

問題 6. 単一ナノ粒子上での単一分子の触媒変換

ナノ粒子を触媒として利用することで、触媒作用の研究や理解に新たな道が開ける。コーネル大学(アメリカ, ニューヨーク)で、画期的な測定が行われた。金の球状ナノ粒子(直径 $d = 6 \text{ nm}$) 表面における単一分子の触媒変換が、観測されたのである。

実験の概要が図 1 に示してある。ガラス基板上に吸着した金ナノ粒子の存在下、溶存分子 **A** が変換されて分子 **B** として溶存していた。

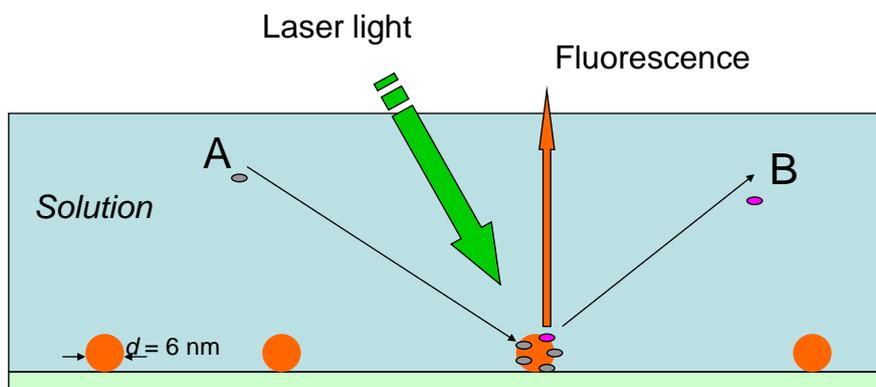


図 1 実験の概要

(Laser light: レーザー光, Fluorescence: 蛍光, Solution: 溶液)

反応生成物 **B** は蛍光を発する分子であるが、反応物 **A** は蛍光を発しない。**B** が蛍光を生じる励起用レーザー光(連続光)が、ひとつの金ナノ粒子を含む微小表面域に集光された。金ナノ粒子上に吸着した分子 **B** に特徴的な蛍光波長における蛍光強度の経時変化を、図 2 に示した。

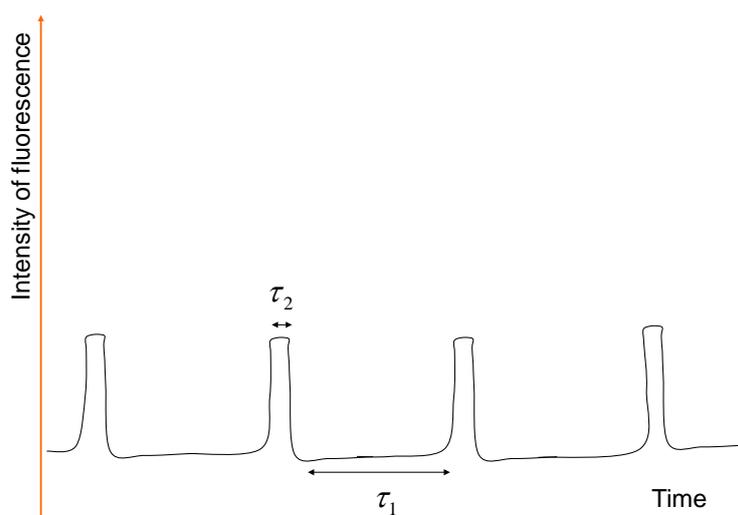


図2 単一クラスターから生じる蛍光強度の経時変化

(Intensity of fluorescence: 蛍光強度)

この実験条件下では、溶液中に溶解している **B** の蛍光は検出できなかった。同じ強度の蛍光が、時間 τ_2 の長さで周期的に観測された。時間 τ_2 の間蛍光が観測された後、時間 τ_1 の間消光した (図2 参照)。長時間にわたり、また多くの異なる金ナノ粒子について測定が行われた。得られた結果から、 $[\tau_1]$ と $[\tau_2]$ の平均値が求められた。

この実験と著者らが導いた結論について、次の問に答えよ。

- 1つ目のナノ粒子に含まれる金原子の数を推定せよ。ただし、ナノ粒子の密度は金の単体の密度 (19.32 g/cm^3) と等しいものとする。また、金ナノ粒子の表面から金原子の直径 ($d_{\text{Au}} = 0.350 \text{ nm}$) の2倍の深さの部分にある金原子が触媒活性を持つとしたとき、触媒として作用する金原子の割合を計算せよ。
2. 実験で用いた計測機器の解像度では、 $1 \mu\text{m}^2$ の面積から発する蛍光を測定することができる。また、ガラス基板上の金ナノ粒子の数密度は $0.035 \mu\text{m}^{-2}$ であった。このとき、ひとつの金ナノ粒子からの蛍光を観測できる確率 (%) を計算せよ。
3. 著者らは、図2中のそれぞれのピークが金ナノ粒子に吸着した **B** 1分子による蛍光に対応すると主張している。その結論に至った著者らの主な議論はどういうものか？

分子 **A** の金ナノ粒子への吸着は、速く、可逆な過程であるとする。1 つのナノ粒子の表面に存在する触媒サイトの数を m と置く。分子 **A** が吸着している触媒サイトの割合 θ_A は次の式で表される。

$$\theta_A = \frac{K_{\text{ads}}[\text{A}]}{1 + K_{\text{ads}}[\text{A}]}$$

(訳注 K_{ads} : 分子 **A** の吸着の速度定数を k_a , 脱着の速度定数を k_d としたとき, $K_{\text{ads}} = k_a/k_d$)

4. $[\tau_1]$ と $[\tau_2]$ をそれぞれ、1 つの金ナノ粒子上で **B** 1 分子が触媒的に生成する速度と脱着する速度と関係づけよ。
5. $[\tau_1]^{-1}$ と $[\tau_2]^{-1}$ を溶液中の **A** の濃度の関数として図示せよ。
6. ナノ粒子の直径を 6 nm から 12 nm へと大きくしたとき, $[\tau_1]^{-1}$ と $[\tau_2]^{-1}$ はどのように変化するか。