

1 個の金ナノ粒子触媒のふるまいを見る

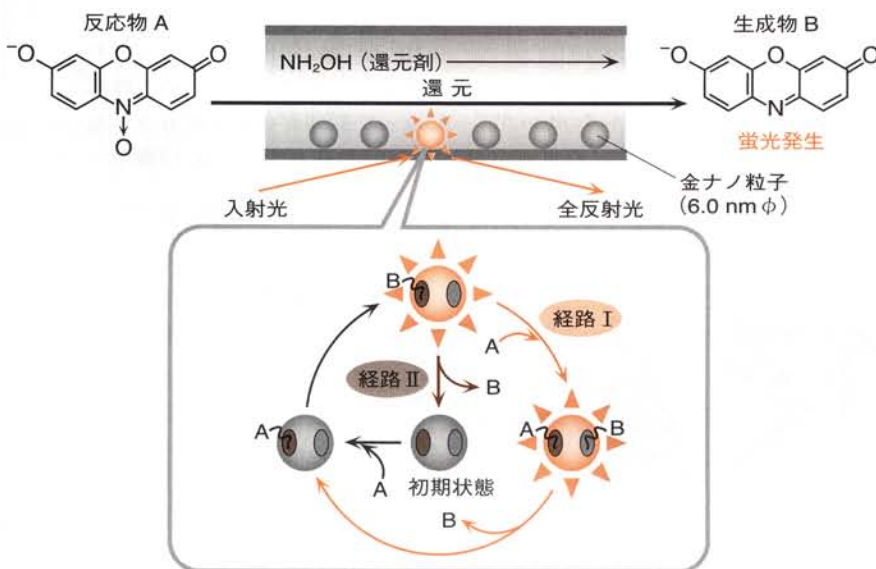
大勢の行動や考えから集団の性質を知るのは割と楽であるが、その逆は難しい。各人は個性をもち、身勝手にふるまうため、「不均一性」を考慮しなければいけないからである。分子の挙動も同様であるが、この10年ほどで単分子測定が発展した結果、集団平均に隠れていた個々の分子の情報もわかるようになってきた。

米国コーネル大学のP. Chenらは、単分子測定を使うことにより、金ナノ粒子触媒の“不均一性”がもたらす反応経路の多様性と、触媒活性の時間的なゆらぎを調べた(W. Xuほか, *Nat. Mater.*, 7, 992 (2008))。

一般に「金は安定で化学反応に適用できない」という先入観があったが、これを払拭した触媒材料が金ナノ粒子である。金ナノ粒子は反応物と生成物

が溶けている溶媒中に置かれ、固体触媒として不均一系触媒反応を起こす。Chenらは、各金ナノ粒子が触媒活性を示したときだけ蛍光を発するように工夫した。

図に示したように、レゾアズリン(A)を反応物とし、還元で蛍光性のレゾルフィン(B)を与えるようにした。一般にレゾアズリンは、電子受容体であり不可逆的に還元されるので還元性物質の定量に使われている。金ナノ粒子上で還元が起こると、励起光の照射下で蛍光が観察され、どの金ナノ粒子がいつどのくらい長く活性を示したかが視覚的に実時間でわかる。測定には一對のガラス板による流路を用い、片方の表面には金ナノ粒子を固定した(図上)。還元剤は大過剰のNH₂OHであり、その濃度変化は無視



金ナノ粒子触媒でAからBができる経路には二つあることが判明。触媒活性のゆらぎも追究。

単分子測定の原理と反応機構 (W. Xuほか, *Nat. Mater.*, 7, 993 (2008)) を参考に作成)

でき反応にはかかわらないようにした。

この測定法では、1個の金ナノ粒子が同時に複数の活性部位で触媒作用を示すなどの問題が懸念される。しかし、蛍光強度は、金ナノ粒子が固定された位置で二値的な変化(蛍光のオン・オフの点滅)を繰り返すのがほとんどであった。Chenらは金ナノ粒子、レゾアズリン、NH₂OHの有無、レゾルフィンの流通、励起光強度の変化などの検証実験を行い、いずれの問題もないことがわかった。

蛍光を全反射蛍光顕微鏡で捉え(図上)、映像として記録した。金ナノ粒子から脱離して液相を拡散するレゾルフィンは、映像には捉えられない。蛍光がオフの持続時間 τ_{off} は反応開始までの時間にあたり、 τ_{off} の逆数がレゾルフィンの生成速度に相当する。また、オンの持続時間 τ_{on} の逆数は、金ナノ粒子からレゾルフィンが脱離する速度に相当する。

Chenらの反応機構(図下)、レゾルフィンが専用の結合部位に移動したのちに脱離する経路Iと、活性部位から直接脱離する経路IIをもつのが特徴である。実験値はこの機構に基づく生成と脱離の速度式に従った。金ナノ粒子のうち、経路Iをとり脱離速度がレゾアズリン濃度と共に上がるのが66%、経路IIをとり脱離速度が下がるのが19%、その中間で脱離速度が一定であるのが15%と、不均一であった。

1個の金ナノ粒子での単位時間当たりの反応回数は常に激変し、表面原子の再構築で不均一性が生じるといった既知の現象が、活性のゆらぎとして実測できた。自己相関関数を用いて再構築の速度を議論し、非反応時の自発的な再構築が40~150秒の時間規模で起こっていると判明した。隠れていた固体触媒の“不均一性”がみえた意義は大きい。