

## 単一分子分光による PMMA 高分子薄膜中におけるペリレンジイミド誘導体の光誘起反応 ダイナミクスの研究

(静大院理<sup>1</sup>, 静大理<sup>2</sup>) 阿世知 駿<sup>1</sup>, 河野 祐也<sup>1</sup>, 白岩 大裕<sup>2</sup>, 三井 正明<sup>2</sup>

### Single-molecule spectroscopic study of photoinduced reaction dynamics of perylene diimide dyes in a PMMA polymer film

(Shizuoka Univ.) Shun Azechi, Yuya Kawano, Masahiro Shiraiwa, Masaaki Mitsui

**【序】** 蛍光ブリンキングは単一分子が光子を発する状態 (on 状態) と発しない状態 (off 状態) とを可逆的に行き来する現象であり、ブリンキングにおける on 状態の持続時間 (on-time,  $t_{on}$ ) および off 状態の持続時間 (off-time,  $t_{off}$ ) の統計分布を解析することで、ブリンキングの原因となっている過程の速度論的情報を得ることができる。これまでに高分子薄膜中における様々な色素分子のブリンキングに関する研究が数多く行われ、on-time と off-time がべき乗則分布となる光物理過程の存在が明らかにされてきた。この過程は色素と高分子マトリクス間の電荷移動 (CT) 反応によるものと一般に解釈されているが、なぜ on-time がべき乗則分布となるのか?、また本当に CT 反応がブリンキングの原因なのか? など、その根幹に関わる問題に対する十分な検証と理解が未だに進んでいない。そこで本研究では、蛍光ブリンキングの研究がこれまでに最も行われてきた蛍光色素の一つであるペリレンジイミド (PDI) 誘導体を対象として、その高分子薄膜中におけるブリンキング挙動に関する詳細な単一分子分光 (SMS) 研究を行った。

**【実験】** PDI 誘導体 (図 1a) とポリメチルメタクリレート (PMMA) を溶解させたトルエン溶液を洗浄したカバーガラスにスピコートし、PMMA 薄膜 (膜厚 50 nm) 中に PDI を希薄に分散させた試料基板 ( $\sim 0.2$  分子/ $\mu\text{m}^2$ ) を作成した。測定は真空条件下 ( $< 0.1$  Pa) で行い、直線偏光とした連続レーザー光 (波長 488 nm) を油浸対物レンズ (100 $\times$ , NA=1.4) で回折限界まで集光し、単一分子に照射し続け、その蛍光強度、偏光度、蛍光スペクトルの時間変化を並列測定した。このとき測定開始から光子が検出されるまでの時間を 10 ns の時間分解能で計測することで、1つの単一分子データを様々な積算時間で解析できるようにした。

**【結果と考察】** 図 1b に示すように、光子の積算時間を 10 ms に設定したときの PDI 1 分子の蛍光強度の時間変化には、秒オーダーの長い on-/off-time が観測された。しかし、図 1c に示すように積算時間を 80  $\mu\text{s}$  に変えて同じデータを見ると、秒オーダーの長い on-time 中に  $\mu\text{s}$  オーダーの短いブリンキングが存在していることが分かった。そこで、光子積算時間を 80  $\mu\text{s}$  に設定し、ヒストグラム法による解析を行う事で 23 分

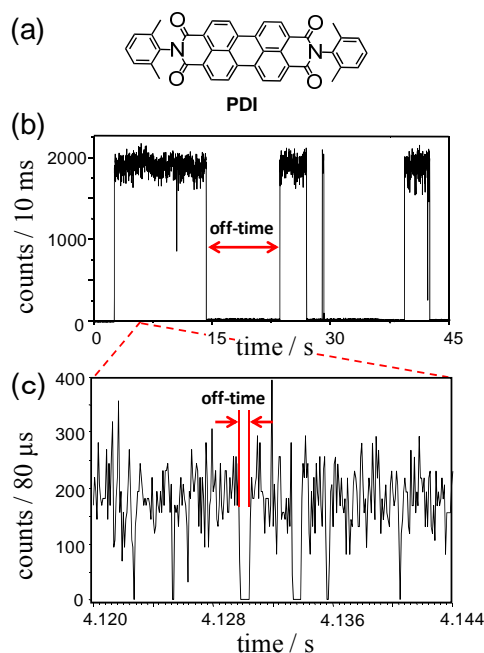


図 1 (a) PDI 誘導体の構造, 蛍光強度の時間変化 積算時間 (b) 10 ms, (c) 80  $\mu\text{s}$

子の off-time の確率密度分布  $P(t_{\text{off}})$  を得た (図 2)。その結果, 約 2 ms を境として明らかに異なる二つの分布 (指数関数的分布とべき乗則分布) が確認され, この系ではタイムスケールの大きく異なる非発光状態への遷移過程が存在することが分かった。類似の PDI 誘導体に関するこれまでの SMS 研究を参考にすると [1], off-time が 2 ms よりも短い領域の分布は励起三重項状態への項間交差 (ISC), 2 ms よりも長い領域の分布は PDI 誘導体と PMMA マトリクスとの間の CT 反応に帰属することができる。なお, 個々の単一分子の  $P(t_{\text{off}})$  ( $t_{\text{off}} < 2$  ms) は単一指数関数分布を示し,  $T_1$  状態の寿命 ( $\tau_1$ ) に 80 ~ 200  $\mu\text{s}$  程度の分布があることを確認した。そこで, これら二つの過程が連動しているか否かを調べるため,  $t_{\text{off}} < 2$  ms の off-time イベント (ISC) が何回起きると  $t_{\text{off}} \geq 2$  ms の off-time イベント (CT 反応) が起こっているかを求め, その回数  $n_{\text{ISC}}$  の確率密度分布  $P(n_{\text{ISC}})$  を求めた。励起光強度を 2  $\text{kW}/\text{cm}^2$  として測定したときの結果

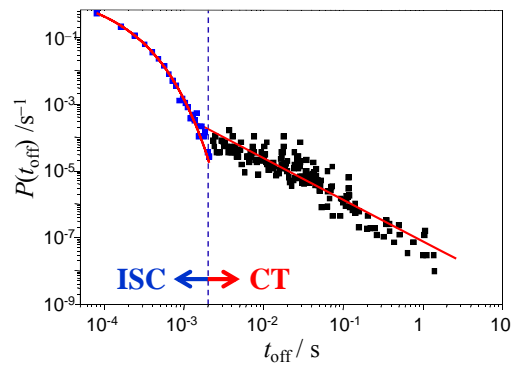


図 2 off-time の確率密度分布 (23 分子)

を図 3 に示す。  $P(n_{\text{ISC}})$  は拡張型指数関数  $\exp\{-(n_{\text{ISC}} / N_{\text{ISC}})^\beta\}$  ( $\beta = 0.41, N_{\text{ISC}} = 20.5$ ) でよく再現され, この  $\beta$  と  $N_{\text{ISC}}$  から平均値  $\langle n_{\text{ISC}} \rangle = 64.9$  が得られた。複数の単一分子から得た  $N_{\text{ISC}}$  には個々の分子の ISC 収率の違いなどが反映されるため,  $P(n_{\text{ISC}})$  は  $N_{\text{ISC}}$  に不均一性があることを意味する拡張型指数関数分布となってしまうが, このような平均値の存在は CT 反応が ISC 過程を経て起こっていることを強く示唆している。そこで,  $\langle n_{\text{ISC}} \rangle$  の励起光強度依存性について調べたところ,  $\langle n_{\text{ISC}} \rangle$  は励起光強度 (励起速度) が増大するにつれてほぼ線形に減少することが明らかとなった。この結果は, 最近 Basché らによって提案された  $T_1$ - $T_n$  吸収によって生成した高励起三重項状態 ( $T_n$ ) から CT 反応が起こっているという反応スキームを支持している [2]。そこでこの反応スキームをもとに, 励起速度, PDI の  $T_1$ - $T_n$  吸収断面積と  $\tau_1$ , 得られた  $\langle n_{\text{ISC}} \rangle$  を用いて CT 反応が起こるまでに  $T_1$ - $T_n$  吸収が平均何回起こっているかを求め,  $T_n$  状態からの CT (電荷分離) 反応の量子収率を  $1.4 \times 10^{-4}$  と決定した。 $T_n$  から  $T_1$  状態への振動緩和は通常 ps オーダーで起こることから, 仮に 10 ps と仮定すると電荷分離の反応速度定数は  $10^7 \text{ s}^{-1}$  と見積もられる。以上の結果から, PDI-PMMA 系において CT 反応は  $T_n$  状態から起こっており, それがほぼ単一の時定数で起こっているということが初めて定量的に示された。

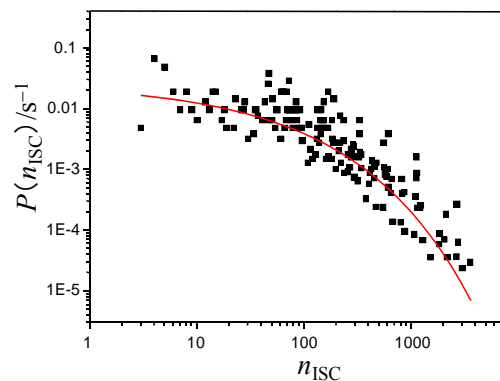


図 3  $n_{\text{ISC}}$  の確率密度分布 (37 分子)

#### 【参考文献】

- [1] J. P. Hoogenboom *et al.*, *ChemPhysChem*. **8**, 823 (2007).
- [2] M. Hasse *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13**, 1776 (2011).

## 金属ポルフィリン積層膜における酸素還元触媒能の検討

(北大院理<sup>1</sup>, JST さきがけ<sup>2</sup>) 佐藤志野<sup>1</sup>・村越敬<sup>1</sup>・池田勝佳<sup>1,2</sup>

### Oxygen reduction reaction on Co-porphyrin bilayers

(Hokkaido Univ.<sup>1</sup>, JST-PRESTO<sup>2</sup>) Shino Satoh<sup>1</sup>, Kei Murakoshi<sup>1</sup>, Katsuyoshi Ikeda<sup>1,2</sup>

#### 【序論】

分子の持つ様々な機能性を利用した機能性電極作製のために、金属表面への分子固定が研究されている。官能基の持っている機能性を電極機能に反映させるためには、分子修飾表面の構造制御が重要である。例えば、金属ポルフィリンを電極表面に固定すると酸素還元触媒能を導入できるが、その活性は金属ポルフィリン—基板間距離に依存することが報告されている。本研究では、配位結合を用いて金属ポルフィリン錯体を電極表面へ積層化する手法を検討し、さらに多電子移動反応である酸素還元触媒活性に対する積層化の影響を検討した。

#### 【実験】

Au 電極表面に、イミダゾール末端のアルカンチオール自己組織化単分子膜(SAM)を構築した。さらに、図1の手順でコバルト中心のポルフィリン(CoTPP)溶液とピラジン溶液に交互に浸漬させ、CoTPP 積層膜を作製した。酸素還元測定は、回転ディスク電極(Rotating Disk Electrode;RDE)法を用いて行った。酸素飽和にした 0.05 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 水溶液にて、RDE の回転数 0, 500, 1000, 1500, 2000, 2500, 3000 rpm として酸素還元電流を測定した。掃引速度は 10 mV/s とし、参照極には Ag/AgCl (KCl 飽和)、対極には Pt 線を用いた。

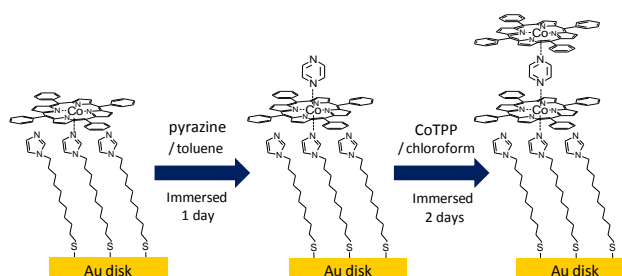


図1. コバルトポルフィリン(CoTPP)積層膜の作成法。

#### 【結果と考察】

CoTPP 積層膜構築による CoTPP 吸着量変化は、Co<sup>II</sup>/Co<sup>III</sup>の酸化還元応答から見積もられた。図2は、0.1 M HClO<sub>4</sub> 水溶液中における CoTPP 単層膜と積層膜の CV を比較した結果である。それぞれ Co<sup>II</sup>/Co<sup>III</sup>に由来すると考えられる酸化ピークが観測された。この酸化ピークは、CoTPP 単層膜では+600 mV、積層膜では+635 mV とポジティブピークシフトが生じており、これは積

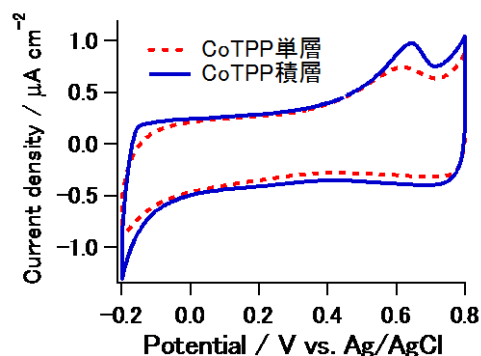


図2. CoTPP 単層膜(点線)と CoTPP 積層膜(実線)の 0.1 M HClO<sub>4</sub> 水溶液中における CV. 掃引速度は 50 mV/s.

層構造に起因するものと考えられる。また、CoTPP 単層膜と積層膜の酸化電気量は、それぞれ 0.25, 0.38  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$  であり、積層によって約 1.5 倍の増加を示した。これらのことから、CoTPP 積層化構造の構築が確認された。

コバルトポルフィリンは、2 電子過程の酸素還元反応に対する触媒活性を持つことが知られている[1], [2]。しかし、燃料電池の電極触媒としては、エネルギー変換効率の高い 4 電子反応触媒の開発が求められている。

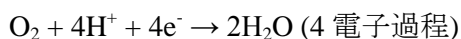
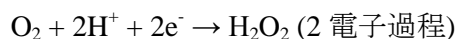


図 3 は、CoTPP 単層膜と積層膜の酸素還元特性について比較した RDE 電流-電位曲線を示している。積層膜の酸素還元電流は、単層膜のものとは比べて、電流値が大きくなっており、さらに過電圧が小さくなっていることが分かる。RDE 測定における飽和電流値変化は、反応電子数変化に対応している。したがって、CoTPP の積層化によって反応電子数が増加し、4 電子反応が促進されることが示唆された。過電圧の低下は、積層化構造が酸素還元反応活性の向上に寄与していることを示している。従来のコバルト中心色素における酸素還元触媒の研究では、2 つの中心金属原子間に酸素が架橋配位を形成するダイマー構造が検討されてきた[3]。本系のように中心金属同士が配位結合した系における反応電子数変化は、初めての観測例である。従来の多核金属錯体とは異なる構造による 4 電子反応の発現は、多電子移動反応の触媒設計に対する新しい指針になると期待される。

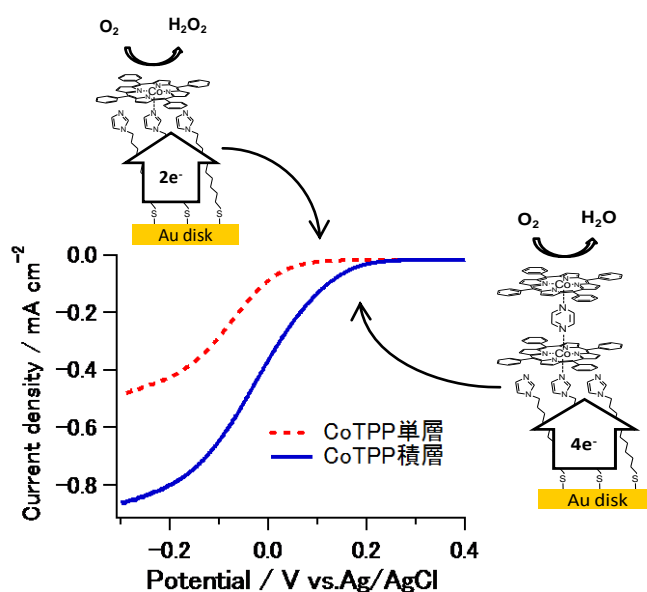


図 3. CoTPP 積層による酸素還元特性の変化. RDE 法による CoTPP 単層膜(点線)と CoTPP 積層膜(実線)の電流-電位曲線(酸素飽和 0.05 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  水溶液, 500 rpm, 10 mV/s).

#### 【参考文献】

- [1] J.H. Zagal. *Coord. Chem. Rev.*, **1992**, 119, 89
- [2] R. Chen, H. Li, D. Chu, G. Wang, *J. Phys. Chem. C*, **2009**, 113, 20689
- [3] J. P. Collman, P. S. Wagenknecht, J. E. Hutchison, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1994**, 33, 1537

## 4P053

### 電子線励起型光学顕微鏡のための希土類ドーパ Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 蛍光体薄膜の開発

(静岡大学) 神谷将至, 三宅亜紀, 名和靖矩, 居波涉, 杉田篤史, 小南裕子, 川田善正, 中西洋一郎

#### Development of rare earth doped Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fluorescent thin film for electron beam assisted optical microscope

(Shizuoka Univ.) Masashi Kamiya, Aki Miyake, Yasunori Nawa, Wataru Inami, Atsusi Sugita, Hiroko Kominami,

Yoshimasa Kawata, Yoitiro Nakanishi

#### 【序】

光学顕微鏡は回折限界の問題からその空間分解能はせいぜいサブミクロンメートルである。一方、電子顕微鏡はナノメートルオーダーの空間分解能を容易に実現することができるが、原則的に真空中での利用となるため、観測可能な試料は限定される。我々はこの両者の長所を合わせ持った電子ビーム励起型光学顕微鏡(Electron-beam eXcitation Assisted optical microscope :EXA 顕微鏡)を提案している

【1】。この顕微鏡は電子ビームにより薄膜蛍光体を励起し、そこから放射される微小光を光源として利用するものである。モンテカルロシミュレーション結果から、蛍光体薄膜と電子ビームとの相互作用長が短い場合、蛍光体表面から放射される蛍光の空間広がりには十分回折限界を保証されるものと予測される。このような電子ビーム励起型光学顕微鏡を開発する上で、電子線のエネルギーから蛍光への変換効率の高い薄膜材料は必要不可欠である。本発表ではそのための候補となる材料として、電子線照射に安定な Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu 蛍光体の薄膜を製作し、その結果及び発光特性の評価結果について報告する。

#### 【実験】

Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu 蛍光薄膜は Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 基板と、比較のために石英基板に積層した。Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 中の Eu の濃度は 2 mol% とした。まず Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉末を攪拌し、錠剤成形器によりペレットにしたものを 1000°C にて焼結した。次に電子ビーム蒸着法により、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 基板上に 50~200 nm の膜厚で蒸着をした。蒸着後、結晶化度を向上させるために、1000°C、3 時間、酸素雰囲気下でアニール処理を行った。蛍光体薄膜の評価は、カソードルミネッセンス(CL)測定、X 線回折(XRD)測定、原子間力顕微鏡(AFM)により行った。ここで CL 測定は電子線を直接蛍光体に照射した場合と基板である Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 側より照射した場合の 2 通りの場合について実地した。

#### 【結果と考察】

図 1(a)は Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 基板上に膜厚 85~150 nm で積層した蛍光体薄膜に直接電子線を照射した場合の、加速電圧に対する発光強度依存性を示す。加速電圧が 6 kV 以下では発光強度は単調増加するものの、それ以上ではむしろ減少する。これは、電子線が高エネルギーになると蛍光体への侵入長が深くなり、その結果散乱断面積が減少したことによるものと考えている。図 1(b)は蛍光体の膜厚に対する蛍光体強度の依存性をグラフに示した。加速電圧は 5 kV である。蛍光体を石英基板及び Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 基板上に積層した場合についての結果を示す。石英基板の場合は 60 nm、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 基板の場合 85 nm 以上の膜厚で発光していることが分かる。

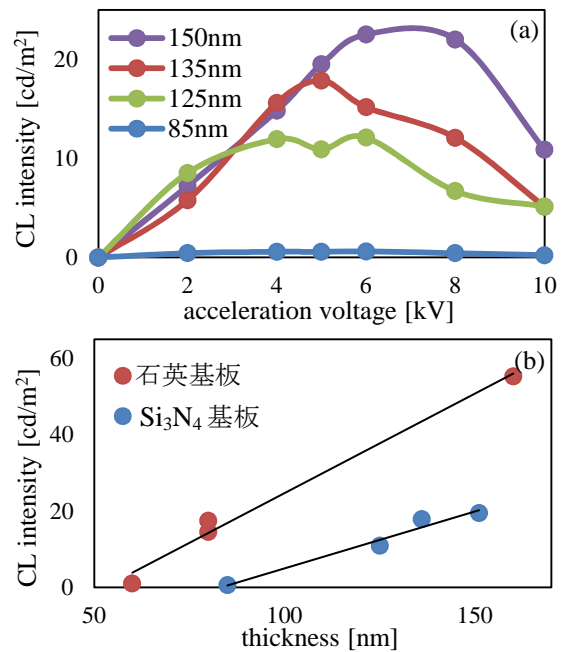


図 1(a). 電子線の直接励起された Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu 蛍光体薄膜より放射された CL 強度の加速電圧に対する依存性。

(b). 石英基板及び Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 基板上に積層された Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu 蛍光体薄膜より放射された CL 強度の蛍光体薄膜の膜厚依存性。

図 2(a)は  $\text{Si}_3\text{N}_4$  基板上に積層した膜厚 150 nm の  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$  蛍光体薄膜の XRD パターンを示す。比較のために粉末試料からの XRD パターンも示す。アニール前の薄膜はピークを示さないのに対して、アニール後は複数の回折ピークが観測された。この結果はアニールにより格子歪みの緩和や酸素欠陥が補償され、結晶性が向上したと考えられる。

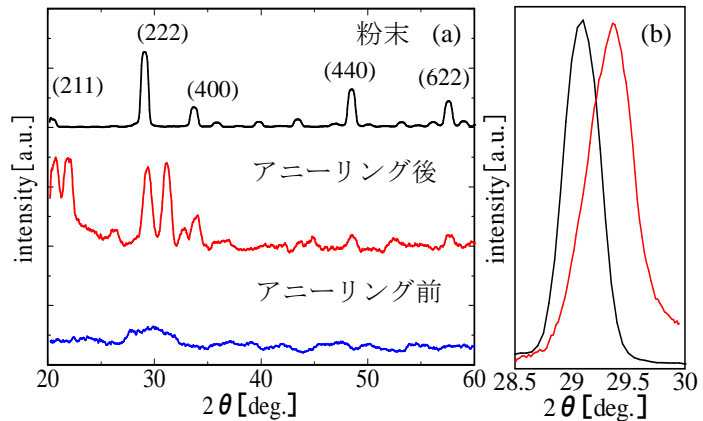


図 2(a).  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$  蛍光体薄膜のアニール前後 XRD パターン。粉末試料のパターンも示す。  
(b). (222)面からの回折パターン拡大図。アニール後の試料(赤)と粉末試料(黒)に関する結果を示す。

図 2(b)は粉末試料とアニールした試料の XRD パターンを示したものである。ブラッグの式により面間隔は粉末試料の場合  $d=6.13$  nm、薄膜試料の場合  $d=6.08$  nm と決定された。この結果は、 $\text{Si}_3\text{N}_4$  基板上に積層した蛍光体薄膜は格子歪が生じることを示すものであると考えている。 $\text{Y}_2\text{O}_3$  は格子定数  $a=10.60$  Å の立方晶であり、 $\text{Si}_3\text{N}_4$  は格子定数  $a=7.61$  Å の六方晶である。各々の面間隔を考えると、 $\text{Y}_2\text{O}_3$  の(222)面の 1 辺の長さが 15.00 Å と 1 辺の長さが 15.21 Å の  $\text{Si}_3\text{N}_4$  の面が接合されていると考えられる。この場合格子不整合は 1.40% である。格子不整合が 1% 以上では接合による格子間の歪みが発生することが考えられる【2】。また、 $\text{Si}_3\text{N}_4$  と  $\text{Y}_2\text{O}_3$  の熱膨張係数の差や薄膜化による歪も考えられる。

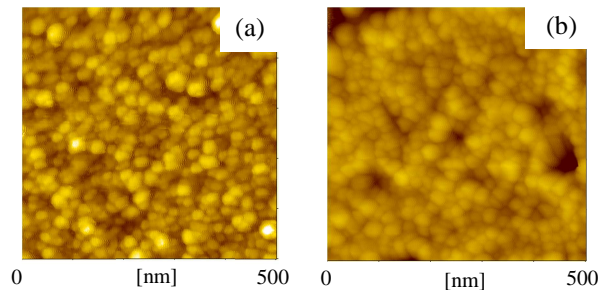


図 3(a). アニール前の蛍光体薄膜の AFM 像。  
(b). アニール後の蛍光体薄膜の AFM 像。

蛍光体の膜厚が薄い場合ほとんど蛍光を示さなかった。これは基板界面では格子歪が大きく、Y イオンから Eu イオンへのエネルギー移動が効率良く起こらなかったからであろう。アニール処理による蛍光体薄膜の表面形状の変化について検討するため AFM 像を測定した。図 3(a)(b)は図 2(a)のアニール前、アニール後の蛍光体表面の AFM 像である。アニール前は粒子系が小さく表面に凸凹が目立つが、アニール処理により粒子系が均一、粒子間が密となり、結晶性の向上したことを示すものと考えられる。

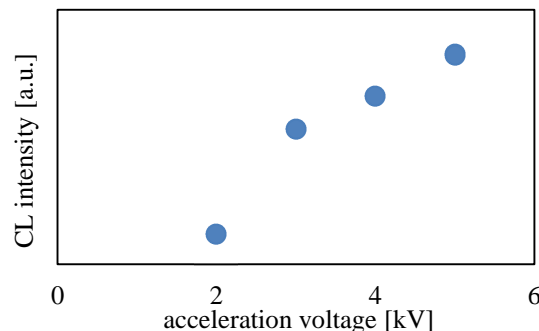


図 4. 基板である  $\text{Si}_3\text{N}_4$  側より電子線を照射した場合の  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$  蛍光体薄膜より放射された蛍光の加速電圧に対する依存性。

図 4 は基板である  $\text{Si}_3\text{N}_4$  側より電子線を照射した場合の  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$  蛍光体薄膜の発光強度の加速電圧に対する依存性を示す。 $\text{Si}_3\text{N}_4$  基板の厚さは 50 nm である。ある閾値となる加速電圧も高い電圧以上で蛍光が発生しているのがわかる。これは加速電圧が 2 kV より低い場合、電子線が  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$  蛍光体薄膜まで通過して来ず、 $\text{Si}_3\text{N}_4$  基板を貫通せずに留まっていることが考えられる。

なお講演では蛍光体薄膜表面にポリスチレンビーズを乗せた場合の EXA 顕微鏡像を紹介し、顕微鏡の空間分解能について議論する予定である。

参考文献【1】 W. Inami, K. Nakajima, A. Miyakawa and Y. Kawata. Opt. Exp. Vol.18 (12), 12897 (2010).

【2】 A. Zur and T. C. McGill, J. Appl.Phys.Vol.55 (2), 15 (1984).

## 導電性分子鎖をもつメチルエステル修飾 SAM の 内殻励起による選択的イオン脱離反応

(広島大院・理<sup>1</sup>, 広島大放射光センター<sup>2</sup>, JASRI<sup>3</sup>)

古賀亮介<sup>1</sup>, 和田真一<sup>1,2</sup>, 小川舞<sup>1</sup>, 梶川隼平<sup>1</sup>, 林下弘憲<sup>1</sup>,  
関谷徹司<sup>1,2</sup>, 田中健一郎<sup>3</sup>, 平谷篤也<sup>1,2</sup>

### Site-specific ion desorption of methyl-ester terminated conductive SAMs by resonant core excitation

(Department of Physical Science Hiroshima Univ.<sup>1</sup>, HSRC Hiroshima Univ.<sup>2</sup>, JASRI<sup>3</sup>)

Ryosuke Koga<sup>1</sup>, Shin-ichi Wada<sup>1,2</sup>, Mai Ogawa<sup>1</sup>, Junpei Kajikawa<sup>1</sup>, Hironori Hayashita<sup>1</sup>,  
Tetsuji Sekitani<sup>1,2</sup>, Kenichiro Tanaka<sup>3</sup>, Atsunari Hiraya<sup>1,2</sup>

【序】1983年に気相アセトンの内殻励起で、化学結合の選択的切断「分子メス」の可能性が示唆されて以来[1]、様々なサイト選択的イオン脱離反応の研究が軟 X 線を用いて行われてきた。しかし、他の気相分子において、内殻共鳴励起によるサイト選択的イオン脱離反応は、ほとんど観測することはできなかった。一方で、表面分子系においては、その反応は顕著に観測されている。これは、オーグメント終状態後、特定の化学結合付近に局在化していた余剰エネルギーや電荷の緩和によって起こる非選択的イオン性解離が、表面分子系では気相分子系とは異なり、分子と基板の相互作用によって抑制されるためだと考えられている[2]。

そこで本研究は、このメカニズムをより明らかにするため、自己組織化単分子膜(SAM)の表面反応部位と基板を繋ぐ分子鎖(スペーサー)の役割に着目し、同じメチルエステル基を官能基として持つ、methyl 16-mercaptopentadecanoate (MHDA)と methyl 4'-mercapto-[1,1'-biphenyl]-4-carboxylate (M2P)のイオン脱離反応を計測した。以前の実験から、MHDA (Fig.1/右)ではメチルエステル基のメチル基が選択的に脱離することが分かっており、スペーサーとして長い絶縁性脂肪鎖(-CH<sub>2</sub>)<sub>15</sub>を持っている。これに対し、M2P (Fig.1/左)はベンゼン系特有のπ共役を持った導電性ビフェニルがスペーサーとして、末端官能基のメチルエステルと基板を繋いでいる。この導電性の違いから、表面分子系における選択的イオン脱離反応のメカニズムを議論する。

【実験】本実験は、KEK-PFのBL7A、およびHiSORのBL13の放射光源を用いて行った。これらのビームラインで得られた全電子収量(TEY)、全イオン収量(TIY)から、内殻励起スペクトルの帰属を行った。また、PFのシングルバンチ運転(パルス周期624ns)を利用した飛行時間型イオン質量分析を行い、そこから部分イオン収量(PIY)スペクトルを得た。

試料として、1cm×1cmのAu基板をMHDAおよびM2Pそれぞれの溶液に約1日浸し、基板上にSAMを形成させた。

【結果と考察】Fig.2に本実験で得られたM2PのTEYスペクトルと主なイオンのPIYスペクトルを示す。TEYスペクトルでは、ベンゼンのπ\*(C=C)、メチルエステル基のπ\*(C=O)やσ\*(O-CH<sub>3</sub>)励起などによるピークが確認できる。赤いTEYスペクトルと比較すると、CH<sub>3</sub><sup>+</sup>のイオン収量が、σ\*(O-CH<sub>3</sub>)励起エネルギー(289eV)で増大していることが分かる。M2PでもMHDA SAM同様に、メチルエステル特有のC1s→σ\*(O-CH<sub>3</sub>)励起により、メチル基が選択的に脱離していることが分かる。

ここで、各イオン収量中に含まれる選択的脱離成分と非選択的脱離成分の見積もりを行う。選択的な脱離成分は特定の励起状態、こ

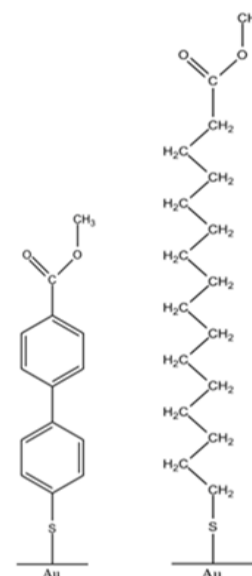


Fig. 1 : M2P(左)およびMHDA(右)SAMの構造図

の場合では  $\sigma^*(\text{O-CH}_3)$  のみ成分をもつことから、1つの Gauss 関数に置き換えることができる。一方、非選択的なイオン脱離成分は、吸収スペクトルに比例した形状となる。このことから、PIY に含まれる TEY に相似した成分を非選択的脱離成分とみなすことができる[2]。Fig.3(a)は、各励起ピークとイオン化ポテンシャルを Gauss 関数と step 関数として、TEY をフィッティングした結果である。このうちの  $\sigma^*(\text{O-CH}_3)$  成分が赤い面積強度になる。Fig.3(b)に、PIY をフィッティングした結果を示す。  $\sigma^*(\text{O-CH}_3)$  励起による選択的脱離成分が青、非選択的な成分が赤の Gauss 関数である。この2つの面積比から、M2P の選択的イオン脱離成分は95%以上と見積られ、MHDA 90%よりも選択的なイオン脱離が促進されていることが分かった。

オージェ終状態後、非選択的脱離が起こるような過程ではオージェ終状態のもつ電荷や余剰エネルギーが、分子内の様々なモードに分散する。今回得られた導電性分子の方が選択性が高いという結果から、導電性分子では基盤と分子間で電荷の移動が起こるため、このエネルギー緩和が基板にまでおよびやすくなり、絶縁性分子よりも非選択的脱離が抑制されたと考えられる。

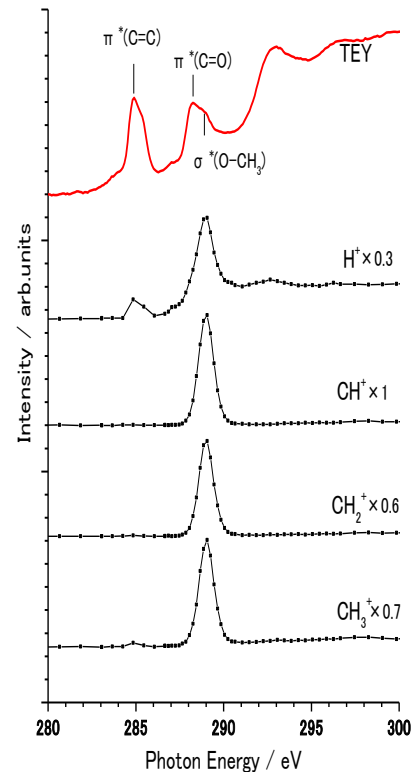


Fig. 2 : M2PのTEYスペクトルと主要イオンのPIYスペクトル。

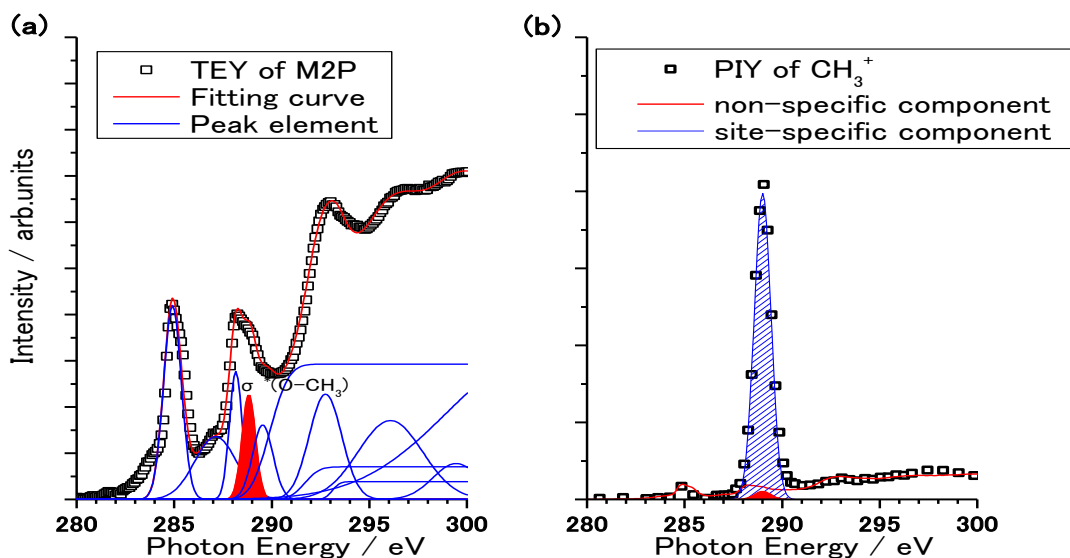


Fig. 3 : (a)M2Pの各励起ピークを Gauss 関数として TEY をフィッティングした。メチル基の選択的脱離が観測された  $\sigma^*(\text{O-CH}_3)$  励起を赤塗りしている。(b)PIY のフィッティング結果。赤い Gauss 関数が  $\sigma^*(\text{O-CH}_3)$  励起における非選択的イオン脱離成分。

## References

- [1] W. Eberthardt, *et al.* Phys. Rev. Lett., 50, 1038 (1983).
- [2] S. Wada, *et al.* J. Phys.: Condens. Matter 18, S1629 (2006).



4P-055

## ホスファチジルコリン脂質膜の物性・構造に対する アシル鎖へのフッ素原子導入効果

(群馬大・院工<sup>1</sup>、産総研・幹細胞工研セ<sup>2</sup>) 吉野 賢<sup>1</sup>、高橋 浩<sup>1</sup>、高木 俊之<sup>2</sup>、馬場 照彦<sup>2</sup>  
森田 康平<sup>1</sup>、網井 秀樹<sup>1</sup>、金森敏幸<sup>2</sup>、園山 正史<sup>1</sup>

### Effect of partial fluorination in the acyl chains on physical properties and structure of DMPC membrane

(Gunma Univ.<sup>1</sup>, AIST<sup>2</sup>) Masaru Yoshino<sup>1</sup>, Hiroshi Takahashi<sup>1</sup>, Toshiyuki Takagi<sup>2</sup>, Teruhiko Baba<sup>2</sup>,  
Kohei Morita<sup>1</sup>, Hideki Amii<sup>1</sup>, Toshiyuki Kanamori<sup>2</sup>, Masashi Sonoyama<sup>1</sup>

【序】膜タンパク質の可溶化や再構成において、界面活性剤や人工脂質等は極めて重要な役割を果たすが、市販の試薬を用いた場合、膜タンパク質の失活等、致命的な困難に直面することが多く、新たな界面活性剤や人工脂質の開発が強く望まれている。近年高木らは、膜タンパク質を安定に再構成することを目的に、疎水鎖末端側の水素原子を系統的にフッ素原子に置換した一連の三重結合型部分フッ素化リン脂質を新たに設計・合成し、単分子膜の物性を調べた<sup>1-2</sup>。その結果、末端ペルフルオロ鎖長の増加とともに平衡拡張圧は増加し、より安定な単分子膜の形成が示されたが、その効果はペルフルオロブチル基ではほぼ一定になることがわかった。そこで本研究では、膜タンパク質の研究に広く用いられる飽和型リン脂質の1つである dimyristoylphosphatidylcholine (DMPC) にフッ素原子を導入した 1,2-di(11,11,12,12,13,13,14,14,14-nonafluorotetradecanoyl)-sn-glycero-3-phosphatidylcholine (diF4H10-PC、図1)を新たに合成し、その熱および界面物性を調べ、DMPCと比較・検討した。

【実験】本研究で用いた新規部分フッ素化リン脂質 diF4H10-PC は高木らが開発した方法<sup>1-3</sup>を組み合わせることによって合成した。得られた最終生成物は、ODS/HPLCにおいて単一の溶出ピークを示した。DMPCはAvanti Polar Lipids, Inc.から購入し、そのまま用いた。示差走査熱量測定にはSEIKO DSC6100を用いた。試料の濃度は100 mM、昇温速度は1 K/minとした。脂質単分子膜の表面圧-面積等温曲線は、KSV Instrumentsの装置を用いて30 °Cにおいて測定した。さらに、脂質二重膜中の親水性・疎水性界面付近のpolarityを、環境応答型蛍光色素LAURDANを用いて調べた。361 nm励起による蛍光スペクトルを島津RF-5300により測定し、Parasassiらにより提案されたpolarityを反映する指標Generalized Polarization (GP)値<sup>4</sup>を求めた。

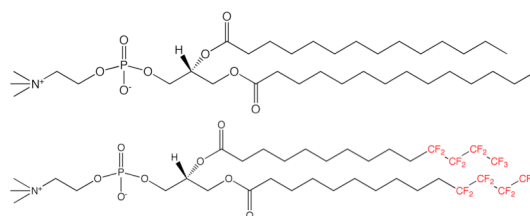


図1. 本研究に用いたリン脂質の化学構造  
(上:DMPC、下:diF4H10-PC)

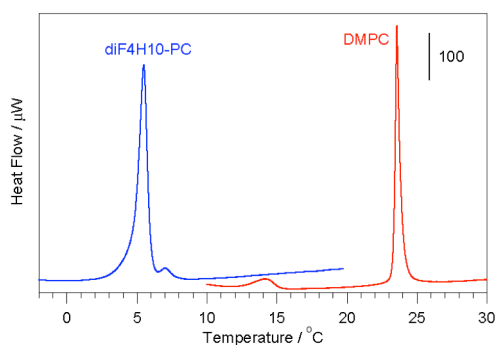


図2. リン脂質リポソームのDSC曲線

【結果と考察】 diF4H10-PC リポソームの DSC 測定 (図2) で見られた 5.4 °C の鋭い吸熱ピークは、広角X線回折ピークの温度変化の結果を考慮すると、ゲル-液晶転移に由来すると考えられる。DMPC のゲル-液晶転移温度に比べて、およそ 18 °C の低下が見られた。一方、転移エンタルピーは部分フッ素化により、18.9 kJ/mol から 30.0 kJ/mol へ増加した。

液晶相における diF4H10-PC と DMPC の単分子膜の界面物性を比較するために、30 °C における表面圧 ( $\Pi$ )-面積( $A$ )等温曲線を測定した結果、いずれの脂質も液体膨張膜の特徴を示した(図3)。 $\Pi$ - $A$  曲線から得られた崩壊圧  $\Pi_c$  および極限占有面積  $A_{limit}$  はそれぞれ、DMPC では  $45.6 \pm 0.5$  mN/m、 $0.715 \pm 0.007$  nm<sup>2</sup>/molecule であるの対し、diF4H10-PC では  $49.3 \pm 0.3$  mN/m、 $0.857 \pm 0.007$  nm<sup>2</sup>/molecule に大きく増加した。 $\Pi_c$  の増加は部分フッ素化により単分子膜の安定性が高くなったことを意味し、これはアシル鎖末端へのフッ素原子導入による rigidifying effect である。通常の炭化水素鎖部分と末端ペルフルオロブチル鎖部分の分子鎖の排除体積が異なるため分子間の相互作用が弱まり、その結果  $A_{limit}$  の増加および diF4H10-PC のゲル-液晶相転移温度の大きな低下が引き起こされると考えられる。

脂質二分子膜の親水性・疎水性界面付近の polarity を、LAURDAN 蛍光スペクトルの GP 値により調べたところ、液晶相における diF4H10-PC の GP 値は DMPC に比べて十分に小さい値を示した(図4)。このことは、diF4H10-PC 膜の安定性は高いにもかかわらず、親水性・疎水性界面付近の polarity は高いことを示しており、部分フッ素化リン脂質 diF4H10-PC の持つ興味深い特徴である。この特徴は、末端ペルフルオロブチル鎖部分と炭化水素鎖部分の排除体積の違いに起因すると考えられる。

【結論】 非含フッ素リン脂質 DMPC 膜に比べて、新規部分フッ素化リン脂質 diF4H10-PC 膜は、疎水性・親水性界面の高い polarity と低いゲル-液晶転移温度を示す一方、高い安定性と大きな占有面積を有することが明らかになった<sup>5</sup>。

#### 【参考文献】

1. K. Takai, T. Takagi, T. Baba, T. Kanamori, *J. Fluorine Chem.* **2004**, *125*, 1959.
2. K Takai, T. Takagi, T. Baba, T. Kanamori, *J. Fluorine Chem.* **2008**, *129*, 686.
3. T. Takagi, T. Kanamori, *J. Fluorine Chem.* **2011**, *132*, 427.
4. T. Parasassi, G. D. Stasio, A. d'Ubaldo, E. Gratton, *Biophys. J.* **1990**, *57*, 1179.
5. M. Yoshino, H. Takahashi, T. Takagi, T. Baba, K. Morita, H. Amii, T. Kanamori, M. Sonoyama, *Chem. Lett.* **2012**, in press.

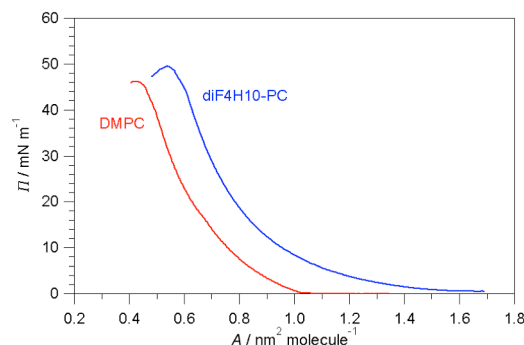


図3. 脂質単分子膜の表面圧-面積等温曲線

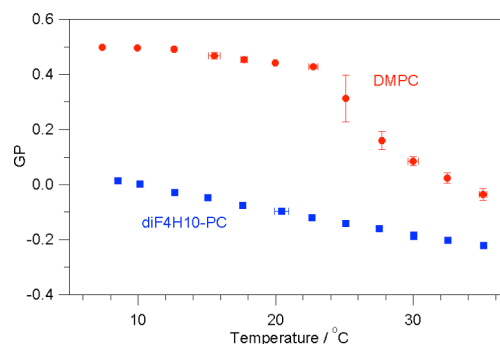


図4. 脂質二分子膜中の LAURDAN 蛍光スペクトルから求めた GP 値の温度変化

セシウムドーパされた有機薄膜における  
ギャップ準位のキャラクタリゼーション

(東大院・総合文化) 青木 優, 佐藤 博史, 増田 茂

## Characterization of gap states in Cs-doped organic films

(The Univ. of Tokyo) Masaru Aoki, Hirofumi Sato, Shigeru Masuda

【序】有機-金属界面における局所電子状態, とりわけフェルミ準位( $E_F$ )近傍に形成されるギャップ準位は, デバイスにおける電荷輸送特性に決定的な役割を果たす. 本研究では, 有機発光ダイオードや有機太陽電池などで電荷輸送性材料として用いられる 2,9-ジメチル-4,7-ジフェニル-1,10-フェナントロリン(BCP; 図1参照)薄膜及びセシウム(Cs)ドーパされた BCP 薄膜を取り上げた. そして有機-金属界面や薄膜内に誘起されたギャップ準位の特性(空間分布や電子準位接続に関する情報)を紫外光電子分光(UPS)と準安定原子電子分光(MAES)[1]で調べた.

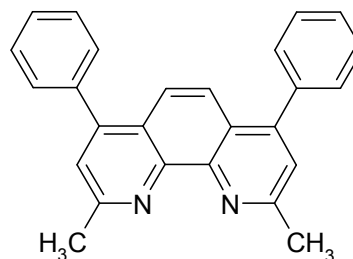


図1. BCP の分子構造.

【実験】実験には超高真空電子分光装置[2](base pressure:  $1 \times 10^{-10}$  Torr)を用いた. Au 多結晶は  $Ar^+$ スパッタと加熱を繰り返すことで清浄化した. BCP 薄膜は真空蒸着により作製し, Cs ドープには SAES ゲッターディスプレイを用いた. 膜厚およびドーパ量は水晶振動子膜厚計でモニター・制御した.

【結果と考察】図2に室温における Au 清浄面, BCP 多層膜, BCP 薄膜に Cs を逐次ドーパした時の  $He^*(2^3S)$ による MAES スペクトルを示す. 横軸は  $E_F$  を基準とした結合エネルギー( $E_B$ )である. Au 清浄面では  $He^*$ は主に共鳴イオン化+オージェ中和過程で脱励起し, スペクトルはブロードな構造を示す[3]. BCP 多層膜では分子軌道(MO)由来のペニングバンドが  $E_B = 5.3, 8.2$  eV に観測された. 帰属は分子軌道計算により確立されており, バンド a は HOMO

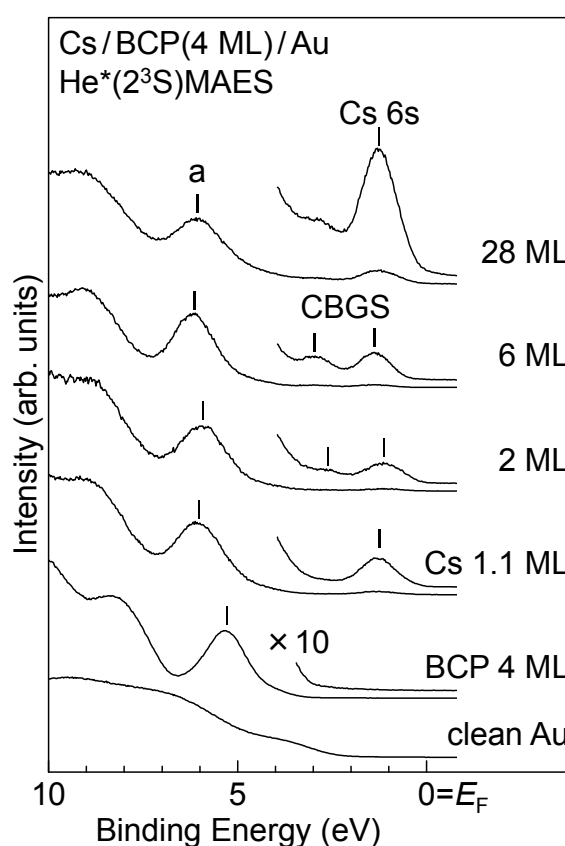


図2. BCP 薄膜の MAES スペクトル (室温での Cs ドープ量依存性).

を含む 8 つの  $\pi$  軌道と 2 つの N 非結合性軌道で構成されている。Cs をドーピングすると仕事関数が減少するので、BCP MO 由来のバンドが高  $E_B$  側にシフトする。また、BCP 分子 HOMO-LUMO ギャップの間に新しい状態が出現する ( $E_B = 1.3$  eV)。このような構造は BCP-K 系でも観測されており [4]、Cs-BCP 間の強い相互作用によって形成された化合物ベースのギャップ準位 (complex-based gap state; CBGS) に帰属される。Cs を多層相当量暴露すると、CBGS は 2 つに分裂 ( $E_B = 1.3, 2.6$  eV) するがその強度は減少しない。これは Cs が BCP 薄膜内を拡散してギャップ準位が薄膜全体に広く分布しているからである。Cs 暴露量が過多になると (図中 28 ML)、Cs 6s バンドが観測にかかるようになり、表面の一部に Cs が凝集していると考えられる。

図 3 に Cs ドープ BCP 薄膜の MAES スペクトルの温度依存性を示す。室温で作製した Cs ドープ薄膜では、CBGS は 1 構造のみ観測される。試料を冷却すると、CBGS は 2 つに分裂し、a バンドに対する相対強度が徐々に減少していく。そして再加熱すると、高  $E_B$  側の CBGS のみ残る。このようなスペクトル変化は構造変化に伴うものと考えられ、不可逆な相転移が起こっていることを示す。この  $E_F$  近傍における価電子状態の変化は、有機-金属界面のみならず、有機薄膜内におけるホール移動度に重大な影響を及ぼすと考えられる。

講演では、実験結果と第一原理計算を比較することで、アルカリ金属-BCP 系で誘起される CBGS の起源についても考察する。

## References

- [1] Y. Harada, S. Masuda, and H. Ozaki, *Chem. Rev.* **97**, 1897 (1997).
- [2] M. Aoki, Y. Koide, and S. Masuda, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenm.*, **156-158**, 383 (2007).
- [3] S. Masuda, K. Sasaki, M. Sogo, M. Aoki, and Y. Morikawa, *Phys. Rev. A*, **80**, 040901(R) (2009).
- [4] M. Aoki, S. Toyoshima, T. Kamada, M. Sogo, S. Masuda, T. Sakurai, K. Akimoto, *J. Appl. Phys.* **106**, 043715 (2009).

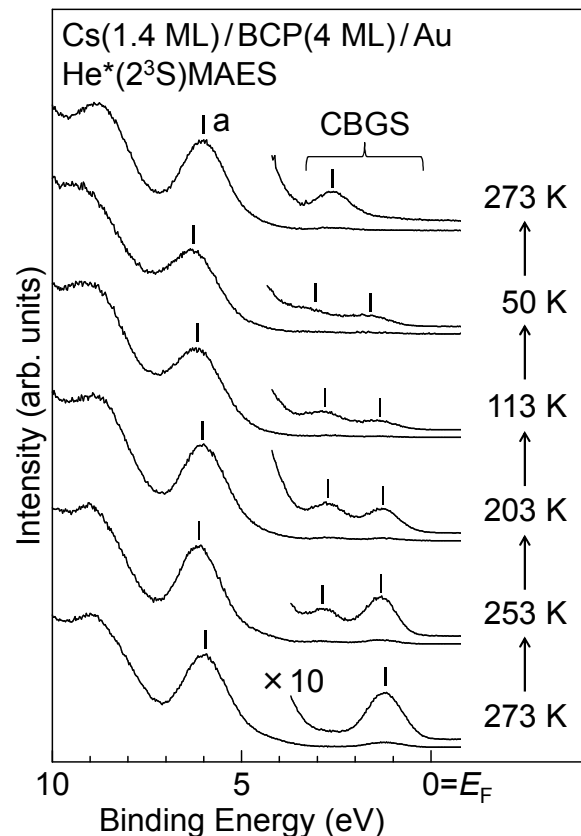


図 3. Cs ドープ BCP 薄膜の MAES スペクトル(温度依存性).

## Cu(100)吸着シクロヘキサンにおける振動モード選択的非断熱結合

(京大院理) 宮本佳記、井上賢一、杉本敏樹、渡邊一也、松本吉泰

## Mode-selective nonadiabatic coupling of cyclohexane on Cu(100)

(Kyoto Univ.) Yoshiki Miyamoto, Ken-ichi Inoue, Toshiki Sugimoto, Kazuya Watanabe,

Yoshiyasu Matsumoto

【序】表面吸着分子の振動エネルギー緩和過程は表面での素過程を理解し制御する上で重要である。金属表面吸着分子の振動エネルギー緩和は多くの場合、基板電子系へのエネルギー移動による非断熱過程で説明される。我々はCO/Pt(111)の系において短パルスレーザー励起された高温電子系が存在する場合、C=O伸縮振動の基板電子系への非断熱結合が過渡的に増大することを見出した[1]。本研究ではCu(100)に吸着したシクロヘキサンを対象に、フェムト秒レーザー励起による高温基板電子の影響が振動モードによりどのように異なるかを議論する。金属表面吸着シクロヘキサンは三つのメチレン基を表面に向けて吸着すると考えられており(図1)、真空側を向いたCH<sub>2</sub>基は気相分子に近い振動数をもつCH<sub>2</sub>対称・反対称伸縮ピークを与え、基板に向いたCH<sub>2</sub>基は大きく低波数側にシフトした幅広い、いわゆるソフニングバンドを与える[2]。すなわち、この系では振動モードによって基板との相互作用が著しく異なっていることが特徴である。我々は高温基板電子の影響の振動モード依存性に着目し、基板励起直後のC-H伸縮振動スペクトル変化を時間分解赤外・可視和周波発生振動分光法(TR-IVSFG)で観測した。

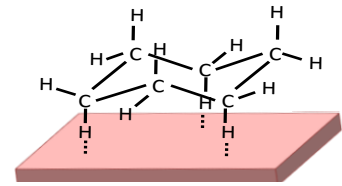


図1 シクロヘキサン/Cu

【実験】超高真空槽内(<math>2 \times 10^{-10}</math> Torr)でCu(100)表面を通常の方法により清浄化し、140 Kでシクロヘキサンに曝露した。TR-IVSFGにはフェムト秒レーザーを用いた既報のシステムを用いた[3]。実験にはTi-Sapphire再生増幅器の出力から発生させたIR (2850 cm<sup>-1</sup>, 150 fs)、可視光 (800 nm, 2 ps)、ポンプ光 (400 nm, 150 fs)を使用した。ポンプ光に対するIRパルスの遅延時間( $t$ )の関数としてSFGスペクトルを観測した。ポンプ光の入射フルエンスは0.84 mJ cm<sup>-2</sup>に設定した。この条件下では光脱離が起きるため、被覆率が1モノレイヤー以下で一定になるようにシクロヘキサンの圧力を1×10<sup>-7</sup> Torrに保って実験を行った。

【結果・考察】図2にポンプ光非照射条件でのIVSFGスペクトルを示す。(1)式を用いて成分分

$$I \propto \left| \chi_{NR} \exp(i\phi) + \sum_v \frac{A_v}{\omega_v - \omega_{IR} - i\Gamma} \right|^2 \quad (1)$$

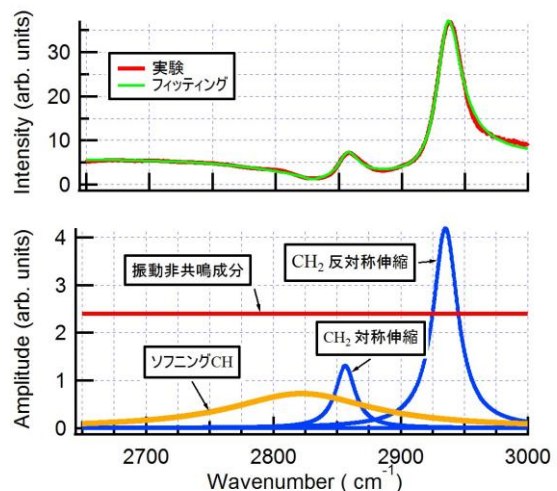


図2 被覆率1MLでのIVSFGスペクトルとフィッティング

解を試みた結果、2930、2850、および2830  $\text{cm}^{-1}$ の三つのピーク成分を用いるとスペクトルをよく再現することができた。これは過去の赤外反射吸収法による結果[2]とあわせるとそれぞれ  $\text{CH}_2$  反対称伸縮、 $\text{CH}_2$  対称伸縮、 $\text{CH}$  ソフニングモードに帰属される。

図3にポンプ光照射時のスペクトル変化を示す。ポンプパルスとIRパルスが時間的に重なっている場合 ( $t=0, \pm 0.1 \text{ ps}$ ) にSFG強度の著しい増大が起き、特に2850  $\text{cm}^{-1}$ より高波数でその効果が顕著に表れている。

清浄基板においても同様の変化が起きていることから、このスペクトル変化は主に基板の電子励起によりフェルミ面近傍の電子分布が変化したことによる電子共鳴の影響と考えられる。 $t=0.3 \text{ ps}$ のスペクトルでは基板電子共鳴に基づく影響がなくなっており、加えて2800  $\text{cm}^{-1}$ 付近の形状がポンプ非照射時とは異なる特徴を示した。以上より、ポンプ光照射後0.3 psのスペクトルに高温電子系による振動モードへの影響が最もよく現れていると考え、2800  $\text{cm}^{-1}$ のソフニングモード付近に着目して成分分解を行った。反対称伸縮モード、対称伸縮モードについてはポンプ非照射時のものと同じパラメータを用いて、ソフニングバンドの強度とピーク振動数をパラメータとしてフィッティングを試みた。その結果、ソフニングモードのより大きな低波数側へのシフト、およびその強度増加を過程すると定性的な傾向を再現することができた(図4)。これは真空側を向いたメチレン基の $\text{CH}$ 伸縮振動に比べて、ソフニングバンドを与える基板側を向いた $\text{CH}$ 結合の振動モードが基板の電子温度増加に伴い基板電子とより強く非断熱結合することを示唆している。

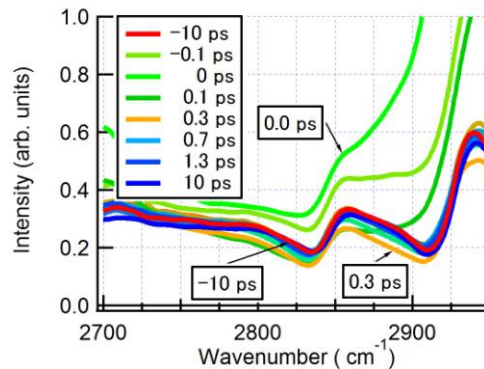


図3 時間分解IVSFGスペクトル

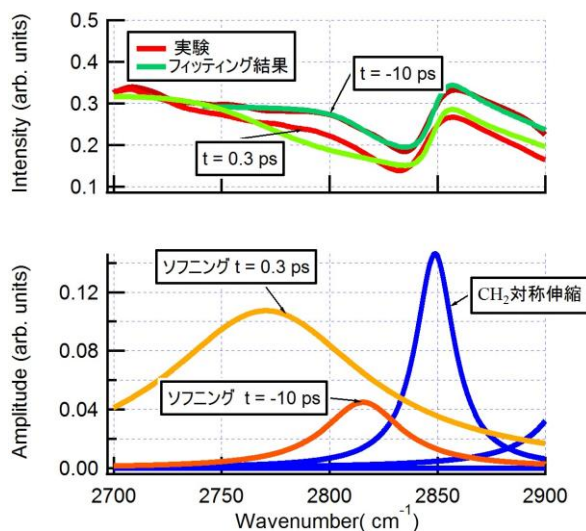


図4 (上)ポンプ光照射時のIVSFGスペクトル  
(下)フィッティングに用いた成分

#### 【参考文献】

- [1] K. Watanabe, K. Inoue, I. F. Nakai, and Y. Matsumoto, *Phys. Rev. B.*, **81**, 241408 (2010)
- [2] R. Raval *et al.*, *Surface Science* **289**, 227(1993)
- [3] M. Nagao, K. Watanabe, and Y. Matsumoto, *J. Phys. Chem. C.* **113**, 11712 (2009)

# 4P-058

## 交互蒸着により構築した水素結合性極薄ヘテロネットワークの電子分光

(東京農工大<sup>1</sup>・横浜市大院生命ナノシステム科学<sup>2</sup>) 山崎俊弥<sup>1</sup>、加藤圭祐<sup>1</sup>、  
菊地健太<sup>1</sup>、仲本真虎<sup>1</sup>、三浦絵里花<sup>1</sup>、野原紗和<sup>1</sup>、尾崎弘行<sup>1</sup>、遠藤理<sup>1</sup>、塚田秀行<sup>2</sup>

Electron spectroscopy for extrathin hydrogen-bonded heteronetworks constructed by alternating deposition

(Fac. Engin., Tokyo Univ. Agric. & Technol.<sup>1</sup>・Grad. Sch. Nanobiosci., Yokohama City Univ.<sup>2</sup>)

Shunya Yamazaki<sup>1</sup>, Keisuke Kato<sup>1</sup>, Kenta Kikuchi<sup>1</sup>, Matora Nakamoto<sup>1</sup>, Erika Miura<sup>1</sup>,

Sawa Nohara<sup>1</sup>, Hiroyuki Ozaki<sup>1</sup>, Osamu Endo<sup>1</sup>, and Hideyuki Tukada<sup>2</sup>

3方向に水素結合(HB)を形成し得るシアヌル酸(C)やメラミン(M)は、固体清浄表面の物理吸着系単分子層においてflat-on配向した分子がその隣の分子と1本または2本のHBでつながったホモネットワーク(C<sub>n</sub>, M<sub>n</sub>) (図1)を形成する[1-3]。一方、CとMの1:1錯体の結晶では、C-M間に3本のHBが生成する[4]。本研究では、グラファイトの(0001)面にCとMを逐次交互蒸着することにより、2次元(ないし3次元)の周期性を付与したヘテロネットワーク(H<sub>n</sub>) (図1)の構築と累積を試み、H<sub>n</sub>の生成に伴う電子構造の改変をHe\*(2<sup>3</sup>S, 19.82 eV) 準安定励起原子電子スペクトル(MAES)とHe I (21.22 eV) 紫外光電子スペクトル(UPS)により検出した。また、バンドの帰属のためC<sub>n</sub>, M<sub>n</sub>, H<sub>n</sub>に対して周期的境界条件を課して第一原理計算を行った。計算法としては、観測されたCの軌道エネルギーの順番を再現しないDFT法[2]ではなく、HF法を選択した。基底関数にはcc-pVDZを用いた。

図2にグラファイト基板(G)へのCとMの逐次交互蒸着によるMAESとUPSの変化を、図3にC<sub>n</sub>, M<sub>n</sub>, H<sub>n</sub>の波動関数の例を示す。室温のG(i)にCを1層分蒸着した場合(ii)のMAESは、非常に弱く現れるGのバンドg<sub>1</sub>を除いてCに基づき、固体内部に進入しないHe\*により表面最上層のC分子が選択的に検出されて

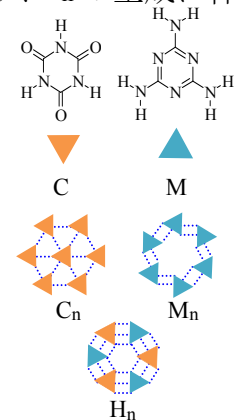


図1 シアヌル酸(C)、メラミン(M)のホモネットワークC<sub>n</sub>, M<sub>n</sub>およびCとMのヘテロネットワークH<sub>n</sub>。

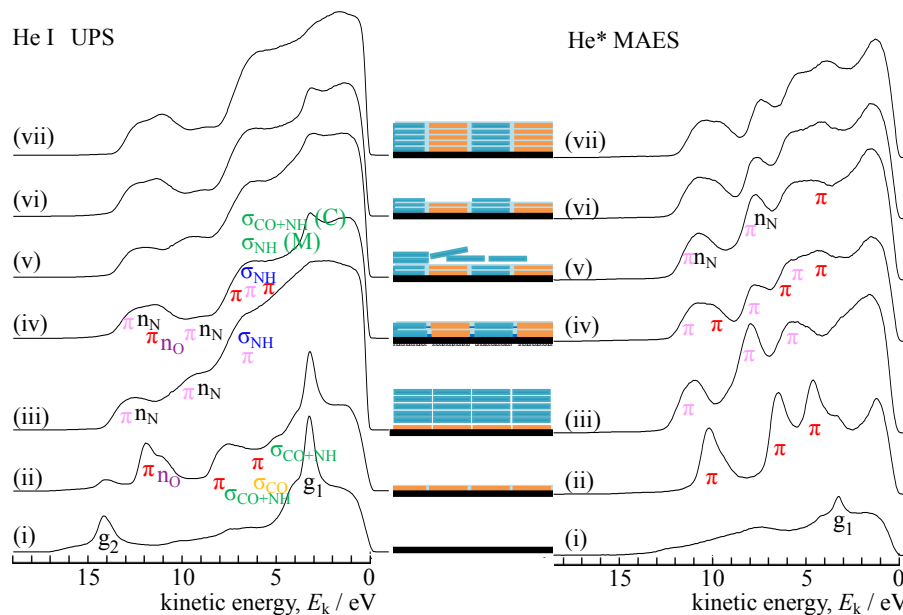


図2 グラファイトの(0001)面へのCとMの逐次交互蒸着によるMAESとUPSの変化。(i)基板(G)、(ii)C<sub>n</sub>単分子層(C<sub>n</sub>/G) (基板温度295 K)、(iii)C<sub>n</sub>/G上のM 5分子層(M<sup>5</sup>/C<sub>n</sub>/G) (120 K)、(iv)H<sub>n</sub>の2分子層(H<sub>n</sub><sup>2</sup>/G) (295 K)、(v)M/H<sub>n</sub><sup>2</sup>/G (120 K)、(vi)M<sup>0.5</sup>/H<sub>n</sub><sup>2</sup>/G (295 K)、(vii)H<sub>n</sub><sup>5</sup>/G (295 K)。

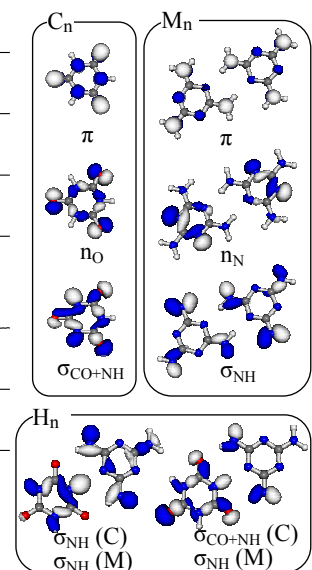


図3 C<sub>n</sub>, M<sub>n</sub>, H<sub>n</sub>の波動関数の例。

いることを示す。さらに分子面に垂直に広がる  $\pi$  軌道に基づくバンドが強調されていることから、分子配向は flat-on であると考えられる。(ii) の UPS では G のバンド  $g_1$ 、 $g_2$  以外の構造は C に基づくが、アモルファス性 C 膜の場合とは異なり、 $\sigma_{CO}$  軌道と  $\sigma_{NH}$  軌道が著しく混合して生じる、 $C_n$  に特有の  $\sigma_{CO+NH}$  軌道に基づくバンドが検出されるため、(ii) は  $C_n$  単分子層 ( $C_n/G$ ) であると考えられる [2]。120 K に冷却した  $C_n/G$  に M を 5 層分蒸着した  $M^5/C_n/G$  (iii) のスペクトル、MAES ( $M^5/C_n/G$ ) と UPS ( $M^5/C_n/G$ ) では、C のバンドが完全に消失し M のバンドが出現する。MAES ( $M^5/C_n/G$ ) は、ほぼ flat-on 配向した M の単分子層の MAES [3] と似た強度分布を有するため、分子配向は flat-on に近いと考えられる。 $M^5/C_n/G$  を 295 K で 34 h 放置して得た (iv) の MAES では、M の  $\pi$  軌道の他に C の  $\pi$  軌道が検出され、表面最上層に flat-on 配向の C と M が存在することが分かる。さらに (iv) の UPS におけるバンド  $g_1$  の強度から G 上に存在する分子は 2 層分と見積もられるので、昇温前の  $M^5/C_n/G$  における M は 1 層分を残して脱離し、下層の C の一部と上層の M の一部が入れ替わって  $H_n$  の 2 層膜 ( $H_n^2/G$ ) が生成している可能性が高い。図 4 に別途成膜して測定した UPS ( $M_n/G$ )、図 2(ii) の UPS ( $C_n/G$ )、 $\text{sumUPS} = k(\text{UPS}(M_n/G) + \text{UPS}(C_n/G))$  ( $k$  はバンド  $g_1$  の減衰から設定)、図 2(iv) の UPS ( $H_n^2/G$ )、 $\text{diffUPS} = \text{UPS}(H_n^2/G) - \text{sumUPS}$  を比較した。図 5 には算出した状態密度  $\text{DOS}(M_n)$ 、 $\text{DOS}(C_n)$ 、 $\text{sumDOS} = 0.5(\text{DOS}(M_n) + \text{DOS}(C_n))$ 、 $\text{DOS}(H_n)$ 、 $\text{diffDOS} = \text{DOS}(H_n) - \text{sumDOS}$  を示す。UPS ( $H_n^2/G$ ) と  $\text{sumUPS}$  は著しく異なり、 $\text{diffUPS}$  に現れる負・正バンド 1-6 は  $\text{diffDOS}$  の極大・極小 1-6 とよく対応するので、 $H_n^2/G$  生成に伴う電子構造の変化を UPS で捉えたと考えられる。

120 K に冷却した  $H_n^2/G$  に M を 1 層分蒸着すると (v)、MAES ( $M/H_n^2/G$ ) は MAES ( $M^5/C_n/G$ ) に似るが、後者に比べて M の  $\pi$  バンドが弱くなる一方で  $n_N$  バンドが強調され、 $E_k$  4.3 eV に C 由来のバンドも現れる。これは、最上層で M 同士が部分的に重なって下層を覆い尽くせず、 $H_n^2$  が露出した部分があることを意味する。 $M/H_n^2/G$  を室温にすると (vi)、UPS のバンド  $g_1$  が強くなり 0.5 層分の M が脱離して  $M^{0.5}/H_n^2/G$  となることが示唆されるが、MAES ( $M^{0.5}/H_n^2/G$ ) は MAES ( $H_n^2/G$ ) とよく似ているため、最上層の M は同種分子を“認識”し、下層の  $H_n$  中の M 上に重なると考えている。(vi) を冷却して C を 1.5 層分、M を 1 層分蒸着後、昇温して得た (vii) の MAES と UPS には、MAES ( $H_n^2/G$ ) と UPS ( $H_n^2/G$ ) の場合とよく対応するバンドが現れ、 $H_n^5/G$  が生成したと考えられる。今後、上下層における両種分子の位置関係や付加的な HB 生成の可能性についてさらに検討を進めたい。

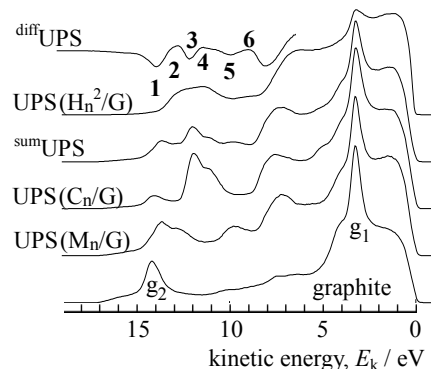


図 4  $M_n$  単分子層、 $C_n$  単分子層、 $H_n$  2 分子層の UPS ならびに  $\text{sumUPS}$ 、 $\text{diffUPS}$ 。

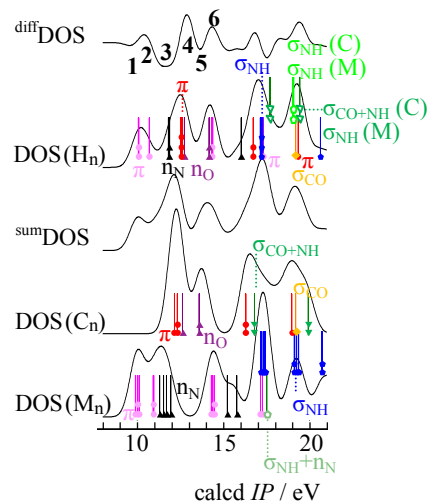


図 5 第一原理計算により算出した各ネットワークの DOS、 $\text{sumDOS}$ 、 $\text{diffDOS}$ 。

[1] K. Kannappan, T. L. Werblowsky, K. T. Rim, B. J. Berne, and G. W. Flynn, *J. Phys. Chem. B*, **111**, 6634 (2007). [2] 尾崎弘行, 山崎俊弥, 栖原正典, 南和宏, 遠藤理, 塚田秀行, 物理学会秋季大会, 22pPSB-27 (2008). [3] H. Ozaki, M. Suhara, T. Ohashi, N. Toda, O. Endo, and H. Tukada, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **137-140**, 151 (2004). [4] A. Ranganathan, V. R. Pedireddi, and C. N. R. Rao, *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 1752 (1999).



## レーザー走査光誘起電流顕微計測法の開発と色素増感太陽電池への適用

(静岡大院理<sup>1</sup>, 静岡大理<sup>2</sup>) 河野祐也<sup>1</sup>, 三井正明<sup>2</sup>Development of laser scanning photo-induced current microscopy  
and its application to dye sensitized solar cells.

(Shizuoka Univ.) Yuuya Kawano and Masaaki Mitsui

**【序】** 有機-無機半導体接合界面における電子移動を分子レベルで詳細に理解することは、基礎科学のみならず、次世代太陽電池の一つとして期待されている色素増感太陽電池 (DSSC) や光触媒材料の高効率化においても重要である。これまでの膨大な研究から、有機-無機半導体系の界面電子移動にはフェムト秒からミリ秒に至る広範な時間スケールで起こる電子移動過程の存在が確認されており、高い不均一性を有する系として広く認識されている。このような不均一性の高い系に対する実験的アプローチとして、アンサンブル平均を排除することが可能な単一分子蛍光分光 (SMFS) 法が有効であり、近年、SMFS による界面電子移動の研究が多数報告されている [1]。しかしながら、SMFS では蛍光を通じて間接的に電子移動過程を捉えるため、観測される分子は非常に遅い電子移動を起こすものに限定されている。そこで本研究では、SMFS 法と並列計測が可能であり、相補的な情報を取得する (超高速電子移動を起こす分子を捉える) ことが期待される光誘起電流顕微計測 (PICM) 装置を開発し、実際に DSSC に対して適用することで動作確認や性能評価を行った。

**【装置概要と試料作製】** 図 1 に開発した PICM の概略を示す。励起光源は波長 633 nm の He-Ne レーザーを用い、直線偏光で水浸対物レンズ (60×, NA = 1.2) に入射し回折限界 (スポット径 ca. 320 nm) まで集光して試料に照射した。試料への焦点合わせは CMOS カメラにより散乱光を観測することで行った。DSSC セルに流れる短絡電流をピコアンメーターで計測し、アクチュエーター付き XY ステージに設置したスキャンレンズ ( $f = 180$  mm)

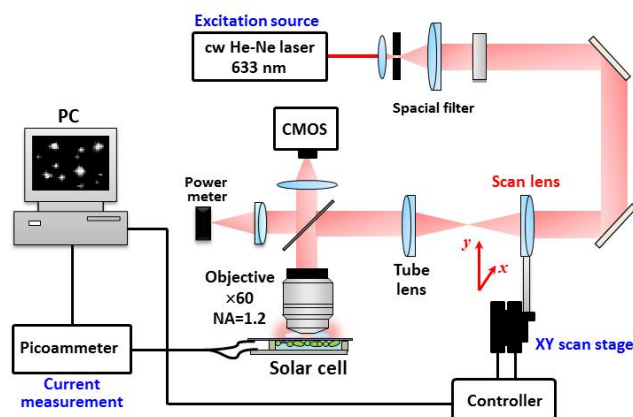


図 1 レーザー走査光誘起電流顕微 (PICM) 装置の概略

の 2 次元走査と同期させることで、最大で  $80 \times 80 \mu\text{m}^2$  の領域の光誘起電流イメージを取得できるようにした。DSSC 試料の作製では、ITO 薄膜 ( $10 \Omega/\text{cm}^2$ , 厚さ 300 nm) 付きカバーガラス上に  $\text{TiO}_2$  分散溶液 (粒径: 約 9 nm) を滴下・スピコートし、 $150^\circ\text{C}$  で 30 分間焼結することで  $\text{TiO}_2$  薄膜 (膜厚: 約 150 nm) を基板上に作製した。さらにこの基板上に 2 mM Ru 錯体色素 (Black dye, 図 2a) のエタノール溶液を  $5 \mu\text{l}$  滴下して  $\text{TiO}_2$  表面に色素を化学吸着させ、色素吸着  $\text{TiO}_2$  電極基板を作製した。このように  $\text{TiO}_2$  光電極基板にカバーガラスを用いることで、開口数が 1 を超える対物レンズによる回折限界条件での光照射を可能にした。この基板と白金ペーストを焼結させた FTO ガラス基板によってヨウ素電解質液を挟み込んで封止し、最終的に DSSC (図 2b) とした。測定時における電流取り込み積算時間はピコアンメーターのノイズがほぼ最小となる 166 ms に設定した。この条件で作製した DSSC 試料のバックグラウンド電流を測定すると、電流値の変動幅は  $\pm 0.8$  nA (FWHM) であった。

【結果と考察】 開発した PICM 装置を用いて、作製した DSSC (図 2b) の発電層端領域の光誘起電流イメージを測定した例を図 2c に示す。イメージから、色素は TiO<sub>2</sub> 膜にほぼ均一に吸着していることがわかる。この図 2c を光電変換効率 (IPCE) のイメージに変換したものが図 2d である。作製した DSSC の IPCE は観測した領域では約 0.02 % とほぼ一定であり、この値は

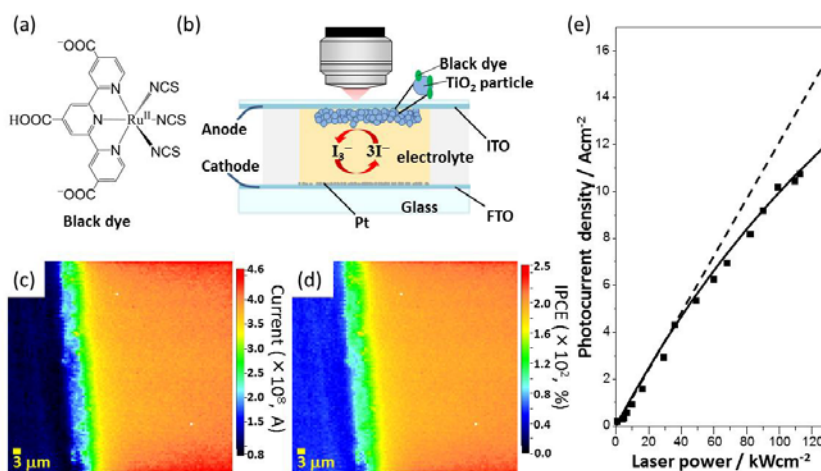


図 2 (a) Black dye の構造, (b) DSSC の概略図 (c) 励起強度 120 kW/cm<sup>2</sup> で観測した電流イメージ, (d) 励起強度 120 kW/cm<sup>2</sup> で観測した IPCE イメージ, (e) 短絡電流密度の励起光強度依存性 (実線; 式(1)によるフィット曲線)

既報のおよそ 1/4000 と非常に小さな値であった。これは DSSC に照射した光子密度が非常に高いため、単位時間に色素から TiO<sub>2</sub> ナノ粒子に注入される電子の数が増え、それらのほとんどが酸化された状態にある化学種 (例えば、色素カチオンや I<sub>2</sub><sup>+</sup>) へ電子移動してしまうためと考えられる[2]。次に DSSC の短絡電流密度の励起光強度 ( $I$ ) 依存性を調べた (図 2e)。 $I$  の増加とともに短絡電流密度 ( $R$ ) が次第に飽和していくことが確認された。そこで  $R$  が飽和するときの励起光の光子密度を  $I_{\text{sat}}$ 、飽和短絡電流密度を  $R_{\infty}$  とし、

$$R = R_{\infty} \frac{I/I_{\text{sat}}}{1 + I/I_{\text{sat}}} \quad (1)$$

の関係式を用いて図 2e のプロットをフィットしたところ、 $R_{\infty} = 42.3 \text{ (A/cm}^2\text{)}$ 、 $I_{\text{sat}} = 3.2 \times 10^5 \text{ (W/cm}^2\text{)}$  が得られた。この  $R_{\infty}$  の値から単位時間・単位面積あたりに検出された電子の総数  $N_{\text{tot}}$  を、 $I_{\text{sat}}$  のときの励起速度と IPCE の積から 1 分子当たりの単位時間に検出された電子の数 ( $N_{\text{mole}}$ ) を求め、これらの比 ( $N_{\text{tot}} / N_{\text{mole}}$ ) をとることで最終的に Black dye の TiO<sub>2</sub> への吸着密度を見積もると  $1.0 \times 10^{-7} \text{ mol/cm}^2$  が得られた。この値は既報の値 ( $1.3 \times 10^{-7} \text{ mol/cm}^2$ ) [3] と良く一致しており、本研究で開発した PICM 測定によって妥当な実測値が得られていることが分かった。ここで得られた  $N_{\text{mole}}$  ( $4.2 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$ ) は DSSC の発電のワンサイクルの時定数に相当すると考えられ、DSSC サイクルの律速段階となっている TiO<sub>2</sub> から電極への電子の拡散過程の時定数を反映しているものと推測される。通常の DSSC ではこの過程はミリ秒から秒のオーダーであり、TiO<sub>2</sub> の膜厚に依存することが知られている[4]。今回の試料で時定数が一桁以上速いのは、本研究で作製した DSSC の TiO<sub>2</sub> の膜厚が通常の DSSC に比べ 1/100 程度であるため、電子がより短い時間で電極へ到達できたためと考えられる。以上の得られた知見をもとに、今後、DSSC サイクルを大幅に高速化させる条件の検討を進め、吸着色素の超低密度化と SMFS との並列計測化の実現を目指す。

#### 【参考文献】

- [1] Y. Wang, X. Wang, S. K. Ghosh, H. P. Lu, *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 1479 (2009).
- [2] C. Bauer, G. Boschloo, E. Mukhtar, A. Hagfeldt, *J. Phys. Chem. B* **106**, 12693 (2002).
- [3] M. K. Nazeeruddin *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **115**, 6382 (1993).
- [4] 「色素増感太陽電池の最新技術」 荒川裕則企画監修, シーエムシー, 2007

## 4P-060

### Au 単結晶電極上におけるジイソシアニド単分子膜界面構造の

#### *in-situ* ギャップモード増強ラマン観察

(<sup>1</sup>) 北大院理 (<sup>2</sup>) JST さきがけ) 木村文<sup>1</sup>), 村越敬<sup>1</sup>), 池田勝佳<sup>1,2</sup>)

### *In-situ* gap-mode SERS observation of diisocyanide monolayers on Au single crystal electrodes

(<sup>1</sup>)Hokkaido Univ. (<sup>2</sup>)JST-PRESTO) Aya Kimura<sup>1</sup>), Kei Murakoshi<sup>1</sup>), Katsuyoshi Ikeda<sup>1,2</sup>)

#### 【序論】

近年、有機超薄膜を用いて様々な機能性電極を構築する研究が行われている。このとき、分子膜の構造が機能性に影響を与えるため、電極-分子膜界面の構造規制が求められる。特に、分子素子の基本構造である金属-分子-金属サンドイッチ構造においては、界面構造が電気伝導性に大きく影響すると考えられる。しかし、金属ギャップ内部の分子膜構造の研究は、これまでほとんど行われていない。金属-分子界面の構造観察には表面増強ラマン法が有用であるが、従来法では構造規制された電極表面への適応が困難であった。我々はこれまでにギャップモード増強ラマン法により構造規制表面での有機単分子膜観察が可能であることを報告してきた<sup>1), 2)</sup>。この手法は、金属ギャップ内部の埋もれた分子膜構造の観察にも適している。そこで、本研究では高い界面電気伝導特性が期待されるイソシアニド分子に着目し、電極表面構造が単分子膜構造に与える影響や電気化学環境下での膜構造変化について検討することを目的として、金属単結晶電極上での *in-situ* ギャップモード増強ラマン観察を行った。

#### 【実験】

電極表面構造と分子膜構造の関係を調べるため、構造規制された Au 単結晶ビーズの(111)および(100)ファセットと多結晶 Au 基板を用いてラマン測定を行った。多結晶 Au 基板については、0.1M KCl 水溶液中での酸化還元サイクルにより表面を粗面化して SERS 活性を導入した。それぞれの基板の上に 1,4-terphenyldiisocyanide (TPDI) の自己組織化単分子膜を構築した。Au 単結晶ビーズについては、更に Au コロイド溶液( $\phi=50$  nm)に浸漬させ、金属サンドイッチ構造を構築した。これらの試料を作用極とし、参照極に Ag/AgCl、電解質溶液に 0.1 M NaClO<sub>4</sub> 水溶液を用いて、電気化学環境下でラマン測定を行った。632.8 nm の He-Ne レーザーを用い、顕微鏡観察下でファセット面からのラマン信号を選択的に測定した。

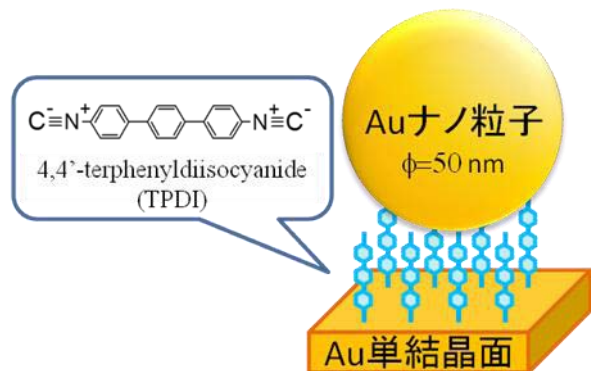


図 1. ギャップモードプラズモン励起構造の模式図.

## 【結果と考察】

図2は、Au多結晶面上とAu(111)面上においてTPDI単分子膜構造の電位依存性を増強ラマンスペクトルで比較した結果である。まず、電極電位-800 mVで両者を比較すると、 $\nu$ NCピークと $\gamma$ NCピークの相対強度が異なっており、Au(111)上のTPDIは多結晶Au上よりも分子が傾いていることがわかる。次に、電極電位を-800 mVからポジティブ側に掃引していくと、どちらの電極においても $\nu$ NCピークと $\gamma$ NCピークの比に変化が見られ、分子の傾きが大きくなる様子が観測された。また、 $\nu$ NCについてはピーク位置の高波数シフトが見られ、これはAu電極からイソシアノ基の $\pi^*$ 軌道への電子供与の効果が小さくなったことに相当する。これらの結果を総合すると、電極表面構造及び電極電位による分子の配向変化は、分子間相互作用と基板-分子間相互作用のバランスによって決まっていると考えられる。

更に、Au(111)上においては、+800 mVにて矢印の位置に新たなピークが観測された。DFT計算により、このピークは3つの芳香環が同一平面上に並んだときに出現するピークであると考えられ、+800 mVでの分子の大きな配向変化が二面角変化を誘起したと解釈できる。Au多結晶基板上でこのような変化が見られなかったのは、分子の吸着密度が小さく、立体障害があまり大きくないためであると考えられる。芳香環の二面角変化は分子の伝導度に影響を与える可能性があり、分子ワイヤの観点からも興味深い。本結果は、このような分子間相互作用に基づく分子膜構造変化を、電極表面構造の規制によって制御できる可能性を示したといえる。

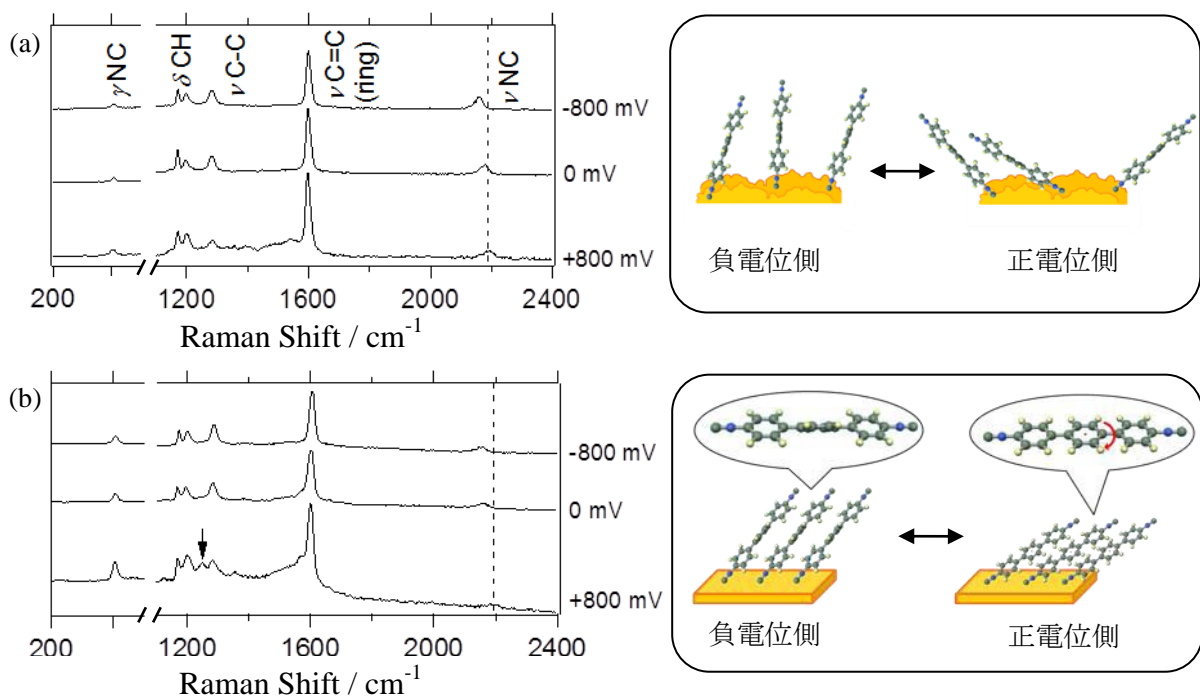


図2. TPDI-SAMの表面増強ラマンスペクトル. (a)SERS基板上での測定, (b)単結晶Au(111)ファセット上での測定.

## 【謝辞】

TPDI分子は原賢二准教授(北海道大学触媒化学研究センター)にご提供頂きました。

## 【文献】

- (1)K. Ikeda, S. Suzuki, K. Uosaki, *Nano Lett.* 2011, **11**, 1716.
- (2)K. Ikeda, J. Sato, K. Uosaki *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 2011, **221**, 175.

## 金ナノ構造体における弾性的性質の結晶構造及び媒質の効果

(関西学院大・理工<sup>1</sup>, 京都大・化研<sup>2</sup>) 竹田祥平<sup>1</sup>, 王 莉<sup>1</sup>, 寺西 利治<sup>2</sup>, 玉井 尚登<sup>1</sup>Effect of Crystal Structures and Surrounding Media  
on Elastic Properties of Au Nanostructures(Kwansei Gakuin University<sup>1</sup>, Kyoto University<sup>2</sup>)Shohei Takeda<sup>1</sup>, Li Wang<sup>1</sup>, Toshiharu Teranishi<sup>2</sup>, Naoto Tamai<sup>1</sup>

【序】金ナノ構造体における局在表面プラズモン共鳴 (LSPR) バンドは、そのサイズ、形状、周囲の環境に応じて変化すると共に、光励起によるコヒーレント音響フォノンの発生に伴う構造変化により、周期的に時間変化することが知られている。今回、様々な金ナノ構造体を用いて、その水分散溶液と PVA 基板それぞれのブリーチピークダイナミクス解析からコヒーレント音響フォノンの振動周期を見積もり、ヤング率を算出したところ、金ナノロッド PVA 基板ではヤング率が非常に大きな値をとった。この弾性的性質の変化は球状金ナノ粒子では観測されず、金ナノロッドの *extensional mode* 由来のものである。さらに結晶面の揃った金ナノキューブにおいても過渡吸収測定を行ったので報告する。

【実験】それぞれの金ナノ微粒子水分散液を 2 mL の容器に入れ、12000 rpm で遠心分離を 15 分間行い、上澄液を除去した後、蒸留水を加えることで金微粒子を再分散させた。この操作を 3 回繰り返すことで界面活性剤の除去を行った。この金微粒子水分散液を 2 w% PVA 水溶液に分散させ、洗浄したガラス基板上に数滴キャストし、乾燥させたものを金ナノ微粒子 PVA 基板とした。

これらの調製した金ナノ微粒子水溶液と金ナノ微粒子 PVA 基板それぞれを Ti:Sapphire laser の基本波を BBO に通して発生させた第二高調波 ( $\lambda = 400 \text{ nm}$ ) をポンプ光として用いて、過渡吸収分光測定を行った。

【結果と考察】図 1 に、異なるサイズのコロイド金ナノロッド水溶液及び金ナノロッド PVA 基板の長軸長さとの関係を示す。振動周期は cosine 関数と指数関数の和としてブリーチピークダイナミクス解析から見積もった。図 1 より金ナノロッド水溶液と金ナノロッド PVA 基板それぞれにおいて、長軸長さに対して、振動周期がそれぞれ異なる傾きで線形的に増加している事がわかる。金ナノロッドの振動周期と長軸の長さとの関係は次式で表される[1]。

$$T_{\text{ext}} = 2L / \sqrt{E/\rho} \quad (1)$$

ここで、 $T$  は振動周期、 $L$  はロッドの長軸の長さ、 $E$  はロッドのヤング率、 $\rho$  はバルクの金の密度である。解析から得られた振動周期を *extensional mode* によるものと考え、(1)式を用

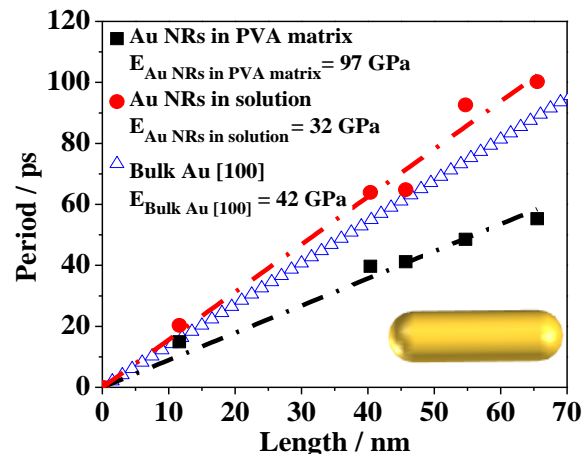


図 1. 金ナノロッド水溶液及び金ナノロッド PVA 基板振動周期と長軸長さの関係

いて算出した所、金ナノロッド水溶液のヤング率は 32 GPa であり、Hartland らの値 (31 GPa) とほぼ一致した[2]。今回用いた金ナノロッドは、以前に我々が行った実験から、主軸方向が [100] 方向に成長したものであることが分かっており[3]、結晶面が [100] であるバルクの金のヤング率 42 GPa に比べわずかに小さな値をとった。またバルクの金のヤング率は 79 GPa である。一方、金ナノロッド PVA 基板のヤング率は 97 GPa と非常に大きな値をとり、水溶液と比べてヤング率が 3 倍以上も大きくなった。

図 2 に平均直径が 65 nm の金ナノ粒子の水溶液と PVA 基板のブリーチピークダイナミクスを示す。粒径の異なる他の金ナノ粒子でも同様な実験を行い、ブリーチピークダイナミクスから振動周期を見積もり、ヤング率を算出した。多結晶である球状金ナノ粒子では、金ナノロッドに観測されたような媒質の違いによる弾性的性質の変化は見られず、全ての粒径においてヤング率がバルクの金と同じ値をとった。

次に、平均稜長が 56 nm であり、6 つの結晶面が [100] に揃った金ナノキューブの過渡吸収測定を行った。図 3 に金ナノキューブ PVA 基板のブリーチピークダイナミクスを示す。図 3 より、PVA 基板のブリーチピークダイナミクスは明らかに振動周期が一定でなく、複数の周波数成分が重なっている。このダイナミクスを高速フーリエ変換 (FFT) によって解析した結果、3 つの周波数成分が観測された。ブリーチピークダイナミクスの解析より見積もった振動周期はそれぞれ 10.0 ps, 21.3 ps, 32.3 ps となった。水溶液においても FFT による解析から 3 つの周波数成分が得られ、見積もった振動周期はそれぞれ 9.6 ps, 21.6 ps, 35.6 ps となり、PVA 基板とほぼ同じ値となった。今後、他の金ナノ構造体においても測定を行い、結晶構造及び媒質がコヒーレント音響フォノンに与える影響を明らかにする。

#### 【参考文献】

- [1] P. Zijlstra, AL. Tchegotareva, JW. Chon, M. Gu, M. Orrit, *Nano Lett*, **8**, 3493 (2008).
- [2] H. Petrova, J. Perez-Juste, Z. Zhang, J. Zhang, T. Kosel, G. V. Hartland, *J. Mater. Chem*, **16**, 3957 (2006).
- [3] L. Wang, A. Kiya, Y. Okuno, Y. Niidome, N. Tamai, *J. Chem. Phys*, **134**, 054501 (2011).

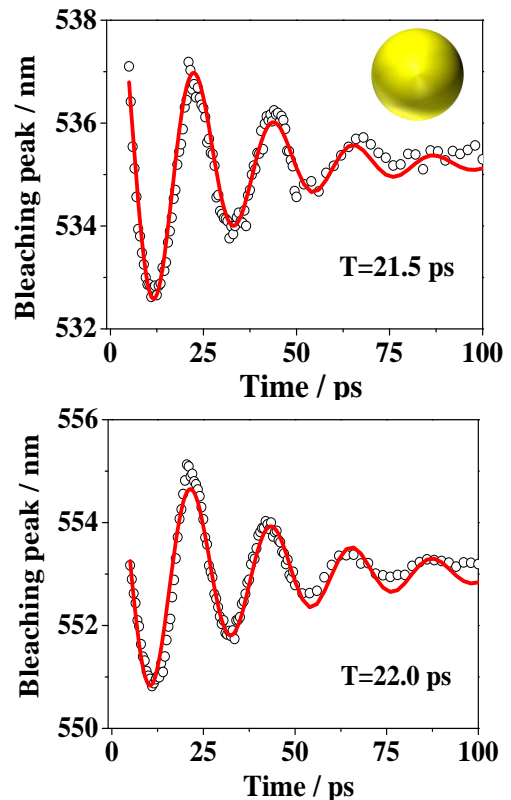


図 2. 金ナノ粒子水溶液(上図)及び金ナノ粒子 PVA 基板(下図)のブリーチピークダイナミクス

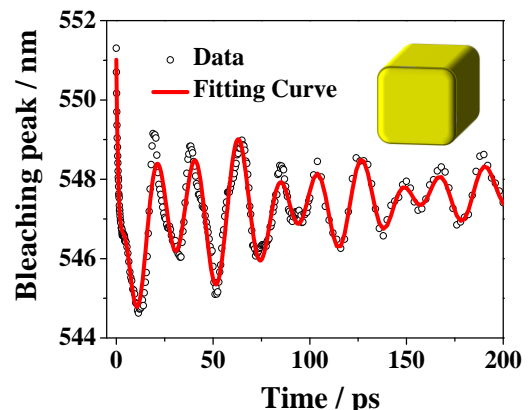


図 3. 金ナノキューブ PVA 基板のブリーチピークダイナミクス

## パイ共役ワイヤー部位と機能性部位を有する複合分子の合成と物性

(京都大院・工<sup>1</sup>, 分子研<sup>2</sup>, 東洋紡<sup>3</sup>) ○石川 泰嗣<sup>1</sup>, 酒巻 大輔<sup>1</sup>, 伊藤 彰浩<sup>1</sup>, 笛野 博之<sup>1</sup>, 和田 恭雄<sup>1</sup>, 田中 一義<sup>1</sup>, 田中 彰治<sup>2</sup>, 阿部 幸浩<sup>3</sup>, 佐藤 万紀<sup>3</sup>, 小松 陽子<sup>3</sup>

エレクトロニクスデバイスの構築には、バルク材料を精密な微細加工によってナノオーダーで作製するトップダウン型と、機能を持った分子一つ一つを集積させるボトムアップ型の2種類のアプローチがあり、現在主流のトップダウン型では近い将来微細加工の限界に直面すると考えられている。そこで近年では後者のボトムアップ型に分類される分子ナノデバイスに関する研究が注目されている。本研究では分子ワイヤーや機能性分子パーツを組み合わせて複合化することによって単一分子発光デバイス(図1)、スピン整流素子(図2)に資する巨大分子群の開発を目的としている。

発光分子1とワイヤー分子2をスティール・カップリング反応を用いて複合化し、単一分子発光デバイスのコア部分となる数 nm から 10 nm 超級の長さを有する複合分子3を合成した(図3)。電気化学測定の結果、ワイヤー部位は鎖長が長くなるにつれて酸化電位が低くなる傾向が示唆された。紫外・可視吸収

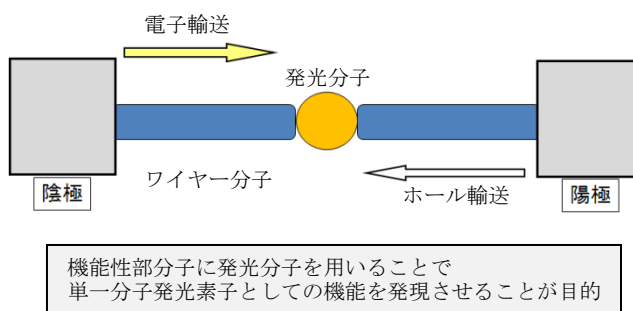


図1. 単一分子発光デバイスの模式図.

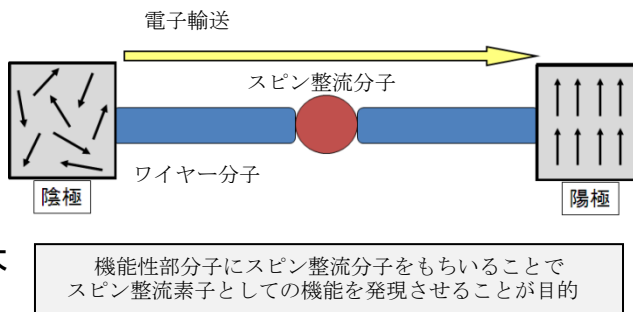


図2. 単一分子スピン整流素子の模式図.

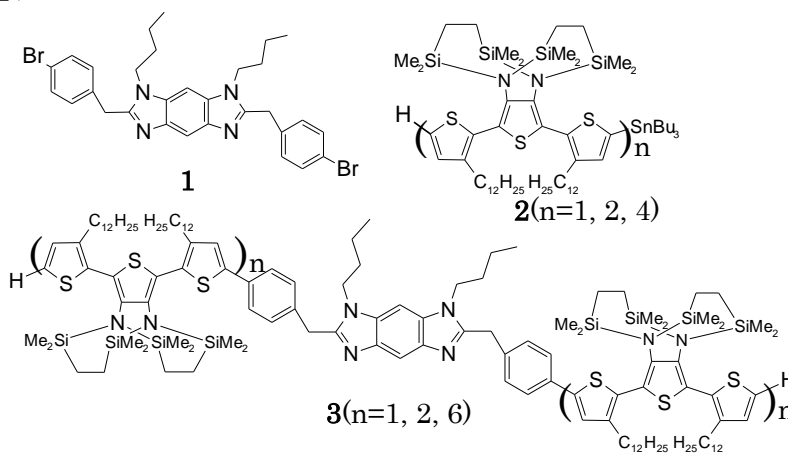


図3. 発光部位(1)とワイヤー部位(2)、ならびにそれらを連結した複合分子3.

スペクトル測定の結果、ワイヤーの鎖長が長くなるにつれてワイヤー部位由来の吸収バンドが長波長シフトする一方、中央の発光部位由来の吸収バンドの波長が変化しないことから発光部位とワイヤー部位の間で $\pi$ 共役は分断されていることがわかった。以上の結果から複合分子では、発光部位の両端にトンネル接合を有し、ワイヤー部位の鎖長を伸ばすことでホール輸送能が上がることを期待される。

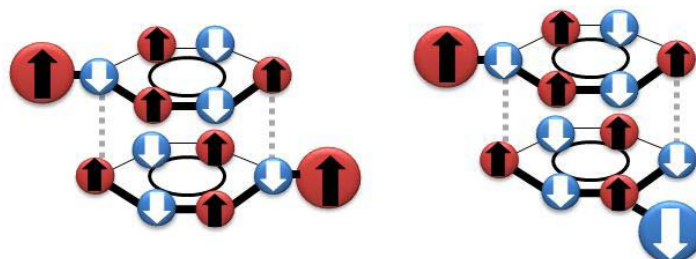


図 4. スピン分極の模式図。

分子 4、5 はスピン分極が積層したベンゼン環を介して伝達することを用いて、ジアニルアミン部位の結合様式の違いにより二つの窒素上に発生するラジカルスピンの向きを制御できるスピン制御部位と考えられる(図 4、5、6)。

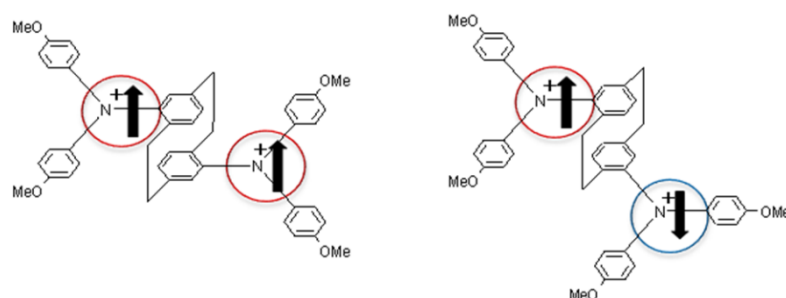


図 5. 分子 4、5 を 2 電子酸化した時のラジカルスピンの様子。

したがって、2 電子酸化時に分子 4 は三重項状態、分子 5 は一重項状態となることが予想される。また、この分子をワイヤー分子と連結した分子 6 はスピン整流素子としての機能が期待される(図 6)。現在までに分子 4、5 の合成に成功した。今後は分子 4、5 の反応収率の向上と大量合成に取り組むとともに、酸化電位、酸化状態における電子状態、 $\pi$ 共役長を調べるために電気化学測定、ESR 測定、紫外・可視吸収スペクトル測定を実施した上で、複合分子 6 の合成へと進む予定である。

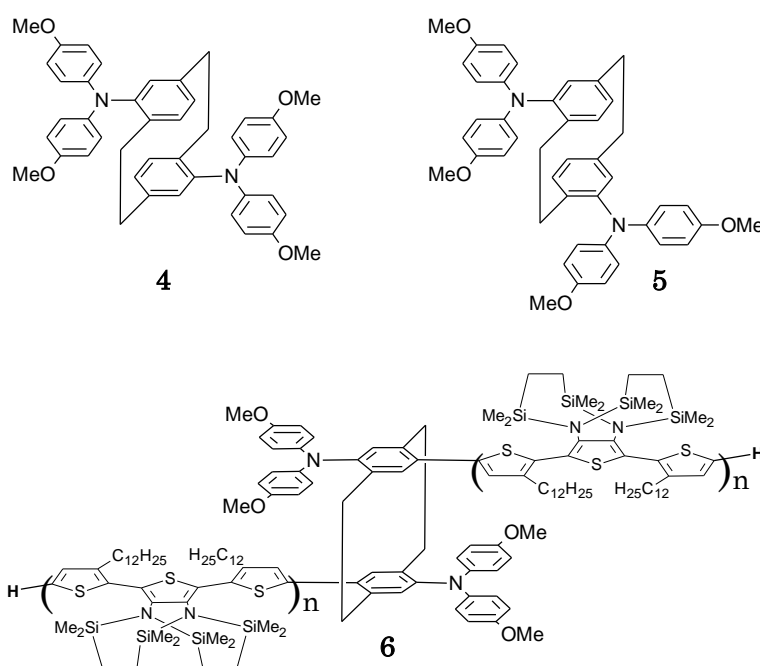


図 2. 結合様式の異なるシクロファン型ビストリフェニルアミン 4 と 5、ならびにワイヤー部位と連結した複合分子 6。



4P063

## チップ増強ラマン散乱と顕微ラマンイメージングを用いたポリマーナノコンポジットの界面における分子間相互作用の研究

(関西学院大理工<sup>1</sup>, 産総研四国センター<sup>2</sup>, ESPCI<sup>3</sup>, UNISOKU<sup>4</sup>) 鈴木 利明<sup>1</sup>, 北濱 康孝<sup>1</sup>, 佐藤 春実<sup>1</sup>, 伊藤 民武<sup>2</sup>, ボコブザ リリアン<sup>3</sup>, 三浦 健<sup>4</sup>, 尾崎 幸洋<sup>1</sup>

### Tip-enhanced Raman scattering and microscope Raman imaging study of intermolecular interaction in interface of polymer nanocomposites

(Kwansei Gakuin Univ.<sup>1</sup>, AIST<sup>2</sup>, ESPCI<sup>3</sup>, Unisoku<sup>4</sup>) Toshiaki Suzuki<sup>1</sup>, Yasutaka Kitahama<sup>1</sup>, Harumi Sato<sup>1</sup>, Tamitake Itoh<sup>2</sup>, Liliane Bokobza<sup>3</sup>, Takeshi Miura<sup>4</sup>, Yukihiko Ozaki<sup>1</sup>

#### 【序論】

ポリマーナノコンポジットは、ポリマーの性質を改善するためにポリマーにナノフィラーと呼ばれるナノ物質を混合したものである。ポリマーナノコンポジットでは、微量のナノ物質によって劇的にポリマーの性質が変化することから、この性質改善はポリマーとナノ物質界面での相互作用が大きく関与していると考えられている。ラマン散乱スペクトルは分子間の相互作用やポリマーの構造を議論するのに適している。そこで、顕微ラマン散乱測定法と、より空間分解能が高いチップ増強ラマン散乱法を用いて界面での測定を試みる。フィラーとしてカーボンナノチューブを用いたナノコンポジットのラマン散乱測定を行い、スペクトルの変化から相互作用の様子について議論を行った。また、より空間分解能が高いチップ増強ラマン散乱法を用いて界面での測定を行った。

#### 【実験】

ナノコンポジットは、スチレンブタジエンゴム/多層カーボンナノチューブのナノコンポジットと、ポリジメチルシラン/多層カーボンナノチューブ (PDMS/MWCNT) のナノコンポジットを用いた。

ラマンスペクトルは、Ar レーザーの 514nm のレーザーを光源にした顕微ラマン装置で測定を行った。チップ増強ラマン散乱はサンプルの上方から光を照射して広報散乱を測定する反射型 TERS 装置を用いて測定した。TERS 測定には銀をコーティングしたタングステンの針を付けたチューニングフォークをプローブとして使い、514nm の励起光を用いて測定を行った。

#### 【結果と考察】

SBR/MWCNTs の表面各点においてラマンスペクトルを測定した結果からは、MWCNTs 由来のシグナル( 1581 cm<sup>-1</sup>:G-band, 1347 cm<sup>-1</sup>:D-band)と、SBR 由来のシグナル( 3064 cm<sup>-1</sup>:aromatic C-H,

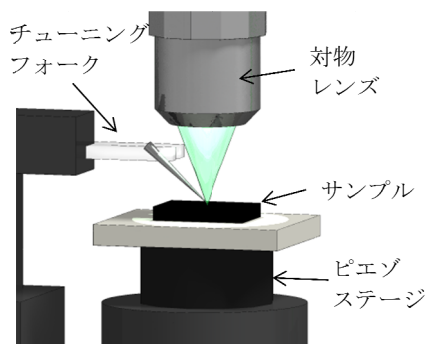
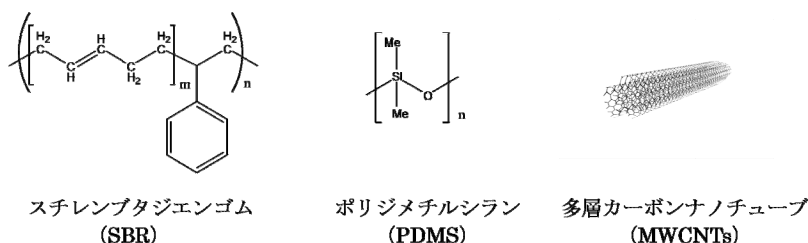


Figure 2. Schematic representation of the TERS spectrometer.

2990  $\text{cm}^{-1}$ : Vinyl, 1662  $\text{cm}^{-1}$ : Trans C=C, 1638  $\text{cm}^{-1}$ : cis C=C) が観測された。各点におけるスペクトルの変化は小さかった。MWCNTs シグナルの強度変化を用いた顕微ラマンのイメージング測定の結果からは MWSNTs の分散に由来すると思われる変化が観測されたが、その変化量はわずかで大きな違いは観測できなかった。AFM の形状との比較も行ったが、表面の構造との関連性は低かった。

SBR/MWCNTs の表面各点において TERS スペクトルを測定したところ、各点でのスペクトル形状に大きな変化が現れた (Figure 3)。MWCNTs 由来のシグナル (1581  $\text{cm}^{-1}$ :G-band, 1347  $\text{cm}^{-1}$ :D-band) は、シグナルが観測される点と観測されない点が現れた。MWCNTs 由来のピークの変化は、おもにフィラーのナノコンポジット中での分散度合いを表すものと考えられる。また、SBR の TERS スペクトルと比較すると、ビニル基に由来するバンドと芳香族 C-H のバンドの強度比率が場所によって大きく変化することがわかった。MWCNTs のシグナルが大きいところでは芳香環 C-H のバンドが強く、それ以外の場所ではビニル基や C=C 二重結合に由来するバンドが強く観測され

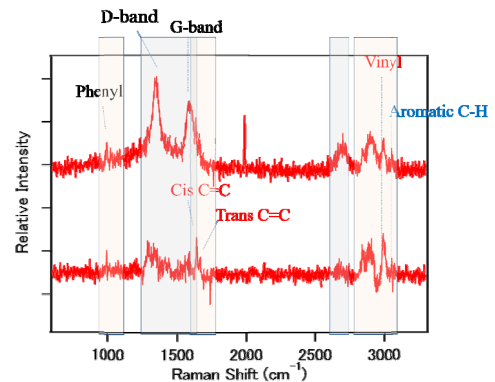


Figure 3. TERS spectra of SBR/MWCNT nanocomposites at each point

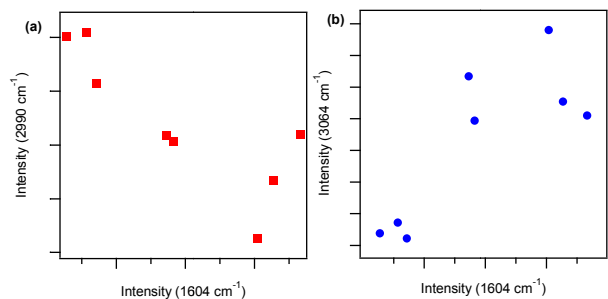


Figure 4. The peak intensity plot of (a) vinyl band (2990  $\text{cm}^{-1}$ ) vs G-band (1604  $\text{cm}^{-1}$ ) in TERS, (b) Phenyl band (3064  $\text{cm}^{-1}$ ) vs G-band (1604  $\text{cm}^{-1}$ ) in TERS

た。各バンドの強度をプロットすると、ポリマーの強度変化とカーボンナノチューブのシグナル量に関係があることが分かった (Figure 4)。この結果はポリマーナノコンポジット中では MWCNTs と SBR の界面で相互作用があり、SBR の構造が変化しているものをとらえたと考えられる。

シリコン系ポリマーナノコンポジットである PDMS/MWCNTs も同様にラマンスペクトルで検討を行った。Figure 5 に、純粋な PDMS のポリマーと 0.06phr 混合 PDMS/MWCNTs ポリマーナノコンポジットのラマンスペクトルを測定した結果を示す。

PDMS/MWCNT ポリマーナノコンポジットは、測定点によって PDMS に帰属されるシグナルと MWCNTs に帰属されるシグナルの強度比が変化した。これは、フィラーである MWCNTs の混合比が非常に少ないため、均一に分散していないことによるものと思われる。また、ポリマーナノコンポジット各点のスペクトルを比較すると、MWCNTs のシグナルが大きくなるにつれ、ポリマーのシグナルが低波数側にシフトしているのが確認された。このシフトはカーボンナノチューブとの相互作用にかかわるものと考えられる。

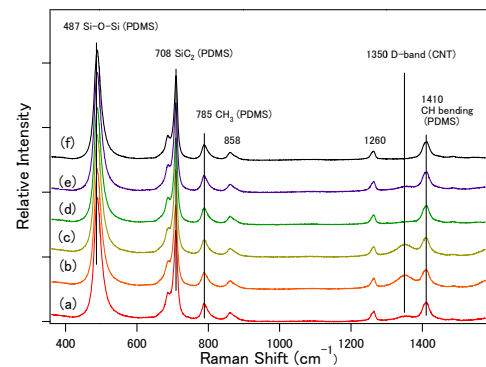


Figure 5. Raman spectra of 0.06phr PDMS/MWCNTs (a-e) and pure PDMS (f)

# 先端的非線形近接場光学顕微鏡の開発とそのナノ物質系への応用

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

## Development of advanced nonlinear near-field optical microscope and its application to nanomaterials

(<sup>1</sup>Waseda Univ, <sup>2</sup>JST PRESTO) Jun Oomura<sup>1</sup>, Kohei Imura<sup>1,2</sup>

【序】近年、ナノテクノロジーの発展とともに、ナノ構造体を微小空間で物性評価する重要性が増している。ナノ構造体は、光と強く相互作用し、非線形材料として有用である。ナノ構造体の非線形光学特性は、形状やサイズに依存する。このため、ナノ構造体の特性を正しく理解するためには、ナノ構造体を単一レベル、また高空間分解能で測定する必要がある。また非線形光学効果を効率的に励起するためには、励起光パルスが高時間分解能であることが必要である。ナノスケールでの非線形光学特性評価には、近接場光学顕微鏡に超短パルスレーザーを組み合わせた手法が適している。従来の開口型近接場光学顕微鏡による非線形光学計測では、光ファイバーで生じる群速度分散を補償し非線形現象を励起する必要がある。複数の励起光での励起を要する非線形光学過程では、波長ごとにパルス幅を補償する必要があり、その適用が制限されている。本研究では、パルス幅広がり低減を可能とする近接場光学顕微鏡を開発した。発表では、開発した顕微鏡の性能評価とナノ物質への応用について報告する。

【装置開発】超高速時間分解能を実現する近接場光学顕微鏡の開発を行なった。開発した近接場光学顕微鏡の概略図を図1に示す。装置は試料走査プローブ部(A)、集光部(B)、サンプルプローブ間距離制御部(C)の主に3つの部分から構成される。Aでは、試料走査プローブ部の直近にレーザー光が入射するファイバーカップラーを設置することでファイバー長1cm以下を可能とした。

Bの集光部では、サンプルからの透過光や散乱光を効率よく集光し分光器に入射させるため、開口数大きい対物レンズ(NA=0.9)を使用した。Cの距離間制御部では、一定周波数で振動している近接場プローブ先端がサンプル表面に接近すると、サンプルからシアフォースを受け振幅が小さくなる現象を利用した。側面からプローブ先端にフィードバックレーザーで照射し、光検出器で反射光を検出すること

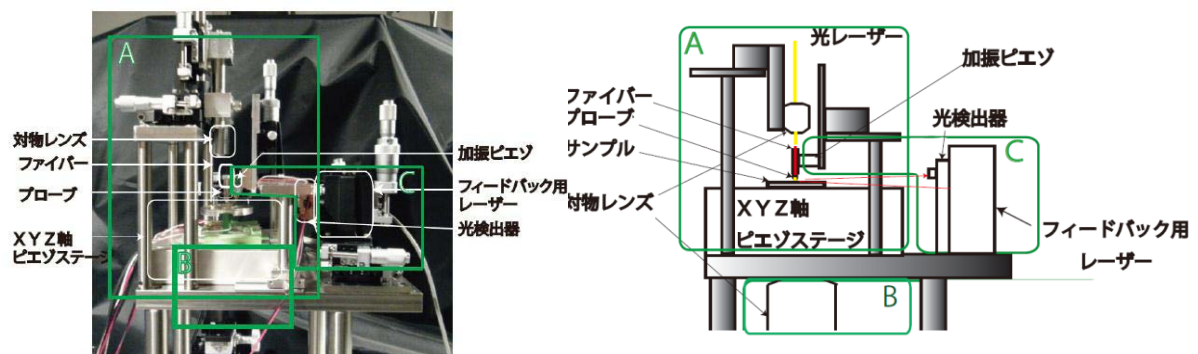


図1 製作した近接場光学顕微鏡(左)とその模式図(右). A:試料走査プローブ部, B:集光部, C:サンプルプローブ間距離制御部.

により、サンプルプローブ間の距離を制御した。フィードバックレーザーには波長  $1.31 \mu\text{m}$  の赤外レーザーを用いた。検出器には InGaAs フォトダイオードを使用し、微弱電流を増幅させるため、反転増幅回路を導入した。この回路では、外部からのノイズを削減するため、基板をコンパクトかつ両面設計を施した。

開発した装置の時間分解能を評価するため、近接場光学顕微鏡と類似の光学系を用いて、励起光パルスの自己相関測定を行った。

### 【結果と考察】

相関幅の測定には FEMTOCHROME 社の FR-103MN オートコリレーターを用いた。光ファイバーには Ge doped  $\text{SiO}_2$  シングルモードファイバーを用い、光源には Ti:sapphire レーザー、繰り返し周波数 80 MHz、パルス幅約 30 fs、スペクトル幅 780–840 nm を用いた。光ファイバー長を変化させて測定した自己相関幅の測定結果を図 2 に示す。図から、ファイバーの長さ 1 cm あたり約 50 fs の広がりがあることがわかる。

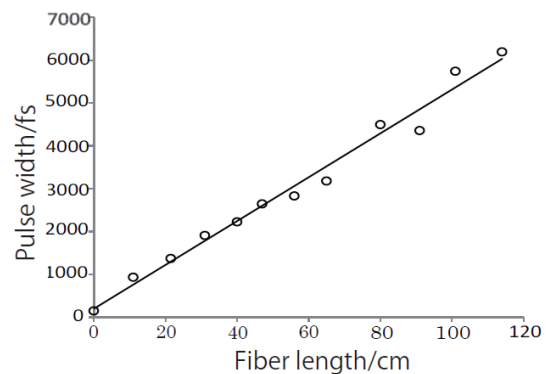


図 2 自己相関幅のファイバー長依存性

近接場光学顕微鏡において高時間分解能を実現するために、光ファイバー長が短いことが本質的に重要である。従来の装置ではファイバーカップラーと近接場光学顕微鏡は空間的に離れた位置に設置するため光ファイバー長 20 cm 以下にすることができない。ファイバー中をパルス光が伝搬するとパルス幅が広がるため、パルス幅を短く保つためにはファイバー長を短くする必要がある。新たに開発した装置では、ファイバー長 1 cm 以下を可能とし、従来の装置と比較してファイバー長を約 20 cm 縮めることができる。群速度分散補償を行わない場合、パルス幅で約 1 ps 短くできる。これにより、高いピーク強度を実現することができ、非線形光学測定に適していることが示唆される。

近接場光学顕微鏡では、表面形態像の測定が可能である。開発した近接場光学顕微鏡を用いて測定したテストターゲット(回折格子)の表面形態像を図 3(a)に示す。明部暗部は、それぞれ凸部凹部に相当し、回折格子の表面形態が概ね明瞭に測定できることが分かる。図 3(b)は図 3(a)白線 A-B のラインプロファイルである。図から凸部凸部の間隔が約  $3.0 \mu\text{m}$ 、高さが約 80 nm であることが分かる。一方、ノイズレベルが高く、更なる調整が必要である。開発した装置の性能改良や近接場非線形光学測定の結果については当日議論する。

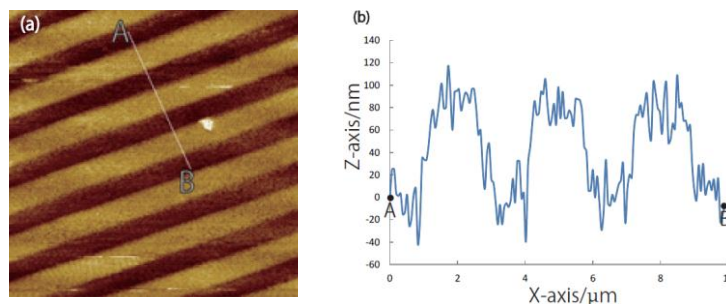


図 3 (a) 回折格子の表面形態像, 走査範囲:  $20\mu\text{m} \times 20\mu\text{m}$ , (b) 図(a)中の白線 A-B のラインプロファイル。

## 4P065

### 超短パルス (<20fs) 近接場顕微分光測定による金ナノ構造体の プラズモン位相緩和過程の観測

(分子研<sup>1</sup>, 総研大<sup>2</sup>, 早大・理工<sup>3</sup>, JST さきがけ<sup>4</sup>) 西山 嘉男<sup>1</sup>, Wu Hui Jun<sup>1,2</sup>,  
成島 哲也<sup>1,2</sup>, 井村 考平<sup>3,4</sup>, 岡本 裕巳<sup>1,2</sup>

### Observation of plasmon dephasing processes in gold nanostructures by near-field optical microscopy with ultrashort laser pulses (<20fs)

(Institute for Molecular Science<sup>1</sup>, The Graduate Univ. for Advanced Studies<sup>2</sup>, Waseda Univ.,  
School of Advanced Science and Engineering<sup>3</sup>, PRESTO, JST<sup>4</sup>) Yoshio Nishiyama<sup>1</sup>, Wu Hui  
Jun<sup>1,2</sup>, Tetsuya Narushima<sup>1,2</sup>, Kohei Imura<sup>3,4</sup>, Hiromi Okamoto<sup>1,2</sup>

[序] 貴金属ナノ構造体に現れるプラズモンは光増強効果・光閉じ込め効果を示すことから、そのナノスケールでの光応答には興味を持たれている。この点で回折限界を上回る空間分解能を持つ近接場光学顕微鏡(SNOM)は有用であり、これまで金ナノロッドを対象とした透過光強度・二光子誘起発光(TPI-PL)強度の空間マッピングではプラズモン波動関数が観測されている[1]。一方で、その位相緩和過程は非常に速く、時空間での光応答を明らかにする上では超短パルスを用いた近接場測定が重要となるが、近接場での超短パルス発生はプローブによる分散が大きいためにこれまでほとんど行われていない。本研究では、プラズモンの位相緩和過程(<20fs)と同程度の時間分解能をもつ超短パルス SNOM 装置を開発し、金ナノ粒子の位相緩和過程の観測を行った[2]。

[実験] 図1に、今回開発した超短パルス SNOM 装置を示す。Ti:Sapphire レーザーパルス (パルス幅 15fs, スペクトル幅 80nm) は用いるファイバークラウドにより大きな波長分散を受ける。そのため、プリズム対、回折格子対、可変形鏡を通過させることで分散の前補償を行った。可変形鏡の形状の最適化は、プローブ直下で BBO 結晶により二倍波 (SHG) を発生し、その信号強度が最大になるようフィードバックをかけることで行った。

[結果・考察] 図2に、可変形鏡の最適化後に得られた近接場光の SHG 自己相関信号を示す。この信号から、近接場光のパルス幅は 16fs と見積もられた。

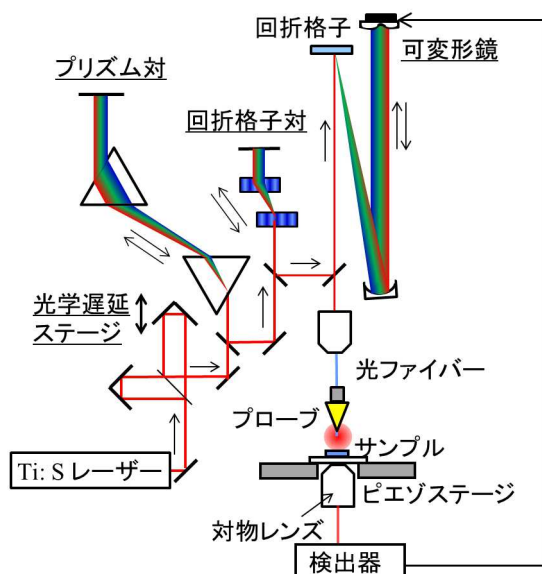


図1.  
超短パルス近接場測定システム

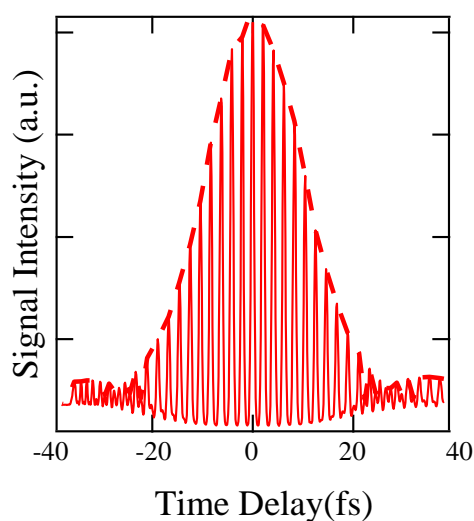


図2.  
近接場 SHG 相関信号。点線は信号の  
包絡線。

また、この装置を用いて電子線描画法により作成した金ナノディスクダイマー(図3)上での1点(×印)における TPI-PL 相関信号を測定した。(図4) その結果、信号の波形は SHG 自己相関信号に比べて広がっており(包絡線の相関幅: SHG→23fs、TPI-PL→25fs)、近接場測定においてプラズモンの光応答を時間領域でとらえることに成功した。観測される相関信号は入射場( $E_{\text{applied}}$ )とプラズモン応答( $\chi$ )の畳み込みにより以下のように表される。

$$E_{\text{plasmon}}(t) = \int E_{\text{applied}}(t-t')\chi(t')dt'$$

$$I_{\text{TC-TPI-PL}}(\tau) = \int [E_{\text{plasmon}}(t) + E_{\text{plasmon}}(t+\tau)]^4 dt$$

プラズモンの時間応答が指数関数的に減衰すると仮定すると、得られた TPI-PL 相関信号からプラズモン位相緩和の時定数は 8fs と見積もられた。単一金ナノ微粒子の位相緩和時間は主に伝搬光を用いた光散乱の振動数領域測定によって行われているが、今回の測定したサンプルに近い特性のもの(アスペクト比の小さい金ナノロッド)では緩和時間は 6-11fs と報告されている[3]。この測定では空間を分解せず、微粒子全体としての応答を観測しているにもかかわらず、今回のディスクの値と類似している。この結果は、超短パルスのスペクトル帯域中に単一プラズモンバンドのみが存在するため、既報のロッドのモードと類似した特性の単一のモードを励起していることに起因するものと考えられる。講演では、位相緩和時間のマッピングを行うとともに、他のナノ構造体について測定を行った結果についても報告する予定である。

[1] H. Okamoto, K. Imura, Prog. Surf. Sci. (2009)

[2] H. J. Wu, et al. Appl. Phys. Express, 5, 062002 (2012).

[3] C. Sönnichsen, et al. Phys. Rev. Lett. (2002)

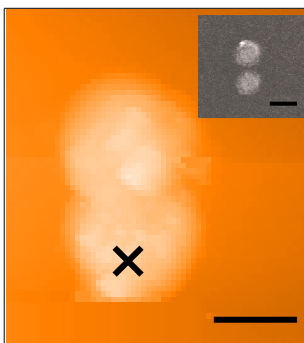


図3.

金ナノディスクダイマー(直径 400nm, 厚さ 40nm)の形状像。(挿絵は電子顕微鏡像)スケールバーの長さは 400nm。×印は TPI-PL 相関測定を行った箇所。

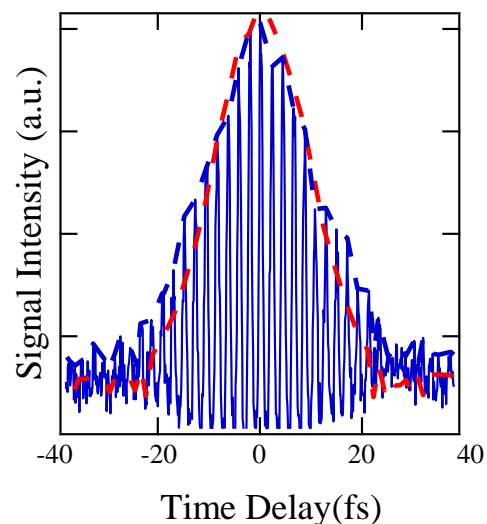


図4.

TPI-PL 相関信号。点線は包絡線。赤点線は SHG 信号の包絡線。

## イオン液体添加 PEG 中への金ナノ粒子調製における濃度・温度依存性

(千葉大院融合<sup>1</sup>・日大文理<sup>2</sup>・慶応大文<sup>3</sup>)加藤淳一<sup>1</sup>、畠山義清<sup>2</sup>、向井知大<sup>3</sup>、大西慧<sup>1</sup>、西川恵子<sup>1</sup>

## Temperature and Concentration Dependence in Synthesis of Gold Nanoparticles onto Ionic Liquid Added Polyethylene Glycol

(Chiba Univ., Nihon Univ., Keio Univ.)

Jun-ichi Kato<sup>1</sup>, Yoshikiyo Hatakeyama<sup>2</sup>, Tomohiro Mukai<sup>3</sup>, Kei Onishi<sup>1</sup>, Keiko Nishikawa<sup>1</sup>

【序】金ナノ粒子の調製法として、アルゴンイオンスパッタリングにより低蒸気圧液体中に調製する手法が報告されている<sup>[1-4]</sup>。最初にイオン液体を用いて報告された本手法は、副生成物のない金ナノ粒子を調製できることが利点である。我々のグループでは、イオン液体について研究<sup>[5-7]</sup>するとともに、室温で液体である低分子量ポリエチレングリコール (PEG) 中への金ナノ粒子調製について報告した<sup>[4]</sup>。本調製手法では調製時、および調製後の PEG 温度を変えることで粒径分布の制御が可能である。我々はより粒径の均一な粒子を得るため、添加物としてイオン液体、末端チオール化 PEG を加えての調製を試みてきた。

これまでの研究で、PEG 中への金ナノ粒子調製において、添加物種による粒径制御が可能であると判明した。しかし、その添加物種の濃度を変更した場合、粒径分布にどのような効果があるかについては明らかになっていない。今回、イオン液体および末端チオール化 PEG を添加し、スパッタ法による金ナノ粒子調製を行った。その際、濃度が粒径に与える効果について議論する。

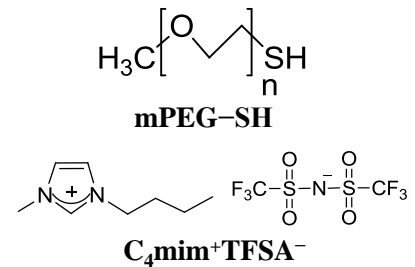


Fig.1 添加した安定化剤の分子構造

【実験】平均分子量 400, 600 の PEG に対して、末端にチオール基を有する PEG (平均分子量 566)、1-butyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)amide (C<sub>4</sub>mim<sup>+</sup>TFSA<sup>-</sup>)を添加した。各添加物の構造は Fig. 1 に示した。mPEG-SH 濃度は 1.5, 5, 10, 20, 40 mM となるようにした。イオン液体濃度はイオン液体のモル分率を 0, 0.04 (80 mM), 0.25, 0.5, 1 とした。スパッタ後の

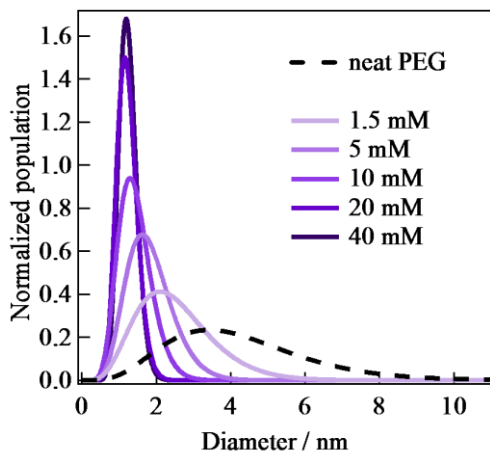


Fig. 2 mPEG-SH 添加 PEG 中に調製された金ナノ粒子の粒径分布

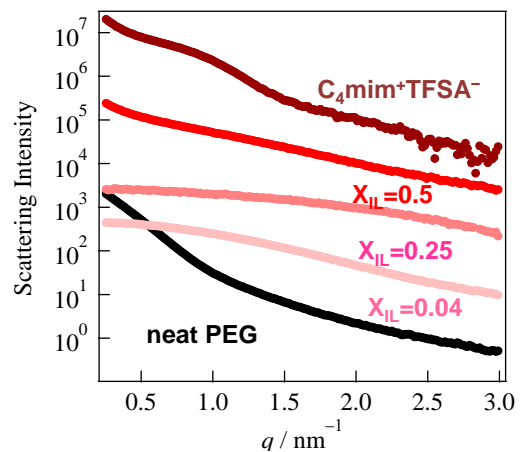


Fig. 3 各添加濃度における SAXS 散乱プロファイル

金濃度は約 40 mM であることが分かっている。PEG の温度を 22°C から 60°C まで変化させ、アルゴンイオンスパッタリングを行った。得られた金ナノ粒子の粒径は、小角 X 線散乱(SAXS)測定により同定した。また、紫外可視吸収分光測定、透過型電子顕微鏡観察も行った。

【結果・考察】スパッタにより調製された金ナノ粒子について、SAXS 測定より得られた散乱プロファイルにフィッティングを行い、粒径分布を導出した。mPEG-SH の濃度を変えて得られた金ナノ粒子の粒径分布を Fig. 2 に示した。横軸が粒径、縦軸が粒子の割合を示しており、各面積は 1 に規格化されている。mPEG-SH 添加濃度を変えた場合には、添加濃度が增大するにつれ粒径が減少し、分布幅も減少していることがわかる。また、粒径分布は mPEG-SH 濃度 20 mM 以降、ほぼ同様の結果を示す。mPEG-SH を加えた場合、粒径は添加物濃度に伴い変化し、ある濃度で一定の粒径分布を得ることがわかる。

次に  $C_4mim^+TFSA^-$  を加えて調製した際の結果を示す。Fig. 3 に 50 °C で調製した場合の各  $C_4mim^+TFSA^-$  濃度における散乱プロファイルを示した。横軸は散乱パラメータ  $q$  の大きさ、縦軸が散乱強度であり、見やすいように各散乱プロファイルを定数倍して表示した。散乱プロファイルに濃度による変化があり、特に小角側での強度の変動が見られる。 $C_4mim^+TFSA^-$  モル分率 0.04(80 mM) であっても neat な PEG と比較しプロファイルが大きく変わっており、小角側の強度が低下している。これは粒子サイズの減少を示している。また、mPEG-SH を添加して調製した場合、粒径分布はある濃度以降変化しないのに対し、 $C_4mim^+TFSA^-$  濃度を変えて調製した場合、モル分率 0.04(80 mM) 以降も散乱プロファイルの変化があり、粒径分布は mPEG-SH 添加の場合と異なり一定でないと思われる。さらに、モル分率 0.5 で調製した場合においても、 $C_4mim^+TFSA^-$  単独の場合とプロファイルが異なることから、添加に伴い  $C_4mim^+TFSA^-$  が粒径に与える効果に変化していると示唆される。

このイオン液体単独とは異なる安定化効果は、PEG 鎖とイミダゾリウムカチオンとの相互作用<sup>[8]</sup>に起因すると予想される。イオン液体中での金ナノ粒子は、アニオンと金表面の相互作用、およびカチオンとアニオンの相互作用により、安定化されていると考えられる。本条件ではカチオンが PEG 鎖とも相互作用をしている結果、アニオンの金ナノ粒子を安定化する効果が、イオン液体単独に比べて増大したと考えられる。

mPEG-SH および  $C_4mim^+TFSA^-$  の PEG 添加効果において、顕著な粒径制御効果が明らかとなった。しかし、これら 2 つの濃度効果は変化の様子が大きく異なる。講演では更なる濃度効果解明のため、アニオンを変更した  $C_4mim^+BF_4^-$  についても議論する。

[1]T. Torimoto, K. Okazaki, T. Kiyama, K. Hirahara, N. Tanaka, S. Kuwabata, *Appl. Phys. Lett.*, **2006**, 89, 243117.

[2]H. Wender, L. F. Oliveira, A. F. Feil, E. Lissner, P. Migowski, M. R. Meneghetti, S. R. Teixeira, J. Dupont, *Chem. Commun.*, **2010**, 46, 7019.

[3]Y. Shishino, T. Yonezawa, S. Udagawa, K. Hase, H. Nishihara, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2011**, 50, 703.

[4]Y. Hatakeyama, T. Morita, S. Takahashi, K. Onishi, K. Nishikawa, *J. Phys. Chem. C*, **2011**, 115, 3279.

[5]Y. Hatakeyama, M. Okamoto, T. Torimoto, S. Kuwabata, K. Nishikawa, *J. Phys. Chem. C*, **2009**, 113, 3917.

[6]Y. Hatakeyama, S. Takahashi, K. Nishikawa, *J. Phys. Chem. C*, **2010**, 114, 11098.

[7]Y. Hatakeyama, K. Onishi, K. Nishikawa, *RSC Adv.*, **2011**, 1, 1815.

[8]S. Luo, S. Zhang, Y. Wang, A. Xia, G. Zhang, X. Du and D. Xu, *J. Org. Chem.*, **2010**, 75, 1888.



4P067

## 金ナノクラスターの顕微分光研究

(早大院<sup>1</sup>・JST さきがけ<sup>2</sup>) 大瀬戸彬<sup>1</sup>, 井村考平<sup>1, 2</sup>

### Near-field optical spectroscopy of gold nanoclusters

(<sup>1</sup>Waseda Univ, <sup>2</sup>JST PRESTO) Akira Oseto,<sup>1</sup> Kohei Imura<sup>1, 2</sup>

【序】 一般に 2 nm 以下の微粒子は、ナノクラスターと呼ばれ、構成原子の減少にともないエネルギー準位が離散化し、磁性やプラズモン共鳴の消失、また蛍光収率の増大など、バルク固体とは異なる電子物性を示す。例えば半導体クラスターは、離散化したバンド間の光学遷移に由来したスペクトル幅の狭いシャープな発光を示す。一方、金ナノクラスターは、サイズにより比較的バンド幅の広い発光スペクトルを示す。金ナノクラスターは化学的に安定性が高く、生体内イメージングなど多様な発光色素としての応用が期待されている。近年、化学合成技術の進展により、サイズを規定したチオラート配位ナノクラスターの合成と、その物性評価が可能となってきた。フェニルエタンチオールが配位した金 38 量体クラスターは、可視域から近赤外域にブロードな発光スペクトルを示し、発光スペクトル形状の温度依存性から、発光メカニズムが検討されている。しかし、その解釈には不明な点があり、さらなる研究が必要である。本研究では、金ナノクラスターの発光メカニズムの解明を目的として、開口型近接場光学顕微鏡を用いて単粒子レベルでクラスターの発光計測を行なった。

【実験】金イオンの 2 段階還元に基づいた Brust 法<sup>1</sup>により、 $\text{Au}_{38}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{24}$  金ナノクラスターを合成した。クラスターのサイズおよび組成は、吸収分光測定、マトリックス支援レーザー脱離イオン化 (MALDI) 質量分析により決定した。クラスターの発光特性は、蛍光分光光度計を用いて評価した。次に、クラスターを含む溶液と 1% ポリビニルアルコールの混合溶液をガラス基盤上にスピコートし、近接場光学顕微鏡の測定試料とした。近接場測定では、近接場プローブ開口部より試料を光照射し、試料からの発光を対物レンズで集光後、分光検出した。蛍光の励起には、CW レーザー (波長 532 nm) を用いた。

【結果と考察】図 1 に、 $\text{Au}_{38}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{24}$  クラスターのトルエン溶液の蛍光スペクトルの測定結果を示す。蛍光スペクトルはブロードであり、そのスペクトル特性は既報のスペクトル形状と概ね一致する。図 2 に、励起波長 532 nm で測定した  $\text{Au}_{38}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{24}$  クラスターの近接場蛍光励起イメージを示す。図 2 の観測波長は、(a) 840~850 nm, (b) 1020~1030 nm である。図 2 (a, b) の比較から、観測波長によりコントラストの違いが見られる点が複数存在する。例えば、図中の点 I では、短波長側で弱い発光が検出される一方、長波長側では強い発光が見られる。逆に II では、短波長側で強い発光が検出され、長波長側で弱い発光が見られる。図 3 (a, b) に、それぞれ図 2 中の点 I, II における近接場蛍光スペクトルの測定結果を示す。図 3 (a, b) とともに、波長 900 nm 近傍に強いピークが観測される。図 3a では主ピークに加えて、波長 1000 nm 付近に、図 3b では 800 nm 付近に別のスペクトル成分が認められる。各スペクトル

ル成分をガウス関数で近似しスペクトル分解した結果を緑線で示す。蛍光励起イメージ観測されるコントラストの違いは、これらのスペクトル成分の寄与の違いを反映している。単一のクラスターにおいて、このように複数の蛍光成分が観測される理由として、クラスターをガラス基板表面に分散したことで周囲の環境が不均一になること、試料中に複数の発光種が混在している可能性の2つが考えられる。ピーク波長の位置が測定点の位置によらず、ほぼ一定であることから、前者の可能性は低いと考えられる。一方、 $\text{Au}_{38}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{24}$  ナノクラスターは、密度汎関数法による電子状態計算から、複数の構造異性体の存在が示唆されている<sup>2</sup>。サイズの大きいクラスターでは、構造異性体が電子顕微鏡により実際に確認されていることから、図2で観測された複数のスペクトル成分は、 $\text{Au}_{38}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{24}$  ナノクラスターの構造異性体に起因することが示唆される。

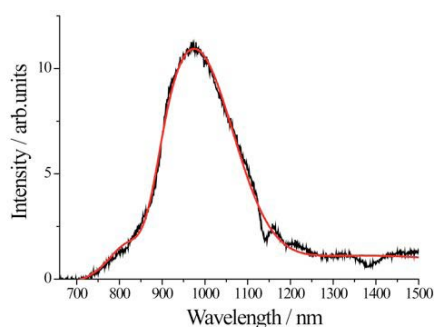


図 1.  $\text{Au}_{38}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{24}$  クラスターのトルエン溶液の蛍光スペクトル。励起波長: 532 nm。

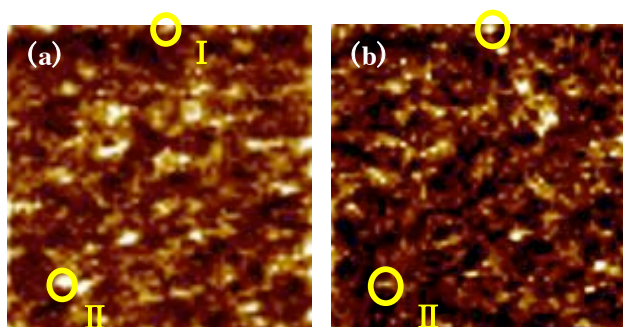


図 2. 励起波長 532 nm で測定した  $\text{Au}_{38}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{24}$  クラスターの蛍光励起イメージ。イメージサイズ:  $8.5 \mu\text{m} \times 8.5 \mu\text{m}$ 。検出波長: (a) 840~850 nm, (b) 1020~1030 nm。

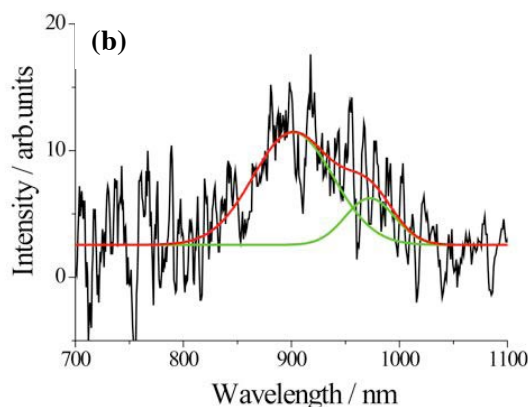
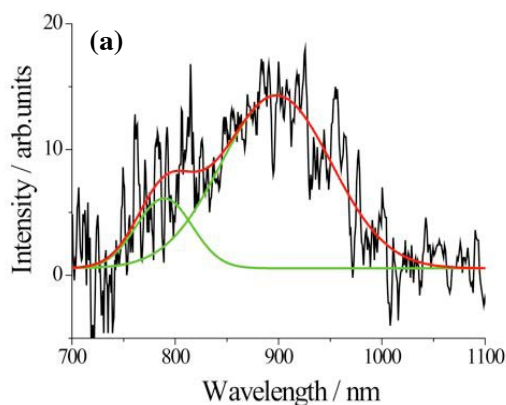


図 3.  $\text{Au}_{38}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{24}$  クラスターの近接場蛍光スペクトルの測定結果。測定位置(a): 図2中の点I, (b): 図2中の点II。緑線は、スペクトル分解して得られるスペクトル成分。赤線はスペクトル成分の和。

$\text{Au}_{25}(\text{SC}_2\text{H}_5\text{Ph})_{25}$ ,  $\text{Au}_{102}(\text{p-MBA})_{44}$  クラスターを合成し、それらの蛍光スペクトル分析を進めている。サイズの異なるクラスターの蛍光解析から、金ナノクラスターの発光メカニズムの詳細を検討する計画である。

## 参考文献

1. H. Qian, Y. Zhu, R. Jin, *ASC Nano* **2009**, 3, 3795. .
2. L. A. Olga, H. Tsunoyama, T. Tsukuda, H. Hakkinen, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 8210.

## 希ガス中グラファイトレーザーアブレーションによるポリインの生成

(首都大院・理工<sup>1</sup> 近畿大院・総合理工<sup>2</sup>)杉本寛征<sup>1</sup>, 兒玉健<sup>1</sup>, 城丸春夫<sup>1</sup>, 和田資子<sup>2</sup>, 若林知成<sup>2</sup>, 阿知波洋次<sup>1</sup>

## Polyene formation by laser ablation of graphite in rare gas environment

(Tokyo Metropolitan Univ.<sup>1</sup> Kinki Univ.<sup>2</sup>)H. Sugimoto<sup>1</sup>, T. Kodama<sup>1</sup>, H. Shiromaru<sup>1</sup>, Y. Wada<sup>2</sup>, T. Wakabayashi<sup>2</sup>, Y. Achiba<sup>1</sup>

【序論】偶数個の sp 炭素原子で構成される一次元分子はポリインと呼ばれ、炭素骨格全体に広がる共役  $\pi$  電子に由来する特異的な電気的性質や磁氣的性質の発現が期待されている。ポリインは反応性が高いが、有機溶媒中では安定に存在することができる。近年、ポリインは専らヘキサンなどの溶媒中でのグラファイトのレーザーアブレーションにより合成されているが<sup>1)</sup>、溶媒に由来する水素原子が高密度で存在するため、長鎖ポリインの生成が阻害されている可能性がある。また、溶媒中の生成物にさらにレーザーが照射されることが、ポリインの生成過程を複雑にしている<sup>2)</sup>。そこで本研究ではそれらの溶媒の寄与を無くすため、希ガス中でグラファイトのレーザーアブレーションを行った。生成した炭素クラスターを有機溶媒中に捕集し、その溶媒の紫外吸収スペクトルを測定することによりポリインの収量やサイズ分布を得た。

【実験】図 1 に実験装置概略図を示す。ガラス製のバイアルに溶媒として n-ヘキサンをいれ、液面から離してグラファイト板を固定した。バイアルの液面までを約  $-90^{\circ}\text{C}$  のメタノールに浸して冷却し、ヘキサンの蒸気圧を下げた (1 Pa 程度)。バイアル中に Ar または He を流しながら、グラファイト板に Nd:YAG レーザー (波長 532 nm、繰り返し周波数 10 Hz、出力 2.0 W、照射スポット径 10 mm) を照射し、アブレーションを 10 分間行った。レーザー照射後、室温で溶液をろ過し、紫外吸収スペクトルを測定した。

【結果】図 2 に、Ar 中グラファイトレーザーアブレーションによって得られた溶液の紫外吸収

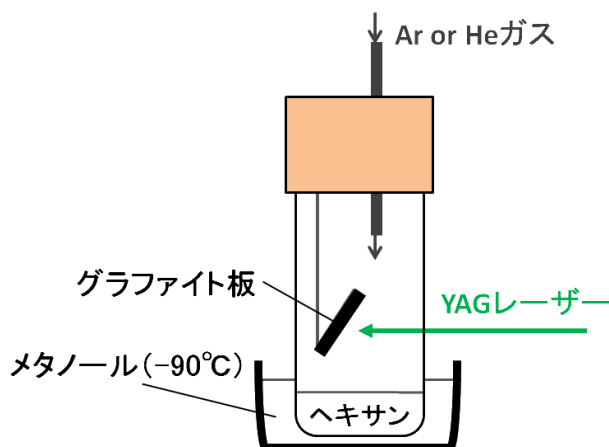


図 1 実験装置概略図

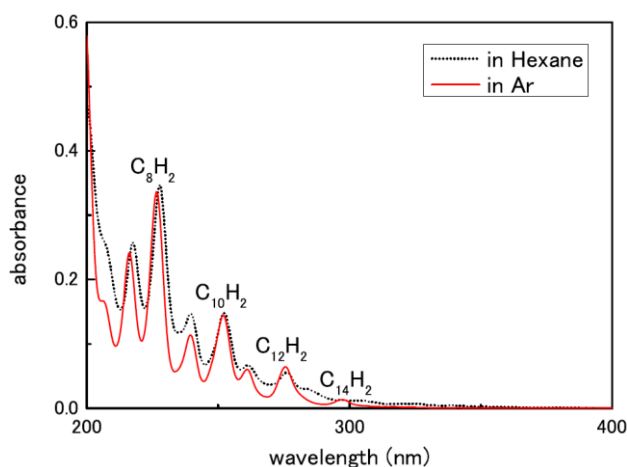


図 2 Ar 中グラファイトレーザーアブレーション生成物を捕捉した溶液 (in Ar) および、ヘキサン中のグラファイトレーザーアブレーション生成物 (in Hexane) の紫外吸収スペクトル

スペクトルを示す（図中、実線）。ピーク的位置、相対強度は既知のポリインのデータとよく一致し、ポリインが効率良く生成したことがわかった。ヘキサン中に分散したグラファイトパウダーへのレーザー照射の結果（図中、点線）と比較すると、ポリインのサイズ分布に大きな差はなく、収率はどちらもサイズの伸長とともに減少している。吸収スペクトルに現れるブロードな成分はポリイン以外の化学種によるものである。ヘキサン中レーザーアブレーションの結果と比較すると、Ar 中ではブロードな吸収を与える化学種が明らかに減少しており、ポリインがより選択的に生成していることが分かった。希ガス中で 10 量体以下の炭素クラスターが生成する場合は、直鎖クラスターが優先的に生成することが知られている。これらのクラスターの両端が水素によって終端されて安定化するため、ポリイン生成の選択性が上がったと考えられる。

希ガスを He に変えて実験を行った結果を図 3 に示す。図 2 と同様にヘキサン中での結果を点線で示している。He 中レーザーアブレーションにおいてもポリインの特徴的な吸収ピークが見られ、ポリインの生成を確認したが、Ar 中やヘキサン中の結果と比較して収量が少なかった。また繰り返し実験において、ポリインの収量は大きく変動した。He は Ar ほどプラズマの閉じ込め効果がないため、クラスターの捕集効率が低くなったためと考えられるが、炭素クラスター成長自体の違いによる可能性もあり、検討が必要である。

本実験の条件ではクラスターの生成領域にヘキサン分子がわずかに存在しており（希ガスに対して  $10^{-4}$ ~ $10^{-5}$  程度）、気相中で水素終端されている可能性もある。このため、ヘキサン分子が存在しないように実験装置を改良し完全希ガス雰囲気下でレーザーアブレーションを行っている。また、希ガスに輸送されたアブレーション生成物を溶媒に補足して吸収スペクトルを測定したところ、マクロ量のフラレン ( $C_{60}$ ) が含まれていることがわかったので、その結果についても報告する予定である。

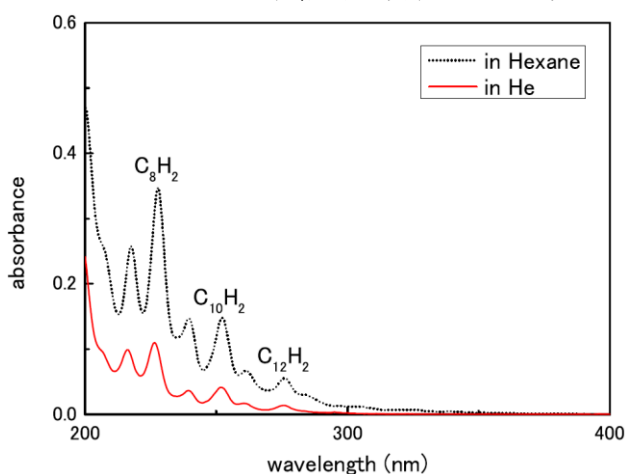


図 3 He 中グラファイトレーザーアブレーション生成物を捕捉した溶液 (in He) および、ヘキサン中のグラファイトレーザーアブレーション生成物 (in Hexane) の紫外吸収スペクトル

#### 【参考文献】

- 1) M.Tsuji et al., *Chem. Phys. Lett.*, 2002, **355**, 101.
- 2) T.Wakabayashi et al., *Carbon*, 2012, **50**, 47-56.

## 新奇アルミニウム酸化物クラスター $\text{Al}_{14}\text{O}^-$ , $\text{Al}_{15}\text{O}_2^-$ の構造と反応性

(東大院・理,<sup>1</sup> 慶大・理工<sup>2</sup>) 渡辺智美,<sup>1</sup> 角山寛規,<sup>2</sup> 山添誠司,<sup>1</sup> 佃達哉<sup>1</sup>

### Structure and Reactivity of New Magic Clusters of Aluminum Oxide $\text{Al}_{14}\text{O}^-$ , $\text{Al}_{15}\text{O}_2^-$

(Graduate School of Science, The University of Tokyo,<sup>1</sup> Faculty of Science and Technology, Keio University<sup>2</sup>) Tomomi Watanabe,<sup>1</sup> Hironori Tsunoyama,<sup>2</sup> Seiji Yamazoe,<sup>1</sup> Tatsuya Tsukuda<sup>1</sup>

【序】アルミニウムクラスター負イオン  $\text{Al}_n^-$  ( $n \neq 13, 23$ ) は、酸素分子と単一衝突条件下で反応させると、大きな発熱を伴いながらエッチングされることが知られている[1-3].



これに対して、幾何的・電子的閉殻構造を持つ魔法数クラスター  $\text{Al}_{13}^-$  や  $\text{Al}_{23}^-$  は、酸素分子に対して高い耐性を示す。また、 $\text{Al}_{13}^-$  は、酸素分子と会合体を形成し、電子移動によってこの酸素分子を活性化することが理論的に予想されている[3]。これらのことから我々は、 $\text{Al}_{13}^-$  が空気中においても安定であり、酸素分子を酸化剤とする酸化反応の触媒になりうるとの着想を得た。そこで本研究では、気体分子との多体衝突により冷却が起こる環境でのアルミニウムクラスターと酸素分子との反応性に対する知見を得るために、高圧のヘリウム雰囲気での  $\text{Al}_n^-$  と酸素分子の反応性を調べた。その結果、これまでに報告例のないアルミニウム酸化物クラスター ( $\text{Al}_{14}\text{O}^-$  および  $\text{Al}_{15}\text{O}_2^-$ ) を初めて検出した。これらの構造を光電子分光法と密度汎関数法により決定したので、安定性の起源とあわせて報告する。

【実験方法と計算手法】図 1 にクラスター生成部の模式図を示す。まず、Nd:YAG レーザーの第 2 高調波 (532 nm) を利用したレーザー蒸発法によって  $\text{Al}_n^-$  を生成した。次に、20%の酸素を含む 2 気圧のヘリウムガスを、 $\text{Al}_n^-$  の発生に同期させて反応セルに導入した。反応生成物の化学組成は飛行時間型質量分析法により決定した。さらに化学組成を選別した生成物に対して Nd:YAG レーザーの第 4 高調波 (266 nm) を照射し、磁気ボトル型光電子分光器を用いて光電子スペクトルを得た。また、密度汎関数法 B3LYP/6-31G\* による構造最適化によって、生成物の構造を推定した。さらに、得られた安定構造に対して垂直電子脱離エネルギー (VDE) を求めて実験値と比較した。

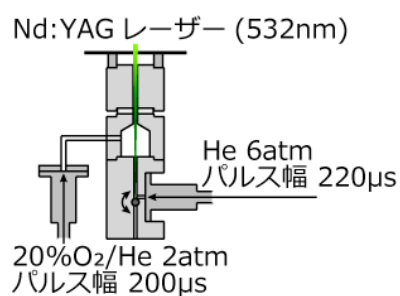


図 1. クラスター生成部の模式図.

【結果と考察】 $\text{Al}_n^-$  と酸素分子の反応前後の典型的な質量スペクトルを、図 2 に示す。反応後には、 $\text{Al}_{13}^-$  を除くすべてのクラスターのイオン強度が減少していることがわかる。このことは、多体衝突条件下においても、ほとんどのクラスターがエッチングされるのに対して、 $\text{Al}_{13}^-$  のみは酸素分子に対して高い耐性を示すことを表している。一方、生成物として酸化物イオン  $\text{Al}_n\text{O}_m^-$  を初めて検出し、 $\text{Al}_{14}\text{O}^-$  と  $\text{Al}_{15}\text{O}_2^-$  のイオン強度が特に大きいことを見いだした。 $\text{Al}_{14}\text{O}^-$  の光電子スペクトルを図 3 に示す。ガウス関数でフィッティングすることにより、VDE 値 ( $\text{VDE}_{\text{exp}}$ ) を 3.84 eV と決定した。密度汎関数法を用いて  $\text{Al}_{14}\text{O}^-$  の安定構造を探索し、得られた代表的な異性体構造を図 4 に示す。異性体 1 と 2 は正二十面体骨格の  $\text{Al}_{13}$  の頂点に対してそれぞれ OAl と AlO が結合した構造を持ち、異性体 3 は  $\text{Al}_{13}$  の面上に AlO が結合した構造を持つ。異性体間の相対的エネルギー

— ( $\Delta E$ ) と VDE の計算値 ( $VDE_{\text{cal}}$ ) を表 1 に示す.  $\Delta E$  を比較すると, 異性体 **1** が最も安定であることがわかる. 異性体 **1** の  $VDE_{\text{cal}}$  (3.27 eV) は実験値  $VDE_{\text{exp}}$  (3.84 eV) より小さいが, 同じ計算手法で求めた  $\text{Al}_{13}^-$  の  $VDE_{\text{cal}}$  (3.44 eV) が  $VDE_{\text{exp}}$  (3.75 eV [4]) を過小評価する傾向と矛盾しない. 以上の結果から,  $\text{Al}_{14}\text{O}^-$  は異性体 **1** の構造を持つと結論した.  $\text{Al}_{14}\text{O}^-$  における  $\text{Al}_{13}^-$  と OAI の結合エネルギーは 3.75 eV と見積もられた. この大きな結合エネルギーは,  $\text{Al}_{13}^-$  の HOMO-1 (図 5(a)) と AIO の SOMO (図 5(b)) から成る結合性軌道 (図 5(c)) と反結合性軌道 (図 5(d)) にそれぞれ 2 電子, 1 電子が収容されていることに起因する.

$\text{Al}_{15}\text{O}_2^-$  については,  $\text{Al}_{14}\text{O}^-$  (異性体 **1**) の OAI に対向するように, 新たな OAI が結合した構造が安定構造として得られた. ここで,  $\text{Al}_{14}\text{O}^-$  と OAI の結合エネルギーは 4.64 eV と見積もられた. OAI の結合エネルギーが  $\text{Al}_{14}\text{O}^-$  の場合よりも大きいのは,  $\text{Al}_{14}\text{O}^-$  の SOMO (図 5(d)) と AIO の SOMO (図 5(b)) から成る結合性軌道に 2 電子が収容されているためである.

$\text{Al}_{14}\text{O}^-$  と  $\text{Al}_{15}\text{O}_2^-$  が選択的に生成した理由は, ヘリウム雰囲気下での効果的な冷却に加え, これらが幾何的に安定な正二十面体を部分構造として持つことによるものと考えられる. すなわち,  $\text{Al}_n^-$  を空气中で酸素分子と反応させると,  $\text{Al}_{13}^-$  に加えて,  $\text{Al}_{14}\text{O}^-$  と  $\text{Al}_{15}\text{O}_2^-$  が安定種として生成される可能性がある. 今後は, これらの新奇イオン種  $\text{Al}_{14}\text{O}^-$ ,  $\text{Al}_{15}\text{O}_2^-$  と酸素分子との反応について検討する.

- [1] R. E. Leuchtner *et al.*, *J. Chem. Phys.*, **94**, 1093 (1991).  
 [2] B. T. Cooper *et al.*, *Chem. Phys. Lett.*, **284**, 401 (1998).  
 [3] R. Burgert *et al.*, *Science*, **319**, 438 (2008).  
 [4] C. Y. Cha *et al.*, *J. Chem. Phys.*, **100**, 995 (1994).

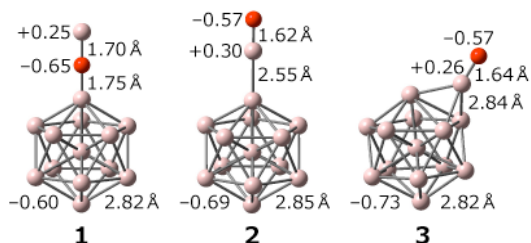


図 4.  $\text{Al}_{14}\text{O}^-$  の構造異性体.

表 1.  $\text{Al}_{14}\text{O}^-$  の相対的エネルギーと VDE 値.

	$\Delta E$	$VDE_{\text{cal}}$ (eV)	$VDE_{\text{exp}}$ (eV)
<b>1</b>	0.00	3.27	
<b>2</b>	1.93	3.39	3.84
<b>3</b>	1.79	2.78	

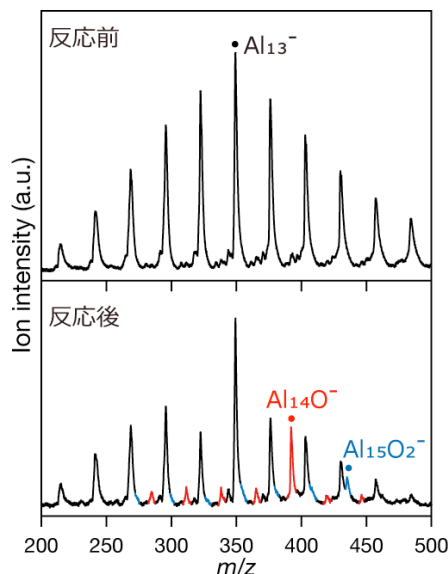


図 2.  $\text{Al}_n^-$  と酸素分子の反応前後の質量スペクトル.

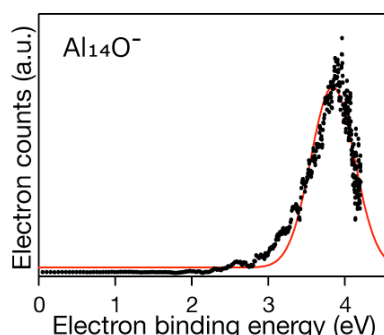


図 3.  $\text{Al}_{14}\text{O}^-$  の光電子スペクトル. 赤線はガウス関数でのフィッティング結果を示している.

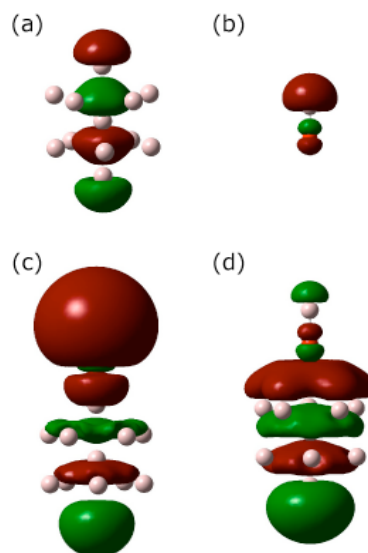


図 5. 分子軌道の形. (a)  $\text{Al}_{13}^-$  の HOMO-1, (b) AIO の SOMO, (c)  $\text{Al}_{14}\text{O}^-$  の HOMO-5, (d)  $\text{Al}_{14}\text{O}^-$  の SOMO.

Au<sub>11</sub> クラスターの一電子酸化反応

(茨城大学・理) 櫻井麻紀, 坂本瑛美子, 幕内悦代, 泉岡明

One-electron oxidation reaction of an Au<sub>11</sub> cluster

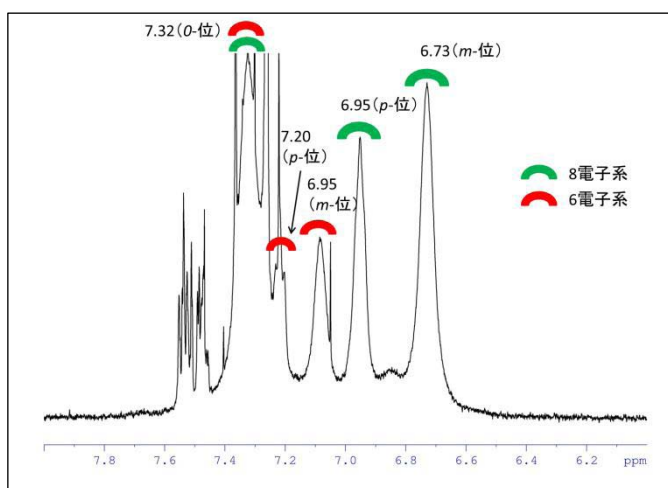
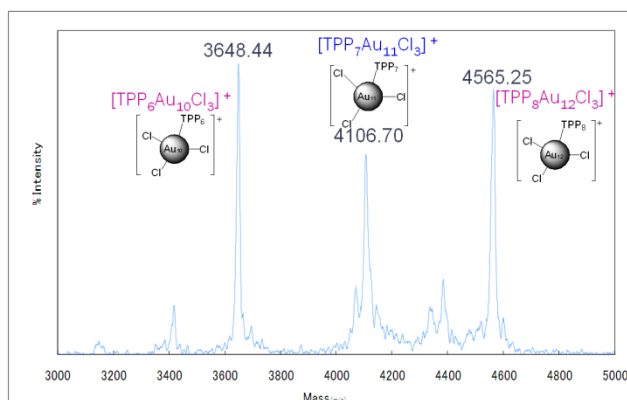
(Ibaraki Univ.) Maki Sakurai, Emiko Sakamoto, Etsuyo Makuuchi, Akira Izuoka

【序】近年、金クラスターの構造や反応性について様々な報告がなされている<sup>1,2)</sup>。金クラスターの電子的安定性は超原子軌道の観点から 6s 電子の総数が重要な要因であると考えられる<sup>3)</sup>。これまで報告されている安定なサブナノメータのクラスターは 6s 電子数が 6 個(6 電子系)や 8 個(8 電子系)の場合が多い。今回我々は、8 電子系の中性クラスター Au<sub>11</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>7</sub>Cl<sub>3</sub> を一電子酸化剤である NOBF<sub>4</sub> により酸化し、活性な 7 電子系のクラスターを生成させ、その反応性について検討した。

【実験】Au<sub>11</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>7</sub>Cl<sub>3</sub> は塩化メチレン-メタノール混合溶媒中で AuPPh<sub>3</sub>Cl を 1 当量の水素化ホウ素ナトリウムで還元し、クロロホルム中で攪拌した。粗生成物を塩化メチレン-ヘキサンで洗浄し得られた沈殿を THF に溶かし、静置すると赤橙色の沈殿として得た。この Au<sub>11</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>7</sub>Cl<sub>3</sub> を塩化メチレン中で懸濁させ 1 当量の NOBF<sub>4</sub> を添加した。

【結果と考察】Au<sub>11</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>7</sub>Cl<sub>3</sub> と NOBF<sub>4</sub> との生成物の <sup>1</sup>H-NMR スペクトルを図 1 に示した。生成物の化学シフトは δ = 6.73、6.95、7.09、7.22、7.32 ppm に 2 種類のクラスターに由来するブロードなシグナルが観測された。8 電子系クラスター [Au<sub>11</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>8</sub>Cl]<sup>+</sup> と 6 電子系クラスター [Au<sub>9</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>8</sub>]<sup>3+</sup> とそれぞれの化学シフトは 6.69 ppm (*m*-位)、6.93 ppm (*p*-位)、7.30 ppm (*o*-位) 及び、6.69 ppm (*m*-位)、6.93 ppm (*p*-位)、7.30 ppm (*o*-位) であり、これらの値を参考にして図 1 に示すように *m*-及び *p*-のフェニル水素が高磁場側に現れるシグナルを 8 電子系クラスター、低磁場側に現れるシグナルを 6 電子系クラスターに由来するものと帰属した。

一方、Au<sub>11</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>7</sub>Cl<sub>3</sub> の ESI-MS スペクトルにおいて 3648.4、4106.7、4565.3 (m/z) にピークが観測された。これらはそれぞれ [Au<sub>10</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>6</sub>Cl<sub>3</sub>]<sup>+</sup>、[Au<sub>11</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>7</sub>Cl<sub>3</sub>]<sup>+</sup> 及び

図 1 Au<sub>11</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>7</sub>Cl<sub>3</sub> と NOBF<sub>4</sub> の生成物の <sup>1</sup>H-NMR図 2 Au<sub>11</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>7</sub>Cl<sub>3</sub> の ESI-MS

$[\text{Au}_{12}(\text{PPh}_3)_8\text{Cl}_3]^+$ に由来するピークと帰属した。 $\text{Au}_{10}$  や  $\text{Au}_{12}$  クラスタが観測された原因として、質量分析測定の際  $\text{Au}_{11}(\text{PPh}_3)_7\text{Cl}_3$  (8 電子系) が酸化されて生成した  $[\text{Au}_{11}(\text{PPh}_3)_7\text{Cl}_3]^+$  (7 電子系) が不均化し、 $[\text{Au}_{10}(\text{PPh}_3)_6\text{Cl}_3]^+$  (6 電子系) と  $[\text{Au}_{12}(\text{PPh}_3)_8\text{Cl}_3]^+$  (8 電子系) のクラスタが生成したものと考えられる。

反応生成物の近赤外吸収スペクトルは  $6500\text{cm}^{-1}$  付近に極大吸収をもつブロードなシグナルが観測された。生成したこれらのクラスタの電子的性質を理解する目的でモデルクラスタとして、 $[\text{Au}_{10}\text{Cl}_3]^+$  と  $[\text{Au}_{12}\text{Cl}_3]^+$  の量子化学計算の結果を図 3 に示した。 $[\text{Au}_{10}\text{Cl}_3]^+$  の LUMO と  $[\text{Au}_{12}\text{Cl}_3]^+$  の HOMO はそれぞれクラスタの片側に大きな係数を有する超原子軌道が存在する。これらの軌道が接近した場合、2 つのクラスタ間で軌道相互作用が生じることが期待され、近赤外領域の吸収はクラスタ間の相互作用によるものと考えられる。

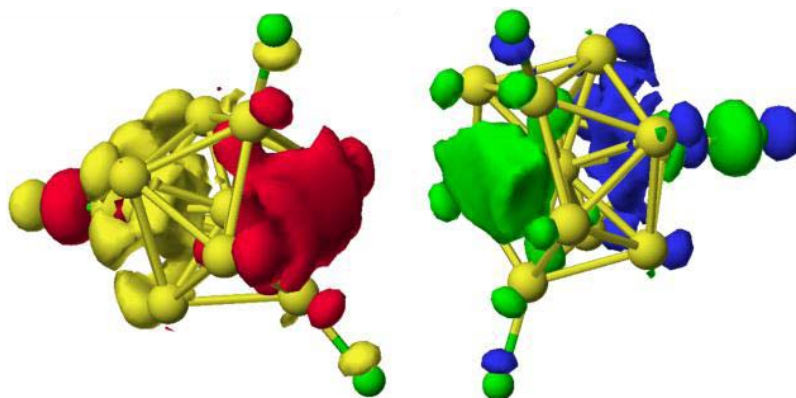


図 3  $[\text{Au}_{10}\text{Cl}_3]^+$  と  $[\text{Au}_{12}\text{Cl}_3]^+$  の LUMO と HOMO

クラスタ間の相互作用を確認する目的で生成物の TEM 像を観察した。図 4 は希釈した溶液から作製した試料の TEM 像で、1.6nm 以内で接近している二量体が数多く観察された。

本研究により  $\text{Au}_{11}(\text{PPh}_3)_7\text{Cl}_3$  の酸化反応を行うことで、不均化を伴いながら  $[\text{Au}_{10}(\text{PPh}_3)_6\text{Cl}_3]^+$  と  $[\text{Au}_{12}(\text{PPh}_3)_8\text{Cl}_3]^+$  が生成することと及びこれらのクラスタ間で相互作用の形成が認められた。閉殻クラスタを酸化して得られた開殻クラスタの反応はこれまでほとんど研究例がなく、本研究によって 7 電子系金クラスタの反応に関する重要な知見が得られた。

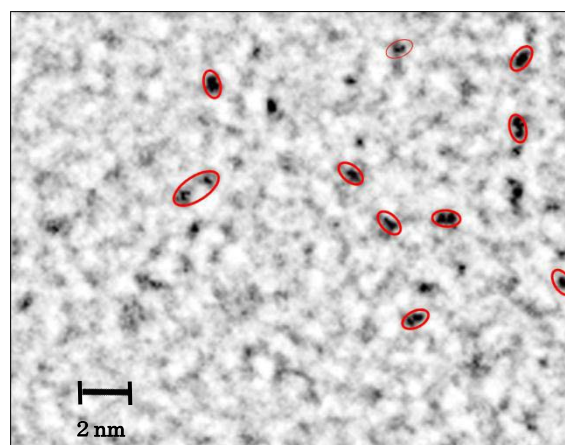


図 4 酸化生成物の TEM 像

謝辞 北海道大学(現東京大学)佃達哉教授及び渡辺智美様に ESI-MS を測定していただきましたことに感謝します。

1) Satoru Onaka *et al.*, *J. C. S. Dalton*, **1972**, 2286

2) Martin Schulz-Dobrick, Martin Jasen, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2007**, 633, 2326

3) Hannu Häkkinen, *Chem. Soc. Rev.*, **2008**, 37, 1847



4P071

## 近接場光学顕微鏡による酸化亜鉛マイクロ構造体の 励起モードの可視化

(早大理工<sup>1</sup>, JST さきがけ<sup>2</sup>) 武内麻未<sup>1</sup>, 井村考平<sup>1,2</sup>

### Visualization of excitation modes in a single ZnO micro structure by near-field optical microscope

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

【序】酸化亜鉛マイクロ構造体は、キャビティ効果により特異な光学特性を示すことが知られており、安全性や合成の簡単性から光学デバイスへの応用が期待されている。酸化亜鉛マイクロ構造体の光学特性を理解し制御するためには、構造体内部に励起される空間モードについての知見を得ることが重要である。空間モードを理解する上でモードの可視化は本質的であり、これまでに酸化亜鉛マイクロ構造体に励起される空間モードの可視化を試みた例はいくつか報告されているが、技術的な制限により明瞭な空間構造は得られていない。本研究では、高い空間分解能をもつ近接場光学顕微鏡を用いて酸化亜鉛マイクロ構造体に励起される空間モードの可視化を行った。さらに特異値分解によるデータの解析、サイズ依存性の測定から、可視化された空間モードの起源について考察した。

【実験】酸化亜鉛マイクロ構造体は、酢酸亜鉛二水和物、クエン酸三ナトリウム、水酸化ナトリウム水溶液を混合加熱し合成した<sup>1</sup>。このとき加熱時間を変化させて、異なるサイズの構造体を調製した。マイクロ構造体を水およびエタノールで洗浄後、ガラス基板に滴下し、さらにポリビニルアルコール水溶液をスピコートして測定試料を作製した。試料の光学特性は、開口型近接場光学顕微鏡を用いて評価した。近接場観察では、透過測定および二光子誘起発光測定を行い、光源にはそれぞれ、キセノンランプ、モードロックチタンサファイヤレーザーを用いた。

【結果と考察】図1に加熱合成した酸化亜鉛マイクロ構造体の走査型電子顕微鏡(SEM)像を示す。図から、ディスク型とドーナツ型の構造体が生成していることが分かる。詳しい解析により、端から中央に近づくにつれて厚みが増す構造になっていること、また直径は2~2.5  $\mu\text{m}$ 、厚みは1~1.5  $\mu\text{m}$ であることが分かった。

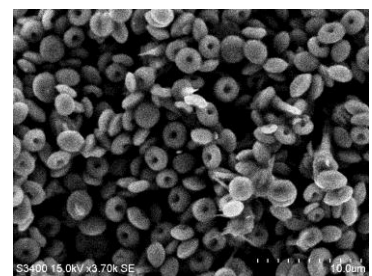


図1. 合成した酸化亜鉛マイクロ構造体の走査型電子顕微鏡(SEM)像。

図2(a)に、合成した酸化亜鉛マイクロ構造体のSEM像を示す。図から、マイクロ構造体の形状がディスクであり、その直径が約2.3  $\mu\text{m}$ であることが分かる。また表面形態測定から中央部の厚みは約1.2

$\mu\text{m}$ であることが分かる。図2(a)と同じ領域を、近接場光学顕微鏡を用いて測定した透過像を図2(b,c)に示す。観測波長はそれぞれ(b)761 nm, (c)812 nmである。図2(b,c)の明部では透過光が増強し、暗部では透過光が減少する。透過光の増強は、近接場プローブ開口付近に局在する近接場光が散乱され、ファーストフィールドで検出されることによる。透過光の減少は、試料による吸収および散乱による。図2(b,c)を比較するとディスクの中央部で像が顕著に変化していることが分かる。詳細な解析から、ディスク

中央(図 2(a)①)で測定した透過スペクトルには複数のピークが存在することが分かった。また観測されるイメージはピーク波長近傍において変化することが明らかとなった。得られた透過イメージの特徴的なパターンは、電磁場計算により定性的に再現される。以上の結果から、可視化される像は励起波長に共鳴するモードの空間構造を反映していると推測される。さらに、特異値分解により得られた固有値に対してイメージを作成したところ、固有値ごとに異なるイメージが得られた。このことは、可視化された像が共鳴モードの空間形状を反映するという上述の知見を強く支持する。

図 2 と類似の単一酸化亜鉛マイクロ構造体において二光子誘起発光スペクトルを測定した結果を図 3(a)に示す。発光スペクトルにおいて、波長 400 nm 付近に第二高調波(SH)の発生が確認できる。酸化亜鉛マイクロディスクの表面形態像および SH 像をそれぞれ図 3(b,c)に示す。図から、透過像と同様、SH 像でもディスク中央に明部が見られることが分かる。またこのイメージは励起波長 800 nm 付近での透過像と類似していることから、励起確率の空間分布を反映していると考えられる。

直径 1.3  $\mu\text{m}$  のマイクロ構造体の近接場測定を行ったところ、得られた近接場透過スペクトルの形状は直径 2.3  $\mu\text{m}$  のものと明らかに異なることが分かった。また観測される透過イメージのパターンにも違いが生じることが分かった。これらのことから励起される空間モードが、波長だけではなく構造体のサイズにも依存することが明らかとなっている。現在励起モードのサイズ依存性について検討を進めており、これにより励起モードの空間形状の物理的起源をより詳細に理解できると考えている。

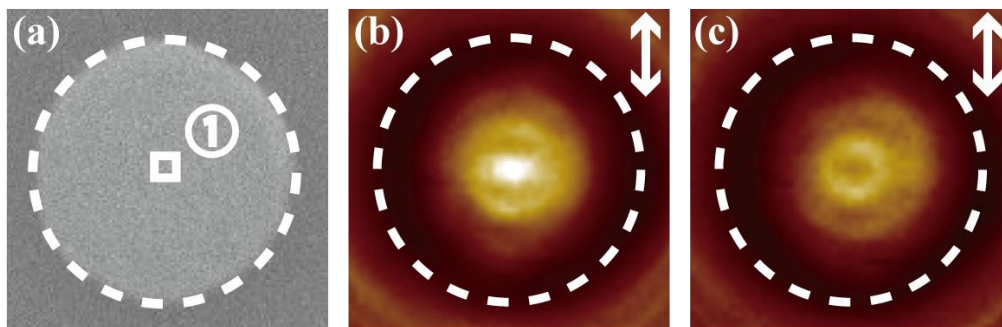


図 2. 酸化亜鉛マイクロ構造体の(a)SEM 像, (b,c)近接場透過像。観測波長: (b)761 nm, (c)812 nm。イメージサイズ: 2.8  $\mu\text{m}$   $\times$  2.8  $\mu\text{m}$ 。破線: 酸化亜鉛マイクロ構造体の概形。矢印: 出射の偏光方向。

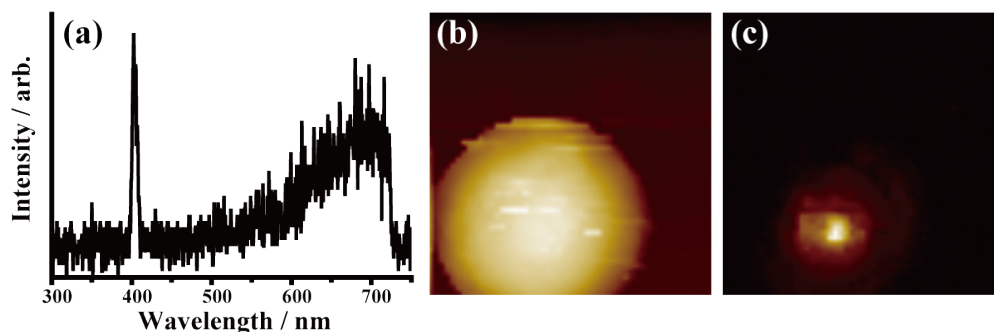


図 3. 酸化亜鉛マイクロ構造体の(a)二光子誘起発光スペクトル, (b)表面形態像, (c)SH 像。イメージサイズ: 5.1  $\mu\text{m}$   $\times$  5.1  $\mu\text{m}$ 。

【文献】 1. J. H. Zeng, B. B. Jin, Y. F. Wang, *Chem. Phys. Lett.* **472**, 90-95 (2009).

魔法数 $\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}$ の異原子置換体の合成と評価(東理大院総合化学<sup>1</sup>, 分子研<sup>2</sup>)棟方健太<sup>1</sup>, 大掛航<sup>1</sup>, 藏重亘<sup>1</sup>, 信定克幸<sup>2</sup>, 根岸雄一<sup>1</sup>Synthesis and characterization of foreign atom doped magic-numbered  $\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}$  cluster (Tokyo Univ. of Science, Institute for Molecular Science) Kenta Munakata<sup>1</sup>, Wataru Ohgake<sup>1</sup>, Wataru Kurashige<sup>1</sup>, Katsuyuki Nobusada<sup>2</sup>, Yuichi Negishi<sup>1</sup>

ナノテクノロジーの進展に伴い、機能的ナノ物質の探索、創製に関する研究が盛んに行われている。チオラート保護金クラスター ( $\text{Au}_n(\text{SR})_m$ ) は、そのようなナノ物質として大きな注目を集めている。なかでも、 $[\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}]^-$  は最も研究が行われているクラスターの一つである。 $[\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}]^-$  は、他のサイズのクラスターと比べて、溶液中での劣化及びチオールによるエッチング反応に対して高い安定性を示す。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、バルク金では見られない物理的/化学的性質を発現する。これらの特徴が  $[\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}]^-$  を機能的ナノ物質として魅力的にしている。

近年では、 $[\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}]^-$  に新たな性質を付与させることを目指し、 $[\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}]^-$  に異原子をドーピングしたクラスターについても、実験、理論の両面から数多く研究が行われている。そうした研究より、 $\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}$  にパラジウムを1個ドーピングすると、クラスターがより安定化することが明らかになった[1]。また、銀をドーピングしてゆくと、クラスターの電子構造や発光特性が連続的に変化することが明らかになった[2]。このように、異原子ドーピングは  $[\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}]^-$  の安定性や電子構造、物性に变化を与えることから、今後、 $[\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}]^-$  の高機能化の手段として広く活用されていくと予想される。しかしながら、これまで、異原子ドーピングされた  $\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}$  の合成例は、我々の知る限り、 $[\text{PdAu}_{24}(\text{SR})_{18}]^0$  と  $[\text{Ag}_n\text{Au}_{25-n}(\text{SR})_{18}]^-$  の2例に限られている。 $[\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}]^-$  の高機能化に対して明確な設計指針を得るためには、 $[\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}]^-$  に対する異原子ドーピングの知見を蓄積させることは重要である。

本研究は、 $\text{Au}_{25}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{18}$  に銅をドーピングした  $\text{Cu}_n\text{Au}_{25-n}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{18}$  について研究を行った。銅は金と同族の元素であるが、その原子半径 (1.17 Å) は金のそれ (1.34 Å) と比べ著しく小さい。本研究では、こうした特徴をもつ元素のドーピングは、ドーピング数やクラスターの電子構造にどのような影響を与えるのか、またそのドーピングサイトについて検討を行った[3]。

$\text{Cu}_n\text{Au}_{25-n}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{18}$  は、金属塩 (銅塩と金塩) と  $\text{PhC}_2\text{H}_4\text{SH}$  からなるポリマーを  $\text{NaBH}_4$  により還元することで合成した。この際、 $\text{HAuCl}_4$  と  $\text{CuCl}_2$  の濃度比は、24:1、22:3、もしくは20:5とした。生成物からアセトニトリルに溶解する成分を分離した後、ゲル浸透クロマトグラフィーにより  $\text{Cu}_n\text{Au}_{25-n}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{18}$  を分離した。 $[\text{HAuCl}_4]:[\text{CuCl}_2] = 24:1, 22:3, 20:5$  で合成された  $\text{Cu}_n\text{Au}_{25-n}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{18}$  をこれ以降それぞれ **1-3** と呼ぶ。

**1-3** の TEM 写真には、粒径が 1nm 程度の粒子のみが観測された。

**1-3** の XPS スペクトル中には、金と銅の両元素が観測され、**1-3** は金と銅の両元素を含んだクラスターであることが確認された。図1に **1-3** の負イオンモード MALDI 質量スペクトルを示す。いずれの質量スペクトル中においても、 $\text{Cu}_n\text{Au}_{25-n}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{18}$  に帰属されるピークのみが観測された。このことは、本実験手法により、 $\text{Cu}_n\text{Au}_{25-n}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{18}$  が高純度で合成されたことを示している。

含有される銅原子の数は、最初に加える銅イオンの相対的な量に依存して若干変化した (図1)。しかしながら、実験条件に依らず、 $\text{Cu}_n\text{Au}_{25-n}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{18}$  ( $n \geq 6$ ) は合成されなかった。こうした結果は、同族の銀をドーピングした  $\text{Ag}_n\text{Au}_{25-n}(\text{SR})_{18}$  に関する結果と対照的である[2]。銀 (1.34 Å) は金 (1.34 Å) と事実上同じ原子半径を有する。一方、銅 (1.17 Å) は金と比べて原子半径が小さい。それゆえ、銅のドーピングはクラスターの構造を大きく歪め、クラスターの不安定化に繋がるため、銀の場合とは対照的に、銅は  $\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}$  に5個程度までしかドーピングされなかったと解釈される。

図2(a)に、**2** と  $[\text{Au}_{25}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{18}]^-$  の光学吸収スペクトルを示す。 $\text{Cu}_n\text{Au}_{25-n}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{18}$  のスペクトル中においては、 $\text{Au}_{25}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{18}$  のそれと比べ、ピーク構造が全体的に低エネルギー側にシフトしている。このことは、銅

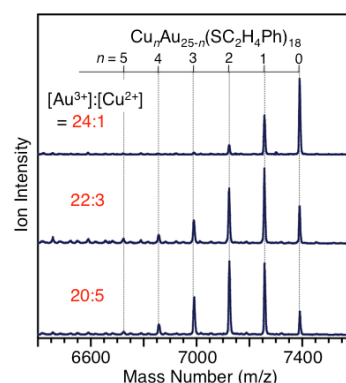


図1. **1-3** の MALDI 質量スペクトル

をドーピングするとクラスタの光学特性が変化することを示している。 $[\text{Au}_{25}(\text{SCH}_3)_{18}]^-$ に関する DFT 計算によると、 $[\text{Au}_{25}(\text{SCH}_3)_{18}]^-$ の光学吸収スペクトルに現れる 1.5-2.0 eV 付近のピークは、 $\text{Au}_{13}$  コアの  $\text{Au}6\text{sp}$  バンドからなる HOMO から  $\text{Au}_{13}$  コアの  $\text{Au}6\text{sp}$  バンドからなる LUMO への遷移に帰属される。2.2-3.0 eV 領域においては、HOMO から  $\text{Au}_{13}$  コアの  $\text{Au}6\text{sp}$  バンドからなる LUMO-1 への遷移と、5d 軌道を含むバンドからなる HOMO-1 から LUMO への遷移などが重なっている。銅ドーピングによりこうした吸収ピークが低エネルギー側へシフトしたことは、銅をドーピングするとこれらの遷移の遷移エネルギーが小さくなることを示している。

図 2(b)に、**2** と  $[\text{Au}_{25}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{18}]^-$  の微分パルスボルタモグラムを示す。 $[\text{Au}_{25}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{18}]^-$  のボルタモグラムにおいて観測された -282 及び -1942 mV のピークはそれぞれ、 $[\text{Au}_{25}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{18}]^{1/0}$  及び  $[\text{Au}_{25}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{18}]^{2/-1}$  の酸化還元由来するピークに帰属される。 $\text{Cu}_n\text{Au}_{25-n}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{18}$  のボルタモグラム中においては、これらのピークが若干高エネルギー側にシフトした位置にて観測された。このことは、銅をドーピングすると、クラスタの HOMO 及び LUMO の軌道エネルギーが低下することを示している。LUMO のシフト量は、HOMO のそれよりも大きく、このことは銅ドーピングにより HOMO-LUMO ギャップが小さくなることを示している。こうした実験結果は、上述の光学吸収スペクトルの結果とも一致している。

こうした  $\text{Cu}_n\text{Au}_{25-n}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{18}$  における銅のドーピングサイトについて検討を行うため、銅が  $[\text{Au}_{25}(\text{SCH}_3)_{18}]^-$  に対して次の位置にドーピングされたクラスタの最適化構造と吸収スペクトルを計算した； $\text{Au}_{13}$  コアの中心 (C)、 $\text{Au}_{13}$  コアの表面 (S)、及び  $[-\text{Au}-\text{SR}-\text{Au}-\text{SR}-\text{Au}-]$  オリゴマー (O)。図 3(a)(b)にそれぞれ、 $[\text{Au}_{25}(\text{SCH}_3)_{18}]^-$ 、C、S、及び O の最適化構造と吸収スペクトルを示す。C については、その吸収スペクトルが、 $[\text{Au}_{25}(\text{SCH}_3)_{18}]^-$  と比べて、全体的に低エネルギー側にシフトしている。一方、S については、 $[\text{Au}_{25}(\text{SCH}_3)_{18}]^-$  と比べて、ピーク構造が高エネルギー側にシフトしている。O については、 $[\text{Au}_{25}(\text{SCH}_3)_{18}]^-$  と吸収スペクトルが殆ど変化しなかった。図 2(a) に示す通り、 $\text{Cu}_n\text{Au}_{25-n}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{18}$  の光学吸収スペクトルは、 $\text{Au}_{25}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{18}$  のそれと比べ、全体的に低エネルギー側にシフトしている。このことから、主成分の  $\text{CuAu}_{24}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{18}$  は、金属コアの中心に銅がドーピングされたコアシェル型の構造を有している、もしくは、 $\text{CuAu}_{24}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{18}$  の大半は、コアシェル型の構造を有していると予想される。こうした結果は、 $\text{AgAu}_{24}(\text{SR})_{18}$  に関する結果とは対照的である；銀は金属コアの表面に位置する。銅は、銀とは異なり、金と比べて原子半径が小さい。一方、正二十面体構造においては、中心原子と表面原子間隔の方が 12 個の表面原子間隔よりも短い。このため、原子半径の小さな銅は金属コアの中心に位置しやすいものと予想される。

以上のように、本研究では、 $\text{Cu}_n\text{Au}_{25-n}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{18}$  ( $n = 1-5$ ) を高純度で合成することに成功した。合成したクラスタに対する実験及び理論解析より、1) 銅ドーピングはクラスタの光学特性や酸化還元電位を変化させること、2) 銅は金属コアの中心にドーピングされることが明らかになった。これらの知見は、異原子ドーピングにより  $[\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}]^-$  を高機能化する上での設計指針に繋がると期待される。

[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.; Munakata, K.; Ohgake, W.; Nobusada, K. *J. Phys. Chem. Lett.* **2012**, *3*, 2209–2214.

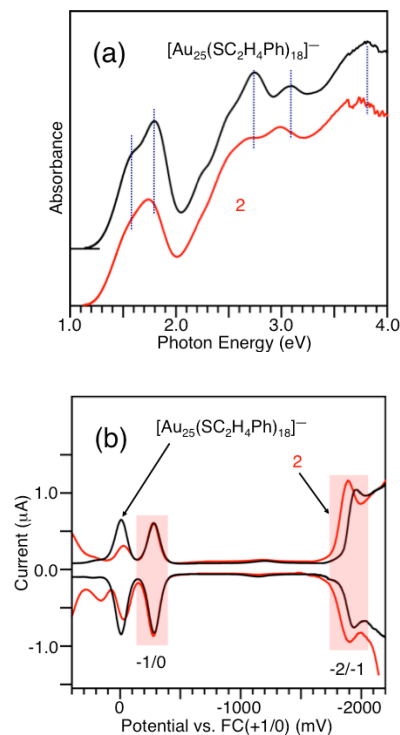


図 2. **2** の(a)光学吸収スペクトルと (b) DPV カーブ。

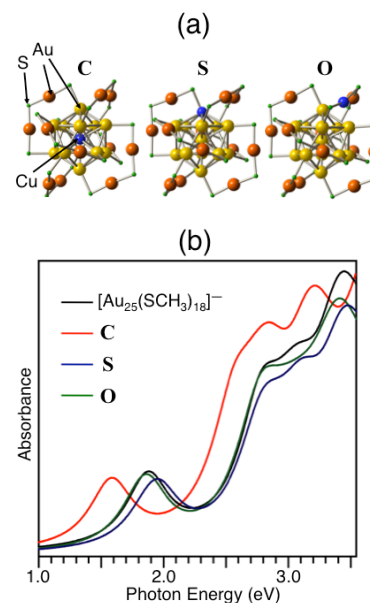


図 3. C、S、及び O の(a)最適化構造と (b) 吸収スペクトル

4P-073

シリコンクラスターのサイズ選択的合成—精密合成を目指して—

(東理大院総合化学) ○吉田昌史 松浦良樹 新堀佳紀 根岸雄一

**Size Controlled Synthesis of Silicon Cluster  
(Tokyo Univ. of Science)**

**Masafumi Yoshida, Yoshiki Matsuura, Yoshiki Niihori,  
Yuichi Negishi**

【序】地殻埋蔵量が多いことや無害性からシリコンは材料として特に優秀である。シリコンは半導体特性を示すことから電子デバイスに欠かせない基幹材料となっている。近年になって、ポラスシリコンから発光が観測されたことを皮切りに、シリコンはナノサイズにすることで発光を示すことが様々な研究によって明らかにされてきた。間接遷移型のシリコンが発光を示すこの現象は、ナノサイズにおいて電子構造が変化することを意味し、多数の科学者の興味を惹きつけた。シリコンクラスターの発光現象はそれ自体有用な現象で、発光デバイスとしての応用研究もなされている。シリコンは安価で豊富に存在することからレアメタルで構成される既存の LED に取って代わることも期待されている。またその無害性から、医療分野からも注目を集めておりマルチモーダルイメージングのプローブや細胞染色剤としての研究は特に盛んに行われている。近年では化学触媒活性を示すなど、シリコンクラスターはその応用分野を飛躍的に拡大している。応用研究が盛んに行われている一方で、シリコンクラスターの発光起源に関しても数多くの実験がなされてきた。しかし、確定的な解明、すなわち電子構造の決定には至っていない。これらが明らかにされない理由として、シリコンクラスターは高純度で単離することが難しく、単結晶 X 線回折による構造解析など組成決定が行えないことが挙げられる。そこで本研究では電子構造の決定など、より厳密にシリコンクラスターの分析を可能にするため、質量分析による組成決定及び精密合成法の確立を目的とした。質量分析を行うにあたり、サンプルの純度が大きな問題となるが、これに対しては高速液体クロマトグラフィーを通用することで対処を試みた。

【実験】四塩化ケイ素( $\text{SiCl}_4$ )を、テトラオクチルアンモニウムを溶解させたトルエン中に加え、還元することで水素終端のシリコンクラスターを調製した。これを白金触媒中、ヒドロシリル化により配位子を結合させた。得られたクラスターを高速液体クロマトグラフィーによって分離した。各フラクションについて質量分析(ESI-TOF-MS、MALDI-TOF-MS)、透過型電子顕微鏡観察、X 線光電子分光、紫外可視吸収分光、蛍光分光分析により評価した。質量分析をできる限り可能にするため、配位子には Styrene(1)、allylamine(2)を用いた。高速液体クロマトグラフィーでは thermo 社製の BDS Hypersil Phenyl カラム及び waters 社製の Styragel HR2 カラムを用いた。(2)に関しては膜透析も通用した。

【結果と考察】当日は(1)と(2)のサンプルに関して報告を行うが、ここでは(1)すなわちスチレン保護シリコンクラスターについて記述する。上記合成法より得られたクラスターを極性カラムの HPLC によって純度上げを行った。カラムには phenyl カラムを用い、移動相にはテトラヒドロ

フランを用いた(図 1)。粒子の生成は TEM 観察によって行った。クラスターがシリコン由来であることは XPS 光電子分光により確認した。配位子の結合は赤外分光より Si-C 振動を確認したこと、<sup>1</sup>H-NMR より二重結合ピークが消失したことより確認した。クラスターは Si コアの表面を有機配位子が覆った構造と仮定し考察を行った。分取したクラスターに対し MALDI-TOF-MS 分析を行った結果、3900Da 付近に顕著なピークが観測された(図 2)。レーザー強度の操作により 3880Da のピークを親ピークと決定した。質量スペクトルから組成の見積もりを行ったところ、コアの Si は 30 から 50 個で構成されることが予想された。また赤外吸収分光から Si-O-Si に帰属される酸化の存在が確認された。

以上の結果から、シリコンクラスターの組成を Si<sub>a</sub>O<sub>b</sub>R<sub>c</sub>(R=styrene)と表すと以下のリストのような組成が考えられた(表 1)。このクラスターの蛍光分析スペクトルを示す(図 3)。極大蛍光波長は励起波長 355nm のとき 430nm であった。HPLC クロマトグラフより液相合成では不純物を含め多成分が含まれてしまうこと、MALDI スペクトルでは一成分のピークが観測されたことよりシリコンクラスターの精密合成に HPLC が有効であることが明らかになった。また、質量分析をシリコンクラスターに通用することで組成に関する知見を得られることがわかった。これらの結果からシリコンクラスターをサイズ分離・評価に HPLC と質量分析が有効であるといえる。

表 1.組成候補一覧

Si	O	R	MS
42	11	24	3879.35
36	15	25	3880.00
35	10	26	3880.98
34	12	26	3877.07
33	7	27	3878.06
31	4	28	3879.05
29	1	29	3880.03

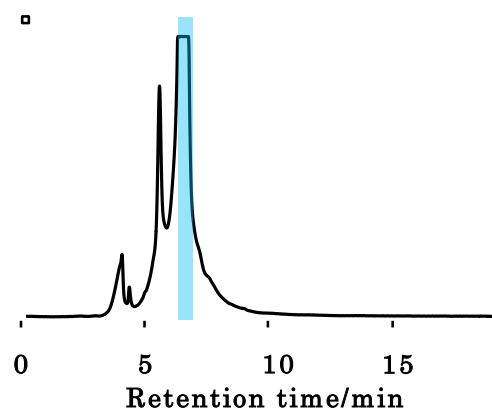


図 1.RPC クロマトグラム

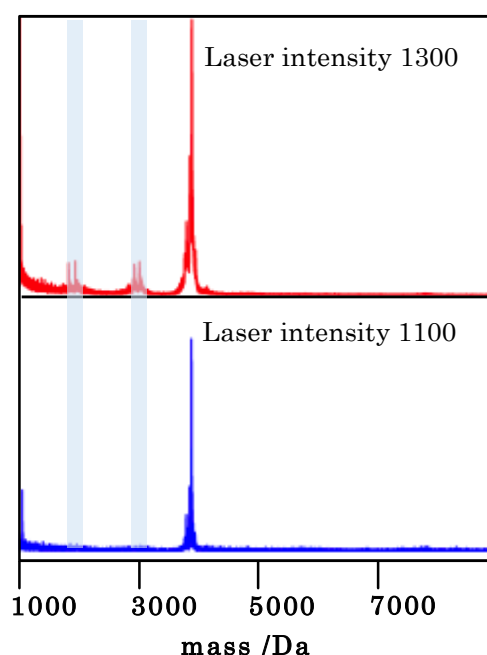


図 2.MALDI-TOF-MS スペクトル

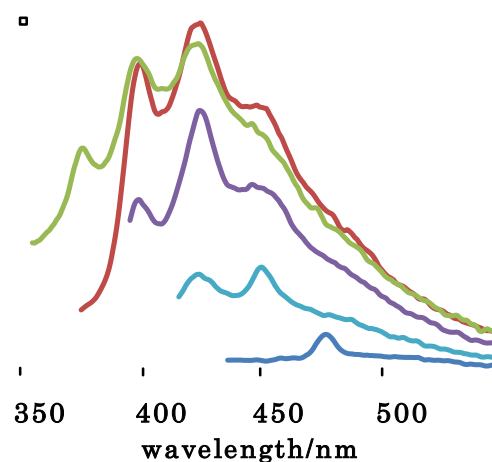


図 3.吸収・蛍光スペクトル  
(クロロホルム溶媒中)

## 4P-074

### 液相還元法を用いた金属ナノ粒子助触媒の高分散担持による 水分解光触媒の高活性化

(東理大院総合化学) 水野雅大, 平山道世, 御纏真実子, 和藤大鑑, 工藤昭彦, 根岸雄一

#### Activation of the photocatalytic water splitting by high dispersion of metal nanoparticles using a liquid phase reduction method

(Tokyo Univ. of Science) Masahiro Mizuno, Michiyo Hirayama, Mamiko Omatoi,  
Tomoaki Wato, Akihiko Kudo, Yuichi Negishi

#### 【序】

光触媒上に助触媒を担持させる方法としては光電着法や含浸法などが一般的に用いられる。しかしながら、この方法により担持される金属助触媒ナノ粒子は比較的粒径が大きく、また粒径分布も広くなることが知られている。一方で液相還元法においては、液相中に有機分子の存在下で金属イオンを化学的に還元することで、粒径が小さくかつ単分散な粒子の合成が可能である。この液相還元法により合成される金属ナノ粒子を助触媒として光触媒上に担持させることが可能になれば、表面積の増大による光触媒能の高活性化が見込まれ、実際に液相還元法により合成した粒子を光触媒に担持させることで光触媒活性が向上した報告例もある[1]。液相還元法ではサイズごとに金属ナノ粒子を合成することが可能であり、様々なサイズの助触媒ナノ粒子を担持させることで最も高活性を示す粒子サイズを明らかにすることも可能となる。本研究では、親水性配位子を用いて液相還元法により合成した金 25 量体クラスターを光触媒上に高分散に担持させることで水分解光触媒活性を向上させることに取り組んだ。また銀クラスターを助触媒とした二酸化炭素還元光触媒についても合成と担持に取り組んだので報告する。

#### 【実験】

液相還元法により合成したホスフィン保護金 11 量体クラスターのクロロホルム溶液にグルタチオン水溶液を加えて 55°C で 5 時間反応させることによりグルタチオン保護金 25 量体クラスターを得た。得られたクラスター水溶液に光触媒である  $\text{BaLa}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  を加えて 1 時間攪拌することで光触媒上にクラスターを吸着させた。クラスター吸着後の光触媒を電気炉を用いて 300°C で 2 時間、真空下で焼成することによりクラスターの配位子を除去して光触媒上に担持させた。

銀クラスターについては硝酸銀水溶液にグルタチオン水溶液とギ酸水溶液を加えて 70°C で 3 時間反応させることでグルタチオン保護銀 75 量体クラスターを得た。吸着、担持についても  $\text{BaLa}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  を用いて金の場合と同様に行うことで光触媒上に担持させた。

#### 【結果と考察】

金クラスター助触媒について、クラスター吸着後の光触媒の透過型電子顕微鏡写真を図 1 に示す。粒径 1.2nm 程度の粒子が光触媒上に観測された。本来の金 25 量体クラスターの粒径よりも若干大きなものが観測されたが、これは配位子中のカルボキシル基やアミノ基同士の相互作用により凝集した

ためだと考えられる。図 2 に示す焼成後の透過型電子顕微鏡からも高分散に担持された 1.8nm 程度の粒子が光触媒上に観測された。焼成によりサイズが若干大きくなった理由としては吸着時と同様に親水性の配位子同士の相互作用が加熱凝集を促したと考えられる。この光触媒の水分解活性を測定したところ、従来法(光電着法)により助触媒を担持させたものと比較して活性が最大で 2 倍向上した結果が得られた(表 1)。担持量別に活性を測定したところ、担持量の増加に伴い気体発生量も増加した結果が得られた。しかし 0.50wt% で気体発生量が最大となり、これよりも担持量を大きくすると気体発生量が減少したことから最適担持量は 0.50wt% であることが分かった。以上のことから、水分解光触媒活性の向上に対して液相還元法により合成された金属粒子の助触媒としての担持が有用であることが確認できた。

銀クラスター助触媒について、クラスター吸着後の光触媒の透過型電子顕微鏡写真を図 3 に示す。平均粒径 2nm 程度の粒子が単分散に吸着していることが観測された。この光触媒を金の場合と同様に焼成して光触媒上に担持させたものの透過型電子顕微鏡写真を図 4 に示す。焼成後も 2nm 程度の粒子が光触媒上に担持されていることが観測できた。金の場合と異なり、金属にはチオールだけでなくアミンも配位していると考えられるため、配位子同士の相互作用効果が金よりも小さく、加熱凝集の促進があまり見られないと考えられる。この系については、今後は銀クラスターを担持させた光触媒の二酸化炭素還元光触媒活性を測定するとともに、金同様にクラスター助触媒の最適担持量について明らかにしていく予定である。さらには銀クラスターのサイズを変えたものを光触媒に担持させて、それぞれについて最適担持量を明らかにすることで最高活性を示す光触媒の創製に取り組んでいく予定である。

表 1. 担持量別の金クラスター担持光触媒の水分解活性

助触媒量 / wt%	初期活性 / $\mu\text{mol h}^{-1}$		(光電着法)
	H <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	
0.50	110	51	
1.0	147	64	
0.50	204	85	
0.40	136	57	
0.30	131	57	
0.20	111	51	
0.10	88	40	
0.05	70	32	

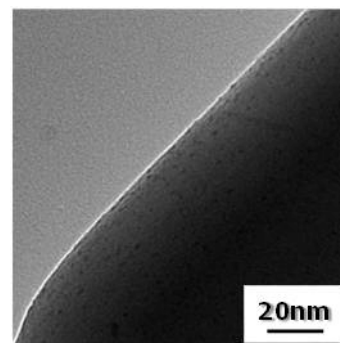


図 1. 金クラスター吸着後の光触媒の TEM 画像

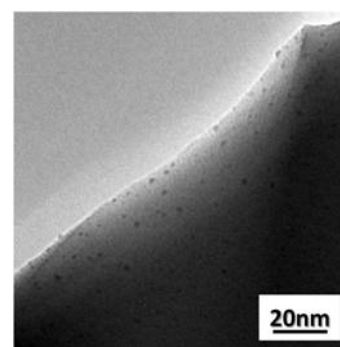


図 2. 焼成後の光触媒の TEM 画像

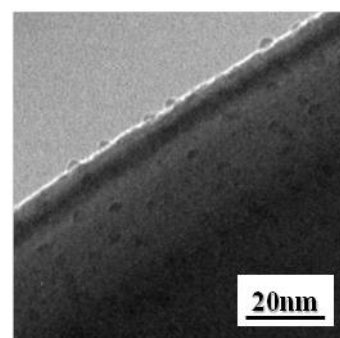


図 3. 銀クラスター吸着後の光触媒の TEM 画像

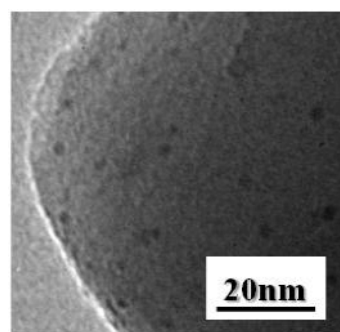


図 4. 焼成後の光触媒の TEM 画像

[1] N.Sakamoto, H.Ohtsuka, T.Ikeda, K.Maeda, D.Lu, M.Kanehara, K.Teramura, T.Teranishi, K.Domen, *Nanoscale*, 2009, 1, 106-109



## 4P075

### 組成選別されたセリウム酸化物クラスターイオンの酸化および還元

( (株)コンポン研<sup>1</sup>, 豊田工大<sup>2</sup>) 平林慎一<sup>1</sup>, 市橋正彦<sup>2</sup>

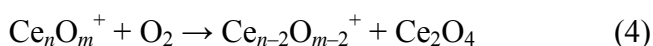
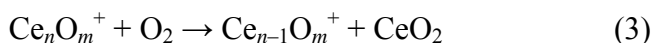
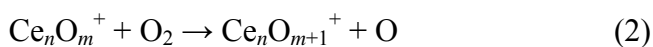
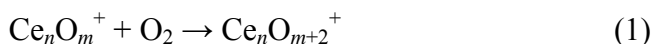
#### Oxidation and Reduction of Composition-Selected Cerium Oxide Cluster Ions

( Genesis Res. Inst., Inc.<sup>1</sup>, Toyota Tech. Inst.<sup>2</sup>) Shinichi Hirabayashi<sup>1</sup>, Masahiko Ichihashi<sup>2</sup>

【序】セリウム酸化物(セリア)は、自動車排ガス浄化用触媒として広く用いられている。これはセリアが反応条件に応じて酸素を吸収および放出する能力を持っているため、酸素欠陥の存在やCe原子の価数変化との関係が示唆されている。本研究では、セリアの酸化および還元について分子レベルで理解するために、組成選別されたセリウム酸化物クラスター正イオン  $Ce_nO_m^+$  ( $n = 2-6; m \leq 2n$ ) と酸素  $O_2$  および一酸化炭素  $CO$  との衝突反応を行い、セリウムの価数による反応性変化を調べたので、その結果について報告する。

【実験】実験には2つの反応室を備えたタンデム型質量分析装置を用いた。イオンスパッタリング法によりセリウム酸化物クラスターを生成し、第1反応室内で室温のヘリウム原子と多数回衝突させることによりクラスターの内部温度を熱平衡に達させた。酸素を多く含むクラスターを生成する場合には、この第1反応室に少量の  $O_2$  気体を加えた。四重極質量分析器を用いて特定の組成のクラスターイオンのみを選別したのち、第2反応室内で  $O_2$  または  $CO$  と一回衝突条件下において 0.2 eV の衝突エネルギーで反応させた。反応により生成したイオンをもう一つの四重極質量分析器を用いて質量分析し、帰属した。得られた質量スペクトル中の未反応の親イオンと生成物イオンの強度から絶対反応断面積を求めた。

【結果と考察】生成した親イオンの質量分析を行ったところ、特定のクラスターが生成しやすいことがわかった。そのうち、 $Ce_2O_m^+$  ( $m = 1-3$ )、 $Ce_3O_m^+$  ( $m = 3,4,6$ )、 $Ce_4O_m^+$  ( $m = 4-6,8$ )、 $Ce_5O_7^+$ 、 $Ce_6O_9^+$  について衝突反応実験を行った。その結果、 $Ce_nO_m^+$  と  $O_2$  との反応では、次のような4つの反応が観測された。



まず、 $Ce_nO_m^+$  におけるCe原子の平均価数(AON: average oxidation number)は下式

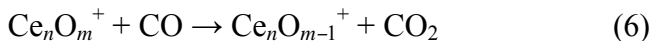
により求められる。

$$\text{AON} = (2m + 1)/n \quad (5)$$

$\text{Ce}_n\text{O}_m^+$  ( $n:m = 2:1, 2:2, 3:3, 4:4, 4:5$ ) では AON が 3 より小さく (Ce(II)クラスター)、 $\text{Ce}_n\text{O}_m^+$  ( $n:m = 3:4, 4:6, 5:7, 6:9$ ) では AON  $\approx 3$  (Ce(III)クラスター)、 $\text{Ce}_n\text{O}_m^+$  ( $n:m = 2:3, 3:6, 4:8$ ) では AON  $\approx 4$  (Ce(IV)クラスター) である。

図 1 に示すように、Ce(II)クラスターでは、反応(2)–(4)が観測された。これらの反応生成物は反応中間体である  $\text{Ce}_n\text{O}_{m+2}^+$  が解離することで生成したものと考えられる。このことから、 $\text{Ce}_n\text{O}_{m+2}^+$  は比較的大きな内部エネルギーを持っており、付加した酸素は原子状に解離して取り込まれているものと推測される。一方、Ce(III)クラスターでは、主に反応(1)が観測された (図 1 参照)。このような中間体  $\text{Ce}_n\text{O}_{m+2}^+$  の検出は、酸化の際に  $\text{Ce}_n\text{O}_{m+2}^+$  が素早く解離するほどの反応熱が生じていないことを示しており、付加酸素は比較的弱く  $\text{Ce}_n\text{O}_m^+$  と結合しているものと考えられる。また、Ce(IV)クラスターでは、生成物イオンが観測されておらず、さらなる酸素との反応が起こりにくいことを示している。

次に、 $\text{Ce}_n\text{O}_m^+$  と CO との反応を調べたところ、Ce(IV)クラスターである  $\text{Ce}_3\text{O}_6^+$  と  $\text{Ce}_4\text{O}_8^+$  でのみ  $\text{Ce}_n\text{O}_{m-1}^+$  の生成が観測された。以下のような CO 酸化が進行していると考えられる。



しかしながら、反応断面積は  $0.1\text{--}0.2 \text{ \AA}^2$  程度とかなり小さい。今後、衝突エネルギーを上げて反応断面積を測定し、反応機構を調べる予定である。

以上の結果から、Ce(IV)クラスターには比較的弱く結合した酸素が存在しており、この酸素原子を CO へ与えることによって CO 酸化反応が進行したものと推測される。

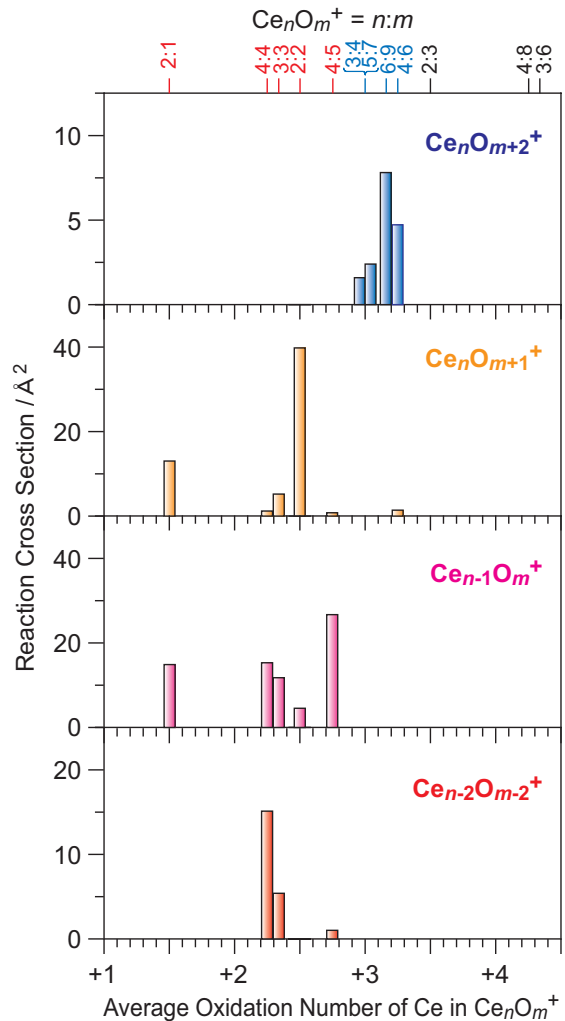


図 1.  $\text{Ce}_n\text{O}_m^+$  と  $\text{O}_2$  との反応において各生成イオンを生じる断面積。横軸は  $\text{Ce}_n\text{O}_m^+$  における Ce の平均価数。

## 連続的なイオンビームの分析を目的とする飛行時間型質量分析計の開発

(九大院・理) 猿楽峻, 荒川雅, 寺寄亨

TOF mass spectrometer adapted to a continuous cluster ion beam for real-time monitoring the size distribution

(Kyushu Univ.) Shun Sarugaku, Masashi Arakawa, Akira Terasaki

【序】 クラスターの実験研究では、目的のサイズのクラスターをいかに効率よく生成するかが重要な課題の一つである。マグネトロンスパッタ法は輝度の高い金属クラスター源として有用であるが、生成されるクラスターのサイズ分布が、放電パワー、導入ガスの流量、温度など、多くのパラメータによって決まるため、目的のサイズに応じたこれらの調整が欠かせない。サイズ分布をリアルタイムに測定しながら生成条件を最適化できると便利だが、このクラスター源のような連続ビームの質量分析には、通常、四重極質量分析装置が用いられる。つまり、透過する質量数を徐々に掃引しながら測定するため、広い質量範囲の分析には数十秒から数分の時間がかかる。そこで、サイズ分布を短時間で測定できる飛行時間型質量分析計（TOF-MS）に着目し、連続的なイオンビームを分析する際の性能を感度と質量分解能の点から検討し、設計・開発を試みた。

【手法】 電磁場内のイオンの軌道計算ソフトウェア SIMION Version 8.0 (Scientific Instrument Services, Inc.) を用いて、クラスターイオンの飛跡と飛行時間のシミュレーションを行った。図 1 に示す Wiley-McLaren 型 [1] の TOF-MS をモデルとし、その加速領域に連続的なイオンビームをサイズ毎に 10 pA の電流量で入射した。ビームの入射方向として、加速方向に対して (I) 垂直もしくは (II) 同軸の 2 つの場合を考えた。メッシュ状の加速電極 EL1、EL2 には、イオン入射後の瞬間 ( $t = 0 \mu\text{s}$ ) に高電圧を印加し、EL1-EL2 間 (s 領域) および EL2-EL3 間 (d 領域) に発生した一様な電場でイオンを加速して TOF スペクトルを得た。ここで、s 領域の長さは 20 mm とした。次に、EL1 以外の電極に直径 20 mm の開口を設けて電場に勾配を作り、同軸入射の条件 (III) で TOF スペクトルを計算して (I)、(II) と比較した。この時、EL1 の印加電圧は 2 kV に固定し、EL2 の電位を調整して TOF のピーク強度を最適化した。

【結果と考察】 運動エネルギー 10 eV、質量数 100, 200, ..., 2000 の一価陽イオンに対してシミュレーションを行った。(I) の計算では、s 領域中央に直径 2 mm のビームを入射し、この中で加速開始時に加速領域の中心部 20 mm の部分にあったイオンが検出器に到達した。こうして得られた TOF スペクトルを図 2(a) に示す。また (II) の条件では、TOF-MS と同軸に直径 2 mm のイオンビームを入射し、s 領域がイオンで満たされた後に加速を開始した。これから得られた結果を図 2(b) に示した。後者は前者に比べて分解能が低下しているが、この結果は、加速開始時にイオンが s

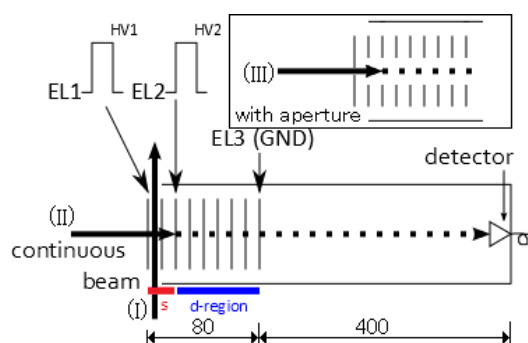


図 1. シミュレーションに用いたモデル。ビームの入射条件として (I)~(III) を検討した。(I) 垂直入射 (s 領域 20 mm, d 領域 60 mm) (II) 同軸入射 (s 領域 20 mm, d 領域 60 mm) (III) 同軸入射で電極に開口を設けた場合

領域の電極間の全体に分布し、加速方向の広がりが大きいためであり、Wiley-McLaren 型 TOF-MS の一般的な特性である。

同軸入射の場合の分解能を改善する方法として、s 領域内の電場を出射側に向かって強くすることを考え、図1(III)のように入口以外の電極に直径 20 mm の開口を設けてさらにシミュレーションを行った。図 3 に計算によって求めた s 領域内での加速方向の電場を示す。(a) が開口なし、(b) が開口ありの場合である(電極印加電圧は EL1:2000 V、EL2:1810V)。開口を設けた電極では確かに EL2 に向かうに従って電場が強くなっている。この電場勾配を調整して、TOF スペクトルの分解能が向上するかどうかを調べた。具体的には EL2 の印加電圧を変えながら、最も高い分解能が得られる条件を探った。その結果、EL2: 1646 V において図 4 のように分解能が高く、ピーク強度が強い TOF スペクトルが得られた。この分解能は  $M/\Delta M=1500$  に達し、電極に開口を設けなかった場合( $M/\Delta M=200$ )に対して大きく向上していた。しかも、ビームを加速方向と垂直に入射する条件での結果(図2(a))と比較しても分解能は開口を設けた場合が上回った。

加速と同軸方向にイオンビームを入射させる今回の条件では、s 領域の長さによって、加速するイオンの総量が変わる。このようなイオン総量の増加によって、イオンの検出効率を高めることができると期待される。これは、今後シミュレーションや実験で確かめる予定である。

【まとめ】 今回のシミュレーションでは、Wiley-McLaren 型 TOF-MS に対してイオンビームを同軸方向に入射させるモデルを検討した。分解能の向上を目的として入口を除く全ての加速電極に直径 20 mm の開口を設けたところ、s 領域の長さ 20 mm、EL1:2000 V、EL2:1646 V という条件において、分解能が  $M/\Delta M=1500$  に達した。この結果に基づいて装置の製作を進めている。発表ではその進捗状況を合わせて報告する。

#### 【参考文献】

[1] W. C. Wiley and I. H. McLaren, *Rev. Sci. Instrum.* **26**, 1150 (1955).

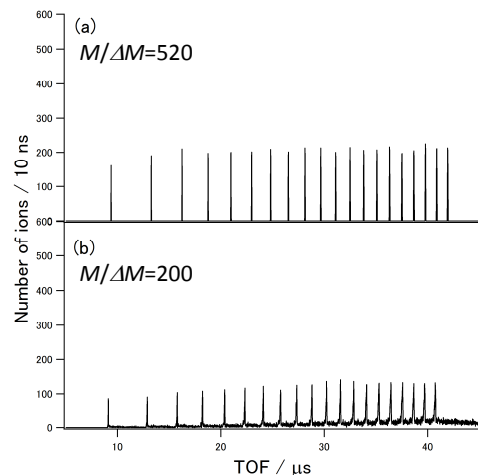


図 2 電極の加速方向に対してイオンを(a)垂直に入射させた場合 (b)同軸方向に入射させた場合に得られる TOF スペクトル

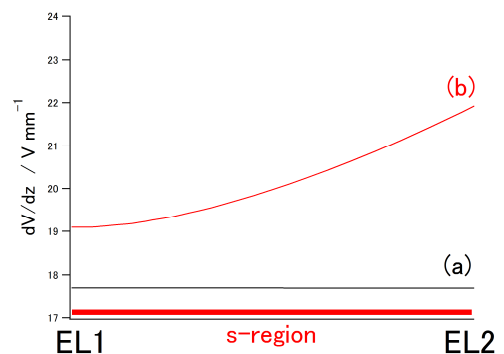


図 3 EL1: 2000V, EL2:1810V における電場。それぞれ(a)電極に開口がない場合 (b)開口がない場合。

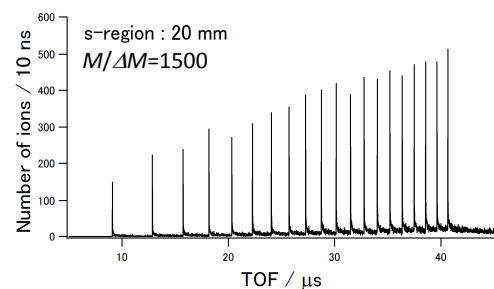


図 4 同軸入射の条件で、電極に開口を設けた場合に得られた TOF スペクトル。