

# 遷移金属錯体超薄膜の準安定励起原子衝突2次元電子分光

(東北大院理・東北大理) 岸本直樹、高野雄大

【序】希ガスの準安定励起原子を用いた衝突イオン化反応で放出される電子の運動エネルギー分布を電子分光法を用いて測定することで、標的分子の電子構造や電子の空間的拡がりに関する情報を得ることが出来る。準安定励起原子を用いた固体表面の衝突イオン化電子分光法によると、励起原子と固体表面の最近接距離近傍である表面最上層を選択的に観測することが出来る<sup>1)</sup>ため、表面最上層の電子密度分布をスペクトルから解析することで吸着分子の配向や電子状態に関する情報を、また、スペクトルの変化から表面化学反応に関する情報を得ることが出来る。本研究では、衝突エネルギー／電子エネルギー分解2次元電子分光法を、冷却した金属基板面に吸着した遷移金属錯体の超薄膜に対して適用し、表面最上層での励起原子との反応ダイナミクスを観測することを目的とする。

【実験】試料は、超高真空チャンバー内で冷却した銀の単結晶に遷移金属錯体を吸着させて作成した。液体窒素で基板を冷却したときの基板温度は約90Kであった。ノズル放電型励起原子ビーム源で生成したHe\*ビームと試料の衝突によって放出された電子を、阻止電場型電子エネルギー分析器を用いて観測した。衝突エネルギー／電子エネルギー分解2次元電子分光法<sup>2,3)</sup>では、基板と試料の温度を保ったまま励起原子ビームを高速回転するチョッパーでパルス化し、He\*原子の飛行時間と電子エネルギーの2パラメーターに対応した多チャンネル測定器で電子計測数を記録した後、観測されたバンド強度の衝突エネルギー依存性を解析した。

【結果と考察】図1に、低温Ag基板に吸着したフェロセン(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>FeのHe\*(2<sup>3</sup>S)励起原子衝突イオン化電子スペクトルと、励起原子衝突2次元電子分光法による部分イオン化断面積の衝突エネルギー依存性を示す。

バンドAからDに対応するフェロセンの分子軌道は主にシクロペンタジエニル環の上方に電子が分布しており、CEDPICSは負の衝突エネルギー依存性を示している。これはシクロペンタジエニル環近傍での励起原子との引力的な相互作用によるものである。それに対して、σ<sub>CH</sub>軌道に対応するバンド

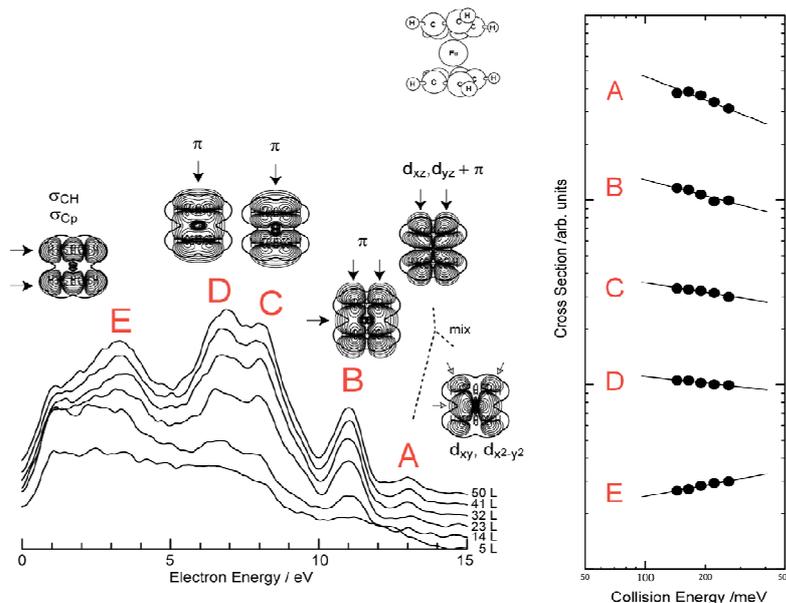


図1. 低温 Ag 基板に吸着したフェロセンの励起原子衝突イオン化電子スペクトルと部分イオン化断面積の衝突エネルギー依存性

EのCEDPICSは正の衝突エネルギー依存性を示している。これは、励起原子と $\sigma_{\text{CH}}$ 軌道の斥力的な相互作用によるものであり、気相のフェロセンにおいて観測した結果<sup>4)</sup>と同様の議論が可能であり、基板上でのフェロセンの吸着における方向特異性が顕著に表れてはいないと解釈することも出来る。

一方、図2に示した低温Ag基板に吸着した $(\text{C}_6\text{H}_6)\text{Cr}(\text{CO})_3$ の $\text{He}^*(2^3\text{S})$ 励起原子衝突イオン化電子スペクトルと、励起原子衝突2次元電子分光法による部分イオン化断面積の衝突エネルギー依存性(CEDPICS)から、ベンゼン環の $\sigma_{\text{CH}}$ 軌道とカルボニル基を主成分とする軌道の両方に対応するバンドEがカルボニル基近傍での励起原子との引力的相互作用のために低衝突エネルギー領域でイオン化断面積が大きくなっていることが分かる。しかしながら、ベンゼン環上方の引力的相互作用の影響が大きいバンドAとBの負のCEDPICSの傾きに対して、カルボニル基が関与するバンドDやEのCEDPICSでは引力的相互作用の影響はあまり大きくない。気相の準安定励起原子衝突2次元電子分光法による部分イオン化断面積の衝突エネルギー依存性<sup>5)</sup>や量子化学計算からは、カルボニル基近傍での励起原子との相互作用が非常に大きいことが分かっていることから、 $(\text{C}_6\text{H}_6)\text{Cr}(\text{CO})_3$ はカルボニル基側の方が金属基板に吸着しやすいことが影響しているのではないかと考えられる。

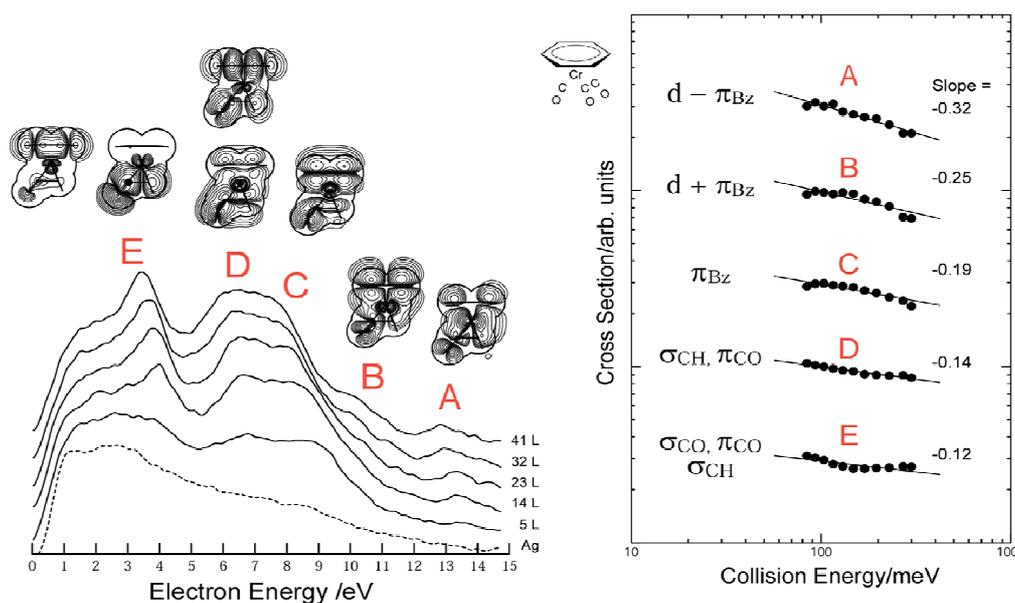


図2. 低温 Ag 基板に1ML 程度吸着した $(\text{C}_6\text{H}_6)\text{Cr}(\text{CO})_3$ の励起原子衝突イオン化電子スペクトルと部分イオン化断面積の衝突エネルギー依存性

#### 【参考文献】

- 1) Y. Harada, S. Masuda, and H. Ozaki, Chem. Rev. **97**, 1897(1997) など
- 2) N. Kishimoto and K. Ohno, Int. Rev. Phys. Chem. **26**, 93(2007).
- 3) S. Kudo, N. Kishimoto, and K. Ohno, J. Phys. Conf. Ser. **235**, 012012(2010).
- 4) N. Kishimoto and K. Ohno, J. Phys. Chem. **113**, 521(2009).
- 5) N. Kishimoto, S. Fukuoka, H. Tanaka, and K. Ohno, J. Electron Spec. Relat. Phenom., **137-140**, 313 (2004).

## チップ増強ラマン分光法による脂質膜の振動スペクトル測定

(千葉大院工・共生応用化学<sup>1</sup>, 東大院・総合文化<sup>2</sup>)野本 知理<sup>1</sup>, 中田 惇<sup>1</sup>, 豊田 太郎<sup>2</sup>, 藤浪 真紀<sup>1</sup>Observation of vibrational spectra of lipid membranes  
by tip-enhanced Raman spectroscopy(Chiba University<sup>1</sup>, The University of Tokyo<sup>2</sup>)Tomonori Nomoto<sup>1</sup>, Atsushi Nakata<sup>1</sup>, Taro Toyota<sup>2</sup>, Masanori Fujinami<sup>1</sup>

## 【序】

生体膜は様々な生理機能を発現する場である。生体膜の機能解明を分子レベルで進めるにあたって、膜中に存在する様々な分子の構造・化学結合を反映した振動スペクトルの解析は重要となる。生体膜中にはタンパク質分子や脂質によるドメイン等、100 ナノメートル以下の構造があることが知られているが、通常の顕微鏡下の赤外・ラマン分光法では空間分解能の制約から判別が困難である。チップ増強ラマン分光法 (TERS) は金属ナノ粒子によるプラズモン共鳴を利用して探針先端のラマン散乱を著しく増大させる手法であることから、より高い空間分解能ので生体膜中の振動スペクトル測定の可能性が期待される。一方、TERS による生体膜の *in situ* 観測のためには、水中においても増強を得られることが必要となる。そこで本研究では脂質膜からなる生体膜の振動スペクトルを高空間分解能観測することを目指し、TERS を液中で行うに適した探針作製法の検討を行った。また得られた探針を生体膜モデルである脂質 2 分子膜の水中測定に応用することで、膜の状態変化に伴うスペクトル変化の観測を行った。

## 【実験】

大気中の TERS 測定では、誘電体層をコートした後に金や銀を蒸着することでプラズモン共鳴波長の制御を行い、ラマン散乱光の高い増強度を得られることが知られている [1-3]。誘電体層を蒸着により作製した場合、水中で使用すると誘電体層と金属ナノ粒子層の剥離が多発することが多い。そこで本研究ではタングステンを電解研磨した探針に Al を蒸着した後、陽極酸化により表面酸化処理を施し、さらに銀を蒸着することで、水中でも誘電体層が剥離することのない安定な探針を得ることができた (図 1, 図 2)。試料はベシクル融合法によりガラス上に展開した脂質 2 分子膜であり、倒立顕微鏡上

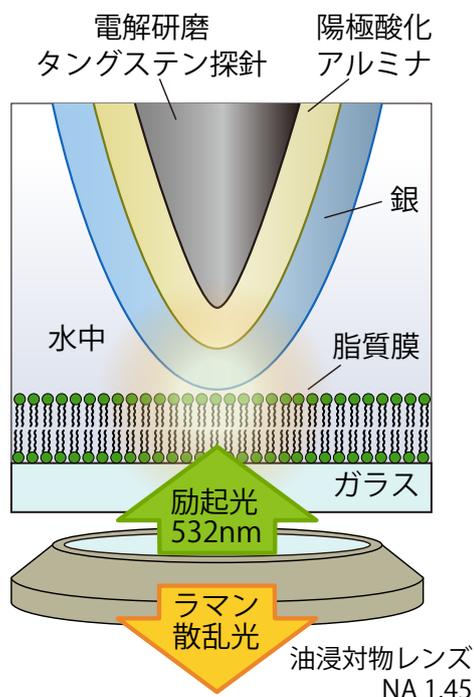


図1：水中で TERS 測定を行うため本研究で作製した探針の構造と TERS の測定光学系の概要

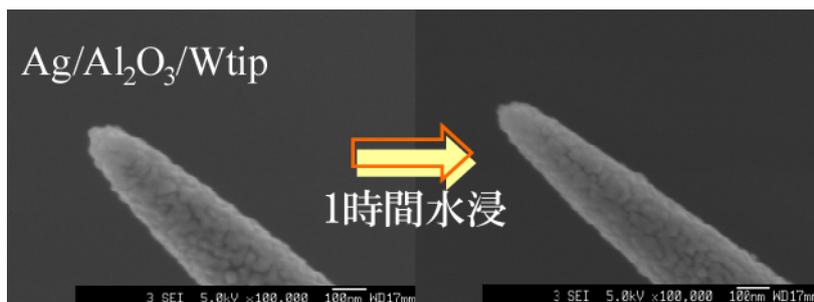


図2：本研究で使用したプローブ探針の水中における安定性の評価。

左：作製後の探針のSEM画像，右：1時間水中に浸した後の探針のSEM画像

の試料に集光した 532nm の励起光スポットに前述の Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/W 探針をを近接させることでTERS スペクトルを取得した(図2)。探針は水晶振動子に取り付けられており、試料との距離制御はシアフォースの検出により行った。

【結果と考察】

多重膜状態の DPPC(1,2-dipalmitoyl-*sn*-glycero-3-phosphocholine) 膜のラマンスペクトル、水中の DPPC 膜の TERS スペクトル、および探針が試料に近接していない場合のラマンスペクトルを図3に示す。探針が近接していない状態ではガラスのラマン信号のみが得られるのに対し、探針を近接させた状態では多数のピークが観測された。得られた TERS スペクトルには多重膜の DPPC のラマン信号と同じ 1300cm<sup>-1</sup>, 1450cm<sup>-1</sup> 付近のピークが観測されたことから、これらのピークは脂質分子の TERS

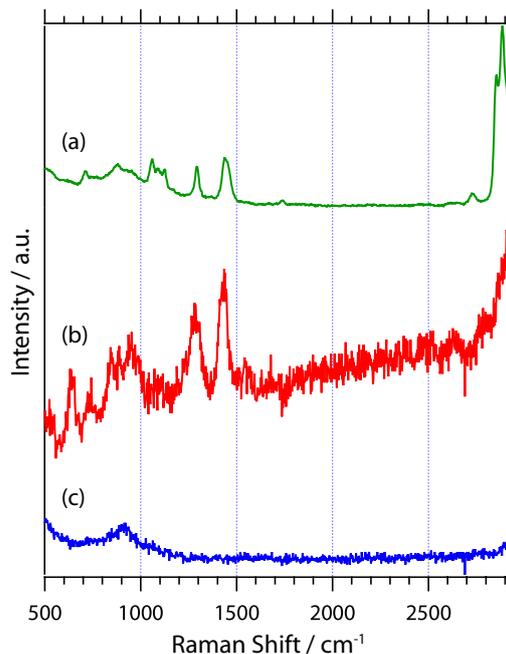


図3：(a) 多重脂質膜のラマンスペクトル (b) 水中の DPPC 膜の TERS スペクトル (露光時間:3 秒) (c) 探針が試料に近接していない場合のラマンスペクトル (露光時間:3 秒)

信号であると考えられる。不飽和結合を持たない DPPC 膜は、室温では流動性の低いゲル相を形成しているのに対し、不飽和結合を持ち室温で液晶相となる DOPC(1,2-dioleoyl-*sn*-glycero-3-phosphocholine) 膜の場合、得られたスペクトルに時間変化が観測された。DPPC 膜の測定からはこのような時間変化が観測されなかったことから、探針近傍の微小な領域における脂質分子の局所的な立体配座・構造変化と化学変化によるスペクトル変化が、流動性が高い液晶相膜の流動・ゆらぎに伴った時間変化として観測された可能性が高い。これらの結果は、脂質の相分離や膜タンパク質を含んだ生体膜モデルの挙動などの応用への可能性を示すものである。発表では TERS で実際に観測している空間サイズなどについても議論する。

【References】

[1] B.S. Yeo, T. Schmid, W. Zhang, R. Zenobi, Analytical and Bioanalytical Chemistry, 387 (2007) 2655.  
 [2] X. Cuil, W. Zhang, B.S. Yeo, R. Zenobi, C. Hafner, D. Erni, Optics Express, 15 (2007) 8309.  
 [3] A. Ono *et al.*, Chemistry Letters, 37 (2008) 122.

## 窒化タンタル酸素置換表面における酸素還元反応機構の解明

(東大院工) 渡部絵里子, 牛山浩, 山下晃一The mechanism of oxygen reduction reaction on Ta<sub>3</sub>N<sub>5</sub> O-substituted surfaces from first principle calculations(University of Tokyo) Eriko Watanabe, Hiroshi Ushiyama, Koichi Yamashita

## 1. 序

固体高分子形燃料電池 (PEFC) の正極反応である酸素還元反応 (ORR:  $O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$ ) は、高い過電圧が生じるため触媒が必要であり、現状では白金が使用されている。しかし、白金はコストがかかる上に、酸性雰囲気中での安定性にも問題があるため<sup>1</sup>、代替材料の開発が望まれている。遷移金属窒化物はその候補として注目を集めており、タンタル<sup>2</sup>などの窒化物・酸素窒化物は実験で酸素還元反応の触媒活性が報告されている。しかし、その性能は十分ではなく、さらなる活性の向上が必要である。本研究では、遷移金属窒化物として窒化タンタル(Ta<sub>3</sub>N<sub>5</sub>)をとりあげ、さらなる活性の向上を目指し、第一原理計算により、ORRのメカニズムを検討した。

遷移金属窒化物表面では、表面の窒素が一部酸素に置換され、また、多数の欠陥もあると考えられている。そこで、研究の第一ステップとして、Ta<sub>3</sub>N<sub>5</sub>表面について、酸素置換および窒素欠陥が表面物性に与える影響を考察し、その上で酸素置換表面上でのORRのメカニズムを明らかにする。現在までに明らかになった結果として、表面の構造と反応性の考察、および、ORRの最初の素過程である酸素吸着反応の吸着構造および吸着サイトについて報告する。

## 2. 計算手法およびモデル

計算パッケージはSIESTA<sup>3</sup>を用い、GGA-RPBE汎関数<sup>4</sup>を用いてDFT計算を行った。すべての原子に対してDZP基底関数<sup>5</sup>および、Troullier-Martin型の擬ポテンシャル<sup>6</sup>を用いた。

Ta<sub>3</sub>N<sub>5</sub>は(100)面が再安定であることが分かっているため、表面の計算には、(100)面のスラブモデルを用いた。酸素置換表面について置換位置を変えた3種類の表面を、窒素欠陥表面として欠陥位置を変えた2種類の表面を構築した。Ta<sub>3</sub>N<sub>5</sub>(100)の清浄表面および、窒素欠陥表面・酸素置換表面の例をそれぞれ図1(a)~(c)に示す。

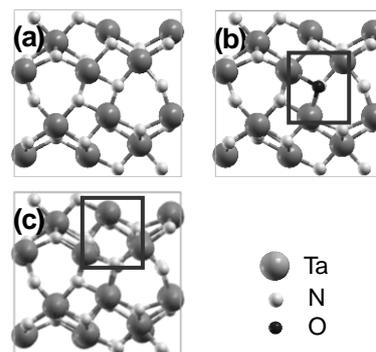


図1 Ta<sub>3</sub>N<sub>5</sub>(100)面  
(a)清浄表面 (b)酸素置換表面 (黒枠に置換酸素がある) (c)窒素欠陥表面 (黒枠に窒素欠陥がある)

## 3. 結果と考察

## 3-1. 清浄表面・酸素置換・窒素欠陥表面の状態密度

図1に対応する3種類の表面の状態密度(DOS)を図2(a)~(c)示す。清浄表面ではVBMが主にN 2p軌道で構成されているのに対して、酸素置換表面・窒素欠陥表面ではTa 5d軌道で構成されるようになった。また、酸素置換表面および窒素欠陥表面の価電子帯の上端 (VBM) 付近の局所状態密度(LDOS)を図3(a)~(c)に示す。清浄表面では、電子は主に表面Nに分布しているのに対して、酸素置換表面・窒素欠陥表面は表面のくぼみに電子が浸み出す現象が見られ、電子は表面Taに分布するようになった。酸素置換表面では、置換酸素は表面に余剰電子を提供することで表面の反応性を上げるが、図2(b)より、酸素自身の反応性は高くない。酸素は電気陰性度が大きいことから、酸素の置換位置は電子の分布に大きな影響を与え、図3(b)のような電子分布となり、表面Taの反応性を上げることがわかった。窒素欠陥表面では、欠陥による表面構造の変化が大きく、欠陥構造によって電子分布が決まり(図3(c))、表面Taの反応性を上げることがわかった。

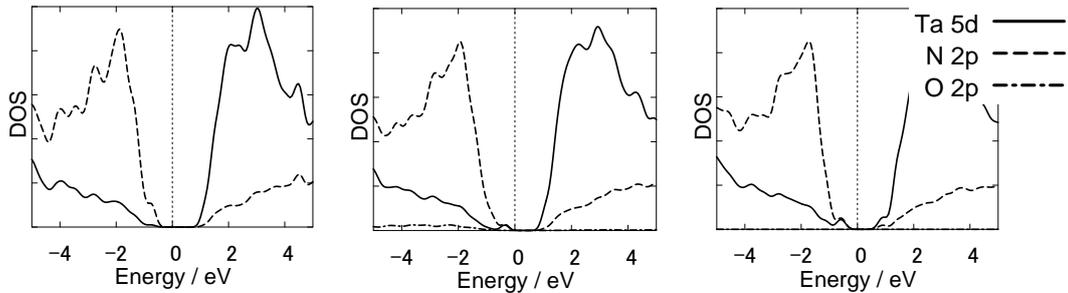


図2 Ta<sub>3</sub>N<sub>5</sub>(100)面の状態密度 (a)清浄表面 (b)酸素置換表面 (c)窒素欠陥表面

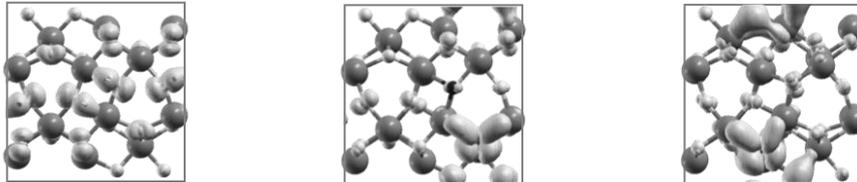


図3 Ta<sub>3</sub>N<sub>5</sub>(100)面の局所状態密度 (a)清浄表面 (b)酸素置換表面 (c)窒素欠陥表面

### 3-2. 酸素置換表面における酸素吸着反応

酸素吸着反応は、まず分子状吸着(図4)を考え、3種類の構造 (Pauling型, Griffiths型, Yeager型) について計算し、さらにYeager型吸着を前駆体とする解離吸着の活性化エネルギーを計算することで、解離吸着の可能性を検討した。

吸着エネルギーは以下の式で定義され、負で大きい値をとるほど、酸素は安定して吸着する。

$$E_{ad}(O_2) = E(O_2/surf) - \{E(surf) + E(O_2)\},$$

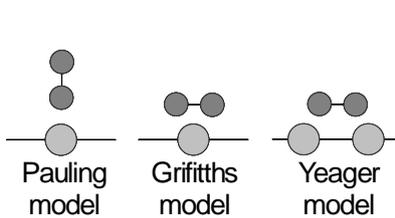


図4 酸素の分子上吸着の構造

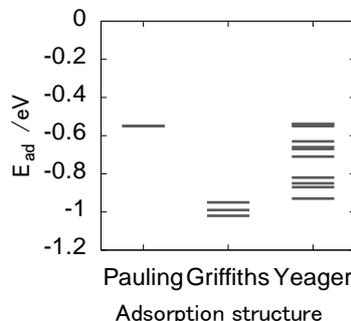


図5 吸着構造ごとの吸着エネルギーの計算結果

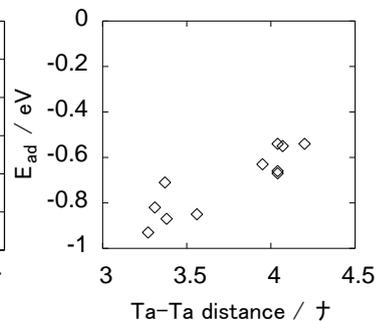


図6 Ta-Ta間距離に対する吸着エネルギーの大きさ

図5に、吸着構造ごとの吸着エネルギーの計算結果を示す。図5より、酸素の吸着構造はGriffiths型・Yeager型吸着が中心であることがわかった。Griffiths型吸着は、吸着サイトごとの吸着エネルギーの分散が小さく、どの表面Ta上にも吸着する可能性があるのに対して、Yeager型は、吸着エネルギーの分散が大きい。図6にYeager型吸着の表面Ta-Ta間距離に対する吸着エネルギーの計算結果を示す。Ta-Ta距離が短いほど酸素は強く吸着することがわかり、Yeager型吸着は、表面Taが密になっているところに特に吸着することがわかった。また、Yeager型吸着を前駆体とする酸素の解離吸着の活性化エネルギーを計算したところ、0.8 eV前後となり、酸素の解離には高いエネルギーが必要なことがわかった。

以上から、酸素の吸着構造・吸着サイトは、表面Ta上へのGriffiths型吸着・Ta-Ta間距離の短い表面TaへのYeager型吸着が主であることが明らかになった。検討したORRのメカニズムについては当日発表する。

## 4. 参考文献

- [1] K. Ota et al, *Electrochim. Acta*, **54** (2008) 455.
- [2] A. Ishihara et al, *J. Electrochem. Soc.*, **155** (2008) B400.
- [3] J. M. Soler et al, *J. Phys.: Condens. Matter*, **14** (2002) 2745.
- [4] B. Hammer et al, *Phys. Rev. B*, **59** (1999) 7413.
- [5] E. Artacho et al, *Phys. Status Solidi B*, **215** (1999) 809.
- [6] N. Troullier et al, *Phys. Rev. B*, **43** (1991) 1993.

### 3P054

分子動力学シミュレーションによる液体界面での振動冷却過程についての研究  
(理研・田原分子分光) 服部達哉, 田原太平

Molecular Dynamics Simulation on Vibrational Cooling at Air/Water Interface  
(Molecular Spectroscopy Lab., RIKEN) Tatsuya Hattori, Tahei Tahara

**【序】** 界面は分子認識や触媒反応、エネルギー移動等の起こる反応場であり、界面での分子の配向とそのダイナミクスに関する知見は本質的に重要である。最近、当グループで空気/水界面でのパラニトロアニリン(PNA 図 1)の振動冷却過程が溶液中に比べて有意に遅いことが観測された<sup>1</sup>。溶液中では PNA の振動冷却は水素結合を介した超高速過程であることが指摘されている<sup>2</sup>。分子レベルでの界面と溶液中での振動冷却機構の違いについて考察し、知見を得るため、空気/水界面の PNA と、その水素結合サイト数の異なる誘導体である *N,N*-ジエチルパラニトロアニリン(DEPNA 図 1)の振動冷却過程を分子動力学法によって計算し、溶液中と空気/水界面で水素結合が振動冷却過程に及ぼす影響を考察した。

**【計算手法】** 分子動力学(MD)計算には GROMACS4.5.5<sup>3</sup> を用いた。水分子の力場は SPC/E、溶質分子の力場には GROMOS<sup>4</sup>を用いた。立方体セル(1 辺 4.5 nm)に約 3000 個の水分子と溶質分子 1 個を含んだセルを溶液系とし、同数の分子を z 方向のみ 44 nm にしたセルに入れ、空気/水界面系とした。それぞれ定積・定温( $T = 300$  K)アンサンブルで 1 ns 平衡状態計算を行い、続く 10 ns の計算から独立した 200 個の初期状態を作成した。続いて、200 個の初期状態に対して溶質分子の温度のみ上昇させ、実験に対応する初期条件を作成し、溶質分子の温度減衰を追跡することで振動冷却過程を評価した。

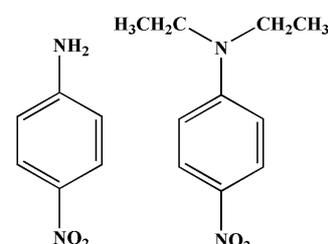


図 1 PNA (左)、  
DEPNA (右) の構造。

**【結果と考察】** PNA の溶液中での振動冷却は $\sim 1$  ps 程度と高速で起こることが実験で観測されており、水素結合を介した高速振動冷却が支配的であると示唆されている<sup>2</sup>。一方、界面では $\sim 9$  ps と溶液中と比べ、顕著に振動冷却が遅くなることが分かっている<sup>1</sup>。図 2 に MD 計算によって再現した振動冷却ダイナミクスと実験結果、単一指数関数によるフィッティング結果を示した。まず、溶液中での PNA と DEPNA の MD 計算による振動冷却の時定数を比較すると約 2 倍の違いがあった。水素結合に関与する官能基数の違いを定性的に反映した結果といえる。これは水素結合を介したエネルギー移動が振動冷却の支配的な要因の一つであるとの議論と整合する。一方、界面での MD 計算によると、いずれの分子でも振動冷却時定数が遅くなった。この結果は、界面では溶質分子周りの水分子が減少するため、水素結合を介したエネルギー緩和が溶液中に比べて遅くなることを定性的に再現している。そこで、MD 計算によって、特に水素結合に関与する各官能基周りの平均水素結合数を溶液中、界面のそれぞれで計算した。PNA のアミノ基周りの平均水素結合数は溶液中、界面ではほぼ変化がなく(溶液中：1.7 個、界面：1.6 個)、ニトロ基周りでは界面での水素結合数の減少が見られた(溶液中：2.3 個、界面：1.9 個)。同様に、DEPNA のニトロ基周りの平均水素結合数は界面で減少した(溶液中：2.4 個、界面：2.0 個)。このことから、特にニトロ基周りの水素結合

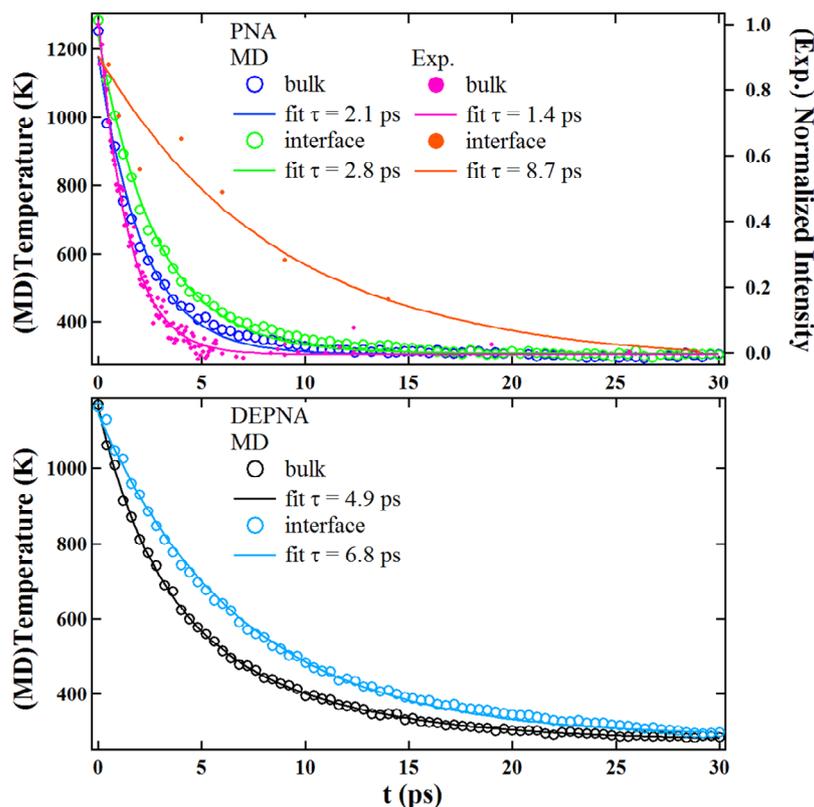


図2 MD計算と実験による振動冷却ダイナミクス結果とフィッティング結果。

数の減少が振動冷却過程に与える影響が大きいと考えられる。

界面での分子の絶対配向は、PNAはアミノ基を、DEPNAはニトロ基を水側に向けた配向であることが当グループの実験で分かっている(図3)<sup>5</sup>。今回のMD計算でも同様の傾向が再現されている。水素結合サイト数の違いと水素結合サイト周りの平均水素結合数の評価から、水素結合を介したエネルギー緩和が振動冷却過程に重要であることがMD計算によって定性的に再現できた。界面での絶対配向の違いが振動冷却に与える影響は現在解析・検討中である。

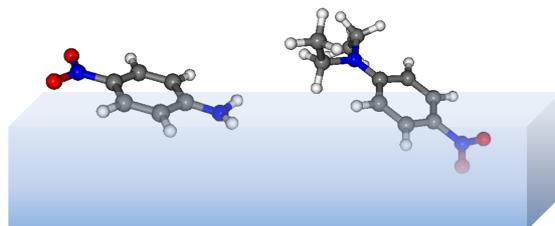


図3 実験で得られた界面でのPNA(左)とDEPNA(右)の絶対配向<sup>5</sup>。

- 【文献】(1) A. Kundu; 山口祥一; 田原太平「フェムト秒時間分解ヘテロダイナ検出電子和周波発生分光の開発と空気/水界面での溶質振動冷却過程の観測」日本化学会第92春季年会(2012), 3月。  
 (2) S. A. Kovalenko; *et al. J. Chem. Phys.* **2001**, *115*, 3256.  
 (3) D. van der Spoel; *et al. J. Comput. Chem.* **2005**, *26*, 1701.  
 (4) A. K. Malde; *J. Chem. Theor. & Comput.* **2011**, *7*, 4026.  
 (5) S. Yamaguchi; H. Watanabe; S. K. Mondal; A. Kundu; T. Tahara *J. Chem. Phys.* **2011**, *135*, 194705.

## 水及び液体アルゴン中における微小気泡内圧の解明

(東北大院・理) 高橋 秀明、 森田 明弘

A molecular dynamics study on inside pressure of microbubbles  
in liquid argon and water

(Graduate School of Science, Tohoku University)

Hideaki Takahashi, Akihiro Morita

【序】近年、マイクロメートル以下のサイズをもつ微小気泡が多く分野で注目を集めているが、それはマクロな気泡とは異なる興味深い性質をもち、様々な応用が期待されているためである。しかしながら、微小気泡の性質については未解明の部分も少なくない。そのひとつに気泡内部の圧力が挙げられる。気泡内圧に関して一般的に Young-Laplace(Y-L)式

$$p_{in} - p_{out} = \frac{2\gamma}{r}$$

$p_{in}$ : 気泡内圧  $p_{out}$ : 気泡外圧  $\gamma$ : 表面張力  $r$ : 気泡半径

が知られているが、これはマクロな気泡に対して定義された式である。気泡半径が小さくなり周囲の液体分子の粒子性の影響が大きくなるとこの式は満たされなくなると予想できる。本研究では Y-L 式の適用限界と、適用範囲外での気泡内圧に焦点を当てる。

微小気泡はその小ささや不安定性から性質を調べることは容易ではない。これは実験に限らずシミュレーションにおいてもあてはまる。これまで微小気泡内圧を求める分子動力学(MD)シミュレーションが行われてきたが、球状の気液界面を生成して気泡として安定させる方法ではいくつか困難な部分があった。気泡を維持するために気泡外部の圧力を負に制御する点、気泡内部の気体分子数が少ないために内圧計算の際にバルクでの経験的な状態方程式を用いる点、Y-L 式を満たさないような極めて小さいサイズの気泡を維持することができない点である。本研究ではこれらを克服するために気泡として剛体の球を用いた。これは気液界面を再現するものではないが、系の任意圧力への制御、ビリアルによる内圧の計算、任意サイズの気泡の維持が可能となった。

液体分子による微小気泡内圧の違いを調べるため、液体分子として単原子分子のアルゴンと強い極性分子である水を用いた。

【MD シミュレーション】微小気泡内圧は、周囲の液体分子と剛体球との弾性衝突による運動量変化からビリアルを計算することにより求めた。

$$p_{in} = \left\langle \frac{1}{3V} \sum |\mathbf{r} \cdot 2\mathbf{p}| \delta(t-t') \right\rangle$$

$V$ : 気泡体積  $\mathbf{r}$ : 気泡表面の座標  $\mathbf{p}$ : 衝突した液体分子の運動量  $t'$ : 衝突した時刻

液体分子のアルゴンと水にはそれぞれ Lennard-Jones(L-J)粒子、TIP4P モデルを用いた。また、水では長距離力をエワルド法により計算した。能勢・ポアンカレ・アンダーソンの手法により定温定圧下でシミュレーションを行うプログラムを作成し、アルゴンでは 1 atm、85 K、水では 1 atm、298K、さらに温度による内圧の変化について考察するため 353K の高温条件下で、気泡半径ごと

に内圧を測定した。

【結果】 1 atm、85 Kにおけるアルゴン中、及び 1 atm、298 Kにおける水中での気泡内圧の結果は図 1 のようになった。図中の青線は表面張力をそれぞれ 19.8 dyne/cm、65.0 dyne/cm としたときの Y-L 式をプロットしたものである。また、気泡半径 0 での値は理論的な漸近値  $\rho kT$  である。

Y-L 式の適用限界と適用範囲外での気泡内圧については、アルゴン中、水中ともによく似た振る舞いを示した。気泡半径が分子サイズの数倍 (8 ~ 10 Å) より大きいところでは Y-L 式を非常によく満たすが、それより小さいところでは下方へずれていった。そして 3 Å 付近で最大値をとった。ただし、内圧の最大値は液体の種類によって大きく異なり、アルゴン中と水中でそれぞれおよそ 900 atm、3000 atm となった。平衡状態における気泡内圧の最大値は液体分子の表面張力の大きさに依存すると考えられる。

気泡半径 0 の理論値への漸近の仕方には僅かながら有意な差がみられた。アルゴン中では気泡半径 2 Å、1 Å で気泡内圧は大きく減少し、1 Å でほぼ漸近値をとったのに対し、水中では比較的なだらかに減少した。353 K の高温の水ではアルゴンに似た漸近的振る舞いとなったことから、漸近の仕方が水素結合の影響を大きく受けると考えられる。

今回はある半径の気泡が安定して存在する場合の内圧を求めたが、実際の微小気泡は自己加圧効果により縮小していき、消滅する。今後はこのような縮小、消滅を扱った非平衡状態でのシミュレーションを行うことにより、縮小、消滅時に形成される高温高压反応場の解明を目指す。

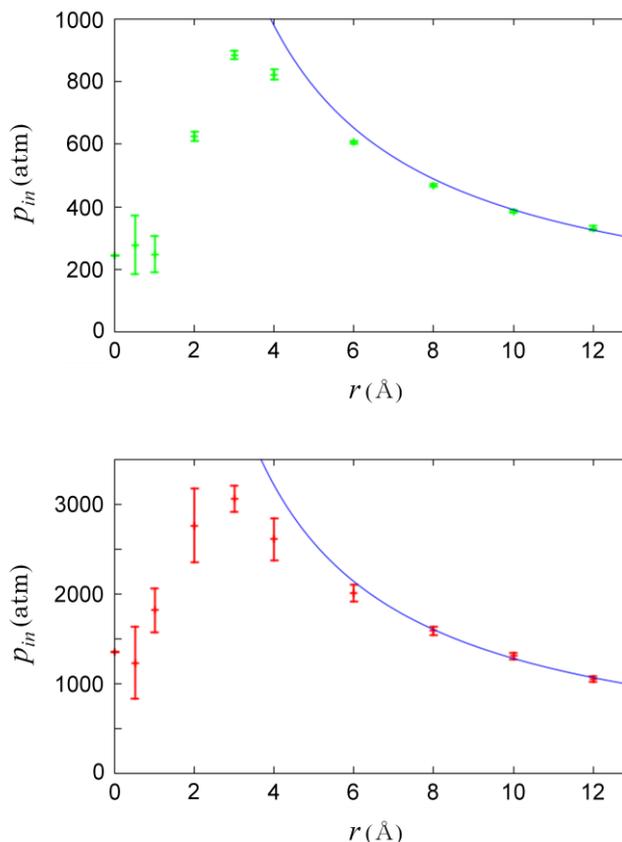


図 1 : 気泡半径ごとの液体アルゴン中 (上) 及び水中 (下) における気泡内圧。青線は Y-L 式をプロットしたもの。  $r=0$  での値は理論値  $\rho kT$ 。



図 2 : 水中における半径 12 Å の微小気泡のスナップショット。

### 3P056

表面分光による配向解析とは何か？  
～分子シミュレーションによる検討～  
(東北大学) 武井祐介, 石山達也, 森田明弘

What information can be extracted from orientation analysis of interfacial spectroscopy?  
(Tohoku Univ.) Yusuke Takei, Tatsuya Ishiyama, Akihiro Morita

【序】 和周波発生 (Sum Frequency Generation, SFG) とは 2 つの振動数  $\omega_1, \omega_2$  をもつ光を物質に照射したとき、和周波の振動数  $\Omega = \omega_1 + \omega_2$  の光が発生する現象で、2 次の非線形光学過程の一つである。光の偏光面の違いを利用して界面分子の配向解析を行う手法が近年広く実用化されている。本研究ではアセトニトリル水溶液を例として、分子動力学 (MD) シミュレーションによってアセトニトリルの分子配向と SFG スペクトルを直接計算し、それに基づいて実験的に導きだされる配向解析とは何かを明らかにする。

アセトニトリルは円筒形の分子で、分子配向を定義することが容易である。またこれまでに SFG による配向測定がいくつかのグループで報告されている。D. Zhang et al. [1]らは、アセトニトリルのモル分率が 0.07 のとき、界面のアセトニトリル分子の配向が劇的に変化すると報じた。しかしその数年後 J. Kim et al. [2]は、配向は濃度増加に伴って徐々に変化すると報告し、さらに 2010 年には、M. J. Shultz et al. [3]によって配向は濃度に依存しないと報告された。これらの不一致は、従来の実験的な配向測定の問題点を示す例といえ、理論計算による検討の必要性を示している。

【手法】 SFG スペクトルの計算には電子分極と分子振動を適切に表現できるモデルが必要である。そこで分極モデルとして森田ら[4]によって開発された Charge Response Kernel (CRK) モデルを用いた。振動モデルについては非調和性を取り入れたモデルを作成した。本モデルでは電荷および CRK が分子構造に応じて変化することができる。

SFG スペクトルの強度は 2 次の非線形感受率  $\chi^{(2)}$  の二乗に比例する。また、 $\chi^{(2)}$  は赤外光と共鳴する振動共鳴項  $\chi^{(2),R}$  と振動非共鳴項  $\chi^{(2),NR}$  に分けられ、共鳴項  $\chi^{(2),R}$  は分子動力学シミュレーションから、

$$\chi_{pqr}^{(2),R} = \frac{i\omega_{IR}}{k_B T} \int_0^\infty dt \exp(i\omega_{IR} t) \langle A_{pq}(t) M_r(0) \rangle$$

として求められる。ここで  $A$  および  $M$  はそれぞれ系の分極率および双極子モーメントである。非共鳴項  $\chi^{(2),NR}$  は実験のスペクトルを再現するように決定した。

一方、従来の配向解析では、分子配向に分布がないと仮定すると界面垂直方向と分子の対称軸  $C_3$  のなす角  $\theta$  は、既約表現が全対称に属するモードの  $\chi_{xxz}^{(2),R}$  と  $\chi_{xzx}^{(2),R}$  の比、および偏光解消度  $\rho$  から、

$$\theta = \operatorname{arccot} \left[ \left( \frac{\chi_{xxz}^{(2)}}{\chi_{xzx}^{(2)}} - \frac{1+R}{1-R} \right) \frac{1-R}{2R} \right]^{1/2} \quad R = \frac{Q-1}{Q+2} \quad Q = \left[ \frac{3}{5} \left( \frac{1}{\rho} - \frac{4}{3} \right) \right]^{1/2}$$

として求められる。今回、MD シミュレーションによって分子配向および  $\chi_{xxz}^{(2)}$  と  $\chi_{xzx}^{(2)}$  を計算し、上の配向解析の妥当性を検討した。

(2 枚目に続く)

【結果】 MD シミュレーションで求めた  $\chi^{(2)}$  テンソル成分の比から、従来の配向解析手法にしたがって配向角  $\theta$  を決定したところ、ほとんど濃度に依存せず、M. J. Shultz et al. [3] の主張と定性的に一致した。しかし得られた配向角は、MD シミュレーションで測定された分子配向の平均値とは大きく異なり、MD の配向分布は強度比から求められる配向角よりも、アセトニトリル分子が界面に対して平行に近づく傾向にあった。また、MD の配向分布では、アセトニトリルの濃度減少に伴って、気相側に  $\text{CH}_3$  基を突き出していく傾向がみられた。

本研究では、 $\chi^{(2)}$  のテンソル成分比から求められる分子配向は、実際に観測される分子配向とは必ずしも一致しないことが明らかとなった。界面のアセトニトリル分子の配向分布は非常にブロードである。実際のスペクトルとして観測されるのはあらゆる配向をもつ分子によって平均されたシグナルの集積であって、単純な配向分布モデルで扱うことは妥当ではない。詳細は当日発表する予定である。

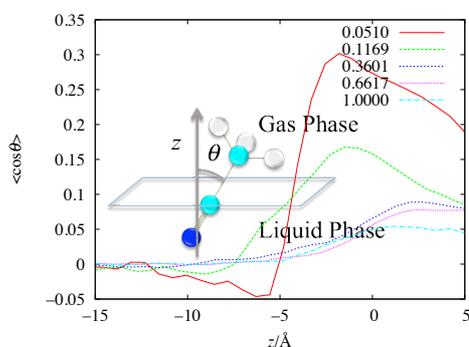


Fig. 1 アセトニトリル水溶液中のアセトニトリル分子配向  $\cos\theta$  の深さ方向依存性。  $z=0$  を水の Gibbs 面とする。それぞれの線は異なるアセトニトリルのモル分率を示す。

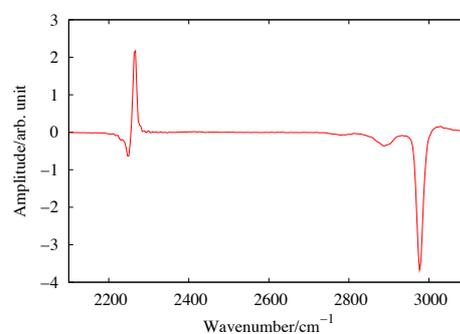


Fig. 2 アセトニトリル液体表面の非線形感受率の虚部  $\chi_{xxz}^{(2)}$

## References

- [1] D. Zhang, J. H. Gutow and K. B. Eisenthal, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **92**, 539 (1996)
- [2] J. Kim, K. C. Chou and G. A. Somorjai, *J. Phys. Chem. B*, **107**, 1592 (2003)
- [3] M. J. Shultz, P. Bisson, H. Groenzin and I. Li, *J. Chem. Phys.* **133**, 054702 (2010)
- [4] A. Morita and T. Ishiyama, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **10**, 5801 (2008)

### 3P057

二次の非線形界面分光における電気四極子由来のバルク成分の計算  
(東北大学理学研究科<sup>1</sup>、三菱化学<sup>2</sup>) 澤井寛美<sup>1</sup>、白鳥和矢<sup>2</sup>、石山達也<sup>1</sup>、森田明弘<sup>1</sup>

Calculation of bulk contribution via electric quadrupole  
in second-order nonlinear interfacial spectroscopy  
(Graduate School of Science, Tohoku University<sup>1</sup>, Mitsubishi Chemical<sup>2</sup>)  
Hiromi Sawai<sup>1</sup>, Kazuya Shiratori<sup>2</sup>, Tatsuya Ishiyama<sup>1</sup>, Akihiro Morita<sup>1</sup>

【序】二次の非線形光学過程である第二高調波発生 (SHG) や和周波発生 (SFG) は、双極子近似内において空間反転対称性を持つ場合には禁制であることが知られている。そのため、これらを用いた界面選択的な分光法は近年広く用いられている。しかし、二次の非線形光学過程の界面選択性は双極子近似内において成り立つものであり、電気四極子の寄与などの高次の項を考えるとバルクのような反転対称な系からも禁制でないことも知られている。ここで、界面とバルクの体積の差を考えると、バルクからの寄与を考慮する必要があることが指摘される。実験的に界面寄与とバルク寄与の分離というものは難しい。

分子動力学 (MD) 法を用いた双極子近似内の二次の非線形感受率の計算方法、およびスペクトルの再現はすでに行われており、さらに電気四極子の寄与を含んだ感受率の計算方法もすでに提案されている。本研究はこれらの方法を用いて、水の気液界面の和周波スペクトルの電気四極子由来のバルク成分の計算を行うものである。

【理論】SFG の電気四極子由来の感受率の計算は森田[1]によって提案されている。摂動ハミルトニアンとして、静電ポテンシャルの多極子展開の電気四極子の項まで含めた摂動密度行列を考え、その密度行列で双極子演算子、四極子演算子を挟んで期待値を計算する式を導出する。それらの期待値を分極の多極子展開の式に代入してやると、和周波分極を計算する式が導かれるという流れである。これらの手順を踏むと、電気四極子まで含んだ感受率を 4 つの感受率  $\chi^{D0}, \chi^{D1}, \chi^{D2}, \chi^Q$  を用いて表すことができる。この感受率のうち、 $\chi^{D0}$  は双極子寄与から生じる項であり、 $\chi^{D1}, \chi^{D2}, \chi^Q$  が電気四極子寄与から生じる項である。これらの感受率は赤外光と共鳴する振動共鳴項と振動非共鳴項に分けられ、振動共鳴項は

$$\begin{aligned}\chi_{ijk}^{D0} &= \frac{i\omega_{IR}}{k_B T} \int_0^\infty dt \exp(i\omega_{IR}t) \langle \alpha_{ij}(t) \mu_k(0) \rangle \\ \chi_{ijkl}^{D1} &= \frac{i\omega_{IR}}{k_B T} \int_0^\infty dt \exp(i\omega_{IR}t) \langle \beta'_{ij}(t) \mu_k(0) \rangle \\ \chi_{ijkl}^{D2} &= \frac{i\omega_{IR}}{k_B T} \int_0^\infty dt \exp(i\omega_{IR}t) \langle \alpha_{ij}(t) q_{lk}(0) \rangle \\ \chi_{ijkl}^Q &= \frac{i\omega_{IR}}{k_B T} \int_0^\infty dt \exp(i\omega_{IR}t) \langle \beta_{ij}(t) \mu_k(0) \rangle\end{aligned}$$

のように、双極子  $\mu$ 、電気四極子  $q$ 、双極分極率  $\alpha$ 、四極分極率  $\beta, \beta'$  を用いた時間相関関数のラプラスフーリエ変換によって計算される。ただし、これらの分極パラメータは以下のような関係にある。

$$\mu(s, E) = \alpha(s)E + \beta'(s)\nabla E + \dots$$

$$q(s, E) = \beta(s)E + \dots$$

ここで、 $s$ は分子の内部座標、 $E$ は電場、 $\nabla E$ は電場勾配を表す。

本研究ではこれらの時間相関関数を MD 法から計算するために、分極パラメーターが時間に依存して振動するモデルを新たに作成した。水分子の 2 つの OH 結合距離と HOH 角を内部座標として、内部座標を実験値から少しずらした構造の双極子モーメント、四極子モーメントを Gaussian で計算 (B3LYP/aug-cc-pVTZ) して、4 点差分から分極パラメーターを内部座標の 1 次の関数として定式化した。双極分極率、四極分極率については、外場として電場がかかった時の双極子モーメント、四極子モーメント、電場勾配がかかった時の双極子モーメントをそれぞれ計算して、同様に 4 点差分より定式化した。すると、分極パラメーターは

$$f = f_0 + \sum_{i=1}^3 \frac{\partial f}{\partial s_i} \Delta s_i \quad \begin{array}{l} s: \text{内部座標} \\ f: \mu, q, \alpha, \beta, \beta' \end{array}$$

となる。水分子の振動モデルについては Marti[2]らの分子内力場を用いて、赤外スペクトルを再現するモデルとなっている。これらを組み合わせることによって、時間に依存して振動する水モデルとした。

実際の研究では自作したプログラムを用いて、上記の水 512 分子、1 辺 24.8 Å の立方体セル (密度 = 1.0 g/cm<sup>3</sup>)、NVE アンサンブル、速度ベルレ法、時間刻み 0.5 fs、3 次元周期境界エワルドという条件の水バルクをシミュレーションした。分極パラメーターを計算する際に、上記の式は分子固定系での式であるため、空間固定系での座標を慣性主軸に回転させる回転行列を作成する、上記の式で分子固定系での分極パラメーターを計算する、回転行列を用いて空間固定系にする、という計算を行っている。

これらの手順によって電気四極子寄与まで含む二次の感受率を計算することができる。また、バルク成分を計算する方法は白鳥[3]らによって提案されている。すると、二次感受率は

$$\chi^{(2)} = \chi^{\text{ID}} + \chi^{\text{IQ}} + \chi^{\text{IQB}} + \chi^{\text{B}}$$

のように 4 つの項に分けることができる。

【結果】二次の感受率のうち、バルクの情報を持つものとして  $\chi^{\text{IQB}}$ 、 $\chi^{\text{B}}$  の 2 項があげられる。本研究ではこの 2 項の赤外振動数依存性を含めて MD 計算から求め、それを表面項と定量的な比較を試みた。詳細については当日発表する。

[1] A. Morita, Chem. Phys. Let, 398, 361 (2004)

[2] J. Marti et al, J. Mol. Liq, 62, 17 (1994)

[3] K. Shiratori and A. Morita, Bull. Chem. Soc. Jpn. Submitted.

3P058

水表面構造に対するイオンの多様な効果

—界面和周波分光の計算化学的解析—

(東北大院・理) 今村 貴子, 水越 祐里, 石山 達也, 森田 明弘

Various ionic effects on water surface structure

-computational analysis of Sum Frequency Generation spectra-

(Tohoku Univ.) Takako Imamura, Yuri Mizukoshi, Tatsuya Ishiyama, Akihiro Morita

【はじめに】 電解質水溶液表面における分子レベルでのイオンの分布は、直接に観測することが困難であるために長らく未解明の問題で、一般に表面での濃度は小さいとされてきた。しかし2000年代に Jungwirth と Tobias が  $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$  を含む水溶液表面での MD シミュレーションを行い、 $F^-$  は水溶液の最表層には現れないが、原子番号が大きくなるにつれて表面活性種のようにふるまい、 $I^-$  は最表層に集まるという計算結果を報告した[1]。この理論予測に触発されて液体表面の実験研究も進展し、液体表面の分子配向を鋭敏にとらえる和周波発生 (SFG) 分光によって様々な水溶液表面のデータが蓄積されてきた。しかし、SFG スペクトルから表面のイオン分布や変化した水構造を一意的に解釈することは容易ではなく、そこで我々は MD シミュレーションでの界面構造をもとに SFG スペクトルを直接計算する手法を開発し、応用を進めてきた。 $I^-$  や  $H_3O^+$  の表面活性イオンを含む場合は、相対的に表面活性の低いカウンターイオンと電気二重層をなすことによって、表面の水分子を配向させ、SFG スペクトルの変化の要因となることを明らかにした。

一方で、表面不活性なイオン種だけを含む電解質水溶液の場合にも、SFG スペクトルは純水の場合とも異なる多様な変化を示すことが知られている。この結果は最表層だけのイオン分布ではなく、ある厚みにわたる構造変化を SFG スペクトルがとらえていることを示している。本討論会では、 $Na_2SO_4$ 、 $NaF$ 、 $NaOH$  の三種の電解質の水溶液を取り上げる。どれも表面不活性なイオンからなり、最表層での水構造にはほとんど変化をもたらさないように見えるが、SFG スペクトルの変化についてそれぞれに、強度増加、強度をほとんど変えない、強度減少という全く異なる結果が報告されている。これらの水溶液において、イオンによる水分子の構造変化を詳細に明らかにした[2]。

【手法】  $Na_2SO_4$ 、 $NaF$ 、 $NaOH$  の水溶液表面について、電子分極かつ分子内振動を含めた MD シミュレーションを行った。分極に関しては Charge Response Kernel モデルもしくは Point Dipole モデルを用いた。MD 計算の詳細は文献[2]を参照のこと。計算された SFG スペクトルは実験結果の特徴を再現し、MD 計算の構造の妥当性を保証している。

【結果】 上記三種の電解質水溶液に含まれるどのイオン ( $Na^+$ 、 $SO_4^{2-}$ 、 $F^-$ 、 $OH^-$ ) も、水表面での分布はバルク中よりも小さいという結果を得た。しかしながらその中でも表面から強く反発

されるもの、弱く反発されるものとあり、その程度は $\text{SO}_4^{2-} > \text{F}^- \sim \text{Na}^+ > \text{OH}^-$ の通りであった。三種の電解質水溶液では、最表面の水分子の配向はほとんど変わらなかったが、水の配向の差異は比較的内部の領域に見られた。

**Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>**水溶液では、電気二重層が比較的深い領域で生成するために、水分子が双極子モーメントを凝縮相に向ける配向がその付近まで残っていた。それによって SFG スペクトルの強度が増加することが説明された。

**NaF**では、 $\text{Na}^+$ と $\text{F}^-$ の界面活性がほぼ等価であるため、明確な電気二重層が形成されない。そのため水の配向も変化せず、SFG スペクトルの変化も起こらなかった。

**NaOH**水溶液の表面では水の双極子モーメントが気相側を向く構造が促進された。純水表面の水分子が持つ配向構造と反対向きであり、SFG スペクトルの強度変化は減少となった。

最表面に出ることを好まないこれら三種の電解質は、アニオンとカチオンの組み合わせによって水表面の内部に形成される電気二重層構造がそれぞれに特徴的なものになり、水の配向構造もそれぞれに多様であることが明らかになった。図は水分子の配向分布を表す。配向の違いは、水のギブズ面よりも $-5 \text{ \AA}$ 付近の比較的内部の領域で生じていることを示している。

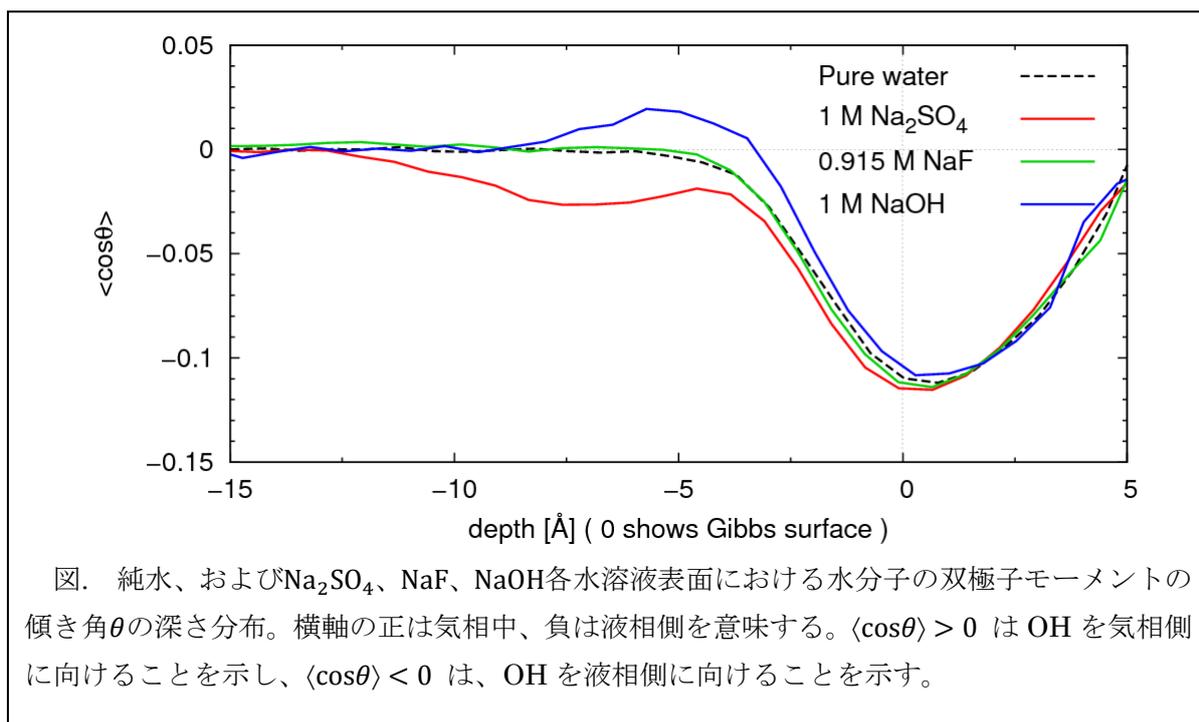


図. 純水、および $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{NaF}$ 、 $\text{NaOH}$ 各水溶液表面における水分子の双極子モーメントの傾き角 $\theta$ の深さ分布。横軸の正は気相中、負は液相側を意味する。 $\langle \cos\theta \rangle > 0$  は  $\text{OH}$  を気相側に向けることを示し、 $\langle \cos\theta \rangle < 0$  は、 $\text{OH}$  を液相側に向けることを示す。

【謝辞】産総研の宮前孝行博士、Tufts 大学の M. J. Shultz 教授、Ohio State University の Aaron Jubb 博士の諸氏には、本研究について意義深い議論をさせていただいた。ここに御礼申し上げます。

#### 【参考文献】

- (1) P. Jungwirth, D. J. Tobias, *Chem. Rev.*, **2006**, 106, 1259.
- (2) T. Imamura, Y. Mizukoshi, T. Ishiyama, A. Morita, *J. Phys. Chem. C*, **2012**, 116, 11082.

## トリメチルアミン水溶液の表面酸性度の計算

(東北大院理) 田部裕輔、高橋英明、森田明弘

## Calculation of surface acidity of trimethylamine water solution

(Graduate School of Science, Tohoku University)

Yusuke Tabe, Hideaki Takahashi, Akihiro Morita

【序】液体界面は、我々の身近な化学現象に広く関与しているにも関わらず、その現象はバルク溶液や固体表面と比べて未知の部分が多い。溶液界面においてはバルク中とは異なる反応性を示す実験的な証拠が、化学のさまざまな分野から報告されている。しかし、水溶液表面の実効的な pH はバルク中よりも高いのか低いのかという基本的な問題について、全く正反対の見解が両立している。電気泳動実験などからは、水表面は負に帯電しているという結果が得られており、水表面は塩基性の環境であるといわれている<sup>[1]</sup>。一方、分子動力学計算の結果からは、オキソニウムイオンのほうが水表面に浮いてきやすいという結果が報告されている<sup>[2]</sup>。

近年、pH を調整した水溶液にトリメチルアミン (TMA) を表面でプロトン化反応させて、トリメチルアンモニウム (TMAH<sup>+</sup>) の生成量を調べる実験において、TMAH<sup>+</sup>の酸解離定数 (pK<sub>a</sub>) が表面部分においてバルクのそれより小さくなるという実験結果が報告された<sup>[3]</sup>。この結果に対し、本研究ではバルクと表面の酸解離定数を計算から求め、実験結果を説明した。

【方法】まず、TMA のバルク水中のプロトン化反応(1)におけるギブス自由エネルギー変化 $\Delta G$ からバルク水中の酸解離定数を計算した。 $\Delta G$ を求めるに際し、QM/MM-ER 法によって、TMAH<sup>+</sup>、TMA の溶媒和自由エネルギーを計算した。



表面の反応では、プロトン化反応の $\Delta G$ のうち溶媒和自由エネルギーの部分がバルクのとときと異なる。したがって、表面においた TMAH<sup>+</sup>、TMA の溶媒和自由エネルギーを同様に QM/MM-ER 法で求め、表面の酸解離定数を計算した。QM/MM-ER 法においては、実空間グリッドを用いる QM/MM シミュレーションによって溶液中の溶質の平均の電子密度を求め、この電子密度を持つ溶質の溶媒和自由エネルギーを計算した。本計算では電子密度が揺らぐことによる自由エネルギーの寄与は無視した。

また、水溶液表面における TMAH<sup>+</sup>、TMA の溶媒和自由エネルギーの変化を調べるため、水溶液表面における溶媒和自由エネ

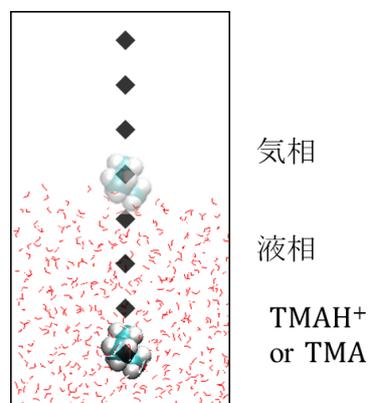


図1 水表面近くの TMAH<sup>+</sup> または TMA の配置

ギー曲線を分子動力学計算によって計算した。具体的には、図1のような溶質分子を1つ含んだ液相と気相が共存する系を作り、溶質分子を動かし、各深さにおける平均力から熱力学的積分法を用いて求めた。熱力学的積分法の分子動力学計算には、Amber10分子動力学計算パッケージ<sup>[6]</sup>を使用した。

【結果・考察】QM/MM-ER法から得られた溶媒和自由エネルギーをもとに計算されたバルクの $pK_a$ は13.2となった。この値は、TMAH<sup>+</sup>の $pK_a$ の実験値9.8<sup>[7]</sup>と4.7 kcal/molのずれであった。同様に、TMAH<sup>+</sup>、TMAを水溶液表面外側の2Åにおける溶媒和自由エネルギーを計算して、表面の酸解離定数が9.7と得られた。この二つの酸解離定数差は-3.5となり実験と同様の傾向を示した。

また、図2は熱力学的積分法で求めたTMAH<sup>+</sup>、TMAそれぞれの、バルクからの溶媒和自由エネルギー変化の曲線である。QM/MM-ER法の結果と、この自由エネルギー曲線の2Åにおける差はほぼ一致した。この二つの曲線から、TMAH<sup>+</sup>は気相側に出るにつれてTMAより不安定になっていき、表面ではTMAになる反応が起こりやすくなることが示された。

これらの計算結果は、TMAH<sup>+</sup>の酸解離定数は表面では小さくなるという報告された実験結果と一致している<sup>[4]</sup>。今回の計算から、表面におけるTMAH<sup>+</sup>のプロトン化反応がバルクの時より塩基性になるのは、反応物と生成物の溶媒和自由エネルギーの性質によってバルクのものとは変化していると示される。

【謝辞】 今回の研究にあたり、京都大学の江波進一准教授と実験の詳細について有益な議論をしていただいた。

[1] Takahashi T., *J. Phys. Chem., B* **2005**, 109, 21858-21864

[2] Vacha R. et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2007**, 9, 4736-4747

[3] Enami S. et al., *J.Phys.Chem.Lett.*, **2010**, 1, 1599-1604

[4] Takahashi H., et al., *J. Chem. Phys.*, **2004**, 121, 3989-3999

[5] Matubayasi N., et al., *J. Chem. Phys.*, **2000**, 113, 6070-6081

[6] Pearlman D. A., et al., *Comp. Phys., Commun.* **1995**, 91, 1-41

[7] Aue D. H. et al., *JAm.Chem.Soc.* **1976**, 98, 318-329

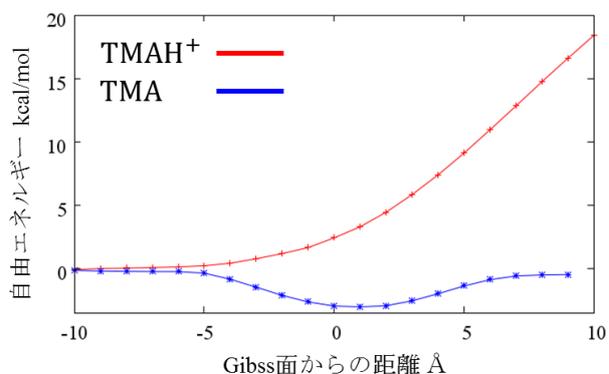


図2 TMAH<sup>+</sup>,TMAの水溶液表面での溶媒和自由エネルギー変化  
横軸はGibbs面を0とし、負の側を液相、正の側を気相としたときの深さを表す。

### 3P-060

## N749Ru 色素の TiO<sub>2</sub> アナターゼ(101)表面吸着構造および 励起状態に関する理論的研究

(物材機構 MANA<sup>1</sup>、JST CREST<sup>2</sup>、JST さきがけ<sup>3</sup>)

袖山慶太郎<sup>1,2</sup>、隅田真人<sup>1,2</sup>、館山佳尚<sup>1,2,3</sup>

## Protonated Carboxyl Anchor for Stable Adsorption of Ru N749 Dye (Black Dye) on the TiO<sub>2</sub> Anatase (101) Surface

(NIMS MANA<sup>1</sup>、JST CREST<sup>2</sup>、JST PRESTO<sup>3</sup>)

Keitaro Sodeyama<sup>1,2</sup>、Masato Sumita<sup>1,2</sup>、Yoshitaka Tateyama<sup>1,2,3</sup>

【緒言】色素増感太陽電池(DSC)は、その低製造コストにより実用化が期待されている次世代型太陽電池であり、高効率化に向けて電極と色素分子界面の原子・分子レベルにおける反応メカニズムの解明が求められている<sup>1</sup>。これまでに様々な色素分子が合成されてきたが、現在最も光電変換効率が高い色素として Ru(II) polypyridyl 錯体があり、その中でも特に2つの bipyridine 環を持つ N719 色素と、1つの terpyridine 環を持つ N749 色素(black dye)が知られている。N719 色素の表面吸着に関しては既に第一原理計算の結果が複数報告されている<sup>2,3</sup>。その中では、(1) 1分子中に存在する4つの-COOH 基のうち何本が表面と吸着するか、(2) -COOH のプロトンは錯体側に残るか表面に移るか、の2点について様々な議論がなされており、(1) 2本あるいは3本が安定、(2) プロトンは表面に移動する方が安定、という結果が得られている。本研究ではこれまでに報告のない black dye の真空中における表面吸着構造および励起状態に関する第一原理計算解析を行った<sup>4</sup>。

【計算】Black dye/TiO<sub>2</sub> 吸着構造に関して平面波基底を用いた DFT による構造最適化を行った。周期境界条件を課し、平面波基底のカットオフエネルギーは 70 Ry、汎関数に BLYP を用いた。COOH 基が1本あるいは2本で吸着する構造及び図 1(b)-(e)に示すプロトンの吸着位置について探査した。得られた各構造に関して TDDFT による UV スペクトルの計算を行い実験値と比較した。TDDFT 計算においては色素のみの最適化構造を用いた。また汎関数には B3LYP を用い、CPCM を用いてアセトニトリルの溶媒効果を考慮した。

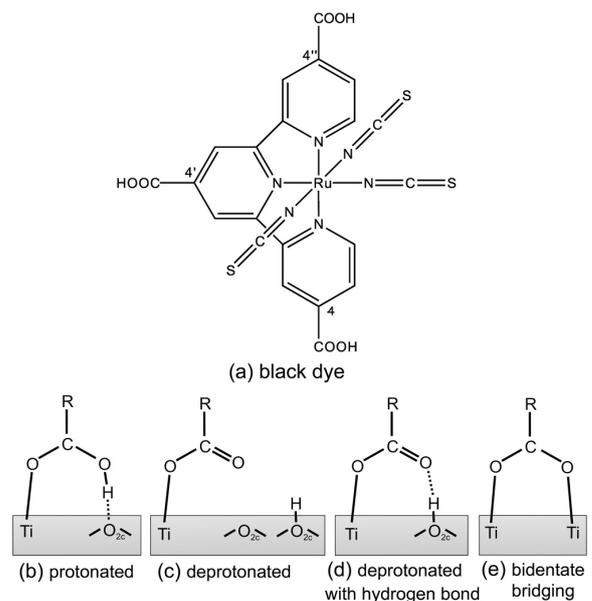


図 1. 取り得る吸着構造の概念図

【結果と考察】構造探索の結果、1分子中に3つあるCOOH基のうち1つだけが表面に吸着する構造が最安定であることを発見した(図2)。これは、1本での吸着構造では吸着したCOOH基の水素原子と表面に存在する2配位の酸素原子との間に水素結合が生じるのに対し、2本で吸着した場合にはCOOH基の向きが制限され水素結合を作れないためである。またN719色素の場合とは異なりblack dyeでは表面吸着に際しCOOH基のプロトンが表面に移らず色素にとどまっている方が安定であるという結果を得た(図2)。

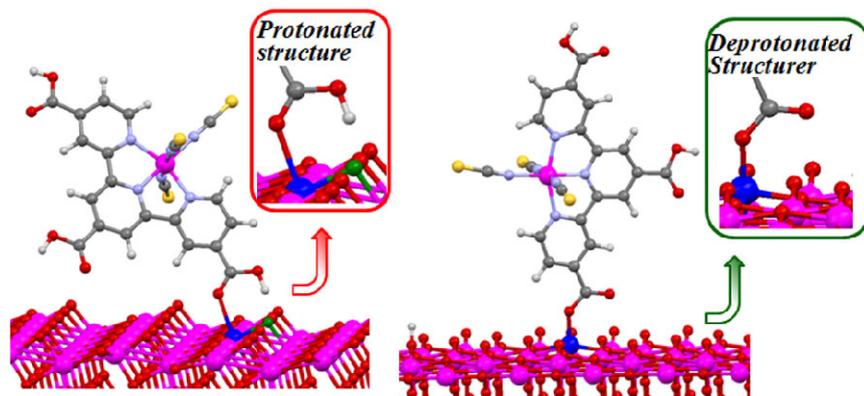


図2. TiO<sub>2</sub> anatase (101) 表面に吸着した black dye の最適化構造。(a)カルボキシル基のプロトンが色素側に存在する protonated 構造, (b)プロトンが表面に移動する deprotonated 構造

この結果の妥当性を確かめるため、プロトン位置の異なる吸着構造に関してUVスペクトルを計算により求め、実験と比較した(図3)。B3LYPを用いた金属錯体のTDDFT計算ではピークの絶対値がシフトすることが知られているので、N719色素の吸着構造を用いた計算結果をエネルギーの基準として使用した。その結果、プロトンが色素にとどまる構造が最もよく実験結果に一致することを確認した。このプロトン位置は界面電子状態に影響を与えることから、DSCの効率向上に対して新たな知見を与える物である。

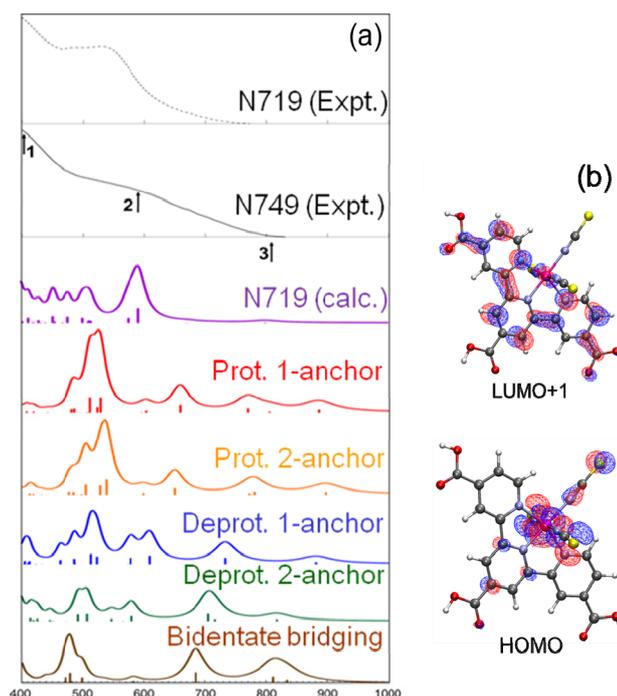


図3. (a)TDDFT計算により求めた各吸着構造におけるblack dye分子およびN719分子のUVスペクトル。図上部の黒線は実験値。(b)Kohn-Sham軌道のHOMOおよびLUMO+1(protonated 1-anchor構造における657 nmのピークにおける主励起配置)

[1] B. O'Regan, M. Grätzel, *Nature*, **1991**, 353, 737-740. [2] F. De Angelis, S. Fantacci, A. Selloni, M. Nazeeruddin, M. Grätzel, *J. Phys. Chem. C*, **2010**, 114, 6054-6061. [3] F. Schiffmann, J. VandeVondele, J. Hutter, R. Wirz, A. Urakawa, A. Baiker, *J. Phys. Chem. C*, **2010**, 114, 8394-8404. [4] K. Sodeyama, M. Sumita, C. O'Rourke, U. Terranova, A. Islam, L. Han, D. R. Bowler, Y. Tateyama, *J. Phys. Chem. Lett.*, **2012**, 3, 472-477.

## 伝搬性表面プラズモンおよび局在表面プラズモンの 複合による超高感度ラマン

(埼玉大 院理工) 千葉 駿人, 二又 政之

Supersensitive Raman Spectroscopy using  
Propagating and Localized Surface Plasmons  
(Saitama Univ., Graduate School of Science and Engineering)  
Hayato Chiba, Masayuki Futamata

【序論】 単一分子感度の実現や、近接場ラマン分光における極微弱な信号検出のためには、ラマン散乱を大きく増強する必要がある。その際、① 5-20 nm の金属島状膜で、直接光照射により励起できる局在表面プラズモン(LSP)[1]とともに、②  $\geq 30$  nm の厚膜を形成したプリズム側から全反射配置で、特定の共鳴角で励起できる伝搬性表面プラズモン(PSP)[2]を複合して利用することが有効である。本研究では、これらのプラズモンで増強するラマン分光について検討した。具体的には、台形プリズムの上面に銀を 5-45 nm 真空蒸着し、パラアミノチオフェノール(PATP)SAM 膜を吸着させたものを試料として、蒸着膜の LSP と PSP 励起に伴うラマン散乱増強を測定した。さらに、Ag ナノ粒子(AgNP)を PSP 用銀厚膜に付加した場合のギャップモードによるラマン散乱増強を測定した。この測定により、先鋭化した光ファイバの先端に AgNP を固定し、全反射配置で試料表面の二次元トポグラフィとコレクションモードによる試料のラマンスペクトル測定における信号強度を評価できる。今回使用した PATP 分子は、光照射によりアミノ基が  $-N=N-$  二重結合を形成し、ダイマー化すると報告されている[3]。このダイマー化によるラマン信号増強への影響についても検討した。

【実験】 試料 A: 台形プリズム上面に Ag 薄膜 (5-40 nm) を真空蒸着した後、5 mM PATP エタノール溶液に 1 時間浸漬後、エタノールでリンスした。試料 B: 台形プリズム上面に Ag 薄膜(45 nm)を真空蒸着した後、1 mM PATP エタノール溶液に 1 時間浸漬した。試料 C: 試料 B をラマン測定後、1 mM PATP エタノール溶液に 1 時間浸漬した。その後、pH 3 に調整した硫酸酸性の AgNP+NaCl(1 mM)溶液に 1 時間浸漬した。

測定①: 試料 A のプリズムの上面に、固体レーザー532 nm を外部反射配置(入射角  $70.8^\circ$ )で入射し、LSP により増強されたラマン散乱を集光、検出した。測定②: 回転ステージを用いて、プリズム下方から試料 B への反射レーザー光強度の入射角依存性を測定した(図 1)。PSP 共鳴角付近での反射率とラマン散乱を測定し、解析した。測定③: 試料 C について、反射率および、ラマン散乱の入射角依存性を測定した。

また、AgNP 付加前後の PSP 用試料について、入射するレーザー光の偏光特性を測定した。

【結果・考察】 測定①: LSP の励起により、5-20 nm の島状膜でラマン散乱が増強でき、膜厚が 15 nm のときに最大で 55 倍のラマン散乱増強が確認できた。SEM 観察の結果と対応し、30 nm

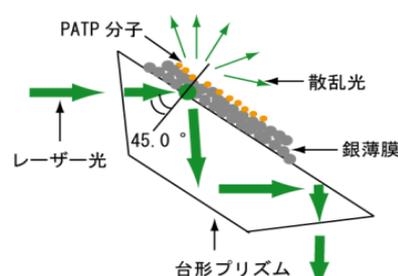


図 1 PSP 励起の模式図

以上の厚膜では島状膜から連続膜となり、LSP が励起されなくなった。測定②：レーザーの反射率が最も小さくなる PSP 共鳴角は、レーザー532 nm, Ag 薄膜 45 nm, BK7 製台形プリズムを用いたとき、43.6° となった(図 2)。このとき、非共鳴条件と比べて、16.8 倍以上の増強度が得られ、LSP を励起することができない厚膜で、PSP 共鳴によりラマン散乱を増強できた(図 3)。また、実験に用いた試料系での Fresnel 式に基づく理論計算では、共鳴角 45.8° となり、電場増強度は約 150 倍となった。測定③：Ag 厚膜の PSP と、AgNP のギャップモードとのカップリングにより、反射率の dip が測定②と比較して、半値幅が 1.5° から 3.2° に広がった。さらに、PSP 励起のみによるラマン増強に比べ、307 倍の付加的な増強が得られた。このとき、AgNP が凝集していないこと

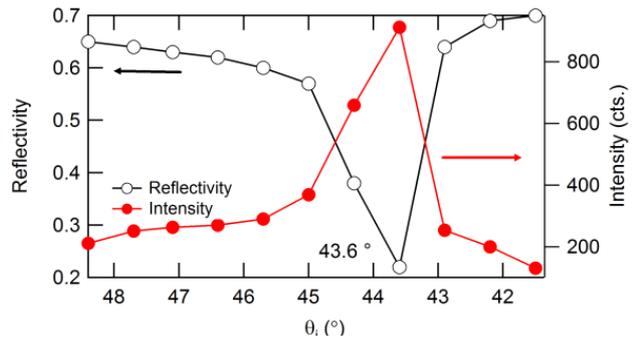


図 2 PATP/Ag(45 nm)/BK7 プリズム試料への入射角と反射率および、ラマン信号強度の関係。励起波長 532 nm, 1077 cm<sup>-1</sup> のラマンバンド

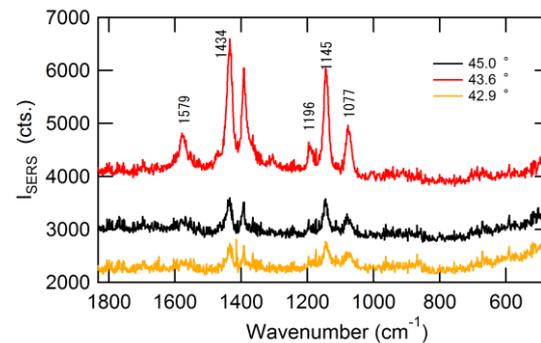


図 3 共鳴角付近での PSP 励起による PATP のラマンスペクトル

が SEM 測定で確認され、孤立 Ag 粒子と Ag 膜とのギャップモードによりラマン散乱を大きく増強できることがわかった。また、PSP 用試料の偏光測定で、AgNP 付加前は p 偏光で s 偏光の 22 倍(測定②)、AgNP 付加後は p 偏光で s 偏光の 7.8 倍の増強となった(測定③)。また、外部反射でのギャップモードによる増強は p 偏光で s 偏光の 3.8 倍となった。これらの偏光特性は理論計算の結果とよく対応しており、PSP 励起および、ギャップモードと PSP との複合により大きなラマン増強が得られることが確かめられた。

今回用いた PATP 分子は光照射によりダイマー化し、p,p'-ジメルカプトアゾベンゼン(DMAB)になると報告されている[3]。ダイマーはラマンスペクトルにおいて、1440, 1391 および、1145 cm<sup>-1</sup> 付近に特徴的なピークを示す。ダイマー化は pH や膜の粗さに依存する。例えば、PATP 水溶液を pH~3 の酸性にするとダイマー化が抑制できるが、膜の粗さとともに DMAB が生成しやすくなるために、pH 調整のみでダイマー化を防ぐことは難しい。SAM 膜形成時の PATP 水溶液の pH を 3, 4, 5 に調整したとき、AgNP 付加により、モノマーの 1077 cm<sup>-1</sup> のバンドがそれぞれ 551 倍, 474 倍, 125 倍増強した。これに対し、ダイマーの 1145 cm<sup>-1</sup> のバンドは、0 倍, 98 倍, 52 倍増強した。すなわち、ダイマーは、pH 上昇により増加するが、AgNP 付加による増強度はモノマーに比べて小さい。これは、粗さを持った Ag 膜表面に対して、反応していないモノマーに比べダイマーの分子面が、より平行に近い配向をしているためと考えられる。このダイマー化は、目的分子を PATP のアミノ基の H 原子を CH<sub>3</sub> 基に置き換えたパラジメチルアミノチオフェノール (PDATP) を用いることで防ぐことができた。このときの AgNP 付加による増強度は 106 倍であった。詳細な増強度の理論値との比較については、当日報告する。

【参考文献】[1] H. Reather, *Surface Plasmons*, Springer-Verlag (1992). [2] 二又政之, *分光研究*, 46 (1997) 91-103. [3] De-Yin Wu, et al., *J. Phys. Chem. C*113 (2009) 18212-18222.

## CdTe/Au ハイブリッドナノ構造体の励起素過程

(関西学院大院・理工<sup>1</sup>, University of Tronto<sup>2</sup>, 奈良先端大・物質<sup>3</sup>)奥畑智貴<sup>1</sup>, 小林洋一<sup>2</sup>, 野々口斐之<sup>3</sup>, 河合壯<sup>3</sup>, 玉井尚登<sup>1</sup>

## Elementary Processes of Excited CdTe/Au Hybrid Nanostructures

(Kwansei Gakuin University<sup>1</sup>, University of Tronto<sup>2</sup>, Nara Inst. Sci. Tech.<sup>3</sup>)Tomoki Okuhata<sup>1</sup>, Yoichi Kobayashi<sup>2</sup>, Yoshiyuki Nonoguchi<sup>3</sup>, Tsuyoshi Kawai<sup>3</sup>, Naoto Tamai<sup>1</sup>

【序】半導体/金属ハイブリッドナノ構造体は、プラズモンと励起子の強いカップリングに由来する特異な光物性が期待されており、近年盛んに研究されている。これまでの研究では、いくつかの半導体/金属ハイブリッドナノ構造体の合成法、その光触媒としての機能、及び励起子発光の顕著な消光が報告されている。また、これらの結果から半導体から金属への電子移動が示唆されている。さらに近年、CdS/Au ハイブリッドナノ構造体[1]や、Au/PbS コア/シェルナノ微粒子[2]において、フェムト秒ポンプ-プローブ分光を用いたキャリアダイナミクスの解析が報告されている。本研究では、報告例の極めて少ない CdTe/Au ハイブリッドナノ構造体を合成し、透過型電子顕微鏡を用いて構造解析を行った。また、フェムト秒ポンプ-プローブ分光を用いて CdTe から Au への電子移動、及びコヒーレント音響フォノンダイナミクスを解析したので報告する。

【実験】テトラデシルホスホン酸を保護剤として CdTe ナノロッド(NRs)を合成した[3]。次に、これに金前駆体溶液 (AuCl<sub>3</sub> のクロロホルム溶液) を加えることによって、CdTe/Au ハイブリッドナノ構造体を合成し[4]、透過型電子顕微鏡 (TEM) を用いて構造解析を行った。また、合成した CdTe/Au ハイブリッドナノ構造体の過渡吸収分光測定を行い、キャリアダイナミクスを解析した。

【結果と考察】 CdTe NRs のサイズは TEM 像の解析から長軸が (40±8) nm、短軸が (3.9±0.4) nm と決定できた。図 1 (挿入図) に、CdTe/Au ハイブリッドナノ構造体の TEM 像を示す。TEM 像より、顕著なコントラストの違いが確認できた。エネルギー分散型 X 線分光 (EDX) を用いた元素分析により、コントラストの低い部分が CdTe で、高い部分が Au である事がわかった。

CdTe NRs と CdTe/Au ハイブリッドナノ構造体の吸収スペクトルを図 1 に示す。CdTe/Au の吸収スペクトルは、CdTe NRs に比べて 1S ピークのブロードニングとわずかなブルーシフトを示した。さらに、CdTe/Au では励起子発光の顕著な消光が見られた。この消光は、CdTe から Au への電子移動を示唆している。

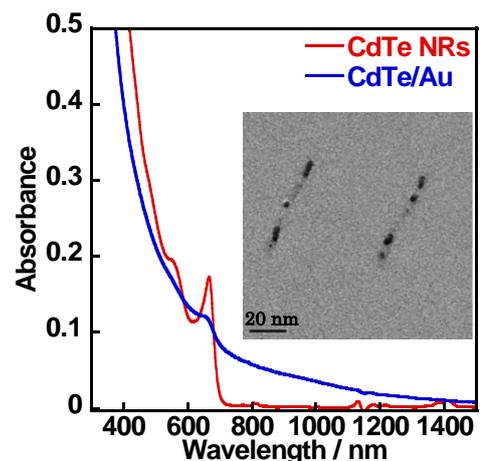


図 1 CdTe NRs と CdTe/Au の吸収スペクトル、及び CdTe/Au の TEM 像

CdTe/Au ハイブリッドナノ構造体の過渡吸収スペクトルを測定したところ、CdTe NRs と同様に 1S 吸収に由来するピークが観測された。また、これより長波長側に特徴的な正の吸収が観測された。この正の吸収は、電荷分離状態の電子がプローブ光によって励起されたことによるものと考えられる。CdTe NRs と CdTe/Au の 1S ブリーチピークの強度の励起光強度依存性を図 2 に示す。この図から明らかのように、CdTe/Au では 1S ブリーチの収率が CdTe NRs に比べて非常に低いことがわかる。さらに、CdTe/Au の 1S ブリーチから正の吸収を補正したダイナミクスでは、CdTe NRs の 1S ブリーチダイナミクスよりライズ成分の時定数が速くなっていた。これらの結果は、CdTe/Au 中の CdTe NRs で励起された電子が、1S 状態まで緩和する前に Au へ電子移動していることを示唆している。また、CdTe/Au における正の吸収のライズ成分と、正の吸収を補正した 1S ブリーチの緩和を解析することにより、高励起状態と 1S 状態からの電子移動の時定数をそれぞれ 0.3 ps、及び 0.9 ps と見積もることができた。

CdTe/Au の過渡吸収スペクトルにおける正の吸収 (730 nm) のダイナミクスを図 3 に示す。この波長におけるダイナミクスには振動構造が観測され、これを指数関数と cosine 関数の和として解析すると、その周期は 5.9 ps であった。この振動構造を金ナノ微粒子の Breathing mode と仮定し、その粒径を見積もると約 20 nm であった[5]。しかし、TEM 像から見積もった CdTe/Au 中の Au ナノ微粒子の粒径は  $(3.5 \pm 1.5)$  nm であり、振動周期から見積もった粒径より小さかった。この違いには、Au ナノ微粒子の周囲の媒質 (CdTe NRs) が強く影響しており、図 3 の振動は CdTe/Au ハイブリッドナノ構造体全体の Breathing mode に対応していると考えられる。

金前駆体溶液の濃度を変えて合成した CdTe/Au ハイブリッドナノ構造体とその定常光スペクトル、構造解析、及び構造とキャリアダイナミクスの相関についても報告する予定である。

#### 【参考文献】

- [1] E. Khon et al., *Nano Lett.*, **11**, 1792-1799 (2011).
- [2] Y. Kobayashi et al., *J. Phys. Chem. Lett.*, **3**, 1111-1116 (2012).
- [3] F. Shieh et al., *J. Phys. Chem. B*, **109**, 8538-8542 (2005).
- [4] C. O'Sullivan et al., *J. Mater. Chem.*, **20**, 7875-7880 (2010).
- [5] J. H. Hodak et al., *J. Phys. Chem. B*, **104**, 9954-9965 (2000).

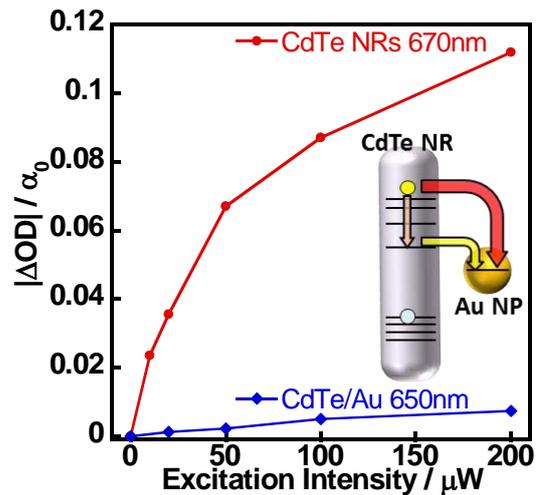


図 2 CdTe NRs、及び CdTe/Au の 1S ブリーチの励起光強度依存性

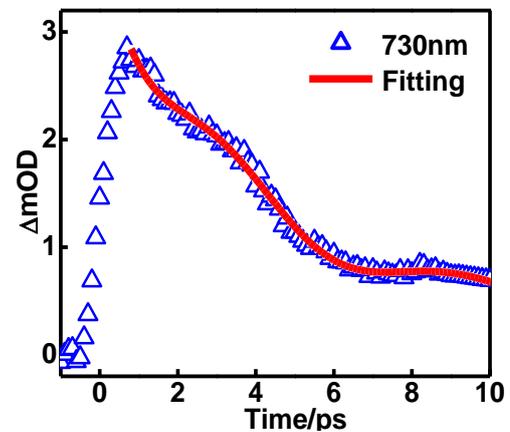


図 3 CdTe/Au の 730 nm における過渡吸収ダイナミクス

### 3P-064

## Cu ドープ CdSe ナノ結晶の合成と光物性のレーザー分光研究

(関西学院大院・理工) 尾崎正和, 宮前翔太, 壺井基裕, 玉井尚登

### Synthesis of Cu-doped CdSe Nanocrystals and Laser Spectroscopic Study on their Photophysical Properties

(Kwansei Gakuin Univ.) Masakazu Ozaki, Syota Miyamae, Motohiro Tsuboi, Naoto Tamai

【序】ZnS、CdS などの II-VI 族化合物半導体に遷移元素をドープしたものは古くから蛍光体として研究され利用されてきた。II-VI 族化合物半導体は、半導体中に遷移元素が取り込まれるとバンドギャップの中程に新しい準位を形成する。この新しい準位の関係する発光スペクトルは、励起子発光とは異なる波長に観測されている。これらは II-VI 族化合物半導体に見られる特徴である[1]。また II-VI 族化合物半導体に種々の遷移金属をドープすることで、半導体ナノ結晶 (NCs) の発光色を自在に変化することが可能になり、ディスプレイや LED などへの応用が期待される。金属ドープ半導体量子ドット (QDs) やナノロッド (NRs) では、一般的にドープ物質とナノ結晶の前駆体を混ぜ合わせてから加熱により合成されることが知られている[2]。本研究では、初めに QDs や NRs を合成し、その後金属粉末を溶液に添加するという、一般的な合成法と異なる新しい合成法で金属ドープ半導体ナノ結晶を合成した。ドープ物質は主に銅を用いた。この新規合成法で合成した Cu ドープ CdSe QDs (Cu:CdSe QDs) や NRs の光物性がドープ前に比べてどのように変化するのかを解析した。

【実験】CdSe QDs と NRs はオレイン酸と Trioctylphosphine oxide を保護剤として合成した[3]。得られた CdSe QDs と NRs をトルエンおよびヘキサンに分散させ、Cu 粉末 (5N) を分散液に加え、攪拌することによって Cu:CdSe QDs と NRs を合成した。遠心分離によって粉末を取り除き、吸収・発光スペクトル、発光寿命を測定した。また CdSe QDs 中の Cu ドープ量を ICP 質量分析で分析すると共に、フェムト秒レーザーを用いて過渡吸収測定を行い Cu:CdSe QDs と NRs の光物性、特にオーグジュ再結合について調べた。

【結果・考察】CdSe QDs (D = 3.3 nm) は 580 nm に励起子発光が観測されるが、Cu:CdSe QDs の場合、CdSe QDs と比較すると励起子発光が弱くなるとともに、長波長側に Cu に由来する発光バンドが観測された(図 1)。これは CdSe QDs に Cu が取り込まれ、バンドギャップの中程に新しい準位を形成した為と考えられる。また Cu:CdSe NRs でも CdSe NRs の励起子発光に比べ長波長に Cu に由来する発光バンドが観測された。またそれぞれ Cu バンドを観測波長とした励起スペクトルは CdSe QDs と NRs の吸収スペクトルにほぼ一致した。ICP 質量分析では、Cu:CdSe QDs を硝酸に溶かした後分析を行った。この結果、CdSe QDs に数%の Cu が含まれていることがわかった。また溶液をピリジ

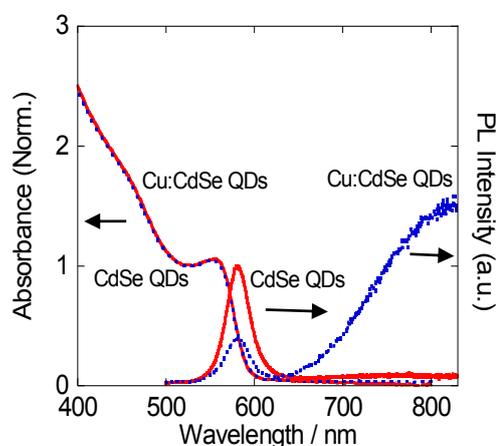


図1 CdSe QDs (赤) (D = 3.3 nm) と Cu:CdSe QDs (青)の吸収・発光スペクトル

ンで処理して QDs 表面等の Cu イオンを除去し、2%硝酸溶液にした後 ICP 質量分析を行っても、ピリジンで処理しない結果とあまり変わらなかった。従って CdSe QDs の内部に数% Cu が組み込まれている可能性がある。

CdSe QDs の励起子発光寿命は Cu ドープにより、より速く緩和することが分かった。しかし Cu 由来の発光である長波長側（観測波長 790 nm）で発光寿命を測定すると、Cu:CdSe QDs の方が CdSe QDs よりも発光寿命が長くなることが分かった。CdSe NRs と Cu:CdSe NRs の発光減衰曲線を図 2 に示す。CdSe QDs と同様に Cu:CdSe NRs の励起子発光寿命は CdSe NRs よりも速く緩和し、観測波長 750 nm のときの Cu:CdSe NRs の発光寿命は Cu:CdSe NRs の方が CdSe NRs よりも長くなった。これらの結果から Cu によって励起された新しい準位に励起子がトラップされ、そこから Cu 準位に緩和発光が起こっていると考えられる。

次に Cu ドープ系のオージェ再結合ダイナミクスを過渡吸収分光で解析した。励起光強度 (10~160  $\mu\text{W}$ ) での CdSe QDs ( $D = 3.3 \text{ nm}$ ) と Cu:CdSe QDs の過渡吸収ダイナミクスを図 3 に示す。1S ブリーチは、励起光強度を上げていくことで徐々に速い緩和が見られるようになった。この速い緩和過程はキャリア間相互作用によるオージェ再結合によるものと考えられる。この緩和を解析すると 45~60 ps となり、Cu:CdSe QDs のほうが CdSe QDs と比べると少し早く緩和していることが分かった。さらに遅い寿命の過渡吸収シグナルは、強い励起光強度下で Cu:CdSe QDs に比べ CdSe QDs がより速い減衰を示した。これは QDs のイオン化が原因ではないかと考えている。

発表では、上記と異なるサイズの CdSe QDs を合成し、CdSe QDs と Cu:CdSe QDs のオージェ再結合の粒系依存性について比較し解析すると共に、その要因をより深く考察する。

#### 【参考文献】

- [1] R. N. Bhargava, D. Gallagher ; *Phy. Rev. Lett.*, **72**, 416-419 (1994).
- [2] P. N. Tananaev, S. G. Dorofeev, R. B. Vasil'ev, T. A. Kuznetsova ; *Inorganic Materials*, **45**, 347-351 (2004).
- [3] F. Shieh, Aaron E. Saunders, Brian A. Korgel ; *J. Phys. Chem. B*, **109**, 8538-8542 (2005).

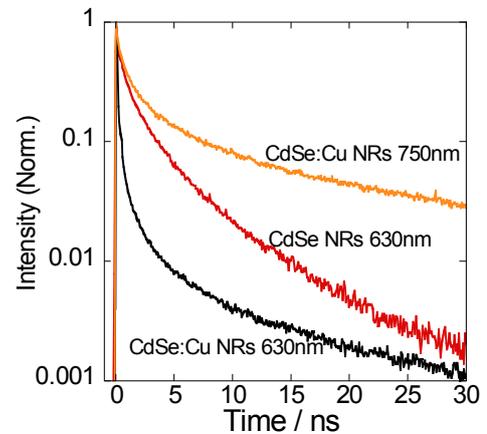


図2 CdSe NRs と Cu:CdSe NRs の発減衰曲線

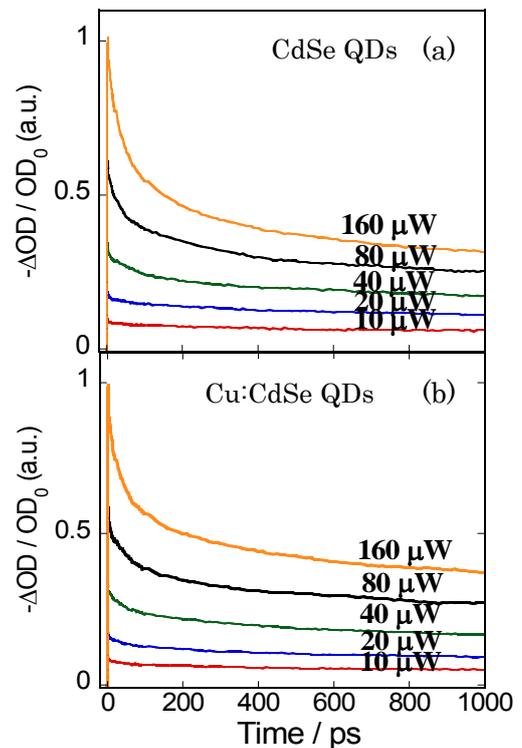


図3 励起光強度 (10~160  $\mu\text{W}$ ) での (a) CdSe QDs ( $D = 3.3 \text{ nm}$ ) と (b) Cu:CdSe QDs の過渡吸収ダイナミクス (560 nm)

3P-065

二色のレーザーを用い独立に色素及び表面プラズモンを励起した際の  
金ナノワイヤー近傍色素分子の蛍光寿命変化

(東北大院理) ○千葉裕介, 石田千緒, 梶本真司, 堀本訓子, 福村裕史

**Fluorescence lifetime changes of dyes near gold nanowires by surface plasmon excitation: Independent excitation of dyes and surface plasmon by using two-color lasers.**

(Tohoku Univ.)○Yusuke Chiba, Chio Ishida, Shinji Kajimoto, Noriko Horimoto, Hiroshi Fukumura

[緒言] 金属ナノ構造体近傍の分子に光を照射すると、金属ナノ構造体の表面プラズモン励起に伴い電場が局所的に増強され、蛍光強度が増大されることが知られている<sup>1</sup>。一方、金属と分子間のエネルギー移動等のために金属ナノ構造体近傍の分子からの蛍光が消光されることも報告されている<sup>2</sup>。これまでの報告では、分子の励起と表面プラズモン励起を同一の光で行っているために、表面プラズモン励起に伴う分子の緩和と金属による消光の影響を区別することは難しい。そこで、本研究では二色のレーザーを用いて表面プラズモン励起と色素分子励起を独立に行うことで、表面プラズモン励起した際の近傍色素分子の蛍光寿命および蛍光強度がどのように変化するかを調べた。これらの結果から近傍分子を励起した際の緩和過程について考察した。

[実験] ITO基板の上に金ナノワイヤー(直径~50 nm, 長さ~2 μm)を固定し、さらに色素分子を溶解させた高分子溶液をスピコートし、試料とした。色素分子としてはN,N'-Bis(2,6-dimethyl-phenyl) perylene-3,4,9,10-tetra-carboxylic diimide(PDI) を用い、polymethyl methacrylate(PMMA)/ toluene溶液に溶解させた。また、色素の濃度は溶液に対する濃度である。色素分子の励起光としてフェムト秒パルスレーザー(515 nm, 200 fs, 35 MHz)を用い、時間相関単一光子計数法により蛍光減衰曲線を得た。また、表面プラズモン励起にはHe-Ne レーザー(633 nm, 30 W/cm<sup>2</sup>)を用い、表面プラズモン励起に伴う色素分子の蛍光寿命変化を観測した。

[結果と考察]

Fig.1に10<sup>-4</sup> M PDI/ PMMA薄膜における633 nmのレーザー光照射に伴う蛍光減衰曲線の変化を示す。蛍光寿命は蛍光減衰曲線を二

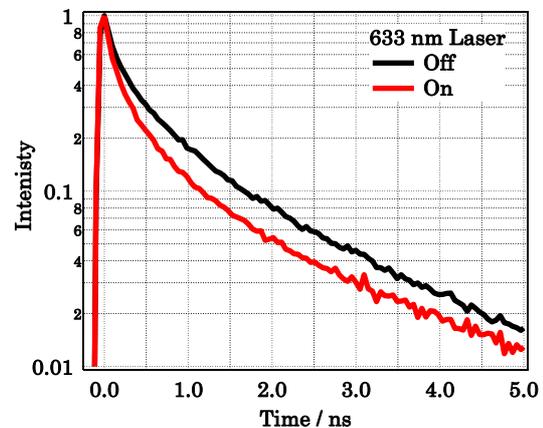


Fig.1 表面プラズモン励起(633 nm)に伴うPDI(10<sup>-4</sup> M)の蛍光寿命の変化(励起光 515 nm)  
黒線：光照射無, 赤線：光照射有

成分と仮定したフィッティングによって求めた。その結果、表面プラズモン励起に伴って短寿命成分 $\tau_1$ が0.212 nsから0.184 nsに変化し、さらにその割合が増加していた。長寿命成分 $\tau_2$ も1.601 nsから1.547 nsに変化した。また、633 nm励起に伴い蛍光強度が20%増加した。

Fig.2に $10^{-5}$  M PDI/ PMMA薄膜における633 nmのレーザー光照射に伴う蛍光減衰曲線の変化を示す。フィッティングの結果、 $10^{-5}$  Mの薄膜では633 nm照射の有無によらず一成分となった。寿命成分 $\tau$ は表面プラズモン励起に伴って3.723 nsから3.676 nsに短くなったが、Fig.1のような大きな変化は見られなかった。また蛍光強度の増加も5%程度であった。

これらの試料について蛍光減衰曲線を取得したのと同じ箇所でも測定した蛍光スペクトルをFig.3に示す。励起波長は515 nmである。 $10^{-4}$  Mの蛍光スペクトルでは、PDI分子が凝集しエキシマーを形成していると考えられる<sup>3</sup>。

このように表面プラズモン励起に伴い分子の蛍光強度の増強及び蛍光寿命の短寿命化を観測した。これらの結果から、輻射緩和速度定数の増加が示唆され、表面プラズモン励起に伴う増強電場によって誘導放出が起こっていると考えられる。また $10^{-5}$  Mで変化が観測されなかったことから、プラズモンバンドとの重なりが大きいと蛍光強度の増強および蛍光寿命の短寿命化が観測されるのではないかと考えられる。本発表では、別の色素分子についても同様の実験を行い、表面プラズモン励起に伴う輻射緩和速度の増加について報告する。

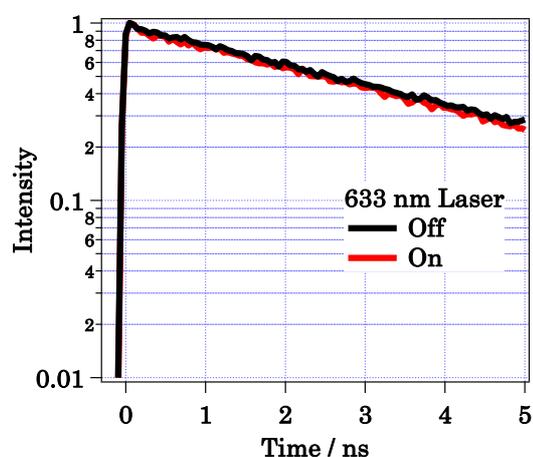


Fig.2 表面プラズモン励起(633 nm)に伴うPDI( $10^{-5}$  M)の蛍光寿命の変化(励起光 515 nm)  
黒線：光照射無、赤線：光照射有

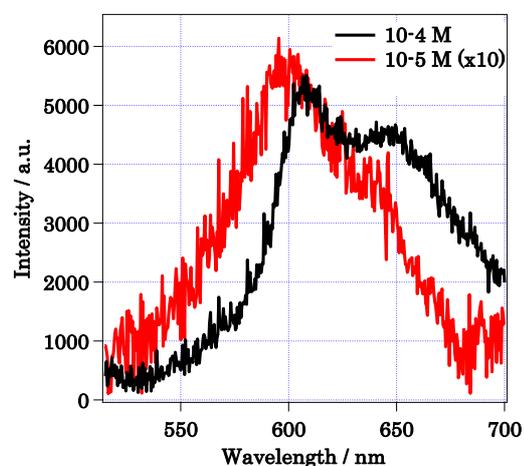


Fig.3 PDIの蛍光スペクトル(励起波長: 515 nm)  
黒線： $10^{-4}$  M, 赤線： $10^{-5}$  M ( $\times 10$ )

#### 【参考資料】

1. Rizia Bardhan et al., *ACS NANO*, **3**, 744(2009)
2. A. Jaiswal et al., *Plasmonics*, **6**, 125(2011)
3. G. Laurent et al., *Chem. Lett.*, **38**, 332(2009)

## 波形整形パルスによるプラズモン光電場の制御

(早大理工<sup>1</sup>, JST さきがけ<sup>2</sup>) 今枝佳祐<sup>1</sup>, 井村考平<sup>1,2</sup>

### Control of plasmonic optical fields with shaped femtosecond pulses

(<sup>1</sup>Waseda University, <sup>2</sup>JST PRESTO) Keisuke Imaeda,<sup>1</sup> Kohei Imura<sup>1,2</sup>

【序】貴金属ナノ構造体に光励起されるプラズモン共鳴は、ナノスケール空間に光電磁場を効率的に閉じ込め、局所的な増強光電場を形成する。プラズモンによる増強光電場は、表面増強ラマン散乱や蛍光増強、光化学反応場などへ利用できることから注目され、盛んに研究が行われている。プラズモン光電場について理解しこれを利用するためには、光電場を可視化、制御することが本質的に重要である。プラズモン光電場は、プラズモンの波動構造と密接に関係している。そのため、プラズモン光電場を制御するためには、プラズモンの波動構造を制御することが重要である。ナノ構造体に光励起されるプラズモンには、共鳴エネルギーの異なる複数のモードが存在する<sup>1)</sup>。スペクトル広がりを持つ超短パルス光を用いることで、複数のモードを同時励起することが可能である。さらに、パルス波の周波数成分ごとに強度あるいは位相変調（波形整形）を行うことにより、励起されるプラズモン波動構造の制御が可能となる。本研究では、光源に超短光パルスを用いて、空間光変調器（SLM）によるパルス波形整形装置と走査型近接場光学顕微鏡を組み合わせることで、金薄膜に生じるプラズモン光電場の可視化、制御を行った。

【実験】スパッタリング法によりガラス基板上に作製した金薄膜（厚さ 20 nm）を、開口型近接場光学顕微鏡（開口径 < 100 nm）を用いて測定した。光源にハロゲンランプを用いて、試料の形状を測定しながら、同時に近接場透過測定を行った。また、光源にモードロックチタンサファイヤレーザー（中心波長 800 nm、繰返し周波数 80 MHz、パルス幅 < 20 fs）を用いて、試料の二光子発光励起像と第二高調波（SHG）像を観察した。これらの非線形励起測定においては、時間幅の短いパルスを用いることが本質的であるため、プリズム対による群速度分散補償を行った。さらにプリズム対と SLM を組み合わせることにより、パルス波形制御装置を構築した。図 1 にパルス波形制御装置の模式図を示す。SLM は、640 チャンネル数の液晶ピクセルから構成され、ピクセルごとに伝播する光の強度を制御することができる。図のように光学系を工夫することで、スペクトルの周波数成分ごとに強度の制御が可能となる。この装置を用いて変調光パルスを生成し、これを励起光として二光子発光

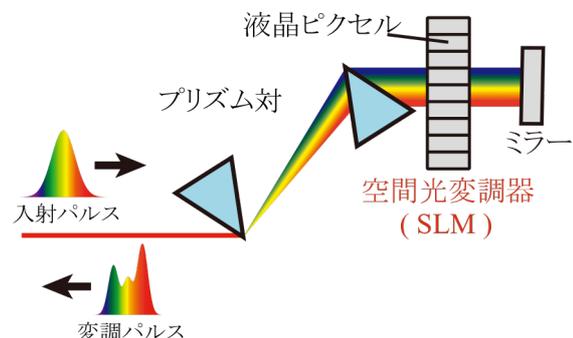


図 1 空間光変調器によるパルス波形制御装置の模式図。

励起像を測定した。

【結果と考察】表面形態像観測から、金薄膜表面にナノサイズの凹凸構造が存在することが分かった。測定した近接場透過像から試料の位置により透過光強度が変化することが分かった。これは、ナノサイズの凹凸構造により、金薄膜表面で光学特性が変化することを示している。また、透過スペクトルから、金薄膜の凸部には近赤外域（700～900 nm）に広い吸収バンドが存在することが分かった。古典電磁気モデル計算より、観測された吸収バンドがプラズモン共鳴に帰属できることを確認した。

二光子発光励起像と SHG 像は、金薄膜表面の光電場分布を反映する。表面形態像との比較から、金薄膜の凸部や凸部間において局所的な増強光電場が形成されていることが確認できた。また、二光子発光スペクトルを測定した結果、550 nm 付近にショルダーと 600～700 nm に強い発光バンドを持つスペクトルが得られた。これらの特徴が金ナノロッドの発光スペクトル<sup>2)</sup>と酷似していることから、金薄膜の二光子発光は、フェルミ面近傍の sp 軌道励起電子と d 軌道ホールの再結合発光に帰属することができる。

パルス波形整形前後で二光子発光の時間相関計測を行った結果、波形整形後のパルス幅が整形前に比べて約 10 fs 広がり、パルス波の形状が変化していることが確認できた。図 2(a, b)にパルス波形整形前後の金薄膜の二光子発光励起像を示す。また、図 2(c, d)に、図 2(a, b)中の破線部における断面図をそれぞれ示す。これらの図の比較から、破線部の両端で生じる光電場の強度分布が、波形整形前後で顕著に変化していることが分った。これは、波形整形により光励起されるプラズモン光電場が変化したことを表している。この結果は、パルス波形整形によりプラズモン光電場を制御できることを示唆している。今後、励起パルス波形の最適化を行い、プラズモン光電場の制御を行う予定である。

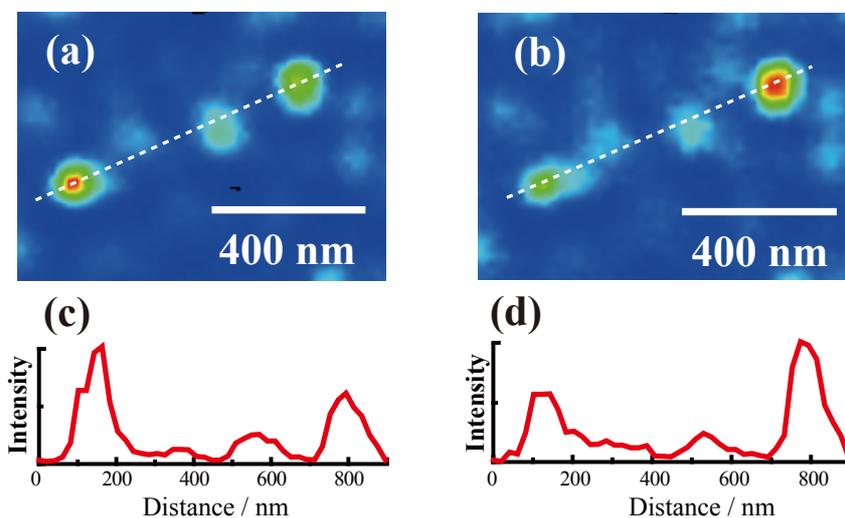


図 2 ナノサイズ凹凸構造を持つ金薄膜の二光子励起像と破線の断面。(a) 波形整形前、(b) 波形整形後。(c) (a) の破線断面図 (d) (b) の破線断面図。

#### 【参考文献】

- 1) K. Imura, T. Nagahara, H. Okamoto, *J. Chem. Phys.* **122**, 154701 (2005).
- 2) K. Imura, T. Nagahara, H. Okamoto, *J. Phys. Chem. B* **109**, 13214 (2005).

### 3P067

STM 探針増強ラマン分光法におけるトンネル電流及び電圧の効果  
：温度が発光に与える影響

(東北大院理) 藤田康彦、梶本真司、堀本訓子、福村裕史

Effects of tunnel current and bias voltage on STM-tip enhanced Raman spectroscopy: Influence of temperature on photoluminescence

(Tohoku Univ.) Yasuhiko Fujita, Shinji Kajimoto, Noriko Horimoto, Hiroshi Fukumura

[序] 探針増強ラマン分光法(TERS)は、プローブ顕微鏡の貴金属探針先端にレーザー光を集光することによって生じる表面プラズモン共鳴を利用し、探針直下のラマン分光情報を 15 nm の空間分解能で取得できる手法である<sup>1</sup>。我々は、STM と TERS を組み合わせた装置を開発し、金探針とベンゼンチオール修飾金ナノプレート間に生じるギャップモードプラズモン増強ラマン散乱( $1072\text{ cm}^{-1}$ )及びブロードな発光(655, 688 nm)を観測し、それらにはトンネル電流及びバイアス電圧依存性があることを見いだした(Fig.1)。より高い電流を印加した場合には、より低い電圧でブロードな発光が増強し始めることから、トンネルギャップ間に印加したエネルギーの総量、つまり温度上昇による影響が示唆された。このブロードな発光のメカニズムを解明するため、金探針のみを光照射し、発光の温度依存性を調べた。その結果、金探針周囲の温度上昇に伴って、発光強度が増大する現象が観測された。本発表では、発光スペクトルの温度依存性や繰り返し加熱による発光強度変化測定、活性化エネルギーを算出した結果を報告する。

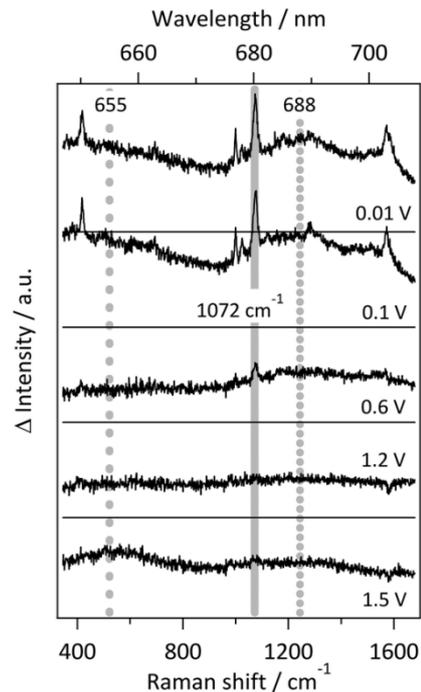


Fig.1 STM-TERS スペクトルの電圧依存性

[実験] 金探針は、金線( $\phi 0.25\text{ mm}$ )を塩酸 : エタノール = 1 : 1 の体積比で混合した溶液に 1~2 mm 程度浸漬し、対向電極との間に DC2.4 V を印加し作製した<sup>2</sup>。金探針は励起光に対しておよそ 45 度に取り付けた(Fig.2)。励起光は He-Ne レーザー(633 nm)を用い、10 倍の対物レンズ(作動距離 200 mm)を用いて探針先端に集光照射した。金探針の加熱は、先端が直径 3 mm に加工したリング状銅線( $\phi 0.5\text{ mm}$ )を半田ごての先端に取り付けることにより行った。このように遠隔に熱源を置くことにより、対物レンズに対する熱の影響を減らした。スペクトルの積算時間はすべて 30 s である。測定は大気圧下で行った。

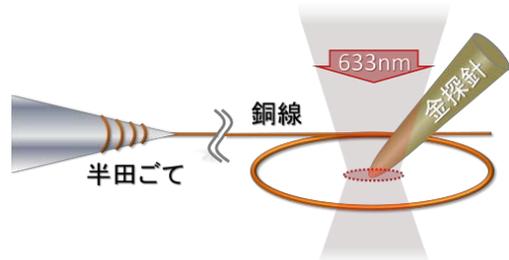


Fig.2 本研究の概念図

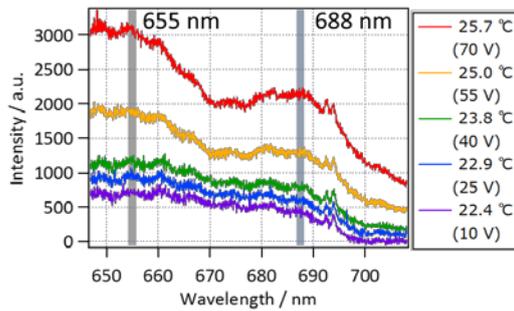


Fig.3 周辺温度に依存した金探針の発光スペクトル

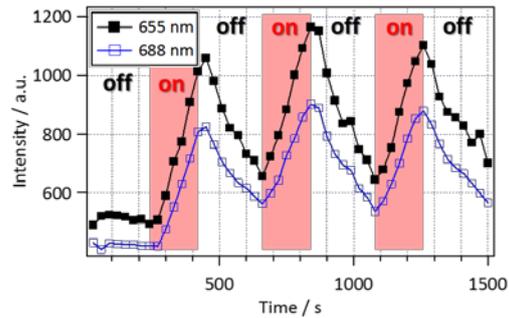


Fig.4 繰り返し加熱のオンオフを行った場合の発光強度プロット(赤色部分が加熱中)

[結果と考察] Fig.3 に交流電源の電圧を 10~70 V まで変化させたときの金探針の光励起発光スペクトルを示す。655 nm と 688 nm に発光に由来する二つのピークが観測された(692~693 nm の 2 本のピークはチップホルダーからの発光である)。なお、スペクトル中に表記した温度は、それぞれの電圧で加熱した際のリング状の銅線の温度を放射温度計で測定したものであり、探針先端の温度を示すものではない。また、すべてのスペクトルは、探針がない状態で測定したスペクトルをバックグラウンドとして差し引いて表示した。探針がない場合にはバックグラウンド強度は一定であった。3.6 °C の温度上昇で発光強度が最大 5.5 倍増大した。Fig.4 に加熱(70 V)のオンオフを繰り返した場合の 655 nm と 688 nm の発光強度の変化を示す。いずれの発光も可逆的に増減を繰り返したことから、温度上昇による探針先端の形態変化によるものではないと考えられる。Fig.5 に発光強度の対数を温度の逆数に対してプロットしたグラフを示す。直線でフィッティングした傾きから活性化エネルギーを求めると、655 nm と 688 nm のピークでそれぞれ約 3.06 eV と 3.44 eV であった。

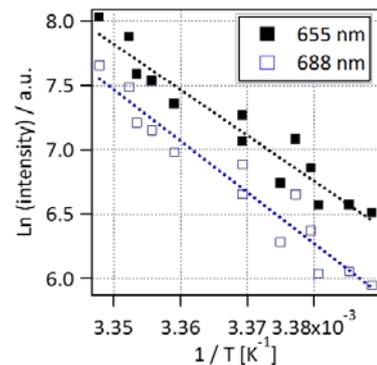


Fig.5 金探針の発光の周辺温度依存性 (Ln(intensity) vs. 1/T プロット)

これらの結果から、金 20 量体などのナノクラスターが付着している探針を仮定し、発光強度の増大に関する仮説を立てた。励起光を照射すると金ナノクラスター中の電子が HOMO から 1.96 eV(633 nm)だけ高い準位(LUMO+n)へ電子励起される(Fig.6)<sup>3</sup>。さらに熱生成によりそこからさらに 3.44 eV 高い準位へと熱励起される。その後、電子緩和した後、正孔と電子の再結合により可視域へ発光する。しかし、温度上昇による探針の熱膨張により入射光の焦点が探針の先端から外れ、光の照射面積が増大し、あたかも発光が増加したように見えた可能性も考えられる。

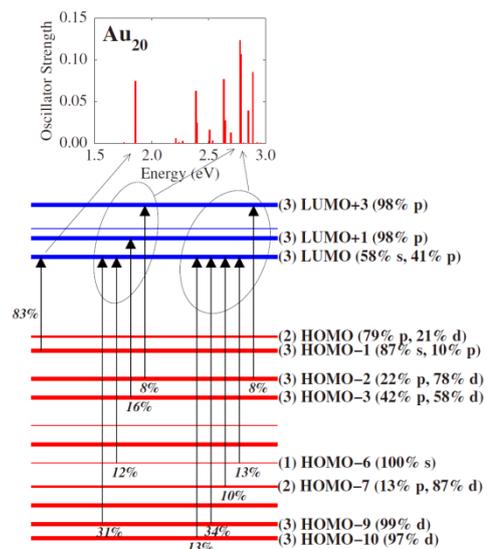


Fig.6 金 20 量体の準位図<sup>3</sup>

- [1] J. Steidtner, et al., *Phys. Rev. Lett.*, 100, 236101 (2008)
- [2] B. Ren, et al., *Rev. Sci. Instrum.*, 75, 4 (2004)
- [3] J. C. Ibrodo, et al., *Phys. Rev. B*, 76, 205422 (2007)

## 固体基板担持された単分散金属ナノクラスタのプローブ顕微鏡観察

(慶大理工<sup>1</sup>, JST ERATO<sup>2</sup>) 関屋洋希<sup>1</sup>, 角山寛規<sup>1,2</sup>, 中谷真人<sup>1,2</sup>, 江口豊明<sup>1,2</sup>, 中嶋敦<sup>1,2</sup>

### Scanning probe microscopy of monodispersed metal nanoclusters deposited on a substrate

(Keio Univ.<sup>1</sup>, JST ERATO<sup>2</sup>) Hiroki Sekiya<sup>1</sup>, Hironori Tsunoyama<sup>1,2</sup>, Masato Nakaya<sup>1,2</sup>,  
Toyoaki Eguchi<sup>1,2</sup>, Atsushi Nakajima<sup>1,2</sup>

【序】金属ナノクラスターは、そのサイズ(構成原子数)によって物性が著しく変化する。この性質を利用した新しい機能性材料を開拓する上で、サイズ制御した金属ナノクラスターの固体基板表面への固定化は重要な要素技術として位置づけられる。合成された金属ナノクラスターのサイズを維持して固体基板上へ担持するためには、蒸着されたナノクラスターの表面における解離や凝集などを抑制する必要がある。本研究では、銀ナノクラスターをシリコン基板にソフトランディングし、プローブ顕微鏡観察によってナノクラスターの会合形態と蒸着密度の関係を明らかにした。

【実験】銀ナノクラスターをマグネトロンスパッタリング法によって生成し、四重極質量選別器によってサイズ選別した。市販の自然酸化膜付き Si(111)ウエハーを基板として使用し、そこへサイズ選別した銀ナノクラスターを室温で蒸着した。銀ナノクラスター蒸着時に基板へ印加する電圧を調節することにより、その衝突エネルギーを制御した。作製した試料の表面を大気中において原子間力顕微鏡(AFM)を用いて観察し、得られたトポグラフ像の高さ分布から会合および凝集状態を評価した。また、X線光電子スペクトル(XPS)を用いて、蒸着基板面上の位置によって Ag 3d ピーク強度が変化する様子から、ナノクラスター蒸着領域におけるクラスター密度を見積もった。

【結果と考察】図 1 に、生成した Ag ナノクラスター負イオン(Ag<sub>n</sub><sup>-</sup>)の質量スペクトルを示す。Ag<sub>n</sub><sup>-</sup>の系列に帰属されるピークが観測され、3 量体から 70 量体付近までの生成が確認された。検出されるイオン電流からクラスターイオンの蒸着速度を見積もったところ、例えば、25 量体(~580 pA)では約 5.6×10<sup>4</sup> 個/(min・μm<sup>2</sup>)であった。

図 2a に、Ag<sub>34</sub><sup>-</sup>を 3.0×10<sup>5</sup> 個/μm<sup>2</sup>の平均密度で蒸着したサンプルにおける、Ag 3d XPS スペクトルを示す。それぞれのスペクトルは、直径 0.5 mm の領域からの信号を、クラスタービームの中心からの距離  $R$  (mm) を変化させて測定したものである。 $R$ が大きくなるにつれて、Ag 3d<sub>5/2</sub>, 3/2のピーク強度が減少している。ビーム中心での 3d<sub>5/2</sub> + 3d<sub>3/2</sub> ピークの面積を 10 として各ピークを規格化し、蒸着領域内での密度分布を見積もった結果、ビーム中心から離れるにしたがい、密度が徐々に減少することがわかった(図 2b)。図 2b の半値全幅よりビームの広がりには約 φ 6 mm と見積もられ、ビームの出口径(φ 7 mm)とよく対応している。

試料作成では、シリコン基板に+5 V の電圧を印加して、Ag<sub>58</sub><sup>-</sup>を 3.0×10<sup>4</sup> 個/μm<sup>2</sup>の平均密度で蒸着した。Ag<sub>58</sub><sup>-</sup>イオンに対して、基板電圧を掃引した際のイオン電流の変化から運動エネルギー

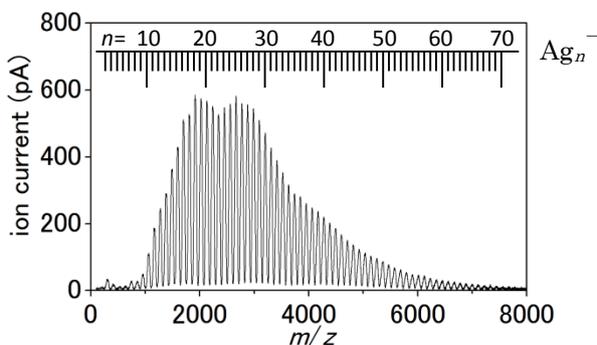


図1 生成した Ag ナノクラスター負イオンの質量スペクトル

ギーを見積もったところ、90%程度のクラスターは 10 eV 以下の運動エネルギーをもつことがわかった。したがって、 $\text{Ag}_{58}^-$  のもつ運動エネルギーは、ほとんどが 15 eV 以下と見積もられる。これは 1 原子当たり 0.26 eV に相当し、バルクにおける Ag-Ag 結合エネルギー(3 eV 程度)に対して十分に低いことから、 $\text{Ag}_{58}^-$  は壊れることなくソフトランディングされていると考えられる。

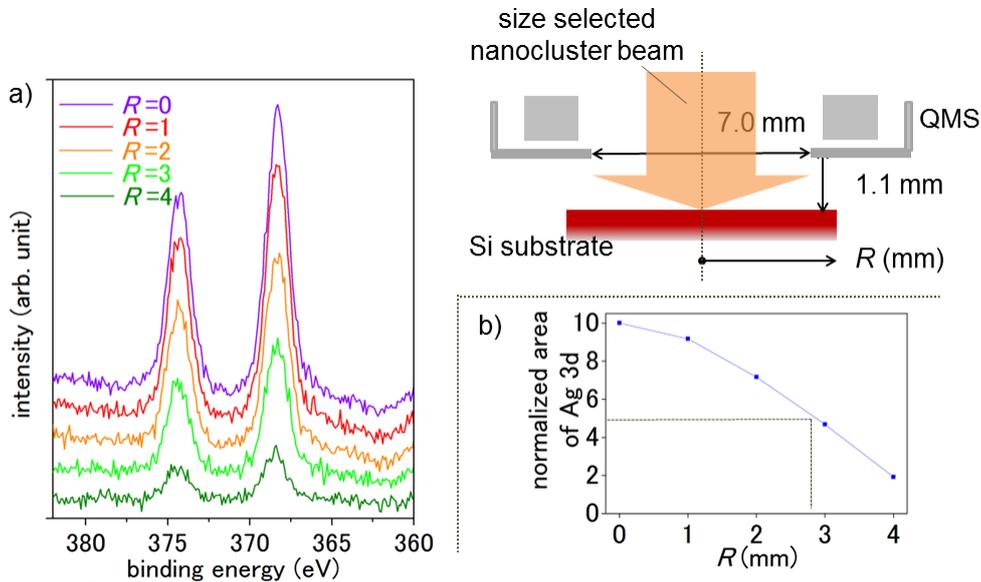


図 2 (a)  $\text{Ag}_{34}^-$  を  $3.0 \times 10^5$  個/ $\mu\text{m}^2$  の平均密度で蒸着した試料の Ag 3d XPS スペクトル(左)。ナノクラスター蒸着領域の模式図(右)。 (b) Ag 3d の面積強度から見積もったナノクラスタービームのプロファイル。

図 3 は、上記の蒸着によって得られた試料基板の AFM 像であり、蒸着したクラスターと思われる粒子が多数確認できる。蒸着前のシリコン基板表面の凹凸は 0.3 nm 程度であり、本試料基板でも図 3 のような粒子が存在しない部分では同様の凹凸が観測された。この領域を基準の基板表面として測定した粒子の高さは  $0.9 \pm 0.5$  nm であった。 $\text{Ag}_{58}$  を球形とした場合、その粒径は 1.3 nm 程度であることから、AFM で観測された粒子のほとんどは凝集せずに担持された  $\text{Ag}_{58}$  であり、基板蒸着に伴って  $\text{Ag}_{58}$  クラスターの形状が変化するため高さが低くなっていると考えられる。一方、AFM 像に観測された密度は  $6.4 \times 10^2$  個/ $\mu\text{m}^2$  であり、ビームプロファイル(図 2b)から見積もったクラスターの密度 ( $4.6 \times 10^4$  個/ $\mu\text{m}^2$ ) に比べて 2 桁程度小さい。これは、 $\text{Ag}_{58}$  が二次元の会合体を形成し、AFM 測定では個別の粒子を判別できなかったためと考えられる。これらの結果は、 $\text{Ag}_{58}$  がそのサイズを保ったまま自然酸化膜  $\text{SiO}_2$  上を比較的自由に動き回り、 $\text{Au}_{58}$  の単層アイランドを形成したことを示唆している。一方、平均蒸着密度を  $5.0 \times 10^4$  個/ $\mu\text{m}^2$  まで高めると、観測される粒子の数密度はほとんど変化せず、高さ 1 nm の粒子に加えて、2~3 nm 程度の粒子が合わせて観測された。すなわち、 $3.0 \times 10^4$  個/ $\mu\text{m}^2$  程度

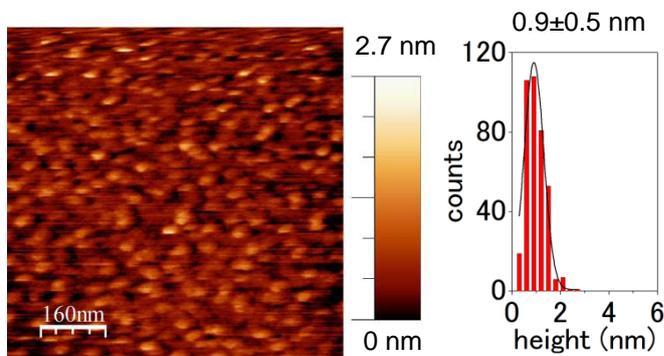


図 3  $\text{Ag}_{58}^-$  を  $3.0 \times 10^4$  個/ $\mu\text{m}^2$  の平均密度で蒸着した試料のビーム中心における AFM 像(左)と、観測された粒子の高さ分布(右)。

度の蒸着量では、 $\text{Au}_{58}$  が二次元的な会合体を形成し、それ以上では三次元会合体の形成もしくはクラスターの融合が進んだものと考えられる。

本研究では、サイズ選別された銀ナノクラスターの自然酸化膜付き Si(111)基板へのソフトランディングを実現し、その基板におけるクラスターの会合過程について検討した。その結果、 $3.0 \times 10^4$  個/ $\mu\text{m}^2$  以下の蒸着量では、 $\text{Ag}_{58}$  クラスターが二次元会合体を形成することがわかった。

## アゾベンゼンチオラート保護金 25 量体クラスターの精密合成と光応答挙動

(東理大院総合化学) 上村宇慶, 平山道世, 根岸雄一

A photoresponsive Au<sub>25</sub> nanocluster protected by azobenzene derivative thiolates  
(Tokyo University of Science<sup>1</sup>) Ukyo Kamimura<sup>1</sup>, Michiyo Hirayama<sup>1</sup>, Yuichi Negishi<sup>1</sup>

**【序】**光によって構造や物性を相互に変換できる光応答性分子が注目を集めている。そのような分子はメモリーやスイッチになり、分子素子の材料として魅力的である。アゾベンゼンは代表的な光応答性分子である。この分子は、紫外光照射により trans 体から cis 体へと、可視光照射により cis 体から trans 体へと異性化する(図 1)。また、こうした構造変化に伴い、この分子は光学吸収や分子内の双極子モーメントなどの様々な物理的/化学的性質を変化させる。このような特性をもつアゾベンゼンを他の物質と複合化させることで、他の物質の物理的/化学的性質にも光応答性を付与させる研究が現在盛んに行われている。

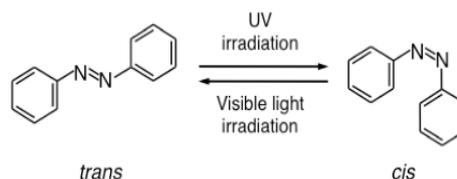


図 1.アゾベンゼンの光応答挙動

チオラート(RS)により保護された Au<sub>25</sub> クラスタ (Au<sub>25</sub>(SR)<sub>18</sub>) は熱力学的、化学的に高い安定性を示すクラスタである。また、レドックス挙動、フォトルミネッセンス、触媒活性などの、バルクでは見られない物理的/化学的性質を発現する。こうした特徴が故に、Au<sub>25</sub>(SR)<sub>18</sub> はナノ材料の構成単位として大きな注目を集めている。これらの特徴のうち、いくつかの物理的性質は周りを覆う配位子の双極子モーメントに依存して変化することが明らかにされている。例えば、Au<sub>25</sub>(SR)<sub>18</sub> の酸化還元電位やフォトルミネッセンスの量子収率は、配位子の双極子モーメントに依存して変化することが報告されている。こうした特徴をもつ Au<sub>25</sub> クラスタを、光照射に応じて分子内の双極子モーメントを変化させるアゾベンゼンと複合化すると、光照射により、Au<sub>25</sub> クラスタの物理的性質を可逆的に変化させられることが期待される。

本研究では、そうした光応答性を有する Au<sub>25</sub> クラスタを創製するため、アゾベンゼンチオラート (Az-SH) により保護された Au<sub>25</sub> クラスタ (Au<sub>25</sub>(S-Az)<sub>18</sub>) を精密に合成した。得られた Au<sub>25</sub>(S-Az)<sub>18</sub> の光照射前後の微分パルスボルタンメトリー測定より、Au<sub>25</sub>(S-Az)<sub>18</sub> は光照射により酸化還元電位を可逆的に変化させることが明らかになった。[1]。

**【実験】**本研究では、図 2 に示すアゾベンゼンチオール (Az-SH) を使用した。図 2 の Az-SH は次のように合成した。まず、4-(フェニルアゾ)フェノールの水酸基をエーテル化した後、末端をチオアセチル化し、これを加水分解した。この調製物からオープンカラムクロマトグラフィーを用いて Az-SH のみを分離した。

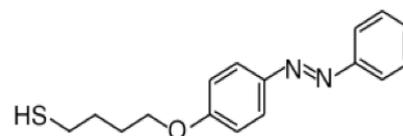


図 2.アゾベンゼンチオラート (Az-SH)

アゾベンゼンチオラート保護金クラスタは、Az-SH を塩化金酸とテトラヒドロフラン溶液中にて混合し、この溶液に還元剤を加えることで調製した。調製溶液から、サイズ排除カラムを用いた高速液体クロマトグラフィーにより、目的のクラスタのみを分離した。生成物を、マトリックス支援レーザー脱離 (MALDI) イオン化質量分析、透過型電子顕微鏡 (TEM) 観測、紫外可視吸収分光、レーザー解離質量分析、粉末 X 線構造解析により評価した。

生成物をトルエンに溶解させ、そこに紫外光及び可視光を照射し、表面の S-Az を光異性化させた。光照射前後の生成物の酸化還元電位を、微分パルスボルタンメトリー (DPV) 測定により評価した。

**【結果及び考察】** 図3に生成物のMALDI質量スペクトルを示す。MALDI質量スペクトルには、 $\text{Au}_{25}(\text{S-Az})_{18}$ に帰属されるピークのみが観測された。生成物のTEM写真には、粒径が1nmの粒子のみが高分散で観測された。これらの結果は、上記方法によって、 $\text{Au}_{25}(\text{S-Az})_{18}$ が高純度で合成されたことを示している。

合成された $\text{Au}_{25}(\text{S-Az})_{18}$ の幾何構造については、 $\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}$ と金属原子数及び配位子数が同じであることから、 $\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}$ と類似した骨格構造を有していると予想される。すなわち、 $\text{Au}_{13}$ コアの周りを、6個の $\text{Au}_2(\text{S-Az})_3$ オリゴマーが覆った構造を有していると予想される。実際、生成物と $\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}$ の紫外可視吸収スペクトルを比較すると、 $\text{Au}_{13}$ コアに帰属される吸収領域のピーク形状は酷似している。生成物のレーザー解離質量スペクトル及び粉末X線構造パターンも、 $\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}$ のそれらと酷似していた。これらの結果より、 $\text{Au}_{25}(\text{S-Az})_{18}$ は、 $\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}$ と同じ骨格構造を有していると結論した。

光照射前後の紫外可視吸収スペクトルから、 $\text{Au}_{25}(\text{S-Az})_{18}$ のアゾベンゼンは光照射により繰り返し光異性化を起こすことが分かった。吸収強度の変化から計算される異性化効率は、trans体からcis体、及びcis体からtrans体へのどちらについても100%であった。こうしたアゾベンゼンの高い異性化の効率は、二次元自己組織化膜におけるそれとは対照的である。 $\text{Au}_{25}(\text{S-Az})_{18}$ においては、アゾベンゼン誘導体チオラートが $\text{Au}_{13}$ コアを中心に放射状に広がっており、それゆえ、配位子同士の間には、異性化に十分な空間が存在すると考えられる。このため、 $\text{Au}_{25}(\text{S-Az})_{18}$ においては、二次元自己組織化膜の場合とは異なり、このようにアゾベンゼンが高い効率で光異性化を起こすものと考えられる。

こうしたアゾベンゼンの光異性化により、 $\text{Au}_{25}(\text{S-Az})_{18}$ の酸化還元電位がどのように変化するかをDPV測定により調べた。その結果、アゾベンゼンの光異性化により、 $\text{Au}_{25}(\text{S-Az})_{18}$ は酸化還元電位を可逆的に変化させることが明らかになった。図4に、光照射前後での生成物の微分パルスボルタモグラム(-1.0~1.0V)を示す。光照射前のボルタモグラムには、電位が-206mV及び126mVの位置にピークが観測された。 $\text{Au}_{25}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{18}$ のボルタモグラムとの比較により、-206及び126mVのピークはそれぞれ、 $[\text{Au}_{25}(\text{S-Az})_{18}]^{1/0}$ 及び $[\text{Au}_{25}(\text{S-Az})_{18}]^{0/+1}$ の酸化還元由来するピークであると帰属された。紫外光照射後のボルタモグラムにおいては、これらのピークが高エネルギー側にシフトした(-169及び139mV)。一方、可視光照射後のボルタモグラムにおいては、照射前と近い位置(-206及び121mV)にてピークが観測された。これらの結果は、光照射により、 $[\text{Au}_{25}(\text{S-Az})_{18}]^{1/0}$ 及び $[\text{Au}_{25}(\text{S-Az})_{18}]^{0/+1}$ の酸化還元電位が可逆的に変化したことを示している。こうして酸化還元電位が変化する理由については、アゾベンゼンの異性化により、S-Az分子内の双極子モーメントが変化するためであると考えられる。こうした変化に伴い、 $[\text{Au}_{25}(\text{S-Az})_{18}]$ の軌道エネルギーが変化するため、 $[\text{Au}_{25}(\text{S-Az})_{18}]$ の酸化還元電位が変化する解釈される。

以上のように、S-Azと複合させた $\text{Au}_{25}$ クラスター( $\text{Au}_{25}(\text{S-Az})_{18}$ )は、光照射により、酸化還元電位を可逆的に変化させることが分かった。このことは、アゾベンゼンと $\text{Au}_{25}$ クラスターを複合化させると、光応答性を有する $\text{Au}_{25}$ クラスターを創製できることを示している。本研究結果は、チオラート保護 $\text{Au}_{25}$ クラスターを、光スイッチング機能をもつ分子素子(電子素子、発光素子、磁性材料)へと応用して行く上での設計指針になると期待される。

[1] Negishi, Y.; Kamimura, U.; Ide, M.; Hirayama, M. *Nanoscale* **2012**, *4*, 4263–4268.

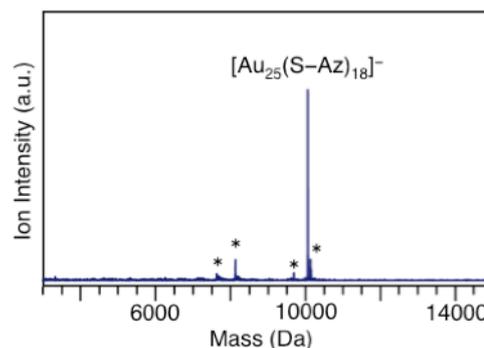


図3. 生成物のMALDI質量スペクトル

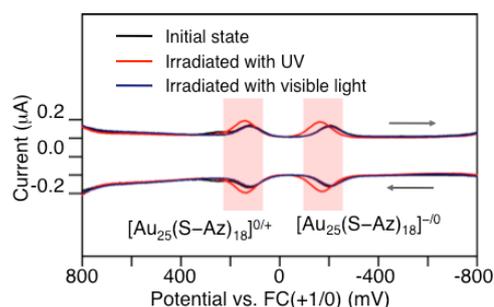


図4. 生成物の光照射前後の微分パルスボルタモグラム

## Tetra-PEG ゲルの不均一性の解明

([1]物性研究所、[2]東大院・工) 廣井卓思<sup>1</sup>、西健吾<sup>1</sup>、酒井崇匡<sup>2</sup>、柴山充弘<sup>1</sup>

## Elucidation of the inhomogeneity of Tetra-PEG gel

([1] The Institute for Solid State Physics, [2] School of Engineering, The University of Tokyo)

Takashi Hiroi<sup>1</sup>, Kengo Nishi<sup>1</sup>, Takamasa Sakai<sup>2</sup>, Mitsuhiko Shibayama<sup>1</sup>

### 【研究の目的】

ゲルとは、高分子が作るネットワーク構造を溶媒で膨潤させて出来る二成分系の物質である。ゲルはゼリーなどの食品や、おむつや化粧品などの水分保持担体、またソフトコンタクトレンズに至るまで、生活のあらゆるところで利用されている。一方で、ゲルの構造評価や力学応答の解析は、ゲルの持つ絡み合い・ループ・結合欠陥などの構造の不均一性によって困難となっている(図1)。このため、ゲルの不均一性を定量的に評価する方法論を確立することは、ゲルの基礎研究において極めて重要で

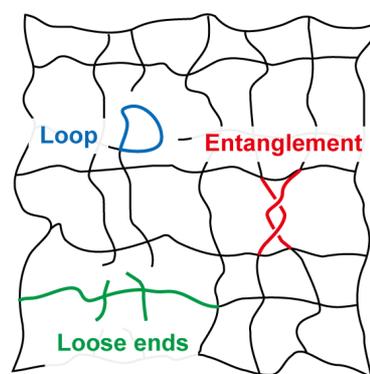


図1. ゲルの不均一性

ある。現時点での不均一性に対する定量的評価は、主に動的光散乱(DLS)によってなされている(Tanaka, T. *et al.*, *J. Chem. Phys.* **1973**, *59*, 5151, Joosten, J. G. H. *et al.*, *Macromolecules* **1991**, *24*, 6690, Shibayama, M. *et al.*, *Macromolecules* **1994**, *27*, 5390)。

近年では、不均一性を減らすことによって様々な高強度ゲルが開発されている。その中の一つとして、2008年に東京大学鄭・酒井研究室で開発された Tetra-PEG ゲルが挙げられる(Sakai, T. *et al.*, *Macromolecules* **2008**, *41*, 5379)。Tetra-PEG ゲルは、分子量の揃った異なる末端基をもつ二種類の四分岐星型ポリエチレングリコール(PEG)を末端交差架橋させることにより作られる。このゲルは優れた力学特性が示されており、小角中性子散乱(SANS)による構造解析の結果、均一なネットワーク構造を作っていることが示唆された(Matsunaga, T. *et al.*, *Macromolecules* **2009**, *42*, 1344)。

本研究では、この Tetra-PEG ゲルの不均一性について動的光散乱法を用いて解析し、Tetra-PEG ゲル中に不均一性が存在することを見出した。そして、その不均一性の程度を一般的なゲルと定量的に比較した。

## 【実験結果】

Tetra-PEG ゲルの様々な位置における光散乱の強度の時間積算 ( $\langle I \rangle_T$ ) と時間相関 (ゲルの見かけ上の拡散係数  $D_A$  に対応) を動的光散乱法で測定したところ、通常の不均一性を持つゲルと同様にゲル中の各測定点での値のばらつきを表すスペックルと呼ばれるパターンが観測された (図2)。そして各測定点での  $\langle I \rangle_T$  と  $D_A$  のスペックルパターンの相関を解析することで、静的な構造不均一性に由来する成分を見出した。

その後、この不均一性を表す定量的なパラメータとして、相関長  $\xi$  を比較した。膨潤前と後とで相関長を比較したところ、膨潤後の方が相関長が短くなるという結果が得られた。

## 【考察】

膨潤後の方が相関長が短くなるということは、膨潤させることによって不均一性が緩和したということに相当し、膨潤前の Tetra-PEG ゲルに不均一性が存在することを示唆している。

この結果を踏まえて、不均一性の程度を先行研究と比較した。Tetra-PEG ゲルの相関長は約 3 nm であった。この値を、先行研究されていた一般的なゲルの一つである poly(*N*-isopropylacrylamide)ゲル (NIPA ゲル) の相関長 10 nm と比較すると、Tetra-PEG ゲルの不均一性が従来のゲルよりも少ないということが定量的に理解される。

## 【今後の展望】

スペックルパターンが出てくる原因としてゲルの不均一性が関与していることは明らかであるが、相関長のオーダー 10 nm と、動的光散乱の測定における被照射体積の大きさ 100  $\mu\text{m}$  とを比較すると、スペックルパターンの原因となっている不均一性は今回注目した不均一性とは異なるものと考えられる。

スペックルパターンの原因となっていると考えられる、 $\mu\text{m}$  オーダーの構造不均一性の存在を確かめるためには、空間分解能をあげた動的光散乱測定が必要となる。そのため、今後は顕微鏡下で動的光散乱を測定する装置の製作に着手する。なお、顕微鏡下での動的光散乱測定は、非エルゴード媒質に対する測定法としてわずかに報告があるが、不均一性の実空間分布の測定に応用した例は未だにない。

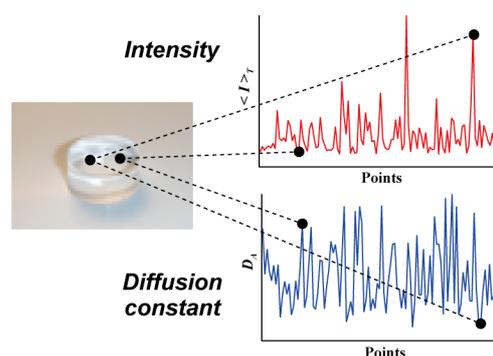


図2. ゲルのスペックルパターン

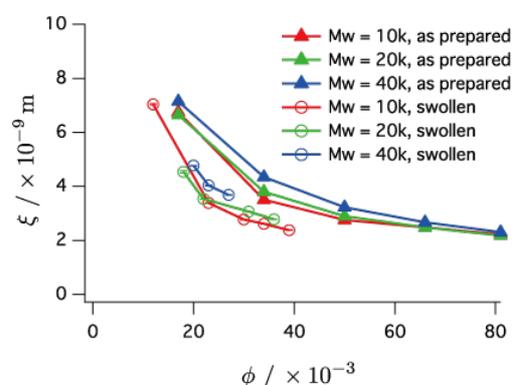


図3. 膨潤による相関長の変化

### 3P071

金属内包シリコンケージクラスターの低次元ナノ構造の電子物性  
(慶大理工, JST-ERATO) 岩佐豪, 中嶋敦

## Electronic properties of low-dimensional nanostructures for metal-encapsulating silicon cage clusters

(Keio Univ., JST-ERATO) Takeshi Iwasa, Atsushi Nakajima

【序】 金属原子(M)を内包した魔法数シリコンケージクラスター $M@Si_{16}$ は気相中で他のサイズに比べて特異的な安定性を示し [1]、高い対称性の幾何構造と原子様の電子構造をもつことが知られている [2,3]. 内包金属原子を 3d 金属から 4f 金属と多岐に渡って対称性を崩さずに置換可能であることから [4]、 $M@Si_{16}$ はその安定性と相まって新たな機能単位と見なせる. 金属内包シリコンケージクラスター有限個の集積体に関しては、同一種のクラスターによる集積構造とその電子物性 [5]、あるいは異なる金属原子を内包したクラスターから構成される異種粒子界面の電子物性に関する理論計算 [6]から、クラスター集積体が個々の形状と性質を保持したまま光誘起電荷移動などの機能を新たに発現することが明らかにされてきた。この高い対称性の構造は内包金属原子の種類によらないので、様々な金属元素を内包したクラスターを高次集積しても格子整合の良い均一なバルク構造になると期待される。本研究では、中性状態で安定な  $Ti@Si_{16}$  クラスターの低次元集積体について、その電子物性をバンド計算を用いて検証した結果を報告する。

【計算】  $Ti@Si_{16}$  クラスターの単体、1次元鎖、2次元平面構造に対する電子状態を SIESTA 3.1 で密度汎関数理論に基づいて計算した。汎関数として PBE、基底関数は DZP を用いた。価電子は  $Si(3s^23p^2) \cdot Ti(4s^23d^2)$  とし、内殻電子はノルム保存型擬ポテンシャルとして扱った。MeshCutoffは 200 Ry、SCF の収束基準を  $10^{-4}$  eV とした。k 点は Monkhorst-Pack 法に基づいて 1次元鎖(鎖軸:z)に対して  $1 \times 1 \times 4$  点、2次元平面(xy 面)に対して  $2 \times 2 \times 1$  点をサンプリングした。構造最適化は

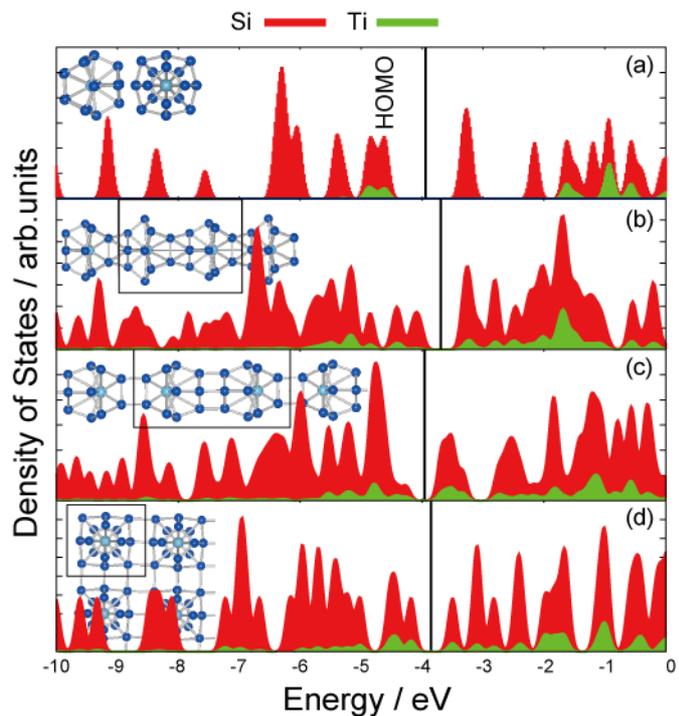


図 1:  $Ti@Si_{16}$  の(a)単量体、(b)1次元 staggered 構造、(c)1次元 eclipsed 構造、(d)2次元正方格子に対する構造と状態密度。単量体は上面と側面図を乗せた。(b)-(d)については単位格子を黒線で示した。Si の状態密度を赤で、Ti は緑で示した。グラフ内の縦線は各構造のフェルミエネルギーを表す。

Conjugate Gradient 法を用い、収束基準は  $0.04 \text{ eV/\AA}$  とした。

Ti@Si<sub>16</sub> クラスターの構造は 2 つの向かい合う Si<sub>4</sub> 面をもつ D<sub>4d</sub> 対称性の Fullerene 構造を採用し、一次元鎖は Si<sub>4</sub> 面同士が同位相、並びに 45 度回転した二つの直線構造を採用した。2 次元平面として Si<sub>4</sub> 面同士を結ぶ線を z 軸として、xy 面内において正方格子構造を計算した。構造最適化は単位セル内とセルサイズの両方を行った。

【結果と考察】 図 1 に Ti@Si<sub>16</sub> の (a) 単量体、(b),(c)一次元構造、(d)2 次元構造とその状態密度(DOS)を示す。クラスター間の Si-Si 距離は b:  $2.45 \text{ \AA}$ 、c:  $2.40 \text{ \AA}$ 、d:  $2.34/2.77 \text{ \AA}$  である。(b)と(c)を比べると同じ一次元構造でも結合様式の違いによってわずかにフェルミエネルギー( $E_F$ )が異なる。Ti(3d)の状態密度に注目すると、(a)では  $E_F$  近傍のいくつかの軌道に局在しているが、(b)-(d)では  $E_F$  近傍の軌道に幅広く広がっている。

2 次元正方格子(図 1 (d))の状態密度をバンド図とともに図 2 に示す。 $E_F$  近傍のバンド分散は xy 方向が x/y 方向に比べて大きい、これは  $E_F$  近傍の分子軌道には xy 方向に広がりをもつもの

が多いからと考えられる。状態密度からは  $E_F$  近傍での状態がほとんど存在せずにギャップが開いているように見えるが、バンドを見るとギャップはゼロであり、Ti@Si<sub>16</sub> 薄膜は伝導性を有すると期待される。一方、1 次元鎖構造ではバンドギャップが約  $0.5 \text{ eV}$  と開いており、ここには示していないがバンド図によれば(b)は占有バンド上端、伝導バンド下端共に  $\Gamma$  点であり、(c)では上端が 1 次元鎖の軸方向で下端が  $\Gamma$  点であるため、(b)と(c)の光遷移はそれぞれ直接/間接遷移になると予想される。Ti を内包しているため、一次元、二次元構造のバンドギャップは、ともにバルクの Si( $\sim 1.1 \text{ eV}$ )に比べて小さい。

以上の結果は、TM@Si<sub>16</sub> を機能単位として集積制御したナノワイヤーや薄膜において、バンド分散に由来する伝導性や新たな光学特性が発現しうることを示している。

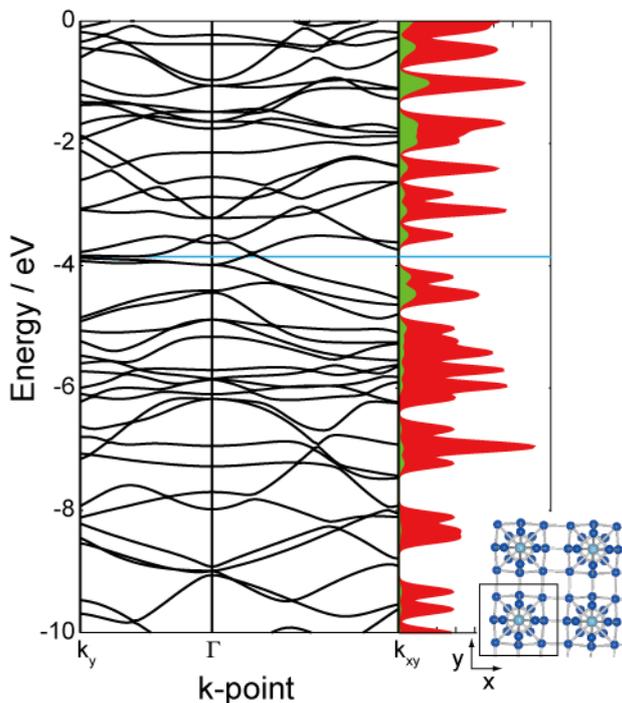


図 2 : Ti@Si<sub>16</sub> の 2 次元構造のバンド図と DOS. 幾何構造、単位格子、x/y 軸を併せて示した。

[1] K. Koyasu et al., J. Am. Chem. Soc. **127**, 4998 (2005). [2] K. Koyasu, et al., J. Phys. Chem. A **111**, 42 (2007). [3] J. Lau, et al., Phys. Rev. A **79**, 053201 (2009). [4] K. Koyasu et al., J. Chem. Phys. **129**, 214301 (2008). [5] M. B. Torres et al., J. Phys. Chem. C **115**, 335 (2011). [6] T. Iwasa and A. Nakajima, J. Phys. Chem. C **116**, 14071 (2012).

3P-072

van der Waals 錯体 希ガス-シクロブタンの構造の量子化学計算  
(城西大理) 宮川 肅, 紺野 東一, 尾崎 裕

Quantum chemical calculations on the structures of rare gas-cyclobutane  
van der Waals complexes

(Josai University) Kiyoshi Miyagawa, Toichi Konno, Yasushi Ozaki

## 【序】

van der Waals 錯体 希ガス(Rg = Ne, Ar, Kr)-シクロプロパン(C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>)の FTMW 分光<sup>1)</sup>, ab initio 計算<sup>2,3)</sup> は行われているが、希ガスとシクロブタン(C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>)の van der Waals 錯体 Rg-C<sub>4</sub>H<sub>8</sub> の分光学的研究は未だ報告されていない。シクロブタンの4個のC原子は平面内になく、二面角が 29.7° の折れ曲がった構造であり、puckering 運動のエネルギー障壁は 510 cm<sup>-1</sup>であることが報告されている。<sup>4)</sup> 本研究では希ガスとの錯体形成と puckerings の関係に興味を持ち、量子化学計算ソフト Gaussian03W、09W を用いて計算方法 MP2、基底系 6-311 系、aug-cc-pvdz で、Rg-C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>(Rg = Ne, Ar, Kr)の構造を計算した。

## 【最安定構造の計算】

計算方法 MP2/ aug-cc-pvdz を用いて Rg-C<sub>4</sub>H<sub>8</sub> の構造最適化を行ったところ、初期配置に依存したため、典型的な geometry について Counterpoise 補正を加えたシングルポイントエネルギー計算を行った。C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>の重心と Rg との分子間距離を  $r$ 、C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>の分子軸(x軸)と C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>の重心と希ガスを通る軸との成す角を  $\theta$ とし(図1)、 $r=3\sim 10\text{ \AA}$ 、 $\theta=0\sim 90^\circ$ の範囲で変化させて Rg-C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>のエネルギーを計算し、最安定構造を探した。例として得られた Ar-C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>錯体の最安定構造を図1に示す。 $\theta=90^\circ$ を中心として対称になっており、 $\theta=65^\circ$ 、反対側  $\theta=115^\circ$ に最安定構造が存在し、double minimum のポテンシャルであることが分かった。

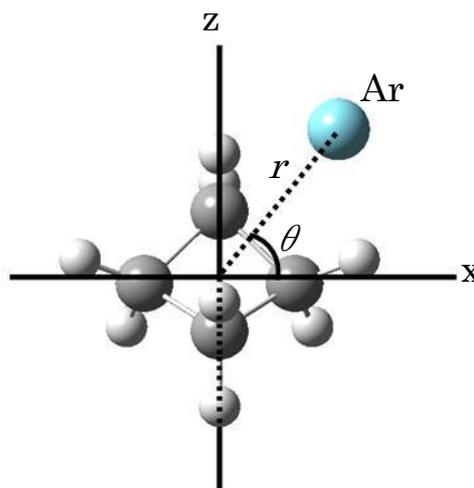


図1 Ar-C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>の最安定構造

## 【最安定構造の比較】

Rg-C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>の最安定構造の計算結果を表1に示す。希ガス原子が大きくなると分子間距離は長

表1 各 Rg-C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>の最安定構造の  $r$ 、 $\theta$ 、エネルギー  $E$

錯体	Ne-C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	Ar-C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	Kr-C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>
$r/\text{\AA}$	3.90	4.05	4.17
$\theta/^\circ$	65	65	66
$E/\text{cm}^{-1}$ ( $E/\text{kJmol}^{-1}$ )	-65 (-0.78)	-233 (-2.79)	-285 (-3.41)

計算方法 MP2/aug-cc-pvdz Counterpoise 補正あり

くなり、Rg-C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>のエネルギー $E(-E$ がRg-C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>の結合エネルギー)は低くなることが分かった。最安定構造の $\theta$ はKrのみ少し大きくなったが、すべてのRg-C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>において、 $\theta=65^\circ$ に近く、希ガスによらずほぼ一定であることが分かった。Rg-C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>の $\theta$ に対するポテンシャルはdouble minimumであることから、各Rg-C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>の最安定構造 $\theta=65^\circ$ 、 $115^\circ$ のエネルギーと $\theta=90^\circ$ の峠の位置のエネルギー差を求めると、Ne-C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>では $15\text{cm}^{-1}$ 、Ar-C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>では $42\text{cm}^{-1}$ 、Kr-C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>では $48\text{cm}^{-1}$ となり、double minimumの峠は希ガス原子が大きくなると高くなることが分かった。

#### 【二次元振動波動関数】

錯体の構造の概略を知るために、計算方法MP2/6-311G(d, p)を用いて $r$ と $\theta$ に対する二次元ポテンシャルエネルギー面を計算し、2次元振動波動方程式を解くことにより<sup>84</sup>Kr-C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>及び<sup>84</sup>Kr-C<sub>4</sub>D<sub>8</sub>の波動関数を求めた。<sup>84</sup>Kr-C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>の波動関数を図2に示す。安定点間の峠の高さが低いため、 $\theta=90^\circ$ での波動関数の値も大きい。

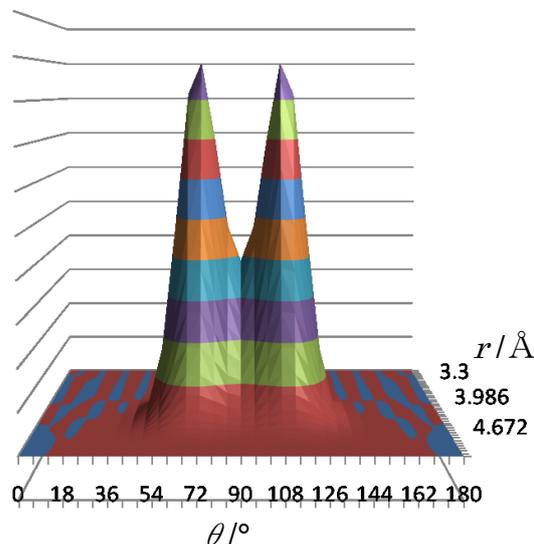


図2 <sup>84</sup>Kr-C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>の波動関数

表2 <sup>84</sup>Kr-C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>と<sup>84</sup>Kr-C<sub>4</sub>D<sub>8</sub>の振動平均構造

錯体	<sup>84</sup> Kr-C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	<sup>84</sup> Kr-C <sub>4</sub> D <sub>8</sub>
$R/\text{\AA}$	4.288	4.283
$\theta/^\circ$	72.8	71.8

#### 【振動平均構造の同位体効果】

波動関数から振動平均構造における分子間距離( $R$ )と角度( $\theta$ )を求めた。<sup>84</sup>Kr-C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>と<sup>84</sup>Kr-C<sub>4</sub>D<sub>8</sub>の振動平均構造の計算結果を表2に示す。<sup>84</sup>Kr-C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>、<sup>84</sup>Kr-C<sub>4</sub>D<sub>8</sub>の振動平均構造の比較をすると、振動平均構造における分子間距離 $R$ はD置換することで短くなり、角度 $\theta$ は小さくなることが分かった。

#### 【錯体形成と puckering 運動】

希ガス-シクロブタンで puckering が起きると、最安定位置は図1のx軸上方の $\theta=65^\circ$ と $115^\circ$ の位置から、図の手前と奥のy軸の上方の2点が最安定位置になる。希ガスもシクロブタンの形に合わせてx軸の上方からy軸の上方に動くことが予想される。しかし、puckeringの障壁 $510\text{cm}^{-1}$ に対して今回の希ガスの最安定位置間の障壁は15から $48\text{cm}^{-1}$ と1桁以上小さい。現在錯体中でのpuckeringの障壁を計算している。

【謝辞】希ガス-シクロブタンの量子化学計算において、秋田一哉氏、大熊斗真氏に協力いただいたことを感謝します。

【文献】1) Y. Xu and W. Jäger, J. Chem. Phys. **106**, 7968 (1997).

2) T.B. Pedersen et al., J. Chem. Phys. **115**, 8431 (2001).

3) O. Roncero et al., J. Chem. Phys. **109**, 9288 (1998).

4) T. Egawa et al., J. Chem. Phys. **86**, 6018 (1987).

### 3P073

(5,5)、(6,6)カーボンナノチューブ成長とフラレン生成機構に関する理論研究

(首都大学東京) 橋本健朗, 大町岳, 阿知波洋次

Formation Mechanism of (5,5) and (6,6) carbon nanotubes and fullerenes

(Tokyo Metropolitan Univ.) Kenro Hashimoto, Takashi Omachi, Yohji Achiba

**【序】**カーボンナノチューブ(CNT)研究において、直径の揃った CNT 作成は未解決の重要課題である。CNT はグラフェンシートを巻いた構造をしており、縁の構造から(m,n)の記法で表されるカイラリティで分類できる。カイラリティを揃えると直径も揃った CNT が生成する。CNT の作成にはレーザーアブレーションや CVD 等の方法が用いられ、温度や金属触媒効果の検討に基づき反応条件の最適化が実験的・経験的に進められてきた。しかしながら、目的のカイラリティを持つ CNT の種炭素クラスターにさらに炭素を付加させた時、ネットワークが開いた (CNT 型) 構造と閉じた (フラレン型) 構造のどちらが生成しやすいのかという基礎的情報の欠如が、合理的な触媒設計や反応条件設定を妨げる原因の一つとなっている。本研究では、レーザーアブレーションでは開いた構造が生成しにくい(5,5)型の種である  $C_{30}$  への段階的  $C_2$  付加反応に焦点を当て、理論計算でこの課題に取り組んだ。

**【(開いた)CNT 構造と(閉じた)フラレン型構造のエネルギー】** 図 1 に  $C_{30}$ 、 $C_2$  が 20 個付加した構造と 5 個付加した構造を示した。 $C_{30}$  は縁に 5 つの Bay と 5 つの Bridge が交互に並んだ構造である (左上)。Bay に  $C_2$  が横向きに結合すると 6 員環が生成し Bridge に代わる。図 1 右上のように、専らこの反応が続くと開いた構造で CNT として成長する。左下は  $C_{30}$  の 5 つの Bay に  $C_2$  が縦向きに結合した構造で、Bay は 5 員環に代わる。さらに 5 つのダンダリング炭素が結合すると閉じたフラレン型構造が生成する (右下)。

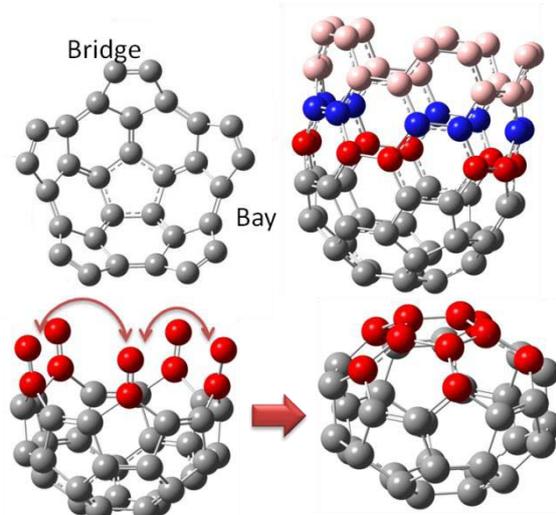


図 1.  $C_{30}$  (左上)、(5,5)  $C_{70}$  CNT (右上)、(5,5)  $C_{40}$  フラレン (下) の構造

B3LYP/6-31G レベルの量子化学計算により、 $C_{32}$ 、 $C_{34}$ 、 $\dots$ と  $C_{70}$  まで各サイズで開いた CNT 構造と閉じた構造のエネルギーを比較したところ、 $C_{32} \sim C_{36}$ 、 $C_{42} \sim C_{44}$ 、 $C_{52}$ 、 $C_{62}$  では CNT 型の構造が安定であるが  $C_{38}$ 、 $C_{46}$ 、 $C_{54}$ 、 $C_{64}$  を境にフラレン型が安定となり、 $C_{40}$ 、 $C_{50}$ 、 $C_{60}$ 、 $C_{70}$  ではフラレンが安定であった。また、 $C_2$  付加による安定化エネルギーは CNT 型を基準に約 8~12eV であった。

**【CNT とフラレンの異性化反応】** フラレン型が安定となる最小境界サイズである  $C_{38}$  で、CNT 型とフラレン型を結ぶ異性化のポテンシャルエネルギー面を計算したところ、8 つ

の遷移状態を経る経路で最大の障壁は CNT 型から見て 4.31eV であった。この値は  $C_{36}(\text{CNT})+C_2 \rightarrow C_{38}(\text{CNT})$  の反応熱 (10.38 eV) より低いので、 $C_{36}$  まで CNT 型で成長したとしても  $C_{38}$  でフラレーン型への異性化がエネルギー的に可能となる。

図 2 は、 $C_{40}$  の異性化反応経路図である。小さい○は  $C_{30}$  の Bay を表し、中の数字 6 と 5 は  $C_2$  付加で 6 員環と 5 員環のどちらが形成されたかを示す。左端中ほどの 5 つの○内が全て 6 の構造は開いた CNT 型に、右下の全て 5 で二重の五角形の構造は閉じたフラレーンに対応する。五角形内の数字は CNT を基準とした相対エネルギー(eV)である。同じ記法で CNT とフラレーンを結ぶポテンシャル面上の他の異性体も示し、隣り合う異性体の高い方から低い方に向けて実線矢印を、障壁の低い方向に破線矢印を引いた。矢印の傍の【】内の数字は遷移状態のエネルギーを表す。縁に 6 員環と 5 員環が混在した準安定な  $C_{38}$  に  $C_2$  付加しても図中の何れかの構造が生成する。各構造から障壁のより低い経路でも、より安定な異性体への経路でも矢印の多くは閉じた構造へ向かっているが、CNT への経路も残されている。 $C_{50}$ 、 $C_{60}$  でも同様な結果が得られた。従って、(5,5)構造は炭素数増加により閉じた構造になりやすく、フラレーン型への異性化を免れた少数の構造しか CNT へ成長できないと考えられる。このことは、(5,5)CNT が得られにくいという実験事実と矛盾しない。

**【(6,6)構造】** (6,6)CNT とフラレーンについて、中央に 6 員環、縁に 6 個の Bay と Bridge を持つ  $C_{36}$  を種とした  $C_2$  付加反応に焦点を当てた。(5,5)同様、開いた構造と閉じた構造のエネルギーを比較したところ、 $C_{48}$ 、 $C_{56} \sim C_{60}$ 、 $C_{64} \sim C_{72}$  で閉じた構造が安定となった。完全に閉じたフラレーンは  $C_{48}$ 、 $C_{60}$ 、 $C_{72}$  である。これらのサイズで開いた構造とのエネルギー差は、 $-0.22$  ( $C_{48}$ )、 $-7.01$  ( $C_{60}$ )、 $-15.02$  ( $C_{72}$ ) eV で、炭素数が増えると急激にエネルギー差が増大する。計算による異性体のエネルギー関係は(5,5)と似ているが、実験的には(6,6)は CNT が成長しやすいことが解っている。現在、異性化経路の研究を進めている。

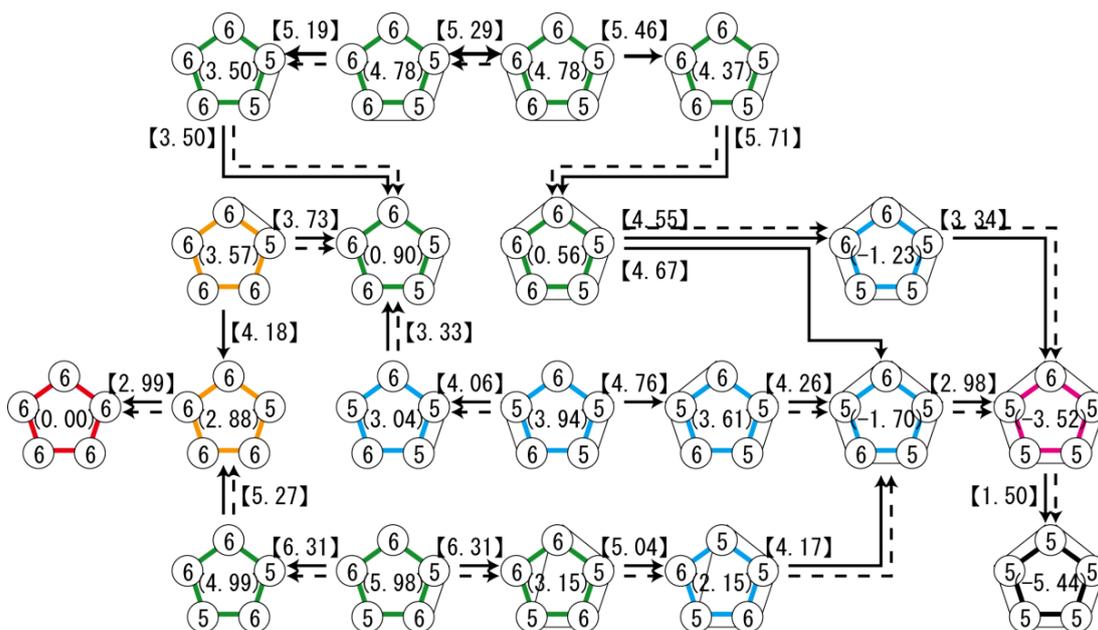


図 2.  $C_{40}$  CNT とフラレーンをつないだ異性化経路地図

## 金八核錯体の光学的性質の理論的研究

(阪大院・理) 林 祥生, 三木 瑞穂, 北河 康隆, 川上 貴資, 山中 秀介, 奥村 光隆

### Theoretical Study for Optical Properties of Au<sub>8</sub> complexes

(Osaka Univ.) Sachio Hayashi, Mizuho Miki, Yasutaka Kitagawa, Shusuke Yamanaka, Mitsutaka Okumura

【序】金クラスターは原子数や立体構造によって化学反応性や光学的・電子的特性が大きく変化するため、触媒やナノ材料の分野において注目されている。その立体構造を制御するために多配座配位子であるジホスフィンが金ナノクラスター合成によく用いられている。金八核クラスターにジホスフィンが配位した金錯体は四面体型の金ユニットがエッジを共有した形をしており、今までにない八核金錯体の立体構造を有している。そのために特異な立体構造を持つ八核金錯体の物性は非常に興味を持たれ、研究がなされている。そこでこの八核金錯体の光学的性質を理論的に解明するために、量子化学計算によって検討することとした。

【計算したモデル】金八核錯体[Au<sub>8</sub>(dppp)<sub>4</sub>]<sup>2+</sup> (dppp : 1,3-bis(diphenylphosphino)propane) の X 線結晶構造から金クラスターのみを取り出したものをモデル 1, その金クラスター配位子の P 原子を加えて結晶場理論を考慮した構造をモデル 2, [Au<sub>8</sub>(dppp)<sub>4</sub>]<sup>2+</sup>のフェニル基をメチル基に置換した構造をモデル 3, [Au<sub>8</sub>(dppp)<sub>4</sub>]<sup>2+</sup>フルモデル構造をモデル 4 としている (図 1)。

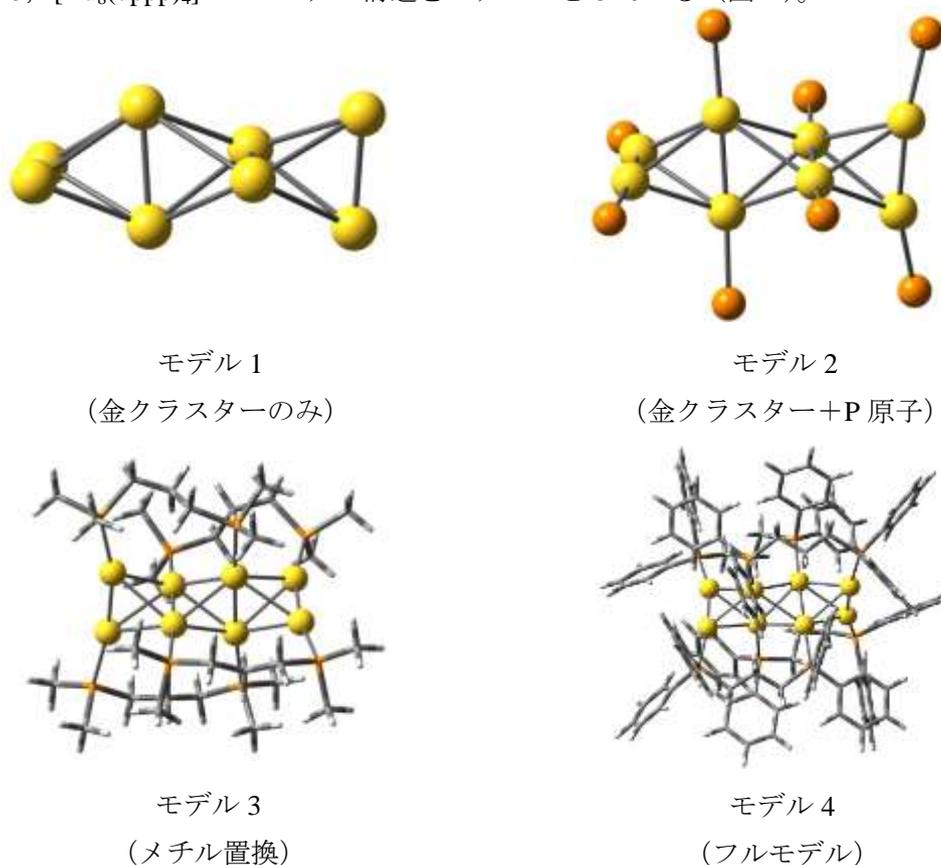


図 1. 計算したモデル

【計算】すべての量子化学計算には hybrid 密度汎関数 B3LYP を用いた。閉殻系に対して制限法、開殻系に対して非制限法を用いて計算した。励起状態の計算には時間依存密度汎関数法 (TD-DFT) を使用した。また、金の基底に LANL2DZ, 配位子に 4-31G 及び 6-31+G\*を用いて計算した。これらの計算は全て GAUSSIAN09 を用いた。

【結果と考察】モデル 1, 2 に対して TD-DFT 計算を行ったところ、この錯体の吸収スペクトルを評価するには配位子の存在が重要であることが分かった。

そこでまず、モデル 3, 4 それぞれについて一重項状態と三重項状態の構造最適化を行い、得られた最適化構造に対して TD-DFT 計算をして吸収エネルギーと発光エネルギーを調べた。その結果、最大吸収スペクトル ( $\epsilon_{\max}$ ) はモデル 4 のほうがモデル 3 に比べて長波長側に現れ、実験値に近い吸収波長を示した。また、電子励起の軌道の寄与について調べることで、モデル 3, 4 いずれも HOMO→LUMO の電子励起であり、モデル 4 のフロンティア軌道は金クラスター部分の軌道の広がりを示し (図 2), モデル 3 もこれに似たフロンティア軌道を示すことから、この錯体の電子励起は金クラスターの metal-metal (MM) CT が主に関与していることが分かった。発光エネルギーに関してはモデル 4 のけい光エネルギーが最も実験値に近い値を得ることができ、この錯体の発光はけい光によるものではないかと考えられる。

次に配位子に対する基底依存性を調べるために分散関数と分極関数を取り入れた 6-31+G\*基底で 4-31G 基底での最適化構造に対して TD-DFT 計算を行い、吸収スペクトルを調べた。その結果、6-31+G\*基底のほうが長波長側に  $\epsilon_{\max}$  が現れ、実験値に近づいた。

さらに溶媒効果を調べるために、実験に用いられた  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  溶媒を雰囲気条件として加えて構造最適化を行い、TD-DFT 計算により  $\epsilon_{\max}$  を調べた。その結果、溶媒を考慮したほうが  $\epsilon_{\max}$  は長波長側に現れ、実験値に近づくことが分かった。

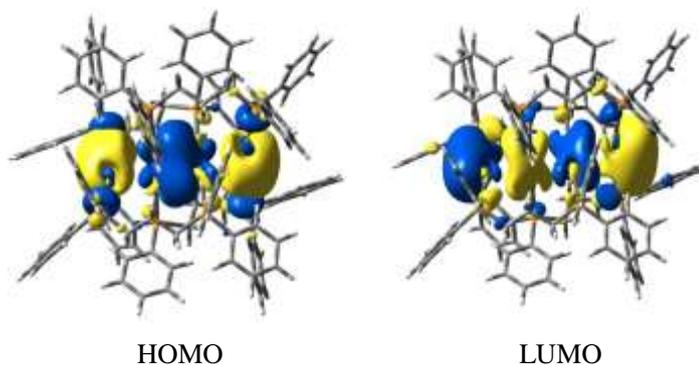


図 2. 一重項状態モデル 4 のフロンティア軌道

表 1. 最大吸収スペクトル ( $\epsilon_{\max}$ )

	モデル 1	モデル 2	モデル 3	モデル 4	モデル 4 + 溶媒効果	実験値	
基底関数	4-31G	4-31G	4-31G	4-31G	6-31+G*	4-31G	
$\epsilon_{\max}$ (nm)	365 - 412	741 - 732	481.84	502.91	520.32	519.34	520

【参考文献】

[1] Y. Kamei, Y. Shichibu, K. Konishi, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2011, **50**, 7442

# セレンアニソールの分子内回転に及ぼす 2 量化と 分子内相互作用の効果

(電通大院情理工) 小林憲明、山北佳宏

## Effects of dimerization and intramolecular interaction on rotational isomers of selenoanisole

(The Univ. of Electro-Communications) Noriaki Kobayashi, Yoshihiro Yamakita

**【序】**  $\alpha$ 位にヘテロ原子を有するベンゼン誘導体では、ベンゼン環と置換基との間の  $n$ - $\pi$ 相互作用が働き、分子内回転の安定性に対して支配的な役割をすると考えられている。本研究では、ベンゼン環の $\pi$ 電子分布の変化と Se の非結合性軌道  $n_{Se}$ に着目し、パラ位に置換基  $X$  を導入したセレンアニソール置換体(4-XSA)を対象とした。ただし  $X$  は、電子供与性の小さい順に  $X = NO_2$ (**1**),  $CN$ (**2**),  $H$ (**3**),  $CH_3$ (**4**),  $NH_2$ (**5**)である。これらの分子について、孤立条件での分子内回転の安定性を決定したうえで、液体状態でのラマンスペクトルと紫外可視吸収スペクトルの実験から液相での分子間相互作用を研究した。

**【実験と計算】** 実験で用いたセレンアニソール **3** は、ジメチルホルムアミド中でベンゼンセレンニールに水酸化カリウムとヨウ化メチルを順に加えることで合成したものをを用いた。ラマンスペクトルは低振動数測定に適した顕微ラマン分光計(励起光 532 nm、波数分解能  $3\text{ cm}^{-1}$ ) を用いて後方散乱の配置で測定した。計算では、B3LYP/6-31++G(d,p)や B2PLYPD レベルをもとに最適化構造でラマンスペクトル等を計算し、MP2~4、CCSD(T)、B2PLYPD、M06-2X のレベルでエネルギー計算をおこなった。紫外可視吸収スペクトルは時間依存密度汎関数理論で計算した。

**【結果と考察】** Table 1 に示すように、構造最適化の結果、**1,2** では  $SeCH_3$  基が環の面内にある平面構造(**p**)、**3~5** では面外にある垂直構造(**v**)が最安定と計算された。両者のエネルギー差 $\Delta E$  [ $\Delta E = E(\mathbf{p}) - E(\mathbf{v})$ ]は、電子供与性が増すと(**1**→**5**)、平面構造から垂直構造へ安定性が変わることを示している。つまり、置換基の電子供与性が大きいほど垂直構造が安定となる。この傾向は、分子軌道エネルギーと自然軌道解析から  $n_{Se}$ - $\pi$ 相互作用に由来することが示された。また、 $\Delta E$  の絶対値は size-consistent な計算法と分散力を考慮した DFT 計算で小さくなっていることが見てとれる(Table 1)。

Fig. 1 では、**3** の実測ラマンスペクトルを垂直構造(**3v**)と平面構造(**3p**)の計算結果と比較している。計算では、垂直構造においてのみ低振動数領域にねじれ振動(T)と面外変角振動(B)が強いラマン強度が得られている。一方、実測の低振動数領域には強いバンドは現れず分子間振動が観測されている事実は、液相中の分子間相互作用が低振動数モードに影響を与えることを示している。つまり、液相では分子間相互作用の結果、平面構造と垂直構造の安定性が孤立条件とは異なると言える。そこで、ラマン強度から平面構造と垂直構造の割合を求めるアプローチを式(1)により実行した。

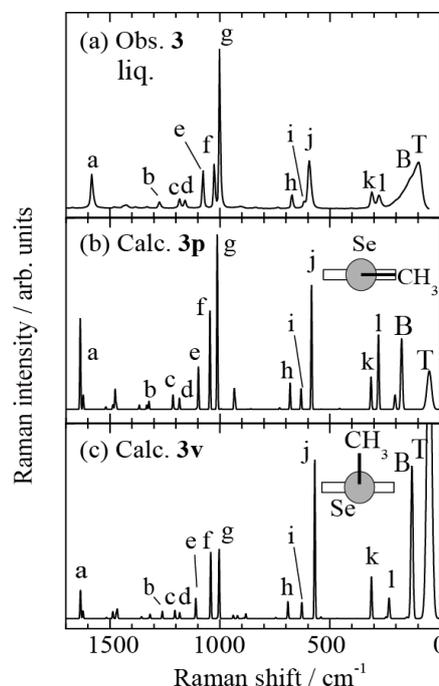


Fig. 1. Observed Raman spectra of **3** (a) and calculated Raman spectra in (b) the coplanar EQ structure and (c) the EQ vertical structure at room temperature.

$$\sigma(x) = \left\{ \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \left[ x \log \left( \frac{I_i^{\text{calc A}}}{I_i^{\text{obs}}} \right) - x b^{\text{A}} + (1-x) \log \left( \frac{I_i^{\text{calc B}}}{I_i^{\text{obs}}} \right) - (1-x) b^{\text{B}} \right] \right\},$$

$$b^{\text{A(B)}} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \log \left[ \frac{I_i^{\text{calc A (calc B)}}}{I_i^{\text{obs}}} \right], \quad \alpha(x) = \frac{1}{e^{\sigma(x)}}. \quad (1)$$

ここで一致度  $\alpha(x)$  は、成分 A と成分 B の存在比  $x:1-x$  の関数である。 $I_i$  は  $i$  番目のモードの強度、 $n$  はモードの総数を意味する。式(1)を用いると、実測スペクトルから  $\alpha(x)$  が最大となる  $x$  を求めることができる。

Fig. 2 に示すように、**3** についての実測から求めた一致度  $\alpha(x)$  は最大値  $\alpha_{\text{max}}$  で **3p:3v=78:22** を示し、平面構造が支配的に存在していることに対応する。しかし、この結果は孤立条件での  $\Delta E$  (Table 1, **3**) から見積もられる **3p:3v=13:87** とは逆の傾向である。同様に、液相の紫外可視吸収スペクトルでも **3p** が安定となる結果が確認される。

Fig. 3 に実測した紫外可視吸収スペクトルを計算結果と比較して示す。実測の 272 nm と 245 nm のピークは、**3p** の計算で強い振動子強度を与える 260 nm の  $n-\pi^*$  遷移と 242 nm の  $\pi-\pi^*$  遷移に帰属できる。**3v** についての計算結果は実測と一致しない。したがって、紫外可視吸収スペクトルも **3p** が安定であることを裏付けている。

これらの気相と異なる分子内回転の安定性は、液相で **3** が 2 量体構造を形成していると考えたと説明できる。Fig. 4 に B2PLYPD レベルで構造最適化した 2 量体の構造を示す。最も安定な 2 量体構造(a)では、平面構造 **3p** の 2 分子の置換基同士が anti-parallel な構造を形成している。これは孤立条件の最安定構造と比較して  $-72.2 \text{ kJmol}^{-1}$  も安定化していると B2PLYPD レベルで計算される(B3LYP では  $-27.4 \text{ kJmol}^{-1}$ )。安定化の 1 つの要因は、分子間での軌道の非局在化である。他の 2 量体構造(b),(c)でも安定化がやはり得られ、2 量体内に平面構造 **3p** がある。これらの結果から、液相では 2 量体内の **3p** 構造が寄与していることがわかった。本研究で示した一致度によるアプローチは、孤立条件から液相での分子内回転状態を考察するために有用な手法と言える。

Table 1. Energy differences ( $\Delta E/\text{kJmol}^{-1}$ ) of 4-substituted selenoanisoles.

	1	2	3	4	5
coplanar (p)	EQ	EQ	EQ	EQ	TS
vertical (v)	TS	TS	EQ	EQ	EQ
B3LYP/6-31++G(d,p)	-22.4	-16.2	5.1	9.2	29.3
MP2/6-31++G(d,p)	-3.8	-5.3	9.0	11.9	28.3
MP3/6-31++G(d,p)	-0.1	2.6	9.1	12.2	27.1
MP4/6-31++G(d,p)	-8.3	-8.4	8.8	11.9	31.5
CCSD(T)/6-31++G(d,p)	-6.7	-5.7	9.0	12.2	31.6
B2PLYPD/6-31++G(d,p)	-9.0	-7.2	8.6	5.2	23.7
M06-2X/6-31++G(d,p)	-5.1	-1.3	4.5	12.7	15.7

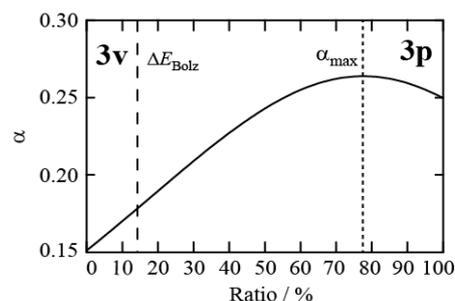


Fig. 2. Accordance factor  $\alpha$  as a function of the ratio of coplanar structure.

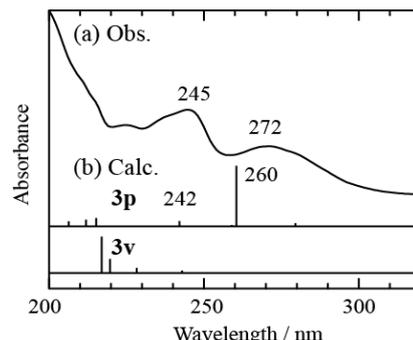


Fig. 3. (a) Observed and (b) calculated ultraviolet-visible spectra of selenoanisole (**3**).

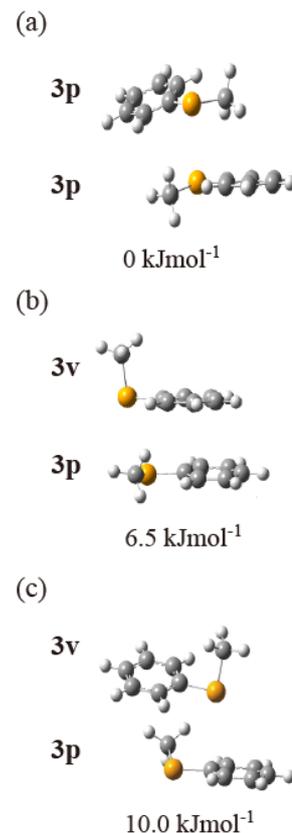


Fig. 4. Calculated structures of selenoanisole dimers at the B2PLYPD level. (a) **p+p** anti-parallel form, (b) **v+p** parallel form, (c) **v+p** anti-parallel form.

## 外部電場によって配列する液晶結合金ナノロッドの 小角 X 線散乱および偏光異方性測定

(愛知教育大<sup>1</sup>, 千葉大院融合<sup>2</sup>, 日大文理<sup>3</sup>)

河内 恵理佳<sup>1</sup>, 堀田 裕康<sup>1</sup>, 森田 剛<sup>2</sup>, 島山 義清<sup>3</sup>, 西川 恵子<sup>2</sup>, 日野 和之<sup>1</sup>

### Small angle X-ray scattering and polarization anisotropy measurements of liquid-crystal-capped gold nanorods aligned by an external electric field

(Aichi Univ. of Edu.<sup>1</sup>, Grad. Sch. of Adv. Integ. Sci., Chiba Univ.<sup>2</sup>, Col. of Hum. and Sci., Nihon Univ.<sup>3</sup>)

Erika Kochi<sup>1</sup>, Hiroyasu Hotta<sup>1</sup>, Takeshi Morita<sup>2</sup>, Yoshikiyo Hatakeyama<sup>3</sup>,  
Keiko Nishikawa<sup>2</sup>, Kazuyuki Hino<sup>1</sup>

【序】我々は、電場応答性の高いシアノビフェニル系液晶のアルキル末端をチオール化した分子 (HS8OBPCN, 図1) を金ナノロッドに結合させることで、ナノロッド間に配列相互作用がはたらくことを小角 X 線散乱 (SAXS) 測定によって確認している。本研究では、この相互作用をもとに、外部電場によって金ナノロッドの配列およびその光学特性を制御することを目的としている。これまでに、液晶結合金ナノロッドの DMF 溶液に対して、外部電場を印加する前後で SAXS 強度が大きく変化することを確認したが、S/N 比が悪く十分な再現性が得られていなかった。今回は、電場印加前後での SAXS 強度の変化について再現性を確認するとともに、別の測定手法として偏光異方性測定を行い、電場印加による配列構造の変化について検討した。

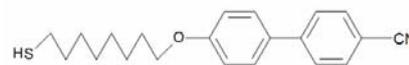


図1. HS8OBPCN の構造

【実験】(1) シード成長法：塩化金酸 (HAuCl<sub>4</sub>) 水溶液にセチルトリメチルアンモニウムブロマイド (CTAB) 水溶液を加え、テトラヒドロホウ酸ナトリウム (NaBH<sub>4</sub>) を加えて塩化金酸イオンを還元し、金ナノ粒子を生成させた (Seed 溶液)。HAuCl<sub>4</sub> と CTAB の水溶液に規定量の AgNO<sub>3</sub> 水溶液を加え、さらにアスコルビン酸水溶液を加えて Au(I)に還元した (Growth 溶液)。続いて、Growth 溶液に少量の Seed 溶液を加え、攪拌後静置するとシード粒子が一次元方向に成長し、長さ数十 nm の金ナノロッドが生成した。金ナノロッドのアスペクト比 (~5) は、添加する AgNO<sub>3</sub> の量で制御することができる。より高いアスペクト比 (5~) の金ナノロッドの調製は、CTAB だけでなくベンジルジメチルヘキサデシルアンモニウムクロライド (BDAC) も加えた Growth 溶液を用意し、シード成長法を繰り返すことで行った。

(2) 配位子置換法：調製した金ナノロッド水溶液に HS8OBPCN のクロロホルム溶液を加え攪拌し、CTAB を置換した。それから遠心分離により沈殿物を回収した。

(3) SAXS 測定：液晶分子が結合した金ナノロッドの DMF 溶液を調製し、フォトンファクトリー-BL-6A で SAXS 測定を行った。専用セル中の溶液に対して電場を印加しない場合 (OFF) と電場を印加した場合 (ON) で測定を行った。得られた散乱プロファイルを解析し、電場印加の効果調べた。電場強度は、~1.1×10<sup>6</sup> V/m に設定した。

(4) 偏光異方性測定：液晶結合金ナノロッドのプラズモン吸収に対する偏光異方性測定を行った。専用セル中の溶液に対して、2つの偏光角 (0°, 90°) の場合の吸光度を、それぞれ電場 OFF

と電場 ON の場合で測定し、電場印加の効果調べた。各偏光角における吸光度は、3 秒間隔で 400 カウント測定した平均値を使用した。電場強度は、 $\sim 1.1 \times 10^6 \text{ V/m}$  に設定した。

【結果と考察】図 2 に、液晶分子が結合したアスペクト比 6 の金ナノロッド溶液の SAXS 強度を散乱パラメーターに対して示す。電場 OFF に対して、電場 ON の場合に SAXS 強度が大きく減少した（減少率 60.5 %）。これは以前の測定結果と一致した。また、アスペクト比 4 のナノロッドの場合も同様に、電場印加による SAXS 強度の減少が確認できた（減少率 20.4 %）。

この減少が、ナノロッドの集合構造の変化によるものかどうかを調べるために、散乱プロファイルから距離分布関数（DDF）を求めた（図 3）。DDF 強度は SAXS 強度に依存するので、電場 ON の場合に DDF バンド強度は減少する。ここではバンド形状の変化から電場印加による配列構造の変化を議論するために、短距離部分（ $\sim 100 \text{ \AA}$ ）のバンドピークを規格化した。電場 OFF に比べて電場 ON の場合に、長距離側（ $\sim 400 \text{ \AA}$ ）のバンドの相対強度が増加している（増加率 30.0 %）。

SAXS 強度の減少は次のように考えられる。散乱強度は、X 線散乱に寄与する試料の実効体積に依存する。電場 ON の場合には、ナノロッドが電場方向に並び合い、電極方向から見るとロッド末端面がまるで等方的な分布をもつ試料のように振る舞う。その結果、実効体積が減少し、SAXS 強度が減少する（図 4）。

DDF の長距離側のバンドは、液晶分子を結合させていないナノロッドでは観測されない。このバンドは、液晶分子が結合することによってナノロッド間に緩やかな配列相互作用がはたらくことを示す。DDF の形状変化は、電場 ON の場合にこの相互作用が強くなり、配列構造が電場方向にそろい合うことに対応している。

電場印加による配列構造の変化を検討する新たな手法として、偏光異方性測定を行った。偏光角が  $0^\circ$  および  $90^\circ$  の場合の吸光度を  $A_V$  および  $A_H$  とすると、吸光異方性  $r_A$  は、 $r_A = [A_V - A_H] / [A_V + 2A_H]$  として定義される。電場 OFF または ON の場合の吸光異方性  $r_A$  を測定すると、液晶結合金ナノロッドの DMF 溶液では、電場 ON の場合の  $r_A$  値が電場 OFF の場合に比べて増加していた。一方、界面活性剤保護金ナノロッドの水溶液では電場印加による  $r_A$  値の変化はほとんど見られなかった。この違いは、電場印加によって液晶結合金ナノロッドの集合構造がより異方的に変化することを示している。

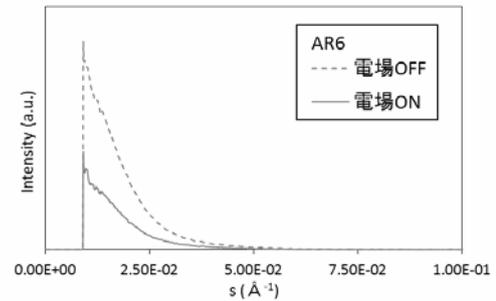


図 2. アスペクト比 6 の金ナノロッド溶液の SAXS 強度

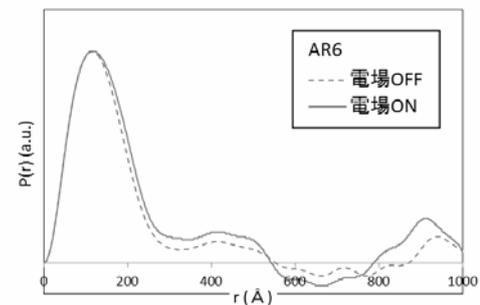


図 3. アスペクト比 6 の金ナノロッド溶液の距離分布関数

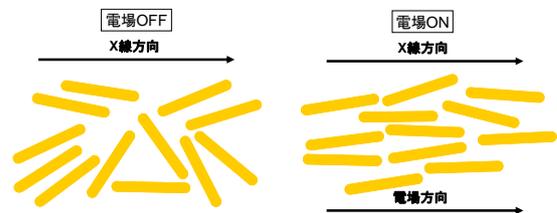


図 4. 電場印加による配向度の変化