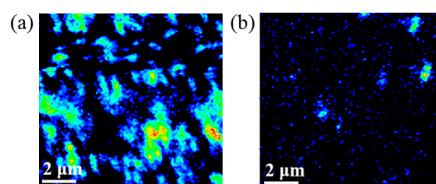


Figure 2. PL image of $\text{Ag}_{13}\text{Au}_{12}(\text{SR})$ (a) $\text{R} = \text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph}$, and (b) $\text{R} = \text{SC}_8\text{H}_{17}$

Table 1. Photoluminescence properties of $\text{Ag}_x\text{Au}_{25-x}(\text{SR})$

cluster	$\lambda^a_{\text{peak}}/\text{nm}$	$\lambda^c_{\text{max}}/\text{nm}$	$\tau_{\text{em}}/\mu\text{s}$	Φ_{ph}
$\text{Ag}_x\text{Au}_{25-x}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})$	372, 427, 642	701	5.1	0.41
$\text{Ag}_x\text{Au}_{25-x}(\text{SC}_8\text{H}_{17})$	370, 427, 638	701	5.1	0.41

CsPbX₃ - Pt ハイブリッド系の励起子ダイナミクス

関西学院大学院・理工

○助吉拓哉, 片山哲郎, 玉井尚登

Exciton Dynamics of CsPbX₃ – Pt Hybrid System

○Takuya Sukeyoshi, Tetsuro Katayama, Naoto Tamai

Department of Chemistry, Kwansai Gakuin University, Japan

【Abstract】 CsPbX₃ (X = Cl, Br, I) have remarkable optical properties such as high absorption coefficient and luminescence quantum yield as similar to organic-inorganic perovskites. In addition to these properties, CsPbX₃ have higher fatigue resistance and humidity stability than organic-inorganic perovskites, which will make CsPbX₃ as new materials for various applications such as solar cells and emission devices. For applications of CsPbX₃, it is important to reveal the interaction between CsPbX₃ and other substances. In CsPbBr₃ - organic acceptor hybrid systems (HSs), carrier transfer from CsPbX₃ to acceptor molecules has been studied by time-resolved spectroscopy. In the present study, we synthesized CsPbX₃ and constructed HSs of CsPbX₃ - Pt nanoparticles by adding Pt precursor reduced with oleylamine. The exciton dynamics of these HSs were examined by femtosecond transient absorption spectroscopy and picosecond single-photon timing.

【序】 CsPbX₃ は、有機無機ハイブリッドペロブスカイトと同様に高い吸光係数や高い発光量子収率など特異な光学特性を持っている。それに加え、CsPbX₃ は耐湿性や耐光性に優れ、太陽電池や発光材料に向けてさらなる応用が期待されている。CsPbX₃ を応用するために、CsPbX₃ と異なる物質との相互作用を明らかにすることは重要である。CsPbX₃ に、有機分子であるフェノチアジンやベンゾキノンをキャリアアクセプターとして吸着させた系のキャリア移動ダイナミクスが時間分解分光により明らかにされている [1]。しかし、CsPbX₃ と貴金属のハイブリッド系における励起子ダイナミクスの研究報告はほとんどない。そこで本研究では、CsPbX₃ をコロイド合成するとともに貴金属ナノ粒子である白金ナノ粒子を CsPbX₃ に接合させた系の構築を行った。さらに、その光特性、特に励起子緩和ダイナミクスをフェムト秒過渡吸収分光および発光時間分解分光により明らかにしたので報告する。

【実験】 オレイン酸とオレイルアミンを保護剤、トルエンを溶媒としてコロイド合成により CsPbX₃ を合成した [2]。H₂PtCl₆ または PtBr₄ をオレイルアミンで還元させた白金前駆体 [3] を合成した CsPbX₃ に加え、酢酸メチルで不純物を取り除き、トルエンで再分散させて CsPbX₃ - Pt HSs を構築した。試料の構造解析は走査型透過電子顕微鏡を用いて行った。また、フェムト秒過渡吸収分光は再生増幅した Ti:Sapphire laser の基本波の一部を BBO に通して発生させた第二高調波 ($\lambda_{ex} = 400 \text{ nm}$) を励起光に使い、観測光には十分に弱めた基本波を重水に集光し発生させた白色光を用いた。

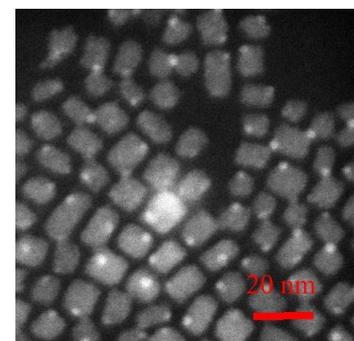


Fig. 1 STEM image of CsPbCl₃-Pt HSs.

【結果・考察】 Fig. 1 に CsPbCl₃ - Pt HSs の STEM 像を示す. 四角形の CsPbCl₃ が観測された. 構造解析の結果, 合成した CsPbCl₃ の平均サイズは長辺 (9.0 ± 1.1 nm), 短辺 (7.1 ± 1.1 nm) であることが明らかとなった. また, CsPbCl₃ に接合している白金ナノ粒子とみられる白い影が観測された.

Fig. 2 に CsPbCl₃ - Pt HSs の吸収および発光スペクトルを示す. 吸収スペクトルでは, 310 nm 付近に新たな吸収ピークが観測された. これは, オレイルアミンを過剰に加えたことにより, [PbCl₃]²⁻ に分解したことによるピークであると考えられる. また, 発光強度の著しい増強が観測された. 発光量子収率は 0.5% から 11% まで増大した. CsPbBr₃ - Pt HSs でも同様に 310 nm 付近に新たなピークが観測され, 発光強度の増強が観測された. 発光量子収率が 16% から 50% に増大した.

Fig. 3 に CsPbBr₃ の蛍光減衰を示す. CsPbBr₃ 単体では, 複数の減衰成分で表される. これは CsPbBr₃ で生成したキャリアが再結合する前に CsPbBr₃ 表面のトラップサイトへ無輻射的に遷移していることを意味している. 一方, CsPbBr₃ - Pt HSs では, ほとんど単一指数関数で減衰している. これは, 白金を接合させたことにより, 白金が表面トラップを埋める働きをし, トラップサイトへ遷移するキャリアが制限されたことによるものと考えられる.

過渡吸収分光法により CsPbBr₃ では 508 nm, CsPbBr₃ - Pt HSs では 511 nm にブリーチ信号が観測された. Fig. 4 にそれぞれの系における早い時間でのブリーチ信号の時間変化を示す. 解析の結果, それぞれのブリーチ信号の立ち上がりは, CsPbBr₃ では 230 fs, CsPbBr₃ - Pt HSs では 340 fs であることが明らかとなった. Pt を CsPbBr₃ に接合させることでブリーチ信号の立ち上がりが遅くなったことから, CsPbBr₃ 内で生成された余剰エネルギーを持つキャリア (ホットキャリア) が安定化されていることが示唆される. また, 励起光強度を上げるにつれてブリーチ信号に Auger 再結合とみられる早い減衰成分が観測された. グローバル解析を行った結果 Auger 再結合の時定数は 47 ps, CsPbBr₃ - Pt HSs では 63 ps と見積もられた.

【参考文献】

- [1] Wu, K.; Liang, G.; Shang, Q.; Kong, R. D.; Lian, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 12792–12795.
- [2] Protesescu, L.; Yakunin, S.; Bodnarchuk, M. I.; Krieg, F.; Caputo, R.; Hendon, C. H.; Yang, R. X.; Walsh, A.; Kovalenko, M. V. *Nano Lett.* **2015**, *15*, 3692–3696.
- [3] Newman, J.D.S.; Blanchard, G. J. *Langmuir*, **2006**, *22*, 5882–5887.

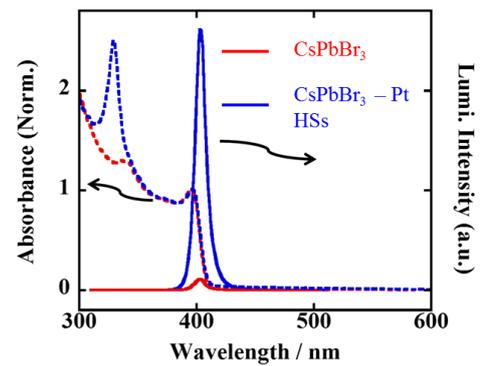


Fig. 2 Absorption and luminescence of CsPbCl₃ and CsPbCl₃ - Pt HSs.

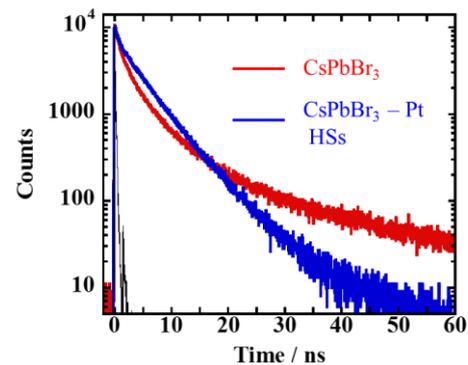


Fig. 3 Luminescence decay of CsPbBr₃ and CsPbBr₃ - Pt HSs.

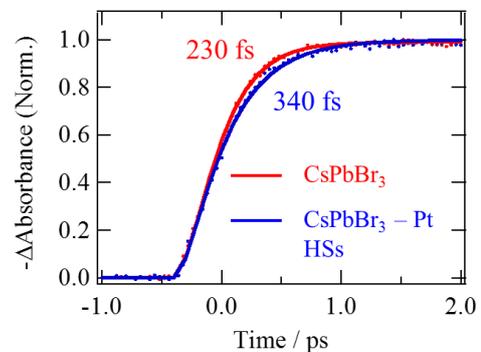


Fig. 4 Bleach dynamics of CsPbBr₃ and CsPbBr₃ - Pt HSs at early time.

CTAB/EG密度勾配を用いた金ナノロッドの遠心精製と 電場印加による集合構造の形成

¹愛知教育大, ²群馬大院理工

○深川 記壮¹, 熊谷 真那¹, 日野 和之¹, 畠山 義清²

Centrifugal purification of gold nanorods by using CTAB/EG density gradient system and formation of the ordered structure of polymer-capped gold nanorods induced by an external electric field

○Toshiaki Fukagawa¹, Mana Kumagai¹, Kazuyuki Hino¹, Yoshikiyo Hatakeyama²

¹Department of Chemistry, Aichi University of Education, Japan

²Graduate School of Science and Technology, Gunma University, Japan

【Abstract】 We prepared gold nanorods with aspect ratios of 2, 4, and 6 having almost the same length of longitudinal axis, and purified them by centrifugation using CTAB/EG density gradient system. We observed absorption spectra and small-angle X-ray scattering (SAXS) profiles of polymer-capped nanorods while applying an external electric field. When the samples were applied the electric field of 7.6 V/ μm , SAXS profiles indicated formation of hexagonal structure of polymer-capped nanorods. We discuss field strength dependency of the formation of the ordered structure of them.

【序】我々はこれまでに、ポリスチレンチオール（ポリマーチオールと略称）が結合した金ナノロッドに対して、外部電場の印加によるその集合構造の変化を吸収スペクトルおよび小角 X 線散乱（SAXS）測定により検討している。金ナノロッドは、棒状のナノ粒子で短軸方向と長軸方向のそれぞれに局在する2つのプラズモン吸収バンドを示す。後者の極大波長はアスペクト比（AR, 長軸の長さ/短軸の長さ）に依存する。一方、SAXS 法は、ナノ粒子の大きさ、形状、集合構造に関する情報を与える。

外部電場を印加して、ナノロッドを電場方向に配列させることができれば、同じ方向から入射する光電場に対してロッドが末端面を向けるので、相互作用できる短軸のプラズモン吸収は増大し、長軸のそれは減少する。一方、X 線照射に対する試料の実効体積が減少するため、SAXS 強度は減少する。我々はこれまでに、ポリマー結合金ナノロッドに対して、電場印加による SAXS 強度の減少、および集合構造の変化に対応する距離分布関数の形状の変化を確認した。特に注目すべき点は、強度 2.5 V/ μm の電場 OFF 後に、SAXS プロファイルが大きく変化し、ナノロッドが蜂の巣状に配置したヘキサゴナル構造に対応するピークを確認したことである。

我々は、金ナノロッド作製時に生成する球状粒子をはじめとする副生成物が、電場による金ナノロッドの配列形成を阻害すると考えている。特に、NaOL-CTAB 系で作製する金ナノロッドは肉厚であるため、その効果が大きい。そこで、CTAB/EG 混合溶液の密度勾配を利用した遠心分離によって、金ナノロッドの精製を行うことにした。

本研究では、NaOL-CTAB 系で作製した金ナノロッドに対して CTAB/EG 密度勾配を用いて遠心精製すること、それからポリマーを結合させた金ナノロッドのトルエン溶液に対して外部電場を印加しながら吸収スペクトルおよび SAXS 測定を行い、電場誘起による集合構造の形成を調べることを目的とする。

【実験】〈ナノロッド〉 NaOL-CTAB 系の 2 成分界面活性剤と規定量の AgNO_3 の存在下, HAuCl_4 を穏やかに還元し, そこに規定量の濃 HCl を加えた. それからアスコルビン酸を加えて激しく攪拌した後にシード溶液を加えて金ナノロッドを作製した. 金ナノロッドの AR は, 界面活性剤の混合比, AgNO_3 , 濃 HCl , シード溶液の量を調整することで制御した[1]. 〈遠心精製とポリマー置換〉 0.02 M CTAB 水溶液と EG を混合して, 80, 70, 60, 50 % CTAB/EG 溶液を作製した (80 % CTAB/EG 溶液は CTAB : EG = 1 : 4 の体積比). 1.5 mL 遠心チューブに底から, 80, 70, 60, 50 % CTAB/EG 溶液を 250 μL ずつ加えた. 4 mL 金ナノロッド溶液を 100 μL に濃縮し, それを遠心チューブの一番上の層に加え, 遠心分離した[2]. 分散した金ナノロッド溶液を各層ごとに回収し TEM 観察を行った. 精製した金ナノロッドの水溶液とポリマーチオール (平均分子量 $M_n = 50000$) の THF 溶液を混合し攪拌させた. 生じた沈殿を回収し, 過剰のポリマーチオールを洗浄した後, 減圧乾燥した. 〈電場印加〉 試料をトルエンに溶解した溶液を電場セルに入れ, 直流電圧を 0 V から 2000 V まで印加して, 吸収スペクトルおよび SAXS プロファイルの変化を観測した (Photon Factory, BL-6A). また, 電場 OFF 後の緩和過程も調べた. 電場セル: 電極間間隔 300 μm , 溶液層厚み 20 μm .

【結果・考察】 NaOL-CTAB 系で作製する金ナノロッド (短軸 \sim 50 nm, 長軸 \sim 100nm) は, 単一 CTAB 系の場合 (短軸 \sim 10 nm, 長軸 \sim 50 nm) と比べて肉厚である. そのため, 副生成物である球状粒子も大きく (直径 \sim 50 nm), 高回転速度では遠心分離できなかった. そこで, 回転速度を 1000 rpm に設定し, 70 分かけて遠心分離することで球状粒子と金ナノロッドを分離した. TEM 観察の結果から, 50 %層に球状粒子やサイズが小さい金ナノロッドをはじめとする副生成物 (不純物成分) が得られ, 60 %層により単分散な金ナノロッドが得られた. 50 %層の金ナノロッドの平均長軸と短軸はそれぞれ, 92 nm, 50 nm で, 不純物成分は 21 %であった. 一方, 60 %層の金ナノロッドの平均長軸と短軸はそれぞれ, 97 nm, 52 nm で, 不純物成分は 6.7 %であった. このことから, CTAB/EG 密度勾配を用いた遠心分離によって, 不純物成分および金ナノロッドの体積別の分離が可能になると考えている.

図 1 に AR4 ポリマー結合金ナノロッドの SAXS プロファイルを示す. 電場強度を上げると, 1000 V までは SAXS 強度が減少したが, 1500, 2000 V のときに 3 つのピークが観測された. この 3 つのピークは, 金ナノロッドが蜂の巣状に配置したヘキサゴナル構造を形成したときの散乱パターン ($q_1 : q_2 : q_3 = 1 : \sqrt{3} : 2$) と一致した. このことから電場強度を 6.7 V/ μm まで増大させることで, トルエン溶液中のポリマー結合金ナノロッドの集合構造が大きく変化することが分かった. 一方, 電場を切った直後に距離分布関数の形状が変化したことから, 電場を切ることは金ナノロッドの集合構造に大きな影響を与えることが分かった. 同様の電場強度の場合に, AR2, 6 の金ナノロッドでもヘキサゴナル構造に対応する散乱パターンを観測した. このことから, 電場強度を十分に増大させると, 金ナノロッドがヘキサゴナル集合構造を形成するのではないかと考えている. 今後, 平均分子量 $M_n = 5300$ のポリマーチオールを結合させた金ナノロッドに対して, 外部電場を印加しながら吸収スペクトルおよび SAXS 測定を行い, 分子量の違いに基づくその集合構造の変化について検討する.

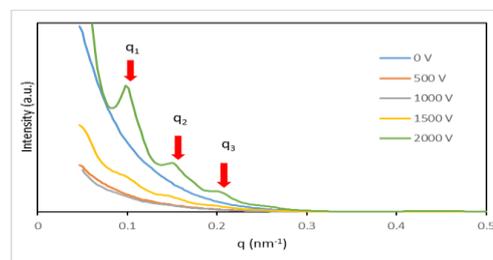


Fig. 1. SAXS profiles of the polymer-capped AR4 gold

【参考文献】

[1] X. Ye, C. Zheng, J. Chen, Y. Gao, C. B. Murray, *Nano Lett.* **13**, 765 (2013).

[2] I-C. Yao, C.-W. Chang, H.-W. Ko, H. Li, T.-C. Lu, J.-T. Chen, *RSC Adv.*, **6**, 90786 (2016).

トラップ型気相移動度測定装置による グラフェン量子ドットの高分解能移動度測定

東邦大院理

○星野裕大, 内山史章, 菅井俊樹

High-resolution mobility measurement on graphene quantum dots using ion trap ion mobility measurement system.

○Yudai Hoshino, Fumiaki Uchiyama, and Toshiki Sugai

Department of Chemistry, Toho University, Miyama 2-2-1 Funabashi, 274-8510, Japan

【Abstract】 Graphene quantum dots (GQD) are nanometer-size graphene fragments, which have high potential to be applied in a wide range of fields with their unique photoluminescence (PL) properties and so on. However, even their structure has not been fully understood let alone the PL mechanism. We have been developing an ion trap ion mobility measurement system to study the structural and optical properties of nanomaterials such as GQD. However the resolution of the system is too low to clarify the structural detail of GQD and correlation between the structures and the optical properties. Here we present newly developed system to improve the resolution and to get more optical information.

【序】 グラフェン量子ドット(GQD)は一層のグラフェンシート片で構成され、蛍光特性などの特異的な特性を持つ直径 20 nm 以下のナノ物質である。種々の特性から応用が期待される分野は多岐にわたるが、蛍光メカニズムどころか構造でさえ、未だ解明されていない。GQD は一般的なナノ物質と同様に構造均一性がなく、従来の電子顕微鏡等を用いた集団的測定では、その構造と特性の詳細な相関は解析不可能なためである。これまで本研究室ではトラップ型気相移動度測定装置を開発し、GQD の単一粒子測定を行ってきた[1]。しかし、装置の分解能の低さと、分光学的情報の少なさから構造と特性の相関を完全に解明するには至らなかった。今回、装置を改良し、分光学情報を得ることと、イオン移動距離を増大することにより、これらの問題の解決を試みた。

【方法】 Fig. 1 に今回開発した測定システムを示す。イオン化(YAG:266 nm)および観測用レーザー(半導体レーザー:405, 450, 532, 650 nm)、金属試料棒、レーザー窓、ガス導入導出管、試料をトラップする銅製の Stacked Ring Ion Guide (SRIG), 従来の 30 倍程度の長距離移動を可能にするス

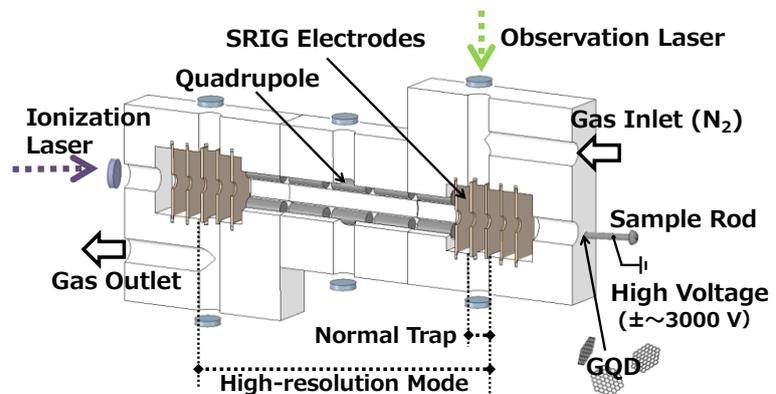


Fig. 1. Schematic View of High-resolution Ion Trap Ion Mobility with Optical Measurement System.

テンレス製四重極イオントラップ電極を内蔵するセルで構成される。なお、このセルは組み立て式となっており、移動距離は自在に変化させることが可能である。さらに分光情報を得るための、光学フィルター付き画像観測カメラおよび観測用レーザー移動システムも組み込まれている。このシステムの金属試料棒に本研究室で生成したGQDおよび蛍光色素を含む平均直径46 nmのポリスチレン粒子(F-X005:Estapor)を塗布し、大気圧中の窒素下で高電圧支援レーザー脱離イオン化(HALDI)法を用いてイオン化した。イオン化された試料はトラップ用高周波高電圧RF(1.6 kVpp, 50 kHz)と移動度用低周波低電圧LF(5 V, ~1.5 Hz)が印加されたSRIG電極に導入、3mmの電極間を往復運動させ移動度測定をカメラで記録した。さらなる高分解能測定は、RF(1.6 kVpp, 50 kHz)とLF(30 V, ~1.5 Hz)が印加された四重極に試料イオンを通過させ、両端のSRIG電極を行き来させることで長距離移動度測定を行った。

これらのシステムでナノ試料をトラップしながら、装置上部から照射される観測用レーザーにより、試料の大気圧ガス中運動を観測することで、移動度測定した。さらにトラップされた単一粒子から発生する蛍光をロングパスフィルターの交換とレーザー移動システムによる励起レーザー交換により、単一粒子の簡易的励起蛍光スペクトルを測定した。

【結果・考察】 図2に単一蛍光ポリスチレン粒子の、励起蛍光スペクトルの結果と、メーカー提供の励起および蛍光スペクトルを示す。色素を励起できる405および450 nmのレーザーからは励起光よりも波長が長いそれぞれ425および475 nmのロングパスフィルターを通過する蛍光が観測された。しかし、色素を励起できない532および650 nmのレーザーからは蛍光は観測されなかった。同時に観測された移動度測定から単一粒子と確認できたため、50nm程度の単一ナノ粒子の励起蛍光スペクトルが観測できることが明らかになった。現在この手法をGQDに適用し、構造と蛍光の相関を調査中である。

従来の移動度測定では3mmの電極間の移動にとどまっていたが、今回は83mmの移動に成功した。移動度分解能は、用いる電場が一定の場合、距離Lの平方根に比例することがわかっている[2]。従って、今回の移動距離増大により5~10倍程度の分解能向上が実現できる見込みが立った。今後、本装置によるGQDの解析により、これらの特性解明への重要な手掛かりを得ることが可能と考えられる。

【参考文献】

- [1] 星野他, 第11回分子科学討論会, 2C04, 4P052(2017).
 [2] T. Sugai *et al.* *J. Mass. Spectrom. Soc. Jpn.* **58**, 47 (2010).

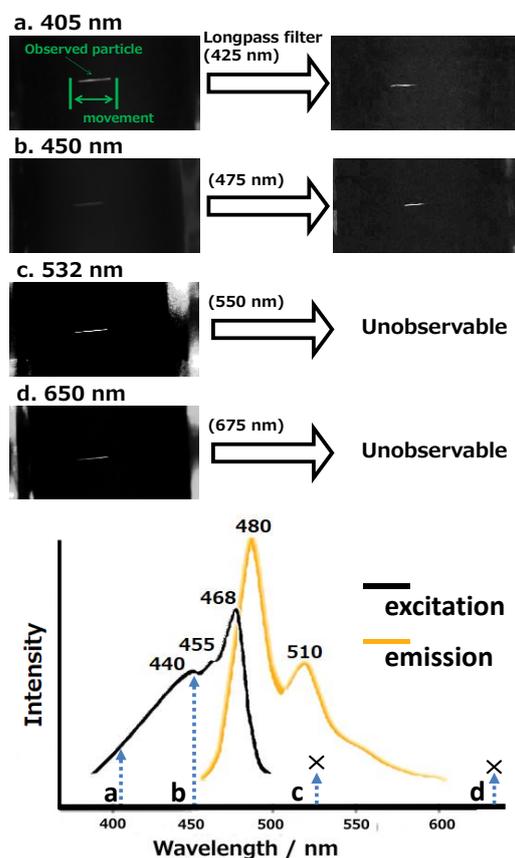


Fig. 2. Observed Emission of Polystyrene by Developed System and Excitation and Emission Spectra of Polystyrene.

気相移動度質量分析のためのイオン収束装置の開発

¹東邦大院理

○寺田夏樹¹, 菅井俊樹¹

Development of ion focusing system for ion mobility spectrometry mass spectrometry

○Natsuki Terada¹, Toshiki Sugai¹

¹ Department of Chemistry, Toho University, Japan

【Abstract】

Ion mobility spectrometry mass spectrometry (IMS/MS) has been used to clarify structures of molecules, nanomaterials, and bio-complexes. To achieve high-resolution IMS and high-sensitive MS measurement simultaneously, effective ion focusing system to connect high-pressure IMS and high-vacuum MS is required. We have been studying on this ion focusing system with newly developed dielectric barrier discharge (DBD), which works various pressure from 1 Torr to ambient pressure. Here we present ion focusing system with DBD showing high ion current up to 5 μ A and the strong effects of gas flow on ion transfer dynamics even at 1 Torr.

【序】 分子やナノ物質、そして生体高分子の高感度構造測定法として、気相移動度質量分析(IMS/MS)が近年大きく発展してきた[1]. この手法は構造解析が可能な IMS を分解能が高く、物質を同定できる MS と組み合わせるもので、従来にない情報が得られつつある. しかし、数 Torr から大気圧程度の高圧下ではたらく IMS と 10^{-5} Torr 以下の高真空下ではたらく MS を結合することは常に困難を伴ってきた. 従来は、IMS の使用圧力を 1 Torr 程度まで下げ、MS に接続しやすくすることで対処されてきた[2]. しかし、この手法では分解能の減少や減圧下での分子構造の変化などを伴うため、これらの問題が無い大気圧 IMS と MS の結合が求められてきたが、実現例は多くはない[3]. このような大気圧に近い高圧の IMS/MS 開発には、イオンの高度な収束と、ガス流の効果、および圧力依存性の見積もりが必要不可欠である. 今回我々は、特に連続イオン源およびイオン収束システムの開発を中心に、この問題の解決を試みた. これまでに特に MS 用イオン化源として、高速原子衝撃法[4]などに代表される高エネルギー粒子衝突型、マトリックス支援レーザー脱離イオン化法[5]に代表されるレーザーイオン化、これらよりよりソフトにイオン化出来るエレクトロスプレーイオン化法[6]に代表される高電場イオン化法がある. しかし、これらはパルス状イオン源であったり、動作圧力が大気圧もしくは真空に制限されたりするため、広い圧力範囲でイオン収束を評価することに適していない. 今回開発する高い動作圧力を持つ気相移動度質量分析(IMS/MS)の装置開発には広い圧力範囲で連続的なイオンを発生するイオン源が必要不可欠である. 本研究では誘電体バリア放電イオン源(DBD)[7]を新たに開発し、IMS/MS 装置内の幅広い圧力下でイオンの移動をイオン電流として調べ、イオン収束を試みた.

【方法 (実験・理論)】 Fig.1 に DBD イオン源の構造とイオン電流測定システムを示す. DBD は内径 4 mm 外径 6 mm のガラス管の内部と外部に銅箔電極を貼り、50 kHz , 2 kVpp 程度の高周波電圧を印加したものに He を流すことで連続的にイオンを発生す

る. 広い圧力範囲で数 μA 程度のイオン電流を発生した. このイオン源は, 広い圧力範囲で動作すると共に, ガス流によるイオン運搬効果も期待できる. DBD は+300 V の高電位に設置され, 発生したイオンは, 真空チャンバー内に設置した外径 56 mm 内径 30 mm の検出電極 A と外径 56 mm の検出電極 B にそれぞれ-200 V の電位を与えて接続した電流計によって検出した. 設置位置は, イオン源先端からそれぞれ 40 mm および 100 mm 下流である. 真空チャンバーはロータリーポンプで減圧され, 排気速度を制御することで 1~760 Torr に圧力を変化させた.

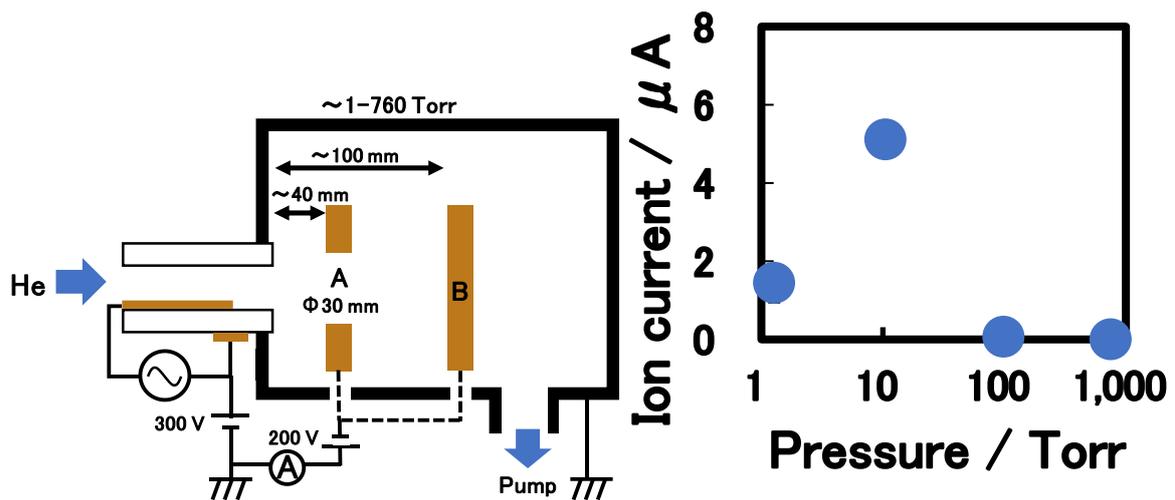


Fig 1. Apparatus

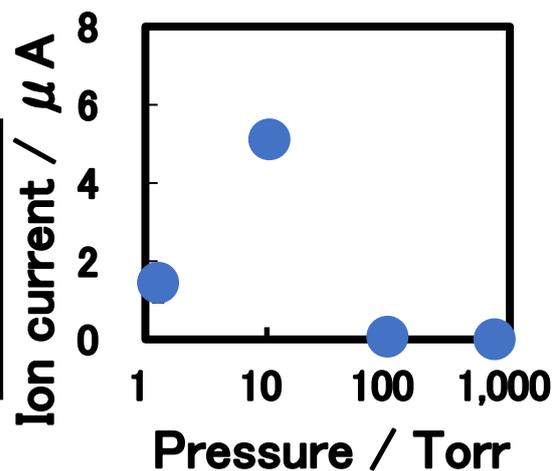


Fig 2. Ion current of Electrode B

【結果・考察】 電極 A ではあらゆる圧力範囲で電流は検出できなかった. これは DBD のガス流の影響が強く, イオン源に近く, そしてガス流の外側にある電極には 1 Torr という低い圧力で, 500 V もの電位差があったとしてもイオンが到達しないことを示している. 一方電極 B では Fig.2 に示すように, 10 Torr 以下の低い圧力でイオン電流が検出され, 特に 10 Torr の時に約 $5\mu\text{A}$ のイオン電流を検出することができた. このことは電極 A とは異なり, ガス流の正面にあることでイオンが効率的に運搬・電極に衝突していることを示している. より高い圧力では検出されなかった. 大気圧でも DBD はイオンを発生していることを確認しているため, この結果は, 高圧下ではガスによってイオンが拡散され, 真空チャンバー内壁などに衝突して検出できないことを示している.

これらの結果より, 1 Torr 程度の圧力でもガス流の効果は非常に強く表れ, 電場の効果を凌駕する可能性があること, そして大気圧程度ではイオンの拡散の効果が極めて強く表れることがわかった. 講演では, より詳細なイオン運搬効果, そして大気圧 IMS/MS に向けた高度な収束機構について講演する.

【参考文献】

- [1] T. Sugai *et al.* *J. Mass. Spectrom. Soc. Jpn.* **58**, 47 (2010).
- [2] K. Giles *et al.* *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **18**, 2401 (2004).
- [3] T. Sugai *et al.* *J. Am. Chem. Soc.* **123**, 6427 (2001).
- [4] M. Barber *et al.* *Nature* **293**, 270 (1981).
- [5] K. Tanaka *et al.* *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **2**, 151 (1988).
- [6] John B. Fenn *et al.* *Sci. Rev.* **246**, 4926, pp.64-71 (1989).
- [7] M. Teshke *et al.* *IEEE. Trans. Plasma Sci.* **33**, 310 (2005).

イソプレンを含むH-- π 型水素結合錯体の赤外分光

産総研
○伊藤文之

Infrared spectroscopy of H-- π H-bond complex of isoprene

○Fumiyuki Ito
AIST, Tsukuba, Japan

【Abstract】 Infrared spectra of H-- π H-bond complexes of isoprene have been explored in noble gas matrices at cryogenic temperature. Absorption peaks of the isoprene-CH₃OH complex have been assigned and analyzed in comparison with DFT calculations.

【序】

我々は、貴ガスマトリックス中でのイソプレン[1]およびイソプレン-水錯体[2]の赤外スペクトルについて報告してきた。後者については、密度汎関数法による振動計算との比較から、錯体がH-O-H-- π 型の水素結合を含むことを結論した。 π 電子がプロトン受容体となる水素結合は珍しくなく、他のプロトン供与体についても同様な錯体の存在が期待されたため、種々のルイス酸とイソプレンの分子間相互作用について検討することにした。本研究ではその結果について発表する。

【方法 (実験・理論)】

ルイス酸として、ギ酸・メタノール・クロロフォルムを選び、脱気の後イソプレン及び貴ガスとの予混合気体を調製し冷却 CsI 基板に吹き付けることで、貴ガスマトリックスにおける分子錯体の生成を試みた。赤外吸収スペクトルの測定は、日本分光 FT/IR-6100 分光計を用い、分解能 0.5cm^{-1} で行った。種々の条件での測定を重ね、メタノールの場合のみイソプレンとの分子錯体によると思われる吸収ピークを帰属することができた。図1にその一部を示す。

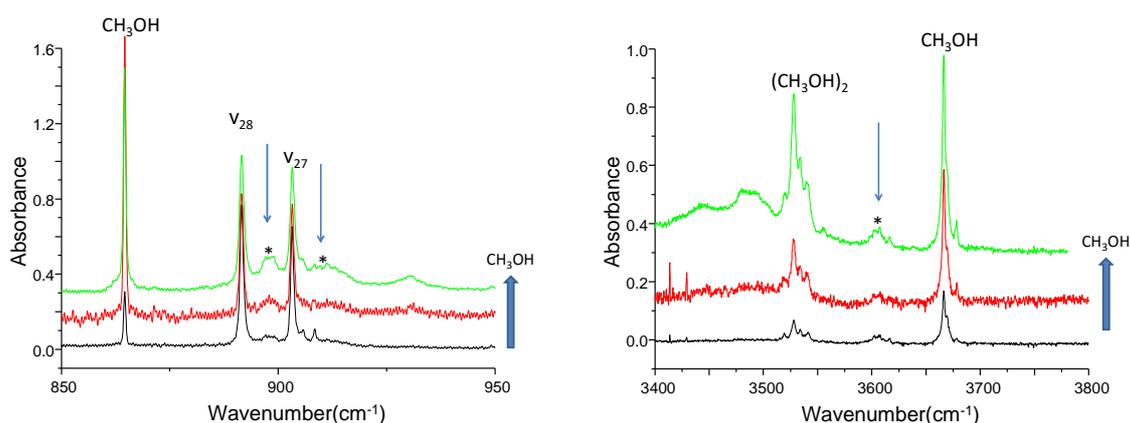
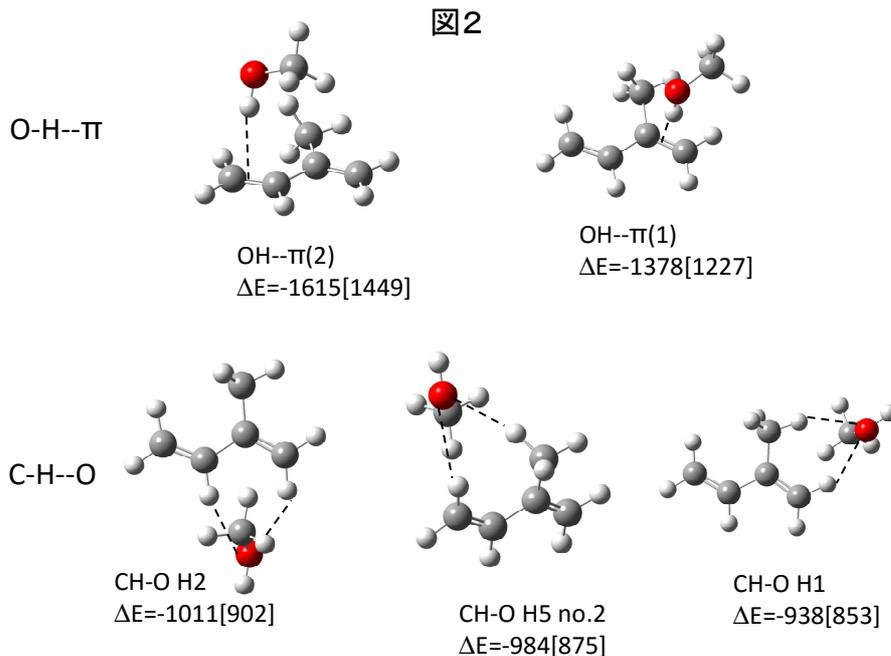


図 1

錯体による吸収ピークは重畳してブロードになっており、複数の異性体が存在することが示唆された。

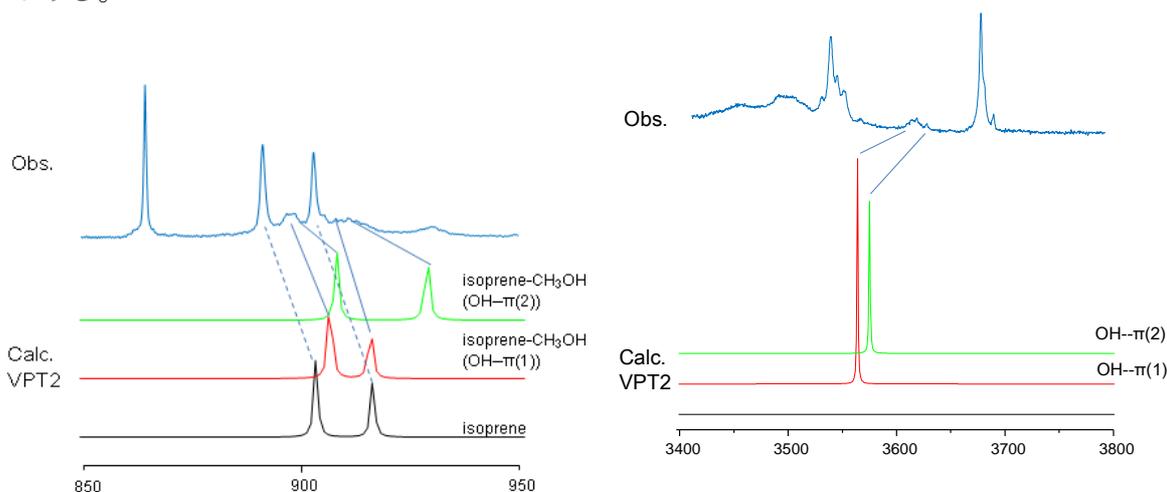


イソプレン- CH_3OH 錯体の構造に関する知見を得るため、密度汎関数法による構造最適化・振動計算を行った。 H_2O 錯体からの類推で仮定した 12 種の初期構造から、DCP-B3LYP/6-31+G(2d,2p) レベルで計算をスタートさせ、最終的に 7 個の異性体構造を得た。同様な計算を MP2/6-31+G(2d,2p) レベルの量

子化学計算で行ったところ、可能な異性体は 6 個にまで絞り込むことができた。5 個の安定異性体の構造をエネルギーの昇順に図 2 に示す。OH-- π (2) 錯体が最安定異性体であるが、 H_2O 錯体の場合と異なり OH-- π (1) 錯体も安定に存在しエネルギー差も比較的小さい。また、イソプレンの CH が CH_3OH の酸素原子に二座配位で水素結合する構造も不安定ながら存在することがわかる。イソプレン-水錯体の場合と比べ、energy landscape はより複雑である。

【結果・考察】

図 3 に、DCP-B3LYP/6-31+G(2d,2p) レベルでの非調和振動計算 (VPT2) の結果と実測の振動ピークの比較を示す。H-- π 型錯体の計算と実測のピーク位置は良い対応を示しているが、C-H--O 型異性体のピークの帰属については明瞭な結論が得られていない。今後、より確からしい帰属のために必要な実験・計算的手法について検討する予定である。



【参考文献】

- [1] F. Ito, JMS **348** (2018) 117.
- [2] F. Ito, JMS **341** (2017) 27.

4P075

液滴衝突法を用いたラマン画像解析による化学反応の初期過程の 高感度観測

学習院大理

○鈴木崇平, 河野淳也

High sensitivity observation of initial process of chemical reaction by droplets collision and Raman image analysis

○Shuhei Suzuki, Jun-ya Kohno

Department of Chemistry, Gakushuin University, Japan

【Abstract】 Initial steps of chemical reactions between two different solutions are of importance in chemistry. In the initial steps, chemical reactions proceed at the interface of two solutions. Therefore we have employed a droplet collision which allows us to selectively observe the liquid interface by a cavity enhanced Raman spectroscopy. However we have not succeeded in observing chemical reaction in the very early stage of the droplet-collision reaction because cavity enhancement does not occur. In the present study, we aim to observe the initial step of a neutralization reaction of 0.5 M H₂SO₄ and 1 M NH₃ by a Raman image analysis. The image measurement is more sensitive than spectral analysis because there is no loss of the Raman scattered light by a grating or a slit. We first confirmed the linearity of the Raman image intensity and the Raman spectral intensity of the product species. Then, we observed a spontaneous Raman scattering image of the product species, which allows us to observe the initial step of the reaction.

【序】 化学反応の初期過程を理解することは化学において非常に重要である。しかしながら反応は試料溶液が接触した瞬間から開始するため反応初期過程の観測は困難である。そこで、液滴衝突と共振増強を組み合わせた分光法が用いられている^[1]。共振増強とは球形液滴にレーザーを照射した際に起こる増強であり、液滴内側で散乱光が反射し共鳴することによりラマン強度や蛍光強度を著しく増強させるものである。この効果によって衝突液滴界面の分光を高感度に行うことが可能である。しかしながら共振増強が起こらない反応最初期の段階では、共振増強が起こらないためにラマン散乱光強度は低く、スリットや回折格子による散乱光の損失が大きいスペクトル測定は難しい。本研究は化学反応の進行をラマン画像から観測することを目的とする。0.5 M 硫酸水溶液液滴と 1 M アンモニア水溶液液滴を衝突させ、界面を共振増強ラマン分光することで中和反応の観測を行った。衝突液滴界面にレーザーを照射し、複数の光学フィルタを用いることで反応生成物のみからのラマン散乱光を選択的に画像化し、同時にスペクトルを観測した。その結果、画像からの反応生成物の定量に成功した。また共振増強が起こらない条件でラマン画像を観測するため、より高感度のカメラを導入し、自発ラマン散乱光の画像観測を試みた。その結果、水単一液滴の自発ラマン散乱光と衝突液滴中の反応生成物の自発ラマン散乱光の画像化に成功した。

【実験】 ピエゾ素子駆動の液滴ノズルを用いて 0.5 M 硫酸水溶液と 1 M アンモニア水溶液を直径約 75 μm の液滴として生成し、これらを衝突させて実験を行った。Nd:YAG レーザーの第二高調波 (850 μJ / pulse, 532 nm) を対物レンズで集光し、衝突から 30, 140, 240 μs 後の扁平形衝突液滴の界面に照射した。得られたラマン散乱

光は 7:3 ミラーを用いて分光器と CCD カメラにそれぞれ 7:3 の割合で導入し、共振増強されたラマン画像とスペクトルの同時観測を行った。CCD カメラの手前に 561 nm の狭帯域バンドパスフィルタ、633 nm のショートパスフィルタを設置することで反応物である HSO_4^- のラマン散乱光、水のラマン散乱光の 1 次光及び 2 次光を除去し、生成物である SO_4^{2-} のラマン散乱光のみが画像観測されるようにした。自発ラマン画像を観測する際は 7:3 ミラーを用いずに実験を行った。

【結果・考察】 硫酸-アンモニア衝突液滴(559-565 nm)、水衝突液滴(600-835 nm) から得られたラマンスペクトルと光学フィルタの透過率の関係を図 1 に、スペクトルと同時に観測した共振増強ラマン画像を図 2 に示す。スペクトルでは SO_4^{2-} の対称伸縮振動(561 nm)、 HSO_4^- の対象伸縮振動(563 nm)、水の OH 伸縮振動の 1 次光(650 nm)、及び 2 次光(825 nm)が観測された。図 2 から、ショートパスフィルタ、バンドパスフィルタの存在により生成物である SO_4^{2-} 由来のラマン散乱光のみを得られることがわかる。画像の明るさから算出した散乱光強度とスペクトルから算出した生成物の面積強度の間には線形の関係があった。この結果は、本手法によってラマン画像からラマン強度を定量的に算出することが可能であることを示している。さらに CCD カメラを高感度 CMOS カメラに変更し、励起光を共振増強が起こらない条件にして自発ラマン散乱光の画像化を行った。水単一液滴の測定をする際には、レイリー散乱光を除去するためのロングパスフィルタ 2 枚を用いた。水の単一液滴から得られた画像を図 3 に示す。液滴全体から光が均一に見られ、自発ラマン散乱光が観測されたことがわかる。一方、バンドパスフィルタとショートパスフィルタを用いて、硫酸-アンモニア衝突液滴の観測を行った。得られた画像を図 4 に示す。液滴の混合部全体からのラマン散乱光が見られ、反応生成物である SO_4^{2-} の自発ラマン散乱光であることがわかる。今後は共振増強の起こらない反応最初期にいて反応速度の観測を行う予定である。

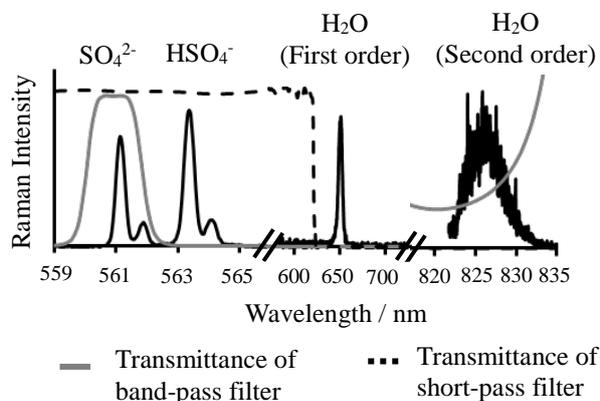


Fig.1. Relation between Raman spectrum from colliding droplet and transmittance of optical filters.

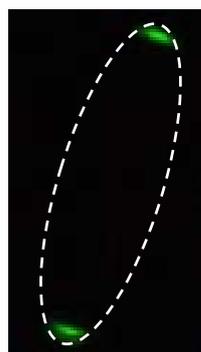


Fig.2. Cavity enhanced Raman image from SO_4^{2-} in the colliding droplet.



Fig.3. Spontaneous Raman image of single water droplet.

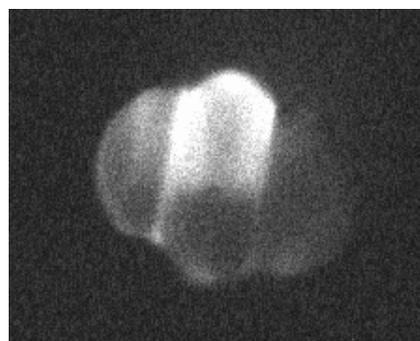


Fig.4. Spontaneous Raman image from SO_4^{2-} in the colliding droplet.

【参考文献】

[1] Kazuma Anahara and Jun-ya Kohno *J. Phys. Chem B*, **2017**, *119* (42), pp 9895–9901.

ZnSe 量子ドットの励起子ダイナミクスとキャリア移動

関西学院大学・理工

○田邊陽子, 郡捷太, 碓井悠大, 片山哲郎, 玉井尚登

Exciton Dynamics and Carrier Transfer in ZnSe Quantum Dots

○Yoko Tanabe, Shota Kori, Yuta Usui, Teturo Katayama, Naoto Tamai
Department of Chemistry, Kwansai Gakuin University, Japan

【Abstract】 Recently, much attention has been paid for colloidal semiconductor quantum dots (QDs) because of their unique optical properties such as the tunable emission wavelength depending on particle size due to quantum confinement effect. Among the variety of II-IV semiconductor QDs such as CdSe and CdTe, ZnSe QDs have high potential applications to UV-blue-emitting materials, since ZnSe has the bulk band gap of 2.7 eV at room temperature and exciton Bohr radius of 5.7 nm and also less toxic, cadmium free chalcogenides. However, very low luminescence quantum yields of ZnSe QDs have been reported and the elementary exciton processes have not been well explored yet. In the present study, we synthesized ZnSe QDs by using a colloidal synthesis with a flow injection method. The exciton dynamics and carrier transfer of ZnSe QDs-fullerene hybrid nanostructures have been examined by picosecond luminescence spectroscopy and femtosecond transient absorption spectroscopy.

【序】 コロイド合成した半導体量子ドット (QDs) は、量子閉じ込め効果によって粒径に応じ発光特性が変化するなど特異な光物性を示すため、これまで広く研究が行われてきた。近年では UV~青色発光材料への応用に向け大きなバンドギャップを持つ QDs の研究が行われている [1]。ZnSe バルク半導体は、室温で 2.7 eV のバンドギャップを持ち、励起子 Bohr 半径が 5.7 nm と比較的大きいので、ナノサイズの QDs を合成するとサイズに応じて紫外~青色発光を示す。また、ZnSe QDs に Mn^{2+} などの金属イオンをドーピングさせ、QDs 表面を不活性化させることで発光量子収率が改善されることが報告されている [2]。しかし、ZnSe QDs の発光量子収率は一般的に極めて低く、また、励起子緩和や Auger 再結合、キャリア移動などの素過程についての研究はほとんど行われていない。本研究ではコロイド合成法を用いて ZnSe QDs を合成し、ZnSe QDs の励起子ダイナミクスとアクセプター分子としてフラーレンを吸着させたハイブリッド系のキャリア移動素過程をピコ秒発光分光およびフェムト秒過渡吸収分光により解析したので報告する。

【実験方法】 セレンをアルゴン雰囲気下でトリオクチルフォスフィンに加え加熱溶解させ、Se 前駆体とした。また、Zn 前駆体としてオレイン酸およびオレイルアミンに酸化亜鉛を加え、100 度で 1 時間真空脱気を行った後 300 度まで温度を上げた。Zn 前駆体が黄色がかった透明になった後、Se 前駆体を注入し 280 度で 20 分成長させ ZnSe QDs を合成し、トルエンに分散させコロイド溶液を調整した。合成した ZnSe QDs のトルエン溶液にフラーレンを吸着させ、ハイブリッド系 (HNs) を調製し、Ti:Sapphire レーザーの第二高調波 (~395 nm) を励起光として用いフェムト秒過渡吸収測定を行った。

【結果・考察】 合成した ZnSe QDs と ZnSe QD-FL のトルエン溶媒中における吸収および発光スペクトルを図 1 に示す. ZnSe QDs, ZnSe QD-FL とともに 435 nm にバンド端遷移に由来する 1S 吸収が観測された. ZnSe QD-FL の 340 nm および 450 nm ~ 550 nm のブロードな吸収はフラーレンの吸収に起因するものである.

通常の hot soap 法を用いて合成した ZnSe QDs の発光量子収率は ~0.1 % 以下と非常に低く, スペクトルには溶媒のラマン信号が重なっている. 一方, flow injection 法を用いて合成した ZnSe QDs の発光量子収率は 10 倍以上になった. また, フラーレンを吸着させた ZnSe の発光スペクトルは, 更に消光を受けて発光量子収率が低下した. ZnSe QDs とフラーレンの酸化還元電位を考慮すると, 励起された ZnSe QDs からフラーレンへの電子移動が誘起されている可能性がある.

励起波長 395 nm における ZnSe QDs の過渡吸収スペクトルを図 2 に示す. ~435 nm 付近に 1S 吸収のブリーチが観測され, それが数 ps の寿命で緩和している. この緩和時間は, 電子のトラップ過程に対応するものと考えられる. 一方, ZnSe QDs-FL 系においても同様に極めて早い緩和成分が観測された.

ZnSe QDs および ZnSe QD-FL HNs のブリーチダイナミクスを図 3 a に示す. フラーレンを吸着させた系と吸着させていない系を比較すると, フラーレンを吸着させた系の方がブリーチの立ち上がりが速く, 回復も速い. 解析の結果, 立ち上がりは ZnSe QDs では 95 fs, ZnSe QD-FL 系では 64 fs であり, また減衰は, FL の吸着により数 ps から 1 ps 程度早くなった. これらの解析から, 395 nm 励起により, ZnSe QDs の高励起状態から約 30% ホット電子移動をする事, さらにバンド端からも FL への電子移動が起こっている事が明らかとなった.

ZnSe QDs および ZnSe QD-FL 各強度におけるブリーチシグナルの強度を図 3b に示す. フラーレンを吸着させた系は, 吸着させていない系よりブリーチのシグナル強度が約 26% 減少した. この値は立ち上がりから求めたホット電子移動の割合とほぼ対応している.

【参考文献】

- [1] Zeger Hens *et al.* *Chem. Mater. Lett.* **21**, 1743-1749 (2009).
 [2] Daniel R. Gamelin *et al.* *J. Am. Chem. Soc. Lett.* **134**, 6819-6825 (2012).

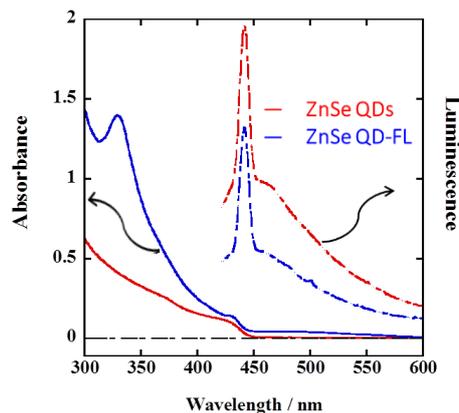


Fig. 1. Absorption and luminescence spectra of ZnSe QDs (red line) and ZnSe QD-FL HNs (blue line) in toluene. Luminescence spectra were excited at 390 nm.

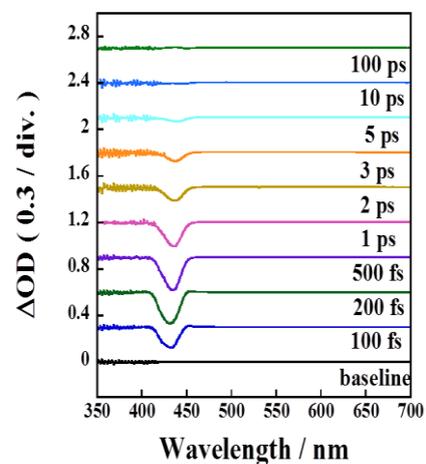


Fig. 2. Transient absorption spectra of ZnSe QDs (λ_{ex} : 395 nm).

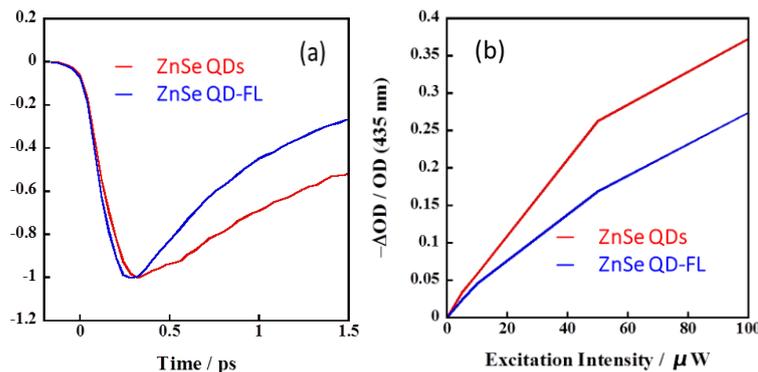


Fig. 3. (a) Transient absorption dynamics and (b) initial bleach amplitudes of ZnSe QDs and ZnSe QD-FL HNs observed at ~435 nm.

KR2における極大吸収波長の長波長化と レチナール周辺の構造の関係

¹名工大院工, ²東大院理, ³JST さきがけ
○富田紗穂子¹, 伊藤奨太¹, 井上圭一^{1, 2, 3}, 神取秀樹¹

The relationship between red-shift of the absorption maximum and structure around retinal in KR2

○Sahoko Tomida¹, Shota Ito¹, Keiichi Inoue^{1, 2, 3}, Hideki Kandori¹
¹ Graduate school of engineering, Nagoya Institute of Technology, Japan
² The institute for solid state physics, The University of Tokyo
³ PRESTO, JST

【Abstract】

KR2 is a light-driven sodium pump rhodopsin which is expected to be a new optogenetics tool for neuronal silencing. To avoid phototoxic effect, we tried to make maximum absorption wavelength of KR2 longer and previously found the mutants of P219T, S254A, and P219T/S254A showed red-shift of maximum absorption keeping its ion pump function.

Here, we applied light-induced low temperature FTIR spectroscopy to the mutants of P219 and S254, and analyzed structural element causing red-shift in KR2. Mutation of S254 showed smaller amplitude of a pair of bands derived from protein bound water and disappearance of X-H stretching vibration bands. Crystal structure showed water molecule in vicinity to S254 and side chain of S254 seem to form hydrogen bond with Y218. In addition, we found that HOOP mode correlate with maximum absorption wavelength of KR2. This correlation is considered to be caused by unique hydrogen bonding network and twisted structure around Schiff base in KR2. (154 words)

【序】

KR2は光駆動型ナトリウムポンプロドプシンであり、新たな神経抑制オプトジェネティクスツールとしての応用が期待されている[1,2]。一方、その最大吸収波長は525 nmにあり、より組織透過性が高く光毒性の低いツールの実現のため、吸収波長の長波長化が求められている。そこで、以前我々はKR2よりも長波長に吸収を持つロドプシンのレチナールの周辺のアミノ酸配置を参考に、βイオン環付近のP219と、 Schiff塩基付近のS254について変異を導入した。すると、P219TやS254Aにおいて、イオン輸送活性は保持したまま、最大吸収波長の長波長シフトが達成され。また、P219T/S254Aの二重変異体では、さらに加算的な長波長シフトを示した。(Fig. 1)

しかしこれら長波長シフトした変異体において、野生型との構造的違いについて実験的な知見は全く得られていない。そこで本研究では、新たに始状態におけるレチナールの構造や水分子を含む水素結合ネットワークについて光誘起低温赤外分光法測定を用いて研究を行った。

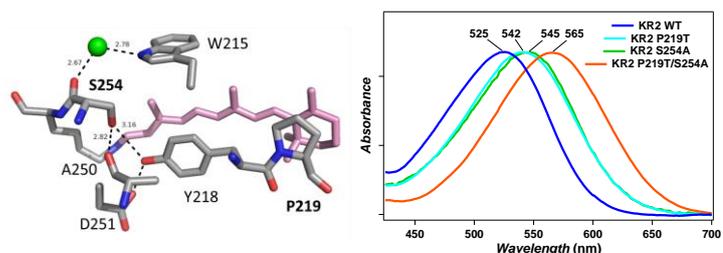


Fig. 1. The structure of KR2 around retinal (PDB ID: 3X3C) (left), and red-shifted mutants for P219 and S254 (right).

【方法 (実験・理論)】

KR2 の野生型や変異体の試料調製は、大腸菌を大量培養してタンパク質を発現し、膜破碎や可溶化などの処理を行った後、Co-NTA カラムによって精製した。この精製試料を脂質二重膜 (POPE : POPG = 3 : 1) に再構成した試料を赤外分光測定に用いた。

赤外分光法では、原子間の結合の振動エネルギーを見ることで、分子構造の変化や水素結合の強度変化を敏感に観測することができる。そしてこれまでに、同じく振動分光法である Raman 分光研究と共に、微生物型や動物型のロドプシンにおいて、最大吸収波長とレチナールの C=C 伸縮振動バンドの間に相関があることが示されてきた[3]。また、ロドプシンのイオンポンプにはタンパク質内で強い水素結合を形成する内部結合水が重要であることが示されており、先行研究により KR2 の野生型では強い水素結合を形成する内部結合水が存在することが示唆されている[4]。

今回 KR2 の野生型の赤外スペクトルと、P219T, S254A, P219T/S254A 変異体の赤外スペクトルを比較することで、変異導入によって引き起こされるレチナールの構造や水素結合環境の変化を観測した。また、最大吸収波長と様々なバンドの相関関係を解析し、KR2 における吸収波長制御に関わる構造的要素の理解を目指した。

【結果・考察】

KR2 P219T, S254A, P219T/S254A の各変異体の赤外スペクトルにおいて、レチナールの C-C 伸縮振動バンドやタンパク質骨格由来のバンドは野生型とほとんど一致していた。つまり、レチナールの all-trans 型から 13-cis 型への異性化や、それに伴う大きなタンパク質骨格の構造変化は野生型とほぼ同じであるために、これらの変異体ではポンプ活性が保たれていたと考えられる。

P219T 変異体では X-H 伸縮振動領域や X-D 伸縮振動領域にもあまり大きな変化は見られず、タンパク質内部の水素結合環境を含めて大きな構造変化はしていないと考えられる (Fig 2, upper)。

一方、S254 の変異体では O-H 伸縮振動バンドの消失や内部結合水由来の水の O-D 伸縮振動バンドの振幅の減少が観測された。消失した O-H 伸縮振動バンドは S254 の側鎖由来、O-D 伸縮振動バンドは結晶構造で S254 の主鎖と W215 の間に存在する水分子由来と考えられる。また、 Schiff 塩基の N-D 伸縮振動バンドが低波数シフトしており、 Schiff 塩基と対イオンの水素結合が WT より強くなっていると考えられる。

さらに、過去の研究で多くのロドプシンにおいて極大吸収波長との相関が知られている C=C 伸縮振動に加え、今回新たにレチナールの 15C-H と N-H の HOOP 振動の波数と最大吸収波長との間に相関関係があることを見出した。今回 KR2 にのみ特徴的に 15C-H と N-H の HOOP 振動の波数と最大吸収波長との間に相関が見られたことについて、KR2 は他のロドプシンと異なる位置に対イオンがあり、それによって Schiff 塩基付近でレチナールの大きな構造ひずみを持つことから、 π 電子の状態に応じてこれらの結合が鋭敏に影響を受けるようになったためであると考えられる。

【参考文献】

- [1] K. Inoue *et al.* *Nat. Commun.* **4**, 1678 (2013).
- [2] H. E. Kato *et al.* *Nature*, **521**, 48 (2015).
- [3] K. Kajimoto *et al.* *J. Phys. Chem. B* **212**, 4431 (2017).
- [4] Y. Nomura *et al.* *Phys. Chem. Chem. Phys.* **20**, 3164 (2018)

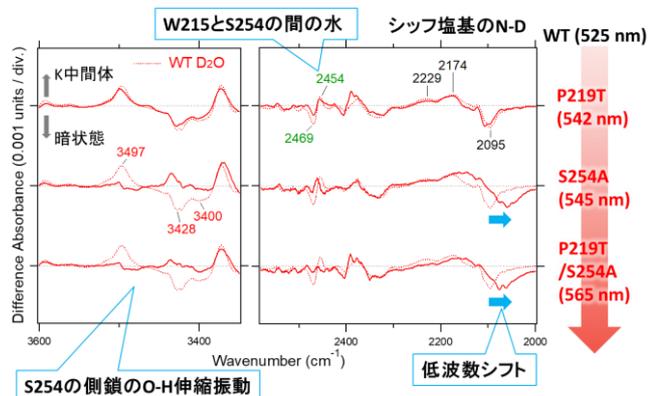


Fig. 2. FTIR spectra of KR2 WT, P219T, S254A, and P219T/S254A in 3600-3350 and 2580-2000 cm^{-1} regions.

超解像顕微鏡法における複合型位相板による3次元ダークホールの形成

¹NTT-AT、²北里大学、³ブダペスト工科大学、^{2,4}オリンパス

○永井宏明¹、小平晃¹、丸山隆志¹、奥哲¹、熊谷寛²、Nándor Bokor³、池滝慶記^{2,4}

Formation of three-dimensional dark hole by composite phase plate in super-resolution microscopy

○Koumei Nagai¹, Akira Kodaira¹, Takashi Maruyama¹, Satoshi Oku¹, Hiroshi Kumagai², Bokor Nándor³, Yoshinori Iketaki^{2,4}

¹NTT Advanced Technology Corporation, Japan

²Kitasato University, Japan

³Budapest University of Technology and Economics, Hungary

⁴OLYMPUS Corporation, Japan

【Abstract】 The two-color phase plates (TPP) are demonstrated used in super resolution microscopy (SRM) based on the two-color fluorescence depletion. On the focal plane of the SRM, TPP modulates the erase beam to a donut shape having a dark spot at the center and maintains the pump beam in the initial Gaussian shape. The hybrid type phase-plate (HPP) is designed so as to have both structure of annular phase plate and spiral phase plate and is expected to realize the improvement of depth and breadth resolution simultaneously. The HPP is fabricated by photolithography and etching process technology, where their processing accuracy is improved compared with the previous one. The plate can be applied to a commercial microscope without modification. We confirmed the formation of a dark hole which suppresses fluorescence in three-dimensions by mounting the HPP in the SRM. Further, the three-dimensional dark hole formed was evaluated by comparison with the simulation.

【序】 色素分子の蛍光抑制と波面制御光学系を利用する超解像顕微鏡法(Super-Resolution Microscopy : SRM) (Fig. 1)では励起光(ポンプ光)と蛍光抑制光(イレース光)の2波長の位相を同時に制御する機能性位相板が用いられる。本開発においては横分解能に優れた螺旋型位相板と縦分解に優れた輪帯状位相板を組み合わせた複合型位相板の設計・製作を新たに行い、超解像顕微鏡において3次元で蛍光を抑制するダークホールを形成した(Fig. 2)。

【位相板の作製】

位相板は石英基板を半導体プロセス加工により作製した。すなわち、フォトリソグラフィ技術により加工領域を決定し、エッチング技術により石英基板を深さ方向に加工した。各領域に対応した加工量はポンプ光とイレース光に用いる光源の波長によって決定できる^[3]。本開発ではポンプ光に波長 532 nm、イレース光に波長 670 nm のレーザーを用いた場合に、ポンプ光

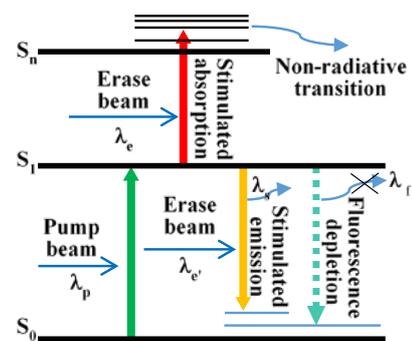


Fig. 1. Excitation scheme of a fluorescence suppression technique^{[1][2]}

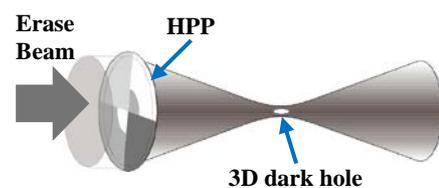


Fig. 2. Schematic of a hybrid phase-plate and a 3D dark hole

の位相分布は変わらずイレース光に位相差が生ずる位相板を設計した。Fig. 3, Table 1 に設計した位相板のエッチング量と生じる位相差を示す。フォトリソグラフィは縮小投影型露光装置 (ステッパー) を用いた。ステッパーの位置合わせ精度はサブミクロンレベルと極めて高精度であるため、従来法と比較して高い位置合わせ精度での位相板の作製が可能である。石英基板の加工には CF 系ガスによる反応性イオンエッチング (Reactive Ion Etching : RIE) を用いた。

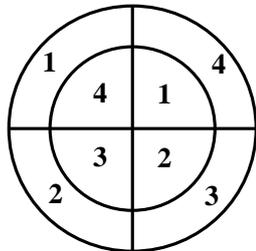


Fig. 3. Schematic diagram of the HPP plate consisting of multiple.

Table 1. Design thicknesses of the segments of the HPP

Number of segment	Etching Depth (nm)	Phase delay at λ_e (deg.)	Phase delay at λ_p (deg.)
1	0	0	0
2	4605	90	-45.7
3	2125	180	34.29
4	1063	270	17.15

【結果・考察】

作製した位相板のエッチング深さを触針式段差計で測定した。その結果、セグメント2 = 4545 nm, セグメント3 = 2078 nm, セグメント4 = 1065 nm と 2 % 以内の誤差で加工できている事を確認した。またこの位相板を Fig. 4 に概略を示す超解像顕微鏡 (Olympus Fluoview 1000, 対物レンズ UPLSAPO60XS NA1.3) に実装し、イレース光で発光する蛍光ビーズ (Molecular : F8806) を 3 次元計測した。得られた蛍光像と波動光学理論に基づく計算結果を Fig. 5 に示す。イレース光が焦点近傍において 3 次元ダークホールを形成している事がわかる。また、焦点面上のダークホールの径および光軸方向のダークホールの長さが計算結果と良く一致しており、位相板が精度良く加工できていることがわかる。

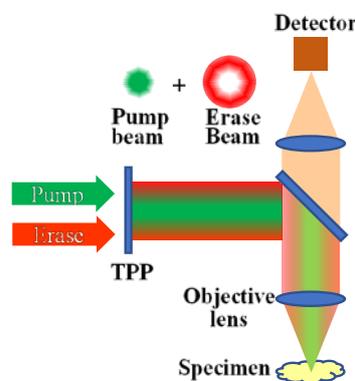
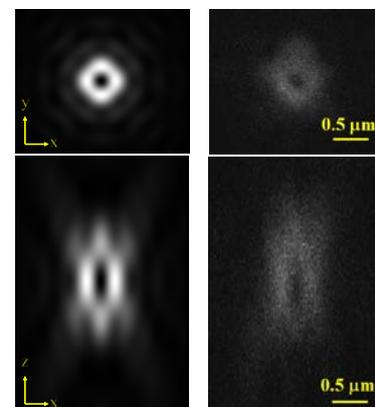


Fig. 4. Principle of a super resolution microscopy.



Calculated Measured
Fig. 5. Experimental Data.

【謝辞】 この開発は国立研究開発法人科学技術振興機構の研究成果展開事業 (先端計測分析技術・機器開発プログラム) による成果である。

【参考文献】

- [1] S. W. Hell and J. Wichmann, *Opt. Lett.* 1994, 19(11), 780.
- [2] Y. Iketaki, T. Omatsu, O. Sato, T. Suzuki, and M. Fujii, *Trends in Optics and Photonics OSA Proceedings Series (TOPS)*. 2000, 39, 167.
- [3] N. Bokor, and Y. Iketaki, *Appl. Spectrosc.* 2014, 18(3), 353.

クライオ 1 分子顕微鏡の機械的安定化

東京工業大学 理学院 物理学系
富永波輝, 松下道雄, ○藤芳 暁

Mechanical stabilization of cryogenic single-molecule microscope

Namiki Tominaga, Michio Matsushita, ○Satoru Fujiyoshi
Department of Physics, Tokyo Institute of Technology, Japan d

【Abstract】 We show mechanical stabilization of a reflecting microscope of an individual molecule at a temperature of 1.8 K. For a passive stabilization of the microscope, we improved the stiffness of the whole setup and dissolved mismatch of the thermal expansion coefficients of the optical holders. As a result, a short time stability of the microscope has reached sub-angstrom level. However, the long-time drift of a fluorescence image had been often deteriorating the resolution of the localization microscopy. We found that the long-time drift was due to thermal drift of the microscope. We have minimized this drift by using a water circulating system with a temperature stability of approximately ± 10 mK.

【序】我々は細胞内部を分子レベルで可視化するために、クライオ 1 分子顕微鏡を開発している。目標とする高精度な画像化に大切なのが機械的安定性である。そこで、我々は剛性の高い顕微光学系を自作し、用いた材料の熱膨張係数を合わせることで、短い時間（約十分）ではサブオングストロームの安定性を実現した[1]。しかし、長時間（数時間から 1 日）では、ナノメートルを超えるドリフトが残っていた。我々はこのドリフトの原因が、実験室内の温度変化であることが分かった。この長時間のドリフトを小さくするために、恒温水循環装置（温度安定性 ± 10 mK）を用いた方法を提案する。

【結果】図 1 は、我々が開発しているクライオ反射顕微鏡の光学配置である。一般に、顕微鏡の安定性に最も大切なのは試料と対物鏡との相対位置の固定である。そこで、冷媒である液体ヘリウムの温度 T_{IN_cryo} に対する画像ドリフトを測定すると、130 nm/K であった。幸いなことに、液体ヘリウムの温度は、簡単な制御で ± 0.1 mK に安定化できるので、このドリフトは無視できる[2]。一方、クライオスタットの外壁の温度

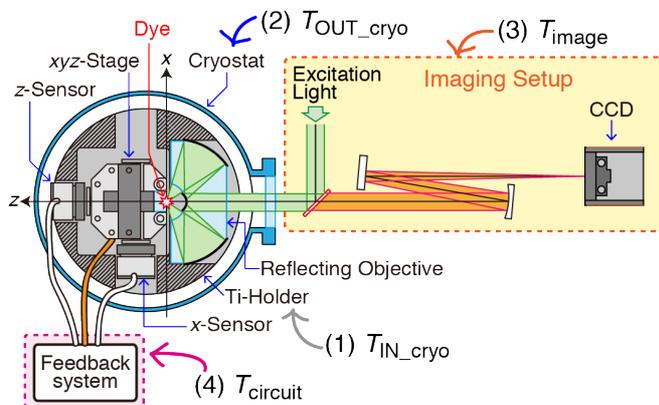


FIG. 1 | Optical arrangement of cryogenic reflecting microscope.

Table 1 | Thermal drift of the cryogenic reflecting microscope.

Position	Image drift
(1) Inside of cryostat	130 nm / K
(2) Outside wall of cryostat	} 10 nm / K
(3) Optics of Imaging Setup	
(4) Electrical circuits of position sensors	

($T_{\text{out cryo}}$)、結像光学系内の温度(T_{image})、位置センサーの電子回路の表面温度(T_{circuit})も 10 nm/K という無視できない温度係数を持つことが分かった。表 1 に結果をまとめる。

1 日の単位で部屋の温度を見た場合、 $\pm 1 \text{ K/day}$ 変化しており、蛍光イメージが $\pm 10 \text{ nm/day}$ 変化する。そこで、我々は、顕微鏡や回路が入った箱の表面にチューブや水冷ヒートシンクを配置し、その中に温度安定化した水を流すことで温度変化を抑え込んだ。図 2 はその作業の写真である。図 2A は、クライオスタット表面にシリコンチューブを巻いている時の写真である (図 2A 左側)。このシリコンチューブ内に恒温水を循環させている。さらに、室温の変化を受けにくいように、シリコンチューブの外側には断熱材を多重に巻いている (図 2A 右側)。図 3B はクライオスタット外部にある位置センサーの回路の温度安定化である。回路は xyz 軸の位置を別々に測定するために三つある。この回路の入った 3 つの箱を四枚の銅製のヒートシンクで挟んでいる。恒温水の温度安定性は $\pm 10 \text{ mK}$ なので、表 1 にある (2) ~ (4) の温度変化によるイメージドリフトは $\pm 1 \text{ \AA}$ となった。これは十分な安定性である。

循環水システムは温度安定化させるのと同時に、温度係数を定量するのにも役立った。ちなみに、表 1 の (2) ~ (4) の値はどうような測定から定量した。図 3 は位置センサーの回路の温度係数の実験結果である。図 3A は CCD で測定した Alexa Fluor 750 の 1 分子の蛍光イメージである (測定温度 1.8 K)。中心にあるディスクの重心から、色素の xy 位置を正確に知ることができる。図 3B は、センサー表面の温度と CCD で観測される重心位置である。温度の上昇と共に、位置が 50 nm 程度ドリフトしているのが分かる。これは、回路の温度が上がることで、位置センサーが位置を誤認し、誤認した位置にアクティブに制御された結果、CCD 上のスポットの位置がドリフトしている。

【参考文献】

- [1] T. Furubayashi *et al.* *J. Am. Chem. Soc.* **139**, 8990 (2017).
 [2] 資延啓ら 第 11 回 分子科学討論会 仙台, 1D12, (2017)

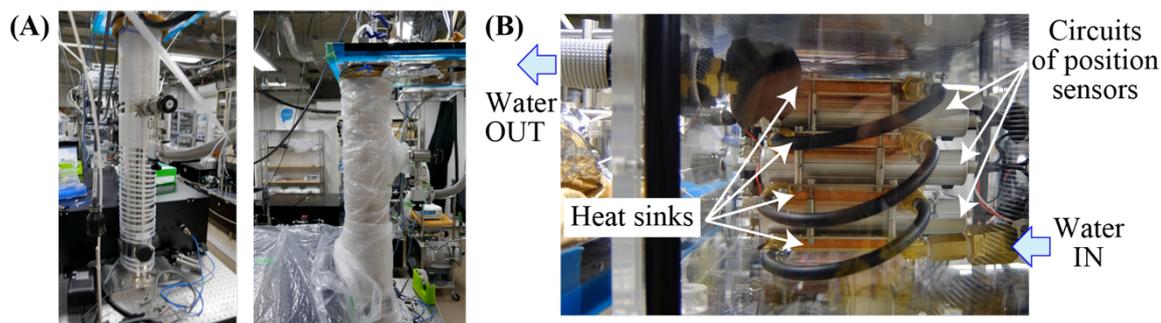


FIG. 2 | Photographs of water circulating system of (A) an outside wall of cryostat and (B) an electrical circuit of position sensors.

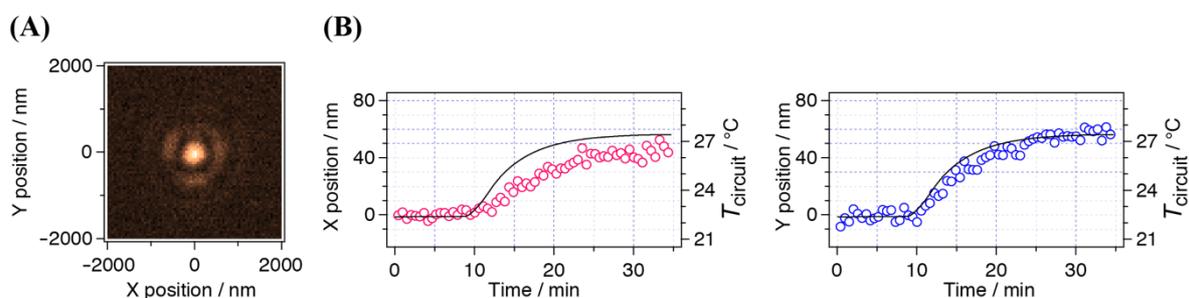


FIG. 3 | Image drift due to a temperature change of an electrical circuit of feedback system. (A) CCD Fluorescence image of an individual Alexa Fluor 750 molecule at 1.8 K. (B) Image drift by the temperature increase of circulating water at an electrical circuit of position sensors.

生体内1分子イメージングのための三次元カメラの開発

東工大院・物理

○松田剛, 藤芳暁, 松下道雄

Development of 3D camera for 3D imaging of an individual molecule in biological sample

○Tsuyoshi Matsuda, Satoru Fujiyoshi, Michio Matsushita

Department of Physics, Tokyo Tech, Japan

【Abstract】 To visualize 3D molecular arrangements of individual molecules in biological sample, it is necessary to minimize blinking and background noises at the same time. We are developing 3D camera in order to remove these noises. 3D camera observes simultaneously the axial sections of fluorescence image, and the blinking noise from an individual emitter becomes zero. For axial localization, we used the axial sections in the airy disk, consequently, background emission was suppressed, like a confocal microscope. The optical simulation of 3D camera showed that the 3D localization precision is achieved 1 nm when the number of collected photons reaches 7×10^6 counts.

【序】 細胞内にある生体分子の三次元位置を1分子観察する場合、背景光と明滅現象に由来する雑音(明滅雑音)を同時に除去する事が大切である。共焦点顕微鏡は優れた背景光除去能があるため細胞内の観察は可能だが、明滅雑音が大きく分子レベルの測定ができない。一方、CCDカメラを用いた off-focus 法を用いると、明滅雑音がゼロになるので、細胞外であれば色素1分子の三次元位置を1 nmの精度でイメージングできるが[1]、背景光が除去できないため生体内の測定への応用が難しい。本研究では、Multifocal Plane Microscopy[2]という明滅雑音が除去可能な三次元の測定法に着目した。光学シミュレーション上は、共焦点顕微鏡と同様の背景光除去能がありつつ、明滅雑音がゼロになるので1 nmの精度で1分子の位置を決定できる事が分かった。本講演では、CCDカメラ一台で、三次元点像分布関数の任意の断面を同時に測定可能な光学系(三次元カメラ)の設計と光学シミュレーションについて報告する。

【光学シミュレーション】 光学シミュレーションに用いた三次元カメラの光学配置を Fig. 1(A)に示す。座標系は図のように光軸方向をZ軸、焦平面方向をXY平面とした。ターゲット分子からの蛍光を焦点距離が $f=2.52$ mm、 $NA=0.90$ の反射対物レンズで集めビームスプリッターを用いて光線を複数に分割し、光線を焦点距離が 750 mm の凹面鏡で一台の CCD カメラに結像させる。このとき、対物レンズと各凹面鏡の間の距離が両者の焦点距離の和になるようにしつつ、カメラに対する結像位置がZ軸方向にずれるように凹面鏡を配置する。Fig. 1(B)に光学シミュレーションの結果を示す。これは結像側の三次元点像分布関数の断面図を表している。ターゲット分子のXY方向の位置は、得られた断面図のうち焦点付近の像の重心位置を求めることで決定する。また、Z方向の位置は、Fig. 1(B)のように得られた像の第一暗環の外側をマスクし、第一暗環中にある光子数を縦軸、横軸にカメラに対する焦点位置のずれとした強度分布をつくり、この重心位置を求めることで決定する。Z軸方向の位置決めの際に各断面図の第一暗環内の光子のみを取り出して使うことで、ピンホールを使い背景光を除去する共焦点顕微鏡と同様のノイズ除去効果がある。シミュレーションでは、光学計算ソフト Zemax を用いて Fig. 1(A)の光学系で光子数がN個のときに得られる画像を取得し、画像にショット雑音を乗せて三次元の位置決定を1000回繰り返し、光子数

Nに対する三次元位置決定のときの誤差を計算した。また、Fig. 2のように対物レンズの焦点位置にターゲット分子を置き、さらに座標(0, Y, Z)に背景光となる分子を置いたときにターゲット分子のZ方向の位置が原点からどれだけずれるかを計算することで背景光による誤差を求めた。

【結果】1分子の三次元位置決定における誤差の結果を Fig. 3(A)に示す。横軸がカメラに集まった全光子数Nであり、縦軸が位置決定の誤差である。黒丸がシミュレーション結果で実線が結果を $1/\sqrt{N}$ でフィッティングしたものである。結果より 7×10^6 個の光子を測定すれば三次元で1 nmの精度で位置決定できる事が明らかになった。この光子数は、超流動ヘリウム下の低温で実験をすることにより色素の光退色が抑えられるので十分測定可能だと考えている。

次に、背景光雑音の除去能の比較を Fig. 3(B)に示す。横軸は、背景光を発する分子のY座標であり、縦軸は背景光分子がいることによるターゲット分子のZ座標のずれである。シミュレーションでは背景光となる分子のZ座標を $Z=1 \mu\text{m}$ に固定しY座標を動かした。黒丸が Off-focus イメージング、赤丸が三次元カメラ、青丸が共焦点顕微鏡の結果である。励起波長は685 nm、蛍光波長は800 nmとしている。赤丸と青丸の結果から3Dカメラは共焦点顕微鏡と同等の背景光除去能があるという事が明らかになった。CCDカメラに写る像の第一暗環半径を顕微鏡の倍率で割り、物体側の値に換算するとおおよそ $0.5 \mu\text{m}$ となる。したがって、2つの分子がこの値より近接すると像を分離する事が出来なくなる。このため、横軸が $0.5 \mu\text{m}$ 以下では誤差が大きくなってしまおうと考えている。

【参考文献】

- [1] T. Furubayashi *et al.* *J. Am. Chem. Soc.* 2017 **139** (26), 8990-8994
 [2] S. Ram *et al.* *Biophys J.* 2012 **103** 1594-1603

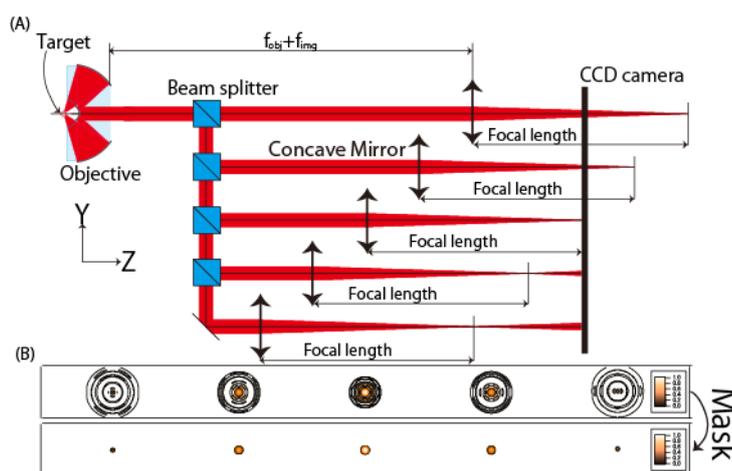


Fig. 1. Schematic diagram of the 3D camera. (A) Optical system of the 3D camera, (B) cross sections of the 3D psf.

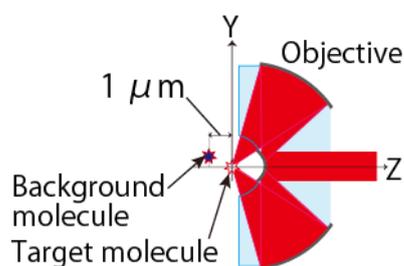


Fig. 2. Positional relationship of the target molecule and background molecule.

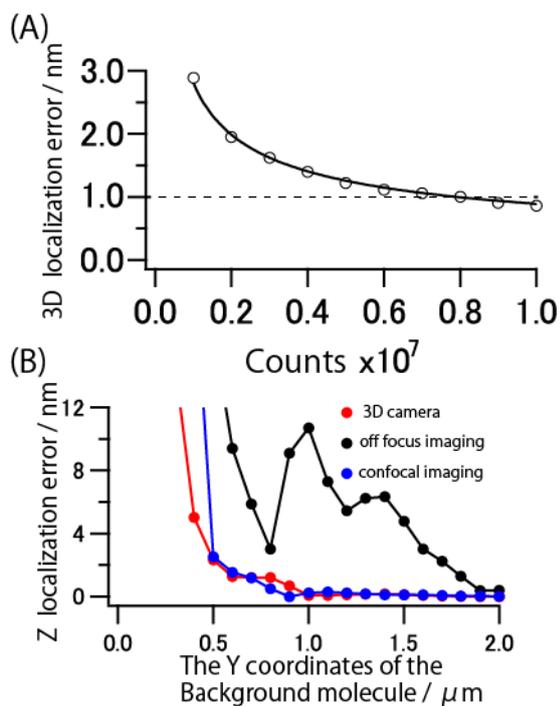


Fig. 3. Localization errors. (A) 3D localization error as a function of N. (B) Axial (Z) localization errors as a function of the Y coordinates of the background molecule.