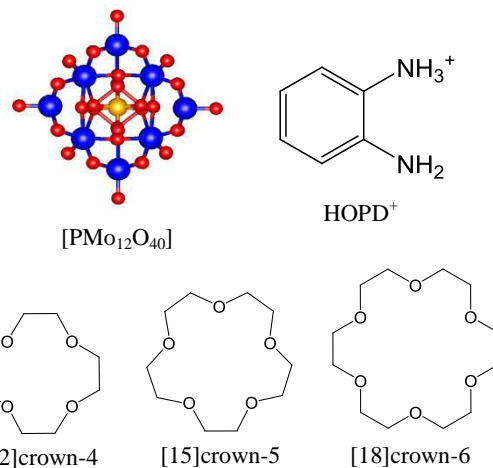


1P-051

クラウンエーテルサイズによる

(2-aminoanilinium)(crown ether)[PMo₁₂O₄₀]⁴⁺配列の変化(北大電子研¹、東北大多元研²)遠藤 大五郎¹、芥川 智行²、久保 和也¹、野呂 真一郎¹、中村 貴義¹Change of (2-aminoanilinium)-(crown ether)-[PMo₁₂O₄₀]⁴⁺ arrangement
by size effects of crown ethers(Research Institute for Electronic Science, Hokkaido University¹.)Institute of multidisciplinary research for advanced materials, Tohoku University²)Daigo Endo¹, Tomoyuki Akutagawa², Kazuya Kubo¹, Shin-ichiro Noro¹, Takayoshi Nakamura¹

生体内に存在する ATP 合成酵素は膜内外のプロトン濃度差によって一方回転をすることが知られている。分子レベルで一方向回転が可能な系の試作が数多く行われており、光・熱異性化を利用することで実現したケースがいくつか報告されている。当研究室では分子回転を利用した機能化について注目しており、(*m*-fluoroanilinium)(dibenzo[18]crown-6)[Ni(dmit)₂]単結晶では *m*-fluoroanilinium と dibenzo[18]crown-6 からなる超分子カチオンユニットのアリール基の回転に伴う双極子モーメントの変化によって order-disorder 型強誘電性転移を示し、[Ni(dmit)₂]アニオン間では反強磁性相互作用が働いている¹。結晶内での回転による物性の発現にはまず回転する分子周辺に十分なスペースを確保が重要である。その手段として超分子カチオンを構成するクラウンエーテルやカチオン成分を変化させること、もう一つは嵩高い分子形状をもつアニオンを用いることで可能であると考え、ここではポリオキシメタレート(POM)に注目した。POMはMo、Wなどを中心金属として構成される金属酸化物クラスターであり多様な分子形状や電子状態が存在し、また磁性や発光などの物性を示す。代表的なPOMである[PMo₁₂O₄₀]クラスターは1個PO₄³⁻を中心に12個のMoO₃ユニットが取り囲んだKeggin構造をとっており、固相中で複数の電子状態を採ることができる。直径1nm程度の球状クラスターであることから超分子カチオン周辺に余剰な空間を与えることが期待できる。今回、分子内に双極子モーメントを持つ2-aminoanilinium (HOPD⁺)をカチオン成分として用い、クラウンエーテルおよび[PMo₁₂O₄₀]クラスターと組み合わせた塩を作製し、固体内における超分子カチオン周辺の動的環境確保の構築を試みた。



Scheme

またクラウンエーテルは空孔サイズによって-NH₃⁺基との親和性が変化することから[12]crown-4、[15]crown-5、[18]crown-6の異なるサイズのクラウンエーテルを用いHOPD⁺に対する包接様式の変化によるカチオン-アニオン配列の変化についても比較した。

H型拡散セルを用い、20°C、CH₃CN溶液中で各種クラウンエーテル存在下、*o*-phenylenediamineとH₃[PMo₁₂O₄₀]間のプロトン-電子移動により次の組成を示す単結晶を作製した。

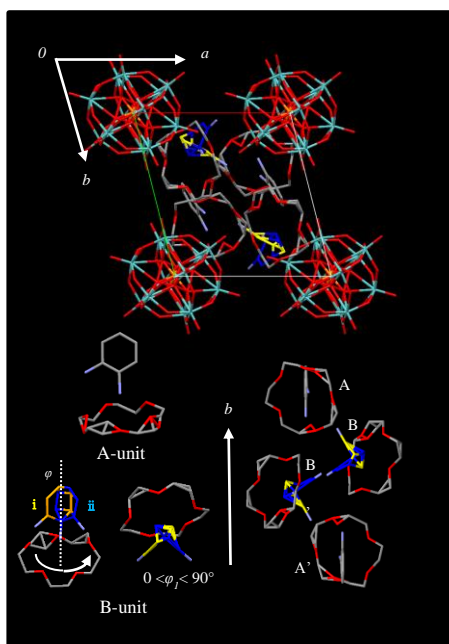


Fig 1 2の結晶構造及び超分子構造

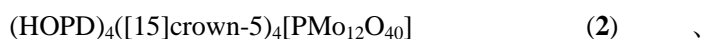
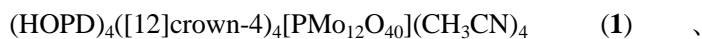


Fig.1は2の結晶構造を示しており、173Kにおいて *triclinic P-1*、 $a=13.3034(5)\text{Å}$ 、 $b=14.5907(7)\text{Å}$ 、 $c=15.9004(7)\text{Å}$ 、 $\alpha=64.622(2)^\circ$ 、 $\beta=66.118(2)^\circ$ 、 $\gamma=67.991(2)^\circ$ 、 $Z=1$ 、 $V=2473.0(2)\text{Å}^3$ 。結晶学的に独立な1つの[PMo₁₂O₄₀]⁴⁺アニオンと2種類の超分子カチオンA、Bが2つずつから単位格子が構成しており、結晶溶媒は含んでいない。結晶内の[PMo₁₂O₄₀]⁴⁺クラスター同士は十分に離れており、相互作用は見られなかった。2種類存在する超分子カチオンのうちAのHOPD⁺は静止しているがBでは[15]crown-5の包接に参与するC-N結合を軸に90°配向の異なる2つHOPD⁺が重なっている。結晶内ではA,Bとそれに反平行なA',B'がb軸方向に沿ってABB'A'と並んでいた。2

の単結晶による誘電率の温度・周波数依存性の測定から

300K以上で低周波数領域における軸依存性の誘電応答を示し、超分子カチオンの分子運動が示唆された。しかし173Kと323Kで超分子カチオン構造を比較したところ超分子カチオンA、Bに構造変化は見られなかった。そこでBの配向ディスオーダーに着目し、結晶内の超分子構造をB、B'の配向成分を分解して状態I~IIIに分類し、I→IIおよびI→IIIへの分子回転ポテンシャル計算を6-31G(d)基底関数のRHF法により行った。計算結果からI→II、I→IIIのエネルギー障壁はそれぞれ80、100 kJmol⁻¹程度で回転可能であることがわかった。これにより状態Iを経由して状態IIとIIIを行き来するBのHOPD⁺ペアが連動したローター構造の構築の可能性が示された。当日は結晶1、3の構造及び物性についても報告する²。

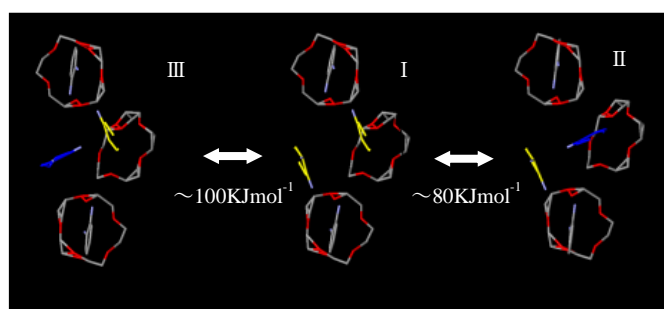
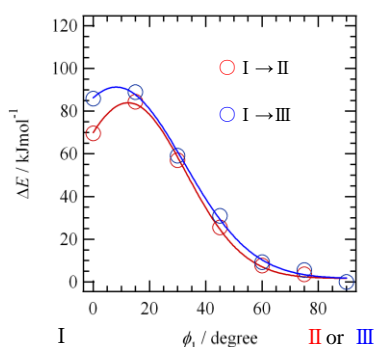


Fig 2 結晶2の超分子構造における回転ポテンシャル計算結果とそのモデル

References

- 1) T. Akutagawa, H. Koshinaka, D. Sato, S. Takeda, S. Noro, H. Takahashi, R. Kumai, Y. Tokura, T. Nakamura, *Nature Mater.* **2009**, 8, 342-347.
- 2) D. Endo, T. Akutagawa, K. Kubo, S. Noro, L. Cronin, T. Nakamura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2012**, 85, 305-315.

1P052

シリコンナノドットの非線形光学物性の

電荷依存性に関する理論的研究

(阪大院基礎工) 桑原弘幸, 乾智也, 奥野克樹, 福田幸太郎
馬場剛史, 重田育照, 中野雅由

Theoretical study on charge-dependence of nonlinear optical properties of Si nanodots

(Osaka University) Hiroyuki Kuwabara, Tomoya Inui, Katsuki Okuno, Kotaro Fukuda
Takeshi Baba, Yasuteru Shigeta, Masayoshi Nakano

【序】現代の高度情報化社会を支える基盤の一つはシリコンであり、その微細化技術の進展により、ナノサイズのシリコン結晶を合成できるようになってきた。その中でも半導体の超微粒子であるシリコンナノドットはサイズなどに依存して性質が著しく変化し、分子や固体とは異なる光学特性、電子特性を示すため、固体発光素子や高効率太陽電池の材料として注目されている。一方、物質にレーザー光のような強い光が照射されると、光の電場強度に対して非線形に応答する分極が観測される。この非線形光学現象の利用により、入力した光の周波数や屈折率、および波数ベクトルを変化させることができる。この非線形光学現象のなかでも分極が光電場の三次に比例する三次非線形光学物性に優れた材料は超高速スイッチや大容量記憶装置等の光デバイスに利用される材料として大変重要である。本研究では、分子レベルでの三次非線形光学効果の起源である第二超分極率 (γ) について、シリコンナノドットの荷電量との関係を明らかにすることで、荷電状態による制御が可能な新規三次非線形光学物質の設計を目指す。

【計算】本研究ではシリコンナノドットのモデルとして、図 1 に示す水素終端した $\text{Si}_{29}\text{H}_{36}$ を採用した。中性、負電荷(-1,-2)及び正電荷(+1,+2)の系の五つの系に対して、密度汎関数法に基づく電子状態計算から第二超分極率 γ を算出し、 γ の電荷依存性を検討した。系の構造最適化には UB3LYP 汎関数を、有限場法による γ の計算には LC-UBLYP 汎関数 ($\mu=0.33$) を用いた。また、基底関数依存性を検討するため、6-31G*及び 6-31+G*の 2 種類を比較した。全ての電子状態計算は Gaussian09 により行った。

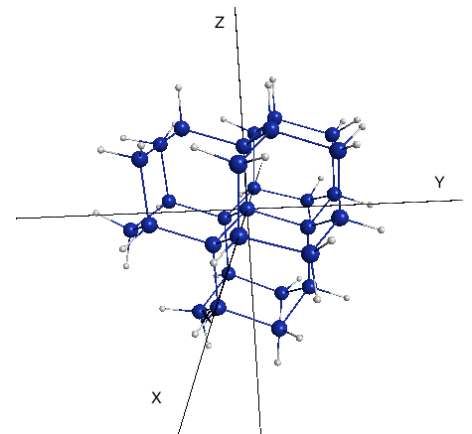


図 1 $\text{Si}_{29}\text{H}_{36}$ の化学構造

【結果】 γ_{zzzz} の計算値を表 1 に示した。なお、 γ_{xxxx} 、 γ_{yyyy} も γ_{zzzz} と電荷依存性は殆ど同じであった。表中、A 及び B は構造最適化と有限場法に用いた基底関数の組み合わせを表している。A 系列において(-1)で、B 系列において(-2)と(-1)で中性の系と比べて γ が大きく増大することが分かる。逆に(+2)において A,B の両系列で γ が減少していることが分かる。また荷電量ごとに見ると、中性とカチオンの系では基底関数に diffuse 関数を入れることで 1.5 - 2 倍程度 γ が増大した。(-2)の系では diffuse 関数加えると γ は 600 倍になるが、逆に(-1)の系では小さくなった。以上のことからこれらの系の γ を正しく見積もるためには、diffuse 関数を加えた十分大きな基底関数が必要であることがわかる。これらの結果をサポートするために、分子サイズのシリコン系（シラン SiH_4 、2,2-ジシリルトリシラン Si_5H_{12} ）についても同様の計算を行い、 Si_5H_{12} についての値を表 2 に示した。 Si_5H_{12} でも、大小関係や増減の幅に違いはあるが、特に B 系列での(-2),(-1)での顕著な増大を再現でき、おおむね同じ傾向の結果を得ることができた。これらの結果より、アニオンやジアニオンの場合は、空間的にも広がった過剰電子が外場に対して揺らぎやすく三次非線形光学効果を著しく増大させたものと推測できる。一方のカチオンやジカチオンの場合の増大は、電子欠損により生じた不對電子やホール（空間的広がり小さい）が引き起こす外場に対する他の価電子の揺らぎやすさの増大に起因していると予想される。Si ナノドットでは電子及びホールのドーパ量の調整は容易であり、三次非線形光学物性の制御可能な実在モデル物質として期待される。詳細及び他の結果は当日報告する。

表 1. $\text{Si}_{29}\text{H}_{36}$ の γ_{zzzz} [$\times 10^4 \text{a.u.}$]の電荷依存性、基底関数依存性

charge	-2	-1	0	+1	+2
A ^a	1.58	6.61×10^2	1.37	2.64	1.22
B ^a	1.06×10^3	5.02×10^2	3.61	4.16	2.44

^a A = (optimize/FF = 6-31G*/6-31G*), B = (optimize/FF = 6-31+G*/6-31+G*).

表 2. Si_5H_{12} の γ_{zzzz} [$\times 10^3 \text{a.u.}$]の電荷依存性、基底関数依存性

charge	-2	-1	0	+1	+2
A ^a	0.12	4.52	3.11	3.54	2.93
B ^a	1.89×10^4	3.61×10^2	7.89	7.09	5.32

^a A = (optimize/FF = 6-31G*/6-31G*), B = (optimize/FF = 6-31+G*/6-31+G*).

トリシアノフラン系色素を含むホストゲストポリマーの
二次非線形光学感受率に関する研究

(静岡大・工) 伊藤 一磨, 佐藤 保彰, 居波 涉, 間瀬 暢之, 川田 善正, 杉田 篤史

Second-Order Nonlinear Optical Susceptibility of host-guest type polymers containing
TCF-based guest chromophore

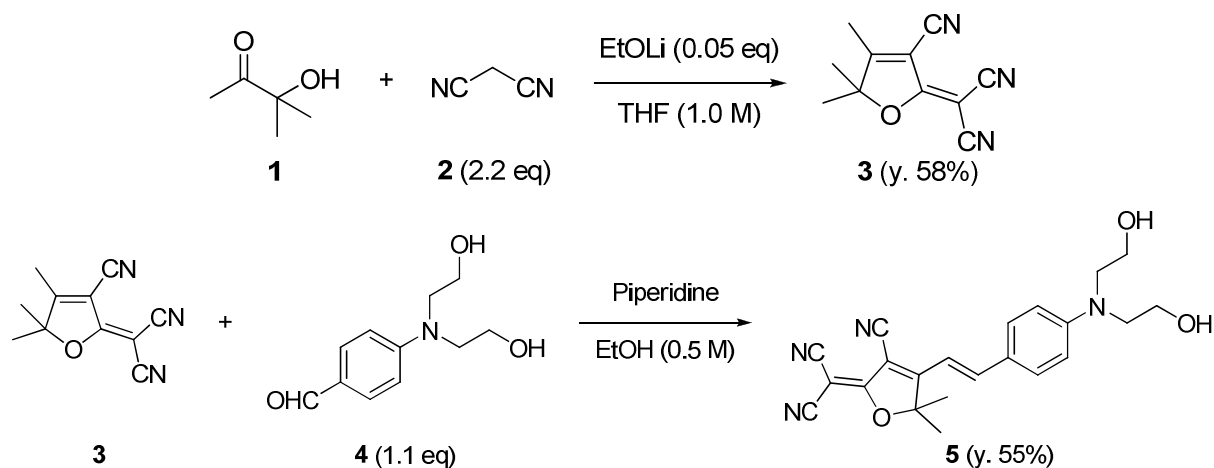
(Shizuoka University, Department of Material Science) Kazuma Ito, Yasuaki Sato, Wataru Inami,
Nobuyuki Mase, Kawata Yoshimasa, Atsushi Sugita.

【緒言】

1961年に P. A. Franken らが初めて第2高調波発生(SHG)を観測¹してから無機材料をはじめとした非線形光学(NLO)材料における研究が始まった。近年では安定で安価な高出力レーザーダイオード技術の進歩に牽引されて近赤外域に発振波長を持つ固体レーザー及びファイバーレーザー技術が大きく進歩しており、これらのレーザー光源のフェムト秒及びピコ時間領域のパルス発振の成功例も報告されている。これらの先進的光源の重要な応用例として通信技術への展開が挙げられ、その意味でこの波長領域において動作可能な NLO 材料の開発は重要な課題である。NLO 材料の中でもポリマーNLO 材料は古くから研究されており、この課題を解決するべく近赤外領域において大きな NLO 効果を示すポリマー非線形光学材料の開発が進んでいる^{2,3}。これらのポリマーNLO 材料の多くはホストゲスト型の複合構造体により構成され、研究の中心は非線形相互作用を担う色素材料である。これらの材料の用途としては3次の非線形性を応用した光スイッチ、光変調素子であるが、2次の非線形性を応用した波長変換素子としての利用にも有望である。そこで本研究では近赤外領域に吸収波長を有する有機 NLO 色素を設計しその NLO 特性を評価することとした。初めに非線形光学分極を高めるため電子アクセプター性の高いトリシアノフラン(TCF)を合成しその NLO 感受率を評価した。

【実験】

TCF 色素の合成は、5-hydroxy-3-trimethyl-butan-2-one (**1**)と malononitrile (**2**)を出発物とし2段階反応で行った。1段階目の反応は TCF アクセプター (**3**)を合成するものである。2段階目の反応は TCF アクセプター (**3**)にドナー (**4**)を付加することにより TCF 系色素 (**5**)を合成した (Scheme 1)。



Scheam 1. TCF 系色素合成

合成された色素はホスト材料であるポリメチルメタクリレート (PMMA) に 10 wt% ドープし、ガラス基板上にスピコート法により 100 nm 積層し、吸収波長を測定した。また 2 次非線形光学感受率を第 2 高調波法によって評価した。2 次非線形光学感受率を誘起するために、反転対称性の欠如した構造を形成する必要があるが本研究では基板界面における表面配向効果を利用した無電界ポーリングによって反転対称性を欠如させることとした。

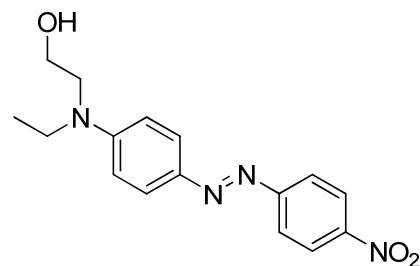


Figure 1. DR1 構造

比較のために汎用な NLO 色素であるディスパースレッド 1 (DR1:Figure 1) をドープした PMMA 薄膜からの吸収波長及び二次非線形光学感受率も測定した。光源はチタンサファイア再生増幅器より放射される光パルス (波長 800 nm、パルスエネルギー 1 mJ、パルス幅 150 fs) である。

【結果・考察】

合成した TCF 色素と DR1 をドープしたポリマー薄膜の線形吸収スペクトルを測定したところ DR1 の最大吸収波長が 506 nm であるのに対し、TCF 色素のそれは 588 nm と大きく長波長側へとシフトしている (Figure 2)。この結果は近赤外領域の発振を持つ光源に対して有利であると言え、本研究で使用している光源の波長が 800 nm であるため TCF アクセプターによる変換効率の向上につながる可以说是。

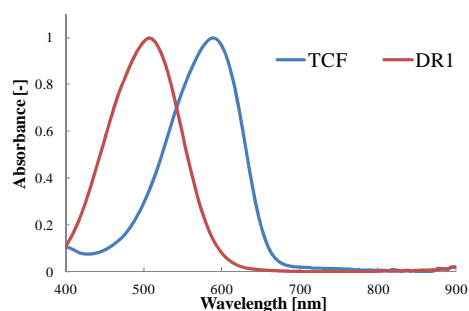


Figure 2. DR1, TCF における吸収波長

SH 光の励起光の偏光に対する依存性を測定したところ *p*-偏光した SH 光を検出し TCF 色素、DR1 共に理論値と一致する SHG 強度偏光依存性を示した (Figure 3)。TCF 色素を含むポリマー材料から放射された SHG 強度は DR1 を含むそれよりも約 6 倍の強度があることが確認された。z カットした水晶基板より放出された SH 光と比較したところ NLO 定数は 1.4 pm/V と決定された。この値は DR1 をドープした試料の 2 倍大きいものであった (Table 1)。

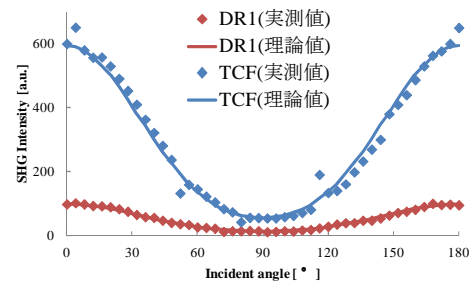


Figure 3. SHG 強度の励起偏光依存性
:試料膜厚 700 nm

Table 1. DR1, TCF における 2 次非線形光学感受率パラメータ

	SHG 強度	NLO 定数	平均分子傾き角度	オーダーパラメータ
	I_{SHG} [a.u.]	d [pm/V]	θ [°]	$P_2(\theta)$ [-]
DR1	99.10	0.71	20.36	0.82
TCF	593.87	1.42	19.09	0.84

Ref. ¹P. A. Franken, *et al*, *Phys. Rev. Lett.* **1961**, 7 (4), 118.

²H. He, *et al*, *Chem. Mater.* **2002**, 14 (5), 2393.

³J. Pérez-Moreno, *et al*, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131 (14), 5084.

1P054

無電界ポーリングされたホスト-ゲスト型非線形光学ポリマーの二次非線形光学感受率に関する研究
(静大院・工) 佐藤保彰、玉木靖章、村上健太、伊藤一磨、居波渉、間瀬暢之、川田善正、杉田篤史

Second-order nonlinear optical susceptibility of nonelectrically poled host-guest type polymers

(Shizuoka University, Department of Material Science) Yasuaki Sato, Yasuaki Tamaki, Kenta Murakami,

Kazuma Ito, Wataru Inami, Nobuyuki Mase, Yoshimasa Kawata, Atsushi Sugita.

【序】

ポリマー非線形光学材料は軽量性、製造コストが安いこと、成型加工性が高いことなど有機、無機非線形光学材料にはないユニークな特長を持っており、古くより波長変換素子や光スイッチ等への応用について研究がなされてきた。ポリマー非線形光学材料の構成は、光との相互作用を担う分子超分極率の大きな非線形光学(NLO)色素とそれを保持するアモルファス性高分子より構成されるホスト-ゲスト型複合構造であることが多い。ゲスト色素の基本構成は共役電子軌道が電子供与体と電子受容体により挟まれたプッシュプル型構造をとることが多い。非線形性を大きくするための方針として電子受容性及び電子供与性を大きくすることが知られている。また、励起光に対して近共鳴であると非線形性を大きくすることが可能である。近年、電子受容体としてトリシアノフランを含む色素分子が大きな非線形性を示すことが報告されている¹。これらは主に、高速光スイッチを目的とした三次の非線形光学材料への応用について検討されている。しかし、色素を極性配向することができれば二次の非線形光学材料としての利用も可能である。そこで本研究では、Figure 1 に示すトリシアノフランを含む非線形光学色素(TCF色素)の二次非線形光学特性について検討した。

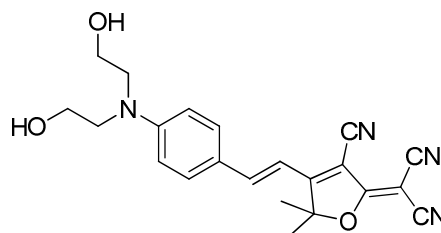


Figure 1. 本研究において調査したトリシアノフラン(TCF)系色素

【実験】

TCF色素の合成は、先行研究で報告されている合成法により行った¹。二次非線形光学感受率を評価するための試料は、ゲスト色素をホスト材料であるポリメチルメタクリレート(PMMA)中にドープしたものである。非線形光学材料中の色素の濃度は10 wt%である。測定用試料はガラス基板上に積層した薄膜であり、スピコート法によって作成した。試料の膜厚は100~2000 nmとした。比較のために汎用な非線形光学色素であるディスパースレッド1(DR1)をドープしたPMMA薄膜からの二次非線形光学感受率も測定した。二次非線形光学感受率を得るためには色素を極性配向させる必要があるが、本研究では基板界面における界面配向効果を利用した。二次非線形光学感受率は第二高調波法によって評価した。光源はチタンサファイア再生増幅器より放射される光パルス(波長800 nm、パルスエネルギー1 mJ、パルス幅150 fs)とした。励起光の偏光は半波長板によって調整し、SH光の偏光はグランテラプリズムによって分解した。SH光は色ガラスフィルターによって波長分解した後、光電子増倍管によって検出した。

【結果と考察】

Figure 2 は PMMA 中にドープした TCF 色素及び DR1 の吸収スペクトルを示した。TCF 色素の吸収ピーク波長は $\lambda_{\max}=558$ nm であり、DR1 の $\lambda_{\max}=494$ nm よりも 60 nm 程度長波長である。これは、トリシアノフランによる電子受容性が高いことが1つの要因と考えられる。

試料の第二高調波を室温から150°Cの間で変化させながら測定した。その結果をFigure 3 に示す。

昇温過程及び降温過程において測定を行った。温度変化率は3°C/minである。昇温過程では、PMMAの T_g である100°C付近よりも高温になると急激にSHG強度が上昇している。これはガラス転移点よりも高温で高分子膜のセグメント運動が許容となり分極構造が自発的に誘起されたものと考えられる。また、降温過程では T_g 以下でもSHG強度が維持されていることがわかる。

第二高調波光の強度を励起光の偏光 γ_p に対する依存性を示したものをFigure 4に示す。試料のポリマー層の膜厚は700 nmであり、励起光の入射角度は45°である。この結果はLB膜やポールドポリマーに見られる偏光依存性とよく一致している²。LB膜やポールドポリマー中では、色素の配向性は C_{ov} 対称性を持ち、基板法線に θ だけ傾いて配列していることを仮定したモデルによって説明される。このモデルでは非線形光学テンソルは χ_{zzz} 、 χ_{zii} 、 $\chi_{izi}(i=x \text{ or } y)$ のみが0でない値をとり、分子超分極率 β に対して $\chi_{zzz} = N\beta \cos^3 \theta$ 、 $\chi_{zii} = \chi_{izi} = N\beta \cos \theta \sin^2 \theta$ のように関連付けられる。ここで、 N は単位体積当たりの配向色素の密度を示す。この場合、SHG強度の入射光の偏光に対する依存性は式(1)のように表わされる。

$$I_{SH}(\gamma_p, 0^\circ) = K |\cos^2 \gamma_p (A\chi_{zzz,eff} - B\chi_{izi,eff}) + (C \cos^2 \gamma_p + D \sin^2 \gamma_p)\chi_{zii,eff}|^2 \quad (1)$$

この実験で得られた結果は、このモデルで再現された。ここで、 A 、 B 、 C 、 D 、 K は基本波光及びSH光の屈折率及び入射角に依存した量である。また、解析の結果、平均分子傾き角 θ は19.1°と決定された。

膜厚に対する非線形光学定数をプロットしたものがFigure 5である。TCF色素もDR1をドープしたポリマーも膜厚が厚くなるほど、非線形光学定数が減少することがわかる。TCF色素をドープした場合、DR1をドープした試料よりも非線形性が大きいことがわかる。また、色素のオーダーパラメータを調べたところ、ほぼ同じであった。そのためこの結果は、TCF色素が励起光により共鳴条件が近く、色素自体の非線形性が大きいことを示すものであろう。

【参考文献】

- (1) Javier Perez-Moreno, *et al*, *J. AM. CHEM. SOC.* **2009**, 131 (14), 5084
- (2) K. Kajikawa, *et al*, *Jpn. J. Appl. Phys.* **1991**, 30 (5), 1050

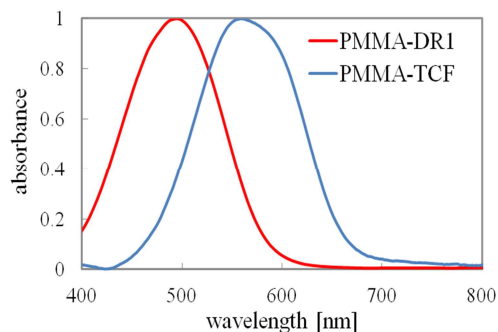


Figure 2. PMMA中にドープされたTCF色素及びDR1の吸収スペクトル

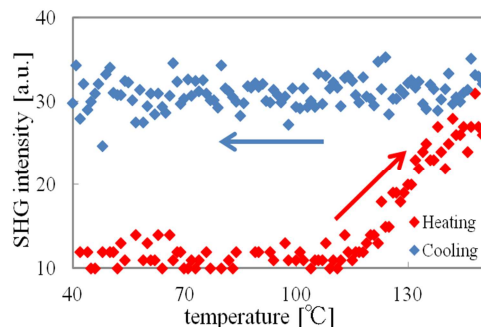


Figure 3. PMMA中にドープされたTCF色素の放射するSHG強度の温度依存性

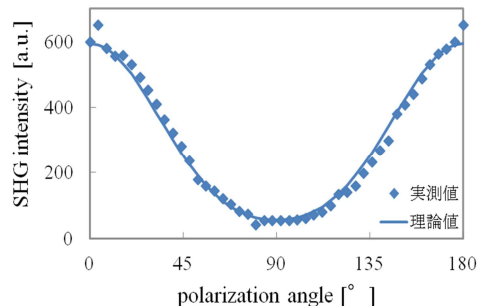


Figure 4. PMMA中にドープされたTCF色素より放射されるSHG強度の励起光偏光依存性

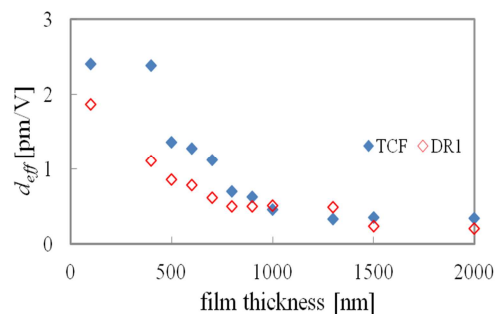


Figure 5. PMMA中にドープされたTCF色素及びDR1の二次非線形性

新規セキシチオフェン誘導体/Zr(IV)ハイブリッド薄膜の 作製と光機能物性

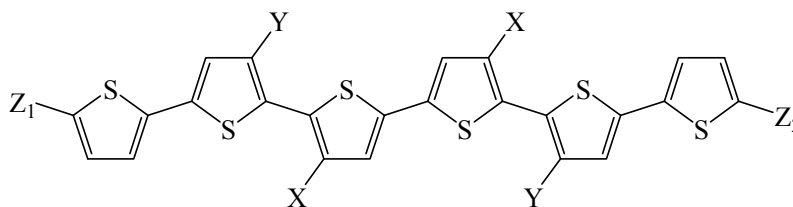
(¹東邦大院理・²東工大院理工・³新潟大自然) 小平 晃¹, 原田 拓典¹,
朴 鐘震¹, 森山 広思*¹, 佐原 豪², 石谷 治², 由井 樹人³

Fabrication of Sexithiophene/Zr(IV) hybrid films and their photofunctional properties

(¹Toho Univ., ²Tokyo Tech., ³Niigata Univ.) KODAIRA, Akira¹; HARADA, Takunori¹; PAC,
Chyongjin¹; MORIYAMA, Hiroshi*¹; SAHARA, Go²; ISHITANI, Osamu²; YUI, Tatsuto³

【序】従来の無機電子デバイスと比較し、有機電子デバイスは低コスト、フレキシブル、軽量、小型化などの利点を持つことから注目を集めている。透明電極である ITO 電極基板上に、配向性に優れた有機/無機ハイブリッド薄膜を作製することは、有機電子デバイスにとって重要な課題である。特に薄膜を作製する分子と電極間の化学結合による界面制御は、キャリアの高効率な移動に大きな影響を及ぼすと考えられることから、デバイス性能を左右する。今回、layer-by-layer 法を用いることにより、セキシチオフェン/Zr(IV)ハイブリッド薄膜を作製し、その光電気化学特性を検討した。

本研究では有機薄膜材料としてπ共役系分子である低分子系化合物のオリゴチオフェンに着目した。オリゴチオフェンは光・電氣的に活性であり、熱・光安定性が高



ST1: X=H, Y=C₆H₁₃, Z₁=Z₂=PO(OH)₂

ST2: X=C₆H₁₃, Y=H, Z₁=Z₂=PO(OH)₂

ST3: X=C₆H₁₃, Y=H, Z₁=PO(OH)₂, Z₂=H

Fig. 1. Structure of Sexithiophene derivatives **ST1 - 3**

いことから電子素子への応用が期待されている。今回、我々はチオフェン 6 量体であるセキシチオフェン (ST) に、ITO 電極基板と化学吸着可能なホスホン酸基と、有機溶媒への溶解性向上や分子配向性の制御を目的としてヘキシル基を導入した、それぞれホスホン酸基の導入数とヘキシル基の導入位置が異なる 3 種類の ST 誘導体を合成した (Fig. 1)。オリゴチオフェンのような低分子化合物は、構造が明確であり分子サイズが一定であるため、ITO 基板上に密な薄膜形成が期待できる。両端にホスホン酸基を導入した **ST1**, **ST2** は、Zr(IV)と積層構造が可能となり、被覆率やキャリア移動度の向上が見込まれる。これに対し、ホスホン

酸基を片方にのみ導入した **ST3** との比較も行った。また、ヘキシル基の導入位置の異なる **ST1**, **ST2** を比較することにより、薄膜内の分子配向を検討した。

【実験】 UV-O₃ 処理を行った ITO 基板を

ST 溶液と ZrOCl₂ 水溶液中に交互に浸漬させることにより、ST/Zr(IV)膜を作製した。UV-vis, XPS 測定により薄膜を同定した。また AFM, SEM により薄膜の表面形態を観察した。作製した薄膜を電極として電位を掃引中に可視光を照射した時の光電流応答を観測した。

【結果と考察】 ST 溶液と製膜後の ITO 基板では類似した UV-vis スペクトルを示すため、ITO 上に ST が製膜されていることを確認した。Fig. 2 に示すように積層回数を重ねるにつれて吸収が増加し、また XPS スペクトルから硫黄やリンのピークが観測されたことから、ST が ITO 上に製膜されていることを示す。薄膜に可視光を照射すると、ITO から ST に電子が移動する過程を観測することが出来、また積層回数を重ねるごとに光電流が増加した。**ST1**, **ST2**, **ST3** の 7 cycle の光電流を比較したものを Fig. 3 に示した。ホスホン酸基を片方にのみ導入した **ST3** ではホスホン酸基両方に導入した **ST1**, **ST2** に比べ、光電流の減少が大きかったことが明らかになった。

† This work was supported by a MEXT-Supported Program for the Strategic Research Foundation at Private Universities.

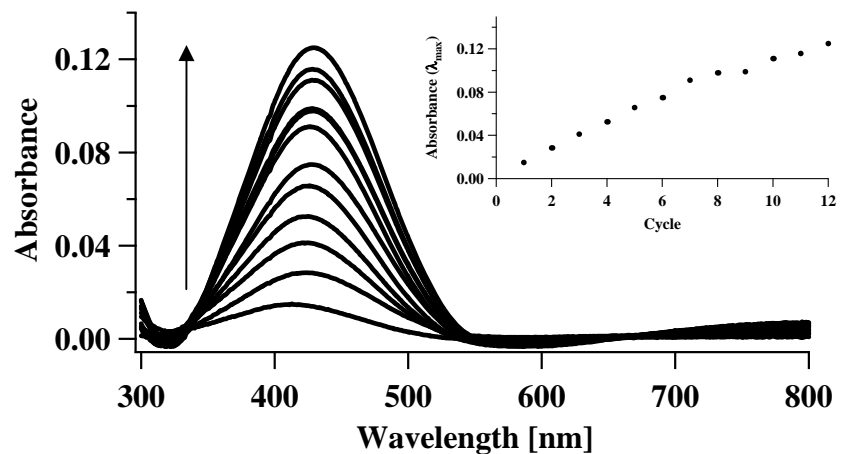


Fig. 2. UV-vis spectra of fabricated ITO/(ST1/Zr(IV))_n (n = 1-12 cycle) multilayers.

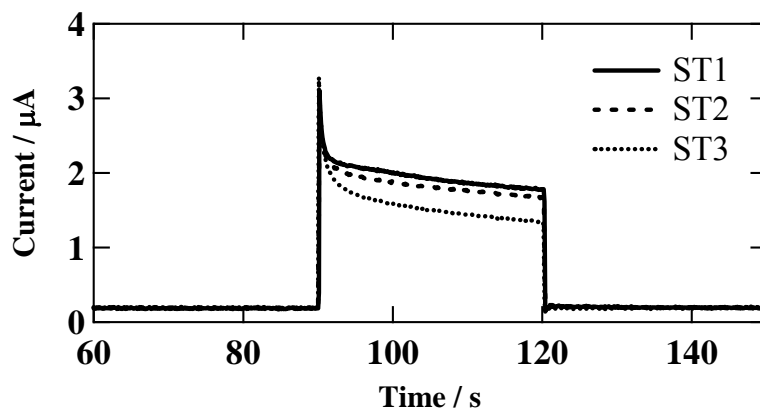


Fig. 3. Photocurrent transient for ITO/(ST1-3/Zr(IV))_n (n = 7 cycle).

1P056

両極性分子で作製した FET 構造に見られる電子・格子緩和の分子論的解釈

(東大院・総合¹, 神奈川大・理², 富山大・理³, 名大・理⁴)

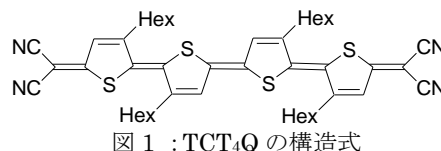
伊藤 卓郎¹, 鈴木 健太郎², 豊田 太郎¹, 樋口 弘行³, 松下 未知雄⁴, 菅原 正²

Relaxing Processes of Stressed Carriers and Trapped Carriers in Unicomponent Ambipolar Organic FET

(1 Graduate School of Arts and Sciences, the Univ. of Tokyo, 2 Faculty of Science, Kanagawa University, 3 Faculty of Science, Toyama University, 4 Faculty of Science, Nagoya University)

Takuro Itoh¹, Kentaro Suzuki², Taro Toyota¹, Hiroyuki Higuchi³, Michio M. Matsushita⁴,
and Tadashi Sugawara²

【序】ドナー性とアクセプター性を併せ持つ両極性分子 ($\Delta E_{\text{redox}} = 0.85 \text{ V}$) であるテトラシアノテトラチエノキノイド(TCT₄Q、図 1)を半導体層に用いた電界効果トランジスタ(FET)は、常温でゲート電圧を印加したときに起こるキャリアのトラップによって、閾値電圧のシフトを示す。さらに、この効果により、180 K 以下の低温条件で半導体層に不揮発的なダイオードが形成される[1]。本研究では、このような機能変換に係わる以下の過程 ①半導体層でキャリアがトラップされ電流値(I_{SD})が減少する過程、②トラップされたキャリアが V_{G} の除去により消失する過程、および③ダイオードの整流特性の交替電圧に対する追従性、に着目し分子論的な解釈を行なった。



【結果・考察】

(1) トラップトキャリア生成によるバイアスストレスの緩和過程

FET 素子にゲート電圧を印加し、電極からのキャリアの注入により試料にかかる影響を、バイアスストレスと呼び、は FET の安定作動のパラメーターとしている。両極性分子である TCT₄Q は、酸化種、還元種の熱力学的安定性がともに高く、このストレスの緩和が非常に速い。緩和過程精査のために、以下の実験を行なった。

a) $I_{\text{SD}}-V_{\text{G}}$ 曲線の閾値シフトに関する温度、周波数依存性： 表面酸化シリコン板 (絶縁膜 300 nm) 上に形成された楕型の金電極 (電極幅 2 μm 、電極間隔 2 μm) 上に、キャスト法により半導体層を形成させ、ボトムコンタクト型 FET 構造を作成した。この素子の伝達特性 (ソース・ドレイン電流のゲート電圧依存性) の閾値の電圧掃引方向の反転 (振幅 30 V, 周波数範囲 0.01 ~ 0.6 Hz) に伴う“ずれ” (ΔV) は、顕著な温度依存性を示す。すなわち 292 K では閾値シフトは $\Delta V =$ 約 10 V に及ぶが、150 K 以下では $\Delta V = 0 \text{ V}$ となる

(図 2)。なお、少なくとも上記の電圧反転周波数範囲では、 ΔV は周波数の影響を受けない。

b) トラップトキャリアの生成による I_{SD} の減少と半減期の温度依存性： ソース・ドレイン電流 I_{SD} の減少は、 V_{G} 印加に伴い電極から注入されたキャリアが、電荷を捕捉し構造緩和してトラップトキャリアになることによると考えられる。そこで、各温度における I_{SD} の減少曲線から半減期を求めたところ、低温域 ($T < 150 \text{ K}$) では非常に遅い(半減期約 5.6×10^3 分)のに対し、高温域 (T

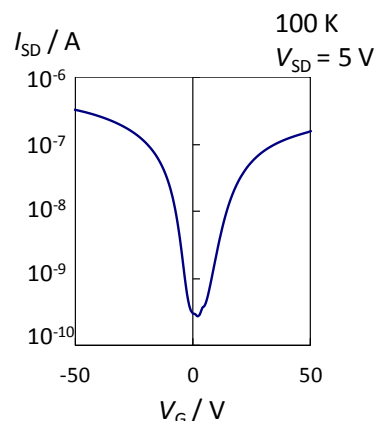


図 2 : 100 K における伝達特性

> 180 K)では低温域と比較し著しく速くなることが分かった (215 K, 半減期 約 60 分)。

これらの実験 a), b)より、閾値シフトや I_{SD} の減少は、結晶内に注入されたキャリアが、荷電分子種として構造緩和し、さらに周囲の分子がこの荷電種を安定化するように再配向することで、トラップトキャリアとして不動化する過程と考えられる。TCT₄Q で作製した FET で、この緩和が起こり易いことは、移動度が比較的低いこと、および正・負電荷の補足で、キノイド構造がベンゼノイド構造に変換し安定化するという TCT₄Q の電子構造の特徴を反映したものであろう。

(2) ゲート電圧除去に伴うトラップトキャリアの消滅過程

V_G の印加下でバイアスストレスの緩和過程として生成したトラップトキャリアは、150 K 以下の温度領域では V_G を開放しても消失せず、フローティングゲートとして働くことで、電極より逆電荷をキャリアとして引きこんで I_{SD} を生じさせる[1]。しかし、高温域ではトラップトキャリアは消滅することが分かっている。そこで、ゲート電圧除去に伴うトラップトキャリアの消滅により I_{SD} が減衰する過程を 100 K から 200 K の温度範囲で測定し ($V_{SD} = 5$ V)、そのデータを 1 次の指数関数でフィッティングして半減期(τ)を求めたところ (図 3)、150 K 以下の低温域と 180 K 以上の高温域では、半減期が大きく異なることがわかった。

この過程は、トラップトキャリア生成の逆反応に相当し、低温域での緩和は、トラップトキャリアが逆電荷を取り込み中性種へ戻る構造変化が主であるが、180 K 付近になると分子結晶の格子が緩み、荷電種の安定化に関与していた周囲の分子の再配向が連動して起こると考えられる。そこでトラップトキャリアの消滅が極めて遅くなる 170-180K を、この FET 素子の凍結温度と定めた。

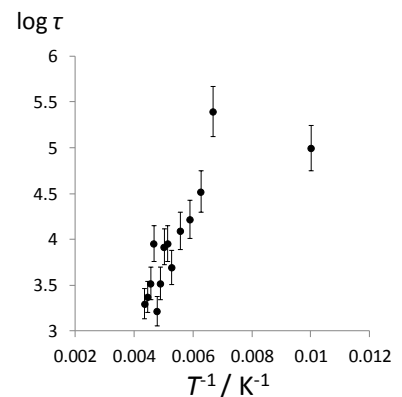


図 3 : 電流値減衰から求めたトラップトキャリアの寿命の温度依存性

(3) ダイオード性に見られる交替電場の追従限界

TCT₄Q の FET 素子では、上述のように冷却することで捕捉キャリアの緩和過程を凍結することが出来る。そこで、常温で V_S , V_D , V_G を適切に設定し (0 V, 40 V, 20 V)、100 K で V_G を解除することで PN 接合を形成し、素子にダイオード特性をもたすことが可能となる。このダイオードのソース・ドレイン電極間に交替電圧(10^1 - 10^3 mHz)を印加し、整流特性の追従性能を検討したところ、100 K では 500 mHz まで整流特性が維持されたのに対し、150 K では、500 mHz で追従限界を迎えた(図 3)。この結果は、「TCT₄Q 素子の整流効果は、トラップトキャリアがフローティングゲートとして働くことで出現した二種の半導体界面で形成された PN 接合に由来する」という解釈を支持する。また、比較的遅い周波数で追従限界を迎えるのは、逆バイアス時に電極にかかる同符号の電場が、捕捉キャリアへ及ぼすストレスが原因と考えられる。

以上、両極性分子を半導体層としてもつ FET において、ゲート電圧の印加、解除が引き起こすキャリアおよび捕捉キャリアへのストレスとその緩和が、本両極性 FET からダイオードへの育成に深く関わっていることが実験的に明らかになった。

【引用文献】

[1] T. Sugawara, T. Ito *et al.*, *Pure and Applied Chemistry*, **84**, 979-989(2012) and references therein

1P057

金ナノロッド上に吸着したオクタンチオール分子の昇温脱離過程

(理研揺律機能*、産総研ナノシステム**、東工大院総合理工***)

伊藤 英輔*、武仲 能子**、伊藤 裕美*、原 正彦*、***

Thermal desorption process of octanethiols adsorbed on Au nanorods

(RIKEN*, AIST**, TITech***)

Eisuke Ito*, Yoshiko Takenaka**, Hiromi Ito*, Masahiko Hara*,***

【序】 昇温脱離分析法(TDS)は吸着分子の吸着状態を調べる有用な手法で、我々はこれまでに金(111)上の様々なチオール自己組織化単分子膜(SAM)の昇温脱離過程を調べてきた[1]。アルカンチオール SAM の昇温脱離過程は、初めに二つの分子が結合(二量化)してジスルフィドで脱離し、その後個々の分子が基板との結合を切る分子脱離が起こると考えられているが、そのメカニズムは良く理解されていない。昨年の本討論会では Au(111)と多結晶金上のオクタンチオール SAM の TDS スペクトルを比較し、前者の二量化反応の温度が基板の構造に依存することを報告した[1(c)]。本研究では、金ナノ構造体の上に吸着したオクタンチオール分子の昇温脱離過程を調べた。TDS の研究は薄膜や単結晶基板上の SAM についての報告しかなく、ナノ構造体上の SAM の研究例はない。ナノ構造体として、粒径 2-4 nm 程度の球状金ナノ粒子と一次元上の金ナノロッドの 2 種類を用いた。ナノロッドは長軸方向には(100)/(110)面の結晶面が出ている。これらの金表面へのオクタンチオールの吸着は X 線光電子分光法(XPS)にて評価した。

【実験】 球状ナノ粒子の粒径は 2~4 nm でオクタンチオール修飾されたものをアルドリッチより 2%トルエン分散液の状態で購入した。測定試料は、分散液を 10 倍に希釈し、基板へ滴下して作製した。金ナノロッドはシード法により合成し、基板へ展開した[2]。ナノロッドを吸着させた基板をオクタンチオールの 1 mM エタノール溶液に浸し、表面修飾させた。ナノロッドのサイズは走査型電子顕微鏡(SEM)で確認したところ、長軸方向の平均長は約 840 nm であった。基板は XPS 測定には ITO 基板、SEM には Si 基板、TDS 測定にはマイカ基板を用いた。また比較のために、多結晶金基板の上に作製したオクタンチオール SAM を作製した。

XPS 測定は角度分解型 XPS 装置 (ThetaProbe; サーマフィッシャーサイエンティフィック社)にておこなった。光電子の取り込み角は 23° ~ 83° で、Al K_{α} 単色光源を励起源とした。TDS 測定は昇温脱離分析装置 (WA-1000S; 電子科学株式会社)にておこなった。試料加熱前の真空度は 2×10^{-9} Torr 以下で、昇温レートは 1 K/s とした。

【結果と考察】 金基板上の SAM の脱離スペクトル(図 1)では、主に 3 種類のフラグメントが観測されることが知られている[1]。試料を加熱していくと、まず分子が二量化したジスルフィド(質量数 290)の脱離が観測される。この脱離反応は分子が高密度に配列した構造か

ら効率よく起こる。この脱離反応により分子密度が下がった後で、1つの分子と基板との結合を切断されることによる脱離がおり、スルフィド(145)とチオール(146)の2種類が検出される。

図2に金ナノ粒子上に吸着したオクタンチオールのTDSスペクトルを示す。図1のスペクトルと異なる脱離ピークが観測された。このことはナノ粒子上のオクタンチオールの吸着状態は金薄膜上に吸着した場合と異なることを示唆しており、ナノ粒子の方がより熱的に安定である。ナノ粒子では3種類の質量スペクトルとも約460 Kと同じ温度にピークを持つ。4 nm程度のナノ粒子の融解・分解温度は500-540 Kとの報告[3]があり、金の表面融解とともに分子脱離が起こっている可能性が考えられる。

図3にナノロッドのTDSスペクトルを示す。ナノロッドのTDSスペクトルは比較的ブロードな構造で、脱離温度はサンプルによって20度以上変化したため、正確な脱離温度を決定できなかった。図1および2のTDSスペクトルと異なる形状に見えるが、脱離温度ピークは両者の構造と対応していると思われる。これは、ナノロッドには平坦な面とナノ粒子に近い表面構造をもつ面があり、両者の脱離を併せ持っていることが考えられる。平坦な面は主にナノロッドの長軸に沿った面であり、(100)および(110)面の結晶面からの脱離と帰属される。多結晶金(および(111)単結晶)基板とほぼ同じ温度で脱離ピークが観測されることから、アルカンチオールの熱脱離は結晶面には大きく依存しないことを示している。ナノ構造体の表面はナノロッドの先端面や副生成物によるものと考えられる。

以上から、ナノ構造体に吸着したアルカンチオール分子は熱脱離過程が金薄膜上に吸着したときと異なり、分子の吸着状態や吸着力も異なっていることが考えられる。

参考文献

- [1] (a) E. Ito, et al., Chem. Phys. Lett. **462** (2008) 209. (b) T. Hayashi et al., J. Phys. Chem. C **43** (2009) 18795. (c)伊藤英輔、他、第5回分子科学討論会(2011)、1P-058.
- [2] Y. Takenaka & H. Kitahara, Chem. Phys. Lett. **467** (2009) 327.
- [3] T. Kao et.al, Nanotechnology **17** (2006) 1416.

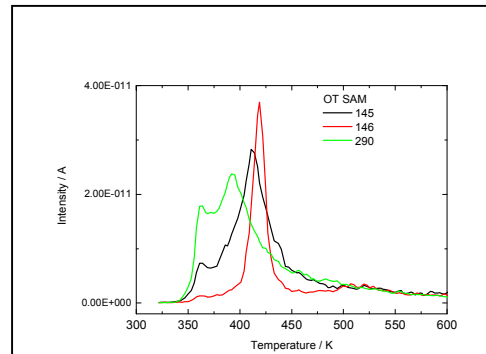


図1 Au 薄膜上 SAM の TDS スペクトル

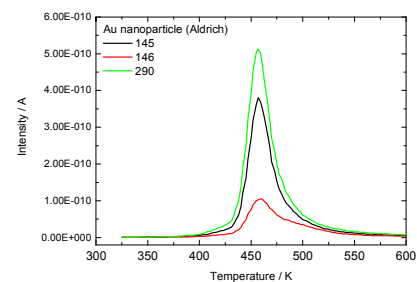


図2 Au ナノ粒子の TDS スペクトル

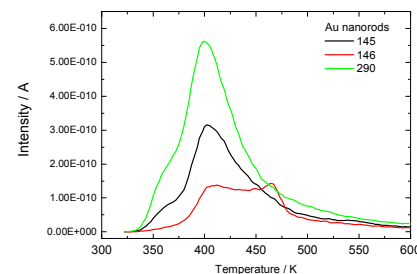


図3 Au ナノロッドの TDS スペクトル

近接場光還元を用いた表面増強ラマン散乱測定

(関西学院大学・理工) 池町卓哉・北濱康孝・鈴木利明・尾崎幸洋

Surface-enhanced Raman scattering measurement by using near-field photo reduction

(Kwansei Gakuin University, Graduate School of science and Technology) Takuya Ikemachi,
Yasutaka Kitahama, Toshiaki Suzuki, Yukihiro Ozaki

【序】

近年、表面増強ラマン散乱(SERS)イメージングの研究が進められてきている。SERSは単一分子でも検出可能な感度の良さと水分子の影響をあまり受けないという特徴から、生体細胞のイメージングに適しているといえる。しかし銀ナノ粒子を作製する過程において、細胞を浸した硝酸銀水溶液に還元剤を加えると細胞全体が銀に覆われてしまい、任意の場所からのSERSスペクトルを検出できない[1]。また、光の照射により光還元させて銀を作製する場合、空間分解能が光の回折限界に制限されてしまいごく微小の大きさの銀を作ることはできない[2]。そこで、200~300nmの開口を持つ片持ち梁である開口型カンチレバーの開口部分にレーザーを照射することで光の回折限界を超えた近接場光を発生させ(図1)、光還元を行うことによって回折限界を超えた領域に銀ナノ粒子を作製しSERSを発生させることを試みた。また、この開口型カンチレバーは原子間力顕微鏡(AFM)に取り付けられており、作製した銀ナノ粒子の大きさをその場で測定することができる。

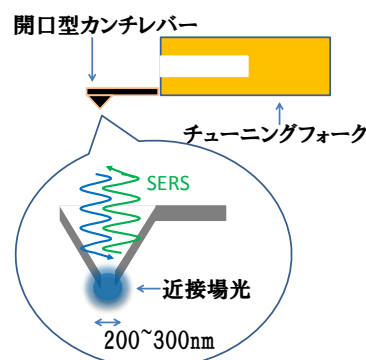


図1 開口型カンチレバー

【実験】

1mm 四方、厚さ約 0.5mm の硝酸銀結晶に近接場光(励起波長 488nm, レーザーパワー5mW)を 60 秒間照射することで、硝酸銀結晶中の銀イオンを光還元し、銀ナノ粒子を光の回折限界を超えた領域に作製した。その後開口型カンチレバーを取り外し、光還元が起こった領域にチアシアニン色素のアセトン溶液(200 μ M)を一滴滴下し、アセトンを蒸発させチアシアニン色素を結晶表面に吸着させた後にラマンスペクトルを測定した。近接場光照射範囲を含む領域からのラマンスペクトルを SERS スペクトル、それ以外からの領域からのスペクトルを通常のラマンスペクトルとし、両者を比較した。また、このときの近接場光照射前後の AFM 画像の変化も観察した。

【結果と考察】

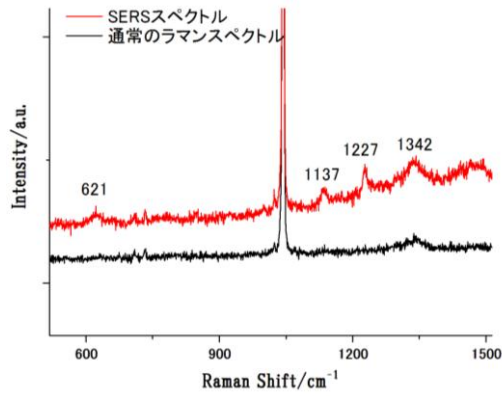


図2 NK-88のSERSスペクトルと通常のラマンスペクトル

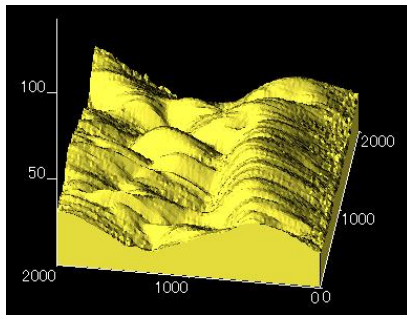


図3 近接場光照射前の硝酸銀結晶表面のAFM画像

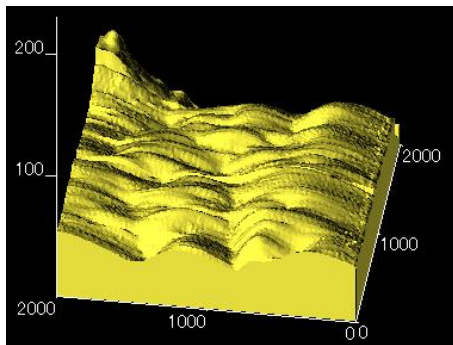


図4 近接場光照射後の硝酸銀結晶表面のAFM画像

近接場光を照射した領域からのラマンスペクトルを増強させることができた(図2)。1040cm⁻¹付近の鋭いピークは基板に用いた硝酸銀結晶の硝酸イオン由来のピークである[3]。この図から通常のラマンスペクトルでは観測されなかったチアシアニン色素のラマンスペクトルがSERSスペクトルでは増強されており、銀ナノ粒子が作製されていることがわかる。また、近接場光照射前後のAFM画像(2000nm×2000nm)を測定し(図3,4)、それらの画像の高さ方向の比を求め画像化しイメージングした(図5)。近接場光照射前後の高さの比から300nm×400nmほどの突起ができており、これが銀ナノ粒子であると考えられる。しかし、開口型カンチレバーは先端直径が少なくとも200nmあるので、通常のカンチレバーよりも空間分解能が悪い。それを考慮すると実際は100nm~200nmほどの銀ナノ粒子が作製されていると考えられ、開口型カンチレバーの開口部ほどの大きさの銀ナノ粒子が作製できたと言える。

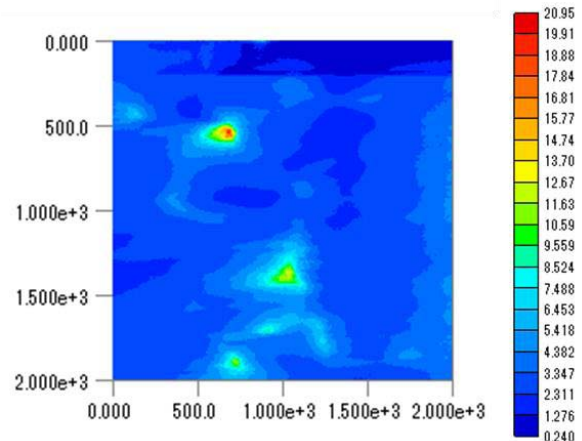


図5 近接場光照射前後の高さ方向の値の比

【参考文献】

- [1] “Silver Colloids Impregnating or Coating Bacteria” S. Efrima, B. V. Bronk, J. Phys. Chem. B. **102**, 5947 (1998)
- [2] “Surface-Enhanced Raman Scattering from Photoreduced Ag Nanoaggregates on an Optically Trapped Single Bacterium” Y. Kitahama, T. Itoh, T. Ishido, K. Hirano, M. Ishikawa, Bull. Chem. Soc. Jpn. **84**, 976 (2011)
- [3] “Label-free Rapid Semiquantitative Detection of Proteins Down to Sub-monolayer Coverage by Using Surface-enhanced Raman Scattering of Nitrate Ion” Z. Zhou, G. Gary Huang, Y. Ozaki. Chem. Lett. **39**, 1203 (2010)

1P-059

クレッチマン法によって励起された表面増強光電場の第二高調波発生

(静岡大院・工) ○小野 義大, 周藤 要, 佐藤 知幸, 小野 篤史, 居波 渉, 川田 義正, 杉田 篤史

Nonlinear optics polymers excited by surface plasmon enhanced field in Kretschmann configuration

Shizuoka Univ. Y.Ono, K.Suto, T.Sato, A.Ono, W.Inami, Y.Kawata, and A.Sugita

【序】

伝導電子の集団励起状態である表面プラズモンに大きな注目が集められている。表面プラズモンを光によって励起すると、金属表面には入射光電場よりも 2~3 桁高い増強光電場を発生することが特徴である。この高密度電場を利用した様々な応用、特に高エネルギー線の発生に関する研究が活発に行われている^[1,2]。本研究ではこの表面プラズモン増強光電場の二次非線形光学への応用について検討した。すなわち、表面プラズモン増強光電場により、非線形光学ポリマー中で第二高調波発生を試みた。

【実験】

これまでに様々な表面プラズモンの励起方法が検討されているが、本研究ではプリズムを用いた全反射減衰法によって励起した。非線形光学分光法のための試料は3層構造より構成される。40nmの銀薄膜をNLOポリマーの薄膜が塗布してあるBK7ガラスプリズム上に塗布し、さらにその上に非線形光学ポリマーを積層した。ここで、非線形光学ポリマーはホストゲスト材料で、ホストであるポリメチルメタクリレートとゲストであるディスプレイレッド1で構成されている。我々は先行研究において、非線形光学ポリマー金属と接触する界面に積層し、ガラス転移温度よりも高温でアニーリングすると自発的に二次非線形光学感受率示すために必要な反転対称性の欠如した構造を形成することを確認している。^[3]ポリマーの厚さは15~100nmである。

二次非線形光学感受率を測定するための実験装置は図1に示した。励起光源は、フェムト秒光パルスである(中心波長: 800nm、パルス幅: 150fs、パルスエネルギー: 1mJ)。反射 SHG 信号はカラーガラスフィルターで分離した後に光電子増倍管で検出した。試料表面上のビーム径は約 $\phi 5\text{mm}$ であった。励起光の偏光に対する依存性で SHG 光の偏光特性についても検討した。

【結果・考察】

図2(a)は p 偏光を持つ励起光を照射した場合の試料より発生した第二高調波光の強度の入射角度に対する依存性を示す。ここでは膜厚が 15 nm と 40 nm の試料に関する結果を示す。また、参考のためにポリマーをコートしてない銀薄膜に関する結果も示す。反射率に関するデータにおいてポリマーをコートした銀薄膜もコートしていない銀薄膜も、表面プラズモン共鳴条件を満たす入射角度においてディップ構造を示す。ポリマーをコートしていない銀薄膜のみの試料の場合、 $\theta_{sp}=41.2^\circ$ においてディップ構造が見られた。ポリマーをコートした試料では θ_{sp} の位置はポリマー層の厚さに依存し、より広い膜厚のポリマーのサンプルはより広い角度で示した。また、ディップの幅はポリマー層の膜厚が厚

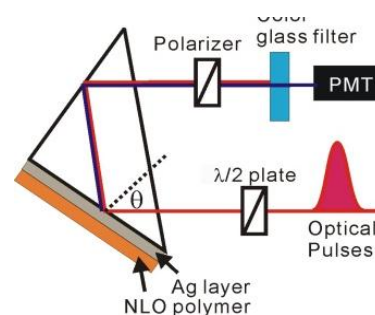


図1 表面プラズモン増強光電場励起による非線形光学ポリマー中での第二高調波発生を観測するための光学系

くなるほど広がる傾向が見られた。ディップ構造を示す入射角 θ_{sp} はより広角側となる。ディップ幅は、表面プラズモン増強電場の強度に密接に関係しており、ディップ幅が狭ければより高い表面プラズモンの増強度を持つ。一方、SHG 強度は反射率の入射角度依存性の結果に対応しており、ディップにおけるもっとも反射率の低い入射角において SHG 信号の強度が最も大きくなった。

図 2(b) は SHG 光強度を励起光の強度 I_{pump} の関数としてプロットした。いずれの試料より放出される第二高調波光の強度は、一般的な伝搬光の場合と同様に I_{pump}^2 に比例することが確認された。また、ポリマーコートした銀薄膜からの SHG 信号強度はコートしていないものよりも高い。故に、表面プラズモン増強電場は銀薄膜のみならず NLO ポリマー中で励起された非線形光学分極によるものということができる。

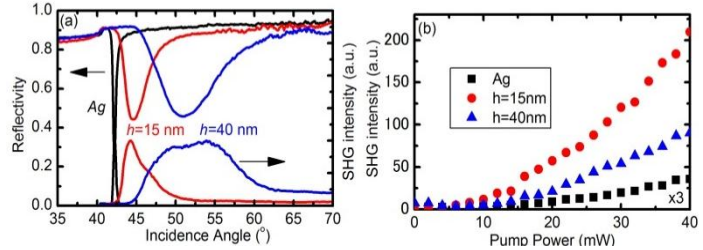


図 2 (a) 様々な膜厚のポリマー中での表面プラズモン増強光電場によって励起された第二高調波励起光入射角度に対する依存性 (b) 様々な厚さのポリマーより発生した第二高調波光の励起光強度依存

図 3(a) は表面プラズモン共鳴条件における SHG 信号強度の励起光の偏光角 γ_p に対する依存性を示す。ここで、ポリマー層の厚さが 15nm の試料を用いた。実験結果は関数 $\cos^4 \gamma_p$ でよく再現された。結果は、非線形光学分極が p -偏光の波によってのみ励起されていることを示すものである。図 3(b) に SHG 光強度の偏光依存性を示す。実験結果は関数 $\cos^2 \gamma_a$ でよく再現された。この結果は SHG 信号が p -偏光方向に偏光していることを示すものである。一般的に、ホスト-ゲスト型 NLO ポリマーの二次非線形感受率は、3 つの独立テンソル成分 d_{33} 、 $d_{31}(=d_{32})$ 、 $d_{24}(=d_{15})$ の線形結合で表現することができる。この研究で観測された γ_p と γ_a に対する依存性は、SHG 信号が d_{33} 成分のみに関連することを示している。ポンプ光の p -偏光成分のみが、銀表面の法線方向に表面プラズモン増強光電場を励起し、これにより NLO ポリマー中における銀表面の法線方向の非線形分極成分が励起されたのであろう。

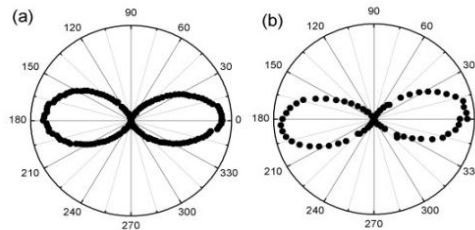


図 3 (a) 第二高調波光強度の励起光の偏光に対する依存性 (b) 第二高調波光の偏光依存性

【結論】

本研究ではポリマーをコートした銀薄膜における表面プラズモン共鳴条件における二次非線形光学感受率について検討した。実験結果は、非線形ポリマーをコーティングすることにより、表面プラズモン共鳴条件における銀薄膜の非線形性を増強させることができることを証明した。

参考文献

1. S. E. Irvine et. al. Phys. Rev. Lett. **98**, 184801 (2004).
2. S. Kim et. al. Nature, **453**, 757 (2008).
3. A. Sugita et. al. Optical Material Express **2**, 1588 (2012).

粒子埋込型 SSV プラズモニック結晶基板の調製とその SERS 活性

(FC-Cubic¹, お茶大共通機器セ²) 猪熊 喜芳¹, 太田 鳴海¹, 八木 一三^{1,2}

Preparation of SSV plasmonic crystalline substrate retaining templates and its SERS activity

(FC-Cubic TRA¹, Ochanomizu Univ.²) Kiyoshi Inokuma¹, Narumi Ohta¹, Ichizo Yagi^{1,2}

【序】

固体高分子形燃料電池 (PEFC) については、高効率・低コスト化を目指して様々な研究が行われているが、カソード触媒の酸素還元反応 (ORR) 機構の解明もその一つである。この反応は活性化過電圧が大きく、燃料電池の効率を低下させる最大の要因である。ORR については現状でも反応中間体に関する観測例が少なく、反応機構に関する知見も限られている。

我々は、ジェネレーター・コレクター測定型の電気化学マイクロ流路による時間分解測定と表面増強ラマン散乱 (SERS) 分光法を組み合わせた測定系を構築することにより、ORR 中間体の検出を目指しており、現段階では、この測定系に適した SERS 活性電極の調製を試みている。

我々は、球状セグメントボイド (SSV) 型のプラズモニック結晶を SERS 活性基板として用いている。これは、ポリスチレンなどの球状粒子を配列したコロイド結晶膜を鋳型として金属を電析することで作製でき、鋳型粒子の大きさや電析する金属の厚みを変えることで、ボイド曲率や開口部の直径が異なる SSV アレイを得ることが可能となる。通常、鋳型の粒子を除去することで SSV アレイが得られるが、粒子を除去せずにそのまま残すと「粒子埋込型 SSV プラズモニック結晶基板」となり、粒子による Whispering Gallery (ささやきの回廊) モード とボイドによるプラズモンがカップリングし、plasmonic WGMs を生じる[1]。

本発表では、SERS 活性基板の調製方法と各種条件でラマン測定した PWGMs による SERS 活性の結果を報告する。

【実験】

スライドガラス上にスパッタコートにより 3.5 nm の Ti 密着層を介して Pt 膜を形成した上に、金を電解めっきして、金膜基板を作製した。ポリスチレン (PS) 粒子の単分散液に界面活性剤としてドデシル硫酸ナトリウム (SDS) を加え、コロイド結晶作製の懸濁液を調製した[2]。この溶液をセルに入れ、金膜基板を垂直に浸し、ディップコーターでゆっくりと引上げる事で、基板表面にコロイド粒子が並び、コロイド結晶膜が出来る。

作製したコロイド結晶膜に金を電析すると、PS 粒子の間に金が析出し、コロイド結晶膜を鋳型とした Au-SSV アレイを作製できる。この時、基板を金のメッキ浴 (PG-25) に垂直に浸し、引き上げながら Au 電析することで、厚み勾配を有する粒子埋込型 Au-SSV プラズモニック結晶基板 (Au-SSV 基板) を作製した。

SERS 活性は、基板を p-アミノチオフェノールや 1,4-フェニレンジイソシアニドのエタノール溶液

に浸漬して基板表面に分子の自己組織化膜(SAM)を形成し、ラマン顕微鏡下、レーザー光の波長と対物レンズの倍率を変えて測定した。また、基板ごと DMF に浸漬させてポリスチレンを溶解することで、PS 粒子を除去した通常の SSV 基板に調製してのラマン測定も必要に応じて行った。

【結果と考察】

ディップコートによるコロイド結晶の形成機構は次のように考えられる。基板と懸濁液の界面に出来たメニスカス部分の溶媒が蒸発し、蒸発分を補うように沖合から溶媒が流れてくる。この流れに乗ってコロイド粒子が基板表面まで移動し、基板に付着する。この時、コロイド粒子の付着量に対応した速さで基板を引き上げると、基板表面に粒子が一層で並んだコロイド結晶膜が出来る。

引上げ速度やコロイド懸濁液の濃度に応じて、溶媒の蒸発量を変えることが出来れば、任意の速度と濃度で、一層のコロイド結晶膜を安定して作製することが可能となる。溶媒の蒸発量は室内の湿度によっても変わるが、セルに入れた懸濁液表面の高さ(セル上部からの深さ)でも変わることが分かり、液面の深さを調整することでコロイド結晶膜が安定して作製できる様になった。

SSV 基板の勾配制御には、ディップコーターを用いた。コロイド結晶膜基板を金のメッキ浴にゆっくりと浸ける事で PS 粒子の間に溶液を行き渡らせ、電析開始後一定時間経過で引上げ開始、任意の時間で電析を終了した。引上げ開始の時間と電析時間を制御することで、粒子径に応じた膜厚とした。

作製した Au-SSV 基板は、ボイドの開口径が基板内の位置に応じて変化しているの、場所をずらしながら測定することで、膜厚に依存したラマンスペクトルを測定できる。Fig.1 は、直径 800 nm の PS 粒子を鑄型として製作した粒子埋込型 Au-SSV 基板を PDI 分子を吸着させる前に測定したもので、鑄型の PS に由来する振動バンドが 1000 cm^{-1} 付近のピークとして観測できる。レーザー波長 633 nm, 785 nm で測定したスペクトルをボイド膜厚の順(下から上に厚くなる)に並べている。厚くなるに従い、785 nm では、ラマン信号とバックグラウンドが弱→強→弱と変化しているが、633 nm では、ラマン信号の強度に変化はなく、バックグラウンドが強弱を繰り返している。膜厚依存性だけでなく、粒径依存性もあることが示唆される結果となった。

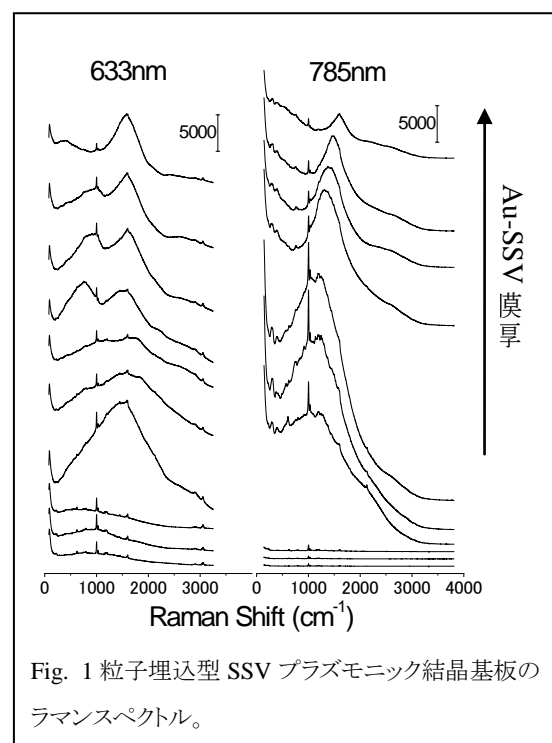


Fig. 1 粒子埋込型 SSV プラズモニック結晶基板のラマンスペクトル。

本研究は、NEDO「固体高分子形燃料電池実用化推進技術/基盤技術開発/ MEA材料の構造・反応・物質移動解析」ならびに科研費特定領域「光-分子強結合場」の支援を受けて実施した。

【参考文献】

- [1] R. M. Cole et al., Phys. Rev. Lett., 97, 137401 (2006)
- [2] E. C. H. Ng, K. M. Chin, and C. C. Wong, Langmuir, 27, 2244 (2011)

1P-061

有機薄膜太陽電池変換効率に対する ホスホン酸エステル含有フラーレン誘導体の側鎖による影響[†]

(東邦大院理¹, TAKOMA Technology², Jeonju University³, Kyong Hee University⁴, Korea University⁵) 三浦 匠悟¹, Oh Jaebuem², Ryu Misun², Lee Haeseong^{2,3}, Jin Jang⁴, 朴 鐘震^{1,5}, 森山 広思^{*1}

A structural effect of fullerene derivatives with phosphonic ester in organic photovoltaic devices[†]

(Toho University¹, TAKOMA Technology², Jeonju University³, Kyong Hee University⁴, Korea University⁵) Shogo Miura¹, Oh Jaebuem², Ryu Misun², Lee Haeseong^{2,3}, Jin Jang⁴, Chyongjin Pac^{1,5}, Hiroshi Moriyama^{*1}

【諸言】 有機薄膜太陽電池は柔軟性、低コスト製造などの観点から次世代の太陽電池として注目を集めている。有機薄膜太陽電池の活性層内構造として、バルクヘテロジャンクション(BHJ)が知られているが、より高い変換効率を達成するためには、半導体どうしの親和性や層内モルフォロジー改善、半導体個々の特性向上が必要とされる。PCBM (Phenyl-C₆₁-butyric acid methyl ester)¹⁾は有機薄膜太陽電池の有望な電子受容物質とされているが、PCBM を用いたデバイスの光電変換効率はいまだ十分ではなく実用化に至っていない。本研究では、変換効率を向上させるアクセプター材料開発の方向性の一つとして、フラーレン誘導体の側鎖と電子供与物質の側鎖がどのように変換効率に寄与しているかを明らかにするために、PCBM と同程度以上の溶解性を保ち、活性層内で結晶化せず電子供与物質と適当に混和する PCBM 類縁体の合成を試みた。電子供与物質とのモルフォロジー改善を念頭に、ホスホン酸エステルを有するフラーレン誘導体を合成し、側鎖の置換基を変えた誘導体それぞれの各種物性測定を行った。また、電子供与物質として P3HT を用いてデバイスを作製し、その変換効率を測定するとともに、半導体どうしの親和性について検討した。

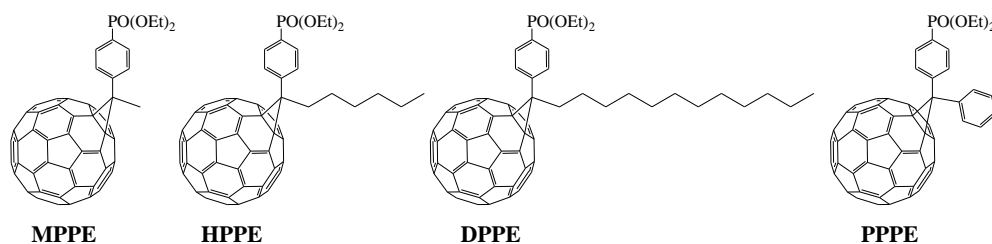
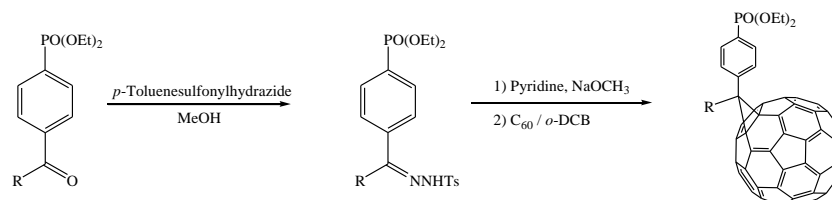


Figure 1. Novel PCBM Analogues.

【実験】 ベンゼン環のパラ位にホスホン酸エステル基を導入し、側鎖として Methyl, Hexyl, Dodecyl 基のアルキルを有する誘導体および、フェニル基を有する 4 種類のフラーレン誘導体(MPPE, HPPE, DPPE, PPPE)を、PCBM の合成¹⁻³⁾にならない下記の Scheme 1.に従って合成をした。



Scheme 1.

これらの誘導体の熱化学的特性については DSC 測定、電気化学的特性については CV 測定によってそれぞれ検討した。デバイス評価は P3HT/PCBM の最適化条件を参考にして、P3HT とフラーレン誘導体を *o*-ジクロロベンゼンに溶解させ、スピコート法によって活性層薄膜を形成し、アニーリング処理をした後、変換効率を測定した。

【結果】 それぞれのフラーレン誘導体は約 30 %の収率で得ることができた。DSC 測定の結果、それぞれの誘導体は約 380°C 付近の融点をもつことがわかり、加熱の前後で構造的な変化がないことが分かった。光電変換効率を測定した結果、側鎖のアルキルが短くなるにつれ短絡電流値は増加し、短い側鎖の誘導体を用いた方がより高い変換効率を示した。本系の最大変換効率は現状では約 1%であるが、成膜条件等を最適化することでさらに向上する可能性があると考えられる。

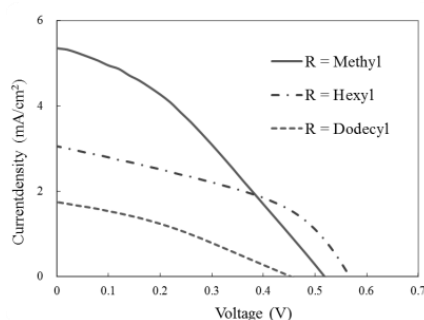


Table 1. Photovoltaic parameters using novel C₆₀ derivatives.

	J_{SC} (mA/cm ²)	V_{OC} (V)	FF	PCE (%)
MPPE (R = CH ₃)	5.47	0.528	33.8	0.98
HPPE (R = C ₆ H ₁₃)	3.07	0.557	42.5	0.74
DPPE (R = C ₁₂ H ₂₅)	1.75	0.453	32.7	0.26

Figure 2. J - V characteristics of the devices fabricated with P3HT and novel C₆₀ derivatives.

1) J. C. Hummelen, B. W. Knight, F. LePeq, F. Wudl, J. Yao, C. L. Wilkins, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 532–538.

2) L. J. Gooßen, M. K. Dezfili, *Synlett.*, **2005**, *3*, 445–448.

3) B. Scheiper, M. Bonnekessel, H. Krause, A. Furstner, *J. Org. Chem.*, **2004**, *69*, 3943–3949.

† This work was supported by KIAT, Korea and a MEXT-Supported Program for the Strategic Research Foundation at Private Universities, Japan.

1P-062

過渡吸収測定による水分解光触媒 $\text{BaLa}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ のキャリアダイナミクス

(京都大院・理¹、東理大・理²) 藪田光教¹、和藤大鑑²、渡邊一也¹、工藤昭彦²、松本吉泰¹

Carrier dynamics of photocatalyst $\text{BaLa}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ for water splitting studied with transient absorption spectroscopy

(Kyoto U.¹, Tokyo U. of Science²) Mitsunori Yabuta¹, Tomoaki Wato², Kazuya Watanabe¹, Akihiko Kudo², Yoshiyasu Matsumoto¹

【序】水素ガスは地球温暖化の原因となる二酸化炭素を排出しない燃料として有用であり、それを水の光分解から生成する光触媒は多大なる注目を集めている。この反応機構においては光照射により生成したキャリアのダイナミクスの理解が重要であり、 TiO_2 やその他の光触媒のキャリアダイナミクスについて、遠赤外から可視・紫外に及ぶ幅広い範囲での過渡吸収分光法による研究結果が報告されている[1-2]。

$\text{BaLa}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ (以下 BLT) は、紫外光照射により水を分解する光触媒能があり、その活性は NiO_x を助触媒として担持することで大きく向上することが知られている[3] (以下、助触媒なしの BLT を bare BLT、助触媒を担持した BLT を NiO_x/BLT と表記する)。この活性増強は NiO_x への電子移動による電荷分離の促進に起因すると考えられているが、BLT から NiO_x への電子移動速度や、 H_2O との電荷移動速度の助触媒担持による変化などを実験的に検証した例はない。それらの検証には、実際の反応条件である水中における in situ でのキャリアダイナミクスの測定が必要不可欠である。

そこで本研究では、可視光プローブ過渡吸収法により、bare BLT および NiO_x/BLT のそれぞれにおいて、空気中と水中におけるキャリアダイナミクスを調べ比較検討した。助触媒の有無に起因するキャリアダイナミクスの相違から、 NiO_x への電子移動の時間領域を割り出した。また、水中に沈殿させたサンプルの拡散反射過渡吸収測定結果を空気中のものと比較することで、 H_2O へのキャリア移動の時間領域も推定した。

【実験】ポンプ光としてフェムト秒 Ti:Sapphire パルスレーザーの 3 倍波(266 nm)を用いた。過渡吸収測定の時間領域に応じてポンプ光の繰り返し周波数を 1000 Hz および 19 Hz とした。プローブ光として CW レーザー光(400, 633 nm)を用いた。過渡吸収スペクトル及びその時間変化は、プローブ光のサンプルからの拡散反射光強度をポンプ光からの遅延時間の関数として測定することにより得た。

【結果と考察】図 1 にさまざまな時間領域で測定した 400 nm での過渡吸収の時間変化を示す。これらの結果を複数の指数関数でフィッティングすることで、表 1 のような 4 つの減衰成分の時定数を得た。

まず、空気中の bare BLT と NiO_x/BLT の τ_1 を比較すると、 NiO_x 担持によって減衰速度が遅くなったことが分かる。空気中では水分解反応に関わるキャリアの消費が小さいことから、この相違は NiO_x への電子移動に起因すると考えられる。すなわち、ポンプ光により生成した電荷の内、電子が NiO_x へ移動することにより光触媒における電子・正孔間の再結合が阻害されるために正孔

の寿命は長くなることが予想される。したがって、400 nm の過渡吸収は主に正孔に由来し、NiO_x への電子の移動は sub μs 以下の時間領域で起こると推定される。

水中において正孔の減衰速度に寄与する要因は二通り考えられる。すなわち、水への正孔の移動による減衰速度の増大と、水への電子移動に伴う再結合の阻害による減衰速度の低下である。水中の bare BLT を空気中と比較した場合、τ₃は小さく、τ₄は大きくなった。これは水への正孔と電子の移動が、それぞれ数十 μs、数 ms の時間領域で起こるためと考えられる。一方、水中の NiO_x/BLT を空気中と比較すると、τ₂~τ₄全てが大きくなった。これは水への電子移動の活性点となる NiO_x を担持することで数 μs~ms の時間領域で水への電子移動が起こり、その効果が水への正孔移動の寄与を上回るためと考えられる。

これらに対して、633 nm プローブの過渡吸収では、上記のような助触媒担持依存性や環境依存性は明確には見られなかった。したがって、633 nm の過渡吸収は、光触媒表面の変調の影響を受けないバルクに存在する過渡種の吸収と考えられる。

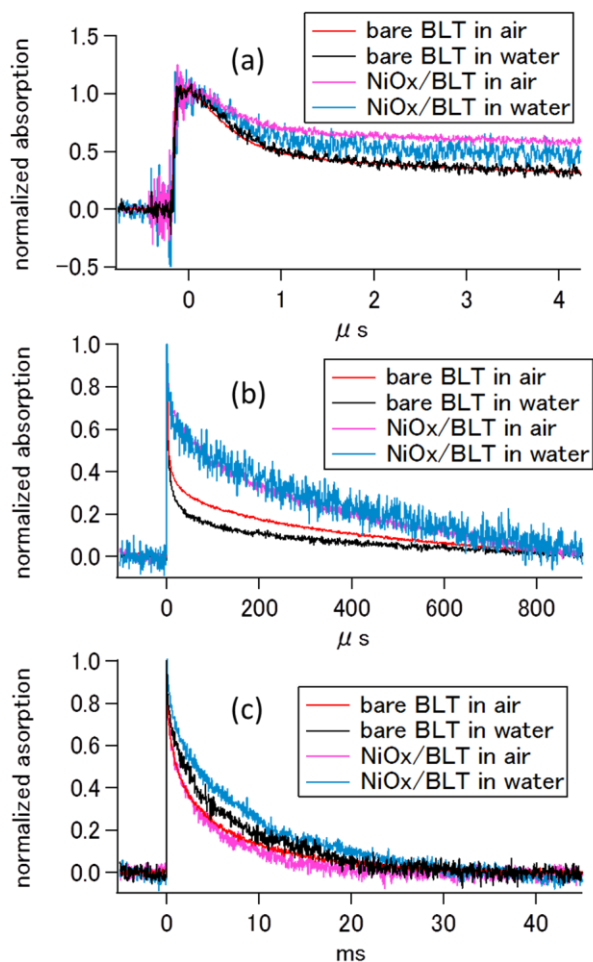


図1 400 nm プローブ過渡吸収時間変化 (a)1 μs 領域(b)100 μs 領域(c)10 ms 領域

表1 フィッティングより得た減衰成分の時定数 (括弧内は標準偏差)

	τ ₁ (μs)	τ ₂ (μs)	τ ₃ (μs)	τ ₄ (μs)
bare BLT in air	0.490 (0.004)	2.87 (0.06)	55 (1)	740 (20)
bare BLT in water	0.486 (0.005)	2.6 (0.1)	44 (1)	990 (80)
NiO _x /BLT in air	0.59 (0.02)	2.7 (0.3)	42 (2)	520 (40)
NiO _x /BLT in water	0.57 (0.04)	5 (1)	100 (20)	1050 (70)

【参考文献】

- [1] A. Fujishima, X. Zhang, and D. A. Tryk, Surf. Sci. Rep., 63, 515 (2008).
- [2] M. A. Henderson, Surf. Sci. Rep., 66, 185 (2011)
- [3] Y. Miseki, H. Kato, and A. Kudo, Energy Environ. Sci. 2, 306 (2009)

1P063

アルカリ置換ゼオライトを用いた MALDI-MS 法の研究

(首都大院・理工) 鈴木淳也 佐藤朝美 藤野竜也 橋本健朗

Mechanism of MALDI-MS method with alkali-substituted zeolite matrix

(Tokyo Metropolitan Univ.) Jyunya Suzuki, Asami Sato, Tatsuya Fujino, Kenro Hashimoto

【序】 MALDI-MS(マトリクス支援レーザー脱離イオン化質量分析法)は試料物質に対してマトリクスを過剰に入れることで、分析対象物質を主としてプロトン付加体として検出する質量分析手法で、近年生体高分子の分析等に広く活用されている。しかし、幾つかの問題も知られている。例えば、高分子量と低分子量の分析対象物が混合した試料では、レーザー照射による試料やマトリクスの分解物により、低分子量領域やマトリクス由来のピークが現れる領域のスペクトルが複雑になる。また、試料中に存在する無機塩から脱離したと考えられるアルカリイオンやその付加体のピークが観測されることが多いが、それらの由来、原因の解明も困難である。

本研究では、マトリクスや試料の分解を抑制し、分析物を意図的にアルカリイオンの付加体として検出すること目的として、一般に広く用いられているマトリクスである THAP (2,4,6-trihydroxyacetophenone)とアルカリ置換したゼオライトを混合した新規マトリクス分子を用いて MALDI-MS 測定を行い、上述の欠点が改善されたスペクトルの測定に成功した。またマトリクスイオンの生成機構について、実験と理論の両面で分子論的考察を行った[1]。

【実験】 ゼオライト(JRC-Z-HM20)を酢酸リチウム溶液中で加熱還流することでリチウム置換ゼオライト(LiM20)を調製した。調製した LiM20 の FT-IR スペクトルを測定し、非置換のゼオライトで 3610cm^{-1} 前後に高強度で観測される OH 伸縮振動バンドが消えていることから、ゼオライト中のプロトンはほぼ完全にリチウム置換されたと判断した。

マトリクスに LiM20 と THAP 複合体、試料に Phenobarbital (分子量 232.24)を用いて、MALDI-MS 測定を行った。図 1 に THAP/LiM20 を用いた場合(上)と THAP のみを用いた場合(下)の MALDI-MS スペクトルを示した。LiM20/THAP 複合体を用いることで分析対象イオンのピーク ($239 [\text{M}+\text{Li}]^+$)を、マトリクスイオンピーク ($175 [\text{THAP}+\text{Li}]^+$)から十分分離して高強度に検出できた。また THAP のみを用いると出現する解析困難な($191 [\text{THAP}+\text{Na}]^+$)のピークは、LiM20 を用いると消失している。

THAP を入れずに LiM20 と試料を用いて MALDI-MS 測定を行ったところ、試料イオンは検出されなかった。従って、THAP は試料に Li イオンを付着させるのに必須で、 $[\text{THAP}-\text{Li}]^+$ が生成し、その後試料にイオン移動していると考えられる。

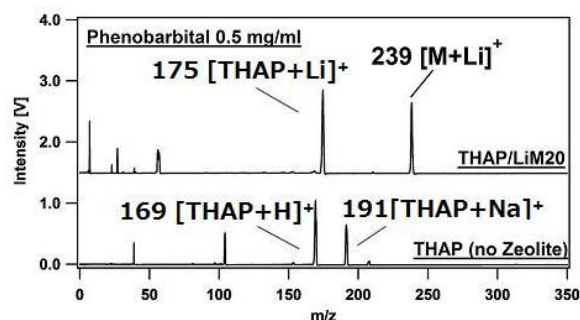


図 1 MALDI-MS スペクトル。(上)THAP/LiM20 を用いた場合。(下)THAP のみを用いた場合。

LiM20 を加熱乾燥し空孔中の水分を飛ばしてから THAP と混合させた (脱水内包処理) マトリクスと、加熱乾燥せず大気中で同様に処理をした (含水内包処理) マトリクスを用いて、それぞれ MALDI-MS スペクトルを測定した。結果を、図 2 に比較して示した。含水内包処理したマトリクスを用いると $[\text{THAP}+\text{H}]^+$ および $[\text{THAP}+\text{Li}]^+$ に帰属される 2 本のピークが高強度に検出されたのに対し (上)、脱水内包処理したマトリクスを用いると両方とも強度が著しく低下しほぼ検出されなかった (下)。このことから、分析物にイオン渡す前駆体である THAP のイオン付加体の生成には、水が必要であることが解った。また非アルカリ置換ゼオライトと重水を用いた実験で、THAP に付加するプロトンはゼオライトからではなく水由来であることが解っている。

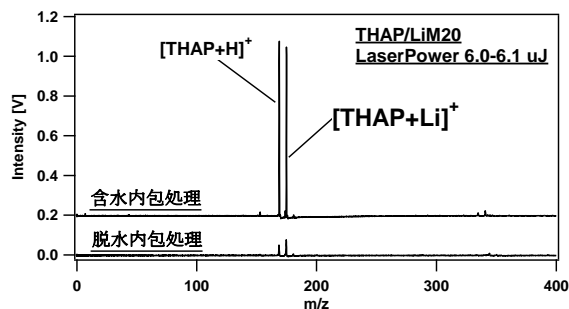


図 2 含水内包及び脱水内包処理をした THAP/LiM20 による MALDI-MS スペクトル

【量子化学計算】LiM20 を $(\text{AlH}_3\text{OLiSiH}_3)$ でモデル化し、THAP が LiM20 に吸着した構造を、B3LYP/6-31+G(d,p)法で計算した。また水 1 分子が共存する場合についても同様の計算を行った。図 3 にエネルギーの低い最適化構造を示した。

水がない場合は、THAP の分子内水素結合が切れ、リチウムが THAP の酸素原子を架橋した構造 0a が最安定で、THAP の構造を維持してリチウムと結合した 0b は 13.8kJ/mol 高かった。0a は実験の赤外吸収スペクトルをよく再現した。

水分子が共存した場合に得られた 1a から 1c はいずれも実験の赤外吸収スペクトルをよく再現したが、水とも結合したリチウムが THAP と結合した

1a が最安定であった。0a 中のリチウムが水和した構造の 1b は 5.1kJ/mol 高かった。また THAP..H₂O..LiM20 型の 1c はさらに 3.5kJ/mol 高かった。

一方、THAP のイオン付加体の基になると考えられる $[\text{THAP} + \text{Li}]^+ \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot [\text{Zeo}]^-$ 型イオン対構造の 1d と 1e は 1a より約 50kJ/mol 高かった。このエネルギー関係から、電子基底状態で THAP が LiM20 に吸着するだけで自発的に THAPLi⁺ の前駆構造に至ることは困難である。

非置換ゼオライトと THAP を用いた場合には、THAP の励起状態分子内プロトン移動がゼオライトからのプロトン引き抜きの引き金となり、水がそれを補助する機構と考えられている [2]。それを参考にすると、水なしの場合には分子内プロトン移動が起きない 0a が安定なため THAP のイオン付加体が生成しにくいことが示唆される。現在、水ありなしの両方について励起状態からの反応経路の探索研究を進めている。

[1]J. Suzuki, A. Sato, et al., Chem. Phys. Lett. *in press*.

[2]Y. Komori et al., J. Phys. Chem. C, 114(2010), 1593-1600.

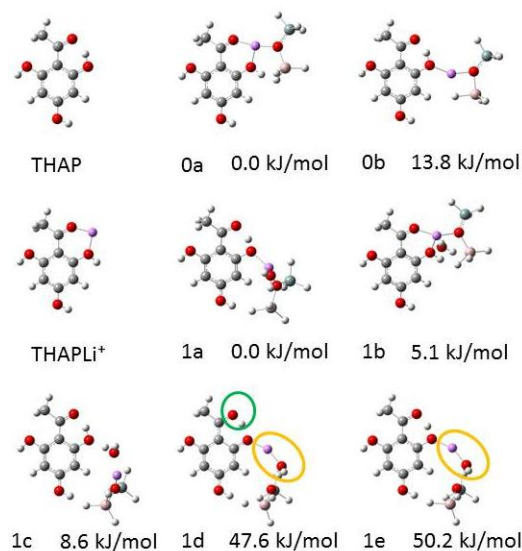


図 3 THAP/LiM20 吸着構造

1P-064

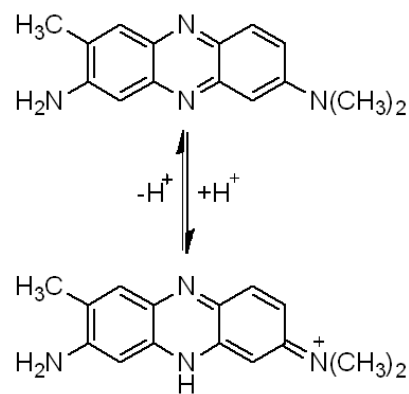
金電極に結合した色素分子の酸解離挙動

(鹿児島大院理工) 野添 久, 前田 環, 神長 暁子, 藏脇 淳一

Acid dissociation behavior of dye molecules immobilized on gold electrode

(Kagoshima Univ.) Hisashi Nozoe, Tamaki Maeda, Akiko Kaminaga, Junichi Kurawaki

【緒言】自己組織化単分子膜(SAM)は末端に機能性の官能基を導入することで固体あるいは粒子表面の性質を変化させることができるため、さまざまな分野で表面修飾や機能化に利用されている。これまで、我々は SAM 表面への色素吸着とその配向状態に関する分光データを報告してきた。しかし、静電的な相互作用を主とした物理吸着では色素吸着量の制御が難しく、吸着量の再現性にも問題があった。そこで吸着量の制御のために、今回我々は、金薄膜電極上に 11-メルカプトウンデカン酸(MUA)の SAM を形成させ (MUA-SAM)、その上にアミノ基を有する色素 Neutral Red(NR)を化学吸着させることで再現性のある色素の固定化を試みた。さらに、化学吸着した色素に及ぼす極性や pH などの周辺環境の影響を分光学的に調べ、電極表面に結合した色素の酸解離挙動を考察した。さらに、薄膜電極と金ナノ粒子上への吸着挙動の違いを調査するために、1-6 ヘキサンジチオール(HDT)の SAM を介して結合した金ナノ粒子上に同様に色素を化学吸着させ、これらを分光学的に調べた。



Scheme 1. Structural equilibrium of Neutral Red (NR).

【実験】MUA-SAM で修飾した金薄膜電極は、洗浄した金薄膜電極を脱気した MUA のメタノール溶液中に窒素雰囲気下で 24 時間浸漬して作製し、その後エタノール、アセトン、超純水でリンスした後、N₂ ガスで乾燥させた。色素 NR は、作製した MUA-SAM 修飾電極を縮合剤 EDC/NHS を含む水溶液中に 4 時間浸漬して処理した後、NR のメタノール溶液中に 24 時間浸漬して吸着させ、その後同様にリンスし、乾燥させた。金ナノ粒子はクエン酸還元法により合成し、この金コロイド水溶液中に、HDT-SAM 修飾金電極を 24 時間浸漬した後、同様にリンスし、乾燥させた。この金ナノ粒子修飾金電極上に同様の手法により MUA-SAM を形成し、色素を吸着させた。そして、薄膜電極上に化学吸着した色素の紫外可視吸収スペクトルを測定した。

【結果と考察】Fig. 1 は pH6.75 における電極上に吸着した色素と色素吸着前の SAM 修飾電極との差スペクトルである。実線は負に帯電した MUA-SAM 表面に色素を静

電的に物理吸着させた場合、破線は MUA-SAM を介して化学吸着させた場合のスペクトルである。点線は水溶液中におけるスペクトルで比較のために載せている。まず NR は水溶液中において、455 nm と 535nm に二つの極大吸収波長を持ち、これらは NR の還元体と酸化体にそれぞれ相当する。NR を物理吸着させた場合、水溶液中と同様の極大吸収波長を示すことから、電極表面に吸着した NR はバルク中と類似の環境にあることが示唆される。一方、NR を化学吸着させた場合、NR の還元体由来と思われる極大吸収波長が 479 nm に観測され、還元体 NR の極大吸収波長が長波長シフトした。これらの結果より、NR の物理吸着と化学吸着ではその吸着状態に明らかな違いがあることが分かる。Fig. 2 はさまざまな pH の水溶液中で測定した化学吸着した NR の差スペクトルである。pH の減少に伴い、479 nm の吸光度が徐々に減少すると共に 525 nm の吸収強度が増加した。これらの極大吸収波長は化学吸着した NR の還元体と酸化体にそれぞれ相当すると思われる、pH の変化に伴い電極表面でも NR が酸解離していることが分かる。さらに、525 nm での吸光度を pH に対してプロットしたものを Fig.3 に示す。NR の pKa は水溶液中において 6.7 であるが、化学結合した NR では 4.0 となり、pKa が酸性側にシフトした。この原因は現在のところ不明であるが、NR が電極表面に化学結合することで酸解離平衡状態が変化したことにより、また NR の吸着状態が異なるために生じた効果ではないかと推測し、考察を行っている。詳細については、金ナノ粒子修飾電極を用いて得られた結果も含めて、当日報告する。

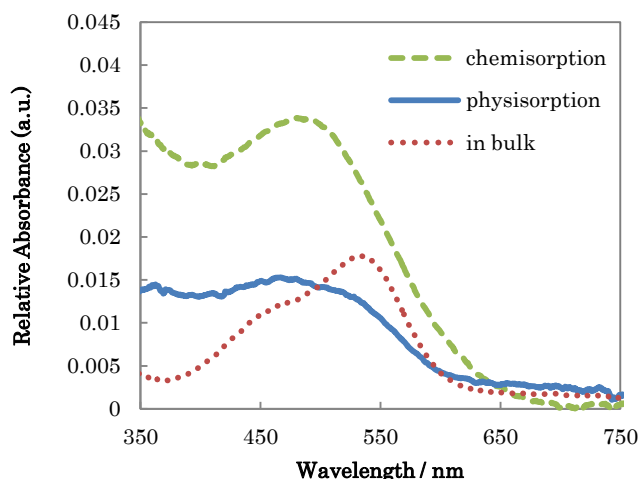


Fig. 1 UV-vis spectra of NR adsorbed on the gold electrodes at pH 6.75

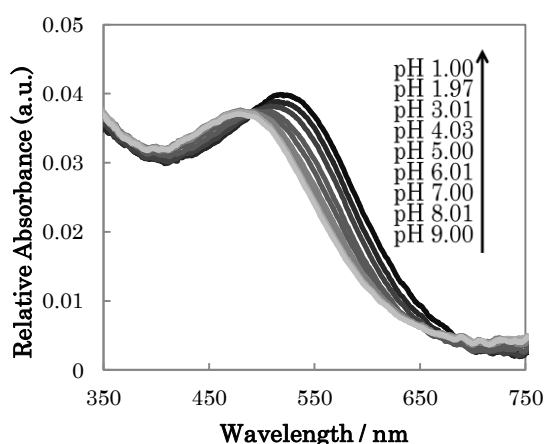


Fig. 2 UV-vis spectra of NR chemisorbed on MUA-SAM at various pH

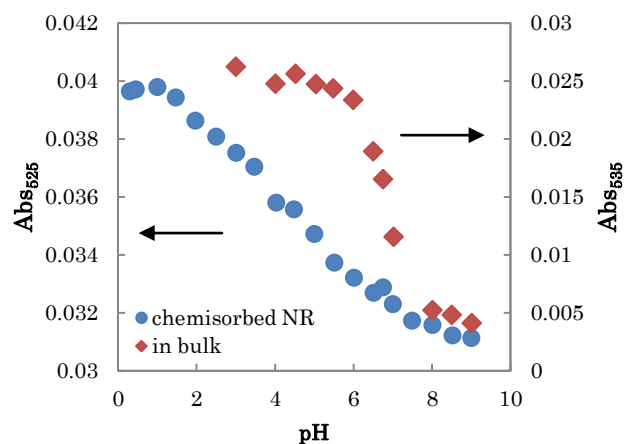


Fig. 3 Plots of absorbance at maximal absorption wavelength of oxidized NR vs. pH

1P065

金(111)基板上に作製したベンジルメルカプタン-ベンゼンチオール

二成分自己組織化膜の SERS および STM による評価

(東北大院・理) 富澤 繁, 藤田 康彦, 佐藤 宏一, 堀本 訓子, 福村 裕史

SERS and STM measurements of benzylmercaptan-benzenethiol binary SAMs on Au(111)

(Tohoku Univ.) Shigeru Tomizawa, Yasuhiko Fujita, Koichi Sato, Noriko Horimoto, Hiroshi Fukumura

【序】様々な機能性末端基を有するチオールの自己組織化膜 (SAM) は、金表面を機能化する手法として注目されており、SAM の吸着構造や電気的性質が研究されている。さらに近年では、二種類の分子の SAM から成る二成分自己組織化膜 (binary SAM) が注目されるようになり、分子デバイスなどへの応用が期待されている。例えば Donten らは、binary SAM の吸着構造や電気的性質を調べるために、平坦な金 (111) 基板上に作製した binary SAM の走査型トンネル顕微鏡 (STM) 測定、サイクリックボルタンメトリー (CV) に加えて、凹凸を持つ粗い基板上に同条件で作製した binary SAM の表面増強ラマンスペクトル (SERS) 測定を行っている¹。しかし、金 (111) 基板上と凹凸を持つ粗い基板上では binary SAM の吸着構造は大きく異なる可能性があり、基板の凹凸が異なる条件での SERS 測定による正確な評価は困難と予想される。本研究では、金 (111) 基板上に作製した芳香環骨格を持つチオールの binary SAM の吸着構造を STM 測定によって調べると同時に、同一の基板の SERS 測定を、基板上に金ナノ粒子 (AuNPs) を吸着させることで行った。CV 測定では基板全体の分子の吸着量を知ることができるのに対し、この手法では金 (111) 基板上におけるレーザースポットサイズ程度の局所領域の、吸着分子の吸着量とコンフォメーションを知ることができると期待される。

【実験】金 (111) 基板はマイカ上に蒸着した金蒸着基板にアニーリング処理を施すことにより作製した²。binary SAM を作製する分子としてベンゼンチオール (BT) およびベンジルメルカプタン (BM) を用いた。試料は基板を 10 mM の BM / エタノール溶液に 20 時間浸漬させた後、10 mM の BT / エタノール溶液に 1、5、10、20 時間浸漬させることで作製した。STM 探針として、劈開した Pt-Ir 20 % 線を用いた。また、金 (111) 基板上で SERS 測定を行うために、binary SAM を作製した試料を AuNPs 溶液に入れて 10^3 G で 10 分間遠心分離して、binary SAM 上に AuNPs を圧着させた。励起光としては He-Ne レーザー (632.8 nm) を用いた。

【結果と考察】BT および BM の単一分子種 SAM の STM 像を Fig. 1 a, b に示す。これらの像では、広範囲の平滑な領域上に凹状の斑点が観測された。多くの論文でこのような結果が報告されており、斑点は SAM の形成中に金基板表面が一部溶解して生成したくぼみであると考えられている³。binary SAM を作製した試料の

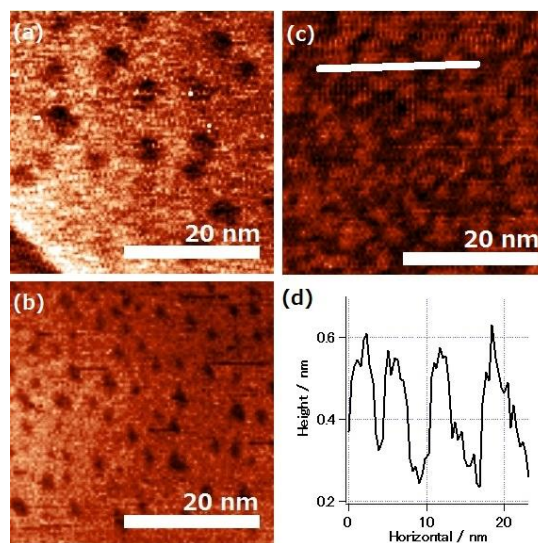


Fig. 1 金 (111) 基板上に作製した SAM の STM 像 (a) BT-SAM, (b) BM-SAM, (c) BT / EtOH に 20h 浸漬した後 BM / EtOH に 20h 浸漬して作製した binary SAM, (d) Fig. 1 c 白線部の断面図

STM 像を Fig. 1 c に示す。取得した STM 像の凹凸は明らかに Fig. 1 a, b とは異なっており、2 種類の高さの領域を持つ幅はどちらも 3~4 nm 程度だった (Fig. 1 d)。このように、BT-BM binary SAM は、BT あるいは BM の単一分子種 SAM とは構造が大きく異なることがわかった。さらに、この構造は Nohらによって報告された、2 種類の分子の混合溶液に基板を浸漬することで作製した BT-BM binary SAM の構造とも異なる⁴。本研究では予め BM の単一分子種 SAM を作製しており、この SAM は規則正しく並ぶという報告がされている⁵。この一部を BT が置換していくことが関係しているのではないかと考えられる。

次に、Fig. 2 に BT、BM の単一分子種 SAM と、BT / エタノール溶液への浸漬時間を変えた 4 種類の BT-BM binary SAM および AuNPs を圧着していない binary SAM のラマンスペクトルを示す。単一分子種 SAM のラマンスペクトルでは、BT で 1072 cm^{-1} に、BM で 1174 cm^{-1} と 1209 cm^{-1} に各分子種固有のピークが観測された。また、すべての binary SAM のラマンスペクトルにおいて BT と BM に固有のピークが混在して観測され、試料上のレーザースポット内に 2 種類の分子が存在していることがわかった。一方で、AuNPs を圧着していない binary SAM のラマンスペクトルにはピークが観測されなかった。この結果から、平坦な金 (111) 基板上で SERS 測定が可能になったのは、AuNPs を圧着することによりできた金 (111) 基板と AuNPs の間のギャップによって光電場が増強されたためと考えられる。

これらの結果から、金 (111) 基板上に作製した同一の binary SAM に対して、STM 測定および SERS 測定を行うことが可能であることが示された。また、Fig. 2 の binary SAM のラマンスペクトルでは、BT / エタノール溶液への浸漬時間を変化させたときに、BT に帰属されるピーク (1072 cm^{-1}) と BM に帰属されるピーク (1174 cm^{-1}) のピーク強度比が変化しているのが観測されており (Fig. 3)、発表ではこの結果についても議論する。

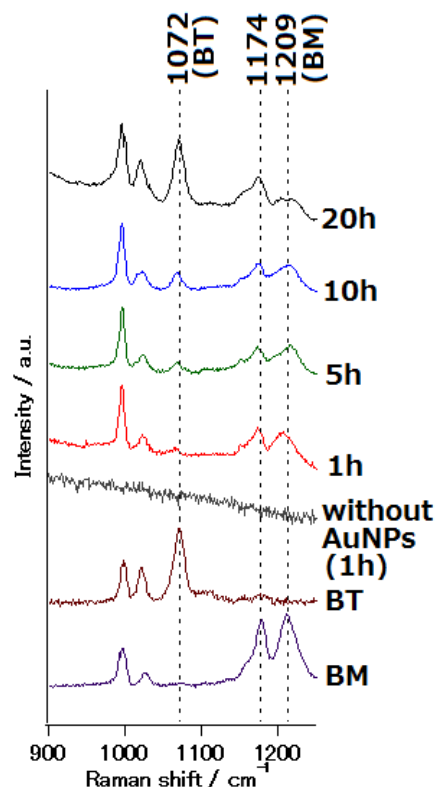


Fig. 2 BM-SAM、BT-SAM、BM を BT で置換した binary SAM および AuNPs を圧着していない binary SAM のラマンスペクトル

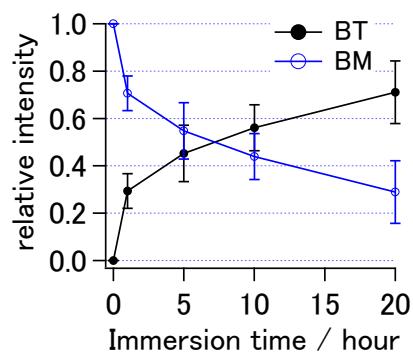


Fig. 3 BT / EtOH 溶液への浸漬時間ごとの、BT、BM の相対的ピーク強度

【参考文献】

- [1] M. L. Donten et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 11, 3390-3400 (2009)
 [2] N. Claude et al., *Surf. Sci.*, 573, 383 (2004) [3] J. A. M. Sondag-Huethorst et al., *J. Phys. Chem.*, 98, 6826-6834 (1994)
 [4] J. Noh et al., *Bull. Korean Chem. Soc.*, 27, 403-406 (2006) [5] G. Yang et al., *J. Phys. Chem. B*, 107, 8746-8759 (2003)

金-セリア合金クラスター($\text{Au}_m\text{Ce}_n\text{O}_{2n+x}^+$)の CO 分子との反応性

(東大院・総合) 工藤 沙紀, 宮島 謙, 真船 文隆

The reactivity of Au and ceria bimetallic cluster ($\text{Au}_m\text{Ce}_n\text{O}_{2n+x}^+$) with CO molecule

(The University of Tokyo) Saki Kudo, Ken Miyajima, Fumitaka Mafuné

【序】セリウム酸化物であるセリア(CeO_2)は自動車の排気ガス浄化触媒である三元触媒において重要な物質である。実用触媒では通常、活性物質が酸化セリウム(セリア)や酸化チタン等の担体に担持されており、ナノメートルサイズの多元素気相クラスターは、このような担持触媒のモデルとなりうる。我々はこれまでの研究で、金-セリアカチオンクラスターと Ding らによるセリアカチオンクラスターの研究結果[1]を比較し、各クラスターの一酸化炭素ガス(CO)反応性に違いがあることを見出した。本研究では、金とセリアの合金カチオンクラスターに対し、CO との反応速度定数および Post-heating(生成部終端部での加熱)による組成変化を測定した。

【実験】レーザー蒸発法およびリフレクトロン型飛行時間型質量分析計を用いて実験を行った(図1)。真空チャンバー内でセリウムおよび金の金属棒を Nd^{3+} :YAG レーザーの第二高調波で独立に蒸発し、0.1%程度の酸素(O_2)を混合したヘリウムガス(He)を噴出させることでセリアと金の合金クラスターを生成させた。さらに 15 mm 先に取り付けた別のバルブから、He で希釈した CO を吹き込み反応させた。生成したクラスターは加熱可能なパイプを通過した後真空中へ放出され、質量分析部へ導かれた。CO ガスと反応する前後の質量スペクトルを測定し、反応によるクラスターの減少量から CO 分子に対する反応速度定数を求めた。

【結果と考察】

(a) 金-セリアクラスターと CO との反応性

生成した金-セリアクラスターは $\text{Au}_m\text{Ce}_n\text{O}_{2n+x}^+$ ($1 \leq m \leq 5$, $2 \leq n \leq 7$, $-1 \leq x \leq 2$) であっ

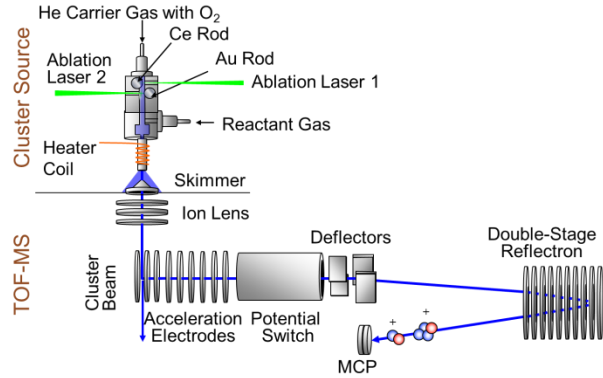


図1 実験装置図

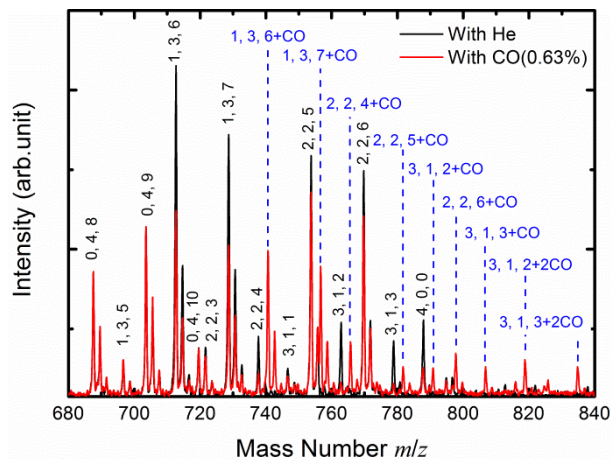


図2 合金クラスターと CO との反応

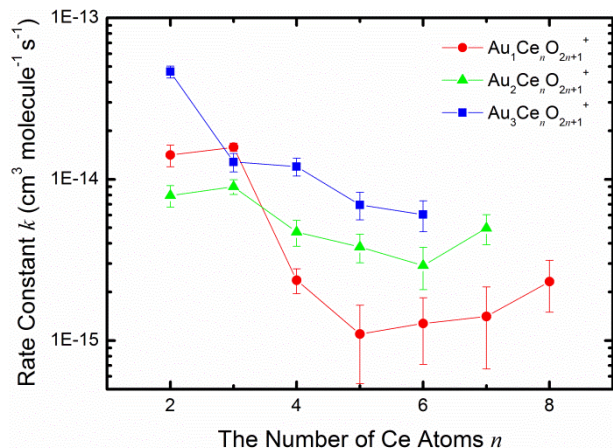
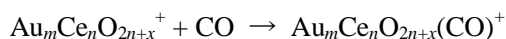


図3 合金クラスターと CO 反応の反応速度定数

た。クラスター中の Au 原子数が増すと、O 原子数の Ce:O = 1:2 組成からのずれが $x = 1, 2$ の、より多くの O を含むクラスターが生成する。これらは CO ガスとの反応によって、CO 分子を吸着する(図 2)。



上式の反応前後の $\text{Au}_m\text{Ce}_n\text{O}_{2n+x}^+$ クラスター強度比から CO との反応における速度定数を求めた(図 3)。速度定数は 10^{-15} - 10^{-14} molecule $\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$ 程度であり、クラスター中の Au 原子数が多いほど速度定数は大きくなる傾向が見られた。セリアクラスター $\text{Ce}_n\text{O}_{2n+x}^+$ ($x = 1, 2$) と CO との反応速度定数は 10^{-19} - 10^{-15} molecule $\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$ であることから、Au との合金クラスターにすることで CO 分子吸着反応の反応性が向上したと考えられる。

(b) Post-heating によるクラスター組成の変化

生成した金-セリアクラスターに対して Post-heating を行い、加熱の影響を検討した。図 4 に常温と 573 K で Post-heating を行った後の質量スペクトルの変化を示す。クラスター生成の様子を示す。高温下では、金-セリアクラスターからの O_2 脱離が見られた。例えば、図中に矢印で示したように、Au, Ce, O が 2, 3, 8 が減少し、2, 3, 6 が増加することが見て取れる。このことは、2, 3, 8 から O 原子 2 つが O_2 分子として脱離したためと考えられる。また、1, 4, 8 も著しい増加を示しているが、1, 4, 9 にほとんど変化がないことや 1, 4, 10 が室温でもほとんど生成しないことから、 O_2 脱離ではなく他の組成のクラスターが熱で解離した結果の増加と考えられる。また、Au が存在することで高温下でも合金クラスターより多くの O 原子を保持できることがわかった。セリアクラスター $\text{Ce}_n\text{O}_{2n+x}^+$ の場合、高温下では $x = -1, 0$ のクラスターのみが生成するが、合金クラスターでは $0 \leq x \leq 2$ のものが生成している。このことから、クラスター中の Au 原子は Ce 原子よりも強く O 原子と結合していると考えられる。

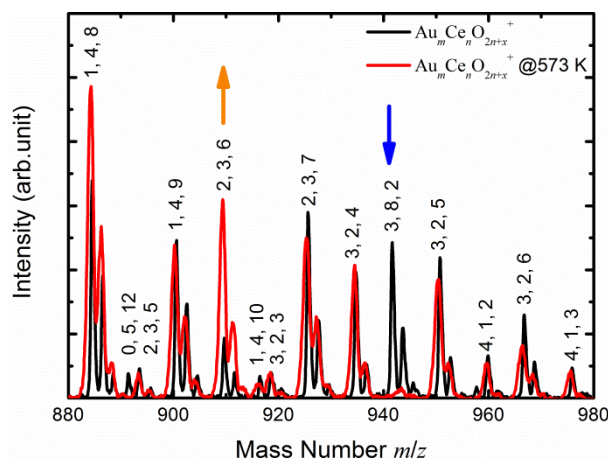


図 4 常温と Post-heating 後の生成スペクトル

(c) CO との反応における Post-heating の影響

CO と反応後の金-セリアクラスターに Post-heating を行った。常温ではほとんどすべての合金クラスターに CO 分子吸着が確認されたが、図 5 に示すように Post-heating を経た後は Au 原子が 1, 3 個付きで $x \geq 0$ のものに CO 分子の吸着が見られた。それに対し、Au 原子が 2 個の組成では、 $x = 0$ のクラスターのみで CO 分子の吸着が確認された。Post-heating による O_2 脱離が確認されたのも Au 原子数が 2 個のもののみであったことから、クラスター中の Au 原子数が反応性の違いに影響していることがわかった。

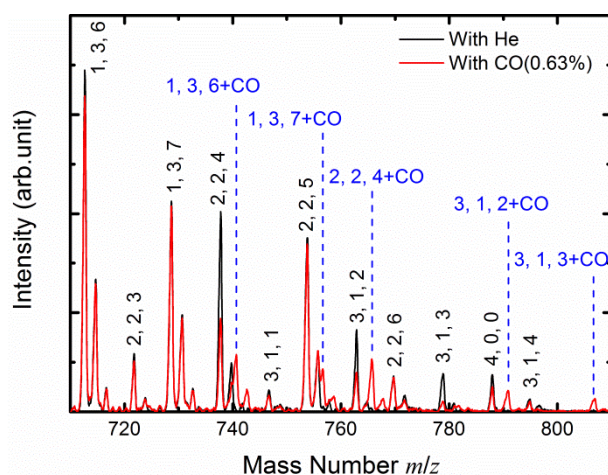


図 5 CO 反応・Post-heating 後の質量スペクトル

【参考文献】

[1]Xun-Lei Ding, et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2010**, 12, 3984-3997.

1P067

マグネトロンスパッタリング法を用いたサイズ選別クラスター源の開発

(慶大理工¹、JST-ERATO²) 赤塚 紘己¹、角山 寛規^{1,2}、中嶋 敦^{1,2}

Development of size-selected cluster source based on magnetron sputtering

(Keio Univ.¹、JST-ERATO²) Hiroki Akatsuka¹、Hironori Tsunoyama^{1,2}、Atsushi Nakajima^{1,2}

【序】 数個から数百個の原子が集合したクラスターは、サイズ（構成原子数）によってその物性値が劇的に変化し、バルクや原子とは異なる新奇な物性の発見が期待できる魅力的な物質群である。これまで、当研究室において、気相レーザー蒸発法によって種々の新規クラスターの創出に成功しているが、これらの機能を開拓し、精密集積化によってデバイス応用へとつなげていく上では、その合成量の少なさを克服する必要がある。本研究では、クラスター大量合成を目指して、マグネトロンスパッタリング（MSP）法を用いたクラスター生成源を製作した。生成したクラスターイオンのサイズ分布を質量分析計によって評価し、クラスターの生成条件について検討した。

【実験】 装置の概略を図1に示す。この装置はクラスター生成部、イオン偏向部、質量分析部の3つの真空槽から構成されており、それぞれターボ分子ポンプで真空排気されている。スパッタリングに使われる Ar ガスの導入部はターゲットに吹き付けるように配置され、クラスター成長に使われる He ガスは液体窒素によって冷却されてからターゲット付近に流入する。成長セル内に設置した MSP 源のターゲットに DC 電圧を印加することで、マグネトロンスパッタリングを起こし、金属原子を生成する。生じた原子を冷却した He ガスで満たした成長セル（全圧 20 Pa、長さ 250-300 mm）で凝集させ、クラスターへと成長させた。生成したクラスターは、差動排気によって高真空領域に導入されるとともに、八重極イオンガイドおよびイオン偏向電極によって四重極質量選別器（Q-MS）へと導かれる。Faraday カップ検出器によってイオン電流を測定し、質量スペクトルを得た。Ag クラスター正イオンを対象として、装置の性能を評価した。加えて、Si クラスター負イオンを対象として、生成クラスターのサイズ分布に及ぼす Ar 流量の影響について調べた。

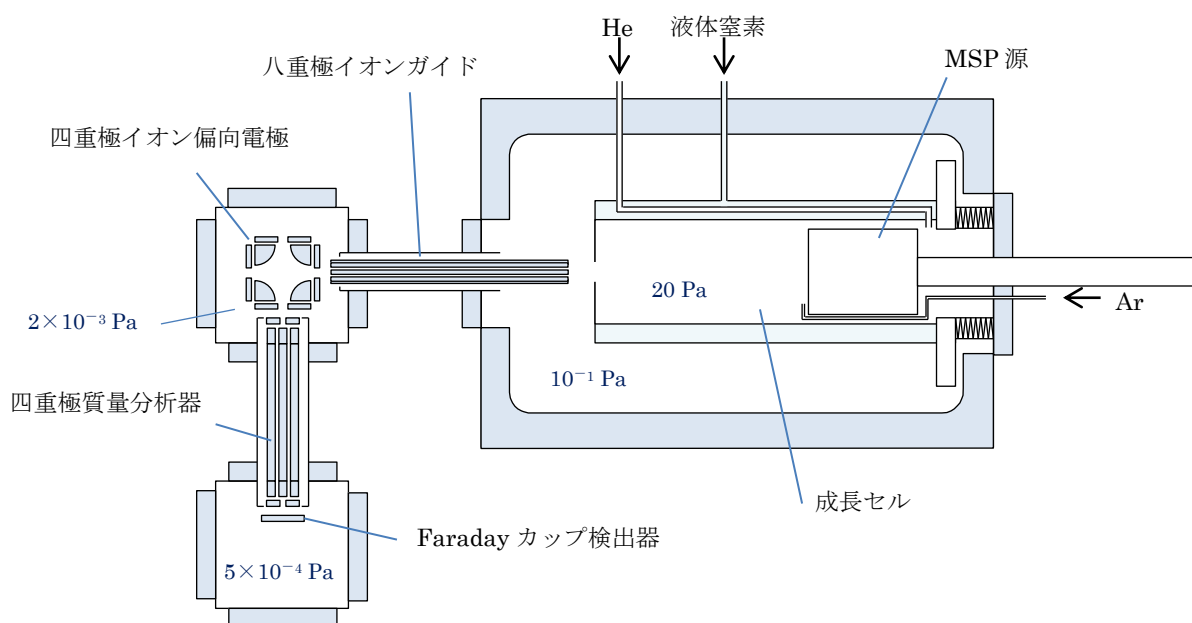


図1 マグネトロンスパッタリング型クラスター生成・分析装置の概略

【結果】Ag ターゲットを 20 W、He: 0.30 L/min、Ar: 0.16 L/min の条件でスパッタリングして得られた正イオンの質量スペクトルを図 2 に示す。質量スペクトルには、Ag クラスター正イオンの系列が観測され、1 量体から 140 量体以上までの生成を確認した。中でも $n=2\sim 20$ の領域が強く、例えば Ag_{10}^+ の強度は 500 pA 程度であり、これは標準的なパルスレーザー蒸発法の 100 倍程度である。また、130 量体付近でも 20 pA ほどあり、直径 7 mm の円に 3×10^4 個/ μm^2 (最密充填構造を考えた場合の 0.1 ML に相当) で蒸着するには 3 時間あれば十分である。加えて、図 2 には魔法数クラスター ($n=3, 9, 19, 21, \dots$) は強く観察されなかった。これは、準安定種の解離が起きないほどに、成長過程におけるクラスターの冷却が十分であることを示している。冷却を行わない場合は、1 量体のみが強く観測され、クラスターはほとんど観測されなかった。

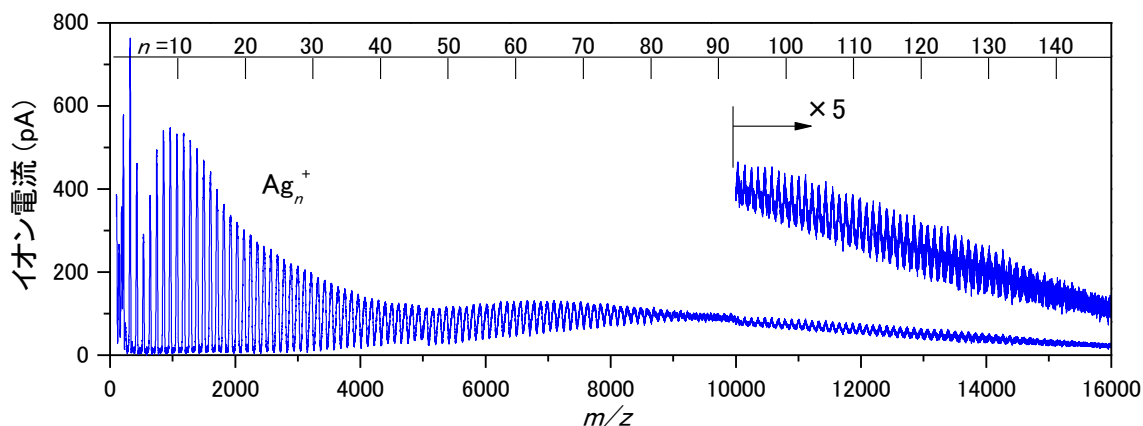


図 2 MSP によって生成した Ag クラスター正イオンの質量スペクトル。

Si ターゲットを 50 W、He: 0.20 L/min、Ar: 0.15, 0.17, 0.20 L/min でスパッタリングして得られた負イオンの質量スペクトルを図 3 に示す。Ar 流量が 0.17 L/min の場合には (図 3b)、Si クラスター負イオンの 6 量体から 25 量体までが生成し、この Ar 流量範囲ではピーク強度が一番強かった。最も強い Si_9^- のイオン電流は 500 pA であり、これも標準的なパルスレーザー蒸発法の 100 倍程度である。Ar 流量が少ない場合には (図 3a)、 Si_4^- の強度は増加する一方、 $n \geq 6$ の強度は減少し、確認できる最大サイズは 12 量体であった。Ar 流量が多い場合には (図 3c)、図 3b に比べて Si_4^- の強度が減少する一方、 $n=7\sim 11$ 付近が強いという特徴は変わらない。他方、 $n \geq 20$ の強度は増加し、最大サイズは 35 量体以上であった。これは、Ar 流量を増加させたことで、ターゲットから生成される中性原子の生成効率が向上し、クラスターの成長が促進されたためと考えられる。

以上、本研究では、高強度に金属および半導体クラスターを生成するクラスター源を開発した。Q-MS によって特定サイズのクラスターイオンを分離した後も 500 pA 程度の強度で得られ、標準的なパルス蒸発法に比べて 10~100 倍程度の高強度を達成できた。

【謝辞】装置製作にあたり有益なご助言を頂いた安松久登准教授 (豊田工大) と寺崎亨教授 (九州大) に心から感謝いたします。

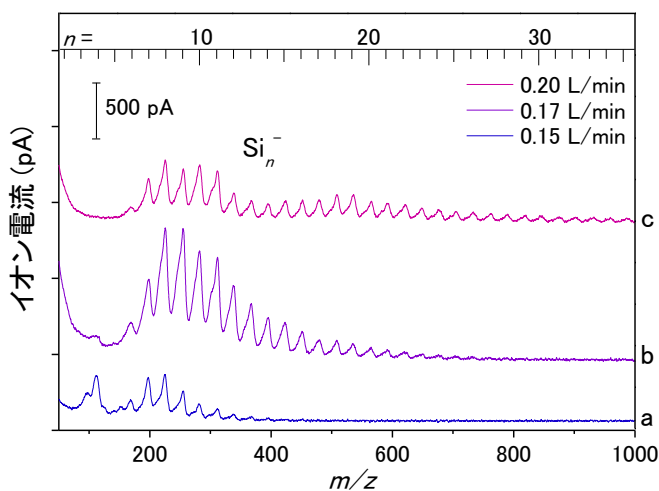


図 3 Si クラスター負イオン質量スペクトル。
Ar 流量を変えた時のサイズ分布の変化。

1P068

パルスバルブによるヘリウムナノ液滴の生成

-ヘリウム液滴冷却による極低温金属クラスターの分光測定に向けて-
((株) コンボン研¹、豊田工大²) 尾高 英穂¹、市橋 正彦²

Production of helium nano-droplets using a pulse valve

-For spectroscopy of metal clusters cryogenically cooled by the droplets-
(Genesis Res. Inst., Inc.¹, Toyota Tech. Inst.²) Hideho Odaka¹, Masahiko Ichihashi²

[序]

金属クラスターへの分子の吸着および吸着分子の化学反応は、金属クラスターのサイズや組成によって特異的に変化する。こうした特性はクラスターを触媒として応用する場合の設計可能性を広げることにつながる。そのためには反応性の根幹である分子と金属クラスターとからなる複合体の幾何構造・電子構造を理解することが重要である。このため我々のグループでは分子吸着-金属クラスターイオンへの赤外レーザー照射に伴う分子脱着を観測する赤外光解離分光法によって、吸着分子の振動スペクトルおよび金属クラスターのフロンティア電子のスペクトルを観測してきた。しかしながらこの手法では、内部温度の比較的高いクラスターからのみ分子の脱着がエネルギー的に可能となるため、ピーク幅の広いスペクトルが得られていた。この問題を解決し、分子吸着-金属クラスターイオンの構造を詳細に検討するために、ヘリウム液滴を用いた金属クラスターイオンの冷却装置を開発している。この装置ではヘリウム液滴と金属クラスターイオンとの低エネルギーでの合流型衝突によって、ヘリウム液滴に金属クラスターイオンを取り込ませることに特徴がある。その結果、ヘリウム液滴を熱浴とするクラスターの内部エネルギーの低下、およびヘリウム原子の脱離を観測することによる光吸収検出の高感度化が期待される。ここでは、極低温に冷却したパルスバルブから高圧のヘリウム気体を噴出することによって、ヘリウム液滴の生成実験を行ったので、その結果を報告する。

[実験]

装置は、ヘリウム液滴生成部、イオン化部、質量分析部、イオン検出部からなる(図1)。極低温冷凍機を用いてパルスバルブを 10 K 程度まで冷却し、ここからヘリウム気体(純度 > 99.99995 %)を押し圧 10-40 bar、パルス幅 150-200 μ s 程度、繰返し周波数 10 Hz で真空中に噴出した。これをスキマーによって切り出し、電子衝撃(85 eV,

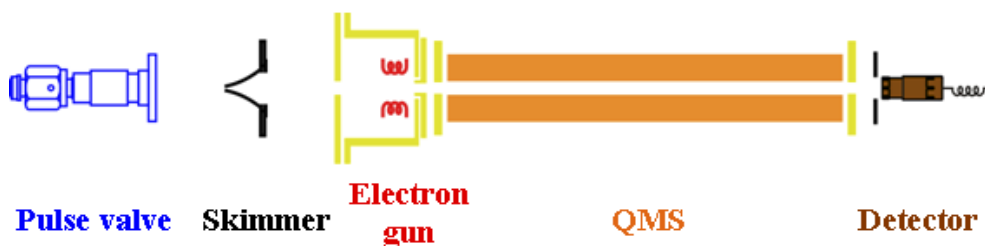
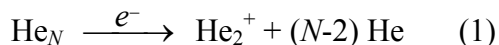


図1. 実験装置の概略。

0.5–1.0 mA)によってイオン化した。このようにして生成したイオンを四重極質量分析器により質量分析し、二次電子増倍管を用いて検出した。

[結果と考察]

図 2 に押し圧 10 bar のときに検出された He_2^+ 付近の質量スペクトルを示す。パルス幅 150 μs 以上で、質量数 8 付近に He_2^+ が観測されていることがわかる。ヘリウム液滴 He_N の電子衝撃イオン化により He_2^+ が生成すると考えられる。



また、パルス幅 210 μs では 190 μs に比べて He_2^+ の強度が低下することが観測された。押し圧 10 および 40 bar での He_2^+ 強度のパルス幅依存性を図 3 に示す。 He_2^+ 強度はパルス幅の増加とともに増大しているが、200 μs 以上では減少している。この傾向は押し圧 40 bar で顕著である。これは一旦生成したヘリウム液滴がイオン化部に到達する前に壊れているためと考えられる。また、パルスバルブとスキマーとの距離を近づけた場合にも He_2^+ の強度は減少しており、スキマー周辺における気体密度の増加が、ヘリウム液滴の破壊を引き起こしているものと推測される。

さらに、押し圧 10 bar で He_2^+ の飛行時間スペクトル測定した結果を図 4 に示す。パルス幅の増加とともに、ピーク位置が早い時間へシフトしていることがわかる。ピーク位置のシフトは、気体パルスの温度上昇によるものと考えられる。また、短いパルス幅では He_2^+ のピークが比較的遅い時間まで裾を引いているが、パルス幅を長くするとともに飛行時間のピーク幅が狭くなっていることがわかる。これはパルス幅が長い場合には、バルブが開いた直後に噴出するヘリウム気体がヘリウム液滴生成に寄与していることを示唆している。

今後、ヘリウム液滴の生成条件を最適化した後、金属クラスターイオンとの合流型衝突実験を行う予定である。

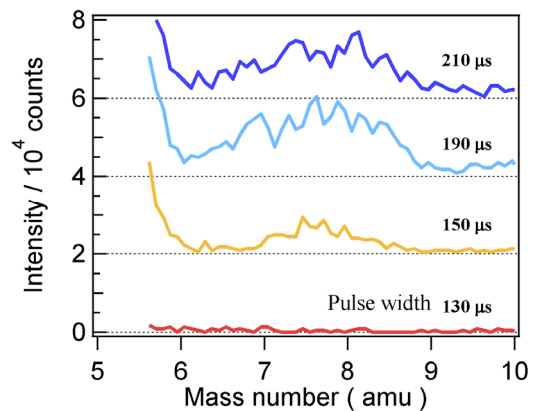


図 2. He_2^+ の質量スペクトル。

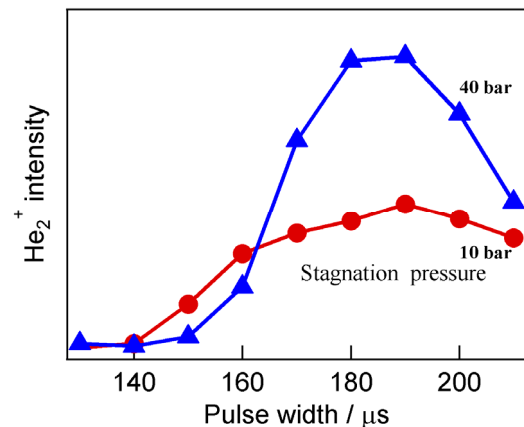


図 3. He_2^+ の強度とパルス幅の関係。

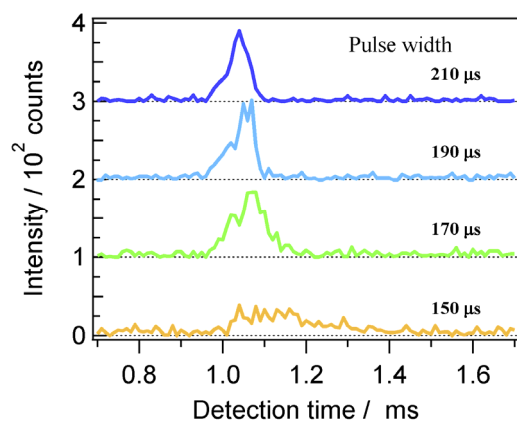


図 4. He_2^+ の飛行時間スペクトル。

気相分光法による配位子保護金クラスターの光誘起過程の研究

(理研¹, 東大院理²) 大下 慶次郎¹、西垣 潤一²、東 俊行¹、佃 達哉²

Photoinduced process of ligand-protected gold clusters studied by gas-phase spectroscopy (RIKEN¹, Univ. of Tokyo²) Keijiro Ohshimo¹, Junichi Nishigaki², Toshiyuki Azuma¹, Tatsuya Tsukuda²

【序】 幾何構造が規定された配位子保護金クラスターの光誘起過程（コアの解離、配位子の脱離、イオン化、発光など）を理解することは、電子構造に対する理解を深めるだけでなく、これを前駆体とするナノ物質・ナノ構造体の創製に向けた光加工技術の開発につながる。代表的なチオラート保護金クラスターである $[\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}]^-$ [1]の幾何構造と、トルエン中での紫外可視吸収スペクトルを図 1 に示す。 $[\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}]^-$ は、中心の Au_{13} コアに対して 6 本の $-\text{S}(\text{R})-\text{[Au-S}(\text{R})]_2-$ が配位した幾何構造をもつ[2]。吸収スペクトルには、吸収端の他に複数の構造が観測される。理論計算によると、2.33 eV の光吸収では Au_{13} コアのバンド間やバンド内の遷移が起こり、3.49 eV においてはコアと配位子との間の電子移動が誘起されることが知られている[2]。この吸収スペクトルは、溶媒や配位子の種類によらず同じ形状を示すことから、 $[\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}]^-$ 固有のエネルギー準位を反映しており、気相孤立系でも同様の吸収スペクトルをもつものと考えられる。本研究では、化学的に合成した $[\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}]^-$ を真空中に孤立させ、そのレーザー光誘起過程を観測した。

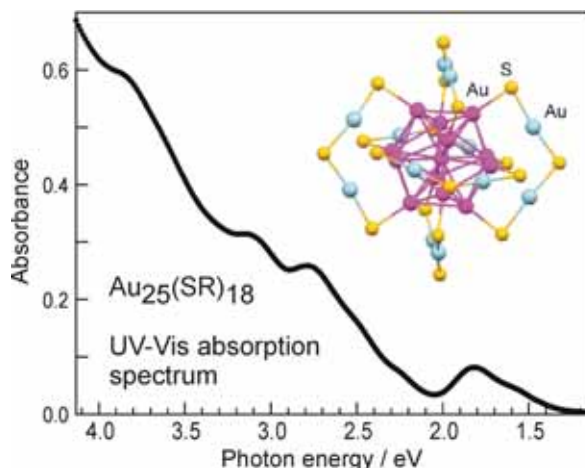


図 1 $[\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}]^-$ の幾何構造と吸収スペクトル（溶媒：トルエン）

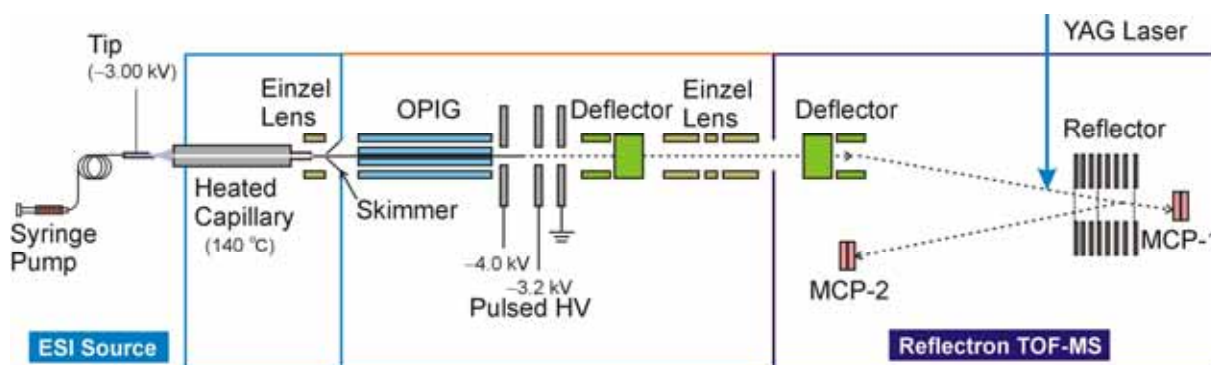


図 2 ESI-TOFMS 実験装置概略図

【実験手法】 既報[3]に従って合成した $[\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}]^-$ ($\text{R}=\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Ph}$)を試料として用いた。気相における光誘起過程の観測は、理研で新たに製作した実験装置を用いて行った（図 2）。まず、エレクトロスプレーイオン化法(ESI)により気相中に負イオン $[\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}]^-$ を生成した。次に、1 段目の TOF-MS で質量選別した $[\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}]^-$ に対して、Nd:YAG レーザーの第二、

三高調波（エネルギー2.33, 3.49 eV、強度 $\sim 10 \text{ mJ}\cdot\text{pulse}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$ ）を Reflector の手前で照射した。光照射によって生成する娘イオンと中性種を、それぞれリフレクトロン型 TOF-MS および直線型 TOF-MS を用いて観測した。

【結果と考察】 図 3 にリフレクトロンで測定した親イオン $[\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}]^-$ の質量スペクトルを示す。 $[\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}]^-$ 負イオンに帰属されるピークのみが観測された。これに第二、第三高調波を照射したところ、いずれの場合にも光照射後の質量スペクトルには娘イオンが観測されなかった。この結果は、 $[\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}]^-$ の熱重量分析・MALDI 質量分析[4]・衝突誘起反応[5]において、SR や $\text{Au}_4(\text{SR})_4$ の脱離が観測されるのとは対照的である。

一方、第三高調波(3.49 eV)を照射した場合には、中性種が観測された(図 4)。これらの結果は、3.49 eV の光吸収で発生した励起状態は $\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18} + e^-$ の連続状態に埋もれており、電子脱離が進行することを表している ($[\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}]^- + h\nu(3.49 \text{ eV}) \rightarrow [\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}]^* + e^-$)。

これに対して、第二高調波(2.33 eV)を照射した場合には中性種も観測されなかったことから、解離や電子脱離は起きていないと言える。電子励起状態からの緩和過程としては、(1)発光 ($[\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}]^- + h\nu(2.33 \text{ eV}) \rightarrow [\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}]^- + h\nu$)、(2)振動モードへのエネルギー散逸 ($[\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}]^- + h\nu(2.33 \text{ eV}) \rightarrow [\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}]^*$) が考えられる。溶液中における $[\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}]^-$ の発光の量子収率は1%以下であり[1,6]、励起エネルギーはナノ秒の時間スケールで熱に緩和することが知られている[6]。従って、(1)の発光が支配的である場合には、溶媒によって発光の量子収率が大きく抑制されることを表している。現在、 $[\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}]^-$ の光励起後の緩和過程の詳細を調べるために、テトラオクチルアンモニウムイオンなどのカウンターカチオン種や有機溶媒分子を messenger として用いた光解離実験を進めている。

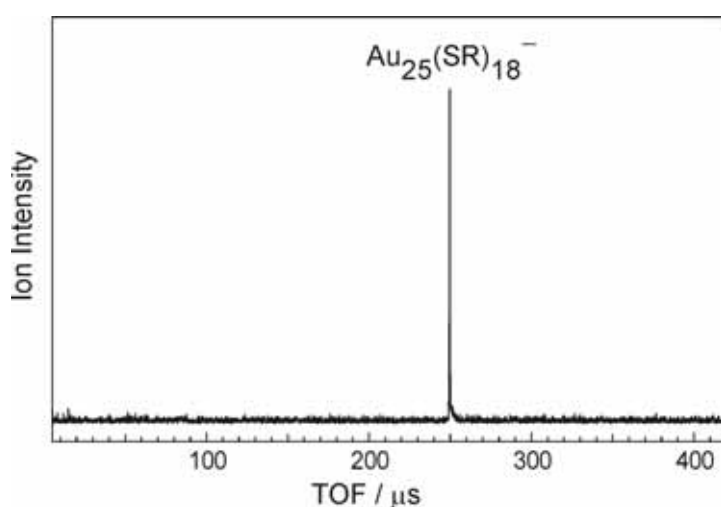


図 3 リフレクトロン TOF-MS で観測した質量スペクトル

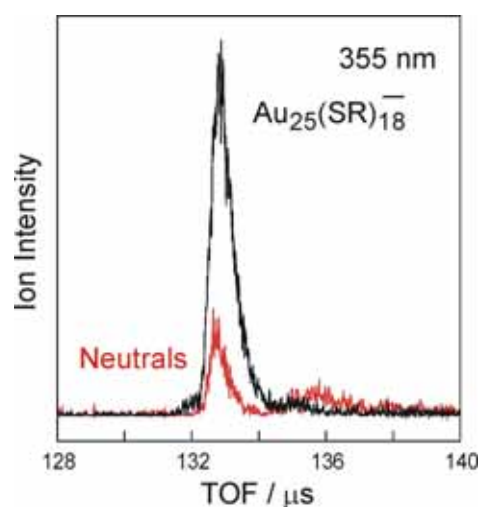


図 4 直線型 TOF-MS で観測した負イオンと 3.49 eV の光照射により生成した中性種

References

- [1] Y. Negishi et al. *JACS* **127**, 5261 (2005). [2] M. Zhu et al. *JACS* **130**, 5883 (2008). [3] J.F. Parker et al. *Langmuir* **26**, 13650 (2010). [4] A. Dass et al. *JACS* **130**, 5940 (2008). [5] L.A. Angel et al. *ACS Nano* **4**, 4691 (2010). [6] S. Link et al. *JPCB* **106**, 3410 (2002).; M.S. Devadas et al. *JPCA* **114**, 22417 (2010).

1P-070

Kr - C¹⁶O¹⁸O錯体の赤外ダイオードレーザー分光

(城西大理) 渋谷 健、女屋 敏、紺野 東一、尾崎 裕

Infrared Diode Laser Spectroscopy of Kr - C¹⁶O¹⁸O

(Josai University) Ken Shibuya, Satoshi Onaya, Toichi Konno, Yasushi Ozaki

【序】最近、Kr - CO₂ van der Waals錯体の量子化学計算により、分子間ポテンシャルや錯体形成によるCO₂の振動バンドオリジンのシフトが求められ、実験値とかなりよい一致が報告されている。¹⁾ このような比較において、ノーマル種C¹⁶O₂の希ガス錯体のスペクトルだけでなく、同位体種のスペクトルも有用である。我々はこれまでに¹²C¹⁶O¹⁸Oの錯体として、Ar - ¹²C¹⁶O¹⁸OとN₂ - ¹²C¹⁶O¹⁸Oの赤外ダイオードレーザー分光の結果を報告し、^{2,3)} N₂ - CO₂錯体については、量子化学計算を行い詳しく解析した。⁴⁾ 本研究では、Krを用いて同様の実験を行い、Kr - CO₂の分子間ポテンシャルの情報を得るため、同位体種Kr - ¹²C¹⁶O¹⁸Oについて¹²C¹⁶O¹⁸Oの反対称伸縮振動(₃)領域の赤外ダイオードレーザー分光を行ったので報告する。

【実験】実験にはパルスジェットダイオードレーザー分光装置を用いた。¹²C¹⁸O₂と¹²C¹⁶O₂の1 : 1の混合ガスを液体窒素温度でモレキュラーシーブにトラップした後、約 120 Kで4時間加熱して、同位体交換により生成した¹²C¹⁶O¹⁸Oを含むCO₂気体を得た。このCO₂気体 1.7%に対し、Krを25%、キャリアガスとしてNeを73.3%加えた混合ガスを背圧 1atmで真空チャンバー内に噴出させて錯体を生成した。ノズルにはスリット型(12.5 × 0.2mm²)パルスノズルを使用した。光源には¹²C¹⁶O¹⁸Oの ₃のバンドオリジン、2332cm⁻¹付近で発振するPb塩液体窒素冷却赤外ダイオードレーザー(Laser components)を用いた。レーザーからの赤外光をノズルからの噴出ガス出口に設置した鏡を用いて多重反射(10往復)させ、出射赤外光を液体窒素冷却InSb検出器(Judson)で検出

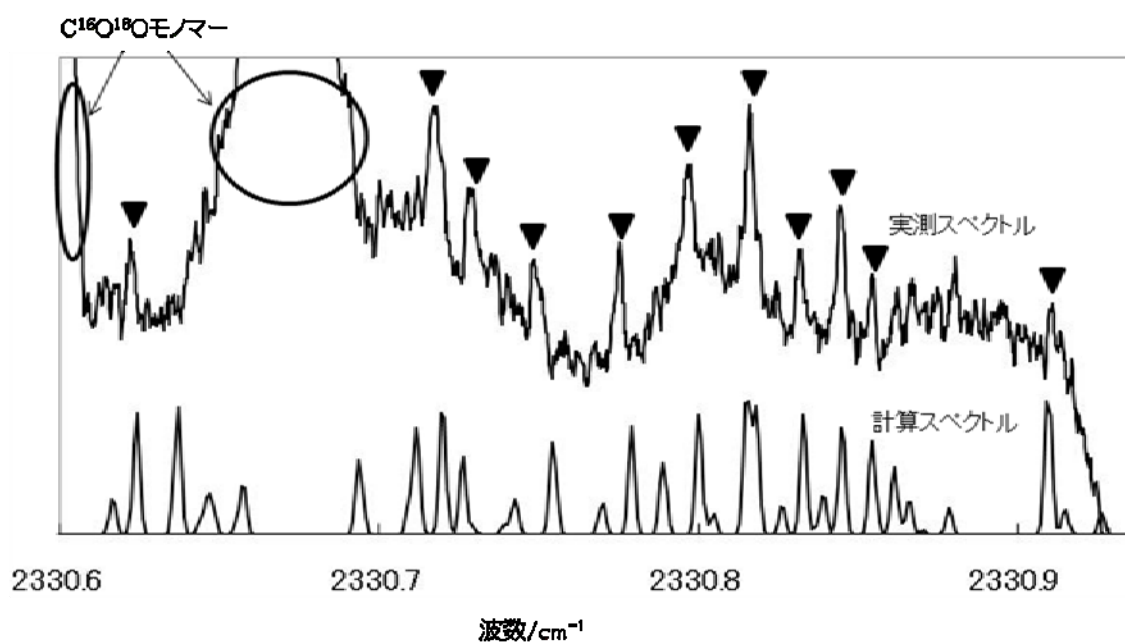


図1 実測スペクトル(上)とKr-¹²C¹⁶O¹⁸Oの計算スペクトル(下)。

した。波数領域は 2330.635~2331.736 cm⁻¹で測定し、測定中は光源から真空チャンバーまでの光路中に存在する大気中のCO₂の影響を乾燥窒素を用いて取り除いた。

【結果と考察】図 1 に測定されたKr - ¹²C¹⁶O¹⁸Oのスペクトルの一例を示す。図中の印は再現性のあるKr - ¹²C¹⁶O¹⁸Oのピークで、¹²C¹⁶O¹⁸Oモノマーのピークは横軸の波数校正に用いた。Kr - ¹²C¹⁶O₂⁵⁾ やKr - ¹²C¹⁸O₂⁶⁾ の構造から推測した分子定数を用いてKr - ¹²C¹⁶O¹⁸Oのスペクトルを計算し、実測スペクトルと比較して帰属を行った。26本のスペクトルを帰属し、Watsonの非対称コマの回転ハミルトニアンを用いて最小二乗fitにより分子定数を決めた(表 1)。表 1 の定数を用いて計算したスペクトルを図 1 に示した。ほとんどのピークが再現されていることがわかる。Kr - ¹²C¹⁶O¹⁸Oと¹²C¹⁶O¹⁸Oのband originの差 ν_0 は -0.87661(66) cm⁻¹であり(RED SHIFT)、Kr - ¹²C¹⁶O₂とKr - ¹²C¹⁸O₂の ν_0 の平均値 -0,87459 cm⁻¹との差は 0.002cm⁻¹となり、これは誤差の 3 倍であった。

$$R = \sqrt{\frac{k}{\mu} \left(\frac{1}{C} - \frac{1}{b} \right)} \quad \sin \theta = \frac{b}{A} \sqrt{\frac{C - A}{C - b}}$$

振動平均構造でのKr - C間の距離Rと

KrCOの角度 θ を、上記の式を用いて計算した。ここで k は換算定数 (505379 MHz u²)、 μ は Kr - ¹²C¹⁶O¹⁸O の擬似換算質量、b は ¹²C¹⁶O¹⁸Oの回転定数、A, Cはそれぞれ Kr - ¹²C¹⁶O¹⁸Oのa,c軸回りの回転定数を表している。Kr - ¹²C¹⁶O¹⁸Oの構造を他の同位体種と比較したものを表 2 に示した。Kr - ¹²C¹⁶O₂とKr - ¹²C¹⁸O₂の平均値と比較した結果、距離Rは基底状態では 0.0090、励起状態では 0.0064、平均値より小さい値であった。角度 θ は基底状態では 0.94° 平均値より大きな値になり、励起状態では 0.06° 大きい値になった。現在、分子定数の誤差が大きいため、より正確な比較のために測定を行い帰属ピーク数を増やしている。また、構造を調べる助けとするためにKr - CO₂の構造の量子化学計算をGaussianを用いて行っている。

【謝辞】 Kr - ¹²C¹⁶O¹⁸O錯体の赤外ダイオードレーザー分光において安達 玲貴、櫻澤 季史に協力いただいたことを感謝します。

【参考文献】 1)Chen et al., Chem. Phys. Lett. 511, 229 (2011). 2)桑垣ら 第 3 回分子科学討論会 2P080 (2009). 3)桑垣ら 第 4 回分子科学討論会 2P065 (2010). 4)女屋ら 第 5 回分子科学討論会 2P072 (2011). 5) Randall et al., Faraday Discuss. Chem. Soc., 85, 13 (1988). 6) Konno et al., Chem. Phys. Lett. 414, 331 (2005).

表1 Kr-¹²C¹⁶O¹⁸Oの分子定数

ν_0/cm^{-1}	2331.23614(66)
A/MHz	11161.4(70)
B^*	1300.62(97)
C^*	1165.45(74)
A'	11110(17)
B'	1303.6(10)
C'	1162.92(86)
D_J	[0.0074]
D_{JK}	[0.157]
D_K	[-0.16]

【】内は文献6の値に固定した。

fitの残差は1 σ =0.0013cm⁻¹。

()内は1 σ の誤差。

表2 Kr-CO₂の振動平均構造

	Kr- ¹² C ¹⁶ O ₂ ⁵⁾	Kr- ¹² C ¹⁶ O ¹⁸ O	Kr- ¹² C ¹⁸ O ₂ ⁶⁾
$R'/\text{\AA}$	3.6237(1)	3.6131(12)	3.6204(11)
$\theta^*/^\circ$	83.28(7)	84.33(16)	83.51(10)
$R'/\text{\AA}$	3.6242(2)	3.6158(15)	3.6201(7)
$\theta'/^\circ$	83.26(6)	83.53(36)	83.69(13)

()内は1 σ の誤差。

1P071

CH \cdots O 水素結合した RH \cdots OCF₂ (R=CCF, CF₂CF, CF₃) クラスターの構造と振動数の量子化学計算

(東北大学・金研¹, 関学院・理工², 城西大・理³, 放送大・自⁴, 近大・理工⁵)
二見 能資^{1,2}, 尾崎 裕³, 濱田 嘉昭⁴, 森澤 勇介⁵, 尾崎 幸洋²

Structure and frequency of RH \cdots OCF₂ (R=CCF, CF₂CF, CF₃) clusters

by the quantum chemistry calculation

(Tohoku Univ.¹, Kwansei gakuin Univ.², Josai Univ.³, Univ. of the Air⁴, Kinki Univ.⁵)

Yoshisuke Futami^{1,2}, Yasusi Ozaki³, Yoshikaki Hamada⁴, Yusuke Morisawa⁵, Yukihiro Ozaki².

【序】

OH \cdots O 水素結合や NH \cdots O 水素結合の形成は、OH 伸縮振動や NH 伸縮振動の振動数を大きく低波数シフトさせ、その吸収強度は、基本音であれば大きく増加させ、第一倍音は減少させることが知られている[1,2]。またその結合エネルギーは大きく DNA の二重らせん構造の安定性に大きく寄与している。これに対して CH \cdots O 水素結合は弱い水素結合の一つとして知られており、OH 伸縮振動や NH 伸縮振動とは逆に、CH 伸縮振動は水素結合形成によって高波数にシフトすることが知られている。近年、結晶性高分子の構造の安定性に大きく寄与していることが報告されている[3]。本発表では、CH \cdots O 水素結合した CFCH \cdots OCF₂、CF₂CFH \cdots OCF₂、CF₃H \cdots OCF₂ 分子クラスターの安定な構造とその振動数を量子化学計算によって求めた。

【実験】

CFCH \cdots OCF₂、CF₂CFH \cdots OCF₂、CF₃H \cdots OCF₂ 分子クラスターの安定な構造とその振動数を BLYP3/6-311++G(3df,3pd) レベルの量子化学計算法によって求めた。構造最適化計算で得られた分子クラスター構造が安定な構造であることは、振動数計算によって確かめた。量子化学計算は、Gaussian09 プログラムを用いて行った。

【結果と考察】

図 1 に量子化学計算によって得られた CFCH \cdots OCF₂、CF₂CFH \cdots OCF₂、CF₃H \cdots OCF₂ 分子クラスターの安定な構造を示した。各分子クラスターのクラスター化エネルギーはそれぞれ 5.3 kJ mol⁻¹、5.2 kJ mol⁻¹、6.9 kJ mol⁻¹であった。各 CH \cdots O 原子間距離は、2.38 Å、2.46 Å、2.40 Å であった。水素原子と酸素原子の van der waals 半径はそれぞれ 1.2 Å と 1.5 Å であり、その和は 2.7 Å である。今回の計算で得られた構造の CH \cdots O 原子間距離は、van der waals 半径の和よりも短かった。水素結合形成による C-H 間距離と C=O 間距離の変化は非常に小さかった。

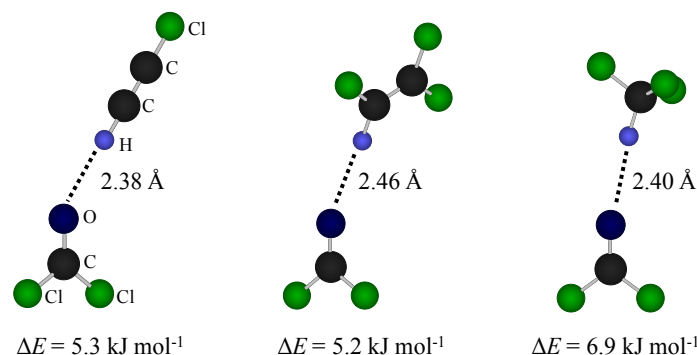


図 1 量子化学計算によって得られた CFCH \cdots OCF $_2$ 、CF $_2$ CFH \cdots OCF $_2$ 、CF $_3$ H \cdots OCF $_2$ 分子クラスターの安定な構造。

図 1 に示した分子クラスターの振動数計算の結果を表 1 にまとめた。水素結合形成による CFCH \cdots OCF $_2$ 、CF $_2$ CFH \cdots OCF $_2$ 、CF $_3$ H \cdots OCF $_2$ 分子クラスターの CH 伸縮振動の振動数シフトは、それぞれ - 24.1 cm $^{-1}$ 、4.7 cm $^{-1}$ 、34.5 cm $^{-1}$ であった。CF $_2$ CFH \cdots OCF $_2$ 、CF $_3$ H \cdots OCF $_2$ 分子クラスターは、今までに報告されている CH \cdots O 水素結合の形成と同様に高波数にシフトした。これに対して CFCH \cdots OCF $_2$ 分子クラスターは、OH \cdots O 水素結合や NH \cdots O 水素結合と同様に、低波数シフトであった。また、CFCH \cdots OCF $_2$ 、CF $_2$ CFH \cdots OCF $_2$ 、CF $_3$ H \cdots OCF $_2$ 分子クラスターの CO 伸縮振動の振動数シフトは、それぞれ - 6.9 cm $^{-1}$ 、- 7.7 cm $^{-1}$ 、- 8.6 cm $^{-1}$ であり、全て低波数シフトであった。CH 伸縮振動と CO 伸縮振動の水素結合形による吸収強度の変化は、いずれの分子クラスターも非常に小さかった。OH \cdots O 水素結合や NH \cdots O 水素結合のように吸収強度は増大しなかった。

表 1 量子化学計算によって得られた CFCH \cdots OCF $_2$ 、CF $_2$ CFH \cdots OCF $_2$ 、CF $_3$ H \cdots OCF $_2$ 分子クラスターの振動数 (cm $^{-1}$) と吸収強度。

	CH str.		CO str.	
	Freq.	Int.	Freq.	Int.
F $_2$ CO			1965.6	30.0
CFCH	3486.9	8.4		
CF $_2$ CFH	3254.7	6.8		
CF $_3$ H	3125.7	6.3		
CFCH \cdots OCF $_2$	3462.8	8.3	1958.8	29.8
CF $_2$ CFH \cdots OCF $_2$	3259.4	6.9	1957.9	29.8
CF $_3$ H \cdots OCF $_2$	3160.2	6.4	1957.0	29.7

[1] Y. Futami et al., *Chemical Physics Letters*, **482**(4-6), 320-324 (2009).

[2] T. Gonjo et al., *Journal of Physical Chemistry A*, **115**(35), 9845-9853 (2011).

[3] Y. Hu et al., *Macromolecules*, **39**(11), 3841-3847 (2006).

共吸着効果による金クラスター正イオンへの酸素分子吸着の誘発

(九大院・理) 伊藤智憲, 伊藤圭樹, 安東航太, 荒川雅, 寺寄亨

Oxygen adsorption on free gold cluster cations caused by preadsorbed molecules

(Kyushu Univ.) Tomonori Ito, Yoshiki Itoh, Kota Ando, Masashi Arakawa, Akira Terasaki

【序】金属酸化物に担持された金微粒子が、一酸化炭素の酸化反応などにおいて、高い触媒活性を示すことが発見されて以来、金微粒子の反応性が活発に研究されている。近年では、性能のさらなる向上への期待などから、構成原子数を精密に制御した金クラスターにも研究が及んでいる。反応機構の解明が重要な課題の一つであるが、孤立クラスターの実験は、反応に関与する原子数や分子数を制御して系統的な探索が可能であり、触媒作用の本質に迫る有効な研究手段である。本研究で着目する酸化反応においては、金クラスターと酸素分子との結合と解離を自在に操ることが、反応性の制御につながると考えられる。例えば、 Au_N^+ に O_2 は吸着しないと報告されているが[1]、共吸着分子を利用して O_2 吸着を誘発し、さらにその吸着反応速度を制御できるかもしれないと考えた。このアイデアで H_2O や CO 分子が予め吸着した $Au_N X^+$ ($X = H_2O$ or CO) への O_2 吸着過程に着目し、今回は $N = 2, 3$ の実験を行った。

【実験】実験装置の概略を図 1 に示す。マグネトロンスパッタ法により金クラスター正イオンを生成し、下流に位置する衝突セルで共吸着分子(H_2O もしくは CO) を吸着させた。生成したイオンを四重極型質量選別器により質量選別した後、反応場であるイオントラップに導いた。このイオントラップには、イオン減速用のバッファ He ガスと反応ガス O_2 とが予め定常的に導入されている。ここで一定の捕捉時間 t の間、反応物イオンを捕捉して反応を進めた後、トラップ内のイオンを引き出して、第二の四重極質量分析器で生成物を同定した。捕捉時間 t を変えながらこれらの操作を繰り返し、時間を追って吸着過程を測定した。また、液体窒素でイオントラップを約 100 K まで冷却し、吸着速度の温度依存性を調べた。

【計算】一方で、密度汎関数理論に基づいた量子化学計算を行い、分子吸着に伴う金クラスターの安定構造と電荷分布の変化を見積もった。計算は Gaussian 09 プログラムで行い、汎関数には B3PW91 を、基底関数には LANL2DZ(Au 原子)および aug-cc-pVTZ(その他の原子)をそれぞれ用いた。

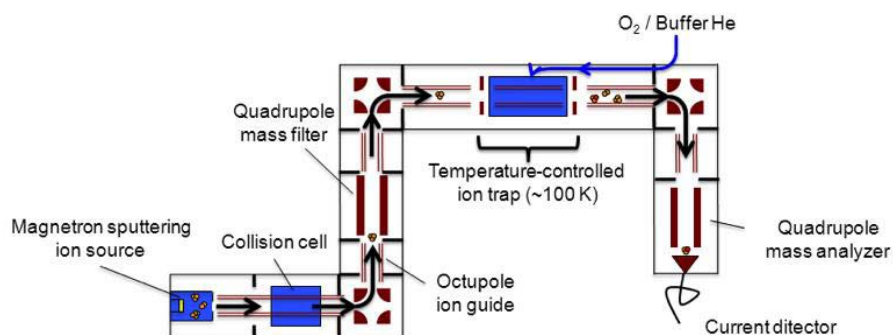


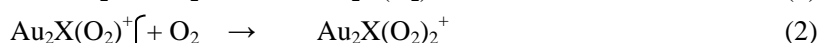
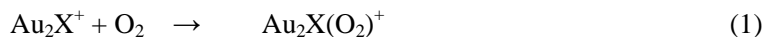
図 1: 実験装置の概略図

【結果と考察】

(i) 共吸着分子による O₂ 吸着の誘発

まず、吸着分子を予め付加していない Au₂⁺と O₂との反応を試みたが、既報の結果[1]と同様に、100 K まで反応系を冷却した条件でも O₂の吸着はみられなかった。

一方で、予め分子 X (X = H₂O)を付加した Au₂X⁺をイオントラップに捕捉して O₂と反応させたところ、いくつかの O₂吸着物が生成し、これらの生成量は図2のように時間変化した。これらの時間変化から次の反応経路が明らかになった。



反応物 Au₂X⁺への O₂吸着で生成した Au₂X(O₂)⁺は、(2)式のようにさらにトラップ内の O₂を吸着し、2分子吸着物 Au₂X(O₂)₂⁺に至った。本実験で吸着分子 X として選択した H₂Oは、Au₂⁺と強く結合するため O₂吸着過程で解離することがなく、共吸着の効果を一連の過程で保持できた。なお、反応(3)が観測されたのは、微量に混入していた N₂分子が吸着したためである。図2の実線は測定データを Lindemann 機構に基づいた反応速度式で関数フィットした結果であり、これらから各吸着ステップの反応速度定数が求まった。第一の O₂が吸着する過程(1)の反応速度は、3.2 × 10⁻²⁸ cm⁶ s⁻¹であり、これは負イオン Au₂⁻の O₂吸着速度(3 ± 2) 10⁻²⁸ cm⁶ s⁻¹ [2]と同様であることが明らかになった。さらに、同様の実験と解析を X = COでも行ったところ、ほぼ同じ結果が得られた。

(ii) 量子化学計算による分子吸着効果の評価

観測した Au₂X⁺への O₂吸着の誘発の起源を理解するために、Au₂X⁺について密度汎関数理論に基づいた理論計算を行った。得られた安定構造を図3に示す。Au 2原子上のマリケン電荷の総和は、X = H₂O, CO についてそれぞれ 0.77, 1.29 a.u.と計算され、Au₂⁺に対して H₂O 分子は電子供与基、CO は電子求引基として働いていることがわかった。これらは異なる効果のように思われたが、一方で、末端の Au 原子上の電荷に着目すると、X = H₂O, CO についてそれぞれ 0.268, 0.303 a.u.と求められ、いずれの場合も分子吸着前の Au₂⁺の 0.5 a.u.よりややアニオン性であることが示された。したがって、吸着分子との間の電荷移動で末端 Au 原子上の電荷状態が変化するために O₂吸着が誘発されるものと推論した。

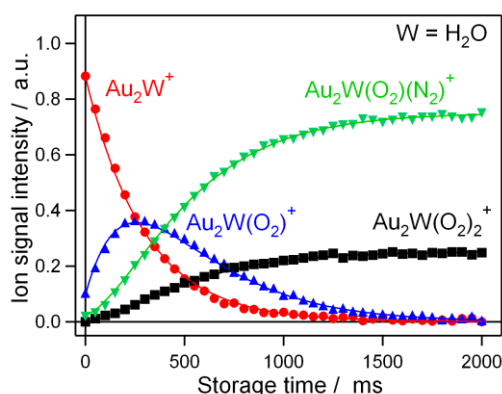


図 2: Au₂(H₂O)⁺と O₂との反応の時間推移

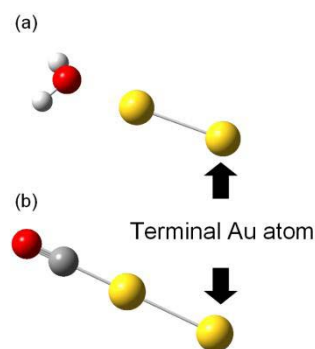


図 3: (a) X = H₂O, (b) X = CO のときの Au₂X⁺の安定構造

References

- [1] D.M. Cox, R. Brickman, K. Creegan, and A. Kaldor, *Z. Phys. D*, **19**, 353-355 (1991).
- [2] L.D. Socasiu, J. Hagen, T.M. Bernhardt, L. Wöste, U. Heiz, H. Häkkinen, and U. Landman, *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 10437-10445 (2003).

銅酸化物クラスターと CO の反応性およびその温度依存性

(東京大学大学院 総合文化研究科) 森田圭介, 佐久間和子, 宮島謙, 真船文隆

Reactivity and its temperature dependence of copper oxide clusters with CO

(The University of Tokyo, Graduate School of Arts and Sciences) Keisuke Morita, Kazuko Sakuma,

Ken Miyajima, Fumitaka Mafuné

[序] 遷移金属およびその酸化物は工業的に触媒として用いられることが多い。中でも銅酸化物は、一酸化炭素(CO)の酸化反応において触媒としての研究が行われてきた[1]。気相クラスターの手法は、これら触媒の反応メカニズムを解明するためのモデルになると考えられる。これまでに銅酸化物クラスターカチオンとNOとの反応においては、NOの吸着に伴う N_2 , NO_2 の脱離が起こることが報告されている[2]。しかし、銅酸化物クラスターカチオンとCOとの反応性やその温度依存性についての報告はされていない。本研究では、銅酸化物クラスターカチオン $Cu_nO_m^+$ を加熱することで安定な組成を明らかにし、COガスとの反応性および反応後の加熱による影響を調べることを目的として実験を行った。

[実験] レーザー蒸発法およびリフレクトロン型飛行時間型質量分析装置(TOFMS)を用いて実験を行った。 Nd^{3+} :YAG レーザーの第二高調波(532 nm, 10 Hz, 10mJ/pulse)を真空チャンバー内の銅金属棒に照射して蒸発した。この銅の蒸気に酸素 150 Torr を混合した 8 気圧の He キャリアガスをパルスバルブから吹き付けることで銅酸化物クラスターカチオンを生成した。生成した銅酸化物クラスターを、クラスター生成部から 15 mm 先に取り付けた別のバルブより、ヘリウム 780 Torr で希釈した反応ガスまたは参照用にヘリウムガス 780 Torr を混合し反応させた。反応後に、温度可変な加熱管を通した後、高真空槽内へ放出し、TOFMS で検出して質量スペクトルを得た。

[結果と考察]

(I) 銅酸化物クラスターの組成とその温度依存性

図1にHeキャリアガスに2%の酸素を混合した時に生成した銅酸化物クラスター $Cu_nO_m^+$ のスペクトルを示す。323 Kにおいて、生成したクラスターの組成は $n=4-6$ では $n-2 \leq m \leq n+3$, $n=7-12$ では $n-5 \leq m \leq n$ の範囲であった。また、加熱管の温度を 623 K に上げると組成の分布が変化して、より酸素数の少ないクラスターに分布がシフトした。特に、(7, 6), (8, 7), (10, 8)の組成のクラスターの減少に伴って、それぞれ(7, 4), (8, 5), (10, 6)の組成のクラスターの割合が増加していったことから、これらのクラスターでは加

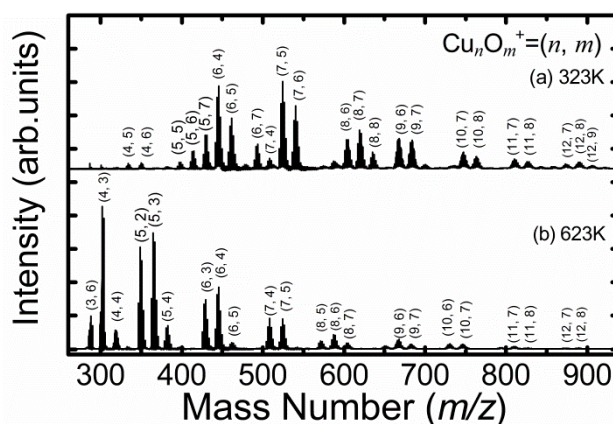


図1 $Cu_nO_m^+$ の質量スペクトルの加熱による変化

熱によって酸素分子が脱離していると考えられる。これは(7, 4), (8, 5), (10, 6)といったクラスターが活性な吸着サイトを有する構造のクラスターで、O₂分子を吸着することで(7, 6), (8, 7), (10, 8)を生成しているためと考えられる。

図2はクラスターの生成量を組成 n, m を軸とし、カラーマップとして描いたものである。図2に示すように、323 K ではクラスターは白線の左下側に分布している。一方、623 K の高温下ではクラスターの組成は3:2の白線上に分布している。(9, 6)や(12, 8)といった3:2の比率をとるクラスターは幾何・電子的に安定した構造のクラスターであると考えられる。

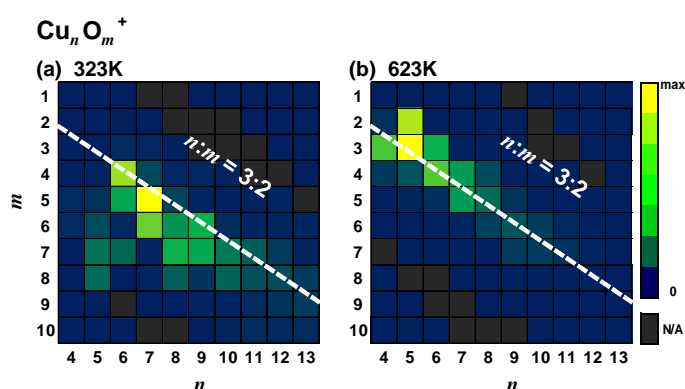


図2 加熱の有無による組成分布の変化

(II) 銅酸化物クラスターと一酸化炭素(CO)との反応性

銅酸化物クラスターCu_nO_m⁺に、ヘリウムガスで0.25%に希釈したCOを反応させ、加熱管の温度を323 Kにしたところ、銅酸化物クラスターCu_nO_m⁺にCO 1分子が付着したクラスターCu_nO_m(CO)_l⁺が生成した。

図3に $n=9\sim 11$ を含む質量スペクトルを示す。CO導入前(青)の強度が、CO導入後(赤)には7割ほどに減少し、一方でCO 1分子が付着した組成のピークが見られる。特に $n=10$ では、(10, 6)の組成が存在していないのにも関わらず、(10, 6, 1)の組成が生成している。これは(10, 8)の組成のクラスターにおいてCOの付着に伴い、酸素分子が脱離する反応が起きているためであると考えられる。

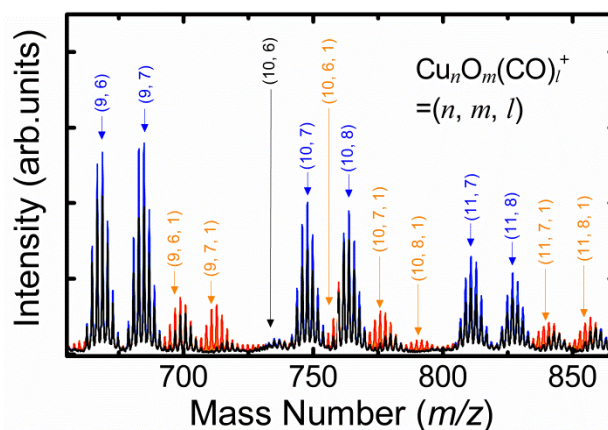


図3 Cu_nO_m(CO)_l⁺の($n=9\sim 11$)質量スペクトル



また(7, 6), (8, 7)においても同様の反応が起こり、それぞれ(7, 4, 1), (8, 5, 1)の生成が観察された。次に、CO 1分子が付着したクラスターCu_nO_m(CO)_l⁺を加熱すると、ほとんどの組成でCOが脱離した。このことからCOは主に物理吸着していると考えられる。一方で、酸素分子の脱離が起きて生成した組成(7, 4, 1), (8, 5, 1), (10, 6, 1)は加熱してもCOは脱離しなかった。

以上の(I), (II)の結果より、(7, 6), (8, 7), (10, 8)の組成のクラスターではCOの化学吸着が起こり、余剰なエネルギーによってO₂分子が脱離すると考えられる。

[参考文献]

[1] S. Royer, D. Duprez, *Chem. Cat. Chem.* **2011**, 3, 24.

[2] S. Hirabayashi, M. Ichihashi, T. Kondow, *Chem. Phys. Lett.* **2012**, 533, 15.

[3] 菅原孝一, 宮脇淳, 生山友博, 新井一郎, 第3回分子科学討論会, **2009**, 2P012

1P074

ロジウムが付着したセリアクラスターの生成およびその反応性

(東京大学大学院 総合文化研究科) 重田 大輔, 工藤 沙紀, 宮島 謙, 真船 文隆

The Generation of Rhodium and Ceria Clusters

(The University of Tokyo, Graduate School of Arts and Sciences) Daisuke Shigeta, Saki Kudo, Ken Miyajima, and Fumitaka Mafuné

【序】ロジウム(Rh)は自動車の三元触媒の活性物質に用いられており、担体のセリア(酸化セリウム; Ce_nO_{2n})も助触媒として反応を促進させている。Rhは高価で資源の量も限られているため、代替触媒の開発が望まれている。その設計にあたっては反応性の基礎的な知見が必須である。気相中のクラスターの反応性を調べることによって、触媒の反応性を予想するのに有用な情報が得られると期待できる。実際にRhクラスター[1]や Ce_nO_{2n} クラスター[2, 3]に関する報告があるため、Rhと Ce_nO_{2n} を組み合わせた $Rh_kCe_nO_{2n+x}^+$ クラスターを生成し、その反応性を調べようと考えた。我々の研究室では既に金-チタニア($Au_kTi_nO_{2n}$)の複合クラスターに関する研究[4]を行っており、その手法を参考に実験を行った。また、生成した $Rh_kCe_nO_{2n+x}^+$ クラスターの加熱による影響について調べ、さらにCOガスに対する反応性に関する実験を行った。

【実験】レーザー蒸着法およびリフレクトロン型飛行時間型質量分析計を用いて実験を行った。Nd³⁺:YAGレーザーの第2高調波(532 nm, 10 Hz, 10 mJ/pulse)を、真空チャンバー内のCe棒およびRh箔に集光させることにより、CeおよびRhを蒸発し、この蒸気にO₂を20 Torrドープした9気圧のHeキャリアガスをパルスバルブから吹き付けて冷却し、 $Rh_kCe_nO_{2n+x}^+$ クラスターを合成した。引き続き、生成部から15 mm下流に取り付けた別のバルブからHeガス780 Torrまたはそれで希釈した反応ガスを混合することによってクラスターと反応させた。温度可変の延長管(12 cm)を通過させた後、真空チャンバー中に放出させた。スキマーを通してクラスタービームとした後、質量分析した。これによって得られた質量スペクトルから、反応ガスとの反応によるクラスターの強度変化および反応生成物の種類と生成量を調べた。

【結果と考察】

(1) $Rh_kCe_nO_{2n+x}^+$ クラスターの生成分布およびその温度依存性

Rhが0, 1, 2個付加したクラスターがよく生成する条件で得られた質量スペクトルをFig.1に示す。室温で実験を行ったところ、セリアのみの $Ce_nO_{2n+x}^+$ クラスターに関しては、化学量論的な組成を中心とした $n=2\sim 8, x=-1\sim 3$ のクラスターの生成が確認できた。Rhが付着した $Rh_kCe_nO_{2n+x}^+$ クラスターについて、 k

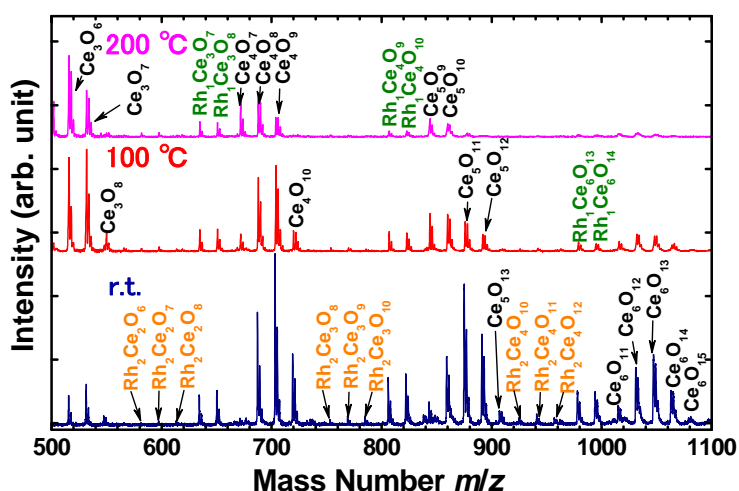
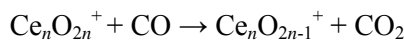


Fig.1 延長管の温度を、室温, 100 °C, 200 °Cとした場合の $Rh_kCe_nO_{2n+x}^+$ クラスターの質量スペクトル

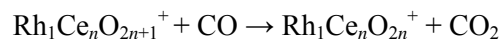
= 1 のクラスターに関しては $x=1, 2$ のもの、 $k=2$ のクラスターに関しては $x=2, 3, 4$ のものが主に観測された。さらに、クラスター生成後に 100, 200°C に加熱を行って同様の実験を行ったところ、 $k=0$ のクラスターに関しては、 $x=2, 3$ の強度が減少し、 $x=-1, 0, 1$ のクラスターが主に観測された。一方、 $k=1, 2$ のクラスターに関しては、加熱前後でグループ内での x に対する強度分布の形状に大きな変化は見られなかった。以上のことから、Rh が 1, 2 個付着することによって酸素の原子数はセリアのみに比べて 1~3 個増加し、それらは 200 °C に加熱しても、セリアのときと異なり、酸素が脱離しないことがわかった。

(2) $Rh_kCe_nO_{2n+x}^+$ クラスターと CO ガスとの反応性

He ガスのみ、または CO 50 Torr に He を加え、全圧 780 Torr とした反応ガスとクラスターの反応により生成する反応物の質量スペクトルを Fig.2 に示す。CO ガス導入前後で比較すると、 $k=0$ のクラスターに関しては図中の緑色矢印が示すように $Ce_nO_{2n}^+$ の強度が減少し、 $Ce_nO_{2n-1}^+$ の強度が増加した。このことから、



の反応が起こり、CO がセリアによって CO_2 へと酸化されていると推測できる。したがって、 $x=0$ の酸化能力が他のセリアクラスターと比較して高いことがわかる。 $Ce_5O_{11}^+$ 、 $Ce_5O_{12}^+$ などは反応性が低くあまり減少しなかったが、CO が吸着したものが生成した。さらに、 $k=1$ のクラスターに関しては、CO 導入後ではそれらの強度が減少し、CO が 1 つ吸着したもののピークが出現していた。特に、 $Rh_1Ce_5O_{11}^+$ のような $Rh_1Ce_nO_{2n+1}^+$ において、他のクラスターと比較して CO 吸着が顕著なことが確認できた。さらに、 $Rh_1Ce_nO_{2n+1}^+$ の強度減少に伴い、 $Rh_1Ce_nO_{2n}^+$ の強度が増加していたため、CO 吸着に加えて、Fig.2 中の紫色矢印が示すような、



の CO 酸化反応も起こっていることが推測できる。 $Rh_1Ce_5O_{12}^+$ については $Ce_5O_{11}^+$ 、 $Ce_5O_{12}^+$ と同様、反応性が低いことがわかった。また、 $k=2$ のクラスターに関しては、CO 導入後ではそれらの強度は大きく減少し、CO の吸着が見られたが、CO 酸化反応は確認できなかった。以上のことから、 $Ce_nO_{2n}^+$ 、 $Rh_1Ce_nO_{2n+1}^+$ のクラスターが CO に対する酸化能力が高く、これらの組成比をもつクラスターが触媒としての機能が高いことが期待される。

【参考文献】

- [1] A. Yamada, K. Miyajima, and F. Mafuné, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **14**, 4188-4195 (2012)
- [2] X.-N. Wu, Y.-X. Zhao, W. Xue, Z.-C. Wang, S.-G. He, and X.-L. Ding, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **12**, 3984-3997 (2010)
- [3] X.-N. Wu, X.-L. Ding, S.-M. Bai, B. Xu, S.-G. He, and Q. Shi, *J. Phys. Chem. C*, **115**, 13329-13337 (2011)
- [4] H. Himeno, K. Miyajima, T. Yasuie, and F. Mafuné, *J. Phys. Chem. A*, **115**, 11479-11485 (2011)

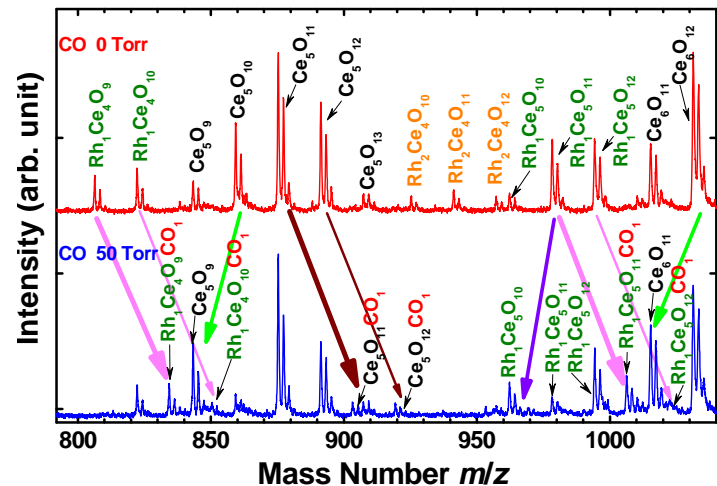


Fig.2 反応ガスを CO: 0 Torr (He のみ), CO: 50 Torr とした場合の質量スペクトル

緑色矢印: $Rh_1Ce_nO_{2n+1}^+$ 減少, $Rh_1Ce_nO_{2n}^+$ 増加

紫色矢印: $Ce_nO_{2n}^+$ 減少, $Ce_nO_{2n-1}^+$ 増加

茶色矢印: $Ce_nO_{2n+x}^+$ への CO 吸着

ピンク色矢印: $Rh_1Ce_nO_{2n+x}^+$ CO 吸着

1P-075

異性体選択負イオン光電子分光のための

イオン移動度-質量分析装置の開発

(東北大院理) 森山 遼一, 小安 喜一郎, 美齊津 文典

Development of an apparatus for isomer selected photoelectron spectroscopy

(Tohoku Univ.) R. Moriyama, K. Koyasu, and F. Misaizu

【序】 気相クラスターは、原子や分子が数個から数百個集まって結合したものであり、原子や分子の孤立相（気相）と凝縮相（液相・固相）の中間に位置する状態である。このため、クラスターの構造や反応性は凝縮相のモデルとして広く研究されてきた。しかし、クラスターはサイズの増加に伴って取りうる構造の種類が多様化し、広いサイズ領域で複数の構造異性体が共存する。この異性体の共存はクラスターの構造特定を困難にするだけでなく、反応性などの物理化学的性質の議論を複雑にしてしまう。この問題は、クラスターの異性体を分離して実験することによって解決できる。

イオン移動度分析法は、イオンと緩衝気体との相互作用を利用して構造異性体を分離する手法である。この方法では、緩衝気体（He）を満たし、静電場を印加したドリフトセル中に測定対象のイオンを入射・通過させる。イオンはセル中で電場による加速と He との衝突による減速を繰り返して一定速度（ドリフト速度）となるが、この時 He との衝突頻度がイオンの構造によって異なるためにドリフト速度に差が生じ、構造異性体を分離することができる。

我々はイオン移動度分析法を用いてクラスターの構造を分離した上で反応性を検討することによって、上で述べた異性体の共存によって生じる議論の複雑化を解消してきた。例えば、炭素クラスターでは $n = 7-10$ の領域で直線と環状異性体が共存するが、この領域で衝突誘起解離を適用した結果、異性体ごとに異なる解離生成物が得られることを示した [1]。

最近、イオン移動度分析法と負イオン光電子分光法を組み合わせ、分離した異性体に対する分光実験が報告され始めている [2,3]。しかし、種々のクラスターに対する分離異性体の光電子分光法の系統的な適用は十分に行われているとは言えない。そこで本研究では、イオン移動度分析装置に光電子分光装置を組み合わせ、異性体選択負イオン光電子分光のためのイオン移動度 - 質量分析装置を開発した。

【実験装置と方法】 製作した実験装置の概略図を Fig. 1 に示す。この装置では、レーザー蒸発法で生成させたクラスターをドリフトセルへと入射して異性体を分離した後、質量分析計へと導入して質量選別を行う。このようにしてサイズおよび異性体が分離されたクラスター負イオンに対して光電子脱離レーザーを照射し、磁気ボトル型電子エネルギー分析器を用いて負イオンクラスターの光電子スペクトルを測定する。

本研究では装置の性能評価として Ag 原子負イオンを対象として光電子分光実験を行った。

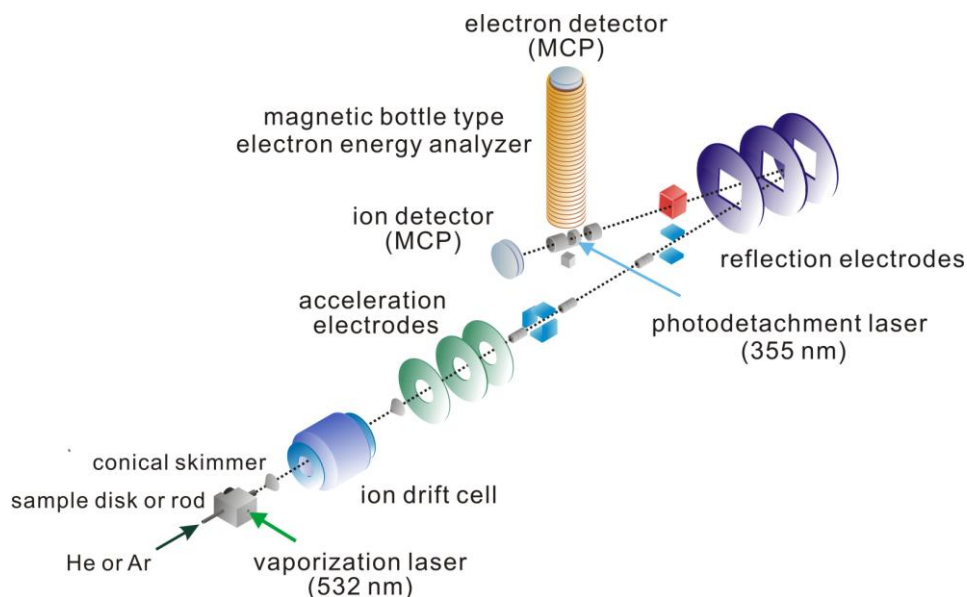


Fig. 1 装置概略図

蒸発用レーザーには Nd:YAG レーザーの第二高調波を用いた。生成した銀クラスター負イオン Ag_n^- を反射型飛行時間質量分析計に導入し、加速電圧 -0.9 keV で加速して Ag^- のみを質量選別した。ここではドリフトセルには He を導入せずに質量選別を行った。反射電極で Ag^- を時間・空間的に収束して磁気ボトル型光電子エネルギー分析器 [4] へ導入した。ここに、Nd:YAG レーザーの第三高調波を入射して光電子を脱離させた。ドップラー幅を減少させるため、脱離する直前に 1.5 keV のパルス電圧を印加して Ag^- を減速して光電子脱離を行った。脱離した光電子の運動エネルギーを解析して光電子スペクトルを測定した。

【実験結果】 得られた Ag^- の光電子スペクトルを Fig. 2 に示す。エネルギー分解能は 1 eV の運動エネルギーの光電子に対して 70 meV であった。エネルギー軸は Ag の電子親和力 1.30 eV [5] を用いて補正した。この光電子の計数レートは約 2 cps であった。異性体分離条件では親イオン量が 10^{-3} 倍程度に減少するため、計数は 10^{-3} cps 程度となる。これは依然十分な効率ではないが、イオンの集束・電子脱離レーザー光強度の増加・長時間積算などによって克服可能と考えている。

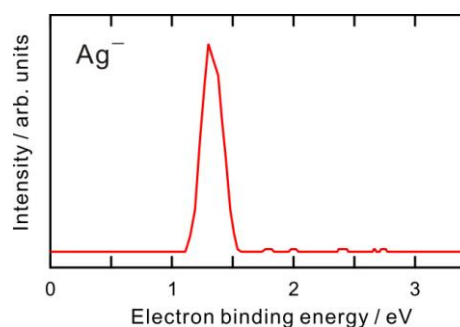


Fig. 2 Ag^- の光電子スペクトル

現在、異性体選択負イオン光電子分光装置の測定条件を検討するとともに、炭素クラスター負イオンの異性体分離後の光電子スペクトル測定を行っている。

【引用文献】

- [1] K. Koyasu, T. Ohtaki, N. Hori, and F. Misaizu, *Chem. Phys. Lett.* **523**, 54 (2012).
- [2] R. Fromherz, G. Ganteför, and A. A. Shvartsburg, *Phys. Rev. Lett.* **89**, 083001 (2002).
- [3] M. Vonderach, O. T. Ehrler, K. Matheis, P. Weis, and M. M. Kappes, *J. Am. Chem. Soc.* **134**, 7830 (2012).
- [4] H. Handschuh, G. Ganteför, and W. Eberhardt, *Rev. Sci. Instrum.* **66**, 3838 (1995).
- [5] H. Hotop, R. A. Bennett, and W. C. Lineberger, *J. Chem. Phys.* **58**, 2373 (1973).

1P-076

光還元を利用した模擬放射性廃液からの有用元素回収に関する研究

(原子力機構) 佐伯盛久、利光正章、大場弘則

Study on recovery of useful elements from simulated radioactive liquid waste by photo-reduction

(JAEA) Morihisa Saeki, Masaaki Toshimitsu, Hironori Ohba

【序】原子力発電施設から取り出した使用済核燃料の処理工程では、マイナーアクチノイド、ランタノイドや白金族元素（パラジウム Pd、ロジウム Rh、ルテニウム Ru）など数多くの核種が溶解した高レベル放射性廃液が発生する。特に廃液中に含まれる白金族元素は資源として貴重なものであると同時に処理工程を阻害する原因となるものであり、これらの元素を廃液から分離・回収することができれば、有用金属として白金族元素を再利用でき、かつ廃棄物処理工程を円滑に進めることができる。この目的のため、我々は高放射線場に対応した遠隔操作が可能な、光還元反応を利用した白金族元素分離法の研究を進めている。本研究では酸化チタン（TiO₂）微粒子に紫外ランプを照射したときに起きる光還元反応を利用した白金族元素回収プロセスについて検討したので、その結果について報告する。

【実験】各々が 0.4–1.8mM の濃度になるように調整した Sr, Zr, Mo, Ru, Rh, Pd, Cs, Ba, Nd イオンの 0.3M 硝酸溶液を高レベル放射性廃液の模擬溶液として準備した。模擬溶液に粒径 7–200nm の TiO₂ 微粒子（アナターゼ型）および等体積量のエタノールを添加したものを石英セルに入れ、攪拌または送液ポンプで循環させながら 1W に調整した水銀キセノンランプ光（定格 200W、溶融石英窓）を照射した。水銀キセノンランプは 297nm, 313nm および 365nm に強い輝線をもち、TiO₂ 微粒子はこれらの波長の光を吸収すると電子を放出するので、放出された電子を利用して溶液中の金属イオンを還元することができる。光還元により電気的に中性化した金属元素は、TiO₂ 微粒子表面に吸着したり、自発的に微粒子化するので、ランプ照射後の試料溶液を遠心分離することにより TiO₂ 微粒子と共に沈殿物として回収することができる。遠心分離後、上澄に残存するイオンの濃度を誘導結合プラズマ質量分析（ICP-MS）装置により定量し、

$$\text{回収率 (\%)} = \frac{\text{イオン濃度 (ランプ照射前)} - \text{イオン濃度 (遠心分離後、上澄)}}{\text{イオン濃度 (ランプ照射前)}}$$

という式により、このプロセスにおける金属イオンの回収率を算出した。また、回収した沈殿物を走査透過電子顕微鏡によるエネルギー分散型 X 線（STEM-EDS）分析により観察した。

【結果と考察】図 1 は模擬溶液に粒径 200nm の TiO₂ 微粒子を 5g/L 添加し、60 分間ランプ照射して遠心分離した時の、各金属イオンに対する回収率を棒グラフにしたものである。比較のために、ランプを照射せずに TiO₂ 微粒子を添加した試料溶液を 60 分間攪拌した時の回収率も示してある。回収率の実験誤差は<5%であるが、図 1 より、ランプを照射しなくても Mo が 30%、Zr も 10%程度回収されることがわかる。TiO₂ 微粒子は光触媒としてだけでなく、無機イオン交換体としての機能も併せ持ち、金属イオンが溶解した水溶液と接触させるだけで選択的に酸化物イオンを表面に吸着することが知られている[1]。Mo や Zr は酸性溶液中には酸化物負イオンとして溶解

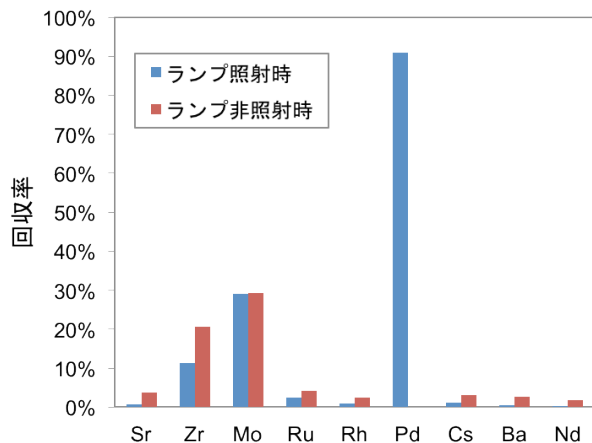


図1 ランプ照射時および非照射時における元素回収率の変化

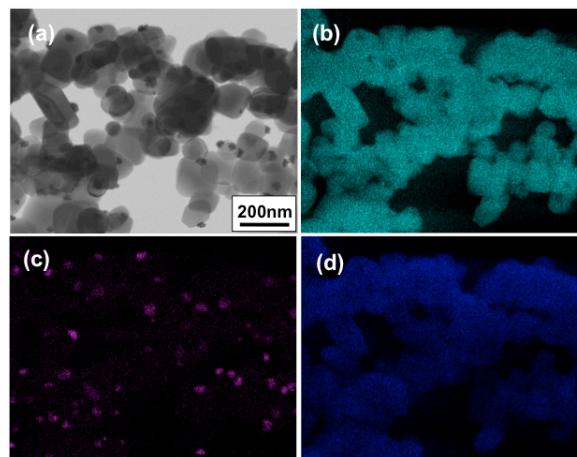


図2 回収物の(a)STEM像及びSTEM-EDX ((b)Ti成分, (c)Pd成分, (d)O成分)

しており、そのためランプ非照射時においてもこれらの金属イオンだけが選択的にTiO₂微粒子に吸着し、回収されたものと考えられる。一方ランプを照射した時には、MoやZrの回収率は非照射時と比べてほとんど変化しないのに対し、Pdが90%の効率で回収されるようになる。ランプ照射後の試料溶液から回収した沈殿物をSTEMで調べたところ、図2(a)に示すように200nm程度の微粒子に混じって、粒径10–20nmのナノ微粒子が生成している様子が観察された。さらに図2(b)-(c)に示すように、Ti, Pd, OについてEDS分析に基づく元素マッピングをした結果、200nm程度の微粒子はTiO₂微粒子、ナノ微粒子はPd微粒子に帰属することができ、両者は別々に分布していることがわかった。なお、この実験条件ではPd以外の白金族元素、Rh, Ruは回収できなかった。

次に、Pdを回収するのに適切なTiO₂微粒子のサイズを調べるため、質量濃度を一定(0.2g/L)にしたままで添加するTiO₂微粒子の粒径だけを変えた時の元素回収率の変化を調べた。その結果、表1に示すように、粒径が大きくなるにつれてPdの回収率は増大するのに対し、Moの回収率は減少することがわかった。同じ質量濃度条件下では微粒子のサイズが大きくなれば表面積の総和は減るので、触媒としての反応効率は粒径の増大とともに減少するはずであり、Moの回収率の変化はこの傾向と一致している。一方、Pdでは逆の変化をしており、表面積の変化では説明できない。Pdの微粒子化はTiO₂微粒子の光還元反応により誘起されることを考慮すると、この現象はTiO₂微粒子の粒径が大きくなって照射ランプの波長(290–360nm)に近づくことによりMie散乱が起こるようになり、吸光断面積が共鳴的に増大して光触媒活性が著しく向上したせいであると考えられる[2]。

【参考文献】 [1] Miyai, Y. et al., 日本海水学会誌 Vol. 36, 1982, p240.

[2] 北森ら、「溶存物質の酸化又は還元方法」、特開平 6-91163.

表1 異なる粒径のTiO₂微粒子を用いた時の回収率の変化

	7nm	20nm	200nm
Pd	59%	71%	78%
Mo	13%	0%	4%