

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 2 日現在

機関番号：82118

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2015

課題番号：26600032

研究課題名(和文)放射光によるマイクロ空間反応場のその場解析

研究課題名(英文)In-situ analysis of microfluidics using synchrotron radiation

研究代表者

大柳 宏之(Oyanagi, Hiroyuki)

大学共同利用機関法人高エネルギー加速器研究機構・物質構造科学研究所・協力研究員

研究者番号：00344432

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,500,000円

研究成果の概要(和文)：100ピクセルGe検出器のPFサボマイクロX線ビームラインBL15Aへの接続ソフトウェアの開発を行い、100ch SCA CAMACモジュールのエネルギーを分析し任意の元素ピークの強度をPF制御PCに送信するLabViewソフトウェアを揮発した。AR-NE1ウイグラービームラインで化学条件の最適化の先行実験を行う中で、還元条件のもとでの大強度X線ビーム照射により、Cuナノクラスターが成長することをみいだした。フルポテンシャル多重散乱理論によるXANES解析とDFTおよびEXAFS解析により、放射線による脱プロトン化でCu電荷を中性化し安定な後期遷移金属クラスターの成長に成功した。

研究成果の概要(英文)：LabView software for transfer fluorescence intensity data from 100-pixel Ge array detector to an experimental PC of the semi-microbeam x-ray station BL15A of PF was implemented, which allows the data acquisition of microfluidic cell with a 25 micron spot. The software is compact and user friendly with a GUI.

During an experiment at NE1 wiggler station of AR for optimizing chemical reactions, a new type of charged nanoclusters are formed by irradiation. Full potential multiple scattering theory and DFT analysis of x-ray absorption spectra (XANES, EXAFS) found that Cu₁₃ clusters with 1h symmetry are formed by deprotonation which stabilizes charged clusters by donating electrons. The observation of such neutralized charge clusters is new and has an impact as an unusual radiation-induced cluster formation for late transition metal.

研究分野：X線吸収分光

キーワード：マイクロリアクター マイクロビーム XANES EXAFS DFT 電荷クラスター 放射線効果 フルポテンシャル多重散乱理論

1. 研究開始当初の背景

研究代表者等の研究グループはX線ビームサイズに最適化した500マイクロ幅のマイクロリアクターを用いたマイクロ空間場その場観察を行い、ナノ粒子形成過程を調べること成功したが、研究対象をナノクラスターに展開させるため、および壁との相互作用を識別するためには、サブマイクロスケールの研究手法を開発する必要があった。

当時世界の放射光施設でもマイクロリアクターの研究開発が進められており、たんぱく質凝集を小角散乱で研究するシステム(ESRF)も500マイクロビームを採用していた。マイクロビームの利用はALSで行われていたが、ビームフラックス強度に依存しない定性分析目的であった。計測精度がビームのフラックス強度に依存することを考慮すると、25マイクロビームが最適であると考えた。当時フォトンファクトリーでは分担者(仁谷)が中心となってサブマイクロ(10-20マイクロ)X線ビームラインBL15を建設中であり、このビームラインの利用が本研究に最適であると考えた。

2. 研究の目的

サブマイクロスケールのX線ビームを用いてマイクロリアクターの壁との相互作用を区別してクラスター成長機構の解明を行う。

3. 研究の方法

分担者が開発予定のサブマイクロX線ステーション(BL15A)に代表者が開発した100Geピクセルアレイ検出器を持ち込み、本研究で接続ソフトウェアを開発して連携して、サブマイクロスケールのマイクロリアクターでクラスター成長のその場観察を行う。

4. 研究成果

(1) 研究概要

100チャンネルSCA-CAMACモジュールのエネルギーウィンドウをスキャンして特定元素の蛍光X線強度データをビームライン制御PCに送信するLabViewソフトウェアを開発した。アンジュレータービームを用いた先行実験で放射線効果でナノクラスターが安定化されることをみいだした。フルポテンシャル多重散乱理論とDFTを用いたXANES、EXAFS解析によりクラスターの構造を決定した。放射線効果で、リガンド分子が電子供与し電荷クラスターを安定化する特異な現象をみいだした。

(2) 研究詳細

研究代表者等はCREST「マイクロ空間場の反応制御」に基づいて放射光によるマイクロリアクター中のナノ結晶成長のその場観測手法を開発した。マイクロリアクターとは500マイクロ幅のチャンネル中を反応しながら一定速度で進行する反応系の構造をX線吸収スペクトル(XANES、EXAFS)で解析し、場所ごとの

データを計測して時間分解情報を得るものである。数10ミリモル/lと濃度が低いため検出感度を上げるために、蛍光X線をSDD(シリコンダイオード)検出器で計測することとした。マイクロリアクターは精密XYステージに固定され、反応始点からの場所を変えて蛍光X線収量スペクトルを得ることで、時間を始点からの位置として時間分解スペクトルを得る手法が確立した。

(Oyanagi et al., J. Synchrotron Radiation (2011) 272.

この手法をCdSeのナノ粒子成長のその場観察に応用し、放射光によるナノ結晶成長の解析法を確立し、表面保護のためのリガンド濃度と結晶粒子成長に非直線性をみいだした。リガンド濃度の上昇とともにナノ結晶サイズも増大するが、濃度が一定の限界を超えると成長が停止する。これはナノ粒子の表面原子に配位したリガンド分子が密になり、ナノ粒子同士が接近できなくなる立体効果と解釈された。リガンド濃度に対する成長抑制を明らかにした研究例はない。

この手法は高強度X線ビームと蛍光X線検出器の感度を高めれば、ヘモグロビンやミオグロビンなど1ミリモル程度の希薄な金属タンパクに対しても時間分解測定が可能となる潜在能力がある。一方、マイクロチャンネルの壁との相互作用が反応に及ぼす影響を調べるには、幅500マイクロの1/10以下のサブマイクロX線ビームと高感度検出器の連携が必要であることもわかった。

マイクロチャンネル壁からの距離を変えてセミアマイクロビームで計測することができれば、バッテリーや燃料電池の電極反応の時間分解測定や拡散の影響をその場で調べることが可能になる。さらにセミアマイクロビームでは反応開始初期の核形成時間領域(<1sec)のクラスターを対象とすることもできることから、本研究ではナノクラスターを対象として成長初期を対象とすることにした。

本研究ではフォトンファクトリーに研究分担者(仁谷)らが開発したBL15AセミアマイクロビームラインのXAFSステーションを使い、研究代表者らが開発した100Geピクセル高感度検出器システムを持ち込んで、検出感度を上げ500マイクロのチャンネル幅に対して25マイクロ幅のビームを用いて実験を行うことを計画した。

BL15は輝度の高い集光単色X線を得ることができる湾曲全反射ミラーおよび湾曲結晶モノクロメーターを備えたビームラインで、水平方向に1.2mrad、垂直方向に0.3mradの集光を行える。ビーム強度は 3×10^{11} /photon/secである。

具体的にはピクセルアレイ検出器の100チャンネルの信号パルスを独立に増幅し、波高分析するSCA-CAMACモジュールとビームライン制御PCを接続し、任意の蛍光X線ピーク強度を切り出して制御PCに送信する、接続ソ

フトウエアを開発した。ソフトウェアの拡張性を重視し汎用機器制御ソフトウェア LabView にて、制御 PC とハンドシェイク後に 100 チャンネルデータを送信するソフトウェアを独立した PC 上で開発した。蛍光 X 線強度データを送信後はビームライン制御 PC が分光器を走査し蛍光 X 線収量スペクトルが得られる。先行実験で使用した SDD は単素子であるため、Ge ピクセルアレイ検出器では 100 倍の感度増大が期待される。一方ビーム径も 50 ミクロンビームでは 2 桁強度が減少するが、BL15 のように集光光学系ビームラインでは 25 ミクロ径でも同等以上の検出感度が得られると予想している。セミマイクロビームラインでの実験に先立ち、フォトンファクトリー (AR) アンジュレータの高強度 X 線ビーム (500 ミクロン) を用いて、Cu ナノ結晶成長条件の最適化を試みた。その結果、安定な Cu(II) イオンから出発して還元剤により Cu 金属ナノ結晶を作製する反応の制御が困難で、いったん Cu(0) 核が形成されると fcc 構造の金属ナノ粒子が急激に増加し、マイクロドメインに成長することがわかった。これは fcc クラスタが金属結合で安定化されクラスタが凝集するためである。さらに反応最適化実験において、X 線ビームを長時間 (9keV、 10^{11} photons/sec、4hrs) 照射し続けると、X 線の窓材であるポリマーフィルム (KAPTON) に、金属 Cu が凝集することをみだした。同様な金属相の析出は世界各国の放射光施設でも高強度 X 線ビームによる還元効果として観測されていた。しかし代表者等の研究グループは反応条件 (還元条件) によって析出物が絶縁体になることをみだした。それは、化学的還元で Cu イオンが中間の価数 (Cu(I)) が安定化される、すなわち Cu(0) イオンが生成しない特殊な条件で起こることがわかった。当時、放射線効果 (還元) で金属が析出することは知られていたが、Cu のような後期遷移金属ではイオン化ポテンシャルによって金属析出が容易に起こるため、安定なクラスタを得ることが困難であった。そのため放射線効果で安定な後期遷移金属クラスタが成長する現象は新規性が高く、世界的にも注目される研究テーマであると認識されたため、このテーマを優先して集中研究を行うこととした。このため DFT 専門研究者と XANES 理論解釈、EXAFS 解析の先端研究者と共同研究体制を組み、ナノクラスタの構造と電子状態の解析に取り組んだ。析出相の形状は Cu L 蛍光 X 線を用いた蛍光 X 線イメージング、AFM、位相差光学顕微鏡で調べられた。その結果、絶縁相の析出物は比較的平坦な薄膜であることがわかり、その場で XANES、EXAFS スペクトルを測定した。放射線照射による絶縁体析出物の構造を X 線吸収分光で調べた結果、析出した絶縁体が 10

数原子からなるナノクラスタであることがわかった。新たにみいだされた析出現象は放射線還元でクラスタが成長・安定化するものであった。

XANES は吸収端付近は Cu(0) と Cu(I) の中間状態で、吸収後の微細構造は金属相 (fcc) と大きく異なることがわかった。一方、EXAFS からクラスタ内では Cu-Cu 結合、表面原子はリガンド分子と結合する表面被覆型ナノクラスタと結論できた。そこで DFT を用いてリガンド分子 (アミン) を配位させたモデルクラスタをつくり、XANES 実験スペクトルと EXAFS から得られた近距離秩序を矛盾なく説明できる構造を決定した。

XANES 理論計算には多重散乱理論が用いられるがその中でも最も精度の高い計算法がフルポテンシャル多重散乱理論によるものである。本研究においては DFT で最適構造を求めた上で、DFT 最適化の原子座標に基づいてフルポテンシャル多重散乱計算を行い XANES スペクトルを実験と比較する方法を採用した。

Cu 原子が 13 個からなるクラスタモデルで同型分布がほぼ再現できることがわかったが、その対称性を可能な候補から抽出すると c-0h (クボオクタヘドロン) と lh (アイコサヘドロン) の二つの可能性がある。前者は金属相 fcc の対称性である。後者の特徴は最表面原子が互いに等距離にあるように fcc の原子位置が歪んだ構造となっていることである。それぞれの対称性について、原子座標を DFT で最適化し計算された XANES スペクトルは大きく異なる。実験の XANES スペクトルはアイコサヘドロン対称性によって再現されることがわかった。

このことは電荷クラスタでは電荷を持つ最表面原子同士が最も離れるためにクーロン反撥エネルギーが極小となり、安定化に寄与するから有利である。一方、金属相では銅原子が電荷を持たないため、より密度の高い fcc 最密充填構造の対称性であるクボオクタヘドロン (c-0h) が有利であることと矛盾しない

その結果、放射線還元によって基板 (KAPTON フィルム) 上に析出した物質が最表面の 12 原子がリガンドアミン分子の窒素原子と結合した Cu₁₃ ナノクラスタでコアの対称性が lh (アイコサヘドロン) であることがわかった。さらに EXAFS の結果から最表面の Cu 原子がリガンドアミンが脱プロトン化して余分な電子を、Cu(I) イオンに供与して電荷を中和し、Cu-N の間は二重結合に近いことで安定性が説明された。

また同時に放射線による脱プロトンでアミン分子がアミドイオンに変化し、Cu(I) イオンとクーロン相互作用で特異な Cu モノマーを形成する機構が推定された。このような Cu(I) が電子ドナーによって形式電荷が中性化された電荷を持つナノクラスタは初めて観測されたものであり、放射線効果による

クラスター成長も世界初の観測となる。
反応条件を振ってビーム照射を行った結果、還元条件に極めて敏感で、還元が Cu(I)を超えて Cu(0)が形成される条件では、Cu(0)原子同士が凝集して fcc クラスターが成長すると、fcc 金属への 3 次元成長が促進され、金属銅のマイクロドメインが成長する。しかし還元条件を弱めて還元が起こりにくい、もしくは Cu(II)イオンへの逆反応が起こる条件でのビーム照射では、金属相が得られず薄い絶縁相が析出する。

本研究でみだしたナノクラスターの特徴は電荷がリガンドからの電子供与によって中性化されていることである。プロトン供与でリガンドアミンが脱離すれば Cu(I)イオンの集合体となり不安定でクーロン爆発を起こすことが予想される。DFT による仮想的なプロトン供与によってリガンドアミン分子が脱離すると、Cu(I)イオンが反撥して飛び散ることが確かめられている。
電荷クラスターのクーロン爆発は触媒や医学応用の可能性を秘めており、インパクトのある研究成果と考えられる。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 1 件)

Hiroyuki Oyanagi, Yuuichi Orimoto, Kuniko Hayakawa, Keisuke Hatada, Zhiuhu Sun, Ling Zhang, Kenichi Yamashita, Hiroyuki Nakamura, Masato Uehara, Atsuyuki Fukano & Hideki Maeda, Nanoclusters Synthesized by Synchrotron Radiolysis in Concert with Wet Chemistry, Scientific Reports 査読あり 4(2014)7199 (DOI: 10.1038/srep07199)

〔学会発表〕(計 1 件)

Hiroyuki Oyanagi, Novel Nanoclusters studied by Synchrotron Radiation, 74th Okazaki Conference: Frontier of X-ray Absorption Spectroscopy and Molecular Science, Feb. 3, 2015, Okazaki Conference Center, Okazaki, Aichi

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
国内外の別：

取得状況(計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年月日：
国内外の別：

〔その他〕

ホームページ等

1)放射光で成長ナノクラスター(物質構造科学研究所ホームページ)

<http://imss.kek.jp/news/2014/topics/1127nanocluster/>

2)エックス線と化学反応の同時利用で従来よりも小さなナノ粒子を合成(産業科学技術総合研究所ホームページ)

http://www.aist.go.jp/aist_j/new_research/nr20150422/nr20150422.html

6. 研究組織

(1)研究代表者

大柳 宏之 (Hiroyuki Oyanagi) 高エネルギー加速器科学研究機構 物質構造科学研究所 協力研究員

研究者番号：00344432

(2)研究分担者

仁谷 浩明 (Hiroaki Nitani) 高エネルギー加速器科学研究機構 物質構造科学研究所 助教

研究者番号：20554603

(3)連携研究者

山下 健一 (Kenichi Yamashita) 産業科学技術総合研究所 その他部局等 研究員

研究者番号：90358250