

4D01

ランタノイドイオンを内包した Preyssler 型 Polyoxometalate

の構造と物性

(広島大院・理¹、広島大 IAMR²、山口大院・理工³、山形大院・理工⁴) 加藤智佐都¹、
西原禎文^{1,2}、綱島亮³、帯刀陽子⁴、井上克也^{1,2}

Crystal Structures and Physical Properties of Preyssler-type

POMs Including Lanthanide Ion

Department of Chemistry, Hiroshima University¹, Institute for Advanced Materials Research, Hiroshima University², Graduate School of Science and Engineering Yamaguchi Univ.³, Graduate School of Science and Engineering Yamagata Univ.⁴) Chisato Kato¹, Sadafumi Nishihara^{1,2}, Ryo Tsunashima³, Yoko Tatewaki⁴, Katsuya Inoue^{1,2}

【序】

Polyoxometalates とはオキソ酸が縮合してできた巨大な陰イオン種であり、POMs と略される。これらは高い水溶性や酸化還元能を持つため有機反応における酸化剤や光触媒として活用されてきた。一方、最近になって POMs のもう一つの特徴である形状やサイズの均一性を利用したイオン伝導結晶や単分子磁石など、機能性材料への応用も盛んに行われている。中でも、 $[X^{n+}P_5W_{30}O_{110}]^{(15-n)-}$ の構造式で表される Preyssler 型 POM は Fig.1 に示す形状をしており、中央にカチオンを包接することができる。この包接空間は直径約 5.5 Å、高さ約 6.8 Å の円柱状であり、溶液状態で内部に包接されたカチオンの交換が可能である。また、包接空間においてカチオンは 2 か所の安定サイトを持っている。本研究では、この Preyssler 型 POM に磁性イオンを包接させ、このカチオンの POM 分子内のサイト間揺らぎを利用した新規物性の創出を目的としている。

【実験】

合成は主に文献¹に記載された方法に従って行った。

1) $K_{12}Na_2[NaP_5W_{30}O_{110}] \cdot (H_2O)_x$ (1)

33 g (0.100 mol)の $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ を 30 ml の H_2O に溶かし、26.5 ml の 85 % H_3PO_4 を加えた。この溶液を 120 °C で 24 時間水熱合成を行った。室温まで冷却した後 15 ml の H_2O を加え、

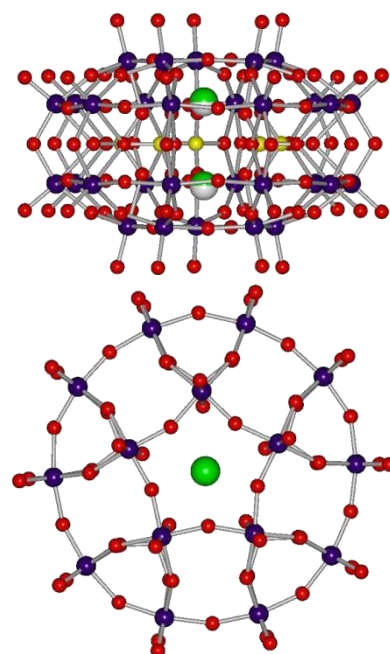


Fig.1 Preyssler 型 POM

10 g (0.134 mol)の KCl を加えると白色粉末が析出した。これをろ取し、2 M 酢酸カリウム水溶液、メタノールの順で洗った後、水で再結晶をすることにより無色透明結晶を得た。得られた結晶は IR、単結晶 X 線構造解析によって同定を行った。

2) [LnP₅W₃₀O₁₁₀]¹²⁻ 塩 (Ln = Gd (2), Tb (3), Sm (4))

1 を 1 g (1.21×10⁻⁴ mol)取り、12 ml の H₂O を加えて 60–70 °C に加熱して溶かした。別のビーカーに Ln 硝酸塩 (Ln = Gd, Tb, Sm) を 1–2 当量取り、そこに H₂O を 3 ml 加えて溶かし、Ln 硝酸塩水溶液を調製した。1 の水溶液に Ln 硝酸塩水溶液を滴下し、その溶液を 145–180 °C で 24 時間水熱合成を行った。室温まで冷却した後 4 g (5.36×10⁻² mol)の KCl を加えて白色粉末を得た。それぞれの Ln 硝酸塩の量および反応温度を Table.1 に示す。ろ取した生成物を水で再結晶し、無色透明のブロック状結晶(2)~(4)を得た。

Table.1 Ln 硝酸塩の量と反応温度

	Gd(NO ₃) ₃ · 6H ₂ O	Tb(NO ₃) ₃ · 6H ₂ O	Sm(NO ₃) ₃ · 6H ₂ O
質量	36.5 mg	36.6 mg	85.7 mg
物質質量	8.08×10 ⁻⁵ mol	8.08×10 ⁻⁵ mol	1.93×10 ⁻⁴ mol
反応温度	145 °C	145 °C	160 °C

【結果と考察】

磁性イオンの揺らぎを調査するため、Tb 塩(3) について 100 K、173 K、223 K で単結晶 X 線構造解析を行い、各温度におけるカチオンサイト A、B の占有率変化を観測した (Fig. 2)。その結果、低温ではカチオンサイトの片側に磁性イオンの占有率が偏っていることが示唆された。また、高温に近づくにつれて 2 サイトの占有率の比が

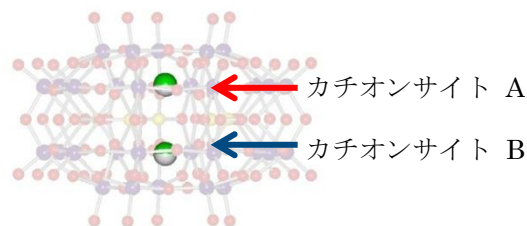


Fig.2 POM 内のカチオンサイト

1 : 1 に近い値を取った。このことから、包接されているテルビウムイオンは低温では片側に局在化し、高温ではサイト間で揺らいでいることが示唆された。当日は磁性イオンのゆらぎに伴う物性発現について発表する。

【参考文献】

[1] Inge Creaser, Mark C. Heckel, R. Jeffrey Neitz, Michael T. Pope *Inorg. Chem.*, **32**, 1573 (1993)

魔法数金 25 量体クラスターと機能性配位子との複合化

(東理大院・総合化学) 根岸雄一, 藏重亘, 上村宇慶

Magic Au₂₅ cluster protected by functional ligands

(Tokyo University of Science) Yuichi Negishi, Wataru Kurashige, Ukyo Kamimura

【序】

ナノスケールの金属クラスターは、バルクではみられないサイズ特異的な物性や機能を示すことから、ナノテクノロジーを支える基幹材料として大きな注目を集め、基礎科学から材料科学に跨る幅広い分野にて精力的に研究が行われている。なかでも、チオラート(RS)によって保護された金クラスター(Au-SR)は最も研究が行われている金属クラスターの一つである。こうした Au-SR クラスターの中でも、熱力学的、化学的に高い安定性を示すクラスターは、材料として特に有望である。近年の精密合成技術の飛躍的な進展により、Au₂₅(SR)₁₈ が、そのような安定クラスターの一つであることが明らかにされた。Au₂₅(SR)₁₈ は、そのサイズ選択的合成法、安定化の起源、構造、物理的/化学的性質に関して、現在、精力的に研究が行われている。我々のグループでは、こうした Au₂₅(SR)₁₈ を高機能化させることを目指している。これまで、Au₂₅(SR)₁₈ に異原子をドーピングすることで、Au₂₅(SR)₁₈ をさらに安定なクラスターや異なる電子構造及び物性を有するクラスターへと変換することに取り組んできた。その結果、パラジウムを一つドーピングすることで、Au₂₅(SR)₁₈ をさらに安定なクラスターへと変換することに成功した[1]。また、銀を複数ドーピングすることで、Au₂₅(SR)₁₈ とは異なる発光波長でフォトルミネッセンスを示すクラスターを創製することに成功した[2]。本研究では、機能性配位子との複合化により Au₂₅(SR)₁₈ を高機能化させることに取り組んだ。

【アゾベンゼンチオラートとの複合化】[3]

Au₂₅ クラスターは、周りを覆う有機分子の双極子モーメントに依存してその電子構造を変化させることが明らかにされている。例えば、Au₂₅(SPhX)₁₈ の酸化還元電位は、SPhX の双極子モーメントに依存して大きく変化する。こうした特徴をもつ Au₂₅ クラスターを外部刺激に応じて分子内の双極子モーメントを変化させる有機分子で保護すると、外部刺激により Au₂₅ クラスターの電子構造を可逆的に変化させられることが期待される。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(360 nm)照射により trans 体から cis 体へと、可視光(440 nm)照射により cis 体から trans 体へと異性化する。こうした構造変化に伴い、この分子は、分子内の双極子モーメントを変化させる。こうしたアゾベンゼンを骨格構造に持つチオラートを保護分子に用いれば、光照射により電子構造を繰り返しスイッチさせる Au₂₅ クラスターを創製できることが期待される。本研究では、そうした電子構造に光応答性を有する Au₂₅ クラスターを創製することを目的に、図 1 に示すアゾベンゼンチオラート(Az-SH)により保護された Au₂₅ クラスターの精密合成とその光応答挙動の解明を行った。

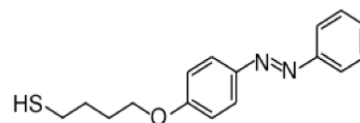


図 1. アゾベンゼンチオラート

アゾベンゼンチオラート保護金クラスターは、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、目的のクラスターのみを分離した。生成物の MALDI 質量スペクトルには、Au₂₅(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、Au₂₅(S-Az)₁₈ が高純度で合成されたことを示している。

Au₂₅(S-Az)₁₈ は、アゾベンゼンの光異性化により、酸化還元電位がどのように変化させるのかを DPV 測定により調べた。図 2 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。Au₂₅(SC₂H₄Ph)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、[Au₂₅(S-Az)₁₈]^{-1/0} 及び [Au₂₅(S-Az)₁₈]^{0/+1} の酸化還元由来の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ムグラムにおいては、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と解釈される。以上のように、アゾベンゼンと Au_{25} クラスターを複合化させることにより、光応答性を有する Au_{25} クラスターを創製することに成功した。

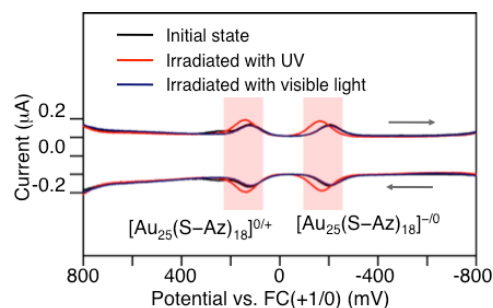


図 2. 生成物の光照射前後の微分パルスボルタムグラム

【セレンールとの複合化】[4][5]

近年、チオラート保護金クラスターの配位子をチオラートからセレンラート(SeR)に変えると、より安定なクラスターが形成されると指摘されている。セレン(Se)は硫黄(S)と比べ、電気陰性度と原子半径が金に近い。それゆえ、Au-SeR 間の結合は、Au-S 間の結合と比べ、より共有結合性が強くなり、結合エネルギーが大きくなる。このことから、セレンラート保護金クラスター($\text{Au}_n(\text{SeR})_m$)は、 $\text{Au}_n(\text{SR})_m$ よりも高い安定性を有すると指摘されている。本研究では、 $\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}$ より安定なクラスターの創製を目指し、セレンラート(SeR)により保護された Au_{25} クラスター($\text{Au}_{25}(\text{SeR})_{18}$)の精密合成とその安定性の解明に取り組んだ。

$\text{Au}_{25}(\text{SeR})_{18}$ は $\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}$ と類似した方法により合成した。生成物の質量スペクトル中には $\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}$ に帰属されるピークのみが観測された。ピークの同位体分布は $\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}$ について計算されるそれとよく一致した。生成物の熱重量分析により得られた金属と有機分子の比率も、 $\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}$ について計算されるそれと良く一致した。生成物の透過型電子顕微鏡写真においては、1nm 程度(~ 30 原子)の粒径の粒子のみが観測された。これらの結果は、 $\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}$ が高純度で単離されたことを示している。

配位子の変化がクラスターの安定性に与える影響を明らかにするため、 $\text{Au}_{25}(\text{SeR})_{18}$ と $\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}$ の溶液中での劣化に対する安定性を調べた。図 3 に、 $\text{Au}_{25}(\text{SeR})_{18}$ と $\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}$ のトルエン溶液の紫外可視吸収スペクトルの時間変化を示す。 $\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}$ の吸収スペクトル(図 3(a))は、時間の経過とともに徐々に変化した。一方、 $\text{Au}_{25}(\text{SeR})_{18}$ の吸収スペクトル(図 3(b))は、2 日経過後も僅かに変化しただけだった。このことは、60°C のトルエン溶液中では、 $\text{Au}_{25}(\text{SeR})_{18}$ は $\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}$ よりも高い安定性を有していることを示している。同様な現象は、80°C のトルエン溶液中においても観測された。これらの結果は、配位子がチオラートからセレンラートへと変わると、溶液中での劣化に対する安定性が向上することを示している。前述の通り、Au-SeR 間では、Au-S 間より、結合がより共有結合的になり、また結合エネルギーが大きくなる。こうした結合性の変化により、 Au_{25} クラスターにおいても、Au-配位子間の結合エネルギーが大きくなり、このことが安定化を引き起こしていると解釈される。このように、配位子にセレンラートを用いることで、 $\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}$ よりもさらに安定なクラスターを創製することに成功した。

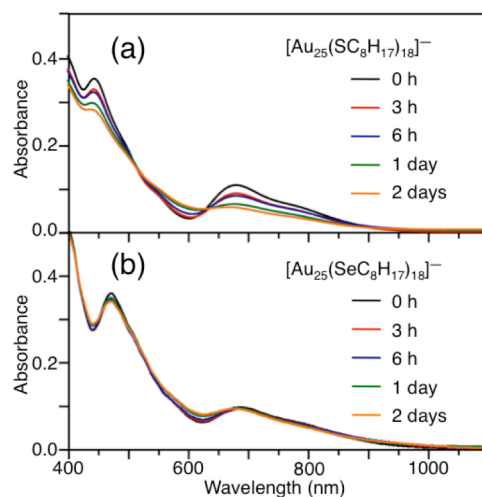


図 3. (a) 60°C の $\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}$ トルエン溶液と (b) 60°C の $\text{Au}_{25}(\text{SeR})_{18}$ トルエン溶液の吸収スペクトルの時間変化

[1] Negishi, Y.; Kurashige, W.; Niihori, Y.; Iwasa, T.; Nobusada, K. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 6219-6225.

[2] Negishi, Y.; Iwai, T.; Ide, M. *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 4713-4715.

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

[4] Negishi, Y.; Kurashige, W.; Kamimura, U. *Langmuir* **2011**, *27*, 12289-12292.

[5] Kurashige, W.; Yamaguchi, M.; Nobusada, K.; Negishi, Y. 投稿中

パルスマグネトロンスパッタ法で発生したイオンと中性種の

組成の時間変化とエネルギー分析

(東北大院理¹, 東北大理², (株)アヤボ³) 田村 哲郎¹, 松崎 浩美², 小安 喜一郎¹,
山本 宏晃³, 石原 太樹³, 戸名 正英³, 塚本 恵三^{1,3}, 美齊津 文典¹

Analysis of ions and neutral species generated by high power impulse
magnetron sputtering

(Tohoku Univ.¹, Ayabo Corp.²) T. Tamura¹, H. Matsusaki¹, K. Koyasu¹, H. Yamamoto²,
D. Ishihara², M. Tona², K. Tsukamoto^{1,2}, and F. Misaizu¹

【序】 高出力インパルスマグネトロンスパッタリング法(HIPIMS)は近年工業分野で注目を集めており、基礎研究も進められている[1,2]。この手法では、パルス状に高電圧を印加することによって、低いデューティ比で平均電力を抑えながらスパッタリングを行うことが可能である。そして、瞬間的な高出力でスパッタリングを行うため、高密度プラズマの生成が可能であり、従来の RF もしくは DC マグネトロンスパッタリング法と比較して高いイオン化度が得られる[3]。この高いイオン化度によって多量のイオンを得られるので、電場・磁場による蒸着種の制御や膜組成の制御が可能である。このHIPIMS の特徴を生かした成膜技術が工業的に利用されるようになった一方で、高密度プラズマ中で起こるスパッタ粒子のイオン化過程の動的機構は十分に解明されていない。そこで本研究では、スパッタ粒子のイオン化率やエネルギー分布の検討を目的として、HIPIMS から放出されたイオン種および中性種を飛行時間型(TOF)質量分析法により観測した。

【実験方法】 プラズマ中のイオンは、マグネトロンスパッタ源に反射型 TOF 質量分析計を組合せた装置を用いて観測した。ターゲット材料を Ti、スパッタガスを Ar としてスパッタリングを行った。スパッタ源には HIPIMS 用電源(Z-pulser 社 Axia 150)を使用してプラズマを発生させた。10 Hz で稼働させた HIPIMS によるパルス放電と同期させて、直径 0.1 mm のアパーチャーから質量分析計へとイオンを導入して、TOF スペクトルを測定した。中性種の観測には、加速領域に Nd:YAG レーザーの第九高調波(118 nm, 10.5 eV)を照射して、同様の測定を行った。

さらに、TOF 質量分析計の最初の加速電極に印加するパルス電圧のベース電圧を制御して阻止電場とすることにより、イオンのエネルギー分布を測定した。

【結果と考察】 電力投入後の Ar⁺および Ti⁺イオン、中性 Ti⁰の信号強度とスパッタ電流の時間変化を図 1 に示す。スパッタ源に電圧を印加してから 400 μs 程度の時間はイオンが観測されず、電流の立ち上がり直後に Ar⁺が急激に増加した。その後スパッタ粒子である Ti⁺と Ti⁰が検出され始めた。スパッタ過程では、金属ターゲットに印加したバイアス電圧によって加速された Ar⁺がターゲットに衝突して中性金属原子が放出される。そして、この放出された中性原子がマグネトロンの磁場中に捕捉されている電子と相互作用してイオン化されると説明されており[4]、この過程が図 1 のイオン生成の時間遅延に反映されていると考えられる。

図1で得られた Ti^0 および Ti^+ 強度の時間変化を検討するために、まず Ti^0 の運動エネルギーを見積もった。電流の立ち上がりからの遅延時間を用いると、図1の条件では0.08 eVであった。これは600 K程度の温度に相当している。HIPIMSで放出された Ti^+ は、ターゲット近傍で0–100 eVに及ぶエネルギー分布をもつと報告されており、これがスパッタ直後の Ti^0 のエネルギーを反映している[5]。これと比べて、今回得られた Ti^0 のエネルギーは非常に小さい値であった。すまわち、衝突によって急激にエネルギーが緩和することがわかる。

次に、加速領域での阻止電場を変化させて、我々の装置で生成する Ti^+ イオンのエネルギー分布を測定した(図2)。その結果、1.4 Paで得られた分布が0.5 Paの分布よりも低エネルギー側にシフトすることがわかった。これは、スパッタで発生した Ti^+ がAr中で衝突を繰り返すことによって冷却されたことを示している。

さらに、いくつかのAr圧力条件で、 Ti^+ のエネルギー分布から平均エネルギーを求め、Ar圧力に対してプロットした(図3)。その結果、圧力の増加とともに Ti^+ の平均運動エネルギーが減少した。これらの値は上述の文献[5]の結果に比べて十分に小さく、衝突緩和の影響が現れている。ただし我々の装置では、安定なHIPIMS放電を維持した状態で1.4 PaまでAr圧力を上昇させることができたが、室温のArガスとの十分な熱平衡に達するにはさらに高い圧力が必要と考えられる。また1.4 Paで得られた Ti^+ の平均エネルギー1.2 eVは Ti^0 よりも高く、スパッタ過程でイオンが加速されたことを示唆している。今回の結果は、スパッタで放出された粒子がすぐに雰囲気ガスとの衝突で減速され、その過程でイオンが発生するという既報[6]の機構を支持している。

【文献】

- [1] W.-D. Münz, M. Schenkel, S. Kunkel, J. Paulitsch, and K. Bewilogua, *J. Phys: Conf. Series*, **2008**, 100, 082001.
- [2] A. P. Ehiasarian, *Pure Appl. Chem.*, **2010**, 82, 1247.
- [3] K. Sarakinos, J. Alami, and S. Konstantinidis, *Surf. Coat. Technol.*, **2010**, 204, 1661.
- [4] A. Hecimovic, K. Burcalova and A. P. Ehiasarian, *J. Phys. D*, **2008**, 41, 095203.
- [5] J. Bohlmark, M. Lattemann, J.T. Gudmundsson, A.P. Ehiasarian, Y. Aranda Gonzalvo, N. Brenning, and U. Helmersson, *Thin Solid Films*, **2006**, 515, 1522.
- [6] A. P. Ehiasarian, A. Vetushka, A. Hecimovic, and S. Konstantinidis, *J. Appl. Phys.*, **2008**, 104, 083305.

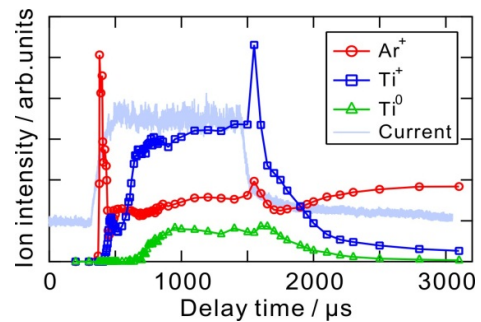


図1 電力投入後の Ar^+ 、 Ti^+ 、 Ti^0 の信号強度とスパッタ電流の時間変化 (Ar圧力: 0.7 Pa, スパッタ電圧: 290 V)

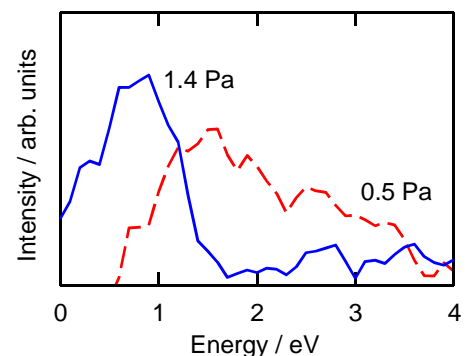


図2 スパッタガスAr圧力1.4 Paおよび0.5 Paの Ti^+ のエネルギー分布

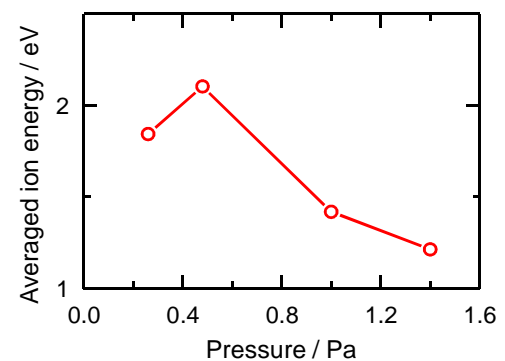


図3 Ti^+ の平均運動エネルギーのAr圧力依存性

[Ca₄Cl₂(H₂O)₈(CB[6])]Cl₆ · x(H₂O)塩内の

水分子揺らぎの観測と機能発現

(広島大院理¹, 広島大 IAMR²) 佐古渚¹, 西原禎文^{1,2}, 井上克也^{1,2}

Structure and Function of [Ca₄Cl₂(H₂O)₈(CB[6])]Cl₆ · x(H₂O)

(Graduate School of Science, Hiroshima Univ.¹, Institute for Advanced Materials Research Hiroshima Univ.²)

Nagisa Sako¹, Sadafumi Nishihara^{1,2}, Katsuya Inoue^{1,2}

【序】

我々はこれまでに環状化合物と金属イオンから成る新しい機能分子材料の開発に関する研究を行ってきた。例えば、固体中で分子や金属イオンが動ける空間を人為的に作製し、これを利用した新規分子誘電材料の作製に成功している^[1]。

今回、我々は結晶内の水分子に注目し、この揺らぎによる誘電性の発現を目指した。一般的に結晶内の水分子は脱離によって結晶を劣化させたり、揺らぎによって結晶構造解析を困難にしたりする。一方で、水分子は双極子モーメントを持っており、この揺らぎを利用することで誘電性の発現が期待される。結晶内で水分子の揺らぎを発現させるためには水分子が動ける空間を結晶内に構築する必要がある。そこで包接化合物として知られる cucurbit[n]uril (以後 CB[n]とする) に注目した (図 1)。この分子は glycoluril 基を環状に繋げた樽状構造を有しており、上下にカチオンを包接することができる。また、分子内には水分子やアニオンを取り込むことも可能である。本研究ではこの内部空間を利用して水分子の揺らぎを誘起し、これに伴う誘電性の発現を目指した。

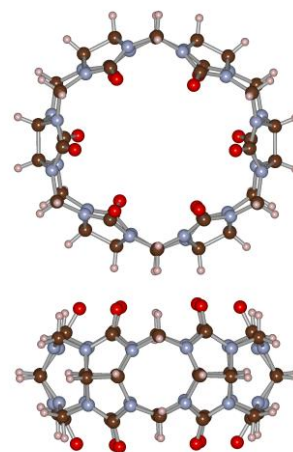
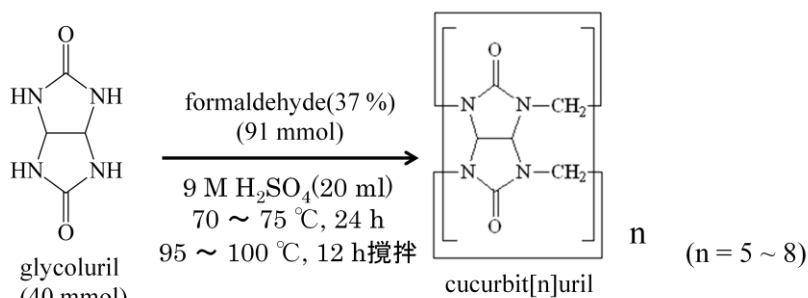


図 1 : cucurbit[6]uril

【実験】

本研究では、まず、Scheme に従って CB[6]を合成した^[2]。3 mol/l の塩酸水溶液 5ml に CB[6]を 50.0 mg(0.050 mmol) 加えて数時間攪拌し、溶け残った CB[6]をろ過して取り除いた。この溶液と CaCl₂ 塩酸



水溶液を混合し、蒸発法によって無色透明の針状結晶を得た。この結晶の構造は単結晶 X 線構造解析によって確認した。また、CB[6]と $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ についても蒸発法によって作製し、黄色透明のブロック状結晶を得ることができた。

【結果・考察】



単結晶 X 線構造解析から CB[6]は2つの Ca^{2+} によって架橋されたチャンネル構造を形成しており (図2 参照)、CB[6]内には水分子が包接されていた。次いで、本系を用いて各温度で単結晶 X 線構造解析を行った。その結果、CB[6]内の水分子のサイトが温度上昇に伴って増加したことから、CB[6]内の水分子の揺らぎが大きくなっていることが示唆された。(図3)

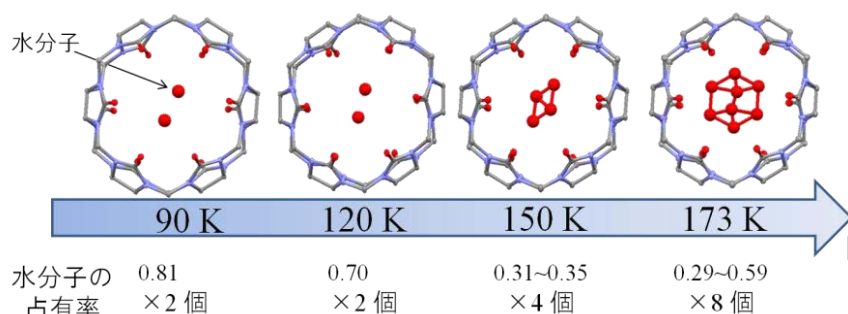


図3: 各温度での単結晶 X 線構造解析結果

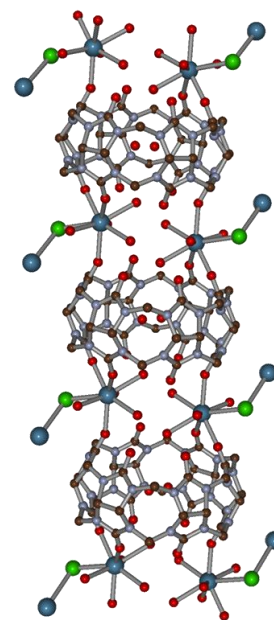
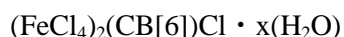


図2: $[\text{Ca}_4\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_8(\text{CB}[6])]\text{Cl}_6 \cdot x(\text{H}_2\text{O})$

次に、この水分子の揺らぎに起因する誘電率を測定した。この結晶は結晶水が脱離しやすいため、ペレット状のサンプルを作製して測定した。100~100 kHz の周波数範囲で温度依存性を測定した結果、水分子の揺らぎによると考えられる周波数の分散が観測された。



単結晶 X 線構造解析から、結晶内では CB[6] と FeCl_4^- が独立に存在しており、CB[6]は傾いたチャンネル構造を形成していることが明らかになった。CB[6]内には水分子が包接されており、温度ごとの単結晶 X 線構造解析からこの水分子の揺らぎが示唆された。

当日はこれらの結晶構造、誘電性等について詳しく報告する。また、これら以外に作製した結晶についても併せて報告する。

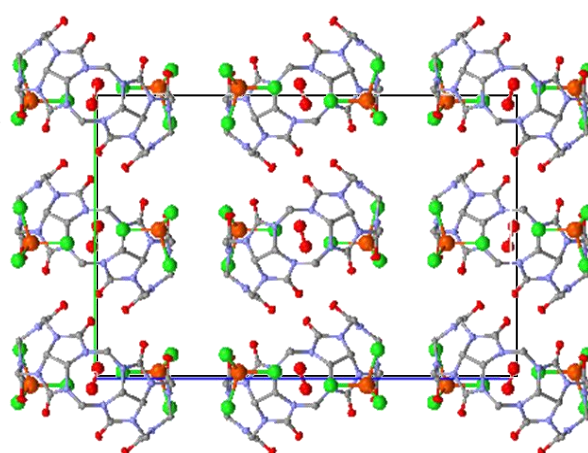


図4: $(\text{FeCl}_4)_2(\text{CB}[6])\text{Cl} \cdot x(\text{H}_2\text{O})$

[参考文献]

- [1]Sadafumi Nishihara, Tomoyuki Akutagawa, Daisuke Sato, Sadamu Takeda, Shin-ichiro Noro, and Takayoshi Nakamura, *Chem. Asian J.*, **2**, 2007, 1083
- [2]Jaheon Kim, et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**.

コヒーレント二次元電子分光による CdTe/CdSe コアシェル ナノ結晶における励起子カップリングの解析

(Univ. of Toronto¹, Case Western Reserve Univ.²) 小林 洋一¹, Chuang Chi-hung²,
Burda Clemens², Scholes Gregory¹

Excitonic Coupling in CdTe/CdSe Core/Shell Nanocrystals by Coherent Two-Dimensional Electronic Spectroscopy

((Univ. of Toronto¹, Case Western Reserve Univ.²) Yoichi Kobayashi¹, Chuang
Chi-hung², Burda Clemens², Scholes Gregory¹

【序論】新規非線形分光法であるコヒーレント二次元電子分光は、二次元 NMR のように二軸を用いて電子スペクトルをイメージ化し、過渡吸収分光などの一軸の分光手法で得られる情報に加えて、どの状態間でカップリング、エネルギー移動、電子移動などが起こっているかを明確に明らかにできる。近年、光合成タンパク質や共役系ポリマーで量子コヒーレンスを維持したエネルギー移動が二次元電子分光により観測されており [1,2]、電子状態のカップリングやコヒーレンスがエネルギー移動や電子移動に大きく影響を与えることが明らかになっている。コロイド CdTe/CdSe コアシェル半導体ナノ結晶はそれぞれの部位で生成した励起子が解離して電荷分離状態を生成することが知られており、このような複雑系における電荷移動もカップリングやコヒーレンスが重要な役割を果たすことが考えられる。本実験では、コヒーレント二次元電子分光を CdTe/CdSe コアシェルナノ結晶に適用することにより、CdTe 励起子と CdSe 励起子のカップリング過程を明らかにしたとともに、正孔の電荷移動に基底状態吸収や過渡吸収測定では観測できない CdTe 2S(h)状態が関与している可能性があることを初めて明らかにしたので報告する。

【実験】二次元電子分光では計4つの超高速レーザーを用いる。はじめの2つのパルスを用いて試料を励起し(過渡吸収測定における励起パルス1本分に相当)、遅延時間 T_2 の後(過渡吸収測定の遅延時間に相当)、3つ目の観測パルスにより位相整合条件を満たす方向に三次の非線形シグナルを発生させる(Fig 1a)。発生するシグナルと同軸に4つ目のパルス(Local Oscillator: LO)を照射してヘテロダイン検出することにより、シグナルの吸収、散乱の成分を同時に得ることができる。具体的には、再生増幅器により

増幅されたレーザー(800nm)を用い、①自作の NOPA(非平衡光学パラメトリック増幅器)による波長の変換とブロードバンドパルスの作成、②回折格子、プリズムコンプレッサー

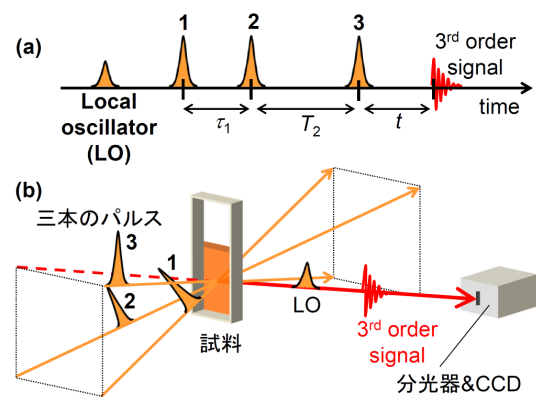


Fig. 1 (a) パルス照射の時系列 (b) 二次元電子分光の概念図

によるパルス時間幅の圧縮(~12 fs)、③回折光学素子によるパルスの4分割、④BOXCAR配置による三次の非線形シグナルの発生(Fig. 1b)の工程を経て調整、測定を行なった。また、コロイドCdTe/CdSe コアシェルナノ結晶は以下の論文に基づいて合成した[3]。

【結果・考察】CdTe/CdSe コアシェルナノ結晶の基底状態吸収、発光スペクトルを Fig. 2(a)に示す。CdTe, CdSe 1S 励起子状態に対応するピークがそれぞれ観測された(それぞれ 462 THz (649 nm), 523 THz (574 nm))。二つのピークを同時に励起できるブロードバンドパルスを用いて二次元電子分光測定を行なった(Fig. 2a)。

$T_2 = 360$ fs における CdTe/CdSe コアシェルナノ結晶の二次元電子スペクトルの吸収成分(実部)を Fig. 2(b)に示す。横軸は CCD により直接観測した観測エネルギーであり、どの状態からシグナルが放出されたかを示す。一方、縦軸は二つの励起パルスの遅延時間を変えることにより生成する振動構造(Rabi 振動に対応)をフーリエ変換することにより算出した励起エネルギーであり、どの状態から励起したかを示す。縦軸方向に積分したシグナルは過渡吸収スペクトルに対応し、過渡吸収スペクトルで観測されるブリーチシグナルが二次元スペクトルでも観測されている。対角線上のシグナルは同じ状態からの励起、放出するブリーチシグナルを示す一方、二つのクロスピークは一つの状態のブリーチがもう一方の状態のブリーチを引き起こすことを示しており、CdTe 励起子遷移と CdSe 励起子遷移がカップルしていることを証明している。

上記に加えて、現在我々はクロスピークの T_2 時間変化の解析から、正孔の電荷移動に基底状態吸収や過渡吸収測定では観測できない CdTe 2S(h)状態が関与している可能性を見出しており、二次元電子分光がこれまでの手法では明らかにできない新規な現象を解明する有力な手段となることを示す。

【参考文献】

- [1] Collini, E.; Wong, C. Y.; Wilk, K. E.; Curmi P. M. G.; Brumer, P.; Scholes, G. D. *Nature* **2010**, *463*, 644.
- [2] Collini, E.; Scholes, G. D. *Science* **2009**, *323*, 369.
- [3] Chuang, C.-H.; Lo, S. S.; Scholes, G. D.; Burda, C. *J. Phys. Chem. Lett.* **2011**, *1*, 2530.

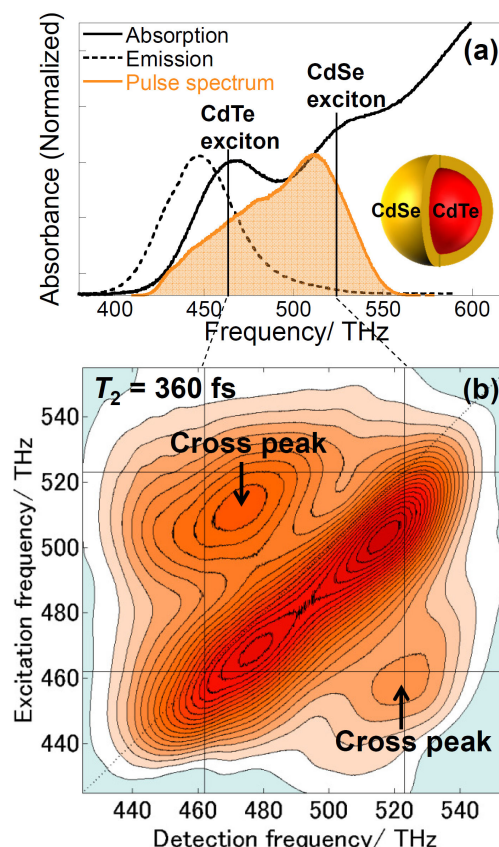


Fig. 2 (a) CdTe/CdSe コアシェルナノ結晶の吸収、発光スペクトルとレーザーパルススペクトル (b) 二次元電子スペクトルの吸収成分(実部)

Ultrafast Charge Transfer Dynamics and Auger Recombination of CdTe/CdS Core/Shell Quantum Dots

(Kwansei Gakuin Univ.¹, Jilin Univ.²) Li Wang¹, Yumei Tian², Naoto Tamai¹

【Introduction】

Core/shell semiconductor quantum dots (QDs) have potential applications in solar cell, bio-imaging and QD-based laser because of their unique optical properties.¹ For type I core/shell QDs, their quantum yields are much higher than the core because of the confinement of the charge carriers in the cores and the surface passivation of the shells. For type II, the band edges can be tailored from blue to near-IR wavelengths and the lifetime of charge carriers becomes longer due to the indirect recombination and the charge separation of the core/shell QDs. The exciton dynamics of CdTe/CdS core/shell QDs have been discussed in terms of the change of energy structure from type-I to type-II.² However, little has been reported on Auger recombination of CdTe/CdS core/shell QDs. In the present study, Auger recombination and the change of energy structure of CdTe/CdS core/shell QDs with different size of CdTe core are discussed according to the experimental results of time-resolved luminescence and transient absorption (TA) spectra.

【Experimental】

Aqueous soluble CdTe/CdS core/shell QDs were hydrothermally synthesized with successive ionic layer adsorption and reaction method. Steady-state absorption, luminescence, XRD spectra and TEM were used to confirm the formation of CdS shells on CdTe cores. Time-resolved luminescence dynamics were measured by a time-correlated single-photon counting system. TA spectra were performed with different excitation wavelengths at the first exciton states of core and core/shell QDs.

【Results and discussion】

Steady-state absorption and luminescence spectra of CdTe and CdTe/CdS core/shell QDs are

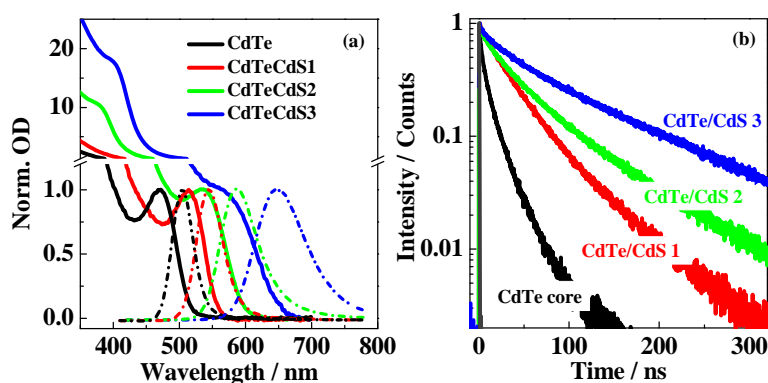


Fig. 1 Steady-state absorption and luminescence spectra of CdTe core and CdTe/CdS core/shell QDs (a) and the luminescence decays of CdTe core (2.2 nm) and CdTe/CdS core/shell QDs (b).

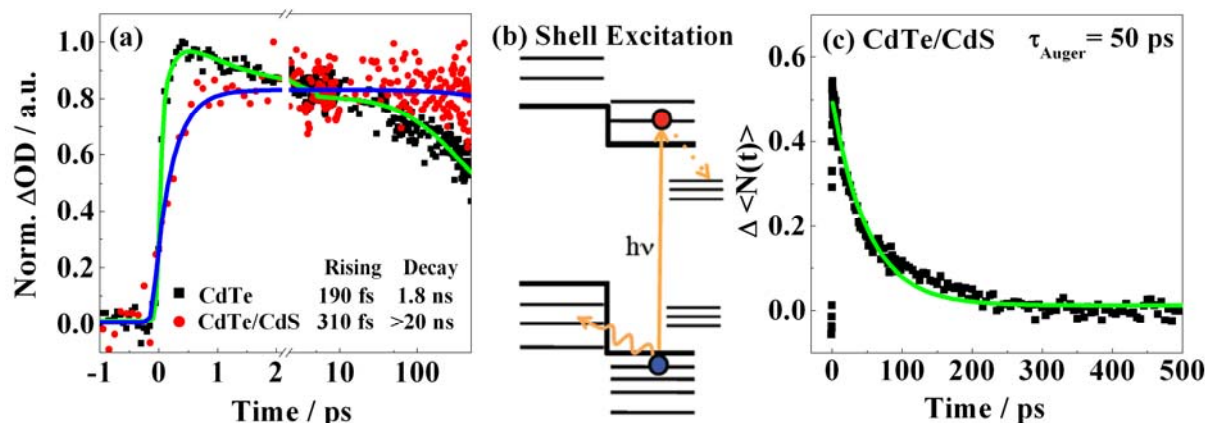


Fig. 2 The decay profiles corresponding to 1S states of CdTe core and CdTe/CdS core/shell QDs (a); the charge separation scheme of CdTe/CdS core/shell QDs with 400 nm shell excitation (b); Auger recombination dynamics of CdTe/CdS core/shell QDs (c).

shown in Fig. 1a. Additional peaks around 400 nm for core/shell QDs represent the formation of CdS shells. Moreover, the 1S states were red-shifted and finally became much featureless with the increasing of shell thickness. The luminescence spectra were also red-shifted and broadened. In Fig. 1b, the luminescence lifetime of core/shell QDs increased with the increase of the CdS shell thickness, which was explained in terms of the modification of surface trapping and the delocalization of electrons in type-II core/shell QDs. With 400 nm excitation, the decay profiles at 1S states of CdTe core and CdTe/CdS core/shell QDs were plotted in Fig. 2a. The exciton lifetime, fitted with two exponential components, of core/shell QDs became longer than that of CdTe QDs, due to the surface passivation and charge separation. Under the shell excitation of CdTe/CdS QDs with thicker shells, the charge separation dynamics are schematically illustrated in the Fig. 2b. Type-I CdTe QDs converted to type-II CdTe/CdS heterostructures, which was characterized by spatial separation of charge carriers, elongated luminescence lifetimes and significant red-shifted spectra. In addition, Auger recombination lifetime of CdTe/CdS core/shell QDs (~50 ps) became much longer as compared with that of CdTe core (~4 ps), as shown in Fig. 2c. These results are in a good agreement with the previous reports in our group.^{3,4}

References

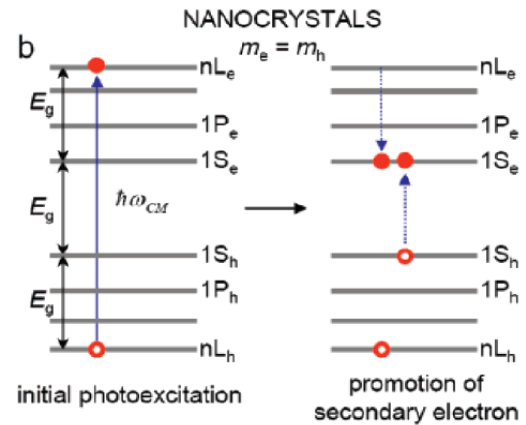
- (1) Smith, A. M.; Mohs, A. M.; Nie, S., *Nat. Nanotechnol.* **2009**, 4, 56-63.
- (2) Yan, Y. R.; Chen, G.; Van Patten, P. G., *J. Phys. Chem. C* **2011**, 115, 22717-22728.
- (3) Kobayashi, Y.; Pan, L. Y.; Tamai, N., *J. Phys. Chem. C* **2009**, 113, 11783-11789.
- (4) Sagarzazu, G.; Kobayashi, Y.; Murase, N.; Yang, P.; Tamai, N., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, 13, 3227-3230.

4D07 Si 及び CdSe 量子ドットにおける多励起子生成・消滅のダイナミクス
(京大院理¹、ロチェスター大学²) 金賢得¹、Prezhdo Oleg V.²

Multiple Exciton Generation and Recombination Dynamics in Si and CdSe Quantum Dots

(Kyoto University¹, University of Rochester²) Kim Hyeon-Deuk¹、Oleg V. Prezhdo²

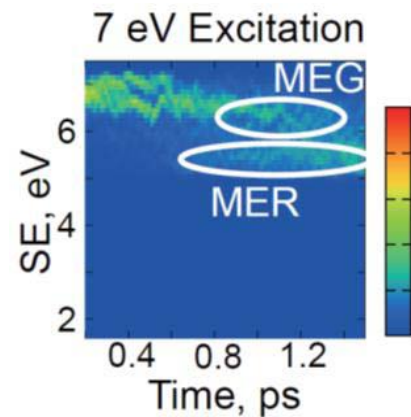
Advantages of quantum dots (QDs) in photovoltaic devices are due to the possibility of generating multiple electron-hole pairs (excitons) upon absorption of a single photon. This is called multiple exciton generation (MEG), and provides great potential for increasing solar energy conversion efficiencies relative to those in bulk systems since the MEG provides new mechanisms for utilization of excess photon energy and avoiding energy loss to heat. We have recently developed a real-time



Schematic Depiction of MEG

atomistic simulation method for studying the MEG and its inverse process, multiple exciton recombination (MER).[1-3] Our atomistic simulation is performed by directly solving the time-dependent Schrödinger equation based on multiple exciton bases with NA couplings and band energies obtained by the time-domain *ab initio* simulation on a nano material. Our method calculates various real-time dynamics of the MEG and MER treating NA phonon couplings non-perturbatively, and the MEG and MER are allowed to occur simultaneously. Our “atomistic” simulation method can take into account QD size, shape, defects, core-shell distribution, surface ligands, and charge trapping, which significantly influence photoexcited dynamics in nano materials. These are advantages of our method which static electronic calculations of band structures and perturbative rate theories like Fermi’s golden rule cannot account for.

We found the following important insights from our simulations on Si and CdSe QDs: MEG rapidly accelerates with initial excitation energy, reflecting strong energy dependence of double exciton (DE) density of states. At early times, MEG is Gaussian rather than exponential. The exponential dynamics, assumed in the standard rate theories, starts at a later time and becomes more important in larger QDs. Phonon-assisted MEG is observed at energies below the purely electronic threshold due to the presence of high-frequency ligand vibrations. Coupling to phonons is essential for MER since lower-energy DEs can be a main



Interplay of MEG and MER

gateway to recombine into single excitons (SEs). The MER simulated starting from a DE is significantly slower than the MER involving an optical excitation of a SE, followed by the MEG and then the MER. The latter time scale agrees with the experiments, emphasizing the importance of superpositions of many DEs for the efficient MER. The detailed description of the interplay between the MEG and MER coupled to phonon modes provides important insights for the excited-state dynamics in semiconductor QDs and in other nano materials, and also for improving the efficiency of solar energy conversion using the nano materials.

【参考文献】

- [1] Kim Hyeon-Deuk and Oleg V. Prezhdo, to be published in *Journal of Physics Condensed Matter* (2012) [Invited Review]
- [2] Kim Hyeon-Deuk and Oleg V. Prezhdo, *ACS Nano*, **6** 1239 (2012)
- [3] Kim Hyeon-Deuk and Oleg V. Prezhdo, *Nano Lett.*, **11** 1845(2011)

制約密度汎関数法による有機半導体正孔移動度の予測

(筑波大院・化) 水戸 将平、相川 小春、渡邊 礁太郎、守橋 健二

Constrained DFT study on hole mobility of organic semiconductors

(Univ. of Tsukuba) S. MITO, K. AIKAWA, S. WATANABE, K. MORIHASHI

【序】有機半導体の正孔移動度は、Marcus の電子移動速度式に基づいて予測されてきた。Marcus 式で重要となる再配向エネルギーは、有機半導体分子のモノマー構造から推定され、電子カップリングは有機半導体ダイマー分子の 1 電子軌道を用いた Energy Splitting Dimer(ESD)法や Charge Transfer Integral(CTI)法から求められてきた¹。このような従来の予測手段は、計算負荷が軽いため、実用的な計算方法ではあるが、必ずしも定量的とは言えない。本論文では、電荷移動度の定量性を高めるため、制約密度汎関数(CDFT)法^{2,3}を用いて有機半導体の正孔移動度を計算した。

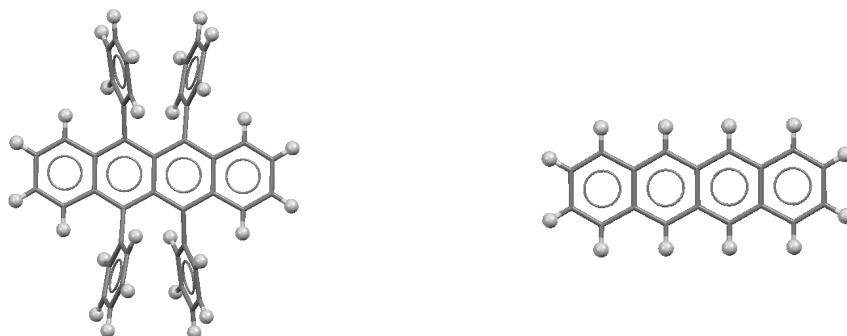


図 1 : ルブレン (左) とテトラセン (右) の分子構造

【計算方法】対象とした有機半導体は、ルブレンとテトラセンの単結晶系 (図 1) で、両結晶とも 3 種のホッピング経路 T1, T2, P が仮定できる。各ホッピング経路のダイマー構造を抜き出し、ダイマーCDFT 計算から Marcus 速度式 k を用いて移動度を予測した。

$$k = \frac{V^2}{\hbar} \left(\frac{\pi}{\lambda k_B T} \right)^{1/2} \exp \left(- \frac{(\Delta G^0 + \lambda)^2}{4 \lambda k_B T} \right),$$

ここで V は電子カップリング、 λ は再配向エネルギー、 ΔG^0 はドライビングフォースである。ドライビングフォース ΔG^0 は、正孔移動前の構造 ($D^+ - A$) と異動後の構造 ($D - A^+$) のエネルギー差として、再配向エネルギー λ は、移動前 ($D - A^+$) 構造での異動後の電子配置 ($D - A^{+//} D^+ - A$) と正孔移動後の構造での電子配置 ($D - A^{+//} D - A^+$) のエネルギー差として、ダイマーCDFT 計算から直接求められる。

$$\Delta G^0 = E(D - A^{+//} D - A^+) - E(D^+ - A // D^+ - A),$$

$$\lambda = E(D - A^+ // D^+ - A) - E(D - A^+ // D - A^+).$$

電子カップリング V は正孔移動前の構造での二つの透熱状態間のハミルトニアン行列要素として CDFT 計算から得られる.

$$V = \left\langle \Psi_{\text{KS}}(\text{D}^+ - \text{A} // \text{D}^+ - \text{A}) \left| \hat{H} \right| \Psi_{\text{KS}}(\text{D} - \text{A}^+ // \text{D}^+ - \text{A}) \right\rangle$$

二つの透熱状態の Kohn-Sham 行列式 Ψ_{KS} を構成する 1 電子軌道系の間には互いに直交性がないため、電子カップリングの計算は単純ではない。我々は、この問題を Amos-Hall の対応軌道⁴の考え方をを用いて解決している。正孔移動前後の軌道間について対応軌道を求めれば、 V は近似なしに定量的に計算できるし、対形成をしない対応軌道を可視化することで電子カップリングの大きさを定性的にも理解することができる。

【計算結果】中性およびカチオン状態におけるモノマー構造は、B3LYP/6-31G(d)による最適化構造を用いた。ダイマー構造は、それぞれの結晶構造をできるだけ再現できるようにモノマー最適化構造を配置し、CDFT 計算を行った。ダイマー-CDFT 計算には B3LYP/3-21G を用いた。

表 1 に各経路のダイマー構造の CDFT 計算から得られたルブレンとテトラセンの Marcus パラメータ (λ , ΔG^0 , V) と移動度 μ を実測値とともに示した。CDFT 計算から予測された移動度は、ほぼ実測値の範囲内にあることがわかる。ルブレンが、テトラセンに比べ高い移動度を示す理由は、主にホッピング経路 P からの寄与であり、この経路でルブレンはテトラセンに比べ、大きな電子カップリングを示していることがわかる。以上の計算結果は、まだ試験的な段階であり、さらに詳細な検討が必要であるが、CDFT 計算による有機半導体の移動度予測が実用段階なりつつあることは確かである。

表 1 : Marcus パラメータと移動度

単位:	ルブレン	テトラセン
(kJ/mol)		
λ_{T1}	14.3	100.8
V_{T1}	9.3	29.9
ΔG^0_{T1}	14.5	-8.7
λ_{T2}	28.9	106.4
V_{T2}	9.3	34.9
ΔG^0_{T2}	0.0	8.7
λ_{P}	17.6	10.5
V_{P}	16.7	3.1
ΔG^0_{P}	0.0	0.1
計算値 μ	6.28	0.42
[cm ² /(Vs)]		
実験値 μ	1.2-5.0	0.15
[cm ² /(Vs)]	1.8-5.3	1.3
	4.4-15.4	2.4

【引用文献】

¹S. Watanabe, Y. Shimodo, K. Morihashi, *Theor.Chem. Acc.*, 130, 807(2011).

²Q. Wu, T. VanVoorhis, *J. Chem. Phys.*, 125, 164105 (2006).

³T. Ogawa, M. Sumita, Y. Shimodo, K. Morihashi, *Chem. Phys. Lett.*, 511, 219(2011).

⁴A. T. Amos, G. G. Hall, *Proc. Roy. Soc. A*263, 463(1961).

AuCu ナノ粒子の構造制御と触媒特性解明

(九大 WPI-I2CNER¹, JST-CREST², 理研³, 東大院理⁴)

大久保 和哉¹、山内 美穂^{1,2}、加藤 健一³、高田 昌樹³、佃 達哉⁴

Structural control and catalytic application of AuCu nanoparticles

(WPI-I2CNER, Kyushu Univ.¹, JST-CREST², RIKEN³, Tokyo Univ.⁴)

Kazuya Ohkubo¹, Miho Yamauchi^{1,2}, Kenichi Kato³, Masaki Takata³, Tatsuya Tsukuda⁴

【序】合金ナノ粒子の性質は、粒径、組成の他に異種金属の混合状態によって変化する。例えば、成分金属が周期的に配列している合金のナノ粒子（規則合金ナノ粒子）は、不規則に配列している合金ナノ粒子（不規則合金ナノ粒子）にはみられない特性を示すと期待される。バルクの規則合金は原料金属を溶融および徐冷して作製されるが、直径 10 ナノメートル以下の合金ナノ粒子では加熱によって容易に凝集するため金属配列を精密に制御することは困難であり、規則合金ナノ粒子の物理的・化学的特性について系統的に研究された例は少ない[1]。本研究では、H₂ 雰囲気下での加熱処理により合金粒子中の原子拡散を促進することで低温での規則 L1₀ 型 AuCu ナノ粒子の作製を試みた。H₂ 雰囲気下での構造変化の様子を放射光を用いた in situ XRD 測定によって追跡し、そのメカニズムの解明を試みた。さらに得られた AuCu ナノ粒子の化学反応特性を調べ、その構造と触媒特性の関連性について検討を行った。

【実験】2-エトキシエタノールと水を体積比 9:1 で混合した溶媒に HAuCl₄ および (CH₃COO)₂Cu とポリビニルピロリドンを加え、Ar 雰囲気下で NaBH₄ 水溶液を滴下することによって AuCu 合金ナノ粒子を作製した。透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察、X 線回折 (XRD) 測定、誘導結合プラズマ質量分析 (ICP-MS) により、作製した粒子の形状、構造、組成を調べた。H₂ 雰囲気下あるいは真空中の試料に対して波長 0.579658 Å の放射光 X 線を照射し、積算時間を 0.333 秒間として時間分解 XRD 測定を行なった (SPring-8, BL44B2)。また、AuCu ナノ粒子を担持した炭素粉末を回転ディスク電極 (BAS 社製) に塗布して、CO 飽和 0.5M H₂SO₄ 溶液中でのサイクリックボルタンメトリー (CV) 測定を行うことで CO 酸化反応の触媒活性を評価した。

【結果と考察】作製した AuCu ナノ粒子の TEM 像を図 1 に示す。TEM 像から粒径分布を求めたところ、粒径 2.6 ± 0.6 nm のナノ粒子が得られたことがわかった。合金組成

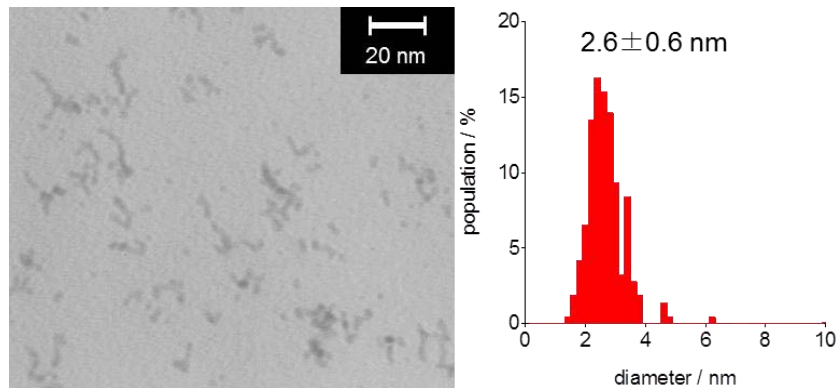


図 1. AuCu 合金ナノ粒子の TEM 像と粒径分布

は ICP-MS 測定から Au : Cu = 56.3 : 43.7 と決定された。試料の X 線回折パターンは単相の fcc 構造に帰属された。試料の回折ピーク位置はバルク Au と Cu のピーク位置の間よりも Au のほうに近いことから、作製したナノ粒子には Au のドメインが存在し、それを中心とした fcc 型の結晶構造が形成されていると推測される。160°Cでの真空下または H₂ 100 kPa 圧力下で測定した in situ X 線回折パターンの時間変化を図 2 に示す。真空下条件では 14.2° 付近にみられる 111 回折の位置に大きな変化はみられないが、H₂ 下では徐々に高角度側に変化していくことがわかった。160, 180, 200, 300 °Cで測定した回折パターンから求めた 111 面間隔 (d_{111}) の時間変化を図 3 に示す。真空下で 200 °C以下で加熱した場合は、 d_{111} は徐々に減少し、温度上昇とともに減少の程度は大きくなった。これは Au を中心とした結晶格子への Cu 原子の熱拡散が進行した結果、 d_{111} が減少するものと考えられる。これに対して真空下、300 °Cで加熱した場合、規則化による超格子回折が観測され、 d_{111} は L1₀型 AuCu の値に近いことから、作製した AuCu ナノ粒子は 300 °Cで加熱することにより規則化することがわかった。一方で H₂ ガスを導入すると、 d_{111} の急激な減少がみられ、温度によって面間隔の減少の速度に違いがあることがわかった。これらの結果は、H₂ ガスの印加により合金の固溶体形成が促進されることを示している。図 3 において直線的に変化している部分から求めた各温度での d_{111} 減少速度を表 1 に示す。この結果から、H₂ ガス印加により AuCu ナノ合金の固溶化に寄与する構造変化の速度が真空中で加熱した場合に比べて 2 桁程度増大することが明らかになった。H₂ 雰囲気下、200 °Cで 600 秒間保持した試料からは規則 L1₀ 型構造に由来する超格子由来の回折がみられたことから、H₂ 導入によって規則合金の形成が促進されていると考えられる。触媒活性の結果については当日発表する。

[1] A. K. Sra, R. E. Schaak, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 6667-6672

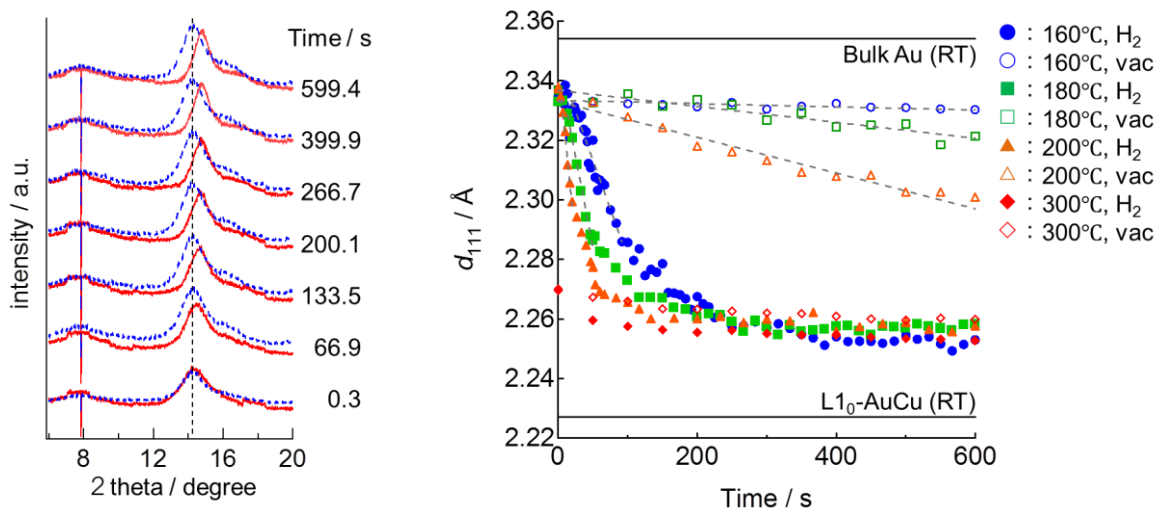


図 2. AuCu 合金ナノ粒子の 160 °C真空下(青)または 図 3. AuCu 合金ナノ粒子の d_{111} の時間変化
水素 100 kPa(赤)下での XRD パターンの時間変化

表 1. 各条件における AuCu 合金ナノ粒子の d_{111} の減少速度

温度 / °C		160	180	200
d_{111} 減少速度 / $\text{Å} \cdot \text{s}^{-1}$	真空	0.5×10^{-5}	2.7×10^{-5}	6.0×10^{-5}
	H ₂	0.7×10^{-3}	1.2×10^{-3}	2.3×10^{-3}