

## 紫外励起超高速時間分解ヘテロサイン検出振動和周波発生分光法の開発と気液界面ダイナミクスの観測

(理研<sup>1</sup>、東大院・理<sup>2</sup>) 松崎 維信<sup>1,2</sup>、二本柳 聡史<sup>1</sup>、山口 祥一<sup>1</sup>、永田 敬<sup>2</sup>、田原 太平<sup>1</sup>  
 Development of UV-excited ultrafast time-resolved HD-VSFG spectroscopy and the observation of air/liquid interfacial dynamics  
 (RIKEN<sup>1</sup>, Univ. of Tokyo<sup>2</sup>) Korenobu Matsuzaki<sup>1,2</sup>, Satoshi Nihonyanagi<sup>1</sup>, Shoichi Yamaguchi<sup>1</sup>, Takashi Nagata<sup>2</sup>, and Tahei Tahara<sup>1</sup>

【序】気液界面に代表されるソフトな界面は生体内反応など種々の特殊な反応が起こるユニークな反応場であり、これらの界面の構造や反応性を理解するうえで、界面選択的な時間分解振動分光法は強力な手法となると期待される。我々は既に、界面選択的な二次の非線形分光法である振動和周波発生にヘテロサイン検出法を組み合わせることにより、バルクの定常スペクトルに匹敵する質の界面の定常スペクトルを取得できることを示した[1]。今回、このヘテロサイン検出振動和周波発生分光法に更に265 nmの紫外励起光を組み合わせた装置を新たに開発し、ポンプ・プローブ法により界面分子の超高速ダイナミクスの追跡を行うことを目指した。

【装置】図1に開発した装置の図を示す。光源としてチタンサファイア再生増幅器 (Spitfire Pro XP, Spectra Physics) を用いた。中心波長は795 nm、パルス幅は100 fs、繰り返しは1 kHz、出力は3.4 Wであった。出力の半分を市販の光パラメトリック増幅器 (TOPAS-C, Spectra Physics) に導入し、生じたシグナル光とアイドラー光の差周波発生により、広帯域な中赤外光 ( $\omega_2$ ) を得た。中心波数は可変であるが、今回の測定では  $3400\text{ cm}^{-1}$  とした。バンド幅は約  $300\text{ cm}^{-1}$ 、出力は 15 mW であった。再生増幅器の出力の残りはビームスプリッターで更に0.3 Wと1.3 Wに分け、このうち0.3 Wはバンドパスフィルター (中心波長795 nm、半値全幅1.5 nm) を通すことで狭帯域な可視光 ( $\omega_1$ ) とした。残りの1.3 Wは2つのBBO結晶によって第三高調波である265 nmの紫外光へと変換し、NDフィルターで減光したものをポンプ光 ( $\omega_{\text{pump}}$ ) として用いた。 $\omega_1$ と $\omega_2$ をまず水晶の薄膜状結晶に集光して和周波光 ( $\omega_{\text{LO}}$ ) を発生させた後、凹面鏡を用いてサンプル上へと再

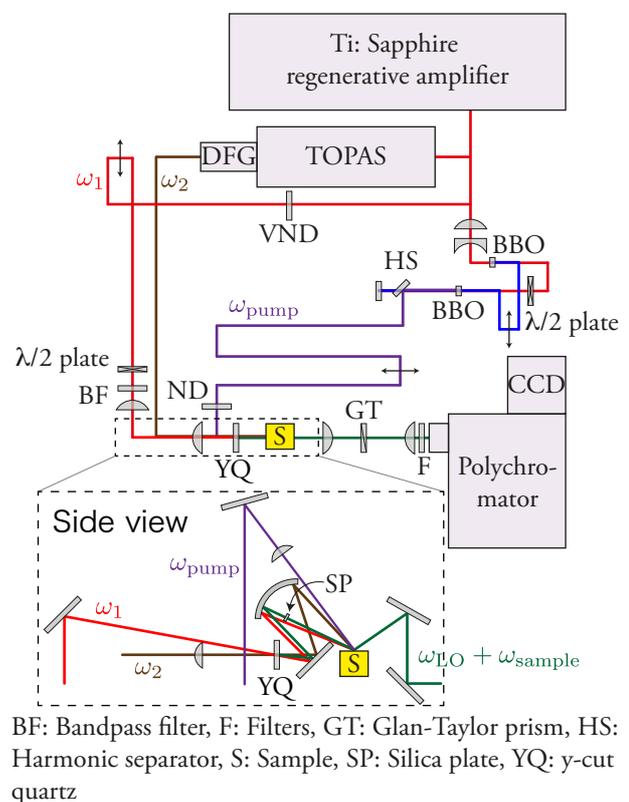


図1 装置図

集光することでサンプルから和周波光

( $\omega_{\text{sample}}$ ) を発生させた。このとき、 $\omega_{\text{LO}}$  はガラス板を通る際に  $\omega_{\text{sample}}$  に対して約 5 ps 遅れており、これら 2 つの和周波光を分光器中で干渉させ CCD で検出することにより、和周波光のヘテロダイン検出を行った。 $\omega_{\text{LO}}$  と  $\omega_{\text{sample}}$  を常に同じ位相差で干渉させるために、サンプル表面の高さは測定中は 1  $\mu\text{m}$  以内

の精度で同じ高さに保つようにした。時間分解測定は、電動ステージで  $\omega_{\text{pump}}$  の遅延を変えることで行った。 $\omega_{\text{sample}}$ 、 $\omega_1$ 、 $\omega_2$ 、 $\omega_{\text{pump}}$  の偏光は順に SSPP とした。

本装置では  $\omega_{\text{sample}}$  を発生させる前に  $\omega_{\text{LO}}$  を発生させているが、これは既報の装置[1]とは順番が逆である。既報の装置では、 $\omega_{\text{sample}}$  を発生させた後に試料表面で反射した  $\omega_1$  と  $\omega_2$  を用いて  $\omega_{\text{LO}}$  を発生させており、このために  $\omega_{\text{LO}}$  の電場の振幅や位相は試料表面の反射率に依存してしまう。このことは時間分解測定で大きな問題となる可能性がある。時間分解測定では、ポンプ光による過渡種の生成のためにサンプル表面の反射率が時間変化することが予想され、この反射率の時間変化に起因する過渡信号が重畳して観測されてしまうからである。そこで本装置では  $\omega_{\text{sample}}$  を発生させる前に  $\omega_{\text{LO}}$  を発生させ、 $\omega_{\text{LO}}$  がサンプル表面の反射率に依存しないようにすることで、この可能性を排除した。

【実験】 試料として、2 mM のインドール水溶液を用いた。測定中はレーザー照射位置における光生成物の蓄積を可能な限り回避するために、磁気回転子により攪拌を行った。また、10 分ごとに試料溶液を新しいものへ交換した。

【結果と考察】 図 2 にインドール水溶液の定常ヘテロダイン検出振動和周波発生スペクトルを示す。赤線が虚部、黒線が実部を表す。虚部の 3400  $\text{cm}^{-1}$  付近に水の OH 伸縮振動に帰属されると考えられるバンドが観測された。

インドール水溶液に 265 nm のポンプ光を照射するとバルクに水和電子が生成することが知られているが[2]、界面に水和電子が存在するのか、また存在するならばどのような構造をしているのか、ということはまだよく分かっていない。今回新しく開発した装置を用いることで、これらの疑問に答えることができると期待される。しかし、この実験を行う際には新鮮なサンプルを絶えず液体表面の測定点へ供給し続けることが極めて重要である。なぜならば、ポンプ光の照射により生じた光生成物が界面活性である場合、たとえ生成量がごく微量であっても観測されたスペクトルに大きな影響を及ぼす可能性があるからである。実際、今回採用した磁気回転子を用いる方法では、得られた過渡スペクトル中に光生成物の影響が認められた。本発表では開発した装置の詳細と予備的実験から明らかになった問題点等を議論する。

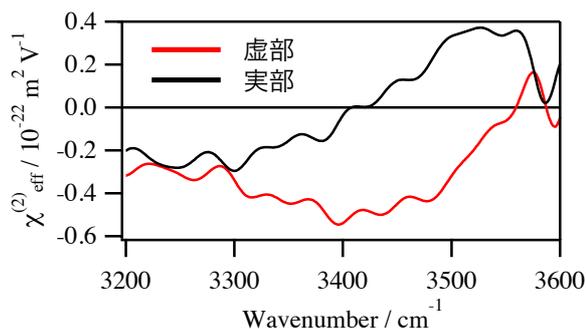


図 2 インドール水溶液の定常ヘテロダイン検出和周波発生スペクトル。赤線が虚部、黒線が実部を表す。

[1] S. Nihonyanagi, S. Yamaguchi, and T. Tahara, *J. Chem. Phys.*, **130**, 204704 (2009).

[2] J. Peon *et al.*, *J. Phys. Chem. A*, **103**, 2460 (1999).

2P-052

## Structure of Water at Nonionic Lipid/Water Interfaces Revealed by Heterodyne-Detected Vibrational Sum Frequency Generation Spectroscopy

(Molecular Spectroscopy Laboratory, RIKEN) ADHIKARI, Aniruddha; NIHONYANAGI, Satoshi; YAMAGUCHI, Shoichi; TAHARA, Tahei

### [Introduction]

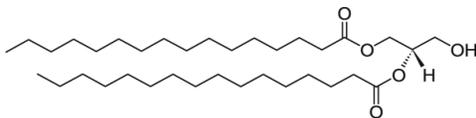
Despite its ubiquitous presence in nature and importance in many processes of biological relevance, our knowledge about lipid/water interfaces remains rather limited. This is chiefly due to difficulties in experimentally detecting and characterizing such interfaces with sufficient molecular level sensitivity. Heterodyne-detected vibrational sum frequency generation (HD-VSFG) is a novel nonlinear spectroscopic tool which allows us to overcome these difficulties and gain useful insights into lipid/water interfaces. The HD-VSFG experiment is capable of determining the net orientation of water molecules at a given interface. The sign of the OH band as revealed in the imaginary  $\chi^{(2)}$  spectrum of interfacial water provides a direct evidence about whether the water molecule is oriented with its H atoms pointing towards or away from the interface. Using HD-VSFG, we have previously studied interfaces between water and anionic, cationic and zwitterionic lipids and clarified the orientation and hydrogen-bond structure of water at these ionic lipid/water interfaces.<sup>1,2</sup> Our studies revealed that for cationic lipid interfaces comprising of 1,2-dipalmitoyl-3-(trimethylammonium) propane (DPTAP), the water exists in the H-down orientation whereas the net orientation of interfacial water molecules is opposite (H-up) to that of the cationic lipids for anionic lipids such as 1,2-dipalmitoyl-*sn*-glycero-3-phospho-(1'-*rac*-glycerol) (DPPG). These observations can be readily rationalized by the direction of static electric field created by the charge of the headgroup at the interface.<sup>1</sup> For a zwitterionic lipid such as 1,2-dipalmitoyl-*sn*-glycero-3-phosphocholine (DPPC), the situation is more complex. However, the peculiar double peaked imaginary  $\chi^{(2)}$  spectrum indicates that there are 3 different types of water molecules that are associated with the negatively charged phosphate, positively charged choline and the weakly interacting hydrophobic region of the lipid.<sup>2</sup>

In this work, we extend our HD-VSFG study of lipid/water interfaces and study the structure of water at a nonionic lipid/water interface.

### [Experiment]

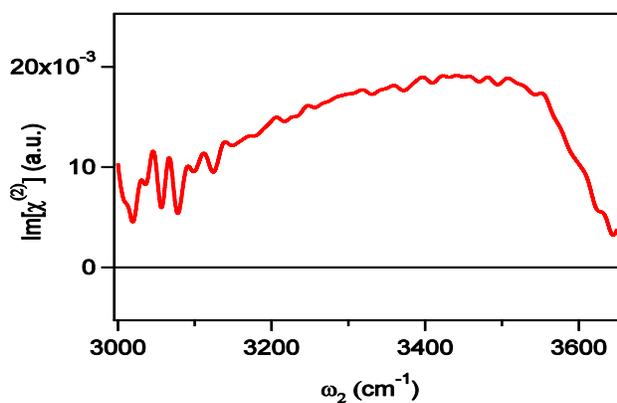
We chose 1,2-dipalmitoyl-*sn*-glycerol (DPG) for our study because it is nonionic and bears no charge. This is in contrast to a zwitterionic lipid where the headgroup bears moieties with opposite charges thus making the lipid net neutral. Figure 1 shows the chemical structure of DPG. It belongs to the

biologically important Diacyl Glycerol (DAG) class of lipids. We used isotopically diluted water in our studies to minimize the effect of intra/intermolecular couplings in the imaginary  $\chi^{(2)}$  spectra and thus allow a straightforward interpretation of the spectrum.



**Figure 1.** Chemical structure of 1,2-dipalmitoyl-*sn*-glycerol (DPG).

### [Results and Discussion]



**Figure 2.** Im  $\chi^{(2)}$  spectra of 1,2-dipalmitoyl-*sn*-glycerol (DPG) in 20% HOD/D<sub>2</sub>O at the air/water interface. The sum frequency,  $\omega_1$ ,  $\omega_2$  beams were s-, s-, p-polarized, respectively.

Figure 2 shows the imaginary  $\chi^{(2)}$  spectrum of the nonionic DPG/water (HOD) interface in the OH stretch region. The positive sign of the OH band indicates that the water at the interface of this nonionic lipid interface takes net H-up orientation despite the absence of a charge on the lipid headgroup. To verify the generality of this trend we also studied monolayers of two other nonionic OH headgroup bearing amphiphilic molecules, octadecanol and cholesterol at the air/water (HOD) interface. Similar positive sign for the OH band was obtained in both cases. These results suggest that the hydroxyl oxygen in the headgroup behaves as an acceptor of hydrogen bond from the interfacial water molecules and makes their H atoms directed towards the headgroup's oxygen (thus favoring a net H-up orientation).

It is concluded that the orientation and structure of interfacial water molecules in the vicinity of nonionic lipids is very different from that of zwitterionic lipids.

### [References]

1. Mondal, J. A.; Nihonyanagi, S.; Yamaguchi, S.; Tahara, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 10656.
2. Mondal, J. A.; Nihonyanagi, S.; Yamaguchi, S.; Tahara, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 7842.

赤外-可視和周波発生分光法を用いた  
イオン液体[C<sub>n</sub>mim][OTf] + H<sub>2</sub>O 混合系の表面構造の研究

(名大院・理<sup>1</sup>, 名大・VBL<sup>2</sup>, 東北大院・理<sup>3</sup>, Sogang大<sup>4</sup>) 酒井康成<sup>1</sup>,  
Kamalakanta Behera<sup>2</sup>, 岩橋 崇<sup>1,2</sup>, 石山達也<sup>3</sup>, 森田明弘<sup>3</sup>, Kim Doseok<sup>4</sup>, 大内幸雄<sup>1</sup>

IV-SFG studies on ionic liquid [C<sub>n</sub>mim][OTf] + H<sub>2</sub>O mixtures

(Nagoya Univ., Science Dept.<sup>1</sup>, Nagoya Univ. VBL<sup>2</sup>, Tohoku Univ., Science Dept.<sup>3</sup>, Sogang Univ.<sup>4</sup>) Yasunari Sakai<sup>1</sup>, Behera Kamalakanta<sup>2</sup>, Takashi Iwawhashi<sup>1,2</sup>, Tatsuya Ishiyama<sup>3</sup>,  
Akihiro Mortia<sup>3</sup>, Doseok Kim<sup>4</sup>, Yukio Ouchi<sup>1</sup>

【序】

イオン液体は常温付近で液体相を示す塩であり、現在、注目を集めている機能性化合物の一つである。非常に低い蒸気圧、難燃性、様々な物質を溶かせる広い溶解性、高いイオン伝導性などを有しており、合成溶媒、太陽電池などの各種応用が期待されている。様々な研究により、イオン液体内部における凝集構造の存在などのイオン液体の性質が徐々に明らかにされつつある。

一方、イオン液体を含む混合系においては、イオン液体・界面活性剤・水の混合系におけるマイクロエマルジョンの形成など様々な検討がなされている。しかし、混合系の基礎的な性質に関する研究は未だ不十分である。特に、表面構造に関しては研究が少ない。イオン液体 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate ([bmim]BF<sub>4</sub>) と水の混合系においては、比較的多くの研究がなされており、その表面構造に関しても表面選択性の高い振動分光法である赤外-可視和周波発生分光(IV-SFG)法を用いることにより、カチオンの挙動が議論されている[1]。しかし、BF<sub>4</sub>アニオンがIV-SFG法により観測不可能であったため、アニオンに関しては表面張力測定の結果からその挙動を予測しているのみである。

イオン液体を含む混合系の表面構造をより深く理解するためには、その表面におけるカチオンのみでなくアニオンの挙動も直接観測することにより議論するべきである。本研究では、IV-SFG法によりアニオンが観測可能なOTfアニオン[2]を有するイオン液体 1-Alkyl-3-methylimidazolium trifluoromethanesulfonate ([C<sub>n</sub>mim][OTf]: 図1) と水の混合系の表面構造を、表面張力測定とIV-SFG法・MDシミュレーションを用いて検討した。

【理論】

本研究で用いた、IV-SFG法は二次の非線形光学効果を利用した振動分光であり、試料表面に可視光( $\omega_{\text{vis}}$ )と赤外光( $\omega_{\text{IR}}$ )を同時に照射したときに発生する和周波光( $\omega_{\text{sf}} = \omega_{\text{vis}} + \omega_{\text{IR}}$ )を観測する。二次の非線形光学効果を利用していることから反転対称性を有する系からの和周波光の発生は禁制となるが、液体のような等方性媒質では表面においてのみバルクの反転対称性の破れが期待され(したがって和周波光が発生するため)、IV-SFGは表面選択性の高い分析手法であるとされている。発生する和周波光の強度 $I_{\text{sf}}(\omega_{\text{IR}})$ は二次の非線形感受率の非共鳴成分 $\chi_{\text{NR}}$ と共鳴成分 $\chi_{\text{R}}$ から以下のように表される

$$I_{\text{sf}}(\omega_{\text{IR}}) \propto |x_{\text{NR}} + x_{\text{R}}|^2 = \left| x_{\text{NR}} + \sum_q \frac{A_{q,\text{eff}}}{\omega_{\text{IR}} - \omega_q + i\Gamma_q} \right|^2 \quad (1)$$

ここで $\omega_q$ ,  $\Gamma_q$ はそれぞれ共鳴周波数、減衰定数である。 $A_{q,\text{eff}}$ は $q$ 番目の基準振動モードの実効強度で、その基準振動を有する分子種の表面における数密度や、基準振動モードベクトルの配向などに依存している。SFGスペクトルを(1)式を用いてフィッティングすることで、表

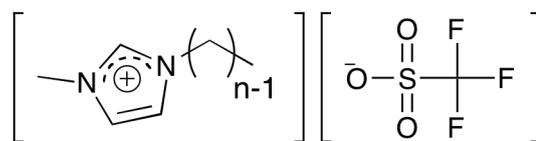


図1 [C<sub>n</sub>mim][OTf]の構造式

面に存在する分子の配向状態や数密度・分子間相互作用状態などを検討することができる。

### 【実験】

本研究ではイオン液体 $[C_n\text{mim}][\text{OTf}]$  ( $n = 4, 6, 8, 12$ )を使用した。表面張力測定は最大泡圧法による表面張力計 SITA science line t60(SITA Messtechnik GmbH)を使用し、溶液温度  $25^\circ\text{C}$  にて行った。

IV-SFG 測定には、ピコ秒アクティブパッシブモードロック Nd:YAG レーザー(EKSPLA、10Hz)を光源とするシステムを用いた。IV-SFG 測定は図2のようなセットアップで行った。ガラス製容器に入れた液体表面に波長可変赤外光と第二次高調波(532nm)をそれぞれ  $50^\circ$ 、 $69^\circ$  で入射した。反射方向に発生した和周波光 (SF 光) は各種フィルター、モノクロメーターを通した後、光電子増倍管で検出した。

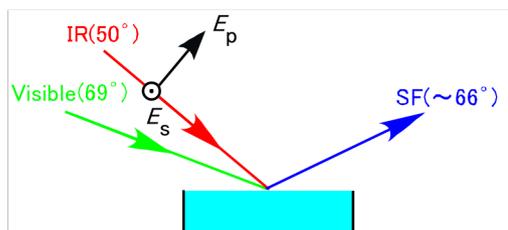


図2 IV-SFG 測定のサンプルセットアップ

MD シミュレーションは、Amber10 を用いて行った。水については TIP3P、イオン液体 $[C_n\text{mim}][\text{OTf}]$ については Lopes らの力場[3-5]を用いた。NPT( $P=1\text{atm}$ ,  $T=300\text{K}$ )で最適化した後、NVT( $T=300\text{K}$ )アンサンブルで界面の構造を評価した。

### 【結果と考察】

図3(a)に $[C_4\text{mim}][\text{OTf}]$ +水混合系の表面張力を示す。濃度増加にともない表面張力は低下し、モル分率 $>0.015$ ではほぼ一定値を示した。この傾向は界面活性剤水溶液の濃度依存性と類似している。濃度増加に従い表面にイオン液体が増加し、モル分率 $\sim 0.015$ がCMC (臨界ミセル濃度) に対応する。

図3(b)にはカチオンのブチル基末端の $\text{CH}_3$ 、アニオンの $\text{CF}_3$ と $\text{SO}_3$ の対称伸縮振動モード(ss)の振幅強度をイオン液体単体(モル分率 $=1.0$ )の値で規格化したものを示した。モル分率 $<0.015$ では官能基よらず濃度に依存し振幅強度が増加し、モル分率 $>0.015$ で $\text{CH}_3$ はほぼ一定の値を示した。振幅強度は界面における官能基の数密度に依存するため、この結果は表面張力の変化と対応するものである。一方、アニオンは濃度増加にともない $\text{CF}_3$ は若干、 $\text{SO}_3$ は非常に大きく振幅強度が減少しており、カチオンとは異なる傾向を示している。この現象は、カチオンアルキル鎖の鎖長によらず観測されている。MD計算の結果と比較すると、SF光の増減は界面での層形成で説明できる。

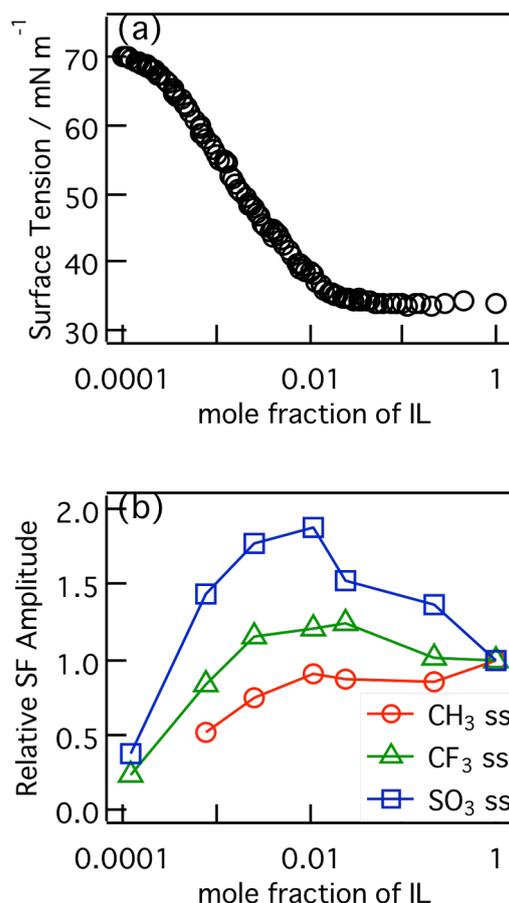


図3  $[C_4\text{mim}][\text{OTf}]$ +水混合系の (a)表面張力 (b) SF 相対振幅強度のイオン液体モル分率依存性

### 【参考文献】

- [1] J. Sung *et al.*, *Chem. Phys. Lett.*, **2005**, 406, 495.
- [2] T. Iwahashi *et al.*, *J. Phys. Chem. B*, **2008**, 112, 11936.
- [3] J. N. C. Lopes *et al.*, *J. Phys. Chem. B*, **2004**, 108, 2038.
- [4] J. N. C. Lopes *et al.*, *J. Phys. Chem. B*, **2004**, 108, 11250.
- [5] J. N. C. Lopes *et al.*, *J. Phys. Chem. B*, **2004**, 108, 16893.

2P054

## ポリエチレン表面の電子状態の研究

(近大・理工<sup>1</sup>, 関学大・理工<sup>2</sup>, 倉敷紡績<sup>3</sup>)

森澤 勇介<sup>1</sup>, 谷村恵里香<sup>2</sup>, 佐藤春実<sup>2</sup>, 荻山直美<sup>3</sup>, 東 昇<sup>3</sup>, 尾崎 幸洋<sup>2</sup>

### Study of Electronic State for Surface of Polyethylene

(Kinki Univ.<sup>1</sup>, Kwansei Gakuin Univ.<sup>2</sup>, Kurabo Industries Ltd.<sup>3</sup>) Yusuke Morisawa<sup>1</sup>, Erika Tanimura<sup>2</sup>, Harumi Sato<sup>2</sup>, Naomi Kariyama<sup>3</sup>, Noboru Higashi<sup>3</sup>, Yukihiro Ozaki<sup>1</sup>

[序] 高分子の表面改質や表面装飾は、高分子材料の用途の広がりとともに重要になってきた技術である。これまで高分子の表面の構造に関してナノメートルレベルでの組成分析が X 線光電子分光や二次イオン質量分析で行われてきたが、組成分析を超えて官能基レベルでの構造や物性を議論するのは困難であり、また試料環境は限られていた。分子レベルでの情報を得る方法として減衰全反射(Attenuated Total Reflection、ATR)赤外(IR)分光法があるが、その分析深さは  $\mu\text{m}$  オーダーに達してしまう。我々はこれまで遠紫外 (FUV) 領域での ATR 分光法を開発してきた。分析深さは波長に比例するので、FUV 領域では分析深さが数十 nm 程度となる。これを固体表面へ適用すれば、これまでに比べて 1/100 薄い表面に局在した構造の情報を得ることができる。

FUV 領域(140-200 nm)には分子の許容電子遷移に相当する強い吸収が観測される。しかし、吸光係数が大きすぎ、これまで国内・国外において液体や固体の FUV 領域の研究は限定的にしかされてこなかった。我々は測定部となる内部反射部材 (IRE) から数十 nm 浸み出した光の吸収を測定する ATR-FUV 分光法を開発してきた。これまでの研究の中で、水、メタノール、アルカン、ケトンなど、これまで液体での研究が困難であった基本溶媒の電子状態研究を行ってきた[1,2]。この中で、液体アルカンの電子励起状態への遷移に相当する吸収が、炭素数や枝分かれのような分子構造の違いにより変化することを示した[2]。また、アルカンの固体相において液体とは大きく異なる吸収が観測されることも見出した。この研究から、(長鎖アルカンである) 高分子などの骨格の構造変化によってそのスペクトルが変化すると予想される。

高分子の遠紫外スペクトルは、薄膜の透過スペクトルの報告があるのみである。我々はポリエチレン薄膜の透過スペクトルの吸収の裾がその物性の違いにより変化することを見出し、分析応用の可能性を示した[3]。しかし、物性によって変化するスペクトルの違いの起源を知ることはできなかった。本研究では、開発した固体極表面分析用 ATR-FUV 分光器を用いて、密度の異なる 18 種類のポリエチレンの ATR-FUV スペクトルを測定した。同じ試料の透過スペクトルとの比較より、物性によって異なるスペクトルの起源がその表面状態に起因することを見出した。

[実験] ATR-FUV 測定装置は窒素パージ式で、光源には重水素ランプ、内部反射部材(IRE)にはサファイアを用いた。測定範囲は 140-250 nm である。サンプルの IRE への押し付け状態がスペクトル強度に敏感に表れるため、測定ではクランプを用いてサンプルを IRE に押し付けて押し付け圧の再現性を実現した。サンプルには日本ポリエチレン株式会社製の高密度ポリエチレン(HDPE)5 種、低密度ポリエチレン(LDPE)7 種、直鎖状低密度ポリエチレン(LLDPE)6 種を用いた。融点以上の温度における加圧によりそれぞれのフィルムを作成した。

[結果・考察] 図 1 に密度の異なるポリエチレンの ATR-FUV スペクトルを示す。測定において、

同種のサンプルにおいても、スペクトルはそれぞれ異なった。また、同じサンプルの異なる部位について、同じ加圧で IRE に押し付けたとき、強度の絶対値の再現はしなかったが、スペクトル形状の再現性は得られた。どのサンプルにも 156 nm 付近にピークが観測された。また、ほとんどの LDPE と密度の低い LLDPE に対しては 190 nm 付近に大きなショルダーが観測された。いずれの HDPE についてもこのショルダーは観測されなかった。

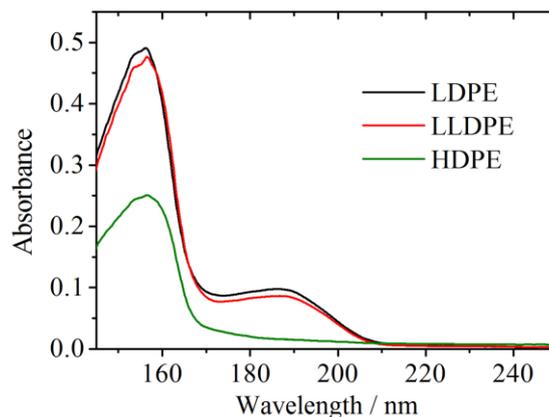


図 1 代表的な HDPE、LLDPE、LDPE の ATR-FUV スペクトル。

図 2 には LDPE7 種の FUV 透過スペクトルを示す。ATR-FUV スペクトルと同様に短波長側の大きなバンドの裾に 190 nm をピークとするバンドが観測された。観測した LDPE のフィルムの厚さは約 100  $\mu\text{m}$  程度であり、それに対して吸光度は 1.5~1.0 程度であった。このことは、有効光路長が 100nm 未満である ATR-FUV においておよそ ATR 吸光度が 0.1 であったことと比較すると、測定法によってその吸光係数が異なることを意味している。つまり、透過スペクトルで観測された 190 nm

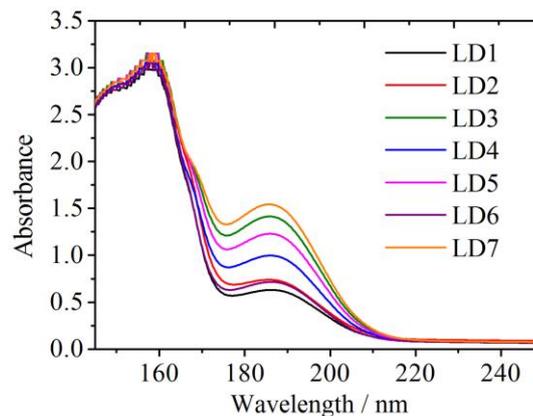


図 2 7 種の LDPE の FUV 透過スペクトル。

吸光係数  $10^2 \text{ cm}^{-1}$  は、ATR-FUV で概算される吸光係数  $10^4 \text{ cm}^{-1}$  よりも 1/100 に減少していることが分かった。ATR 法はエバネッセント波が染み出す、数十 nm 表面のみを見る測定方法であるのに対して、透過法は透過した 100  $\mu\text{m}$  すべての平均として得られる測定方法である。このことから、190 nm バンドは表面に特化した構造に起因する吸収であることが示唆され、またその厚さは今回測定した透過フィルムの厚さの 100 分の一である 1  $\mu\text{m}$  のオーダーであることが予測される。

#### 参考文献

- [1] Yukihiro Ozaki, Yusuke Morisawa, Akifumi Ikehata, Noboru Higashi, *Appl. Spectrosc.* **66**, 1-25 (2012)
- [2] Shin Tachibana, Yusuke Morisawa, Akifumi Ikehata, Harumi Sato, Noboru Higashi, And Yukihiro Ozaki, *Appl. Spectrosc.*, **65**, 221-226 (2011)
- [3] H.Sato, N.Higashi, A.Ikehata, N.Koide, Y.Ozaki, *Appl. Spectrosc.* **61**, 780 (2007)

## オリゴチオフェン誘導体からなる自己組織化単分子膜の 2 光子光電子分光

(阪大院・理<sup>1</sup>、阪大産研<sup>2</sup>) 桐山貴旭<sup>1</sup>、村上吉成<sup>1</sup>、斎藤理世<sup>1</sup>、寺脇理恵<sup>1</sup>、家裕隆<sup>2</sup>、  
安蘇芳雄<sup>2</sup>、上羽貴大<sup>1</sup>、山田剛司<sup>1</sup>、加藤浩之<sup>1</sup>、宗像利明<sup>1</sup>

## Two-photon photoemission spectroscopy for self-assembled monolayer of oligothiophene derivative

(Graduate school of Science, Osaka University<sup>1</sup>, I.S.I.R., Osaka University<sup>2</sup>) Y. Kiriya<sup>1</sup>, Y. Murakami<sup>1</sup>,  
R. Saitoh<sup>1</sup>, R. Terawaki<sup>1</sup>, Y. Ie<sup>2</sup>, Y. Aso<sup>2</sup>, T. Ueba<sup>1</sup>, T. Yamada<sup>1</sup>, H.S.Kato<sup>1</sup>, T. Munakata<sup>1</sup>

【序】近年、有機分子材料を電子デバイスに導入しようという研究が盛んに行われており、究極的には単分子レベルで動作するデバイスも可能であると考えられている。本研究では、性質の異なる部位を持つ自己組織化単分子膜 (Self-Assembled-Monolayer : SAM) を基とした分子デバイスの創成を目指している。良電導性のオリゴチオフェンにアルカンチオールを導入した分子 (化合物 **1**) からなる SAM は、Au 基板と Au-S の共有結合を形成し、アルキル鎖を介して 4T が層状に並ぶ構造をとると考えられる (Fig.1)。この構造は、電界効果トランジスタの基本構造である金属-絶縁体-半導体構造となっており、有機トランジスタとして機能することが期待される。今回は、様々な表面分析の手法、特に 2 光子光電子 (2PPE) 分光を用いて、その電子状態などに関する知見を得たので報告する。

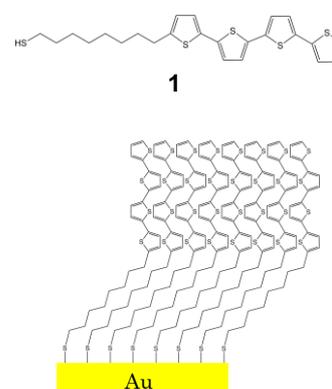


Fig.1 化合物 **1** からなる SAM

【実験】光源には波長可変 Ti:Sa laser の第 3 高調波 (パルス幅 約 100 fs、繰返し周波数 76 MHz、波長 3.96 eV~4.77 eV) を用い、超高真空チャンバー内の試料に集光した。表面垂直方向に放出された光電子は、エネルギー分解能 20 meV のアナライザー (VG:100AX) で検出した。Au(111) 基板は、Ar<sup>+</sup>スパッタ・アニールを繰り返すことで清浄化した。SAM は、Au(111)基板を化合物 **1** の 1 mM ジクロロメタン溶液に 20 h 以上浸し作製した。さらに、超音波洗浄で SAM を形成しなかった余分な分子を除去した。

【結果と考察】膜表面の形状は、走査トンネル顕微鏡 (STM) を用いて測定した。Fig.2 に得られた STM 像を示す。像には、一様に平らなテラスと Au 原子 1 個分のステップ構造が確認される。特にテラスには、チオール単分子膜の形成で現れるピットと呼ばれる Au 原子 1 個分の深さのくぼみが観測され、均一で良好な SAM が形成していることが確認された。

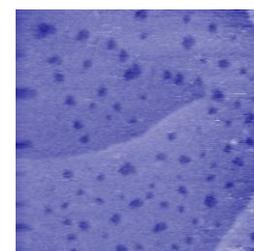


Fig.2 化合物 **1** によって作製した SAM の STM 像 : 75×75 nm<sup>2</sup>, V<sub>S</sub>=-0.4 V, I<sub>T</sub>=1.5 nA

Fig.3 に、紫外光電子分光 (UPS) による占有準位の測定結果を示す。フェルミ準位の直下に4つのピークが確認できる。これらのピークは、 $\alpha$ -4T 薄膜の UPS でも同様に観測されており、 $E_F-0.9$  eV および  $E_F-2.0$  eV のピークはそれぞれ $\pi$ 性の HOMO、HOMO-1 であることが理論計算より示されている[1]。従って、SAM 中にある 4T 部分は、Au 基板と強く相互作用していない 4T 本来の電子状態であり、Fig.1 に示す吸着構造を形成していると考えられることに矛盾がない。

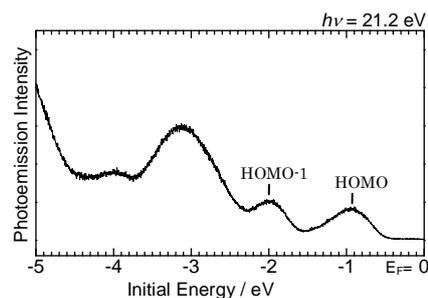


Fig.3 化合物 1 によって作製した SAM の UPS スペクトル

Fig.4 に、2PPE 分光の測定結果を示す。横軸は、フェルミ準位を基準とした中間状態エネルギーである。このプロットでは、非占有準位由来のピークは励起光の光子エネルギーを変化させても一定のエネルギーレベルに現われる。Fig.4 で光子エネルギー3.96 eV から 4.18 eV の範囲において  $E_F+1.90$  eV でほぼ一定であるピークは、光子エネルギーが高い領域では低エネルギー側にシフトして観測されているものの、非占有準位であると考えられる。Au(111)表面に蒸着した $\alpha$ 6T の LUMO は、 $E_F+2.10$  eV と報告されている[2]。また、 $\alpha$ 4T の HOMO-LUMO 間の光吸収は約 3 eV に極大を持つ。以上を考え合わせると、このピークは 4T 由来の $\pi^*$ 軌道である LUMO だと帰属できる。また、 $E_F+3.47$  eV で一定となっているピークは、ノルマルアルカンチオール SAM の 2PPE スペクトルでも同様に観測されていることから、Au-S 結合の  $\sigma^*$ 軌道由来だと考えられる。この  $\sigma^*$ ピークの強度は、約 4.4 eV 付近で最大となっている。この変化は、HOMO が  $E_F-0.90$  eV であり、 $\sigma^*$ 軌道が  $E_F+3.47$  eV であることを考慮すると、その二つの準位間で共鳴的に励起が起こっている事に起因して

いる可能性がある。すなわち、Au-S 結合部位と 4T 部位には空間的な隔たりのあるが、各々の電子軌道はアルキル鎖部分で重なっている可能性が示唆される。これについては今後、アルキル鎖長の異なる分子を用いた実験を通して、共鳴励起の有無や強度の変化に関する精査を行う予定である。

以上のように、今回示した化合物 1 の SAM 吸着構造と電子状態に関する測定結果は、いずれもデザイン通りの SAM が作製されていることを示すものであった。

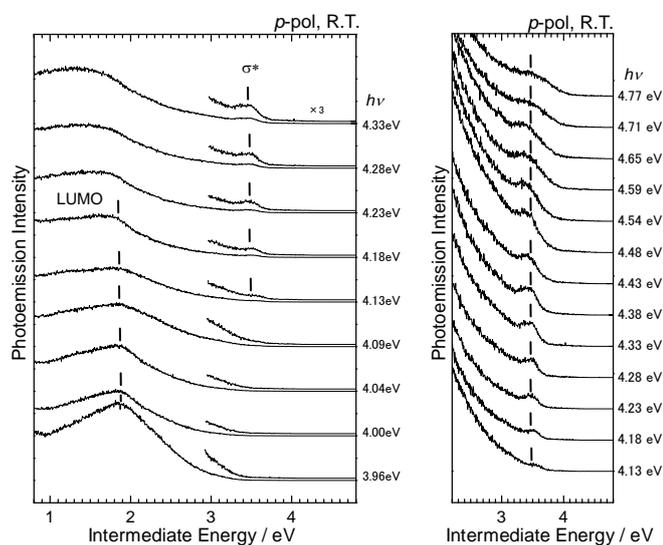


Fig.4 (左) SAM の波長依存 2PPE スペクトルの中間状態エネルギープロット (右)  $\sigma^*$ 準位について拡大した 2PPE スペクトル

#### 【文献】

- [1] H. Fujimoto *et al.*, J. Chem. Phys. **92**, 4077 (1990).
- [2] E. Varene *et al.*, J. Phys. Chem. Lett. **2**, 252 (2011).

## M-テトラアザナフタセン(M=Ag,Tl)錯体の光電子分光

(愛媛大院<sup>1</sup>、東理大<sup>2</sup>)仁科みずえ<sup>1</sup>、八木創<sup>1</sup>、日石孝宏<sup>1</sup>、宮崎隆文<sup>1</sup>、田所誠<sup>2</sup>、  
山形明生<sup>2</sup>、川邊裕<sup>2</sup>、日野照純<sup>1</sup>Photoelectron spectroscopy of M-tetraazanaphthacene  
(M=Ag,Tl) complexes(Ehime Univ.<sup>1</sup>, Tokyo Univ. of Science<sup>2</sup>)M.Nishina<sup>1</sup>, H.Yagi<sup>1</sup>, T.Hinoishi<sup>1</sup>, T.Miyazaki<sup>1</sup>, M.Tadokoro<sup>2</sup>,  
A.Yamagata<sup>2</sup>, Y.Kawabe<sup>2</sup>, S.Hino<sup>1</sup>

【序】金属原子(団)に有機配位子が架橋することで構成される配位高分子は、合成が容易なものが多いことや、望みの骨格構造を設計しやすいことから、次世代の有機エレクトロニクス材料として注目を集めている。代表的な配位高分子の1つである DCNQI (N,N'-dicyano-quinonediimine) の銅配位化合物 DCNQI-Cu 系は、有機配位子の  $\pi$  軌道と金属原子(団)の d 軌道が相互作用 ( $\pi$ -d 相互作用) することや、相転移を起こすことにより、高い電気伝導性を示している。このような配位高分子はまだ少ないが、新たに 5,6,11,12-tetraaza-naphthacene (TANC) の配位高分子 [Ag(TANC)] (図 1 (a)) が合成され、室温での電気伝導度が 3.7 S/cm を示すことが報告された。この電気伝導性を示す原因として、a 軸方向に配位した有機配位子の持つ平面  $\pi$  軌道の重なりが伝導パスを形成していることや、Ag 配位によるキャリア増加が考えられている。しかし、[Ag(TANC)] が DCNQI-Cu 系のような  $\pi$ -d 相互作用を持っている可能性もある。

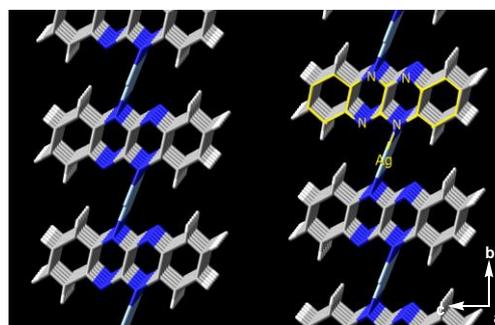


図 1 (a) [Ag(TANC)]の分子構造

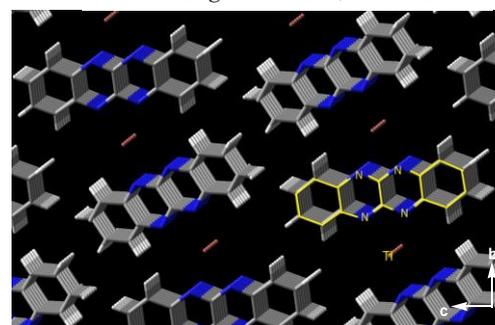


図 1 (b) [Tl(TANC)]の分子構造

また、TANC がタリウムに配位した配位高分子[Tl(TANC)] (図 1 (b)) も合成されている。一般にタリウムは 1 価もしくは 3 価の酸化状態を取る。[Tl(TANC)]のタリウムが 1 価であれば、[Ag(TANC)]と似た構造や化学的性質を示すと考えられる。もし、タリウムが混合原子価状態を取るとすれば、[Ag(TANC)]より高い電気伝導性を示す可能性もあり、酸化状態の決定は大きな意味を持つ。このような背景のもと、我々は[Ag(TANC)]と[Tl(TANC)]の電子状態を光電子分光法を用いて測定し、併せて TANC の 1 価アニオンの分子軌道計算を行い、 $\pi$ -d 相互作用の可能性や配位金属の酸化状態等を検討した。

【実験】光電子分光測定用の試料には、超高真空下で高配向性グラファイト上に TANC を真空蒸着したものと、金基板上に[Ag(TANC)]もしくは[Tl(TANC)]を大気下で塗布したものを用いた。励

起光源には He I 共鳴線 (21.2 eV)、He II 共鳴線 (40.8 eV)、MgK $\alpha$  線 (1253.6 eV) を用い、電子エネルギー分析器は SCIENTA SES 100 を用いた。分子軌道計算には Gaussian03 を使用し、計算方法に B3LYP、基底関数に 6-311G(d,p) を用いた。

【結果と考察】図 2 に紫外光電子スペクトル (UPS) を示す。UPS の Onset から見積もった TANC、[Ag(TANC)]、[Ti(TANC)] のバンドギャップはそれぞれ 2.5、0.48、0.68 eV となった。配位化合物のバンドギャップが減少した原因は、TANC に観測されない新たなピーク N<sub>1</sub>、N'<sub>1</sub> が出現したことによる。N<sub>1</sub> は Ag 5s 軌道から TANC の LUMO へ、N'<sub>1</sub> は Ti 6p から TANC の LUMO への電荷移動に由来するピークであると考えられる。

イオン化断面積の励起エネルギー依存性から、[Ag(TANC)] における  $\pi$  軌道と d 軌道の混成状態を検討した (図 3)。フェルミ準位付近では、励起光のエネルギーを大きくすればするほど、N<sub>1</sub> の強度が小さくなるという結果が得られた。励起光源に 21.2 eV を用いた場合、C 2p と Ag 4d の光イオン化断面積の比は 1 : 2.71、1253.6 eV を用いた場合 1 :  $5.89 \times 10^2$  であることから、N<sub>1</sub> を形成する電子は Ag 4d 由来ではあっても、ほぼ完全に TANC の LUMO へ移動しているものと考えられる。すなわち、この系での  $\pi$ -d 相互作用は小さいことを示唆している。同様に TANC の LUMO と Ti 5d の混成状態を検討したが、 $\pi$ -d 相互作用は小さいことが明らかとなった。

図 4 に [Ti(TANC)] の Ti 4f スペクトルを示す。Ti 4f ピークの化学シフトから、Ti は 1 価であると考えられる。すなわち、TANC は -1 価となっていることを意味しており、[Ti(TANC)] の UPS と分子軌道計算から得られた (TANC)<sup>-1</sup> の理論スペクトルがよく一致していることから裏付けられる。

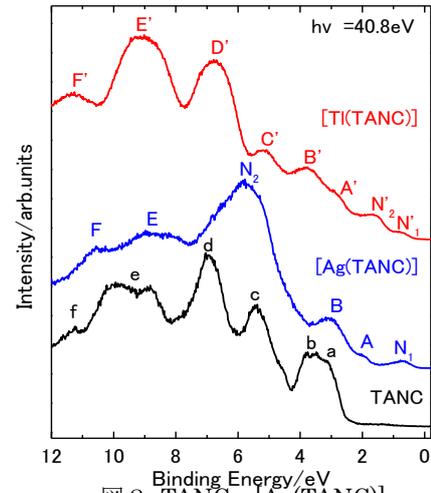


図 2 TANC、[Ag(TANC)]、[Ti(TANC)] の UPS

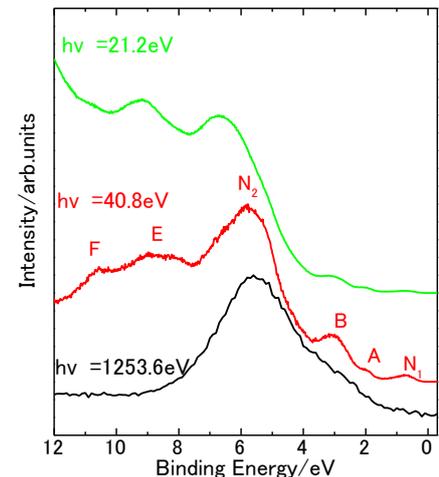


図 3 励起光のエネルギーを変化させて測定した [Ag(TANC)] の光電子スペクトル

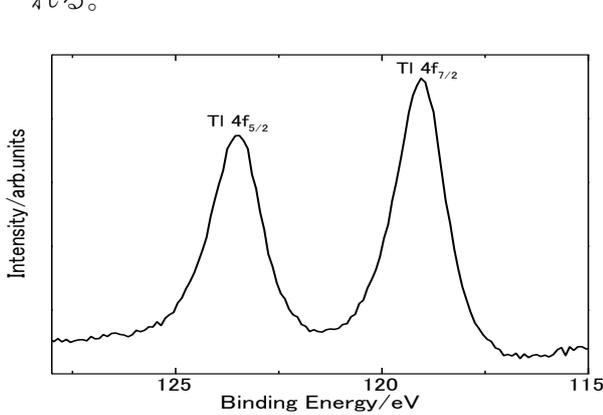


図 4 [Ag(TANC)] の Ti 4f の XPS

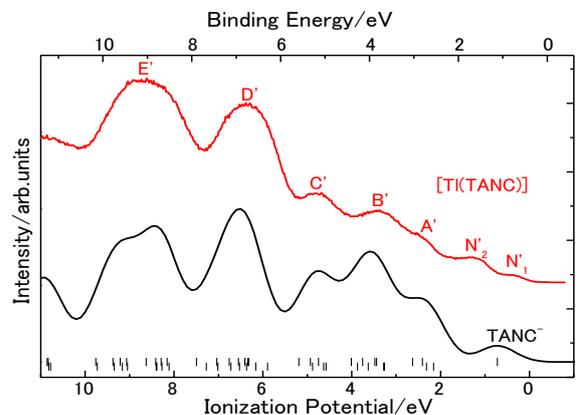


図 5 [Ti(TANC)] の UPS と (TANC)<sup>-1</sup> の理論スペクトル

グラフェン及び芳香族炭化水素への酸素分子の相互作用に関する理論研究

(阪大院理) 木下啓二、伊藤章、吉村翔平、川上貴資、北河康隆、山中秀介、奥村光隆

Theoretical studies on the interaction of oxygen molecule to graphene and aromatic hydrocarbons.

(Graduate School of Science, Osaka University) Keiji Kinoshita, Akira Ito, Shohei Yoshimura,

Takashi Kawakami, Yasutaka Kitagawa, Shusuke Yamanaka, Mitsutaka Okumura

【序】グラフェンは炭素原子から成る6員環が縮合した単原子層のシートであり、種々の特異な電子物性を発現することが期待される。化学修飾により電子物性を制御する試みとして、榎らはグラフェンをチャンネル材料として用いた電界効果トランジスタ(FET)を酸素ガスに曝露する実験を行い、分子状酸素が吸着脱離することを報告している[1]。実験で用いるグラフェンは様々な種類の格子欠陥やジグザグ端等の部分構造がラジカル性を持つと考えられている。本研究ではグラフェンへの酸素分子の吸着可能性を検討するため、部分構造のラジカル性に着目して量子化学計算を行った。閉殻構造の例としてピレンをモデルとして用いたところ、三重項酸素は吸着しないという計算結果を得た[2]。そこで、強いラジカル性をもつフェナレニルについて調べた。図1に示したようにフェナレニルのラジカル軌道である SOMO(半占軌道)と酸素分子の $\pi^*$ 軌道が1位の炭素上で相互作用すると考え、吸着の可能性を探った。溶液中のフェナレニルは酸素との反応により1-フェナレノンを生じることや二量化することが知られているが、本研究では真空中を仮定し、反応経路の探索を行った。

【計算結果】B3LYP、LC-BLYP、 $\omega$ B97XD等を用いてフェナレニルに酸素分子が吸着し、1-フェナレノンを生じするまでの反応経路探索を行った。その結果、3つの遷移状態(TS)を経る反応経路が見つかった。この反応のエネルギープロファイルを図2に示す。それぞれのTSでの活性化障壁はそれぞれ約15、3、40kcal/mol程度である。特にTS3のエネルギーが高いため室温下ではTS3を超えて反応が起こりにくいと推定される。また安定構造としては、最も安定なPSと、それより弱い吸着状態であるIM1とIM2が得られた。以上から酸素分子は結合が切れることなくグラフェン上のラジカル性が大きな部分構造へ吸着する可能性が示された。

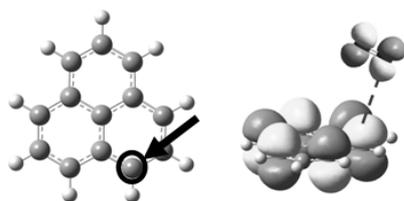


図1.左はフェナレニルの1位の炭素原子。右はフェナレニルの SOMO と酸素分子の $\pi^*$ の相互作用。

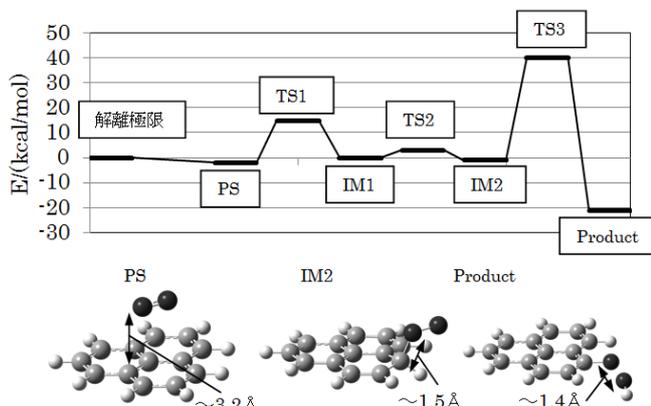


図2.UCL-BLYPでのフェナレニル-O<sub>2</sub>の相互作用のエネルギープロファイル(PS:物理吸着、TS:遷移状態、IM:中間体)

次に、フェナレニル骨格を部分構造として持つようなグラフェンのモデルとして、図3に示す芳香族炭化水素( $n=0\sim 5$ )への酸素吸着の可能性を検討した。このような分子は一重項ビラジカルとなり、フェナレニルと同様の振る舞いが期待できる。また、実際の計算でも site1 に局在化した半占軌道を持つ。このことから site1 に対する酸素分子の吸着構造の有無をしらべ、その際の安定性を計算した ( $\omega$ B97XD)。その結果を表1の  $E_{\text{ads1}}$  に示す。 $n=0$  では酸素分子を吸着した際のエネルギーは不安定となっているのに対して、 $n \geq 1$  では安定化している。これは、 $n=0$  では電子状態が開殻構造となるのに対して、 $n \geq 1$  では開殻一重項状態となることに関連していると考えられる。また、このような構造の分子では対称な部位にももう一つの吸着サイトを持つ(site2)。ここに2つ目の酸素分子を吸着させた際の吸着エネルギーが  $E_{\text{ads2}}$  である。これも  $n=0$  では不安定化し、さらに  $n \geq 1$  では  $E_{\text{ads1}}$  と比べて大きく安定化している。

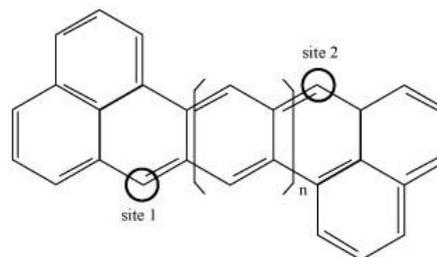


図 3.フェナレニル骨格を持つ芳香族炭化水素。(n=0~5)

【考察】以上の結果からフェナレニル、さらにフェナレニル骨格を持つ芳香族炭化水素のラジカル性を持つ部分構造への酸素分子吸着の可能性が示唆された。これは酸素分子の基底状態が三重項であり、ラジカル軌道との相互作用をしやすいためであると考えられる。さらに、複数のラジカルサイトを持つ分子では2つ目以降の吸着に関して相乗効果が期待できることも分かった。この結果はグラフェンが持つ欠陥構造やジグザグ端への酸素分子の吸着可能性を示すものである。またこの際、酸素分子の結合は切れることが無いため、榎らの実験で熱によって可逆的に脱着することとも対応する。当日は電子状態の詳細についても報告する。

表 1. 酸素分子のフェナレニル骨格を持つ芳香族炭化水素への吸着エネルギー。

$E_{\text{ads1}}(\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1})$ は site1 に酸素分子が吸着する際のエネルギー

$E_{\text{ads1}} = E_{\text{hydrocarbon-O}_2} - E_{\text{hydrocarbon}} - E_{\text{O}_2}$ を、 $E_{\text{ads2}}(\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1})$ はさらに site2 に酸素分子が吸着する際のエネルギー  $E_{\text{ads2}} = E_{\text{hydrocarbon-2O}_2} - E_{\text{hydrocarbon}} - 2E_{\text{O}_2}$ を表わす。

	n=0	1	2	3	4	5
$E_{\text{ads1}}$	8.20	-0.78	-3.35	-3.93	-3.74	-3.41
$E_{\text{ads2}}$	9.11	-5.76	-9.64	-10.06	-8.95	-6.96

[1]Y. Sato, K. Takai, T. Enoki, Nano Lett. **11**, 3468 (2011), [2]K. Kinoshita, T. Saito, A. Ito, T. Kawakami, Y. Kitagawa, S. Yamanaka, K. Yamaguchi, M. Okumura, Polyhedron **30**, 3249 (2011)

## 2P-058

### ルブレンにおける空間的広がり大きい原子軌道様の非占有準位

(阪大院・理) 森川高典、上羽貴大、寺脇理恵、北河康隆、奥村光隆、加藤浩之、山田剛司、宗像利明

The Spatially-Spread and Atomic-like Unoccupied Molecular Orbital of Rubrene  
(Osaka Univ.) Morikawa Takanori, Ueba Takahiro, Terawaki Rie, Kitagawa Yasutaka,  
Okumura Mitsutaka, Kato Hiroyuki, Yamada Takashi, Munakata Toshiaki

【序】近年、有機半導体を用いたデバイスが盛んに研究されており、薄膜と基板界面での電子状態への注目が高まっている。そこで我々は、HOPG 基板上に蒸着したルブレン薄膜に対して 2 光子光電子(2PPE)分光法による測定を行ったところ、分子の非占有準位と基板の鏡像準位(IPS)がきわめて強く相互作用をしていることが明らかになった[1]。IPS は表面平行方向に非局在化した準位であるため対称性が高く、同じく対称性の高い軌道と相互作用することが考えられる。しかし、通常高いエネルギーにある非占有分子軌道は節が多く、IPS と相互作用することは期待できない。そこで、量子化学計算と実験結果を組み合わせ、ルブレンのどのような軌道が IPS との相互作用に参与しているのか検討した。

【実験】 2PPE: 光源には Ti:Sa laser の第 2 高調波(パルス幅 100fs、繰り返し周波数 76 MHz、エネルギー 2.95 eV)および第 3 高調波(同 100 fs、76 MHz、4.28 eV~4.43 eV)を用い、超高真空チャンバー内の試料に集光した。表面垂直方向に放出された光電子を、エネルギー分解能 20 meV のアナライザー(VG:CLAM4)で検出した。HOPG は大気中で劈開後、超高真空中で 680 K、50 h 程度加熱して清浄化した。ルブレンの蒸着および測定は室温で行った。被覆率は、HOPG 基板上の IPS の蒸着量変化から規定した。

【量子化学計算】ルブレンは単結晶中ではテトラセン環が平面の構造、気相ではねじれたベント構造をとる。平面構造に対しては X 線結晶構造を、ベント構造に対しては B3LYP/4-31G で最適化したものを初期構造として、それぞれ MP2/4-31G レベルで最適化した。それぞれの構造に対して振動数解析を行って安定構造であることを確認した後、B3LYP/6-31++G\*\* レベルで計算を行い、エネルギーおよび分子軌道を得た。

【結果と考察】 Fig.1 に 0.8 ML のルブレン蒸着膜に対して得られた UPS および 2PPE スペクトルを示す。ルブレン分子の HOMO から非占有準位 Ln への共鳴励起による大きなピークが観測さ

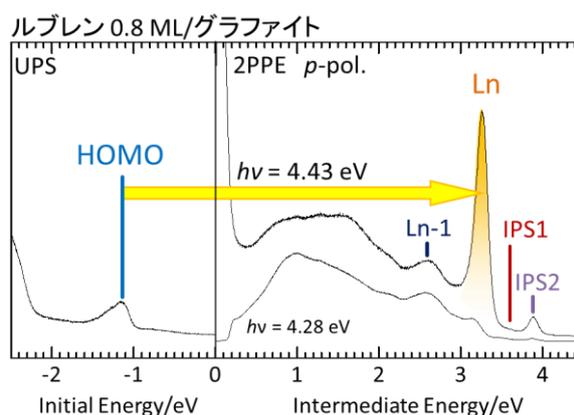
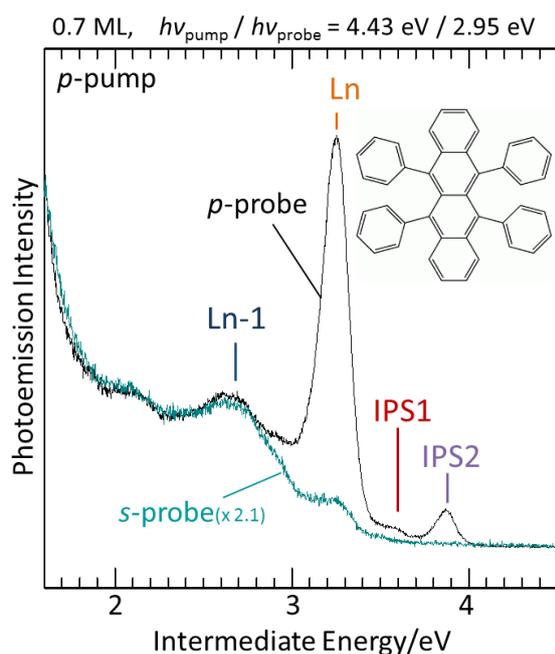


Fig. 1 0.8ML ルブレン蒸着膜に対する紫外光電子分光(UPS、左)および 2PPE スペクトル(右)。

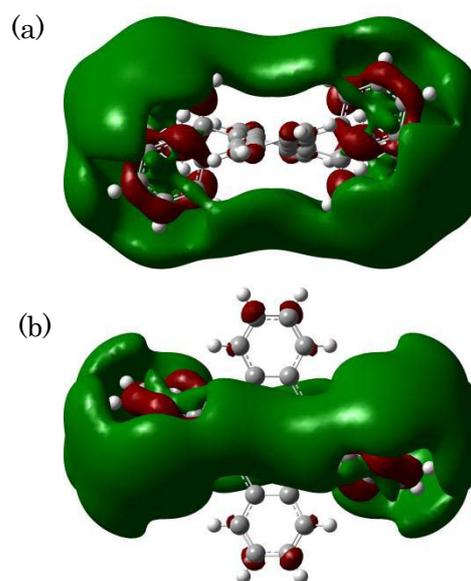
れている。この共鳴ピークについては、膜厚依存および偏光依存 1-color 2PPE の結果から、基板上の IPS と非占有準位 Ln の混成により、IPS を介した分子励起が起こっているために大きく増強されていることが明らかになっている[1]。また、ポンプ-プローブの偏光を変えて 2 色での 2PPE 測定を行った結果を Fig.2 に示す。s 偏光プローブでは IPS が完全に消え、Ln は p 偏光に比べて非常に弱くなっている。IPS は基板表面外側の鏡像静電ポテンシャルに由来する、表面平行方向に広がった準位で、検出光の入射面に対して偶対称性を持っている。光電子が平面波とすると、その波動関数は偶対称性であるので、s 偏光プローブ(奇対称性)では遷移双極子モーメントがゼロになり観測できないことが説明できる。Ln も s 偏光で弱くなったため、IPS と同様に高い対称性を持っていると考えられる。一方、孤立したルブレン分子に対する量子化学計算により、ルブレンのフェニル基方向に広がった節の少ない、巨大な原子軌道様の分子軌道が得られた(Fig.3)。この軌道は観測された Ln とエネルギーが近く、入射面に対して偶対称性を持ちうるため、IPS と同様の偏光依存性を示すことが説明できる。分子全体に広がった対称性の高い原子様軌道は、フラーレンにおいて Superatom Molecular Orbital(SAMO)として知られており[2]、また、分子の Rydberg 準位と見ることもできる。非占有準位を観測する手法が少ないためあまり考慮されてこなかったが、このような軌道は分子の高い非占有準位に一般的に存在するものである可能性がある。



**Fig. 2** 0.7 ML ルブレン蒸着膜に対するプローブ偏光依存 2-color 2PPE スペクトル。s 偏光プローブの強度は、2.7 eV 以下の領域で p 偏光プローブとピークが重なるように補正してある。挿入図はルブレンの構造。

#### 【参考文献】

- [1] J. Park, T. Ueba, R. Terawaki, T. Yamada, H. S. Kato, T. Munakata, *J. Phys. Chem. C* **116**, 5821 (2012).  
 [2] Min Feng, Jin Zhao, and Hrvoje Petek, *Science* **320**, 359 (2008).



**Fig. 3** 孤立したベント構造のルブレン分子に対する量子化学計算(B3LYP/6-31++G\*\*)により得られた SAMO。(a)分子長軸方向(b)Fig.2 の挿入図の方向から見た図。

2P059

## 周波数変調 AFM による イオン液体/ルブレ単結晶電気化学界面の高分解能局所構造観察

(阪大院基礎工<sup>1</sup>, 阪大産研<sup>2</sup>)

原 援又<sup>1</sup>, 原田 朋宏<sup>1</sup>, 今西 哲士<sup>1</sup>, 横田 泰之<sup>1</sup>, 植村 隆文<sup>2</sup>, 竹谷 純一<sup>2</sup>, 福井 賢一<sup>1</sup>

### High resolution observation at the potential-applied ionic liquid/rubrene single crystal interface

(Grad. School Engineer. Sci. Osaka Univ.<sup>1</sup>, ISIR, Osaka Univ.<sup>2</sup>)

H. Hara<sup>1</sup>, T. Harada<sup>1</sup>, A. Imanishi<sup>1</sup>, Y. Yokota<sup>1</sup>, T. Uemura<sup>2</sup>, J. Takeya<sup>2</sup>, K. Fukui<sup>1</sup>

#### 【序】

近年、有機電界効果トランジスタ(OFET)を始めとした、軽量、柔軟、低コストなど、有機材料の特徴を生かした電子デバイスの実用化が検討されている。特にルブレ単結晶半導体とイオン液体を利用した電気化学 OFET は、イオン液体/ルブレ界面に電気二重層を形成することで低電力の高速動作が可能となることが分かっており<sup>[1]</sup>、この界面の微視的理解により更なる性能向上が期待される。これまで、我々は周波数変調原子間力顕微鏡(FM-AFM)を用いて、イオン液体中でグラファイトやマイカなど原子レベルで平均かつ均質な表面上にイオン液体分子からなる固体的な構造が不均一な厚みで形成することを明らかにしており<sup>[2]</sup>、このような構造がルブレとの界面でも形成しているかを明らかにし、OFET 動作への影響を検討する必要があると考えた。そこで本研究では FM-AFM を用いてイオン液体/ルブレ単結晶界面の局所構造の観察を行った。さらに、実際のトランジスタ動作環境下における界面について知見を得るため、電気化学 FM-AFM を用いて界面状態の印加電圧依存性を検討した。

#### 【実験】

実験には、Agilent Technology 製の AFM: PicoScan2500 をベースとして開発した EC-FM-AFM<sup>[3]</sup>を用いた。試料は、ガラス基板に貼り付けたルブレ単結晶に BMIM-TFSI イオン液体を滴下したものを使用し、カンチレバーは背面 Au コートの Si 製カンチレバー(PPP-NCHAuD、NanoSensors、バネ定数 40 N/m)を用いて測定した。EC-FM-AFM の場合には、動作電極として金基板上にルブレを貼り合わせたものを用い、参照電極と対電極にはそれぞれアニール処理後の金線と白金線を用いた(図 1)。

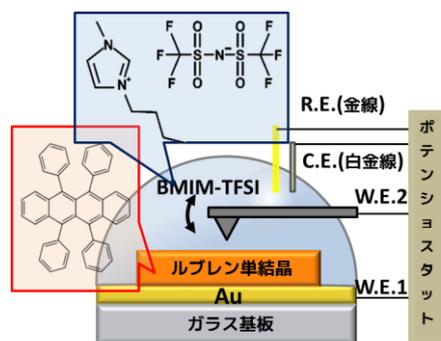


図 1. 電気化学環境下での FM-AFM 測定

#### 【結果と考察】

大気中観察でほとんどステップが観測できない平坦なルブレ単結晶を、典型的なイオン液体である BMIM-TFSI 中で FM-AFM 観察を行った。すると、広領域でルブレ 1 層分に対応する 1.4 nm のステップ構造が多数観察された(図 2(a))。また、狭領域では分子スケールの周期構造が観察され(図 2(b))、この周期構造はルブレ結晶の分子配列と良い一致を示した(図 2(c)、(d))。この像は、湊らによる超高真空中の NC-AFM によるルブレ単結晶表面の観察結果とも良く対応する<sup>[3]</sup>。よって、FM-AFM で観察されているのはルブレ表面であり、グラファイトやマイカ上で確認されたようなイオン液体の固体的な層は、ルブレとの界面には形成していないと考えられる。

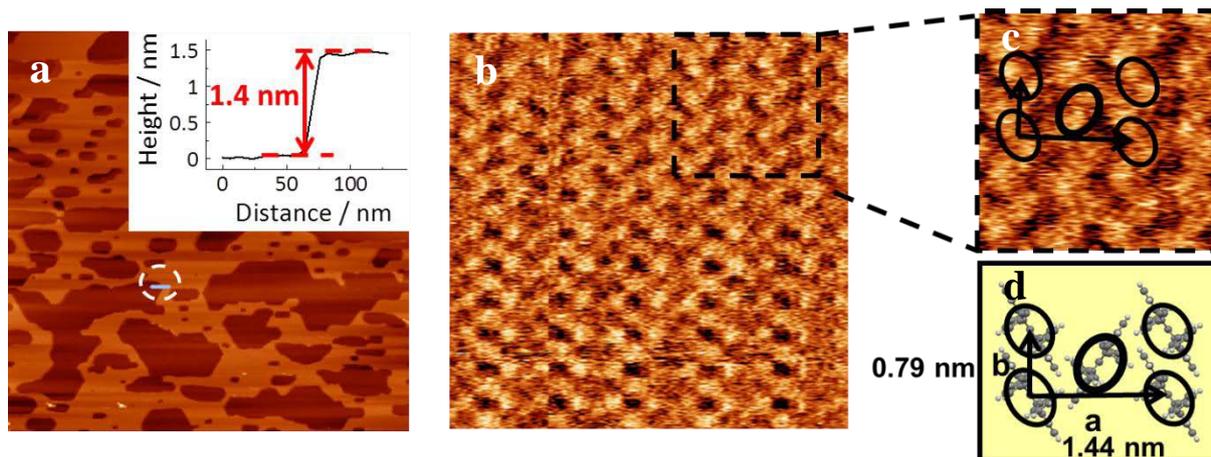


図 2. BMIM-TFSI/ルブレ(001)界面の FM-AFM topography 像。(a)  $3 \times 3 \mu\text{m}^2$ ,  $A_{p-p} = 1.41 \text{ nm}$ ,  $\Delta f = +100 \text{ Hz}$ 、(b)  $8 \times 8 \text{ nm}^2$ ,  $A_{p-p} = 1.37 \text{ nm}$ ,  $\Delta f = +500 \text{ Hz}$ 、(c) (b)の拡大像、(d) ルブレ単結晶(001)面の分子配列

探針を基板方向に接近させた時の周波数シフトの距離に対する変化(フォースカーブ)を測定すると、固液界面の溶媒和構造を起源としてしばしばみられる振動力が観察された(図 3)。このピーク間隔は BMIM-TFSI のイオンペアの大きさにほぼ対応しており、界面付近でイオンペアからなる“液体的な”層が少なくとも 3 層程度あることを示唆している。グラファイトやマイカとの界面では、イオンペアからなる層は固体的で、探針は界面までは達することが困難であり、このような振動力は観察されない。このような差異の重要な起源がルブレのイオン液体中への溶出であることが明らかとなってきた。

全く平坦なルブレ単結晶から始めて、界面形成から 1 日後に図 2(a)のような穴あき構造ができるということは、ルブレがイオン液体中に溶け出していることを示している。この溶出はゆっくりと進行するが、探針で走査することで促進される様子が同一領域の連続観察などからわかっている。更に、溶出に伴う構造変化が電気化学環境での電位に依存することが EC-FM-AFM 測定(図 1)によって確かめられた。Au 電極を正電位側に振った時のみ顕著な溶出促進が起これ、これが探針の有無に依らない電位で決まる変化であることも確認した。正電位側にして行くと、イオン液体/ルブレ界面のルブレ分子にはホールが誘起されて界面電気二重層を形成する。ホール注入が溶出と関わる可能性について検討している。

本研究は、最先端・次世代研究開発支援プログラムの助成を受けて実施したものである。

## 参考文献

- [1] S. Ono, S. Seki, R. Hirahara, Y. Tominari, and J. Takeya, *Appl. Phys. Lett.* **92**, 103313 (2008).
- [2] Y. Yokota, T. Harada, and K. Fukui, *Chem. Commun.*, **46**, 8627 (2010).
- [3] K. Umeda and K. Fukui, *Langmuir*, **26**, 9104 (2010).
- [4] T. Minato, H. Aoki, H. Fukidome, T. Wagner, and K. Itaya, *Appl. Phys. Lett.* **95**, 093302 (2009).

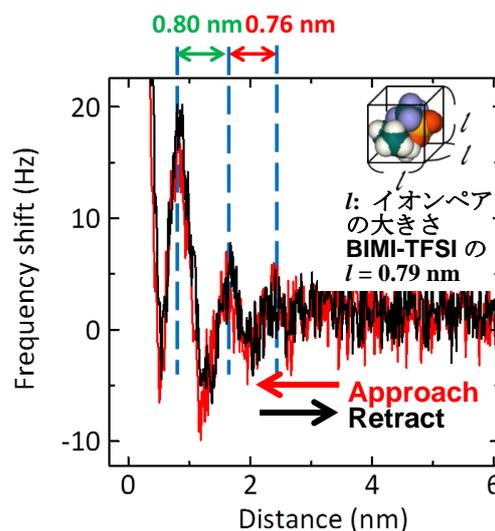


図 3. BMIM-TFSI/ルブレ(001)界面近傍におけるフォースカーブ。 $A_{p-p} = 0.94 \text{ nm}$ 、Approach speed:  $1.6 \text{ nm/s}$

オージェ電子-光電子コインシデンス分光法による

Si(110)-16×2 清浄表面の局所価電子状態の観測

(愛媛大理<sup>1</sup>, KEK-PF<sup>2</sup>, 総研大<sup>3</sup>)

垣内拓大<sup>1</sup>, 佐藤勇輝<sup>1</sup>, 花岡咲<sup>1</sup>, 長岡伸一<sup>1</sup>, 間瀬一彦<sup>2, 3</sup>

Study of Local Valence Electronic States of Si(110)-16×2 Clean Surface by Using  
Auger-Photoelectron Coincidence Spectroscopy

(Ehime Univ.<sup>1</sup>, KEK-PF<sup>2</sup>, The Graduate Univ. of Advanced Studies<sup>3</sup>)

T. Kakiuchi<sup>1</sup>, Y. Sato<sup>1</sup>, S. Hanaoka<sup>1</sup>, S. Nagaoka<sup>1</sup>, K. Mase<sup>2, 3</sup>

【序】 Si(110)-16×2 清浄表面は、エレクトロマイグレーションを用いることによって単一ドメイン構造をとるが、(110)面が他の Si 単結晶面に比べ高い電荷移動度効率を示すことから新規デバイスの基板として注目されている [1]。近年、Si(110)-16×2 清浄表面の最安定構造モデルとして“adatom-buckling (AB) モデル [2]”が提唱されたものの、他のモデルも提案されていて決着がついていない。また、その表面サイトを選別した局所価電子状態の研究例は少ない。そこで本研究では、表面第一層に敏感なオージェ電子-光電子コインシデンス分光法 (Auger-Photoelectron Coincidence Spectroscopy: APECS) を用いて Si(110)-16×2 清浄表面の表面サイトを選別した局所価電子状態を研究したので報告する。

【実験】 Si(110)-16×2 の単一ドメインは、(1) Si(110)ウエハーを $[1\bar{1}2]$ 方向に (横×縦 = 2×30 mm) に切り出し、アセトン、硝酸、純水の順に洗浄、(2) 超高真空下で Si(110)表面を 1400 K 以上に加熱、(3) 1523 K でフラッシングした後、1200 K で 2 秒間アニーリング、60 秒かけて 927 K まで温度を下げ 30 秒間のアニーリング、さらに 827 K で 10 分間のアニール、という手順で作製した。16 × 2 構造は、低速電子線回折 (LEED) で確認した。Si(110)-16×2 の単一ドメインの Si 2*p* 光電子スペクトル (PES)、Si *L*<sub>23</sub> *VV* オージェ電子スペクトル (AES) および、特定サイトの Si 2*p* 光電子と同時に放出された Si *L*<sub>23</sub> *VV* オージェ電子スペクトル (Si-*L*<sub>23</sub> *VV*-Si-2*p* APECS) の測定は、Photon Factory のビームライン 11D に超高真空槽 (到達圧力: 1.9×10<sup>-8</sup> Pa) を設置し、自作の APECS 分光装置 [3] を設置して行った。軟 X 線放射光 (SR) は、表面法線から 84° より入射し、エネルギー (*hν*) は 130 eV に設定した。

【結果と考察】 EEICO 分光装置のダブルパス円筒鏡型電子エネルギー分析器 (DP-CMA) で測定した Si(110)-16×2 シン

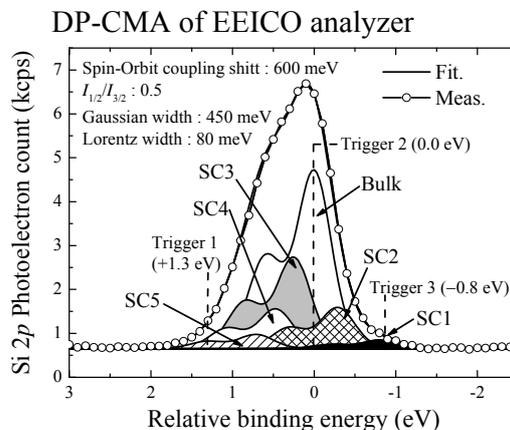


Fig. 1 Si 2*p* photoelectron spectrum obtained from Si(110)-16×2 single domain.

グルドメインの Si 2*p* 光電子スペクトルを Fig.1 に示す。文献[2]を参照し、Voigt 関数を用いて 5 つの表面サイト (SC1-5) とバルクサイトに成分分離した。Fig. 1 中の破線は、Si-*L*<sub>23</sub>VV-Si-2*p* APECS 測定に利用したトリガーシグナル位置 (Trigger 1-3) を示す。Fig. 2 (a)-(c) は、順に Trigger 1 (Relative binding energy (*BE*) = +1.3 eV), 2 (Relative *BE* = 0 eV), 7 (Relative *BE* = -0.8 eV) をトリガーシグナルとして測定した Si-*L*<sub>23</sub>VV-Si-2*p* APECS (●) と通常の Si *L*<sub>23</sub>VVAES (実線) である。Fig. 2 中には、それぞれのトリガー位置における各サイトの光電子強度の割合を多い順に示した。この割合より、Fig. 2(a) は SC4 サイト、(b) は Bulk サイト、(c) は SC1 サイトを選別した Si *L*<sub>23</sub>VV AEs と帰属する。各サイトを選別して測定した Si-*L*<sub>23</sub>VV-Si-2*p* APECS は、異なる運動エネルギー位置にピークを示した。特に、Fig. 2 (c) の SC1 サイトの Si-*L*<sub>23</sub>VV-Si-2*p* APECS は、ピーク位置が通常の Si *L*<sub>23</sub>VVAES やそのほかの Si-*L*<sub>23</sub>VV-Si-2*p* APECS のピーク位置よりも約 1.5 eV 高運動エネルギー (*KE*) 側にシフトし、低 *KE* 側の強度が弱くなっている。この結果は、SC1 サイト近傍に、フェルミ準位に近い位置に状態密度を持つ価電子が局在化していることを示しており、文献 [2] で提案された AB モデルを支持している。次に、Fig. 2(a) SC4 サイト と (b) Bulk サイトのスペクトル構造を詳しく比較するために、各 Si-*L*<sub>23</sub>VV-Si-2*p* APECS をアナライザーのエネルギー分解能の半値幅に固定した同じ数のガウス関数でフィットした。その結果、SC4 サイトの Si-*L*<sub>23</sub>VV-Si-2*p* APECS は、最も高 *KE* 側に現れるピーク (P1) の強度がほかの Si-*L*<sub>23</sub>VV-Si-2*p* APECS よりも強いことが分かった。この結果は、SC4 サイト近傍にフェルミ準位直下に状態密度を持つ価電子であることを示しており、文献 [2] で提案された AB) モデルを支持している。

以上により、Si(110)-16×2 シングルドメインの特定表面サイトに局在化する内殻準位と局所価電子の関係を直接明らかにするとともに、文献[2]で提唱された AB モデルを支持する結果を得た。

以上により、Si(110)-16×2 シングルドメインの特定表面サイトに局在化する内殻準位と局所価電子の関係を直接明らかにするとともに、文献[2]で提唱された AB モデルを支持する結果を得た。

【参考文献】 [1] Y. Yamada *et al.*, 表面科学 **29**, 401 (2008), [2] K. Sakamoto *et al.*, Phys. Rev. B **79**, 045304 (2007). [3] T. Kakiuchi *et al.* J. Vac. Soc. Jpn. **51**, 749 (2008).

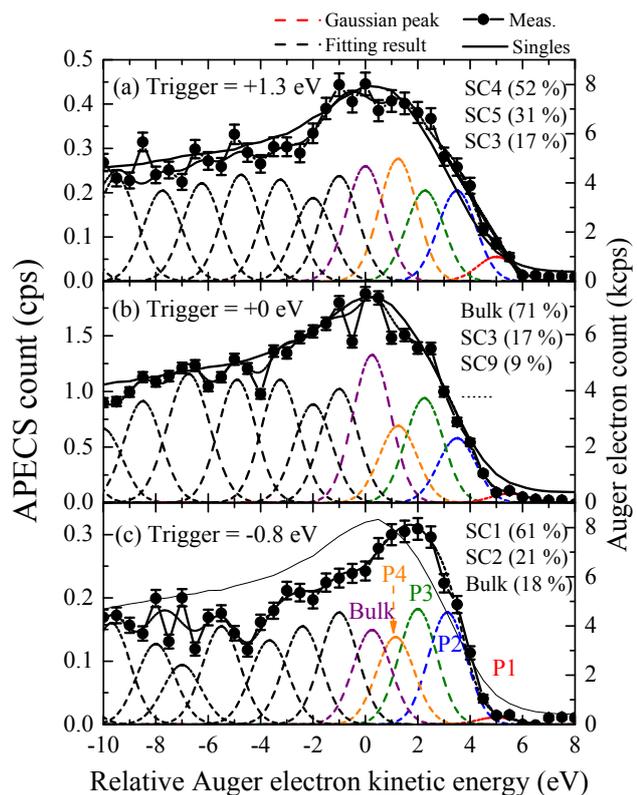


Fig. 2 Si-*L*<sub>23</sub>VV-Si-2*p* APECS obtained from Si(110)-16×2 single domain.

2P061

## メタンスルホン酸アニオンを含む 4,4'-ビピリジン架橋型金属錯体の合成と吸着特性

(北大院環境科学<sup>1</sup>, 北大電子研<sup>2</sup>, JST さきがけ<sup>3</sup>)

石橋秀規<sup>1</sup>, 野呂真一郎<sup>1,2,3</sup>, 久保和也<sup>1,2</sup>, 中村貴義<sup>1,2</sup>

### Synthesis and Gas Adsorption Properties of 4,4'-Bipyridine-Bridged Metal Complexes with Methanesulfonate Anions

(Graduate School of Environmental Science, Hokkaido Univ.<sup>1</sup>; Research Institute for Electronic Science,  
Hokkaido Univ.<sup>2</sup>; PRESTO, JST<sup>3</sup>)

Hidenori Ishibashi<sup>1</sup>, Shin-ichiro Noro<sup>1,2,3</sup>, Kazuya Kubo<sup>1,2</sup>, Takayoshi Nakamura<sup>1,2</sup>

【序】これまで、ゼオライトや活性炭など様々な多孔性材料が生み出されたが、構造設計性・多様性に乏しいため精密に吸着挙動を制御する材料としては不向きであった。そこで、近年注目を浴びている材料が多孔性金属錯体である。多孔性金属錯体は、多様な配位数・配位構造を持つ金属イオンと精密化学的修飾が可能な有機架橋配位子を合理的に組み合わせることで、高い構造設計性および多様性を持ち、比較的温和な条件で合成が可能である。また、金属錯体固有の性質である構造柔軟性を利用して、ゲート吸着特性など新規な機能発現が期待できる。多孔性金属錯体合成には、アニオン性のカルボキシレート系配位子か中性のピリジン系配位子を使用するのが一般的であるが、当研究室では吸着特性を精密に制御することを目的に、無機アニオン分子が単座配位した中性ピリジン系配位子架橋型金属錯体に注目している。単座配位した無機アニオン分子は金属と架橋配位子から組み上がる高分子構造を保持した状態で置換可能であることから、無機アニオンの種類や置換度により吸着特性の精密制御が可能となる。これまで、 $[\text{Cu}(\text{PF}_6)_2(4,4'\text{-bpy})_2]_n$  (4,4'-bpy = 4,4'-bipyridine, Fig. 1) の組成を有する2次元金属錯体を合成し、既知の誘導体 $[\text{Cu}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2(4,4'\text{-bpy})_2]_n$ <sup>[1]</sup>と吸着特性を比較した結果、無機アニオン分子の違いにより構造柔軟性が変化することを報告してきた<sup>[2]</sup>。本研究では無機アニオン分子の効果をさらに詳しく調べることを目的に、メタンスルホネートアニオン  $\text{CH}_3\text{SO}_3^-$  を有する4,4'-ビピリジン架橋型金属錯体 $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2(4,4'\text{-bpy})_2]_n$  (**1**) と $[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2(4,4'\text{-bpy})_2]_n$  (**2**) を合成し、その構造および吸着特性について比較・検討したので報告する。

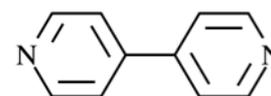


Fig. 1 4,4'-bipyridine  
の分子構造

#### 【実験】

はじめに目的金属錯体の原料である  $\text{M}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$  ( $\text{M} = \text{Cu}, \text{Ni}$ ) の合成を行った<sup>[3]</sup>。メタンスルホン酸  $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$  と  $\text{Cu}_2\text{O}$  または  $\text{Ni}$  を水中で  $100^\circ\text{C}$ 、3時間加熱後、濾過した。濾液を濃縮し、自然蒸発することで原料を得た。次に、 $\text{M}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$  ( $\text{M} = \text{Cu}, \text{Ni}$ ) と 4,4'-bpy を MeOH 中で室温、10分間混合後、濾過・真空乾燥することで、目的金属錯体 **1** と **2** を得た。構造の確認は粉末 X 線回折測定、IR、元素分析にて行った。CO<sub>2</sub> 吸着測定は 195K で行った。

## 【結果と考察】

Table 1 に錯体 **1**, **2** の元素分析の結果を示す。実測値は  $\{[M(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2(4,4'\text{-bpy})_2] \cdot x\text{H}_2\text{O}\}_n$  ( $M = \text{Cu}$ ,  $x = 3.3$ ,  $M = \text{Ni}$ ,  $x = 2.8$ ) の計算値と近い値を示した。Fig. 2 に **1** 及び  $[\text{Cu}(\text{A})_2(4,4'\text{-bpy})_2]_n$  ( $\text{A} = \text{PF}_6^-$  or  $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ ) の 195K における  $\text{CO}_2$  吸脱着等温線を示す。すべての金属錯体で 2 段階の吸着過程が観測された。低相対圧側での 1 段階目の吸着は金属錯体骨格中に形成されたマイクロ孔への吸着、高相対圧側での 2 段階目の吸着は吸脱着

ヒステリシスがあることから構造転移を伴ったゲート吸着であると考えられる。興味深いことに、2 段階目の吸着開始圧力は  $\text{A} = \text{PF}_6^-$  と  $\text{A} = \text{CF}_3\text{SO}_3^-$ ,  $\text{CH}_3\text{SO}_3^-$  で異なっていた。これは、金属錯体の柔軟性に起因するものである。つまり、 $\text{A} = \text{PF}_6^-$  の金属錯体に比べて  $\text{A} = \text{CF}_3\text{SO}_3^-$ ,  $\text{CH}_3\text{SO}_3^-$  の金属錯体はスルホネートの酸素原子を介した分子間水素結合形成により構造柔軟性が低下していることを示している。一方、 $\text{A} = \text{CF}_3\text{SO}_3^-$ ,  $\text{CH}_3\text{SO}_3^-$  の金属錯体はほぼ同程度の構造柔軟性であることが示唆され、金属錯体の構造柔軟性にはスルホネートアニオンの  $\text{CF}_3$  基・ $\text{CH}_3$  基よりも  $\text{SO}_3$  基が強く寄与している可能性が高い。以上、元素分析・吸着測定の結果から、今回合成した **1** は  $[\text{Cu}(\text{A})_2(4,4'\text{-bpy})_2]_n$  ( $\text{A} = \text{PF}_6^-$  or  $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ ) に類似の 2 次元構造をとっていると推測される (Fig. 3)。

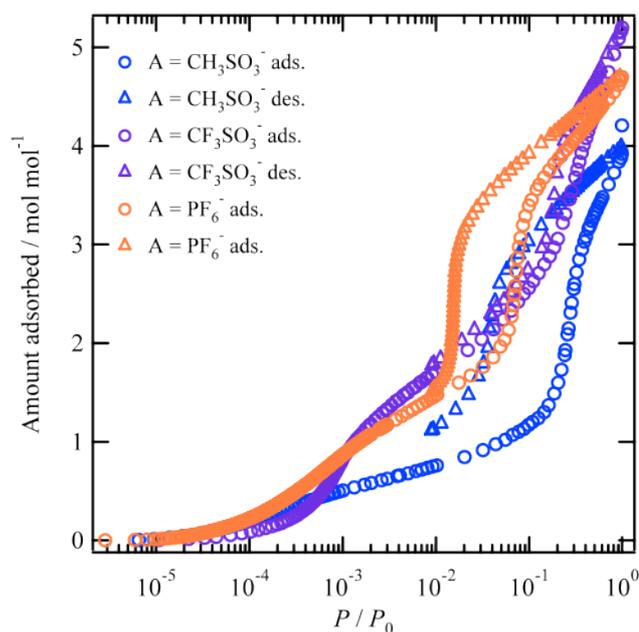
当日は  $[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2(4,4'\text{-bpy})_2]_n$  の吸着測定結果についても発表する予定である。

## 【参考文献】

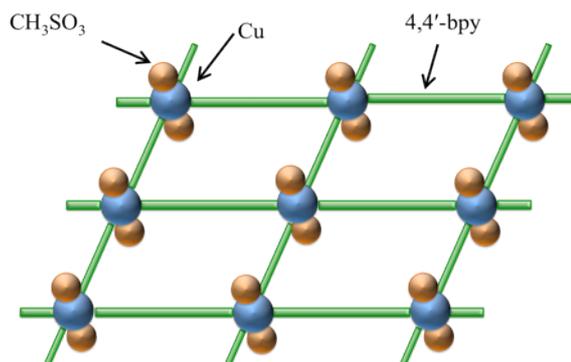
- [1] A. Kondo, et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, *133*, 10512-10522. [2] S. Noro, et al., submitted.  
 [3] M. Wang, et al., *J. Therm. Anal. Cal.*, **2009**, *98*, 801-806.

**Table 1** 元素分析結果

	Calc. (%)	Found (%)
<b>1</b> $\text{D}3.3\text{H}_2\text{O}$		
C	42.26	41.54
H	4.61	4.38
N	8.96	8.81
<b>2</b> $\text{D}2.8\text{H}_2\text{O}$		
C	43.22	43.20
H	4.54	4.48
N	9.16	9.15



**Fig. 2** 195K における  $\text{CO}_2$  吸脱着等温線



**Fig. 3** 錯体 **1** の推定構造

## 含フッ素アニオンを有する二次元層状水酸化銅の合成と物性

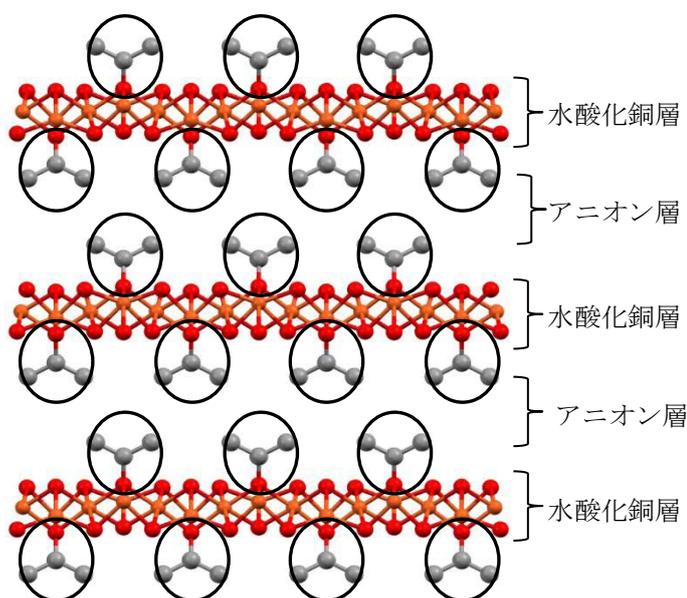
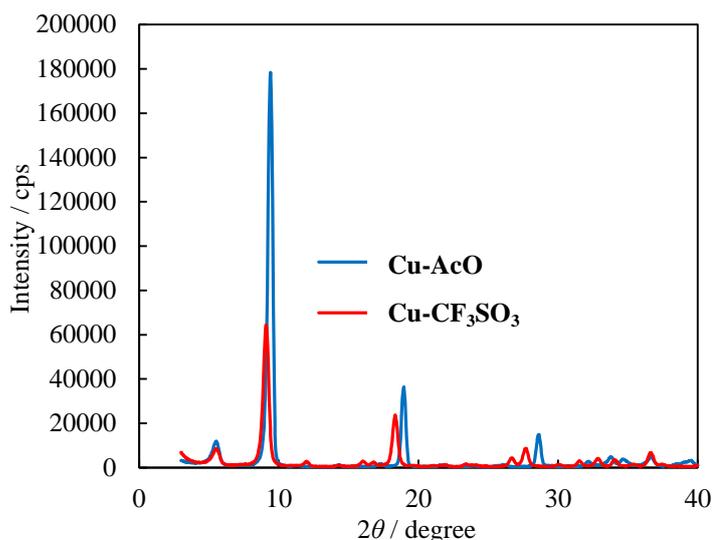
(北大院環境科学<sup>1</sup>, 北大電子研<sup>2</sup>, JST さきがけ<sup>3</sup>)武藤雄一<sup>1</sup>, 野呂真一郎<sup>1,2,3</sup>, 久保和也<sup>1,2</sup>, 中村貴義<sup>1,2</sup>

## Synthesis and Properties of Two-Dimensional Layered Copper Hydroxides with Fluorinated Anions

(Graduate School of Environmental Science, Hokkaido Univ.<sup>1</sup>; Research Institute for Electronic Science, Hokkaido Univ.<sup>2</sup>; PRESTO, JST<sup>3</sup>) Yuichi Muto<sup>1</sup>, Shin-ichiro Noro<sup>1,2,3</sup>, Kazuya Kubo<sup>1,2</sup>, Takayoshi Nakamura<sup>1,2</sup>

【緒言】 $[\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{X}]_n$  ( $\text{X}$  = アニオン)の組成をもつ二次元層状水酸化銅は、図 1 のように磁性を担う水酸化銅層と置換可能なアニオン  $\text{X}$  が存在する層とが交互に積層した層状化合物である。この化合物はアニオンの種類に依存した磁気特性を示すことから、これまで磁性に関する研究が数多く行われてきた<sup>[1]</sup>。一方で、磁性以外の他の物性を付与した例は非常に限られている。本研究では、この層状化合物に構造変化を伴うガス吸着特性 (ゲート吸着特性) を付与するために、 $\text{X}$  として分子間相互作用を弱める効果をもつ含フッ素トリフレートアニオン  $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$  を含む二次元層状水酸化銅を新規に合成し、その構造と吸着特性について検討を行ったので報告する。

【実験方法】原料である  $[\text{Cu}_2(\text{OH})_3(\text{AcO}) \cdot \text{H}_2\text{O}]_n$  (**Cu-AcO**) は過去の文献に従って合成した<sup>[2]</sup>。**Cu-AcO** 0.8 mmol を蒸留水 100 mL に懸濁させた後  $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Na}$  50 mmol を加え、攪拌しながら 4 h 反応を行った。得られた固体を濾過・洗浄した後、2 h 真空乾燥を行いアニオン置換体 **Cu-CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>** を得た。構造は粉末 X 線回折測定、IR で確認した。CO<sub>2</sub> 吸着測定は 195K で行った。

Fig. 1 二次元層状水酸化銅 $[\text{Cu}_2(\text{OH})_3(\text{AcO})]_n$ の結晶構造Fig. 2 **Cu-AcO** と **Cu-CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>** の XRD パターン

構造は粉末 X 線回折測定、IR で確認した。CO<sub>2</sub> 吸着測定は 195K で行った。

【結果と考察】アニオン置換反応の進行は IR スペクトル測定から確認した。**Cu-AcO** は  $1557\text{ cm}^{-1}$  と  $1412\text{ cm}^{-1}$  に  $\text{AcO}^-$  アニオン由来の  $\text{CO}_2$  逆対称伸縮と対称伸縮吸収を示した。**Cu-CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>** では  $1288\text{ cm}^{-1}$  と  $1186\text{ cm}^{-1}$  に  $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$  アニオンが  $\text{Cu}^{2+}$  カチオンに配位したことにより分裂したと考えられる  $\text{SO}_3$  逆対称伸縮、 $1027\text{ cm}^{-1}$  に  $\text{SO}_3$  対称伸縮吸収が観察され、 $\text{AcO}^-$  から  $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$  へのアニオン置換が進行していた。一方、 $\text{AcO}^-$  アニオン由来の  $\text{CO}_2$  逆対称伸縮 ( $1558\text{ cm}^{-1}$ ) と対称伸縮吸収 ( $1404\text{ cm}^{-1}$ ) も強度は弱いが見られることから、層間に  $\text{AcO}^-$  が一部残存していると考えられる。次に層状構造の形成を確認するために、粉末 XRD パターンを測定・比較した (Fig. 2)。低角側の強度の最も強いピーク ( $2\theta = 9.42^\circ$ ) から **Cu-AcO** の層間距離は  $9.39\text{ \AA}$  と見積もられ、この値は過去の文献値と一致した<sup>[1]</sup>。アニオン置換後の **Cu-CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>** においても  $2\theta = 9.10^\circ$  の強度の最も強いピークとその高次のピークが観測されたことから、層状構造の形成が示唆された。これらのピーク位置は **Cu-AcO** よりも低角側にシフトしており、アニオン置換により層間が広がったことを示している。**Cu-CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>** の低角側のピーク位置から層間距離は  $9.70\text{ \AA}$  と算出できた。 $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$  は  $\text{AcO}^-$  よりも分子サイズが大きいため、アニオン置換による層間距離の拡張は妥当な結果である。

Fig. 3 に  $100^\circ\text{C}$  真空乾燥後の **Cu-AcO** と **Cu-CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>** の  $195\text{K}$  における  $\text{CO}_2$  吸脱着等温線を示す。**Cu-AcO** は  $\text{CO}_2$  ガスをほとんど吸着せず、骨格中に細孔を持たないことが明らかとなった。一方で、**Cu-CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>** は相対圧 0.5 付近までは  $\text{CO}_2$  ガスを吸着しなかったが、それ以上の圧力で吸着量の増加がみられた。また、大きな吸脱着ヒステリシスがあることから、今回合成した **Cu-CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>** は層間距離の拡張を伴うゲート吸着特性を持つことが示唆された。発表当日は、他の合成法により得られたアニオン置換体との比較及び磁気特性についても発表する予定である。

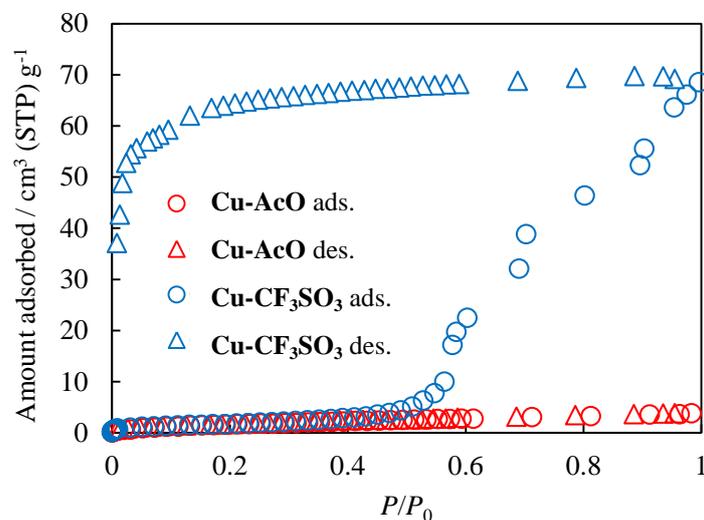


Fig. 3  $195\text{K}$  における  $\text{CO}_2$  吸脱着等温線

#### 【参考文献】

- [1] W. Fujita, K. Awaga, T. Yokoyama, *App. Clay Sci.*, **1999**, *15*, 281-303.  
 [2] S. Yamanaka, T. Sako, M. Hattori, *Chem. Lett.*, **1989**, *10*, 1869-1872.

## 多孔性2次元Cu金属錯体の飽和・不飽和炭化水素吸着特性

(北大院環境科学<sup>1</sup>, 北大電子研<sup>2</sup>, JSTさきがけ<sup>3</sup>)長谷川啓<sup>1</sup>、野呂真一郎<sup>1,2,3</sup>、久保和也<sup>1,2</sup>、中村貴義<sup>1,2</sup>

## Saturated and Unsaturated Hydrocarbons Adsorption Measurement of a Porous Two-Dimensional Cu Metal Complex

(Graduate School of Environmental Science, Hokkaido Univ.<sup>1</sup>; Research Institute for Electronic Science, Hokkaido Univ.<sup>2</sup>; PRESTO, JST<sup>3</sup>)Kei Hasegawa<sup>1</sup>, Shin-ichiro Noro<sup>1,2,3</sup>, Kazuya Kubo<sup>1,2</sup>, Takayoshi Nakamura<sup>1,2</sup>

【緒言】均一な細孔をもった多孔性金属錯体は、中心金属と有機配位子を自在に組み合わせて細孔の大きさや形状・表面極性などを多様かつ精密にコントロールできることから、混合物から目的分子のみを高選択的に取り除くことができる分離材料への応用が検討されている。我々は現在、形状・沸点の非常によく似た炭素数の等しい飽和炭化水素と不飽和炭化水素の高選択的分離材料の開発を目指して研究を行っている。今回、*trans*-1,4-cyclohexanedicarboxylate (*trans*-1,4-*chdc*<sup>2-</sup>)あるいは1,4-benzenedicarboxylate (1,4-*bdc*<sup>2-</sup>)の有機配位子を有する多孔性2次元Cu金属錯体  $[\text{Cu}_2(\text{L})_2]_n$  (L = *trans*-1,4-*chdc*<sup>2-</sup> (**1**) and 1,4-*bdc*<sup>2-</sup> (**2**))に着目した (Fig.1)<sup>[1,2]</sup>。

**1**及び**2**はどちらもpaddle-wheel型2核Cuユニットが有機配位子によって架橋された2次元構造を有し、それらが積層することによりマイクロ孔を形成している。**1**では非芳香族有機配位子、**2**では芳香族有機配位子が細孔壁面を形成しているため、飽和炭化水素・不飽和炭化水素に対して異なる吸着特性が発現する可能性がある。そこで本研究では、異なる細孔壁面を有する**1**と**2**のC6炭化水素 (*n*-ヘキサン (沸点: 69°C、kinetic diameter: 4.3 Å)、1-ヘキセン (沸点: 63°C、kinetic diameter: 4.3 Å)) 吸着特性の検討を行った。

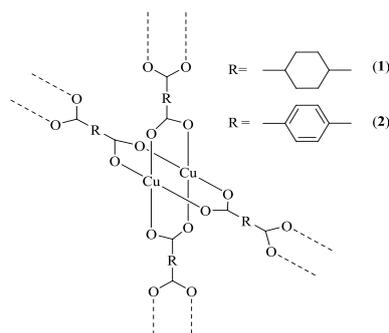


Fig. 1  $[\text{Cu}_2(1,4\text{-chdc})_2]$  (**1**)と  
 $[\text{Cu}_2(1,4\text{-bdc})_2]$  (**2**)の構造

【実験】 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (1.00 g, 4.00 mmol) のMeOH溶液 (30 ml) に*trans*-1,4-cyclohexanedicarboxylic acid (690 mg, 4.00 mmol) のDMF溶液 (200 ml) を加え、60°C24時間攪拌した。析出した固体をろ過・洗浄・100°C2時間真空乾燥し、緑青色粉末**1**を得た。**2**は過去の文献に従って合成した<sup>[3]</sup>。 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (1.50 g, 6.00 mmol) のMeOH溶液 (50 ml) に1,4-benzenedicarboxylic acid (1.00 g, 6.00 mmol) のDMF溶液 (300 ml)を加え、60°C25時間攪拌した。析出した固体をろ過・洗浄・230°C6時間真空乾燥し、青色粉末**2**を得た。構造は粉末X線回折測定・熱重量分析・元素分析で確認した。*n*-ヘキサン、1-ヘキセン吸着測定は283 Kで行った。

【結果と考察】Fig. 2に**1**と**2**のXRDパターンを示す。**1**のXRDパターンは過去に報告された単結晶構造解析データから得られたシミュレーションパターンとよく一致することから<sup>[4]</sup>、目的の2次元Cu金属錯体の形成を確認した。**2**も**1**と類似のXRDパターンを示したことから、同様の2次元骨格を有していると考えられる。

Fig. 3に283 Kにおける*n*-ヘキサンと1-ヘキセンの吸着等温線を示す。**1**と**2**においてマイクロ孔に由来した低圧領域における吸着量の急激な増加が観測された。また*n*-ヘキサンは1-ヘキセンよりも低圧側から吸着する傾向が見られた。一般に、炭素数の短いC2、C3炭化水素において、不飽和炭化水素の方が2重結合の寄与により壁面との親和性が高くなる傾向がある。一方、本研究で用いた不飽和炭化水素1-ヘキセンは骨格中に2重結合を有するが、その2重結合占有率は

C2、C3不飽和炭化水素と比較して小さい。従って、2重結合の寄与は小さくなり、沸点の差を反映した吸着挙動が観測されたものと考えられる。さらに、**1**は**2**と比較して*n*-ヘキサンと1-ヘキセンの吸着等温線のずれが大きい。これは、非芳香族有機配位子からなる**1**において2重結合の寄与がさらに小さくなったことを示唆しており、沸点の非常によく似た炭素数の等しい飽和炭化水素と不飽和炭化水素の高選択的分離を実現する上で重要な知見となった。発表当日は他C6炭化水素の吸着特性についても報告する予定である。

#### 【参考文献】

- [1] K. Seki, S. Takamizawa, W. Mori, *Chem. Lett.* **2001**, 122-123.
- [2] W. Mori, F. Inoue, K. Yoshida, H. Nakayama, S. Takamizawa, M. Kishita, *Chem. Lett.* **1997**, 1219-1220.
- [3] C. G. Carson, K. Hardcastle, J. Schwartz, X. Liu, C. Hoffmann, R. A. Gerhardt, R. Tannenbaum, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 2338-2343.
- [4] H. Kumagai, M. Akita-Tanaka, K. Inoue, K. Takahashi, H. Kobayashi, S. Vilminot, M. Kurmoo, *Inorg. Chem.* **2007**, 46, 5949-5969.

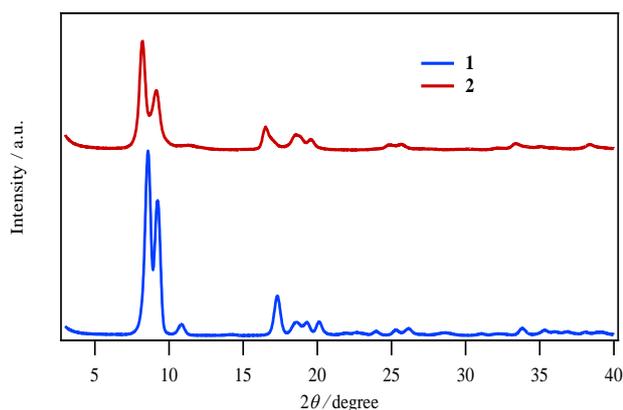


Fig. 2 **1**と**2**のXRDパターン

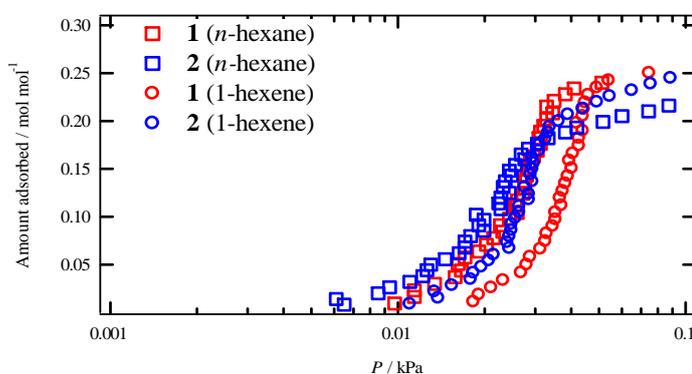


Fig. 3 **1**と**2**の283Kにおける*n*-ヘキサン及び1-ヘキセン吸着等温線

2P064

## 液滴分子線赤外レーザー蒸発法により生成する 気相タンパク質イオンの価数分布

(学習院大学理学部) 佐々木 信輝, 鍋田 恭平, 河野 淳也

### Charge distribution of gas-phase protein ions produced by IR-laser ablation of droplet beam

(Gakushuin Univ.) Nobuteru Sasaki, Kyohei Nabeta, Jun-ya Kohno

【序】液滴分子線赤外レーザー蒸発法は、試料液滴への赤外レーザー照射により、溶液中の化学種を高真空中に単離する手法である。気相単離される化学種は、溶質イオンに溶媒分子が結合したクラスターイオンとして飛行時間型質量分析計(TOF-MS)で観測されるが、その生成機構は十分に解明されていない。さらに、同法を溶液反応の研究に応用するためには、生成する気相イオンが溶液中における特性を保持していることが重要である。本研究では、試料としてリゾチーム(Lys)水溶液を用い、溶液の pH および赤外レーザー強度を変化させて測定を行った。得られた結果から、同法によって生成するクラスターイオンの生成機構について考察した。

【実験】圧電素子駆動のノズルを用いて、直径約 70  $\mu\text{m}$  の試料液滴を大気中に生成した。生成した液滴を 3 段階の差動排気を用いて高真空下( $\sim 2 \times 10^{-6}$  Torr)に導入し、液滴分子線とした。飛行時間型質量分析計(TOF-MS)の加速領域に到達した液滴に、溶媒である水の OH 伸縮振動に共鳴する  $3586 \text{ cm}^{-1}$  の赤外レーザー光( $\sim 6 \text{ mJ pulse}^{-1}$ )を集光して照射し、溶液中のイオンを気相単離した。赤外レーザー照射から一定の遅延時間(加速遅延時間)の後、パルス電場で正イオンを加速して飛行時間質量分析を行った。気相単離した Lys 分子と水溶液中の Lys の電荷状態を比較するために、試料として、20  $\mu\text{M}$  Lys 水溶液、および 20  $\mu\text{M}$  Lys 水溶液に NaOH (0-1000  $\mu\text{M}$ ) を加えて水溶液中の Lys 分子の荷電状態を変化させた溶液を用いた。

【結果】図 1 に 20  $\mu\text{M}$  Lys 水溶液と(20  $\mu\text{M}$  Lys + 150  $\mu\text{M}$  NaOH) 水溶液から得られた質量スペクトルを示す。加速遅延時間は 2  $\mu\text{s}$  である。質量スペクトル中のピークは  $[\text{Lys}]^{n+} \cdot (\text{H}_2\text{O})_m$  ( $1 \leq n \leq 6$ ) に帰属された。また、NaOH の添加による Lys イオン強度の減少が確認できる。図 2 に 20  $\mu\text{M}$  Lys に対して 100, 200, および 300  $\mu\text{M}$  の NaOH を加えた水溶液から気相中に得られた  $[\text{Lys}]^{n+} \cdot (\text{H}_2\text{O})_m$  イオンの強度の価数  $n$  に対する依存性を示す。気相イオンの価数は、NaOH 添加量の増加と共に減少していくことがわかった。

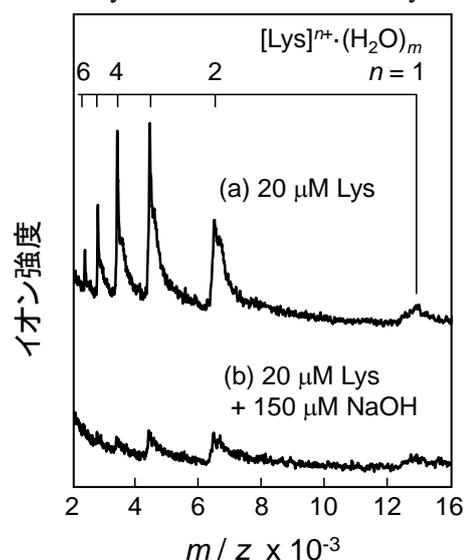
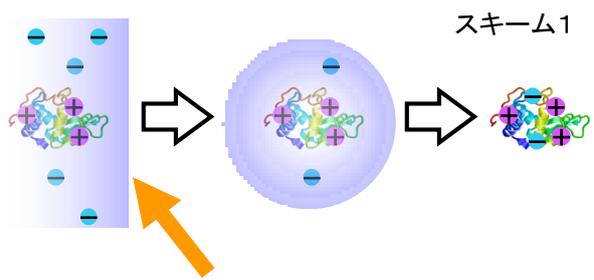


図 1 20  $\mu\text{M}$  Lys 水溶液(a), および(20  $\mu\text{M}$  Lys + 150  $\mu\text{M}$  NaOH)水溶液(b)の赤外レーザー蒸発により得られた質量スペクトル

【考察】用いた Lys 粉末には塩酸塩として 2.1 %の Cl が含まれているため、Lys 分子へのプロトン化が起きている。また、Lys 分子は 11 個の酸性側鎖を含む 32 個のプロトン性側鎖を持つ。NaOH 添加によってこれらが中和され、Lys の正電荷が失われる結果としてイオン強度が減少する。一方、Lys 側鎖の pKa 値を用いて溶液中の Lys の荷電状態を計算した結果を



スキーム1

を 図 2 に示す。同図中の気相イオンの価数分布との比較から、溶液の赤外レーザー蒸発によって Lys の持つ正電荷数が減少することがわかる。これを説明するため、赤外レーザー蒸発によりナノ液滴が生成し、そこに含まれるイオン種が会合して最終的な生成物イオンを与えるというナノ液滴モデル[1]により気相イオンの生成比を計算した。(スキーム 1) モデル計算は以下の方法によった。まず、赤外レーザー照射直後に生成するナノ液滴の大きさが均一であると近似し、その径をパラメータとした。その上で溶液中の  $[Lys]^{n+}$ 、 $Cl^{-}$  イオンの平均濃度からナノ液滴に含まれるイオンの個数を算出した。このとき  $[Lys]^{n+}$  が 1 個、 $Cl^{-}$  イオンが  $k$  個含まれている場合に生成イオンとして  $[Lys]^{(n-k)+}$  を与えるとして、気相イオンの生成比を計算した。計算結果が実験結果と合うようにナノ液滴の大きさを変化させ、最終的な計算結果とした。図 3 に、気相イオンの強度、溶液中のイオン存在比、およびモデル計算による気相イオン生成比の NaOH 濃度に対する依存性を示す。ナノ液滴の大きさとして 26 nm という値が得られた。計算結果(c)は実験結果(a)とよい一致を示し、ナノ液滴モデルの妥当性が示された。

[1] A. Charvat et al, J. Phys. Chem. A 110, 3297 (2006).

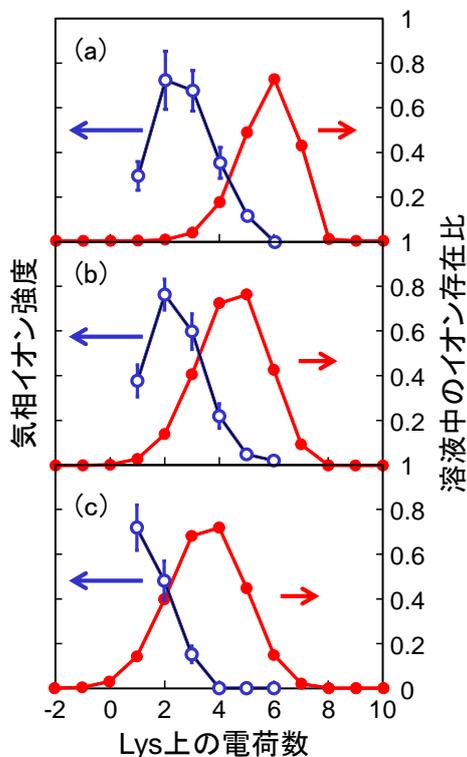


図 2 20  $\mu$ M Lys+100 (a), 200 (b), 300 (c)  $\mu$ M NaOH の水溶液における  $[Lys]^{n+} \cdot (H_2O)_m$  イオンの価数分布 (○) および溶液中のイオン存在比 (●)

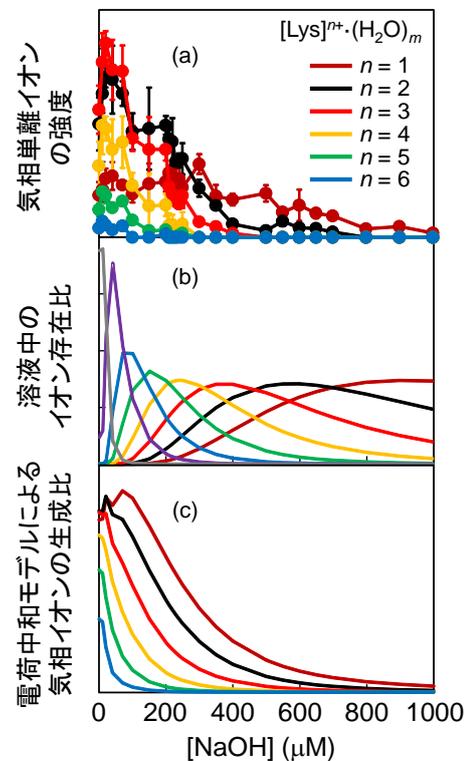


図 3 気相  $[Lys]^{n+} \cdot (H_2O)_m$  イオンの強度(a), 溶液中のイオン存在比(b), およびモデル計算による気相イオン生成比(c)の NaOH 濃度に対する依存性

## 2P065 トリフルオロ酢酸—(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub> 錯体の安定異性体について

(産総研) ○伊藤文之

Stable isomers of TFA-(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub> complexes

(AIST) Fumiyuki Ito

### 【序】

我々はトリフルオロ酢酸 (TFA) ー水錯体のマトリックス単離赤外スペクトルを観測し、密度汎関数法の計算結果と比較することで TFA-(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub> までの帰属を行うことができた<sup>1)</sup>。その際、以下の2つの問題が残っていた。

- ・ TFA-(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub> の帰属を単環の異性体についてのみ行ったこと
- ・ C=O 伸縮振動領域で TFA 単体から大きなレッドシフト ( $\Delta\nu \sim -90\text{cm}^{-1}$ ) を示す吸収をイオン対構造によるものとしたこと

この時点での TFA-(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub> の異性体探索は限られており、イオン対構造についても最適化構造を得ていなかった。スペクトルの帰属をより確かにするため、今回より広範囲で TFA-(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub> の異性体の探索を行ったのでその結果を報告する。

### 【計算】

全ての計算は Gaussian09 (Rev.A9) を用い、B971/6-311++G(3df,3pd) レベルで行った。初期構造として単環以外の“縮合環”構造を考慮し、以下のようなインデックスで整理することにした。

- (1) 基本となる環 (基本環) を、TFA を含む環状錯体とする
- (2) (2) 基本環のどこに別の環が付くのか、ナンバリング
- (3) 基本環の上下の区別をつける

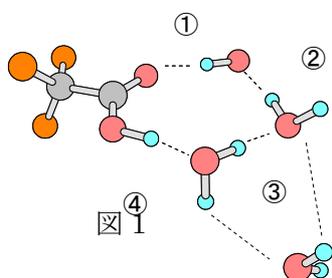


図1に示す異性体は基本環が TFA-(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub> で三番目の位置に水分子が一つ付いている。環の上下の区別を矢印のようにつけると

[3+1]3d

と記述することが出来る。複数の位置に水分子が付く図2の場合は

[2+1+1] (2d, 2u)

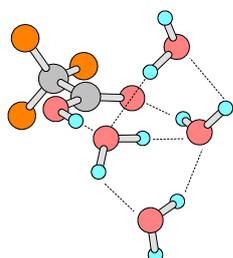


図2

と記述する。

基本環に水分子を付ける際は、環の中で水素結合の向きが一方向である (homodromic) 構造が安定であることがわかっているので<sup>2)</sup>、この束縛条件を課して異性体の数を絞りこんだ。イオン対構造については、Eigen型のカチオンと TFA アニオンを3個の水分子で隔てる構造を仮定した。合計で34個の初期構造に対して、構造最適化・振動計算を行った。得られた安定異性体 (Hessian Index=0) について、結合エネルギーと振動スペクトルの算出を行った。

### 【結果と議論】

表に得られた安定異性体の結合エネルギー ( $\Delta E$ ) と C=O 伸縮振動の TFA 単体からの波数シフト ( $\Delta\nu$ ) を示す。最安定は[2+2]2d (図 3) で、単環構造[4+0]はエネルギーの高い準安定構造だった。[2+2]2d は水 6 量体の book 構造と類似しているため、以降 book 型異性体と呼ぶ。表を見ると、book 型異性体においては C=O 伸縮振動が大きな低波数シフト ( $-89\text{cm}^{-1}$ ) を示すことがわかる。準安定異性体の[2+2]3d、[2+2]4d では  $100\text{cm}^{-1}$  以上の低波数シフトが予測された。

異性体	$\Delta E$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\Delta\nu(\text{C=Ostr.})$ ( $\text{cm}^{-1}$ )
[2+2]2d	-14906	-89
[4+0]	-14305	-61
[2+2]2u	-14292	-45
[2+2]3d	-14147	-125
[2+2]4d	-14054	-141
ion pair	-12410	-171

一方、イオン対構造(図 4)は[2+2]2d より  $2500\text{cm}^{-1}$  程度不安定だった。イオン対構造における C=O 伸縮振動は TFA 単体より  $-171\text{cm}^{-1}$  と非常に大きな低波数シフトを示すことが予測された。

### 【結論】

C=O 伸縮振動領域におけるマトリックス単離赤外スペクトルを図 5 に示す。今回の計算結果から、従来帰属のつかなかった  $1723, 1728, 1737\text{cm}^{-1}$  のピークは TFA-( $\text{H}_2\text{O}$ )<sub>4</sub> の book 型異性体および準安定異性体に起因すると考えた方が自然である。また、エネルギー的にイオン対構造が生成しているとは考えられない。

### 【参考】

- 1) F.Ito, Chem. Phys. 382, 52 (2011).
- 2) S. S. Xantheas, Chem. Phys. 258, 225 (2000).

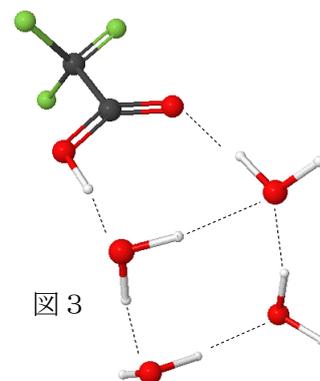


図 3

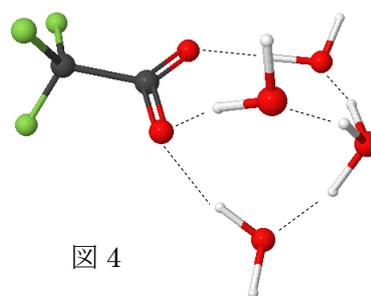
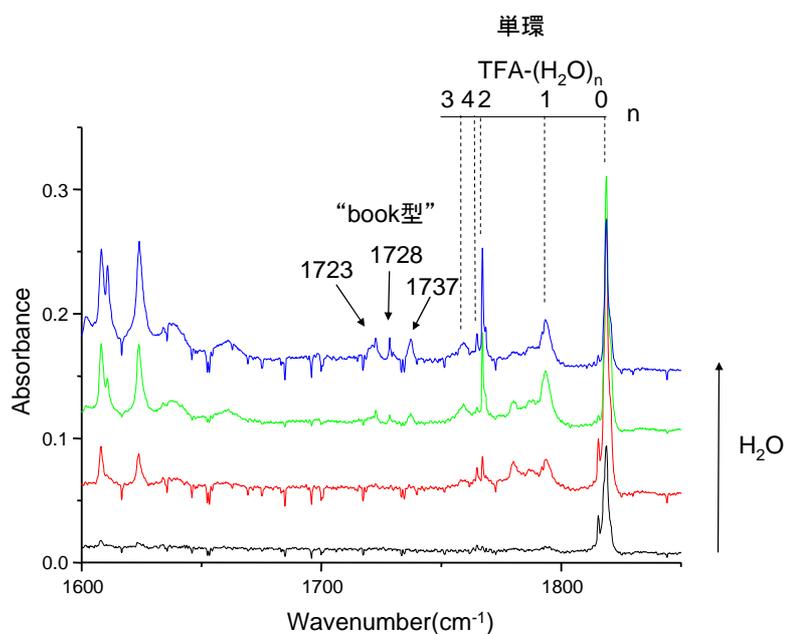


図 4



2P066

## 導電性シリカ/ポリオキシメタレートナノ複合体の創製と その電極材料への応用

(名古屋大学<sup>1</sup>, CREST<sup>2</sup>, 富士シリシア化学<sup>3</sup>)  
吉川浩史<sup>1</sup>, 阿波賀邦夫<sup>1,2</sup>, 上村光浩<sup>3</sup>, 信原一敬<sup>3</sup>

### Preparation of nano-hybrid materials between conductive silica and polyoxometalates and their applications to electrode materials

(Nagoya Univ.<sup>1</sup>, CREST<sup>2</sup>, FUJI SILYSIA CHEMICAL LTD.<sup>3</sup>)  
Hirofumi Yoshikawa<sup>1</sup>, Kunio Awaga<sup>1,2</sup>, Mitsuhiro Kamimura<sup>3</sup>, Kazutaka Nobuhara<sup>3</sup>

【序】近年、地球規模での環境問題やエネルギー問題などから新しいエネルギー材料の開発が急務となっている。なかでも高性能な蓄電デバイスの開発はもっとも重要な課題の1つである。我々のグループでは最近、高容量かつ急速充電可能な二次電池の実現を目指して、多数の金属イオンと有機配位子からなる多核金属錯体分子（分子クラスター）を正極活物質とした新しいリチウム電池『分子クラスター電池』を開発した。<sup>[1]</sup> この分子クラスター電池では、分子クラスターの多電子の酸化還元由来した高い蓄電容量とともに、対イオンの正極活物質への自由なアクセスに基づいた高速充電が期待される。これまでに、Mn12クラスター( $\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{CH}_3\text{COO})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4$ )やポリオキシメタレートクラスター( $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ 、POM)を正極活物質としたリチウム電池を作製し、その充放電特性を測定したところ、従来のLiイオン電池よりも大きい放電容量を見出した。<sup>[1],[2]</sup> しかしながら、その正極材料は活物質である分子クラスターと導電性付与剤である炭素材料を単に混合したものであり、分子クラスターと導電性付与剤をナノレベルで接合できれば、電池容量、サイクル特性、充放電速度のさらなる改善が考えられる。ごく最近、我々はカーボンナノチューブとのナノ複合化と電池の高容量化を報告してきたが、<sup>[3]</sup> より次元性の高い導電性担体に分子クラスターを接合できれば、より効率的なLiイオンの移動や電子移動が期待される（図1）。本研究では、3次元ネットワークを有する多孔性の導電性シリカゲルを新たに開発し、これと分子クラスターのナノ複合化を行うことで分子クラスター電池の特性改良を試みた。

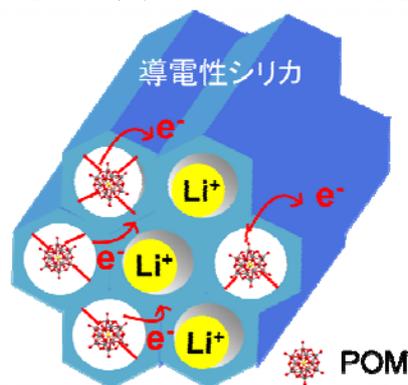


図1、導電性シリカナノ複合体

#### 【導電性シリカの開発とナノ複合化】

資源豊富であるが、元来絶縁性であるシリカゲルに導電性を持たせるため、ここでは、シリカゲル前駆体と10~20 wt%程度の導電性炭素材料を混合し、ゾルゲル反応により多孔性の導電性シリカ・炭素複合体( $\text{SiO}_2/\text{C}$ )を作製した。なお、この $\text{SiO}_2/\text{C}$ の孔径や粒径、伝導度などは、作成条件を変えることでコントロールが可能である。得られた $\text{SiO}_2/\text{C}$ を用いて、図2のようなプロセスでPOMとのナノ複合化を行った。まず、POMを効率よく吸着させるために $\text{SiO}_2/\text{C}$ 表面のアミノ基修飾を行った。その後、このアミノ基修飾 $\text{SiO}_2/\text{C}$  ( $\text{SiO}_2/\text{C}-\text{NH}_2$ )を懸濁させたトルエン

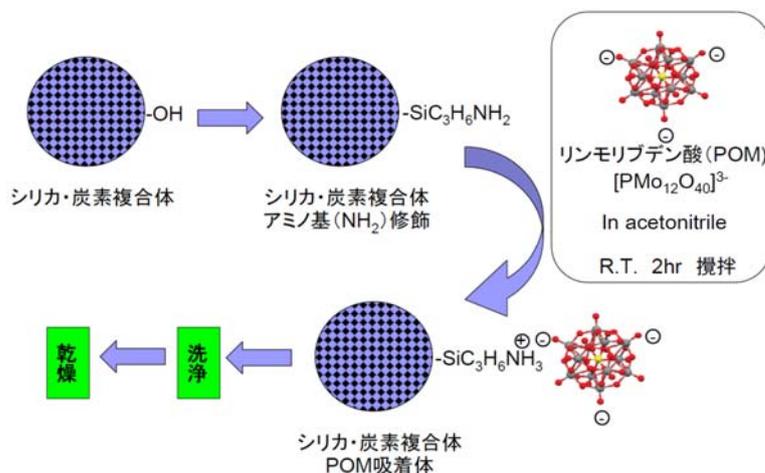


図2、導電性シリカ-POM ナノ複合体の作製スキーム

を懸濁させたトルエン

ン溶液に POM のアセトニトリル溶液を加え、得られた沈殿を洗浄、乾燥させることで、10~25wt% の POM を含有する POM-SiO<sub>2</sub>/C ナノ複合体を得た。図3は、カーボンブラックを複合化させた導電性シリカ SiO<sub>2</sub>/C (炭素含有率 11.5 wt%、細孔径: 10 nm) のみの TEM と SiO<sub>2</sub>/C-POM ナノ複合体 (POM 含有率 24wt%) の TEM である。図3(b)の EDX より Mo イオン

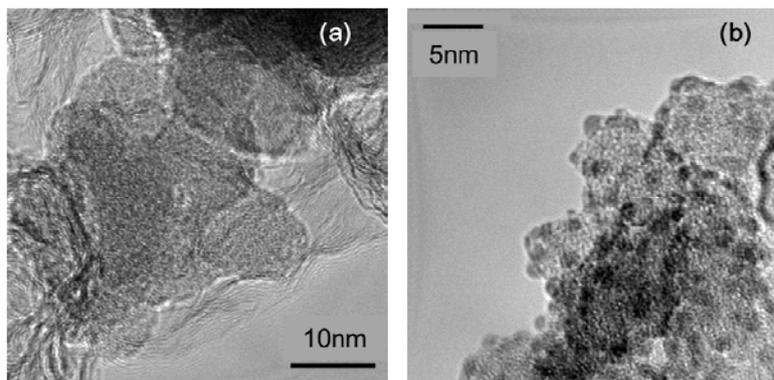


図3、TEM 写真。(a)SiO<sub>2</sub>/C、(b)SiO<sub>2</sub>/C-POM ナノ複合体

が観測されたことと POM の直径が約 2nm であることを考えると、図3(b)中に見られる直径約 2nm のドットは POM 分子を表すと考えられる。このように、POM 分子を分子レベルで導電性シリカに担持させたナノ複合体を作製することに成功した。

【ナノ複合体の電池特性】ここでは、Li イオンの通り道を作るため、適切な空孔サイズを有する導電性シリカを用いた場合のナノ複合体の電池特性について示す。導電性シリカ SiO<sub>2</sub>/C (細孔径 11.9nm、カーボンブラック 22.1wt%、伝導度  $2.43 \times 10^{-1}$  S/cm)-POM(含有率 20wt%)複合体を用いた電池の作製を行った。正極は、正極中 POM 濃度が 10wt%になるように、この複合体を 50 wt%、カーボンブラックを 30wt%、バインダーである PTFE を 20 wt% ずつ混合することで作製した。これを正極に、リチウム金属を負極とするコインセル電池を作製し、これまでの POM 電池と同様の条件である電流値: 0.1mA、電圧範囲:1.5-4.2V で充放電試験をおこなった。その結果、図4のような充放電曲線が得られた。1 サイクル目の放電容量は 250Ah/kg と、POM の 24 電子超還元に伴う POM 電池の容量とほぼ同じであった。<sup>[3]</sup> その後、10 サイクル目までのサイクル特性は非常に良好であり、90%以上の容量の保持が観測された。これは、POM 電池の場合に 80%程度の保持率であったことを考えると、ナノ複合化によって改善できたものと考えられる。

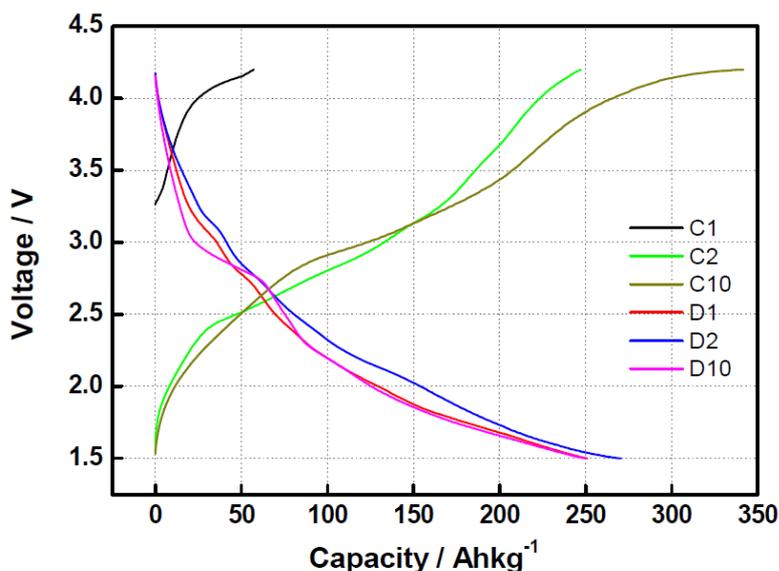


図4、SiO<sub>2</sub>/C-POM ナノ複合体電池の充放電曲線

【まとめ】本研究では、低濃度の炭素材料と混合することで、世界で初めて導電性シリカゲルを作製することに成功した。また、この導電性シリカ SiO<sub>2</sub>/C と分子クラスターPOM のナノ複合体を作製し、その電池特性を測定したところ、ナノ複合化前に比べてサイクル特性の向上などを実現することができた。なお当日は、様々な導電性シリカ SiO<sub>2</sub>/C と複合化させたものの電池特性についても報告する予定である。

(参考文献)

- [1]Yoshikawa, H.; Kazama, C.; Awaga, K.; Satoh M.; Wada, J. *Chem. Commun.* **2007**, 43, 3169-3170.  
 [2]Wang, H.; Hamanaka, S.; Nishimoto, Y.; Irle, S.; Yokoyama, T.; Yoshikawa, H.\*; Awaga, K.\*. *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, 134, 4918-4924.  
 [3]Kawasaki, N.; Wang, H.; Nakanishi, R.; Hamanaka, S.; Kitaura, R.; Shinohara, H.; Yokoyama, T.; Yoshikawa, H.\*; Awaga, K.\*. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 3471-3474 (Selected as Hot Paper)

## 新規 PdRu 固溶体ナノ粒子の構造と物性

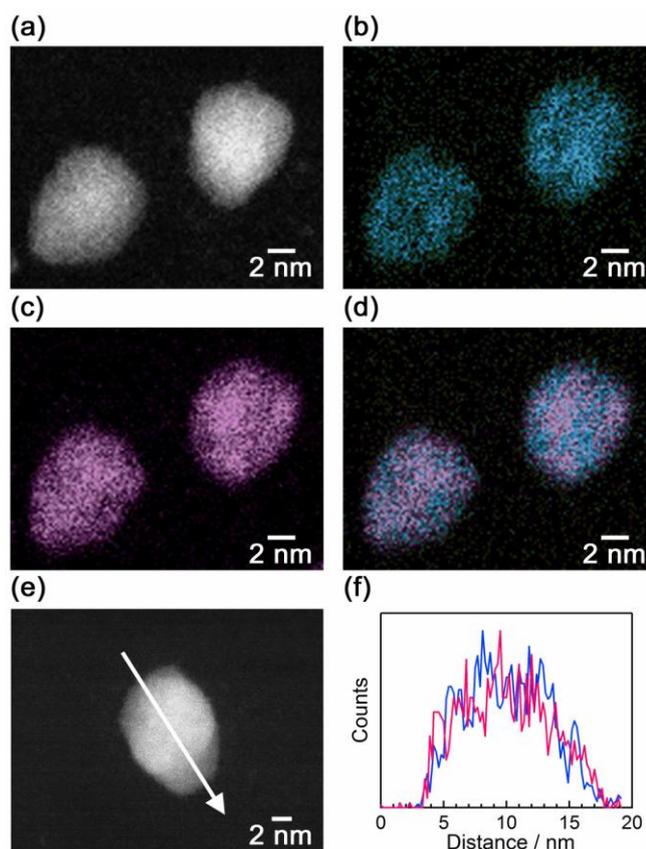
(京大院理<sup>A</sup>、JST-CREST<sup>B</sup>、阪府大院理<sup>C</sup>、九大院工<sup>D</sup>、大分大工<sup>E</sup>、京大 iCeMS<sup>F</sup>)  
 草田康平<sup>A</sup>、小林浩和<sup>A, B</sup>、久保田佳基<sup>C</sup>、藤昇一<sup>B, D</sup>、松村晶<sup>B, D</sup>、角直哉<sup>D, E</sup>、  
 佐藤勝俊<sup>D, E</sup>、永岡勝俊<sup>D, E</sup>、北川宏<sup>A, B, F</sup>

## The structure and properties of novel PdRu solid-solution nanoparticles

(Kyoto Univ.<sup>A</sup>, JST-CREST<sup>B</sup>, Osaka Pref. Univ.<sup>C</sup>, Kyushu Univ.<sup>D</sup>, Oita Univ.<sup>E</sup>, iCeMS Kyoto Univ.<sup>F</sup>)

Kohei Kusada<sup>A</sup>, Hirokazu Kobayashi<sup>A, B</sup>, Yoshiki Kubota<sup>C</sup>, Shoichi Toh<sup>B, D</sup>,  
 Syo Matsumura<sup>B, D</sup>, Naoya Sumi<sup>D, E</sup>, Katsutoshi Sato<sup>D, E</sup>, Katsutoshi  
 Nagaoka<sup>D, E</sup>, Hiroshi Kitagawa<sup>A, B, F</sup>

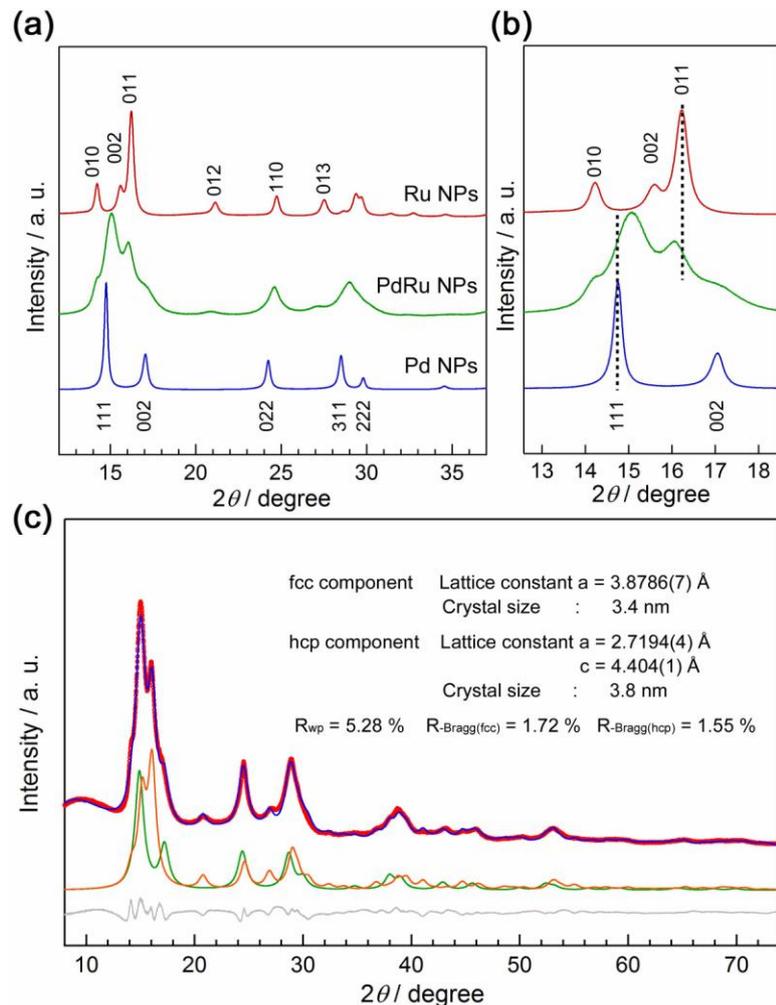
【緒言】固溶体は構成元素が原子レベルで混じり合った合金であり、元素の種類や組成を変えることでその電子状態（物性）を連続的に制御することが可能である。しかしながら、固溶体が得られる元素の組み合わせは限られており、さらにその組成や温度にも存在領域は制限を受ける。高温で固溶する系では急冷法を用いることで室温でも準安定状態の固溶体を得ることが出来るが、高温や液相でさえ相分離する系では固溶体を得ることは出来なかった。我々はナノサイズ効果に着目することで、この様な系の一つであるAg-Rh系の固溶体を得ることに世界で初めて成功し、その合金は周期表においてRhとAgの間に位置するPdに類似した物性を示すことを明らかにしてきた<sup>1)</sup>。このような系の新規の



**Figure 1.** (a) HAADF-STEM image, (b) Pd-L and (c) Ru-L STEM-EDX map obtained from a group of prepared PdRu nanoparticles. (d) Reconstructed overlay image of the maps shown in panel b and c (blue, Pd; red, Ru). (f) Compositional line profiles of Pd (blue) and Ru (red) from PdRu alloy nanoparticle recorded along the arrow shown in the STEM image (e).

固溶体は未開拓の材料であり、今後の材料開発の発展に大きな影響を与える可能性を秘めている。新規の固溶体を作製するにあたり、今回我々はPd-Ru系に着目した。Pdは常温常圧で多量の水素を吸蔵出来、その吸蔵特性は電子状態に起因していることが知られている。fcc構造のPdとhcp構造のRuの固溶体の報告例は無く、固溶体の構造及び水素吸蔵特性の合金組成依存性については全く未知である。そこで新規のPdRu固溶体を作製しその構造および水素吸蔵特性等の物性を調べることを目的とした。

【実験】液相還元法を用いてPd<sub>x</sub>Ru<sub>1-x</sub>合金ナノ粒子を作製した。構造の同定はTEM観察、XRDおよびSTEM-EDX測定を用いて行った。水素吸蔵特性の評価は水素圧力組成等温(PCT)曲線測定を用いて行った。



**Figure 2.** (a) Synchrotron X-ray powder diffraction patterns ( $2\theta = 12 - 37^\circ$ ) of Ru, Pd and PdRu nanoparticles at 303 K; (b) close-up of the  $2\theta = 12.5 - 19^\circ$  region. (c) The diffraction pattern of PdRu nanoparticles (red circles) at 303 K and calculated pattern (blue solid line). The bottom solid lines show the difference profile (gray), the fitting curves of fcc component (green) and hcp component (orange), respectively. The radiation wavelength is 0.57803 Å.

【結果】作製したPd<sub>x</sub>Ru<sub>1-x</sub>合金ナノ粒子はTEM像より粒形の揃った単分散な粒子であることが分かった。XRD、EDX測定の結果からPd<sub>x</sub>Ru<sub>1-x</sub>合金ナノ粒子は固溶体を形成していることが分かった。リートベルト解析の結果から、金属組成比がPd:Ru=1:1である合金では、固溶体のfcc構造と固溶体のhcp構造の2つの構造が共存する事が明らかとなった。また、暗視野TEM観察により、これら2つの相は1つの粒子内に共存している事がわかった。

金属組成を変化させることで水素吸蔵特性および、その他の物性に变化が見られた。物性の詳細については当日発表する。

2P068

## 近接場光学顕微鏡によるプラズモニック増強場の生成機構の検討

(早大理工<sup>1</sup>, JST さきがけ<sup>2</sup>) 森本 仁嗣<sup>1</sup>, 井村 考平<sup>1,2</sup>

### Near-field optical microscopic study on enhanced mechanism of plasmonic optical fields

(<sup>1</sup>Waseda Univ., <sup>2</sup>JST PRESTO) Hitoshi Morimoto,<sup>1</sup> Kohei Imura<sup>1,2</sup>

【序】金属ナノ構造体に光が照射されると、光電場により金属中の自由電子が集団的に振動し、プラズモン共鳴が励起される。プラズモン共鳴は、光電場をナノ構造体近傍に閉じ込めるため、金属ナノ構造体の近傍で光増強場が発生する。この電場をプラズモニック増強場と呼ぶ。プラズモニック増強場は、フォトクロミック反応やプラズモニック太陽電池、センサーなどへの応用が期待され、多くの研究が報告されている。プラズモニック増強場の空間構造とその生成メカニズムを理解することは、プラズモニック増強場の応用を研究する上で不可欠である。

単一ナノ構造体および、その集合体におけるプラズモニック増強場は、開口型の近接場光学顕微鏡を用いて可視化がなされている。金属ナノ構造体では、近接場光によってプラズモンが局所励起された場合、プラズモン間の相互作用により、それが周囲に伝搬することが報告されている<sup>1</sup>。一方、ファーフィールド励起では、光照射スポット内において複数のプラズモンが励起され、それが周囲に伝搬、干渉し、光電場が形成されると考えられる。つまり、近接場光による局所励起とファーフィールド光による励起では、形成される光電場の空間構造が一致しない可能性がある。しかし、実際に励起される光増強場が照射方法に依存するかは不明である。本研究では、近接場光学顕微鏡を用いて、凹凸ナノ薄膜に誘起されるプラズモニック増強場の生成機構を検討した。

【実験】スパッタ法を用いて、膜厚約 20 nm の金ナノ薄膜を作成し測定試料とした。プラズモニック増強場は、近接場光学顕微鏡を用いた二光子誘起発光測定により評価した。図 1 に、評価に用いた 3 つの測定モード（照射モード、集光モード、散乱モード）を示す。照射モードでは、近接場プローブ先端に発生させた近接場光により試料を局所励起し、試料からの発光を試料下の対物レンズにより集光し、ファーフィールドで検出する。集光モードと散乱モードでは、励起光を対物レンズにより集光し、ファーフィールドから試料を励起する。集光モードでは、試料表面近傍の発光を近接場プローブの開口により近接場で検出する。一方、散乱モードでは、近接場プローブ先端で散乱した光を対物レンズによって集光し、ファーフィールドで検出する。二光子発光の励起には、中心波長 790nm、パルス幅約 100 fs、繰り返し周波数 80 MHz のモードロックチタンサファイヤレーザーを光源として用いた。入射偏光は 1/2, 1/4 波長板を用いて調整した。検出には、アバランシェフォトダイオードを用いた。

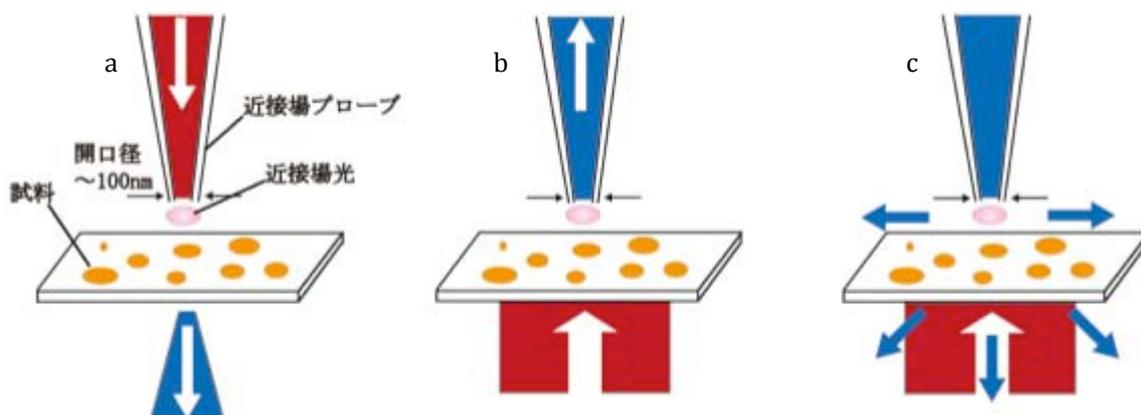


図 1. 近接場光学顕微鏡の測定モード。(a)照射モード、(b)集光モード、(c)散乱モード。矢印は光の進行方向を示す。

【結果と考察】近接場光学顕微鏡を用いて測定したイメージを図2, 図3に示す。図2(a)は試料の表面形態像, (b,c)はそれぞれ集光モード, 照射モードで測定した二光子励起像である。二光子イメージングは光電場の可視化に有効であり, 図2, 3において可視化される二光子励起像は光電場の強度分布を反映すると解釈される。すなわち, 図の明るい部分において, 励起確率が高く, 光電場が増強していることが分かる。図2(b,c)の比較から, 試料表面において観測される光増強場の一部に異なるところが存在している。つまり, 集光モードと散乱モードでは, 観察される光増強場が完全に一致しないことが分かる。また, 表面形態像との比較から, 構造体の端部において光増強場の相違が顕著に現れていることが分かる。これら二つのモードでは, 励起法が異なる。近接場光による局所励起では励起されないプローブ開口部周辺のナノ構造体のプラズモンが, ファーフィールドによる励起では励起される。そのため, ファーフィールド励起では励起された複数のプラズモン間の相互作用, 干渉が現れると推測される。金属ナノ構造体においてプラズモンを局所励起した場合, 励起されたプラズモンは周囲に伝搬するため, 集合体の辺縁部における強い光増強場が形成されると報告されている。図2(b,c)で観測された相違は, 集合体の辺縁部でのプラズモンの干渉が顕著であることを示唆する。

図3に, (a)ナノ薄膜の表面形態像と(b)散乱モード(c)集光モードで測定した二光子励起像を示す。図3(b,c)の比較から, 散乱モードと集光モードでは, イメージの空間特性が概ね一致することがわかる。このことからファーフィールド光を用いてプラズモンを励起した場合は, 集光方法によらず光増強場の空間構造が変化しないことが分かる。

以上の通り, 近接場光を用いた局所光照射とファーフィールド光を用いた光照射では, プラズモン増強場の発生機構が異なることが明らかとなった。一方, 光学の原理からは相反性が成立するため, 照射モードと集光モードで測定したイメージは厳密に一致することが期待される。本研究で得られた成果は, 一見, 光学の原理と整合しない。理由は不明であるが, 近接場プローブが光学系の対称性を崩している可能性がある。現在, 実験および理論による検討を進めている。

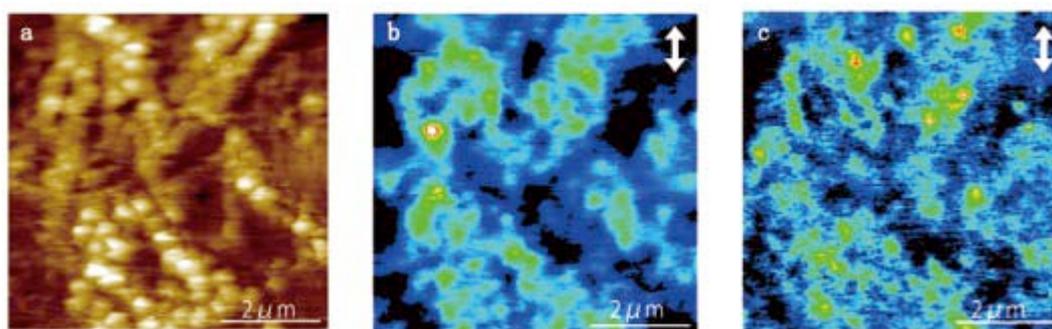


図2. 近接場光学顕微鏡を用いて測定した金ナノ薄膜の(a)表面形態像, (b)二光子励起像(集光モード), (c)二光子励起像(照射モード)。光学像中の矢印は偏光方向を示す。

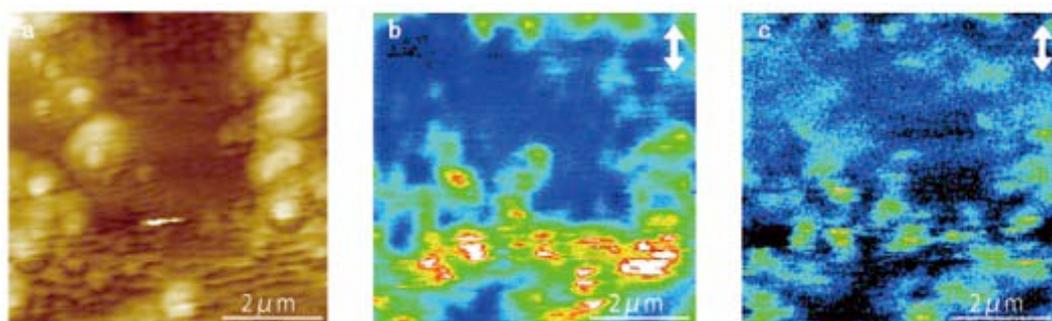


図3. 近接場光学顕微鏡を用いて測定した金ナノ薄膜の(a)表面形態像, (b)二光子励起像(散乱モード), (c)二光子励起像(集光モード)。光学像中の矢印は偏光方向を示す。

【参考文献】 1. T. Shimada, K. Imura, M. K. Hossain, H. Okamoto, M. Kitajima. *J. Phys. Chem. C*, **112**, 4033 (2008).

4H-SiC エピタキシャルグラフェンの  
フェムト秒近赤外過渡吸収分光

(関西学院大・理工) 重政 英史, 久津間 保徳, 大谷 昇, 金子 忠明, 玉井 尚登

Femtosecond Near-IR Transient Absorption Spectroscopy  
of Epitaxial Graphene on 4H-SiC

(Kwansei Gakuin Univ.) Hidefumi Shigemasa, Yasunori Kutsuma

Noboru Ohtani, Tadaaki Kaneko, Naoto Tamai

【序】過渡吸収分光法はフォノンとカップリングしたキャリアの緩和過程を評価する有効な手段である。SiC 上のエピタキシャルグラフェンを光励起すると、キャリア-キャリア散乱によりホットキャリア $\tau_1$  (~30 fs) が生じ[1]、ホットキャリア-フォノン散乱 $\tau_2$  (<0.2 ps)、フォノン-フォノン散乱 $\tau_3$  (1.4~1.8 ps) を経て、キャリアが緩和すると考えられている[2]。しかしこれまでの研究では、グラフェン層数に依存したキャリア緩和過程は報告されているが、1 点波長のみの緩和ダイナミクスしか解析されておらず、初期 SiC の極性面依存性や、C 面上で特有に発生する回転乱れを有した多層グラフェンのエネルギー緩和過程は明らかにされていない。今回、4H-SiC の C 面上に回転乱れを有した多層グラフェンを作製すると共に、フェムト秒近赤外過渡吸収分光法によりキャリア緩和過程を評価したので報告する。

【実験】2200°Cまで急速昇温可能な超高真空 ( $10^{-9}$  Torr)・高温加熱炉を用いて、on-axis 4H-SiC (000-1) C 面を 1800°C、5 分間超高真空アニール処理により、エピタキシャルグラフェン成長させた。作製したグラフェンの層数は吸収分光を用いて、600~800 nm の平均吸光度から算出した[3]。また、共焦点顕微鏡を用いた空間分解ラマン分光 ( $\lambda_{EX} = 488$  nm)、及び各種顕微鏡 (AFM、SEM) により、グラフェン層の歪み及び均一性を評価した。キャリア緩和過程の評価は、励起光 550 nm、800 nm のフェムト秒パルス、観測光 900~1300 nm のフェムト秒白色光を用いた過渡吸収分光測定により行った。

【結果と考察】本実験で作製した C 面試料のグラフェン層は吸収分光から 19 層であると見積もられた。Fig.1(a)に空間分解ラマン分光結果を示す。ラマン 2D バンド半値全幅マッピング像から、単層グラフェンに類似した 2D バンド幅の狭いスペクトルを観測した。これは、グラフェン層間に回転の乱れが生じ、単層グラフェンに類似した電子構造を有したためと考えられる。また、2D バンド半値全幅が  $40 \text{ cm}^{-1}$  以下では非常に高いキャリア移動度を示すということが報告されている[4]。そのため、2D バンド半値全幅が  $40 \text{ cm}^{-1}$  以下の領域を回転乱れ領域と仮定すると、回転乱れ領域が 60% 以上占める事が分かった (Fig.1(b))。また、比較対象と

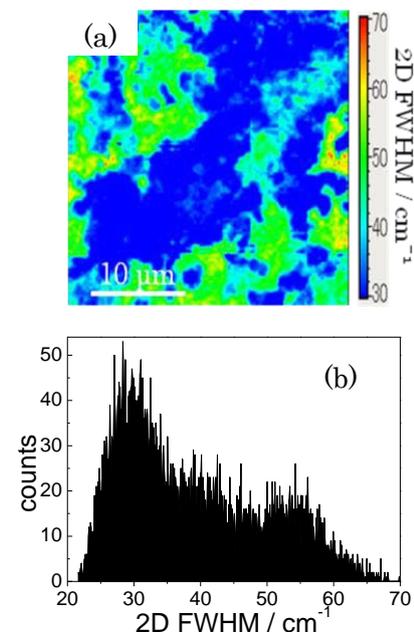


Fig.1 4H-SiC(000-1)1800°C, 5 分アニール炭化(a)ラマン 2D FWHM マッピング像, (b) 2D FWHM ヒストグラム

して作製した Si 面試料のグラフェン層は、吸収分光から 1~2 層であると見積もられた。ラマン 2D バンド半値全幅マッピング像も、大部分の領域で 40~60  $\text{cm}^{-1}$  の値を示し、Si 面試料のグラフェン層が 1~2 層である事を示唆している[5]。

回転乱れを有した C 面 19 層グラフェン、Si 面 1~2 層グラフェンと市販のグラファイトに対して、過渡吸収分光測定を行った。Fig.2 に励起波長 800 nm を用いた回転乱れを有した C 面 19 層グラフェンの過渡吸収スペクトルを示す。明確なピークは見られず、長波長側になるにつれ、ブリーチが大きくなった。また、観測波長 1200 nm での回転乱れを有した C 面 19 層グラフェンでの励起光強度依存性を調べた。その結果、1400  $\mu\text{Jcm}^{-2}$  の強度まででは大きな励起光強度依存性は見られなかった。Fig.3 に観測波長 1200 nm における Si 面 1~2 層グラフェン、回転乱れを有した C 面 19 層グラフェン及びグラファイトの過渡吸収ダイナミクスを示した。Si 面 1~2 層グラフェンでは 1 成分の指数関数 ( $\tau_2$ ) で解析でき、時定数は 60 fs であった。回転乱れを有した C 面 19 層グラフェン、グラファイトは 2 成分の指数関数 ( $\tau_2$ 、 $\tau_3$ ) でそれぞれ解析できた。速い緩和成分の時定数  $\tau_2$  はそれぞれ 180 fs (96%)、300 fs (70%)、遅い緩和成分の時定数  $\tau_3$  はそれぞれ 1.29 ps (4%)、3.49 ps (30%) であった。グラフェン層数が増加するにつれて  $\tau_2$ 、 $\tau_3$  の緩和時間は遅くなった。グラファイトでは観測波長依存性が見られるのに対して、回転乱れを有した C 面 19 層グラフェン及び Si 面 1~2 層グラフェンでは、ほとんど観測波長依存性は見られなかった。また、観測波長 1200 nm における遅い緩和成分の時定数  $\tau_3$  の励起光強度依存性を解析したところ、グラファイトでは励起光強度依存性が見られるのに対して、回転乱れを有した C 面 19 層グラフェン及び Si 面 1~2 層グラフェンでは、励起光強度依存性がほとんど見られなかった。今回、回転乱れを有する C 面上 19 層グラフェンの観測波長依存性及び緩和成分  $\tau_3$  の励起光強度依存性は Si 面 1~2 層グラフェンの振る舞いに近いということが分かった。

#### 【参考文献】

- [1]M.Breusing, et al., *Phys. Rev. Lett.* **102** (2009) 086809.
- [2]B. Gao et al., *Nano Lett.* **11** (2011) 3184.
- [3]K. Grodecki et al., *ACTAPHYSICA POLONICA A* **116** (2009) 835
- [4]J. A. Robinson, et al., *Nano Lett.* **9** (2009) 2873
- [5]Lee D.S. et al., *Nano Lett.* **8** (2008) 4320

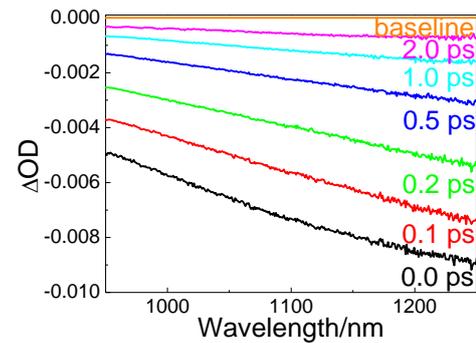


Fig.2 回転乱れを有した C 面 19 層グラフェン。励起波長 800 nm、励起光強度 560  $\mu\text{Jcm}^{-2}$  での過渡吸収ダイナミクス

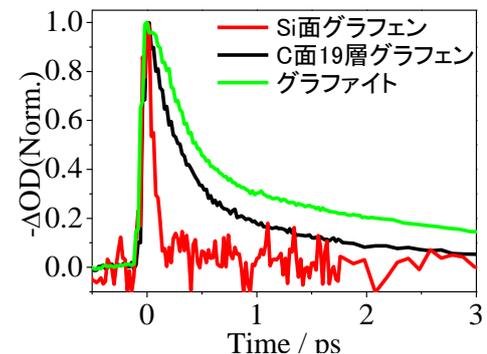


Fig.3 Si 面 1~2 層グラフェン、C 面 19 層グラフェン、グラファイトでの比較。励起光強度 560  $\mu\text{Jcm}^{-2}$ 、観測波長 1200 nm での過渡吸収ダイナミクス

2P070

## 電荷分極したサブナノ空間の触媒活性と反応機構

(豊田工大<sup>1</sup>・コンポン研<sup>2</sup>) 安松久登<sup>1</sup>、福井信志<sup>2</sup>

### Catalytic activity and reaction mechanism of charge-polarized subnano-space

(Toyota Tech. Inst.<sup>1</sup> and Genesis Res. Inst., Inc.<sup>2</sup>)  
Hisato Yasumatsu<sup>1</sup>, Nobuyuki Fukui<sup>2</sup>

**【序】** クラスタが原子ビーム中に発見されて以来、約 40 年に及ぶ活発な研究により、少数多体系固有の性質に由来した数多くの特性が発見された（例えば、金属クラスタの価電子の空間非局在性）。このようなクラスタ固有の特性を活用すると、新奇な機能を引き出すことができる。幅広い機能を得るには、固体や液体の表面や内部などの適切な環境にクラスタを置いて特性を広範に変え、さらに、クラスタ内の電荷やスピン、添加原子、配位子や外部電場・磁場で微調する工夫が肝要である。

我々は、単原子層白金クラスタをシリコン表面上に構築し、両者間のサブナノメートル界面で 2 次元電荷分極を発生させることに成功した[1-4]。すなわち、半導体工学におけるショットキー障壁接合と同様な原理により、白金からシリコンへ移動した電子を界面に蓄積させて、界面とクラスタ周辺部を負に帯電させる。一方、電子不足のクラスタ内では正電荷が非局在化するため、クラスタ中央部が正に帯電する[3,4]。分極電荷量は、クラスタに電子供与性原子を一つずつ添加[5]することにより微調できる。

電荷分極場が酸化還元触媒能に直結することは、酸化・還元定義が分子の電子放出・捕獲であることから自明である。当グループでは、人類が直面している資源とエネルギー問題を基幹課題と捉え、サブナノ電荷の新原理に基づく触媒機能を追及している。本発表では、シリコン基板に担持された白金クラスタディスクによる CO の O<sub>2</sub> による熱酸化触媒の特異性と、銀添加による負電荷量の増加に伴う触媒能の変化を報告する。

**【実験】** 白金と銀ターゲットを備えた 2 基のマグネトロンで白金 - 銀 2 元素クラスタイオンを生成し、四重極質量フィルターで組成選別した（単一原子組成の強度は 100 pA 程度）[5]。白金原子あたりの衝突エネルギー 1 eV でシリコン(111)-7x7 表面に衝撃させて

[6]、単一組成クラスターを同表面に固定した[1]。クラスターの数密度を  $5 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$  とすることでクラスター間相互作用を抑えた。昇温脱離質量分析法により反応を計測した[7]。昇温速度は  $0.3 - 5 \text{ K s}^{-1}$  に設定した。原料には安定同位体 ( $^{18}\text{O}_2$  と  $^{13}\text{C}^{16}\text{O}$ ) を用いた。

**【結果と考察】** 図1に、白金クラスター  $\text{Pt}_{30}$  の昇温脱離スペクトルの原料吸着量に対する依存性を示す。130 K ならびに 300 K にピークが観測された。バルクの白金(111)表面での同反応との比較により、130 K のピークはクラスターに分子状吸着した酸素 ( $\alpha$ 吸着サイト) と CO との反応に帰属した。 $\text{Pt}_{30}$  ディスクではバルク Pt(111)表面よりも 15 K 低温で CO 酸化が起こる。この反応の律速が  $\text{O}_2$  の反結合性分子軌道への電子移動による酸素原子間距離の増加であることを考慮すると、サブナノ界面に蓄積された豊富な電子が低温酸化を与えると考えられる。一方、300 K のピークは、解離吸着した酸素原子 ( $\beta$ 吸着サイト) と CO との反応に帰属した。原料吸着量と共に 130 K のピーク強度の相対値も増加する。この結果は、 $\beta$ サイトが $\alpha$ サイトよりも低い  $\text{O}_2$  濃度で飽和することを示唆している。サブナノ界面の負電荷が飽和  $\text{O}_2$  濃度を高めることに寄与していると考えている。

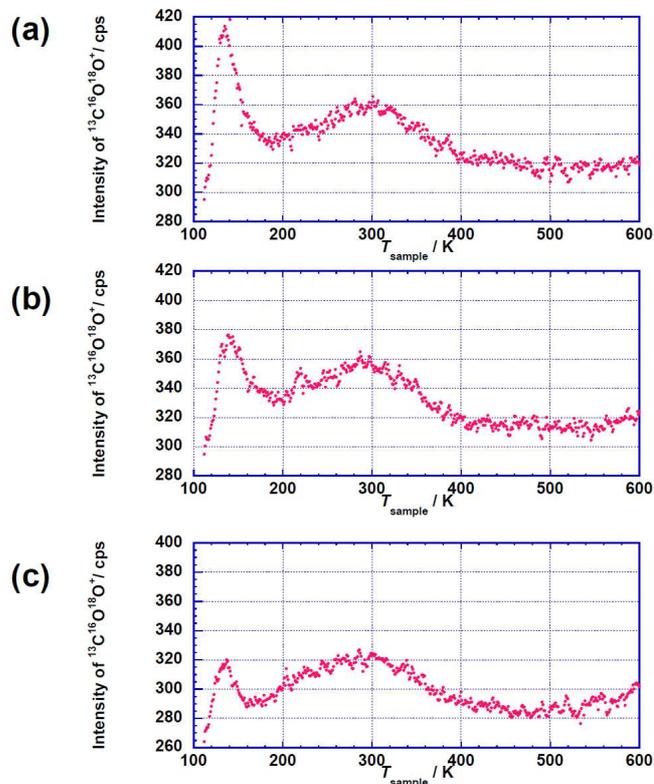


図1：シリコン表面に担持された白金クラスターディスク  $\text{Pt}_{30}$  で進行する CO の酸化反応における昇温脱離スペクトル。原料の吸着量は、(a) 3 L、(b) 1.2 L、(c) 0.6 L。  $T_{\text{sample}}$  はクラスター担持試料の温度を示す。昇温速度は  $0.3 \text{ K s}^{-1}$ 。

## 参考文献

- [1] H. Yasumatsu, T. Hayakawa, S. Koizumi and T. Kondow, *J. Chem. Phys.* **123**, 124709 (2005); *Virtual J. Nanoscale Sci. Technol.* **12** (2005).
- [2] H. Yasumatsu, T. Hayakawa and T. Kondow, *J. Chem. Phys.* **124**, 014701 (2006).
- [3] H. Yasumatsu, T. Hayakawa and T. Kondow, *Chem. Phys. Lett.* **487**, 279 (2010).
- [4] H. Yasumatsu, P. Murugan and Y. Kawazoe, *Phys. Stat. Solidi B* **249**, 1193 (2012).
- [5] H. Yasumatsu, *Euro. Phys. J. D*, **63**, 195 (2011).
- [6] H. Yasumatsu and T. Kondow, *Rep. Prog. Phys.* **66**, 1783-1832 (2003).
- [7] H. Yasumatsu, M. Fuyuki, T. Hayakawa and T. Kondow, *J. Phys. Conf. Ser.* **185**, 012057 (2009).

2P071

## グラフェン/ポリオキソメタレートナノ複合体の創製と その固体電気化学

(名古屋大学<sup>1</sup>, CREST<sup>2</sup>) 久米啓太<sup>1</sup>, 吉川浩史<sup>1</sup>, 阿波賀邦夫<sup>1,2</sup>

### Graphene/polyoxometalate nanohybrid materials and their solid-state electrochemistry

(Nagoya University<sup>1</sup>, CREST<sup>2</sup>) Keita Kume<sup>1</sup>, Hirofumi Yoshikawa<sup>1</sup>, Kunio Awaga<sup>1,2</sup>

**【序】**近年、環境問題やエネルギー問題などから、高機能なエネルギー材料の開発が求められている。なかでも、高性能な二次電池の開発は携帯型電子機器など様々な分野への需要から、重要な研究課題の1つとなっている。これまでに我々は、Mn12クラスター([Mn<sub>12</sub>O<sub>12</sub>(CH<sub>3</sub>COO)<sub>16</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>], Mn12Ac)や Keggin型ポリオキソメタレート(POM, [PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>]<sup>3-</sup>)などの分子クラスターを正極活物質とする新しいリチウム二次電池『分子クラスター電池』を開発し、従来のリチウムイオン二次電池よりも活物質重量当たり

で高い容量を示すことを報告してきた。<sup>[1]</sup> また、POM分子を単層カーボンナノチューブ(SWNT)の表面に吸着させた SWNT/POM ナノ複合体を正極活物質とすることで、さらに高い容量が得られることを見出し、これがナノ複合化によって SWNT の電気二重層(EDL)キャパシタが大きく誘起されたためであることを明らかにしてきた。<sup>[2],[3]</sup> 通常、EDL キャパシタではイオンが物理吸着する電極材料の表面積が重要であることが知られているため、本研究では、ナノカーボンによるより大きな EDL 効果の誘起を目指して、SWNT よりも大きな表面積が期待されるグラフェンに着目し、グラフェン/POM ナノ複合体の作製を試みるとともにその電極材料特性を検討した(図 1)。

**【グラフェン/POM ナノ複合体の作製】**まず、化学的剥離法によりグラフェンを作製した。グラファイトを濃硫酸中で激しく攪拌しながら過マンガン酸カリウムを加え、グラファイトを酸化することで酸化グラフェンを作製した。この酸化グラフェンを精製後、超音波処理により水に分散させ、ヒドラジーン-水和物を加えて 95°C で 8 時間加熱することにより還元し、グラフェンを得た。なおグラフェンの同定は、IR 測定、窒素ガス吸着、粉末 X 線回折等により行った。

次に、グラフェンと POM の重量比が 2:1 となるグラフェン/POM (2/1)ナノ複合体の作製法について述べる。ナノ複合体の作製法は、SWNT/POM ナノ複合体の作製法と類似の方法を用いて行った。<sup>[2]</sup> 超音波処理によりグラフェン(100mg)をトルエンに分散させ、そこへ POM(50mg)のアセトニトリル溶液をゆっくりと滴下した。得られた沈殿をろ過後、真空乾燥することでグラフェン/POM (2/1)ナノ複合体を得た。図 2 はグラフェン/POM (2/1)ナノ複合体の TEM 像であり、グラフェン上に直径 1~3nm の黒い粒子が見られた。この TEM 像の範囲の EDX より Mo のピークが観測されたことから、

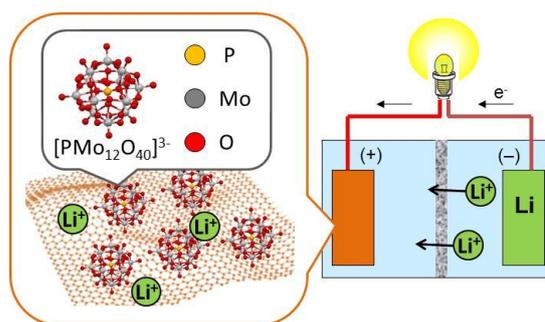


図 1. グラフェン/POM ナノ複合体を正極とする分子クラスター電池の模式図

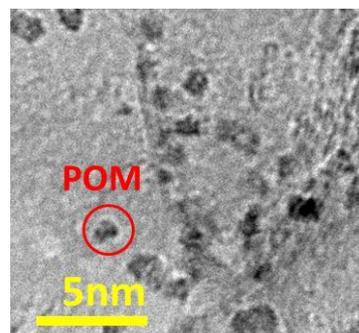


図 2. グラフェン/POM (2/1) ナノ複合体の TEM 像

この黒い粒子は POM であると考えられる。POM 1 分子が約 1nm であることから、POM が 1 分子から数分子でグラフェン上に吸着したグラフェン/POM ナノ複合体の作製に成功したと言える。なお、本研究では同様の方法でグラフェンと POM の重量比率が 7:1 となるグラフェン/POM (7/1) ナノ複合体の作製も行った。

**【グラフェン/POM ナノ複合体の電池特性】** 正極中の POM の濃度が 10wt% となるように、正極中、グラフェン/POM (2/1) ナノ複合体、導電助剤のカーボンブラック (CB)、及び結着剤の PVDF (polyvinylidene difluoride) を 3:5:2 の重量比率になるように混合して正極を作製した。これを正極に、負極に金属リチウムを用いてコインセル型の電池を作製し、電圧範囲 4.2-1.5V、電流値 1mA で定電流充放電測定を行った。図 3 の横軸は POM の重量当たりの電池容量、縦軸は電圧であり、1、2 及び 10 サイクル目の充放電曲線を示す。グラフェン/POM (2/1) ナノ複合体電池の放電容量は約  $430 \text{ Ahkg}^{-1}$  であり、10 サイクル目でも大きな容量の減少は見られなかった。図 4 はグラフェン/POM (2/1) ナノ複合体、SWNT/POM (2/1) ナノ複合体及び POM のみの電池の放電容量のサイクル特性を比較したもので、縦軸は放電容量、横軸はサイクル数を表しており、グラフェン/POM ナノ複合体電池がどのサイクルにおいても高い容量を示すことがわかる。

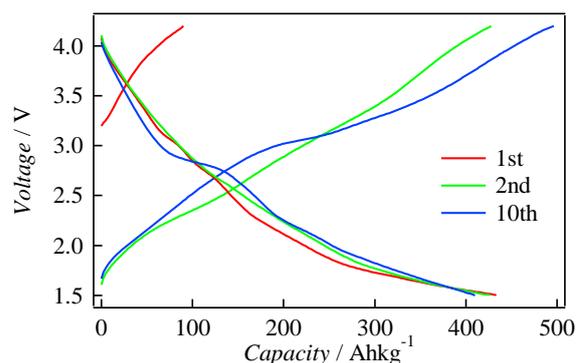


図 3. グラフェン/POM(2/1)ナノ複合体電池の充放電曲線

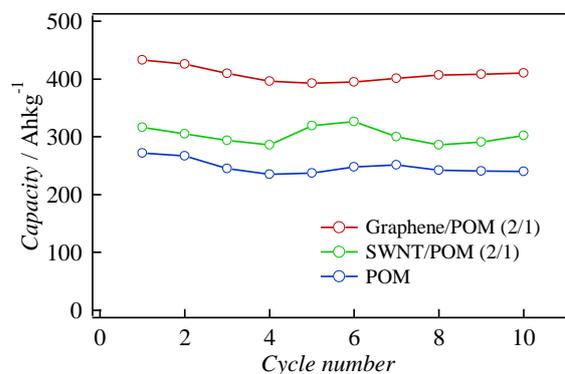


図 4. 放電容量のサイクル特性の比較

通常、POM 電池は  $12\text{Mo}^{6+} \leftrightarrow 12\text{Mo}^{4+}$  の 24 電子の酸化還元由来する約  $250 \text{ Ahkg}^{-1}$  の容量を示すので、<sup>[4]</sup> グラフェン及び SWNT/POM ナノ複合体電池の POM 電池よりも大きな容量は、EDL キャパシタに由来するものであると考えられる。ここではさらに、グラフェンナノ複合体が SWNT ナノ複合体よりも高容量を示す原因を検討するため、グラフェンや SWNT のみを電極材料とするセルを作製して、カーボン材料のみのキャパシタンスの比較を行い、グラフェンが SWNT より高いキャパシタンスを示すことを明らかにした。グラフェンナノ複合体電池の容量は、グラフェンのキャパシタンスと POM の酸化還元による容量の和以上の値を示し、これはナノ複合化により SWNT よりも大きなグラフェンの EDL 容量がさらに増大されたためと考えられる。

通常、POM 電池は  $12\text{Mo}^{6+} \leftrightarrow 12\text{Mo}^{4+}$  の 24 電子の酸化還元由来する約  $250 \text{ Ahkg}^{-1}$  の容量を示すので、<sup>[4]</sup> グラフェン及び SWNT/POM ナノ複合体電池の POM 電池よりも大きな容量は、EDL キャパシタに由来するものであると考えられる。ここではさらに、グラフェンナノ複合体が SWNT ナノ複合体よりも高容量を示す原因を検討するため、グラフェンや SWNT のみを電極材料とするセルを作製して、カーボン材料のみのキャパシタンスの比較を行い、グラフェンが SWNT より高いキャパシタンスを示すことを明らかにした。グラフェンナノ複合体電池の容量は、グラフェンのキャパシタンスと POM の酸化還元による容量の和以上の値を示し、これはナノ複合化により SWNT よりも大きなグラフェンの EDL 容量がさらに増大されたためと考えられる。

**【まとめ】** 本研究では、グラフェン/POM ナノ複合体の作製に成功し、SWNT ナノ複合体電池よりも高い容量を実現した。このようにグラフェンを用いることで、より低コストで高性能な二次電池の作製に成功した。当日は、充放電の速度依存性や、グラフェン/POM (7/1) ナノ複合体電池の電池特性についても述べる。

[1] H. Yoshikawa, C. Kazama, K. Awaga, M. Satoh, J. Wada, *Chem. Commun.*, **2007**, 3169

[2] N. Kawasaki, H. Wang, R. Nakanishi, S. Hamanaka, R. Kitaura, H. Shinohara, T. Yokoyama, H. Yoshikawa, K. Awaga, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2011**, 50, 3471

[3] 河崎, 吉川, 阿波賀, 第 5 回分子科学討論会, 2011, 1P071

[4] H. Wang, S. Hamanaka, Y. Nishimoto, S. Irle, T. Yokoyama, H. Yoshikawa, K. Awaga, *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, 134, 4918

## 2P072

### 蛍光顕微鏡を用いた高分子媒体中でのペリレン分子集合化過程の観測

(信州大教育)

○伊藤冬樹・小賀坂佳子・山本一樹

#### 【序】

高分子薄膜中に分散させた蛍光色素の発光は、色素分散濃度によって大きく変化することが知られている。我々は、ピレンアンモニウム誘導体のポリビニルアルコール薄膜中での分散濃度に依存した蛍光変化から、結晶核生成初期過程から成長過程について蛍光スペクトル変化を用いてプローブできることを提案している。[1, 2] これは、薄膜形成時の相分離を利用して分子集合化過程を捕捉していることに基づいている。本研究では、分子集合化過程の実時間変化を追跡するために、蛍光顕微鏡による高分子媒体中でのペリレン分子の集合化過程の観測を行った。

#### 【実験】

ペリレンはトルエンから再結晶あるいは帯域溶融法によって精製したものを用いた。ポリメタクリル酸メチル (PMMA) は市販品をそのまま用いた。ペリレンを分散させた PMMA 薄膜はキャスト法によって作製した。薄膜の蛍光スペクトルは Shimadzu RF-5300PC を用いて測定した。また、蛍光顕微鏡 (Olympus IX71) に CCD カメラおよび Ocean Photonics USB4000 を取り付けて、顕微鏡像と蛍光スペクトルを測定した。溶媒蒸発過程における蛍光スペクトル変化は、ペリレンを含む PMMA のトルエン溶液をカバーガラス上へ滴下して観測した。測定はすべて室温で行った。

#### 【結果と考察】

まず、PMMA 薄膜中におけるペリレンの蛍光スペクトルの分散濃度依存性を検討した。0.005 mol% (低濃度) の場合、444, 471 および 505 nm に振動構造を示すバンドを観測した。これは、希薄溶液において観測される蛍光スペクトルと対応していることから、ペリレンのモノマー蛍光に由来する。濃度の増加とともに 444 および 471 nm の蛍光強度は減少し、520 nm 付近に新たな発光を示した。さらに濃度を増加させると、このバンドの 570 nm より長波長側の裾の蛍光強度が増加した。これらの蛍光は、ペリレン $\beta$ 型および $\alpha$ 型結晶からの発光と帰属される。以上の結果は、色素分散濃度を変化させることによって、モノマー、 $\beta$ 型および $\alpha$ 型結晶をそれぞれ捕捉できることを示している。

次に、蛍光顕微鏡下での溶媒蒸発にともなう蛍光スペクトル変化について

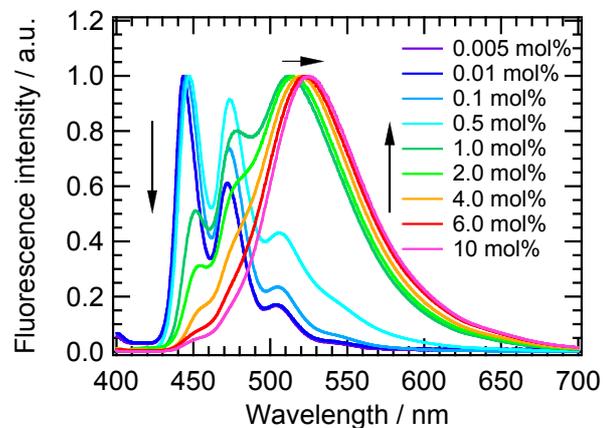


図1 ペリレンを分散した PMMA 薄膜の蛍光スペクトルの分散濃度依存性。

検討した. 図2にペリレンを6 mol%分散させたPMMAトルエン溶液を, カバーガラス上へ滴下した液滴の溶媒蒸発過程における蛍光スペクトルの時間変化を示す. これらのスペクトルは, それぞれのピーク値で規格化した. 発光強度は, 5分40秒後に滴下直後の1/8程度になり, 6分後に1/30程度になった. 滴下直後から5分40秒後までに観測された蛍光スペクトルの形状はほぼ一致しており, 希薄条件のPMMA薄膜で観測されたものと同様であることからモノマー蛍光に帰属される. 6分後にピーク波長が510 nmにシフトした. このピークはエキシマー蛍光に帰属される. 6分以降は時間経過にともなって510 nmより長波長での発光強度が増加し, スペクトルの裾が膨らんだ形に変化していった. 図2には滴下直後から薄膜形成完了までの蛍光顕微鏡像も示した. 滴下直後から5分後までは, 一様に青色の蛍光を示した. 5分20秒後に左上の部分に微かに影が現れた. 6分後に全体は黄緑色に変化した. 9分後のピント補正後の画像から, 現れた影は $\alpha$ 結晶に由来することがわかった. 当日は溶媒蒸発過程におけるスペクトル変化と分子集合化過程について議論する.

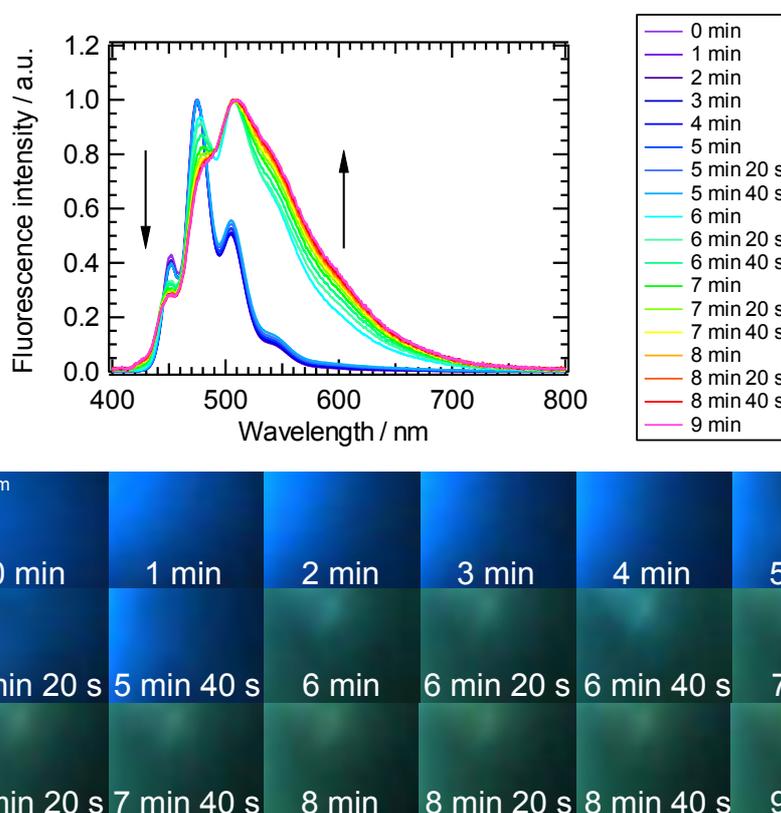


図2 6.0 mol%ペリレン含有PMMAトルエン溶液の液滴蒸発過程における蛍光スペクトルおよび蛍光顕微鏡画像の時間変化.

【謝辞】 帯域溶融による精製ペリレンをご提供いただきました, 日本大学工学部加藤隆二教授に感謝申し上げます.

【参考文献】

- [1] F. Ito, T. Kakiuchi, T. Sakano, T. Nagamura, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **12**, 10923 (2010).
- [2] F. Ito, Y. Ugachi, T. Sasaki, *Chem. Lett.*, **41**, 282 (2012).

2P-073

## シリコン基板に担持された白金クラスターの 加熱による構造と電子状態の変化

(コンポン研究所<sup>1</sup>、豊田工大<sup>2</sup>) 福井信志<sup>1</sup>, 安松久登<sup>2</sup>

### Morphology and electronic structure of size selected Pt cluster on Si substrate by heating process

(Genesis Research Institute Inc.<sup>1</sup>, Toyota Technological Institute<sup>2</sup>)

Nobuyuki Fukui<sup>1</sup>, Hisato Yasumatsu<sup>2</sup>

**[序]** 数個から数十個の金属原子から成るクラスターは、バルクまたは分子とも異なる原子間距離や配置を持ち、この点に起因した特異な電子状態（例えば、電荷局在）を持つ。このような特異的性質を機能として用いるためには、固体表面上へ固定することが最も適切な方法の一つである。我々は、白金クラスターがシリコン(111)-7x7表面上に固定された系[1]に着目している。この系では単原子層ディスクとして安定に固定されていることを明らかにした。また、このクラスターディスクの中央部と周辺部では、それぞれ正と負に電荷分極し、その結果として強い電場がクラスターディスクと基板との界面に誘起されていることを、走査トンネル顕微鏡(STM)と空間分解トンネル分光によって明らかにした[2,3]。この強い局所電場は、電子放出や電子移動の効率を著しく高くする効果が期待できるため、この系からは、分子分極や電荷移動に基づいた触媒や光電変換の機能が抽出できると考えられる。触媒機能への展開として、シリコン表面に担持された白金クラスターディスクによる一酸化炭素の熱酸化反応を昇温脱離質量分析法により調べている[4]。

この担持クラスター系のもう一つの特徴として、クラスターを構成する白金原子は、最近接距離をほぼ保ちながら、表面シリコンに白金シリサイド結合で固定されている点がある[1]。理論計算でも、この構造の安定性が支持されている[5]。従って、酸化物やグラフェンなどへのソフトランディングにより作成される担持クラスター系[6]が、400K程度で崩壊することに比べて、より高い温度でもクラスターの表面拡散や融合が起こらないと考えられる。すなわち、高温での機能性維持も期待できる。

本発表では、シリコン(111)-7x7表面上に担持された単一サイズ白金クラスターディスクやその近傍界面の形状や電子状態、およびクラスター密度が、加熱によりどのように変化するのかを、STMにより調べた結果を報告する。

**[実験]** マグネトロンスパッタ型クラスターイオン源にて白金クラスターイオンを生成し、四重極質量フィルターにより白金 30 量体(Pt<sub>30</sub>)を選別した。これを超高真空中に保持されたデポジション室にて、シリコン(111)-7x7表面上に約 30 eV のエネルギーで衝突させた。クラスターイオン電流の時間積分により、担持量の絶対値を求めた。

同一試料に対して、STM 室内に設けたステージでの抵抗加熱と STM 観測を繰り返した。STM 像は室温にて、トンネルスペクトルは 80K にて測定した。

**【結果と考察】** 図 1 は、加熱前、およびその試料を 673 K にて 1 分加熱後、室温まで冷却して測定した STM 像を示す。この温度領域で、クラスターや基板表面の形状、ならびに、クラスター密度の変化も認められない。

図 2 に、クラスターの直径と高さ分布のヒストグラムを示す。直径、高さについても変化が認められない。以上より、673K までの加熱に対して、本系は安定であり、昇温脱離法から推定される安定性の結果を支持している。一方、これよりも高い温度まで加熱すると、系が壊れ始めることがわかった。温度変化の詳細、各段階の局所電子状態については、ポスターにて当日発表する

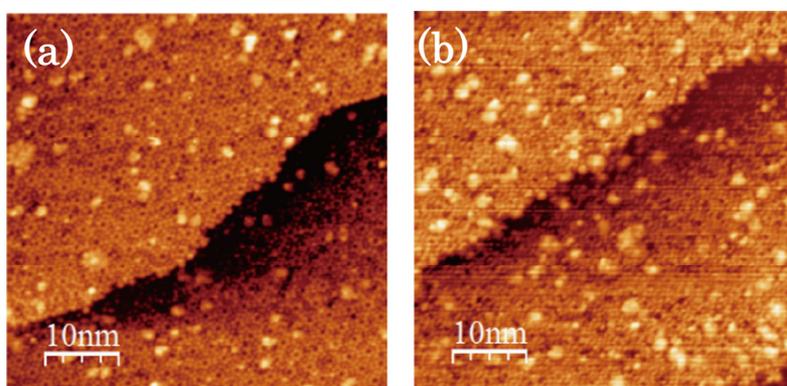


図 1 : Si(111)-7x7 表面上の Pt<sub>30</sub> ディスクの STM 像  
(a) 加熱前、(b) 673 K にて 1 分加熱。

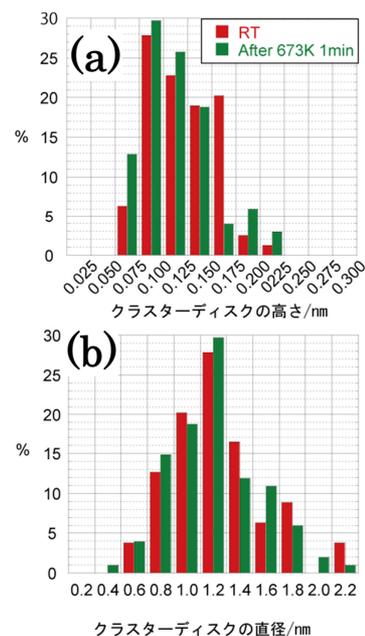


図 2 : Pt<sub>30</sub> ディスクの加熱前と 673 K で 1 分加熱した時の(a)高さ、(b)直径分布。

## 【参考文献】

- [1] H.Yasumatsu *et al.*, *J.Chem.Phys.* **123**. 124709(2005).
  - [2] H.Yasumatsu *et al.*, *J.Chem.Phys.* **124**. 014701(2006).
  - [3] H.Yasumatsu *et al.*, *Chem. Phys. Lett.* **487**. 279 (2010).
  - [4] 安松久登、早川鉄一郎 第 4 回分子科学討論会 2010 大阪、3D08.
  - [5] H.Yasumatsu *et al.*, *Phys. Stat.Solidi B*, **6**. 1193(2012).
  - [6] S.Bonanni *et.al.*, *Eur. Phys. J. D.*, **63**, 241 (2011).
- M. Hugentobler *et al.*, *Eur.Phys. J. D.*, **63**, 215 (2011).

2P074

## 金ナノ構造の局在プラズモン増強電場を利用した

### DNA 光捕捉とその蛍光追跡

(北大院総合化学<sup>1</sup>, 北大院理<sup>2</sup>, JST さきがけ<sup>3</sup>) 齊藤 洵紀<sup>1</sup>, 東海林 竜也<sup>2</sup>,  
喜多村 昇<sup>2</sup>, 高瀬 舞<sup>1</sup>, 村越 敬<sup>2</sup>, 坪井 泰之<sup>2,3</sup>

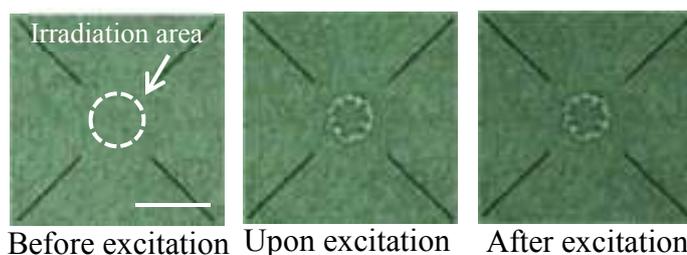
## Optical Trapping of a DNA on Gold Nanostructures: A Fluorescence Microspectroscopic Study

(Hokkaido Univ.<sup>1</sup> JST-PRESTO<sup>2</sup>) Junki Saito<sup>1</sup>, Tatsuya Shoji<sup>1</sup>, Noboru Kitamura<sup>1</sup>,  
Mai Takase<sup>1</sup>, Kei Murakoshi<sup>1</sup>, Yasuyuki Tsuboi<sup>1,2</sup>

【序】 貴金属ナノ構造の局在表面プラズモン (Localized Surface Plasmon; LSP) を光励起すると輻射圧が増強され、ナノ粒子を捕捉できる。この LSP 光捕捉は、従来の集光レーザービームによる光学的操作 (光ピンセット) に代わる手法として、にわかに注目を集め始めている。例えば、光ピンセットに比べ低光強度で捕捉できること、回折限界より小さいナノギャップでの捕捉ができることなどで優れている。これまでに、ポリスチレン粒子や金ナノ粒子の捕捉が報告されており、我々も半導体ナノ粒子や鎖状高分子の捕捉に成功している<sup>[1][2]</sup>。一方、生物物理学において光ピンセット法の重要な対象物であった DNA の LSP 光捕捉は未踏であり、本手法の確立のためには捕捉する価値のある物質であろう。我々は、DNA の LSP 光捕捉を試み、重要な知見を得たので報告する。

【実験】 捕捉試料として、TBE (Tris-Borate-EDTA) 緩衝溶液中に分散させた YOYO-1 標識  $\lambda$ -DNA を用いた。近赤外領域にプラズモン共鳴吸収をもつ、金ナノダイマーが集積したガラス基板を作製し、試料溶液と接触させた。蛍光励起光源として、可視レーザー ( $\lambda = 488 \text{ nm}$ )、プラズモン励起光源として、近赤外連続発振 (cw) レーザー ( $\lambda = 808 \text{ nm}$ ) または近赤外フェムト秒 (fs) レーザー ( $\lambda = 770 \text{ nm}$ ) を使用した。可視レーザーと近赤外レーザーを、同軸で倒立型共焦点蛍光顕微鏡に導入し、試料に照射した。LSP 励起による捕捉挙動を顕微蛍光画像計測、顕微蛍光分光追跡により検討した。

【結果・考察】 cw レーザーと fs レーザーをプラズモン励起光源として用いたところ、両者の間で LSP 捕捉挙動に顕著な変化が観測された。Figure.1 に cw レーザーを用いた場合の、金基板表面における集光位置付近の顕微鏡画像を示す。集光位置において DNA の集



Before excitation Upon excitation After excitation  
Figure 1. Fixation of a DNA micropattern on a plasmonic gold substrate with cw NIR laser irradiation. Scale Bar: 10  $\mu\text{m}$

合体を観測でき、その集合体はリング状のマイクロパターンを形成した。そのサイズの形状はプラズモン励起領域の外輪と一致した。さらに LSP 励起を中断しても、DNA 集合体は永続的に金ナノ構造基板に固定された。このように連続光を用いた DNA の LSP 捕捉は、従来の LSP 捕捉<sup>[1][2]</sup>と異なる特徴的な挙動を示すことが明らかになった。

一方、近赤外 fs レーザーを用いた場合、Figure.2 (a)のように DNA は LSP 励起範囲にはほぼ一様に集合する様子が観測できた。その後、LSP 励起停止とともに蛍光は消光し、DNA は溶液中に拡散した。つまり、DNA は基板上に固定されず、LSP 励起の on-off に呼応した catch-and-release 型の捕捉が達成された。Figure.2 (b)に LSP 励起に伴う蛍光スペクトル変化を示した。YOYO-1 の蛍光が明瞭に検出され、LSP 励起の on-off に伴う蛍光強度の増加・減少が観測された。この蛍光スペクトルの結果からも、LSP 励起をしている時のみ DNA が集合していることがわかった。

このように、cw レーザーと fs レーザーでの DNA の捕捉挙動の違いは、LSP 励起に伴う光熱効果が一因であると考えられる。cw レーザーにおける DNA のリングパターン形成は、熱勾配に起因するソーレ効果により、LSP 励起の中央から外側へ斥力が働くためと考えられる。この斥力と、LSP 励起による引力の輻射圧が拮抗した結果、リングパターンとなる。DNA が金ナノ構造上に固定されるのは、光熱効果が関与している可能性がある。一方、fs レーザーでは、光熱効果が抑制されるためソーレ効果の減少により、DNA が LSP 励起範囲にはほぼ一様に集合すると考えられる。

DNA の LSP 光捕捉は、近赤外 cw レーザーと近赤外 fs レーザーの変換により捕捉モードの切り替えができる点で、従来の LSP 捕捉と異なる自在な光操作・マイクロパターンニングをできる可能性を有している。

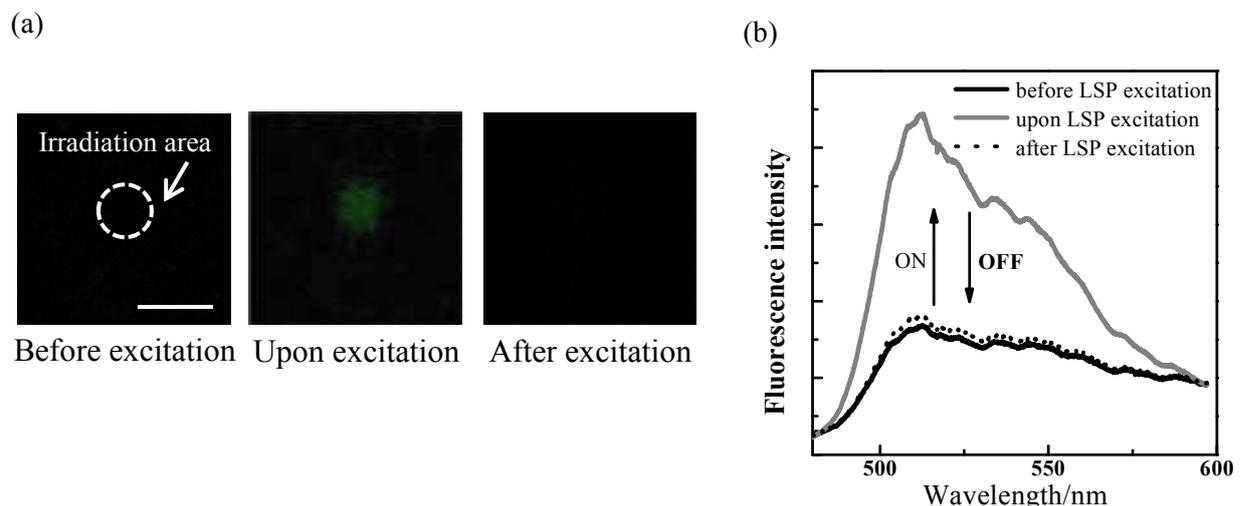


Figure 2. DNA assembly on a plasmonic gold substrate with fs pulsed laser irradiation. (a) Fluorescence micrographs. Scale Bar: 10  $\mu\text{m}$ . (b) Fluorescence spectra.

【謝辞】 貴重なご議論賜りました松尾保孝 先生に御礼申し上げます。

【参考文献】 [1] Y. Tsuboi et al., *J. Phys. Chem. Lett.* 1 (2010) 2327

[2] M. Toshimitsu and Y. Tsuboi et al., *J. Phys. Chem. C.* 116 (2012) 14610

## 2P075

### 色素増感太陽電池の正極に用いる白金ナノ粒子の合成と評価

(城西大理) 河野睦、見附孝一郎、秋田素子  
(サントトーマス大理) モレノス アンジェリ レイ、トンゴル ベルナルド

#### Syntheses and analyses of Pt nanoparticles used for the cathode of dye-sensitized solar cells

(Josai Univ.) Mutsumi Kawano, Koichiro Mitsuke, Motoko Akita  
(Santo Tomas Univ.) Lei Anjeli Morenos, Bernard Tongol

【序】 色素増感太陽電池(DSSC)に用いられるカソード電極は、ヨウ素イオンが関わる酸化還元反応を効率よく進行させる役目を持つ。白金固体は様々な分子やイオンを吸着し適度な結合力を持つことから、化学反応触媒としての機能に優れ、各種電池の電極に利用されている。しかし、白金は極めて高価であるため、出来るだけ少量で触媒効果が発揮されるよう比表面積を大きくすること、すなわち粒子径を出来るだけ小さくすることが望まれる。我々は、塩化白金酸とエチレングリコールを原料として白金ナノ粒子を有機合成した。次に白金ナノ粒子のサイズ分布と吸着状態を電子顕微鏡で観測し、酸化還元電位をサイクリックボルタンメトリで測定した。さらに DSSC を実際に組み立てて、そのエネルギー変換効率とサイズ分布との関連性を調べた。

【実験】 白金ナノ粒子は以下に述べる手順で合成した。

- (a) 純水 10mL に塩化白金酸 0.1 g を溶解する。
- (b) エチレングリコール 5mL と(a)の水溶液を、加熱したフラスコに注ぐ。
- (c) 上記混合物を激しく攪拌しながら、90°Cで4時間還流冷却する。
- (d) 放冷後に固形物を濾別し、エバポレーターを用いて濾液から水を除去する。

生成した白金ナノ粒子を透明導電性ガラス(フッ素ドーパ酸化錫 FTO) にスピンコート法で塗布し、走査型電子顕微鏡で FTO 結晶上のナノ粒子の吸着形態を調べると共に、プレート電極評価セル(BAS, 011951) と電気化学分析装置(北斗電工、HSV-100) を用いてサイクリックボルタモグラムを測定した。さらに、白金ナノ粒子を塗布した FTO を正極とした DSSC を組み立てて、作用スペクトル測定装置(ペクセルテクノロジー、PEC-S20) で入射光子外部電流変換効率 IPCE と短絡電流密度  $J_{sc}$  を測定した。白金ナノ粒子のサイズ分布は透過型電子顕微鏡の画像から推定した。

【結果と考察】

#### (1) 白金ナノ粒子の合成

還流冷却を 90°Cで行った場合、開始してから約 20 分で溶液の色が黒く変化し始めた。一方、85°Cで行った場合には約 45 分を所要した。合成条件を検討した結果、反応温度の制御と溶液の高速攪拌が重要であると判断された。例えば、液温が 90°Cを超えるとナノ粒子の凝集が顕著に進行した。これは、ナノ粒子の表面エネルギーの増加に

よって、凝集が促進される為と考えられる。逆に、反応溶液の水面がオイルバスの油面よりも高いと、冷えたフラスコ壁面での凝集が観測された。現状の最善な条件下でも、ナノ粒子に加えて、微粒子が多量に生成している。直径が  $1\ \mu\text{m}$  以下の微粒子は濾過操作(d)での除去は困難なので、今後はナノ粒子の収量の向上を目指して、反応温度、反応時間、攪拌速度等を最適化する予定である。

### (2) 電子顕微鏡による観測

透過型電子顕微鏡の画像観察から、(d)の濾液には平均直径  $5\text{nm}$  以下の白金ナノ粒子 (図1) とその凝集体が含まれていることがわかった。ナノ粒子には層状構造をした結晶面が並んでいる。様々な粒子数を持つ凝集体や微粒子の画像解析から、 $10^3$  程度のサイズまではナノ粒子は2次元的に凝集し、さらに大きくなると次第に3次元的に成長していくと推測される。図2に FTO に吸着した白金ナノ粒子の画像を示す。通常我々が DSSC 作成に利用している市販の白金触媒 (Solaronix SA、Plastisol T/SP) の吸着密度に比べて、今回新規に合成した白金ナノ粒子の密度の方が明らかに高い。

### (3) DSSC の作成と短絡電流密度の測定

市販の白金触媒と白金ナノ粒子を正極に用いて、それぞれ独立にセルを組み立てた。白金触媒は、スキージング法でそのペーストを FTO に塗布し  $400^\circ\text{C}$  で焼成した。白金ナノ粒子については、(d)の溶液を FTO ガラスに滴下して、 $120^\circ\text{C}$ 、30 分間加熱して溶媒を蒸発させた。市販の白金触媒を用いたセルの  $J_{\text{SC}}$  が  $9.11 \pm 0.27\ \text{mA}/\text{cm}^2$  であったのに対して、白金ナノ粒子を用いたセルの  $J_{\text{SC}}$  は  $9.52 \pm 0.17\ \text{mA}/\text{cm}^2$  と測定された。過去の Lei らの研究では、これら 2 種類のセルを比較したとき、 $J_{\text{SC}}$  の値は誤差範囲内で一致していた。しかし、本研究に基づけば白金ナノ粒子を正極に用いたセルの発電性能の方が明らかに勝っていると結論できる。他の主要基本性能である曲線因子(FF)、開放電圧( $V_{\text{oc}}$ )についても近々比較する予定である。

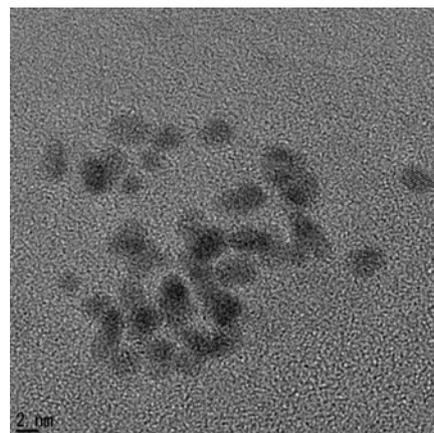


図1 有機合成した白金ナノ粒子の透過型電子顕微鏡画像

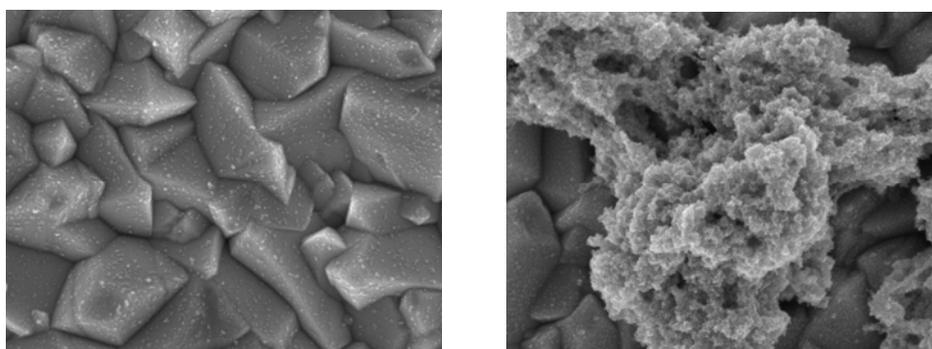


図2. 有機合成した白金ナノ粒子の走査型電子顕微鏡画像。(左) FTO 結晶面に吸着した白金ナノ粒子、(右) 凝集した白金微粒子。

## 金ナノ構造上における局在プラズモンを用いた高分子マイクロゲルの光捕捉

(北大院総合化学<sup>1</sup>, 北大院理<sup>2</sup>, 東工大生命理工<sup>3</sup>, 阪府大院工<sup>4</sup>, JST さきがけ<sup>5</sup>)  
利光 麻里子<sup>1</sup>, 東海林 竜也<sup>2</sup>, 松村 有里子<sup>3</sup>, 石原 一<sup>4</sup>, 長澤 文嘉<sup>1</sup>, 村越 敬<sup>2</sup>,  
 喜多村 昇<sup>2</sup>, 坪井 泰之<sup>2,5</sup>

### Plasmon-based optical trapping of polymer microgels on Au nanostructures

(Hokkaido Univ.<sup>1</sup>, Tokyo Inst. Tech.<sup>2</sup>, Osaka Pref. Univ.<sup>3</sup>, JST-PESTO<sup>4</sup>)

Mariko Toshimitsu<sup>1</sup>, Tatsuya Shoji<sup>1</sup>, Yuriko Matsumura<sup>2</sup>, Hajime Ishihara<sup>3</sup>, Fumika Nagasawa<sup>1</sup>, Kei Murakoshi<sup>1</sup>, Noboru Kitamura<sup>1</sup>, Yasuyuki Tsuboi<sup>1,4</sup>

【緒言】 顕微鏡の対物レンズを用いてレーザービームを強く集光し、溶液中に分散しているマイクロ/ナノ粒子を捕捉・操作する光ピンセットは、溶液中のアミノ酸やタンパク質などといった生体分子も捕捉できる[1]。しかしながら、光ピンセットによる分子捕捉は非常に高強度なレーザー光を必要とするため、より低強度な光で捕捉可能な効率的な分子捕捉法が求められている。一つの方法として、貴金属ナノ粒子の局在表面プラズモン(localized surface plasmon; LSP)による電場増強効果を利用した光捕捉法が近年注目されている。LSPの増強電場を用いることで、従来の集光レーザービームを用いた光捕捉よりもはるかに弱い光強度でのナノ粒子の捕捉が報告されている。しかしながら、LSPを利用した光捕捉の研究例は未だ極めて限られており、その捕捉対象はいずれも金ナノ粒子[2]や量子ドット[3]などといった「剛体球」ばかりであった。そこで本研究では、このような光捕捉の光化学への応用を目指し、蛍光プローブで標識した高分子ゲル微粒子を対象に、LSPを利用した「柔らかい高分子」の光捕捉を試みた。プローブ分子の顕微蛍光計測によりナノ空間での捕捉挙動を追跡し、捕捉の実現と機構の解明を目指した。

【実験】 AR-NSL (Angle Resolved Nanosphere Lithography)法を用いることにより、近赤外域に局在表面プラズモンの吸収を有する金ナノダイマー構造が規則配列した基板 (Fig. 1) を LSP 発生場として用いた。捕捉対象には温度に応じて体積相転移を引き起こす直径 250 nm の高分子ゲル (ポリ (N-イソプロピルアクリ

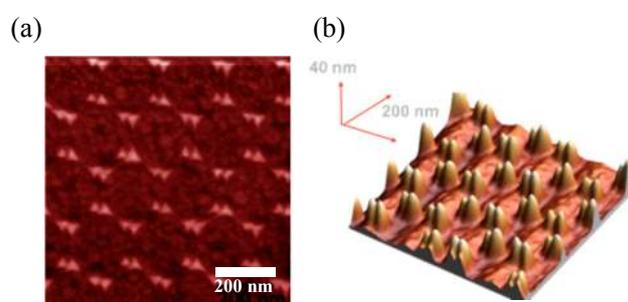


Fig. 1 AR-NSL 金基板  
 (a)SEM 像、(b)AFM 像

ルアミド)) 微粒子を用い、その 3.0 wt%水溶液を試料とした。LSP 励起光源には連続発振 (cw) の近赤外レーザー (808 nm) もしくはフェムト秒パルス発振のファイバーレーザー (パルス幅 100 fs, 波長 760 nm, 繰り返し周波数 80 MHz)、試料の蛍光励起光源には可視レーザー (488 nm) をそれぞれ用いた。これらのレーザー光を同軸で共焦点倒立顕微鏡に導入し、焦点位置において光捕捉される粒子の挙動を顕微鏡観察および蛍光測定により解析した。

【結果と考察】金基板に近赤外光を照射してLSP励起すると、cw光励起でもfsパルス光励起でもレーザーの集光位置に高分子が集合、捕捉される様子が顕微鏡観察から確認された。cw光励起の場合、集合体は特徴的なリングパターンを形成し (Fig. 2(a))、時間経過とともに均一な膜状へと形態変化した (Fig. 2(b))。この集合体の蛍光スペクトルの時間変化を計測すると、蛍光強度はLSP励起に伴い増加した。これらの結果から、焦点位置における高分子濃度の可逆的な増加が確認され、LSPを用いた高分子ゲル微粒子の光捕捉を実証することができた。また、金基板への近赤外光照射により、LSPが励起され金ナノギャップ間の電場が増強するだけでなく、近傍の温度も上昇する。cw光励起でのLSP光捕捉には、この光熱効果により生じる熱泳動 (ソーレ効果) の力が光捕捉を妨げる斥力として働いていると考えられる。定性的には同様の挙動が直鎖型のポリ (N-イソプロピルアクリルアミド)) でも観測されており[4]、このようなリングパターンと形態変化は温度応答性高分子の光捕捉の特徴と考えられる。

一方、大変興味深いことにfsパルス光励起の場合、このようなリングパターンは観測されずLSP励起領域のみに集合体の形成が観測され、光熱効果の抑制が示唆された。蛍光相関分光法によりLSP励起に伴う温度上昇の定量評価を行い、LSP増強輻射圧のみならず熱泳動や熱対流の効果も含めて捕捉メカニズムの検討を行った。

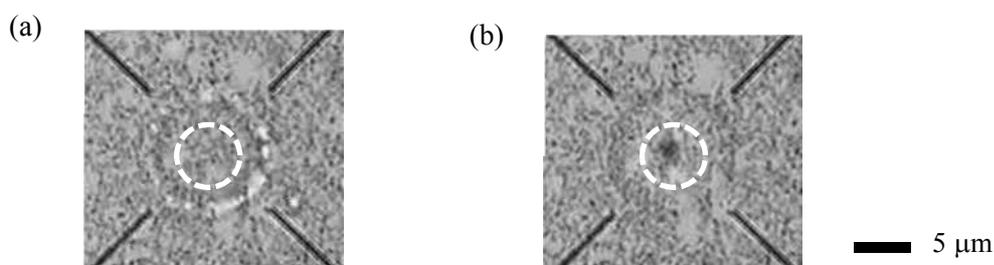


Fig. 2 cwレーザー励起による高分子ゲル微粒子のプラズモン光捕捉の顕微鏡観察画像 (a)LSP励起開始3 秒後、(b)LSP励起開始60 秒後。図中の白色円内がLSP励起領域である。

[1] Y. Tsuboi, T. Shoji, N. Kitamura, *J. Phys. Chem. C*, 114, **2010**, 5589.

[2] Zhang WH, Huang LN, Santschi C, Martin OJF, *Nano Lett.*, 10, **2010**, 1006

[3] Y. Tsuboi, T. Shoji, N. Kitamura, M. Takase, K. Murakoshi, Y. Mizumoto, H. Ishihara, *J. Phys. Chem. Lett.*, 1, **2010**, 2327

[4] M. Toshimitsu, Y. Matsumura, T. Shoji et al., *J. Phys. Chem. C*, 116, **2012**, 14610