

Fe⁺(H₂O)_nの構造異性体分布に対するエントロピー効果

(九大院理¹, 分子研²) ○大橋 和彦¹, 山本 郡¹, 佐々木 潤¹, 十代 健², 西 信之², 関谷 博¹

Entropy effects on isomer distributions of Fe⁺(H₂O)_n

(Kyushu Univ¹, IMS²) ○K. Ohashi¹, G. Yamamoto¹, J. Sasaki¹, K. Judai², N. Nishi², H. Sekiya¹

【はじめに】我々は、気相中に生成した溶媒和金属イオンの赤外分光を行うことにより、金属イオンの配位・溶媒和構造を解明する研究を進めている。Fe⁺(H₂O)_n ($n = 3-8$)の赤外光解離スペクトルは、既に本討論会において報告した [1]。しかし、分光実験で観測された主要なバンドが 2 配位構造に帰属できるのに対して、理論計算ではそれらが最安定構造にならないという矛盾があり、実験結果の満足いく解釈には至っていなかった。最近、我々は V⁺(H₂O)₄ の赤外スペクトルの N₂ 分子付加による変化を、溶媒和イオンの温度に基づいて説明することを試みた [2]。今回は同様の手法で Fe⁺(H₂O)_n の構造異性体分布に対するエントロピー効果を検討し、赤外スペクトルの最終的な帰属を行った。

【計算】密度汎関数(B3LYP)法およびMP2法を使用した。Fe 原子に6-311+G(2df), その他の原子に6-31+G(d)基底関数を用いた。各異性体について調和振動数からゼロ点補正(ZPC)エネルギーと分配関数を求め、熱力学量を算出した。

【結果と考察】Fe⁺(H₂O)_n ($n = 3-8$)の OH 伸縮振動領域の赤外光解離スペクトルを図 1 に示す [1]。 $n = 3$ および 4 のスペクトルの 2880 および 2950 cm⁻¹ を中心とするバンドは、2 配位構造の水素結合 OH に帰属できる。 $n = 5$ は 2970 cm⁻¹ に加えて 3170 cm⁻¹ にもバンドを示すが、 $n = 6$ では 3210 cm⁻¹ のみになる。 $n \geq 7$ になると再び 3000 cm⁻¹ 以下にバンドが出現する。これに類似したスペクトル変化は Cu⁺(H₂O)_n にも見られ、2 配位構造に帰属されている [3]。したがって、Fe⁺(H₂O)_n についても、主な構造は 2 配位であると予測した [1]。それに対して、理論計算による $n = 6-8$ の最安定構造は 4 配位であった。

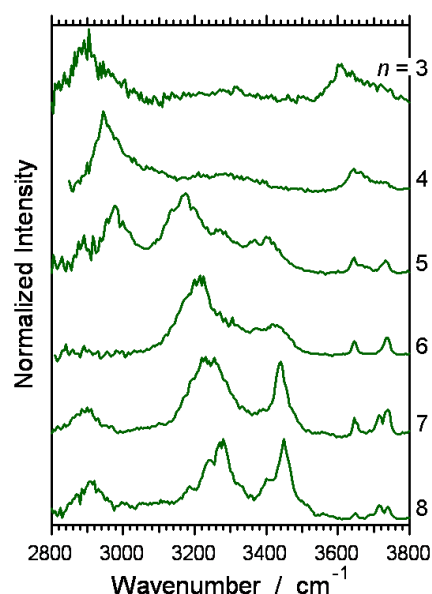


図 1. Fe⁺(H₂O)_n の赤外スペクトル

以下では $n = 8$ に焦点を絞る。図 2b は、配位数が異なる異性体の代表的なものについて、B3LYP レベルで最適化した構造である。ラベル($n_1+n_2+\dots$)中の n_1 が配位数を示す。各異性体に対して予測される赤外スペクトルと実測スペクトルを図 2a で比較する。実測スペクトル(最上段)の水素結合 OH 領域には、2910, 3280, 3450 cm⁻¹ を中心とする 3 本のバンドが観測され、2925, 3277, 3441 cm⁻¹ に遷移を有する(2+4+2)構造が主であることがうかがえる。図 2c に理論計算により得られた各異性体のエネルギーを、(4+4)に対する相対値として示す。 ΔE_c は ZPC 前、 ΔE_0 は ZPC 後の値である。B3LYP 計算によると、ZPC 前は(4+4)が最安定であり、(2+4+2)は 18 kJ/mol だけエネルギーが高い。ZPC によりその差は小さくなるが、依然として 7 kJ/mol はある。図 2b を見ると、(4+4)構造中の第 2 溶媒和を占める水分子は、それぞれ 2 本の水素結合の受容体となっており、運動の束縛が大きい。これらと比較して、(2+4+2)において 1 本の水素結合で保持された水分子は、束縛がゆるいと予想される。

これを検証するために、各異性体の自由エネルギーを求めた。B3LYP 計算データに基づいた結果を図 2d に示す。縦軸は(4+4)を基準とした相対値 ΔG である。前述のように、0 K では(4+4)が最安定であり、(2+4+2)および(3+5)はそれぞれ 7 および 15 kJ/mol 上に位置する。ところが、温度の上昇に伴って、まず 90 K 付近で(4+4)と(2+4+2)が入れ替わり、(2+4+2)が最安定となる。さらに(4+4)と(3+5)も入れ替わり、230 K 以上では(4+4)が最も上になる。分光実験条件下の $\text{Fe}^+(\text{H}_2\text{O})_8$ がもつ内部エネルギーを温度に換算すると、250~300 K になると推定される。したがって、赤外スペクトルが(2+4+2)に対応する事は図 2d により矛盾なく説明できる。250~300 K における(2+4+2), (3+5), (4+4)の存在比は、 ΔG から $1 : 10^{-4} : 10^{-5}$ と見積もられる。以前、 3450 cm^{-1} に観測されたバンドを 2 配位以外の異性体に帰属することを検討した [4]。確かに、(3+5)の $3351\text{--}3563 \text{ cm}^{-1}$ 領域にある遷移群は 3450 cm^{-1} のバンドに対応しているので、赤外スペクトルからは(3+5)の共存を否定できない。しかし、 ΔG から判断すると(3+5)の存在は無視できるといえる。一方、MP2 計算の結果は、ZPC のみで(2+4+2)が最安定となる点が B3LYP 計算と異なるが、 ΔG の温度依存性は図 2d とほぼ同じ傾向を示す。

$\text{Fe}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n = 6\text{--}8$) に関して、エンタルピー的に有利な 4 配位構造に対して、2 配位構造はエントロピー的に有利であることが確かめられた。極低温に冷却されているわけではないクラスターイオンにおいては、エントロピー駆動の構造異性体の存在比が大きくなるはずである。したがって、赤外スペクトルの水素結合 OH 領域に観測されたバンドを、全て 2 配位構造に帰属した。

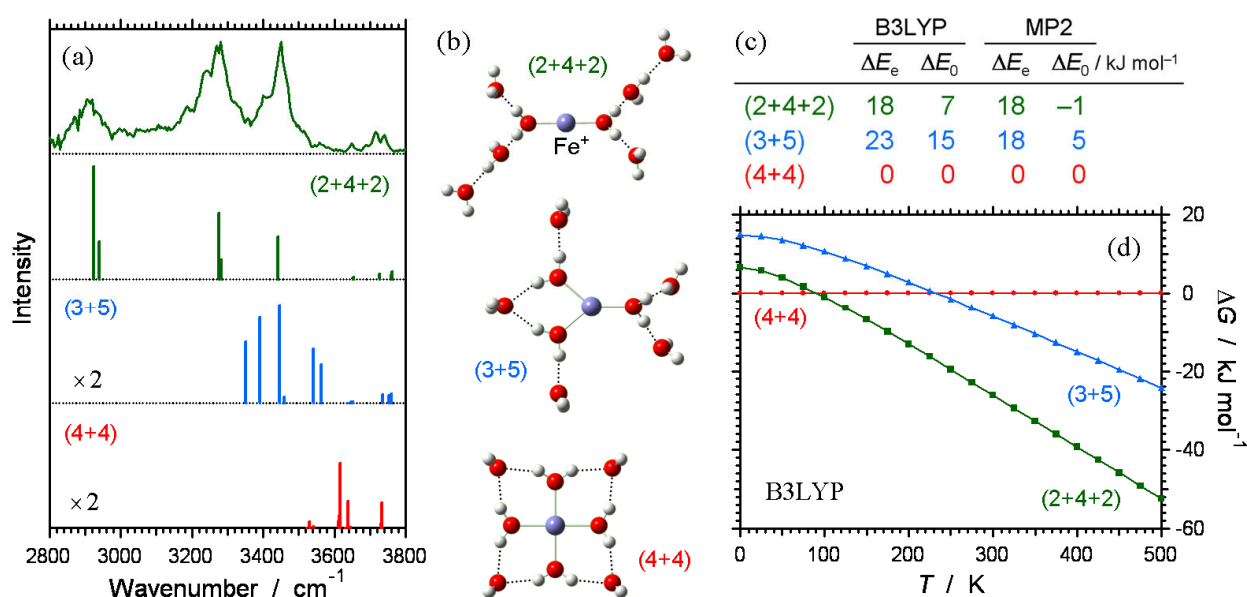


図 2. (a) $\text{Fe}^+(\text{H}_2\text{O})_8$ の赤外光解離スペクトルと 3 種類の構造異性体(2+4+2), (3+5), (4+4)の理論赤外スペクトル. (b) B3LYP 計算による各異性体の最適化構造. (c) B3LYP および MP2 計算による各異性体の(4+4)に対する相対エネルギー. (d) B3LYP 計算に基づいた $T = 0\text{--}500 \text{ K}$ における各異性体の自由エネルギー. 縦軸は(4+4)を基準とした相対値.

【参考文献】

- [1] 佐々木ら, 第 2 回分子科学討論会 (2008) 3B12.
- [2] 大橋ら, 第 29 回化学反応討論会 (2013) 2P23.
- [3] T. Iino *et al.*, J. Chem. Phys. **126**, 194302 (2007).
- [4] K. Ohashi *et al.*, ISSPIC XVI (2012) A30.

酸素 1s → リュードベリ状態における三原子分子イオン化解離ダイナミクス

(兵庫県立大学¹, UVSOR², 新潟大³, JASRI⁴)○下條 竜夫¹, 池上 剛史¹, 本間 健二¹, 繁政英治², 彦坂泰正³, 為則 雄祐⁴Ionization dynamics of three atomic molecules
excited to O1s → Rydberg states(University of Hyogo¹, UVSOR², Niigata University³, JASRI⁴)

OT. Gejo, T. Ikegami, H. Honma, E. Shigemasa, Y. Hikosaka and Y. Tamenori

【序論】水分子は 1s 電子のイオン化しきい値近傍のエネルギーの光 (~540 eV) を吸収して、光イオン化解離する。この時、解離生成物の一部は、高リュードベリ状態にある中性励起酸素原子(以下 O* とあらわす) となって生成する。これは内殻励起後、分子の高リュードベリ軌道にある電子が解離時に酸素イオン(O⁺)に移り、O* として生成するためである。この O* 原子は、最終的にイオンコアの電子状態を変化させ、リュードベリ軌道にいる電子を自動イオン化により放出する。したがって、低エネルギーの光電子スペクトルを観測することで、どのリュードベリ状態の O* が生成されているかを正確に決定することができる。これは、励起のリュードベリ状態と生成のリュードベリ状態、特に主量子数を両方で比較できるということの意味する。このような実験は原子では多数報告されているが分子ではなく、分子の解離過程がこの電子のダイナミクスにどのような影響を及ぼしているのかに興味を持たれる。

そこで、我々は軟 X 線を用いて、イオン化しきい値近傍において励起光エネルギーを変化させながら、O* から放出される電子の光電子スペクトルを測定し、励起エネルギーと O* の電子状態との関係性を求めた。

【実験】実験は SPring-8 の BL27SU で行った。測定は真空チャンバーに水、二酸化炭素、亜酸化窒素を噴出し、軟 X 線照射に伴う光電子スペクトルを Gamma data Scienta SES-2002 を用いて測定した。

【結果と考察】まず、励起エネルギーを変化させ光電子スペクトルを測定し、横軸に光電子エネルギー、縦軸に軟 X 線の光エネルギーをとった 2 次元マップを作成した(図 1)。その結果、O⁺(²P) と O⁺(²D) に収斂するリュードベリ励起状態酸素

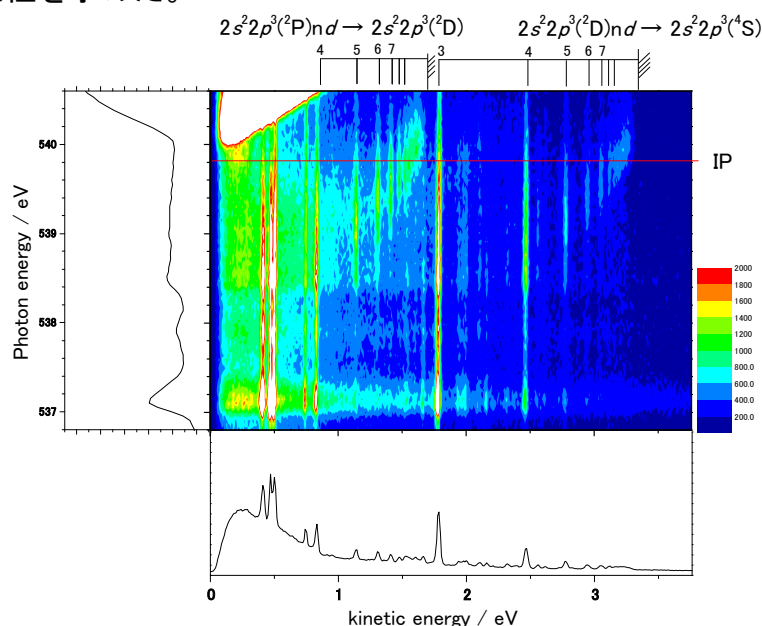


図1: 低エネルギー光電子スペクトルと光励起エネルギーの二次元マップ。縦に見られる縞模様がリュードベリ状態にある励起酸素原子から放出された電子である。

原子が生成していることがわかった。

次に、その結果から、光励起時のリュードベリ状態の主量子数と生成酸素のリュードベリ状態の主量子数の比較を行った。励起エネルギーの低い状態では、光励起の主量子数と O^* のリュードベリ軌道的主量子数がほぼ一致し、断熱的な遷移がメインであることがわかった。一方、イオン化極限付近の励起では、2つの状態の差が大きくなり、主量子数に対して光励起エネルギーが大きくなってしまふ。図2には光励起エネルギーによる O^* 生成収量依存性を示した。図2から、励起エネルギーの低い状態では、光励起の主量子数と O^* の主量子数がよく一致しているが、しきい値付近でその関係が崩れているのがわかる。そこで、PCI (post-collision interaction) 効果を考慮して再フィッティングを行った。具体的には、イオン化しきい値近傍に必要な光の余剰エネルギーを評価した。その結果、ほぼ0.25 eV 程度のエネルギーをPCI 効果により失っており、このエネルギーを考慮することで、この違いが説明できることがわかった。

一方、二酸化炭素の酸素1sの内殻励起において、同様の測定を行った。図3には光励起エネルギー539.4 eV のときに得られた、上と同領域の光電子スペクトルを示す。光電子分光装置に対して、偏光を水平(horizontal)および垂直(vertical)の2つに変化させ、測定を行った。図に示すように、スペクトルにはドップラー分裂が観測された。これは、二酸化炭素は両端に酸素があるため、解離時の大きなフラグメントの並進エネルギーによりドップラー分裂したと考えられる。

過去のドップラー分裂計算方法を参考にして、独自に異方性 β の計算を行い、光吸収の異方性と生成フラグメントの異方性を比べて評価した。光吸収よりも生成フラグメントの異方性の方が高いため、特定の光吸収、すなわち、この場合主に $\Sigma - \Sigma$ 遷移により酸素原子のリュードベリ状態が生成していると考えられる。このことは、分子平面内にあったリュードベリ状態の電子が、解離時に酸素イオンに捕獲され、中性励起した酸素原子フラグメントが生成するという動力的な描像を示唆している。

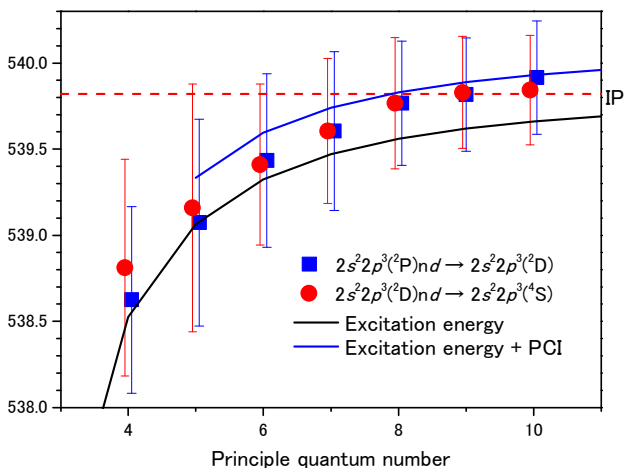


図2: 生成するリュードベリ励起状態の主量子数と励起エネルギーの関係。印とバーは生成の中心エネルギーと半値幅を示す。二つの実線は黒が水の $1s^{-1}np$ 状態の励起エネルギーを示し、青はそれにPCI 効果を考慮に入れている。

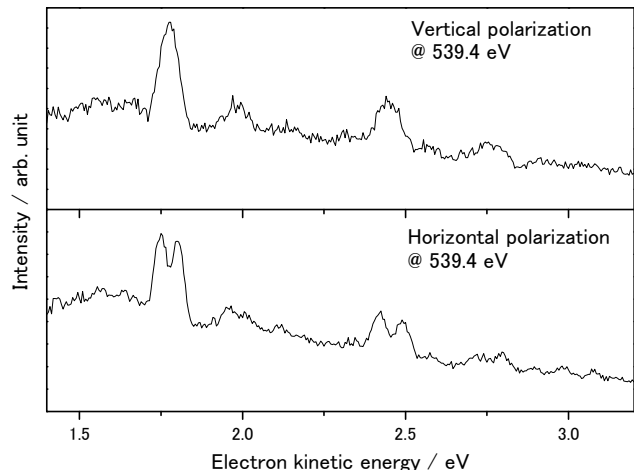


図3: 二酸化炭素の 539.4 eV の光励起時の光電子スペクトル。ピークは生成した中性励起酸素原子の自動イオン化時に $2s^2 2p^3 (^2P)nd \rightarrow 2s^2 2p^3 (^2D)$ の遷移により放出された電子である。分裂は中性励起酸素原子が偏光方向に強く放出されていることを意味する。

2P023

FeO ラジカルと炭化水素との反応速度定数の決定

(日女大理) 山北奈美、今堀文夏、高田華栄、今城尚志

Kinetics of the reaction of FeO radical with simple hydrocarbons

(Japan Women's Univ.) Nami Yamakita, Fumika Imahori, Hanae Takada, Takashi Imajo

[序]

遷移金属原子は生体内および触媒過程などにおいて重要であり、d 電子は遷移金属を含む化合物の反応性に寄与していると考えられている。気相において、基底状態における遷移金属原子の 2 分子反応速度定数が報告され、基底状態において $3d^{n-2}4s^2$ の電子状態を持つ遷移金属原子の多くは炭化水素化合物に対して不活性であることが明らかになった¹。Sc、Ti、V、Ni は、炭素 - 炭素 2 重結合を持つ炭化水素と反応するが、Cr、Mn、Fe、Co、Cu はほとんど反応しない¹。基底状態の Fe (5D_4) (電子配置: $3d^64s^2$) については、反応物として使用した 11 種類の炭化水素のすべてと反応しなかったことが報告されている¹。また O_2 との反応速度定数は $1 \times 10^{-14} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$ 未満という報告がある²。

これまでに行われた気相における遷移金属酸化物ラジカルの 2 分子反応についての報告はそれほど多くはない³⁻⁶。VO ラジカルは slow flow 中で光解離により生成し LIF で検出することにより、 O_2 、NO、 CO_2 との 2 分子反応速度定数が報告された³。同様の手法により、FeO ($X^5\Delta$) ラジカルの NO_2 、 O_3 、 O_2 、 CO_2 、 H_2O との 2 分子反応速度定数が報告された^{4,5}。つまり、Fe 原子は O_2 とほとんど反応しないが、FeO ラジカルは反応する。反応機構については、 NO_2 や O_3 との反応では O 原子が移動して FeO_2 が生成し、 O_2 、 CO_2 、 H_2O とは 3 分子反応により FeO と反応物が会合すると説明されている^{4,5}。TiO ラジカルは、fast flow 中でレーザー蒸発法により生成し LIF で検出することにより、NO との反応速度定数が報告された⁶。我々は、3d 遷移金属原子に O 原子を付加することによる電子軌道対称性の低下と電子配置の変化が、反応速度定数に対してどのような効果を持つかを見るために、3d 遷移金属酸化物ラジカルの反応速度定数についての研究を行ってきており、TiO ラジカルと O_2 の反応については、当研究室において本研究と同じ方法により測定し報告した⁷。

本研究では、Ar バッファー中で、Fe の酸化物 (Fe_2O_3) 固体をレーザー蒸発して得られた FeO ラジカルと炭素 - 炭素 2 重結合を持つ比較的小さい炭化水素との反応速度定数について報告する。

[実験]

円盤状の Fe_2O_3 固体を回転させながら、Nd:YAG レーザーの基本波をレンズで集光して照射し、FeO ラジカルを生成した。検出には高反射率の凹面鏡 2 枚の間に Nd:YAG レーザーの 2 倍波で励起した色素レーザー光を往復させるキャビティリングダウン分光法を用い、既知の 579 nm 付近の吸収スペクトルを観測した。色素には rhodamine 6G を用いた。全圧測定にバラトロンを用い、流量はマスフローメーターで測定した。時間分解法とキャビティリン

グダウン分光法を組み合わせ、FeO ラジカルと C₂H₄ との反応速度定数を決定した。

[結果]

反応速度定数の決定に用いた FeO ラジカルの遷移は、orange system と呼ばれる複雑な遷移構造の中に見られる 579 nm 付近のピークである⁸。反応速度定数を決定する方法は以前⁷と同様である。吸収ピーク波長とベースラインでのトータルキャビティロスの差 (ΔI) をラジカルの吸収量とした。図 1 は、Ar バッファー (0.5 Torr) 中で反応物 C₂H₄ を加えた時の FeO ラジカルの吸収量を、レーザー蒸発と検出の時間差に対してプロットしたものである。C₂H₄ の分圧を図中に示した。吸収量時間変化の減衰部分は単一指数関数で減少するので、対数値を取ると直線的減少となる。その傾きから擬一次反応速度定数を決定し、図 2 に示した。横軸は C₂H₄ の分圧である。複数回の実験から決定された反応速度定数は、標準偏差を σ とした時の 1σ を誤差として、全圧 0.5 Torr で $(2.9 \pm 0.7) \times 10^{-12} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$ 、全圧 1 Torr で $(2.3 \pm 0.4) \times 10^{-12} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$ となった。これらの値は誤差範囲内で一致するので、FeO ラジカルと C₂H₄ との反応では全圧依存性は見られないと考えられる。しかし測定精度が十分ではないため再度測定を行っている。全圧を 2 Torr まで上げて測定する予定である。C₃H₆ についても、いくつかの全圧で同様の測定を行い、C₂H₄ の結果と比較し、全圧依存性について検討する。またこれらの反応物の反応機構には炭素 - 炭素 2 重結合が関与すると予想されるが、討論会では FeO ラジカルとこれらの炭化水素との反応生成物および反応熱の計算結果についても報告する予定である。

[参考文献]

1. D.Ritter, J.J.Carroll, and J.C.Weisshaar, *J.Phys.Chem.*, **96**, 10636(1992).
2. S.A.Michell and P.A.Hackett, *J.Chem.Phys.*, **93**, 7822(1990).
3. R.E.McClean and L.Pasternack, *Chem.Phys.Lett.*, **215**, 209(1993).
4. J.M.Plane and R.J.Rollason, *Phys.Chem.Chem.Phys.*, **1**, 1843(1999).
5. J.M.Plane and R.J.Rollason, *Phys.Chem.Chem.Phys.*, **2**, 2335(2000).
6. D.Ritter and J.C.Weisshaar, *J.Phys.Chem.*, **93**, 1576(1989).
7. Y.Higuchi, Y.Fukuda, Y.Fujita, N.Yamakita, and T.Imajo, *Chem.Phys.Lett.*, **452**, 245 (2008).
8. A.S-C.Cheung, A.M.Lyyra, A.J.Merer, and A.W.Taylor *J.Molec.Spectrosc.*, **102**, 224(1983).

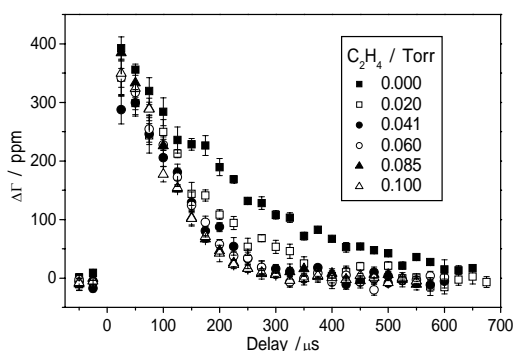


図 1: 吸収量の時間変化

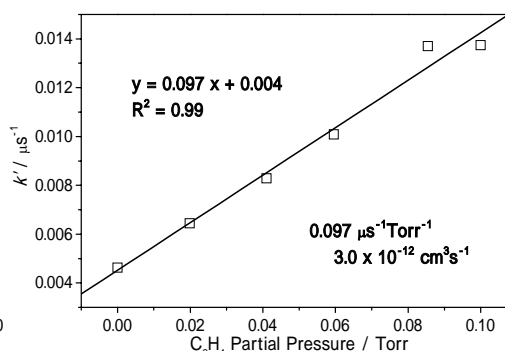


図 2: 反応速度定数の決定

Ar⁸⁺-COS 衝突における散乱イオンと解離イオン片の同時測定(首都大院・理工¹, 首都大・都市教養², Dept. Phys., Univ. of Waterloo³)○手塚 晴明¹, 福留 亜弓², Reza Karimi³, 松本 淳¹, Joseph Sanderson³, 城丸 春夫¹Coincidence measurements of scattered ions and fragments
in the Ar⁸⁺-COS collision(Tokyo Metropolitan Univ^{1,2}, Univ. of Waterloo³) ○Haruaki Tezuka¹, Ayumi Fukutome², Reza Karimi³, Jun Matsumoto¹, Joseph Sanderson³, Haruo Shiromaru¹

多価イオン衝突実験では解離イオン種やその運動量ベクトルの解析から多価分子イオンの構造, 解離ダイナミクスに関する知見が得られる. 本研究では硫化カルボニル (COS) を対象分子とした. COS は非対称の直線 3 原子分子であり, 多重電離による CO, CS 結合の解離の優先性を調べるためのモデル分子として研究されている [1][2]. 先行研究では解離イオンの測定トリガーとして衝突後の多価イオン (散乱イオン) から発生するオージェ電子を用いて, 散乱イオンの測定を行わなかった. そのため, オージェ電子放出数が異なるイベントでも電子捕獲数が同じならば同一の反応と見なしていた. 今回はこれらの反応を区別し, 電子捕獲過程に関する詳細な情報を得るため, 散乱イオンをトリガーとした実験を行った.

装置概略図を図 1 に示す. TMU-ECRIS から引き出した 120 keV Ar⁸⁺ を 2 つの $\phi 1$ mm のコリメーターにより切りだし, 偏向電場で制御して COS ガスビームと垂直に衝突させた. COS は多電子捕獲されて解離し, 反跳イオンとなる. これを均一電場で引き出し検出した. 散乱イオンは衝突領域下流の偏向電場で価数選別し, さらに可動式スリットで Ar⁶⁺ または Ar⁷⁺ のみを切り出した. これを反跳イオン測定のトリガーとすることにより, 散乱イオン種による解離イベントを区別し, 反跳イオンの位置有感飛行時間計測を行った.

反跳イオンのコインシデンス測定から解離イベントを特定した. さらに飛行時間・検出位置からそれらの速度ベクトルを算出し, 解離直前の多価イオン分子の構造や解離運動エネルギー分布 (KER) を求めた. 本稿では COS³⁺ が生成するイベントのみを記述する. Ar⁶⁺ をトリガーとした場合は散乱イオンの 1 オージェ電子放出により, Ar⁷⁺ では散乱イオンの 2 電子放出により発生するイベントである. 図 2 は散乱イオン種が Ar⁶⁺ における COS³⁺ の 3 体解離の Dalitz plot である. これは縦軸に C⁺ の運動

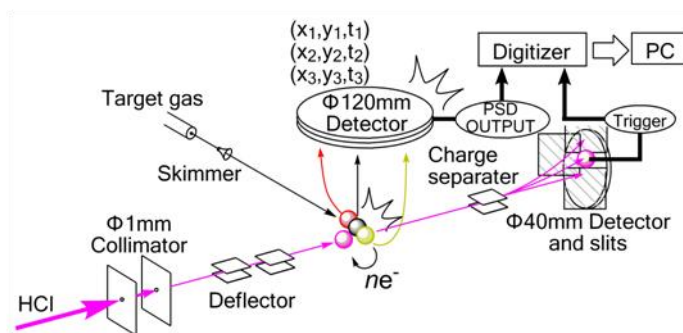


図 1 装置概略図

エネルギー，横軸に O^+ と S^+ のエネルギーの差を取ったものである．図の (0.1, -0.3) 付近のイベントは電子捕獲された CO^{3+} が中性状態の平衡核配置から直接 3 体解離したことを表している．また，そこから左上へ伸びたイベントは中間体 CO^{2+} を経由して 3 体解離する逐次解離を，右上へ伸びたイベントは CS^{2+} を経由する逐次解離を表している．これらのイベント数を比較すると，散乱イオン種が Ar^{6+} における CO^{3+} の 3 体解離はほとんどが直接解離であり，逐次解離は 5% 程度である．逐次解離では CO^{2+} を経由する過程の方が， CS^{2+} を経由する過程よりも優勢である． Ar^{7+} における Dalitz plot はイベントが少なく Ar^{6+} の結果とは比較はできなかった．

図 3 は散乱イオン種が Ar^{6+} および Ar^{7+} における CO^{3+} の 3 体解離

($CO^{3+} \rightarrow C^+ + O^+ + S^+$) の KER である．図中の黒線は直線状の中性 CO 分子が平衡核間距離からクーロン解離した時の KER を示している．散乱イオン種が Ar^{6+} の場合の KER ピークはクーロン解離で期待される値とほぼ一致した．逐次解離の KER ピークはクーロン解離の場合より低く，結合長の変化を伴うことを示している．逐次解離はマイナーな過程なので全体の KER には大きな影響を与えていない． Ar^{7+} における KER ピークもクーロン解離の場合より低く，解離前に構造変化があったことを示す結果となった．

本研究で使用した硫化カルボニルは，関東電化工業株式会社に提供していただきました．研究支援に心より感謝いたします．

[1] M. R. Jana *et al.*, *J. Phys. B*, **43** 215207 (2010).

[2] B. Wales *et al.*, *J. Phys. B*, **45** 045205 (2012).

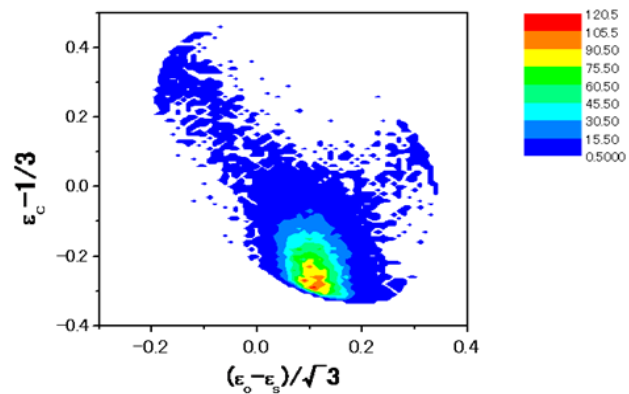


図 2 散乱イオン種が Ar^{6+} の場合の 3 体解離の Dalitz plot.

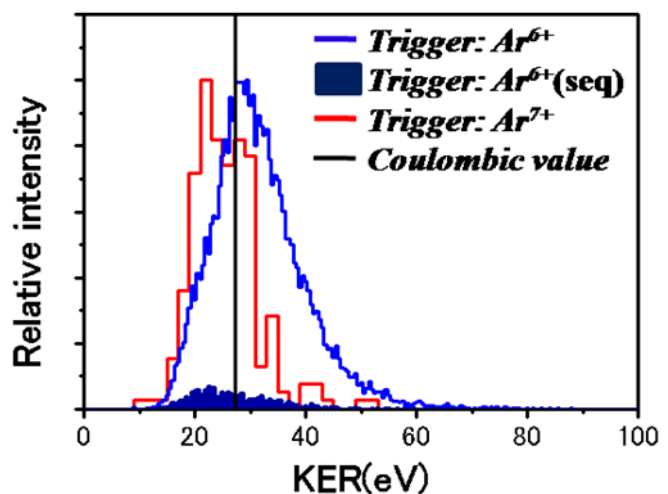


図 3 ($CO^{3+} \rightarrow C^+ + O^+ + S^+$) 解離の KER; 青線は散乱イオン種が Ar^{6+} , 藍色部分はその内の逐次解離成分, 赤線は散乱イオン種が Ar^{7+} , 黒線はクーロンエネルギー．

Photocurrent Enhancement in Bulk Heterojunction Organic Photovoltaic Devices

Daniel Ping-Kuen Tsang, Mei-Yee Chan^{*}, Vivian Wing-Wah Yam
*Department of Chemistry, The University of Hong Kong,
Pokfulam Road, Hong Kong
Email: chanmym@hku.hk*

I. INTRODUCTION

Organic photovoltaic (OPV) devices that can convert sunlight into electricity in organic semiconductors have been subject of active research over the past two decades. Significant advances on the development of smart materials and innovative device architecture have boosted the power conversion efficiency up to 10.6 % [1]. In particular, bulk heterojunction consisting of a spatially distributed donor/acceptor interface can greatly increase the exciton dissociation efficiency approaching an unity, yielding a higher short-circuit current (I_{sc}). The major obstacle for achieving high power conversion efficiency is in balancing the absorption needed for photocurrent generation with the charge transport properties of the blended layer. Especially the charge carrier mobilities in the blended layer are orders of magnitude lower than those of homogeneous layers, and it requires a delicate control on the composition and thickness of the blended layer. Zhang *et al.* recently modified this bulk heterojunction concept by employing non-absorbing donor material, 1,1-bis(4-bis(4-methyl-phenyl)-amino-phenyl)-cyclohexane (TAPC), doped into fullerene (C_{70}) acceptor, in conjunction with molybdenum oxide as anodic buffer layer [2]. Surprisingly, with a very low concentration of TAPC of only 5%, a three-fold increase in I_{sc} with an extraordinarily high open-circuit voltage (V_{oc}) of 0.91 V had been obtained. These yielded a high power conversion efficiency of 5.23%, which is the highest ever reported for a cell with fullerene as the sole absorber. On the other hand, the exact mechanisms and the underlying physics for the performance improvement are still unclear. In particular, such high V_{oc} cannot be explained by the common energy gap law. Here, the effects of different non-absorbing organic materials as donor on the performance of OPV devices with the modified bulk heterojunction have been studied and the correlation between the energetic properties of donor materials and the photovoltaic responses is discussed.

II. EXPERIMENTAL

OPV devices were fabricated with the configuration of indium-tin oxide/ WO_3/C_{60} /bathophenoline (BPhen)/aluminum, in which 5% non-absorbing organic materials were doped into C_{60} as donor. Two well-known hole-transporting materials, namely, 4,4',4''-tris(*N*-carbazolyl)triphenylamine (TCTA) and *N,N*-diphenyl-*N,N*-bis(3-methylphenyl)-1,1'-biphenyl-4,4'-diamine (TPD), and two electron-transporting materials, namely, 3-(4-biphenyl)-4-phenyl-5-(4-tert-butylphenyl)-1,2,4-triazole (TAZ) and 1,3,5-tri[(3-pyridyl)-phen-3-yl]benzene (TmPyPB), were used as donor materials. A control C_{60} -only device had also been prepared for comparison. The photocurrent of OPV devices was measured under illumination with an intensity of 1 sun from an Oriel 300 W solar simulator equipped with AM1.5 G filter and the light intensity was calibrated by a Newport reference cell equipped with a KG5 window to minimize the spectral mismatch.

III. RESULTS AND DISCUSSION

Under light illumination, the C_{60} -only device showed a poor performance with $I_{sc} = 1.22$ mA/cm², $V_{oc} = 0.87$ V, fill factor = 0.36, and power conversion efficiency of 0.38%. The incorporation of hole-transporting donor material, e.g. TCTA or TPD, can improve the photovoltaic responses. The I_{sc} was dramatically increased to 3.21 and 3.68 mA/cm², for the TCTA- and TPD-doped devices, respectively. More importantly, the V_{oc} of the device increased from 0.87 V to 0.95 V for the TCTA-doped device. These correspond to high power conversion efficiencies of 1.20% for both devices, much higher than that of the C_{60} -only device. In sharp contrast, the doping of electron-transporting donor material, e.g. TAZ or TmPyPB, would degrade the device performance. Particularly, the I_{sc} of the TAZ- and TmPyPB-doped devices dropped to 0.82 and 0.77 mA/cm², respectively; while the V_{oc} decreased to 0.54 and 0.48 V, respectively. It is quite surprising that the use of donor material with a very low dopant concentration (i.e. 5%) can lead to a significant

change on the photovoltaic responses. To investigate the role of donor materials, an incident-photon-to-current efficiency (IPCE) measurement was performed. Figure 1 depicts the IPCE spectra of OPV devices doped with different non-absorbing donor materials. Apparently, the incorporation of 5% donor materials can significantly enhance the IPCE and thus the exciton dissociation efficiency, in which the IPCE dramatically increased from 16.0% for the C₆₀-only device to 36.7% and 41.2% for the TCTA- and TPD-doped devices at the C₆₀ absorption at 440 nm. This enhanced exciton dissociation efficiency definitely increases the I_{sc} of OPV devices. It is also found that the V_{oc} of OPV devices are strongly dependent on the highest occupied molecular orbital (HOMO) level of the donor materials. To investigate the controlling factors governing the V_{oc}, the V_{oc} of the devices were re-plotted as a function of HOMO level of donor materials. As depicted in Figure 2, the V_{oc} of OPV devices generally increased with increasing the HOMO level of donor material and reached a maximum at 0.95 V when the HOMO level increased up to 5.7 eV (i.e. TCTA was used as donor material). The V_{oc} increase is due to the increase on the energy difference between the HOMO level of donor and the lowest unoccupied molecular orbital level of C₆₀. On the other hand, a further increase in the HOMO level would lead to the reduction in the V_{oc} of the devices. The close proximity of the HOMO levels of donor and C₆₀ may restrict the exciton dissociation in C₆₀ and accounts for the V_{oc} reduction [3].

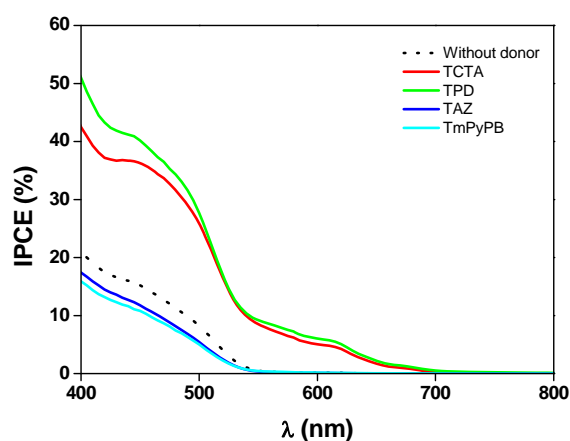


Figure 1. IPCE spectra for OPV devices doped with different donor materials.

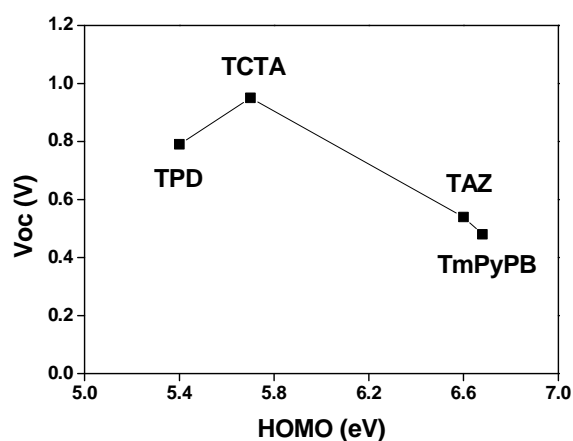


Figure 2. V_{oc} of OPV devices as a function of HOMO levels of donor materials.

IV. CONCLUSION

In summary, the influences of different non-absorbing organic materials as donor on the performance of OPV devices with modified bulk heterojunction had been studied. The photovoltaic responses of OPV devices were found to be sensitive to the choice of the donor materials, even if a very low donor concentration of only 5% was employed. Particularly, the I_{sc} showed a three-fold increase when a hole-transporting material was doped into C₆₀ to form bulk heterojunction, which might be due to an enhanced exciton dissociation efficiency. A strong dependence of HOMO level of donor material on the V_{oc} of OPV devices was also found.

ACKNOWLEDGEMENTS

This work was fully supported by a grant from the Research Grants Council of the Hong Kong Special Administrative Region, China (Project No. HKU 700510).

REFERENCE

- [1] J. You, L. Dou, K. Yoshimura, T. Kato, K. Ohya, T. Moriarty, K. Emery, C.-C. Chen, J. Gao, G. Li, Y. Yang, *Nature Commun.* DOI: 10.1038/ncomms2411.
- [2] M. Zhang, H. Wang, H. Tian, Y. Geng, C.W. Tang, *Adv. Mater.* **23**, 4960 (2011).
- [3] S.L. Lai, M.F. Lo, M.Y. Chan, C.S. Lee, S.T. Lee, *Appl. Phys. Lett.* **95**, 153303 (2009).

Shiu-Lun Lai and Chi-Ming Che*

State Key Laboratory of Synthetic Chemistry, HKU-CAS Joint Laboratory on New Materials,

Department of Chemistry, The University of Hong Kong, Pokfulam Road, Hong Kong

Phone: +852-2859-2154, Fax: +852-2915-5176, Email: cmche@hku.hk

1. INTRODUCTION

Phosphorescent white organic light-emitting device (WOLED) technology is a major focus of OLED area since the demonstration of devices with practical electroluminescence (*EL*) efficiency of over 30 cd A^{-1} has been reported. Utilization of a simplified WOLED structure with two-color emission, i.e. blue and yellow (BY), is preferential. However, the success for realizing efficient BY-based WOLEDs strongly relies on the development of high efficiency key emitters. Herein, a high efficiency WOLED incorporating a newly-synthesized yellow-emitting organoplatinum(II) complex, **HKU-Y-Pt**, and a modified composite host for blue FIrpic phosphor that can achieve current efficiency (η_c) of 46 cd A^{-1} is reported.

2. EXPERIMENTS

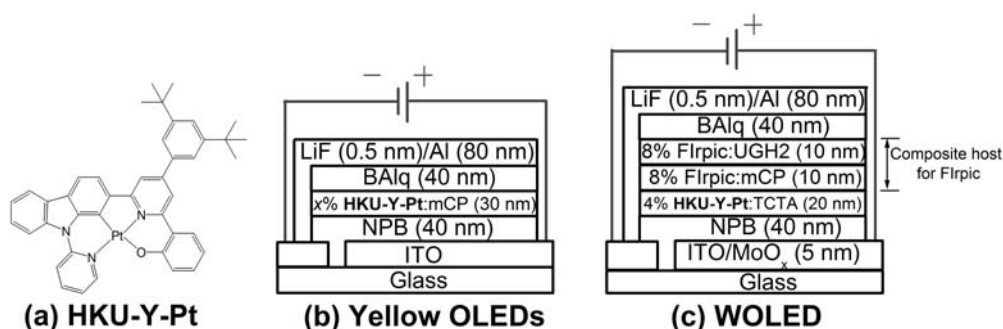


Fig. 1 Chemical structure of (a) **HKU-Y-Pt** and schematic device architectures of (b) yellow OLEDs (**HKU-Y-Pt** content, $x = 2, 4, 6, 8$) and (c) WOLED based on blue emission from FIrpic and yellow emission from **HKU-Y-Pt**.

Figure 1(a) shows the chemical structure of **HKU-Y-Pt** that contains a strong chelating tetradentate ligand having mixed C, O, and N donor atoms. The strong chelation effect of O^{^-}N^{^+}C^{^+}N ligand in **HKU-Y-Pt** contributes to excellent thermal stability with high decomposition temperature of $400 \text{ }^\circ\text{C}$ and good emission efficiency with high photoluminescence (*PL*) quantum yields of 0.82–0.86 in most of organic solvents. **HKU-Y-Pt** exhibits a saturated yellow emission with peak maximum at *ca.* 553 nm and emission lifetimes of 6.6–7.6 μs (shown in **Fig. 2**). To validate its *EL* performance, yellow OLEDs with **HKU-Y-Pt** as phosphorescent dopant at different concentrations were fabricated based on the configuration shown in **Fig. 1(b)**. As shown in **Fig. 3**, a maximum η_c of 75 cd A^{-1} was achieved at an optimized concentration of 6%**HKU-Y-Pt**. In addition, the *EL* spectra for 6%**HKU-Y-Pt** device remain unchanged over a wide range of luminance, exhibiting same *EL* peak at 568 nm, as shown in

(Continued to the next page)

the inset of **Fig. 3**. This corresponds to a saturated yellow emission with CIE of (0.52, 0.47).

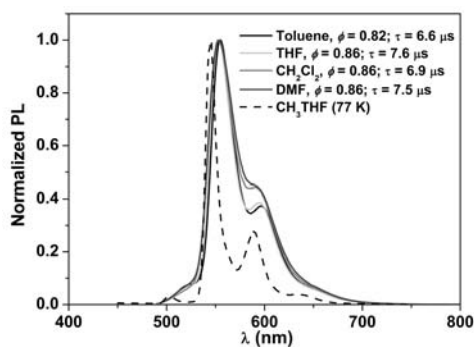


Fig. 2 PL spectra of **HKU-Y-Pt** in different solvents. Φ and τ are PL quantum yield and emission lifetime, respectively.

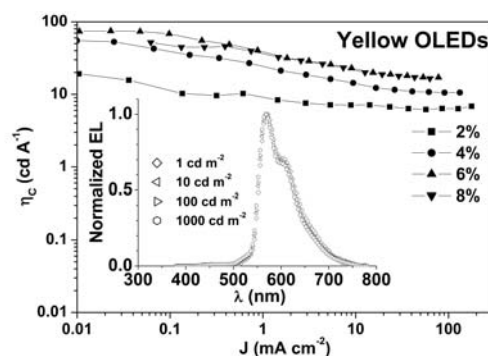


Fig. 3 η_c - J characteristics of yellow OLEDs. Inset: EL spectra of yellow OLED with 6%**HKU-Y-Pt** measured at various luminances.

Figure 4 depicts the EL spectrum of the optimized WOLED based on a modified structure (shown in **Fig. 1(c)**) incorporating a composite blue host of mCP and UGH2 both doped with 8%FIrpic and a single yellow emissive layer 4%**HKU-Y-Pt**:TCTA. EL spectrum of WOLED resembles to the summation of two monochromatic emissions from blue FIrpic and yellow **HKU-Y-Pt**, corresponding to CIE of (0.34, 0.44). **Figure 5** shows the η_c -current density (J) characteristic of WOLED, in which a high η_c of 46 cd A^{-1} could be realized, much higher than those obtained from conventional devices utilizing same emitters ($\sim 26 \text{ cd A}^{-1}$).

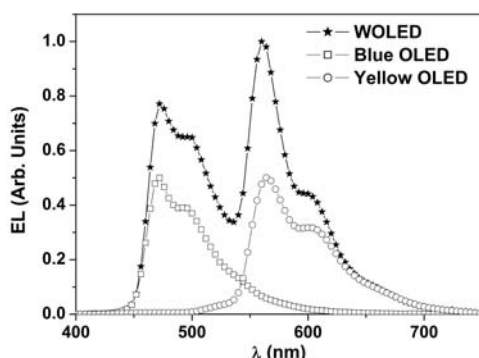


Fig. 4 EL spectra of WOLED, blue OLED and yellow OLED. Blue OLED: ITO / NPB / mCP / 8%FIrpic:UGH2 / BAq / LiF / Al.

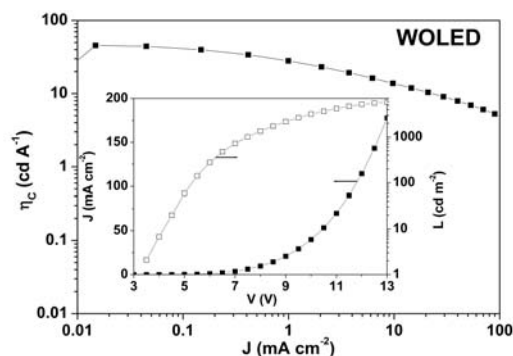


Fig. 5 η_c - J (Inset: Current density - voltage - luminance (J - V - L)) characteristic of WOLED.

3. SUMMARY

To conclude, the present work demonstrates WOLED incorporating a composite blue host and a highly robust yellow-emitting phosphor **HKU-Y-Pt**. This provides a simple means for achieving high efficiency of WOLED for lighting and can make advances to bring WOLED closer to practical applications.

ACKNOWLEDGEMENTS

This work described in this paper was supported by the Theme-Based Research Scheme (T23-713/11) and the National Basic Research Program of China (No. 2013CB834802).

線形イオントラップに捕捉した銀クラスター正イオンの光解離分光

(九大院・理) ○伊藤智憲、荒川雅、寺寄亨

Photodissociation spectra of size-selected silver cluster cations
measured in a linear ion trap

(Kyushu Univ.) ○Tomonori Ito, Masashi Arakawa, Akira Terasaki

【序】金属原子の分光では、原子軌道間を電子が一つ遷移することによって由来する鋭い吸収ピークが観測される。一方で、金属ナノ粒子は多数の電子が関与する「表面プラズモン共鳴」により強い吸収帯を有する。これらの光学励起過程は、それぞれ電子の個別励起と集団励起とに対応すると考えられ、多電子効果の出現は原子数が数個から数百個のクラスター領域に存在すると予想される。クラスターがいずれの特徴を示すかは、クラスターの電子束縛状況により決定されるため、サイズ、温度そして金属元素の種類がパラメータとなる。そこで、これらパラメータの効果の系統的な探索を目的として、貴金属クラスターの光吸収スペクトルを調べている。今回は、銀クラスター正イオン Ag_n^+ の吸収スペクトルのサイズ依存性に焦点をあてて実験を行なった。

【実験】実験装置の概略を図1に示す。マグネトロンスパッタ法で生成した銀クラスター正イオン (Ag_n^+) を四重極質量分析計によりサイズ選別した後、八極子イオンガイドを用いて四重極型の線形イオントラップに導いた。このイオントラップには、イオン減速のためのバッファ He ガスが一定の流量で導入されており、クラスターイオンはレーザー照射前に室温の He ガスと熱平衡に達する。光吸収測定的第一段階として、作用スペクトルを測定する光解離実験を行なった。光解離スペクトルは、捕捉した注目するサイズのイオン量 N をレーザー照射の有 (N_{on})・無 (N_{off}) で測定し、解離度 $\Delta N/N_{off}$ ($\Delta N = N_{off} - N_{on}$) で評価する、いわゆる "Photodepletion" 分光法で取得した。光解離光源としては、エキシマーレーザー (XeCl) 励起色素レーザー (Rhodamine 590, 610) の出力を、BBO 結晶で第二高調波に波長変換し、発生した波長範囲 285–318 nm (3.90–4.35 eV) の紫外光を用いた。

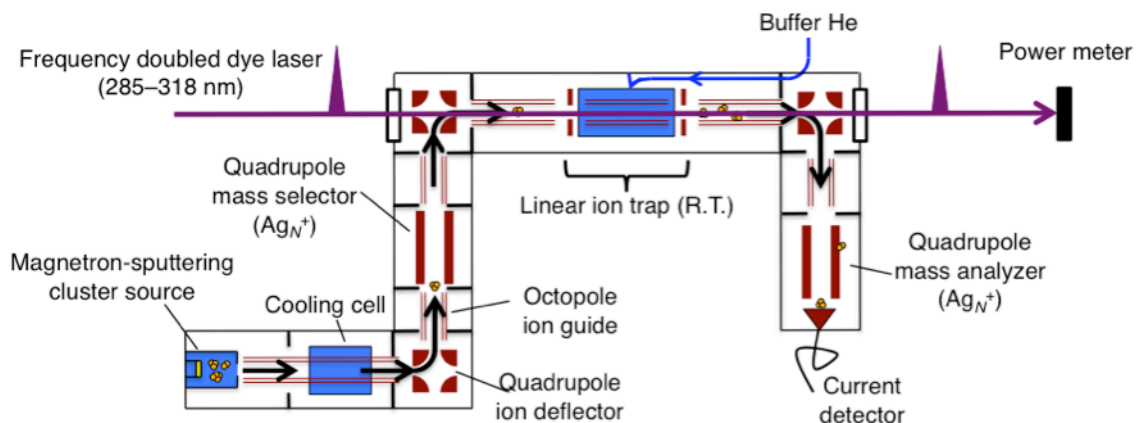


図1. 実験装置の概略図

【結果と考察】

スペクトル観測に先立ち、予め親イオンの解離度のレーザー強度依存性を測定した。解離スペクトル測定は、解離度 $\Delta N/N_{\text{off}}$ が強度に対して線形に増加するレーザー強度範囲で行なった。こうして、解離信号の飽和がなく、且つ一光子過程の条件での測定を達成した。

余剰エネルギーを持った Ag_n^+ ($n = 8-21$) は中性の Ag もしくは Ag_2 を放出する解離パスに至る[1]と報告されている。本測定でも、 Ag_9^+ からの光解離生成物が Ag_7^+ と Ag_8^+ とであることを確かめている。その他のサイズでも同様に、 Ag_n^+ の光解離で Ag_{n-1}^+ , Ag_{n-2}^+ が生成していると考えられる。

室温条件下で得られた解離スペクトルを図2に示す。最下段の Ag_9^+ のスペクトルでは、測定範囲にて半値全幅が 0.1 eV 程度のややブロードな吸収ピークが3つ観測された。一方で、 $n \geq 10$ では、構造の少ない比較的弱い吸収が幅広く観測された。一般に、構成原子数に伴う電子数の増加のため、クラスターの基底状態および励起状態付近の状態数は大きくなる。この状態数の増加は、複数の光学遷移を可能とするため、サイズとともにスペクトルの形状は広がり、振動子強度も大きくなることが予測される。しかしながら、本結果ではサイズの増加とともに吸収は大きくブロード化しているが、振動子強度（スペクトル中の面積）は測定範囲内で減少傾向にある。サイズとともに減少する解離信号は、光を吸収した後に解離に至っていない可能性を示唆する。つまり、光吸収に伴う余剰エネルギーが特定の一つの振動モードに集中し解離する統計的な過程を想定すると、サイズの増加に伴って解離速度が著しく遅くなり、測定時間内には解離しなかったと推測される。光解離測定では検出できない吸収信号を、今後光閉じ込め分光法[2]で光吸収を直接観測する実験を進める予定である。

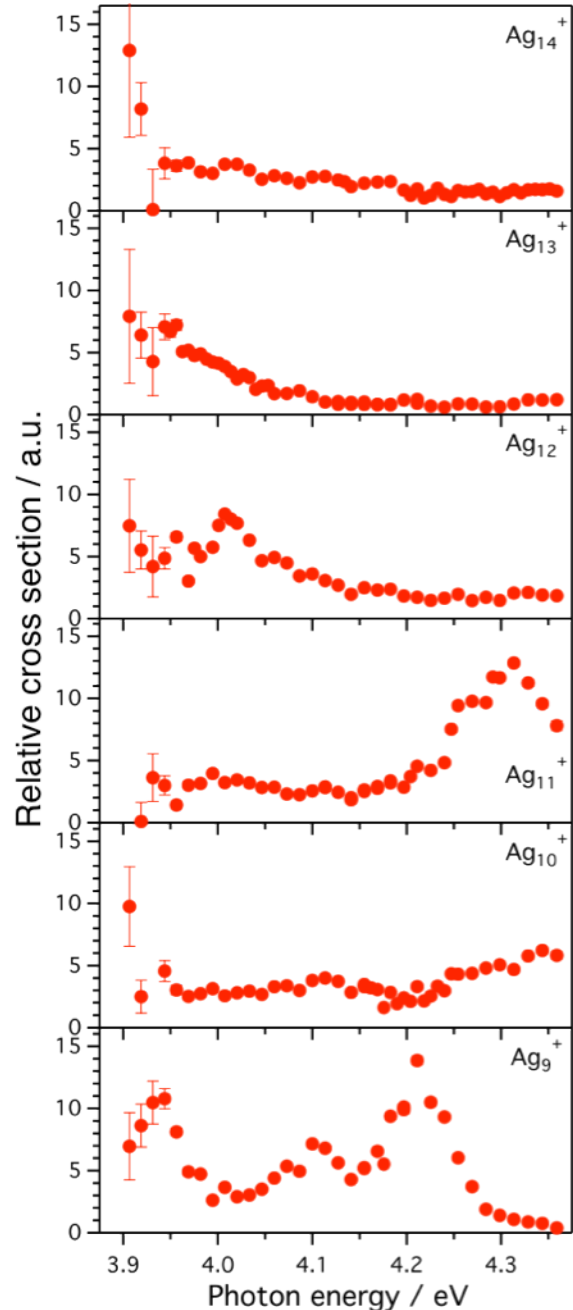


図2. Ag_n^+ ($n = 9-14$)の光解離スペクトル

References

- [1] U. Hild, G. Dietrich, S. Krückeberg, M. Lindinger, K. Lützenkirchen, L. Schweikhard, C. Walther, and J. Ziegler, *Phys. Rev. A*, **57**, 2786 (1998).
- [2] A. Terasaki, T. Majima, and T. Kondow, *J. Chem. Phys.*, **127**, 231101 (2007).

希ガス-シクロアルカン van der Waals 錯体の構造の量子化学計算
(城西大理) ○宮川 肅, 紺野 東一, 尾崎 裕

Quantum Chemical Calculations on the Structures of Rare Gas Cycloalkane
van der Waals Complexes

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

【序】

我々は昨年、希ガス(Rg=Ne, Ar, Kr)-シクロブタン(C₄H₈)の構造とエネルギーの関係を量子化学計算、MP2/aug-cc-pvdzにより調べ、4個のC原子が平面内にないために、最安定構造において、希ガスはシクロブタンの平面の中心上ではなく少し偏った位置に存在する double minimum のポテンシャルとなること、および、シクロブタンの puckering 運動の障壁が、希ガスを付加することで変化することを報告した。¹⁾しかし、MP2/aug-cc-pvdz の計算では puckering の障壁は 917 cm⁻¹ となり、実験値、510 cm⁻¹ よりもかなり高

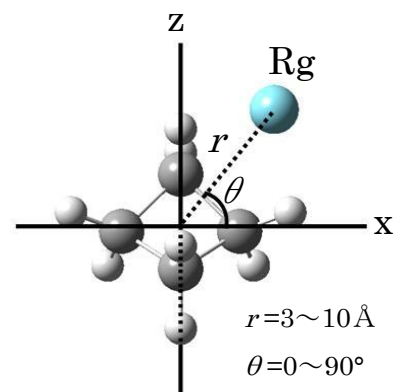


図1 Rg-C₄H₈の構造

い。²⁾そこで、本研究ではより精度の高い計算方法 CCSD(T)と基底系 aug-cc-pvdz を用いて同様の計算を行って比較した。また希ガスとシクロペンタン(C₅H₁₀)の van der Waals 錯体 Rg-C₅H₁₀ についても計算を行い構造を比較した。

【最安定構造の計算結果と比較】

図1の構造を使い、計算方法 CCSD(T)/aug-cc-pvdz を用いて Counterpoise 補正を加え Rg-C₄H₈ の構造最適化とエネルギー計算を行い最安定構造を探した。 $\theta=90^\circ$ を中心として対称になっており、 $\theta=67^\circ$ 、反対側 $\theta=113^\circ$ に最安定構造が存在し、double minimum のポテンシャルであることが確認された。計算方法 CCSD(T)/aug-cc-pvdz の Rg-C₄H₈

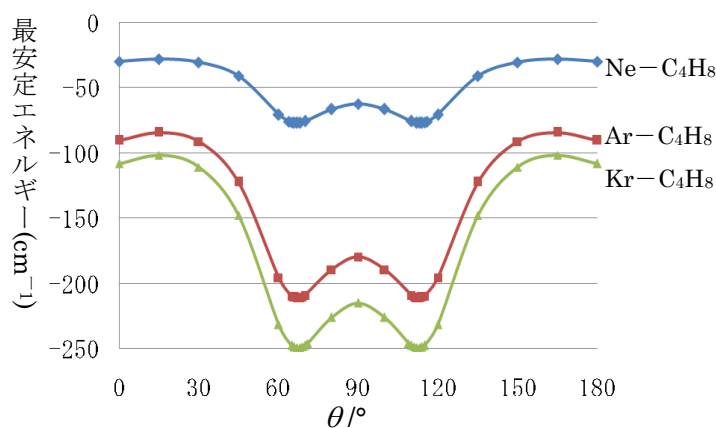


図2 Rg-C₄H₈各角度における最安定エネルギー

のそれぞれの角度における最安定エネルギーをグラフ1に示す。各 Rg-C₄H₈ の最安定構造の分子間距離 r は Ne-C₄H₈ では 3.81 Å, Ar-C₄H₈ では 4.06 Å, Kr-C₄H₈ では 4.20 Å となり、希ガス原子が大きくなると分子間距離は長くなった。各 Rg-C₄H₈ の最安定構造でのエネルギー E は Ne-C₄H₈ では -77 cm⁻¹, Ar-C₄H₈ では -211 cm⁻¹, Kr-C₄H₈ では -249 cm⁻¹ となり、希ガス原子が大きくなると Rg-C₄H₈ のエネルギー E ($-E$ が Rg-C₄H₈ の結合エネルギー) は低くなった。Rg-C₄H₈ の θ に対するポテンシャルは double minimum であることから、各 Rg-C₄H₈ の最安定構造 $\theta=67^\circ$ 、 113° のエネルギーと $\theta=90^\circ$ の峠の位置のエネルギー差を求めると、Ne-C₄H₈ では 15 cm⁻¹, Ar-C₄H₈ では 32 cm⁻¹, Kr-C₄H₈ では 34 cm⁻¹ となり、double minimum

の峠は希ガス原子が大きくなると高くなった。昨年の MP2/ aug-cc-pvdz の計算結果と比較すると θ は約 2° 大きくなった。MP2 より CCSD(T)が分子間距離 r は Ne の場合長くなり、Ar、Kr では短くなり、エネルギー E は Ne の場合低くなり、Ar、Kr では高くなった。一方 double minimum の峠の高さは全ての希ガス原子で MP2 より CCSD(T)が低くなった。

【錯体形成と puckering 運動】

シクロブタンの puckering の障壁は、昨年の MP2/ aug-cc-pvdz での 917 cm^{-1} と比べて今回の CCSD(T)/ aug-cc-pvdz では 769 cm^{-1} となり実測値 510 cm^{-1} に近づいた(図 3)。この安定構造と峠の平面構造に希ガスが付加するとそれぞれ安定して障壁の高さが変わる。今回の Ar-C₄H₈ の計算結果を図 3 に示した。ここでは障壁の変化を示すために C₄H₈ と Ar-C₄H₈ それぞれの最安定エネルギーを 0 cm^{-1} として一致させて比較した。なお、希ガス-

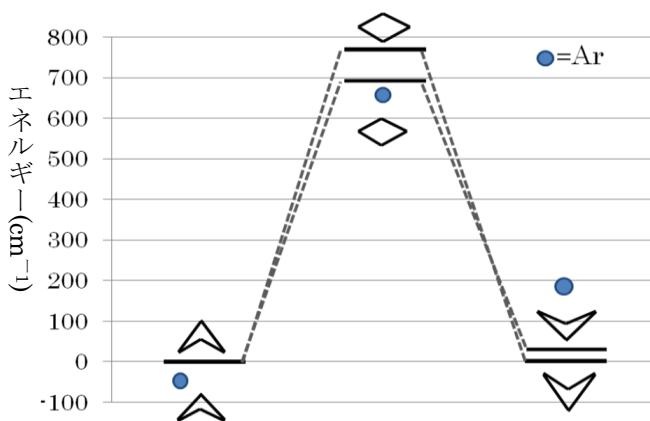


図 3 C₄H₈ と Ar-C₄H₈ の構造

シクロブタンで puckering が起きると、図 3 の右上上の構造となるが、最終的には希ガスもシクロブタンの形に合わせて x 軸の上方から y 軸の上方に動き、左端の構造を 90° 回転させた最初と同じ安定構造に戻る。このエネルギー差は double minimum の障壁のエネルギーであり Ar-C₄H₈ の場合 32 cm^{-1} であり、全体の障壁と比べると 1 桁以上小さい。このように、希ガスをつけることによって puckering 運動をコントロールできるかどうかを調べるため、シクロブタンのみ

表 1 パッカリング振動のバリア

	バリアの高さ/cm ⁻¹
C ₄ H ₈	769
Ne-C ₄ H ₈	734
Ar-C ₄ H ₈	694
Kr-C ₄ H ₈	686

の puckering 運動のエネルギー障壁と、希ガスを付けた場合の puckering 運動のエネルギー障壁を計算した結果、障壁は表 1 のように求められた。計算結果から Ne では 35 cm^{-1} 、Ar では 75 cm^{-1} 、Kr では 83 cm^{-1} エネルギー障壁が低くなった。このことから例えば、 200 cm^{-1} 以下のエネルギー障壁持つシクロアルカンがあれば希ガスをつけることで障壁は約半分になる。

【シクロペンタン-希ガス van der Waals 錯体】

同様のパッカリングと希ガスとの相互作用はシクロペンタンでも考えられる。シクロペンタンの構造を計算方法 MP2、CCSD、基底系 6-311G(d,p)、6-311+G(d,p)、aug-cc-pvdz など最適化すると、どの計算方法と基底系の組み合わせでも、五員環を形成する炭素原子のうち 4 個はほぼ平面上にあり、1 個だけ大きく平面から離れた構造であった。4 個の 1 個は残り 3 個の形成する平面から 0.19 \AA 離れているだけであり、5 個目の原子は約 0.67 \AA 離れていた。4 個を平面と考えるとシクロペンタンの構造は基本的にシクロブタンと同じ構造であり、パッカリング運動が付加した希ガスの影響を受けることになる。シクロペンタン-希ガス錯体の計算結果は討論会で報告する。

【文献】

- 1) 宮川等 第 6 回分子科学討論会 2012 東京 3P-072 2) T. Egawa et al., J. Chem. Phys. **86**, 6018 (1987).

希ガス-C¹⁶O¹⁸O 錯体の赤外ダイオードレーザー分光

(城西大理) ○渋谷 健、 紺野 東一、 尾崎 裕

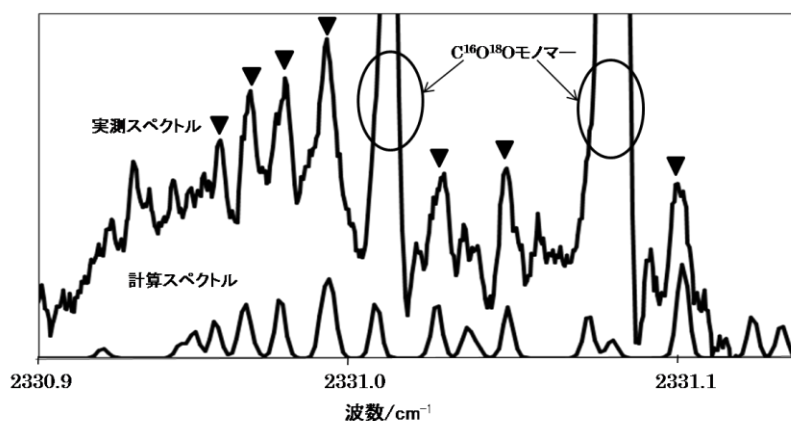
Infrared Diode Laser Spectroscopy of Rare Gas-C¹⁶O¹⁸O

(Josai University) ○Ken Shibuya, Toichi Konno, Yasushi Ozaki

【序】希ガス(Rg=Ne,Ar,Kr,Xe)-CO₂ 錯体については、これまでに Rg-C¹⁶O₂ と Rg-C¹⁸O₂ のダイオードレーザー分光が行われ、バンドオリジンが求められているが、Rg-CO₂ 錯体の錯体形成によるバンドオリジンのシフト $\Delta\nu_0$ はNeの場合だけがブルーシフトであり、他の希ガスではレッドシフトである。さらに、シフト比 $\Delta\nu_0(\text{Rg-C}^{18}\text{O}_2)/\Delta\nu_0(\text{Rg-C}^{16}\text{O}_2)$ はNeだけが1より大きい。このようなNeの特異なふるまいを調べるために Rg-C¹⁶O¹⁸O のシフトを検討した。Ar-C¹⁶O¹⁸O と Kr-C¹⁶O¹⁸O については既に本討論会で分子定数が報告されている。^{1,2)} 本研究では、バンドオリジンを求めるために Xe-C¹⁶O¹⁸O のスペクトルを測定した。また、Ne-C¹⁶O¹⁸O については以前に測定したスペクトルを解析してバンドオリジンを求めた。これらの Rg-C¹⁶O¹⁸O 錯体のバンドオリジンのシフトを用いてシフトとシフト比を説明することを試みた。結果を N₂-CO₂ のシフトと比較した。

【実験】実験にはパルスジェットダイオードレーザー分光装置を用いた。C¹⁸O₂ と C¹⁶O₂ の 1 : 1 の混合ガスを液体窒素温度でモレキュラーシーブにトラップした後、約 200°C で 1 時間加熱して、同位体交換により生成した C¹⁶O¹⁸O を含む CO₂ 気体を得た。この CO₂ 気体 4.2% に対し、Xe を 8%、キャリアガスとして Ne を 87.8% 加えた混合ガスを背圧 1atm で真空チャンバー内に噴出させて錯体を生成した。レーザーからの赤外光をノズルの噴出ガス出口に設置した鏡を用いて多重反射 (10 往復) させ、波数領域 2330.9~2331.9 cm⁻¹ でスペクトルを測定した。図 1 に測定された Xe-C¹⁶O¹⁸O のスペクトルを示す。図中の▼印は再現性のある Xe-C¹⁶O¹⁸O のピークである。

Xe-C¹⁶O¹⁸O の基底状態の回転定数 A'' と C'' は、Xe-C¹⁶O¹⁸O の振動平均構造が Xe-C¹⁶O₂ と Xe-C¹⁸O₂ の振動平均構造の平均になると仮定して決め、回転定数 B'' は Xe-C¹⁶O¹⁸O の慣性欠損が Xe-C¹⁶O₂ と Xe-C¹⁸O₂ の慣性欠損の平均となるように決めた。また Xe-C¹⁶O¹⁸O の振動励起状態の回転定数は、基底状態との差が Xe-C¹⁶O₂ と Xe-C¹⁸O₂ での差の平均値となるように仮定した。この回転定数を用いて ν_0 だけをパラメータとしてスペクトルを計算すると実測スペクトルとよく一致し、 ν_0 を決めることができた (図 1)。Ne-C¹⁶O¹⁸O についても同様の方法で ν_0 を決めた。

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

【バンドオリジンのシフト】

$\Delta\nu_0$ は Ne の場合だけがブルーシフトであり、他の希ガスではレッドシフトであること、Ne のシフト比 $\Delta\nu_0(\text{Rg}-\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O})/\Delta\nu_0(\text{Rg}-\text{C}^{16}\text{O}_2)$ が1より大きいということは、 $\text{Rg}-\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ でも確認された(表1)。このNe-CO₂の特異さは、以下のように考えると除くことができる。

1. シフトの原因には2種類あり、それぞれブルーシフトとレッドシフトを与える。
2. ブルーシフト $\Delta\nu_{0B}$ の大きさは希ガスの種類、CO₂同位体種によらない。
3. レッドシフト $\Delta\nu_{0R}$ は希ガスの分極率に比例する。

条件2と3を満足するブルーシフトの値は0.330 cm⁻¹となることがわかった。図2に $\text{Rg}-\text{C}^{16}\text{O}_2$ の $\Delta\nu_0$ の値から0.330 cm⁻¹を引いたレッドシフトの値 $\Delta\nu_{0R}$ を希ガスの分極率に対してプロットした。分極率に比例して大きくなっていることがわかる。このレッドシフトについてシフト比、 $\Delta\nu_{0R}(\text{Rg}-\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O})/\Delta\nu_{0R}(\text{Rg}-\text{C}^{16}\text{O}_2)$ と $\Delta\nu_{0R}(\text{Rg}-\text{C}^{18}\text{O}_2)/\Delta\nu_{0R}(\text{Rg}-\text{C}^{16}\text{O}_2)$ を分極率に対してプロットしたものを図3に示す。Neではやや小さいが、それぞれCO₂の同位体種のバンドオリジンの比に近い値になっている。Neがやや小さくなるのは、ブルーシフトが希ガスの種類、CO₂同位体種に少し依存するためと考えられる。

以上の希ガス-CO₂錯体のシフトをN₂-CO₂錯体のシフトと比較することは興味深い。N₂-CO₂錯体もブルーシフトであり、シフト比も1より大きい。N₂-CO₂錯体でも条件3が満たされたとすると $\Delta\nu_{0R}(\text{N}_2-\text{C}^{16}\text{O}_2)$ はN₂の分極率から図2に示したように-0.848 cm⁻¹と求められる。このとき $\Delta\nu_{0B}$ は希ガスの場合よりかなり大きく1.333 cm⁻¹となるが、 ν_{0R} のシフト比はNe-CO₂錯体と近い値となる(図3)。

【参考文献】1) 桑垣ら 第3回分子科学討論会 2P-080 (2009).2) 渋谷ら 第6回分子科学討論会 1P-070 (2012).

表1 Rg-C¹⁶O¹⁸Oのシフトとシフト比

	$\Delta\nu_0/\text{cm}^{-1}$	シフト比 ^{注)}
Ne	0.1396(11)	1.024
Ar	-0.46308(56)	0.985
Kr	-0.87662(66)	0.992
Xe	-1.46054(46)	0.993

注) $\Delta\nu_0(\text{Rg}-\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O})/\Delta\nu_0(\text{Rg}-\text{C}^{16}\text{O}_2)$

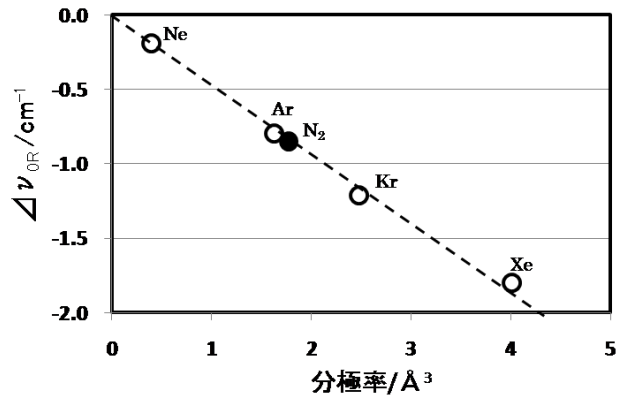


図2 分極率に比例したレッドシフト。

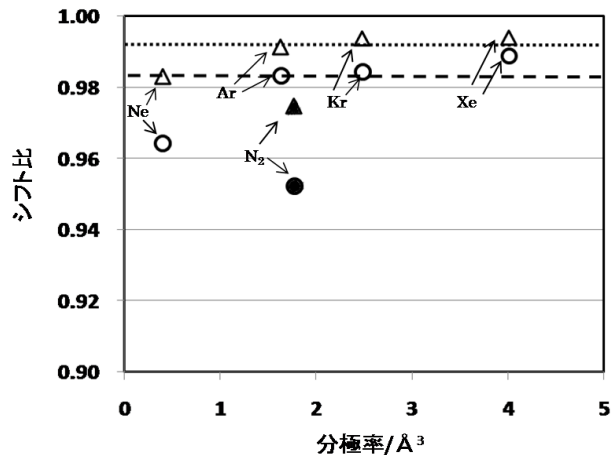


図3 付加原子の分極率に対するCO₂同位体種錯体のシフト比。
 Δ : $\Delta\nu_0(\text{Rg}-\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O})/\text{レッドシフト}$
 \circ : $\Delta\nu_0(\text{Rg}-\text{C}^{18}\text{O}_2)/\Delta\nu_0(\text{Rg}-\text{C}^{16}\text{O}_2)$
 \circ : $\Delta\nu_0(\text{Rg}-\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O})/\Delta\nu_0(\text{Rg}-\text{C}^{16}\text{O}_2)=0.99275$
 $- -$: $\Delta\nu_0(\text{Rg}-\text{C}^{18}\text{O}_2)/\Delta\nu_0(\text{Rg}-\text{C}^{16}\text{O}_2)=0.98506$
 \cdots と $- -$ はCO₂の同位体種のバンドオリジンの比を示している。

NH $\cdots\pi$ 水素結合を形成した Pyrrole の NH 伸縮振動の振動数と吸収強度
(熊本高専¹、城西大・理²、放送大・自³、関学・理工⁴)

○二見 能資¹、尾崎 裕²、濱田 嘉昭³、尾崎 幸洋⁴

Hydrogen-bonding effect on frequency and absorption intensities of NH stretching vibration of Pyrrole
by the quantum chemistry calculation

(Kumamoto NCT¹, Josai Univ.², Univ. of the Air³, Kwansei Gakuin Univ.⁴.)

○Yoshisuke Futami¹, Yasushi Ozaki², Yoshiaki Hamada³, Yukihiro Ozaki⁴.

【序】

我々は近赤外領域に観測される倍音遷移に着目して、OH 伸縮振動や NH 伸縮振動などの分子振動の振動数、及び、吸収強度に表れる分子間相互作用の影響を研究してきた[1-4]。その結果として、水素結合の形成が振動数を大きく低波数シフトさせ、基本音の赤外吸収強度を大きく増加されることはよく知られている通りであるが、非調和性が増加するにもかかわらず第一倍音の赤外吸収強度は減少することを実験結果と量子化学計算の結果を合わせて報告してきた。また、溶媒依存について、振動数と赤外吸収強度は溶媒の誘電率に依存し、より大きな誘電率をもつ溶媒中では振動数はより大きく低波数にシフトし、基本音・第一倍音は共にその吸収強度が増加することを報告してきた。これらの研究で、Benzene 溶媒中の Pyrrole の NH 伸縮振動の変化は、誘電率に依存した変化よりも、水素結合形成による変化に近い結果を得た。

本発表では、Acetylene、Ethylene、Benzene と NH $\cdots\pi$ 水素結合の形成による Pyrrole の NH 伸縮振動の振動数と吸収強度の変化についての量子化学計算の結果とその特徴について報告する。

【実験】

Acetylene、Ethylene、Benzene と NH $\cdots\pi$ 水素結合を形成した Pyrrole の安定な水素結合クラスターの構造を求めるために構造最適化計算を行い、安定であることを振動数計算によって確かめた。さらに、基準振動解析で求めた NH 伸縮振動モードについて振動ポテンシャル曲線、及び、ダイポールモーメント関数を求め、一次元 Schrödinger 方程式の数値解析によって、NH 伸縮振動の基本音、倍音の振動数と吸収強度を求めた。これらの量子化学計算には Gaussian09 プログラムを用いて、BLYP3/6-311++G(3df,3pd)レベルで行った。

【結果】

図 1 に量子化学計算によって得られた Pyrrole 分子、及び、Acetylene、Ethylene、Benzene との NH $\cdots\pi$ 水素結合クラスターの安定な構造を示す。

得られた NH $\cdots\pi$ 水素結合クラスターの構造は、単分子の Pyrrole の N-H 原子間距離が 1.00 に比較して、N-H 原子間距離が 1.01 と少し長くなっており、水素結合を形成していることが分かる。この距離は、より強い水素結合と考えられる Pyrrole \cdots Pyridine の際の 1.02 と比較して少し短い、これは、Pyrrole \cdots Pyridine の安定化エネルギー約 25 kJ mol⁻¹ に比べて NH $\cdots\pi$ 水素結合が約 7-8 kJ mol⁻¹ と弱い相互作用のためである。

NH $\cdots\pi$ 分子間距離が約 2.6 Å であるが、Acetylene との分子間距離は他の 2 つよりも近い。また、安定化エネルギーを Ethylene と比較すると約 1 kJ mol⁻¹ も大きい。これは Acetylene の C-C 結合の三重結合性に由来すると考えられる。

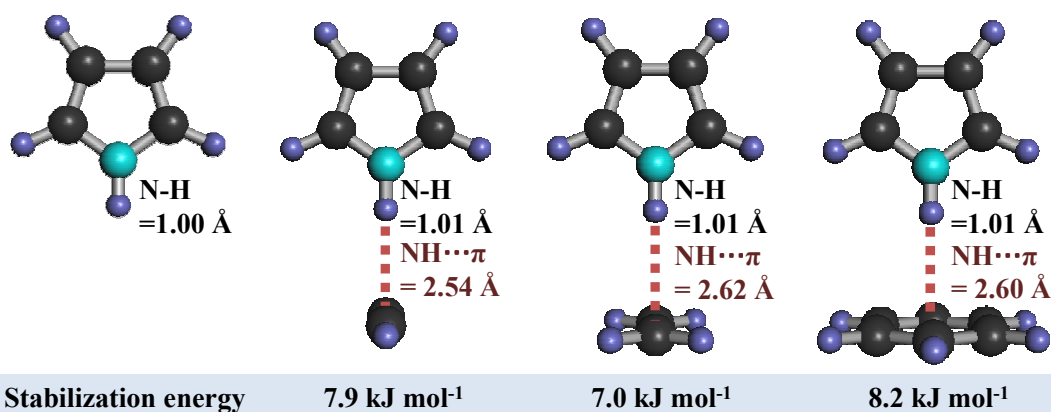


図 1 Pyrrole 分子、及び、Acetylene、Ethylene、Benzene との NH $\cdots\pi$ 水素結合クラスターの安定な構造。

表 1 に、図 1 に示した Pyrrole 分子、及び、Acetylene、Ethylene、Benzene との NH $\cdots\pi$ 水素結合クラスターと Pyridine との NH $\cdots\pi$ 水素結合クラスターの NH 伸縮振動についての数値解析によって求めた振動数(cm⁻¹)と吸収強度をまとめた。

NH $\cdots\pi$ 水素結合の形成によって、振動数が低波数シフトしていることが分かる。NH $\cdots\pi$ 水素結合によるシフトの大きさは、NH $\cdots\pi$ 水素結合に比べて小さい。しかし、安定化エネルギーの大きさとのはっきりとした相関は見られず、Acetylene、Ethylene、Benzene の中では、Ethylene が最も低波数シフトを示すと見積もられた。

NH $\cdots\pi$ 水素結合の形成は、基本音 ν の吸収強度が数倍に増加させ、第一倍音 2ν は数分の一に減少させている。変化の大きさは小さいが、OH $\cdots\pi$ 、OH $\cdots\pi$ 、NH $\cdots\pi$ 、NH $\cdots\pi$ などと同様の結果が得られた。その変化の大きさは、Benzene に比べて、Acetylene や Ethylene との NH $\cdots\pi$ 水素結合の方が大きく見積もられた。この違いは、Benzene が環状 π 電子雲の中心付近と水素結合した構造であることに対して、Acetylene や Ethylene は C-C 結合上の π 電子と水素結合した構造であることの違いであると考えられる。

表 1 Pyrrole 分子、及び、Acetylene、Ethylene、Benzene との NH $\cdots\pi$ 水素結合クラスターと Pyridine との NH $\cdots\pi$ 水素結合クラスターの NH 伸縮振動の振動数(cm⁻¹)と吸収強度(Pyrrole の基本音で規格化)。

	Pyrrole			Pyrrole---Acetylene		Pyrrole---Ethylene		Pyrrole---Benzene		Pyrrole---Pyridine	
	Obs. ^a	Calc.		Calc.		Calc.		Calc.		Calc.	
	V	V	Int.	V	Int.	V	Int.	V	Int.	V	Int.
ν	3531	3539	1.000	3474	5.430	3470	5.461	3512	3.607	3206	23.780
2ν	6925	6943	0.057	6802	0.012	6791	0.010	6888	0.048	6200	0.003

[a] A. Go´mez-Zavaglia, R. Fausto, *J. Phys. Chem. A* **108** (2004) 6953.

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

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

[3] Y. Futami et al., *Journal of Physical Chemistry A*, **115** (7), 1194-1198 (2011).

[4] 二見ら, 分子科学討論会 2010, 4P019.

2P031

Exciton dynamics of silicon quantum dots –Femtosecond near-IR transient absorption spectroscopic study–

(Kwansei Gakuin Univ.* , Univ. of Hyogo **)

○Dong Chen* , Li Wang* , Seiichi Sato** , Hioshi Yao** , Naoto Tamai*

Introduction

Silicon is an important material for application in electronic and photovoltaic industry. Recently, silicon nanoparticles attract a great deal of attention due to their size-tunable, non-toxic and electronic properties. Especially, the fascination caused by the process called multiple exciton generation (MEG) that multiple pairs of excitons could be generated just by a single high-energy photon is getting more focused by the researchers. MEG in silicon quantum dots (Si QDs) has a strong potential for application in photovoltaic devices. As a result, multiple excitons decay dominantly via Auger recombination that is a process in which an exciton transfers its recombination energy to another particle (an exciton, an electron or a hole) and excites it to a higher energy state. Auger recombination rate is enhanced by the relaxation of the translational momentum conservation in nanocrystals (NCs) that must to be satisfied in bulk materials [1]. The enhancement of Auger recombination rate in NCs diminishes the potential of MEG in photovoltaics as well as for light sources [2] as it reduces the lifetime of multiple excitons localized in the same NC. So it is very important to reduce or suppress Auger recombination rate in NC materials. For that purpose, microscopic understanding of multibody Auger recombination in quantum confined system is important both from fundamental viewpoints and for applications. In the present study, we prepared several kinds of silicon nanoparticles by a ball milling method, and exciton dynamics and Auger recombination of silicon nanoparticles were examined by femtosecond near-IR transient absorption spectroscopy.generated

Experiments

We prepared three Si NCs synthesized via a ball milling method, and dissolved in the ethanol (80%) + water (20%), propanol, and propanol (80%) + water (20%), respectively. Each samples were tagged as Si A, Si B and Si C. Transmission electron microscopy (TEM) was used to analyze the size of Si NCs. The samples were excited at second harmonic (400 nm) of an amplified Ti: sapphire laser (800 nm, 60 fs and 500 Hz) for femtosecond near-IR transient absorption spectroscopy. All the experiments were conducted at room temperature.

Results and Discussion

To estimate the bandgap energy (E_g) of Si NCs, absorption spectra of each samples were transferred into the graph of $(\alpha h\nu)^{1/2}$ against photon energy as similar to the method mentioned Meier's Group [3], where α is an absorption coefficient. The results were illustrated in Fig. 1. E_g of Si A, Si B, and Si C were estimated to be 1.85, 1.76 and 1.70 eV,

respectively. A typical TEM image of Si A is shown in the inset of Fig. 1, where the average diameter is estimated to be 2.6 nm. This value is little smaller than the size estimated from Eg (3.1nm) [4]. The excitation energy at 400 nm (3.1 eV) is below the MEG threshold ($<2 E_g$), so the multiple excitons in one Si NC could appear only by absorption of multiple photons. The transient absorption spectra of Si NCs are very broad and positive signal in near-IR region (900 ~ 1400 nm), suggesting the intraband transition in the conduction band. Fig.2 illustrates the transient absorption dynamics of Si C sample at various excitation intensities observed at 1000 nm. The dynamics were globally analyzed by two or three exponential decay functions. The fast decay component of 0.5 ~ 0.8 ps was detected as a main component irrespective of a kind of Si NCs (A ~ C) and excitation intensity. The fast component is probably due to the carrier trapping by the defects. Slow component of a few tens ps was also observed. However, the amplitude of a fast component increased with increasing the excitation intensity. This result suggests that multiple excitons are easily trapped to the defect sites in Si NCs.

References

1. Semiconductor and Metal Nanocrystals, edited by V. I. Klimov (Marcel Dekker, 2004)
2. V. I. Klimov, *J. Phys. Chem. B* 2006, **110**, 16827-16845
3. C. Meier; A. Gondorf; S. Luttjohann; A. Lorke, *J. Appl. Phys.* 2007, **101**, 1031121-10311218
4. Silicon Nanocrystals, edited by L. Pavesi and R. Turan (WILEY-VCH, 2010)

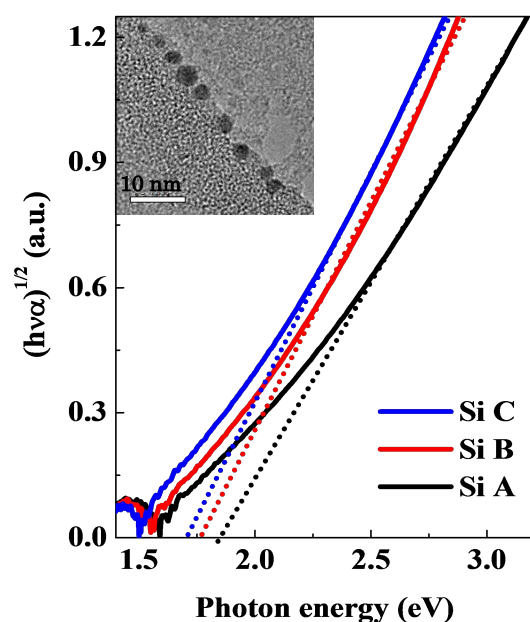


Fig. 1 $(h\nu\sigma)^{1/2}$ of Si A, Si B and Si C are plotted as a function of photon energy. TEM image of Si A is shown in the inset.

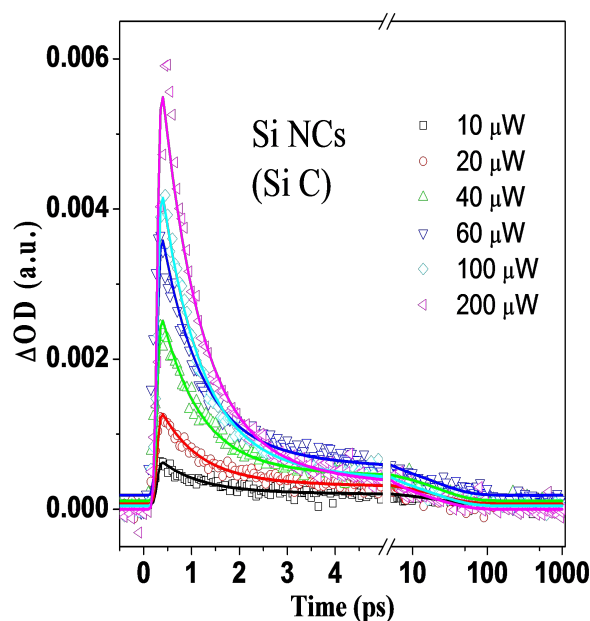


Fig. 2 The transient absorption dynamics of Si C at different excitation intensities observed at 1000 nm.

2P032

CdSe ナノプレートの合成と励起子ダイナミクス

(関西学院大・理工) ○臼井裕貴, 奥畑智貴, 富澤友樹, 玉井尚登

Synthyesis of CdSe Nanoplatelets and their Exciton Dynamics

(Kwansei Gakuin Univ.) ○Yuki Usui, Tomoki Okuhata, Yuki Tomizawa, Naoto Tamai

【序】励起子が三次元閉じ込めを受けた半導体量子ドットの研究は、コロイド合成法の発展により盛んに行われるようになった。一方、励起子が一次元方向だけに閉じ込めを受けた量子井戸構造に対応する半導体ナノプレートの研究はほとんど行われていない。しかし近年、コロイド合成法によって CdS, CdSe, CdTe のナノプレートが合成されるようになって来た。その中でも CdSe ナノプレートに関しては、その原子層の数も制御できるようになってきた。現在では、4 原子層から 7 原子層を持つ CdSe ナノプレートの合成が報告されている[1]。しかしながら、ナノプレートの励起子ダイナミクス等に関する報告は余りない。本研究では 6 原子層, 7 原子層の厚みを持つ CdSe ナノプレートをコロイド合成すると共に、その発光寿命や過渡吸収スペクトルを測定し、励起子ダイナミクスと励起子間相互作用を解析したので報告する。

【実験】コロイド合成法を用いて、オレイン酸を保護剤とした CdSe ナノプレートを合成した。6 原子層のナノプレートの合成方法は以下の手順である。窒素雰囲気下で、ビスミリ

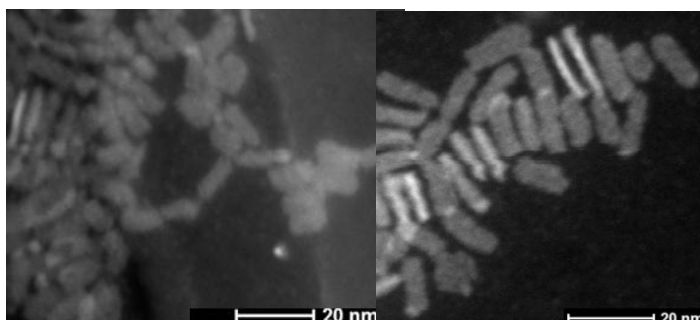


Fig. 1 6 原子層 (左) と 7 原子層 (右) CdSe ナノプレートの STEM 画像

スチン酸カドミウムとセレン粉末、オクタデセンの混合物を加熱し、酢酸カドミウムをそこに注入した。最後にヘキサンとオレイン酸を加えて遠心分離し、その沈殿をヘキサンで再分散させた。7 原子層のナノプレートは、上記と反応温度や時間を変えることで合成した。この 2 種類の試料に関して走査型透過電子顕微鏡 (STEM) を用いて構造解析し、吸収スペクトル、発光スペクトルを測定した。また、Ti:Sapphire laser の基本波を BBO に通して発生させた第二高調波 ($\lambda_{ex} = 400 \text{ nm}$) を励起光に用いて発光寿命測定とフェムト秒過渡吸収測定を行った。

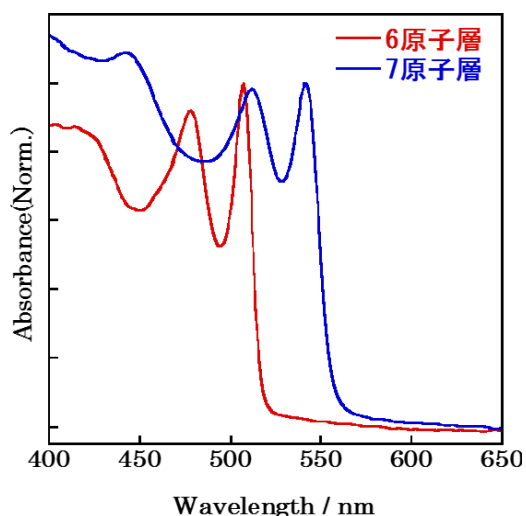


Fig. 2 6 原子層および 7 原子層 CdSe ナノプレートの吸収スペクトル

【結果と考察】STEM 像 (Fig. 1) の解析結果から、6 原子層のナノプレートは横(5.9 ± 0.8) nm,

縦(14.9 ± 1.9) nm で、7 原子層のナノプレートは横(4.9 ± 1.2) nm、縦(11.6 ± 2.1) nm であった。それぞれの吸収スペクトル (Fig. 2) には heavy hole と light hole から 1S(e)状態への遷移に対応する吸収ピークが観測された。また、原子層が増加すると、スペクトルの形状はほとんど変化せずに長波長側にシフトした。発光スペクトルでは鋭い発光が観測され、発光量子収率は6 原子層で15%、7 原子層で21%であった。6 原子層のナノプレートの発光寿命は単一指数関数的に減衰しており、その寿命は3.5 ns であった。また、観測波長依存性はあまり見られず、今回の6 原子層 CdSe ナノプレートには表面欠陥が少ないことが示唆された。

6 原子層 CdSe ナノプレートの過渡吸収スペクトルを Fig. 3(a)に示す。このスペクトルには二つのブリーチピークが487 nm と 507 nm に観測され、これらはそれぞれ light hole と heavy hole から 1S(e)状態への吸収に対応している[2]。この2つのブリーチピークのダイナミクスを比較すると、487 nm のダイナミクスには300 fs 程度の早い減衰成分が観測された。また、507 nm のダイナミクスにはこれと同等の時定数を持つライズ成分が観測された。これらは light hole から heavy hole への正孔の緩和に対応すると考えられる。また、励起光強度を大きくすると487 nm のダイナミクスの早い減衰成分が長くなっていた。これは、多励起子生成による hole の充填が寄与しているものと思われる。

励起光強度を上げていくと、507 nm におけるダイナミクスに Auger 再結合と思われる早い減衰成分が観測された。グローバル解析によって、Auger 再結合の時定数を求めると160 ps 程度であった。同程度のバンドギャップを持つ CdSe QDs と比べると、Auger 再結合が遅く、一次量子閉じ込めによる2次元方向の励起子拡散の効果によるものと考えられる[3]。

【参考文献】

- [1] Matthew Pelton et.al., *Nano Lett*, **2012**, 12, 6158–6163.
- [2] S. Ithurria et.al., *Nature Mat*, **2011**, 10, 936-941.
- [3] V. I. Klimov et.al., *Science*, **2000**, 287, 1011-1013.

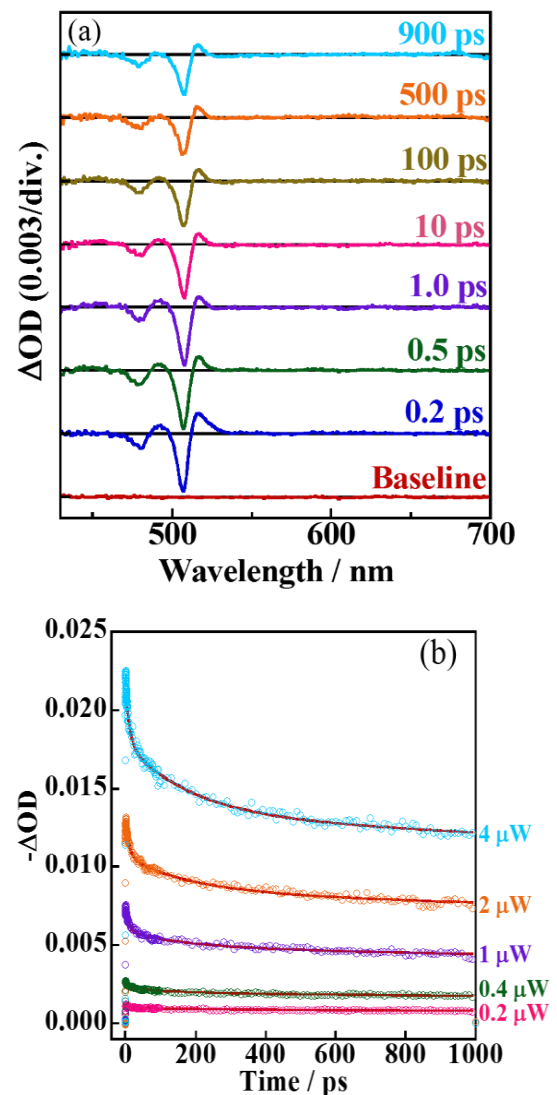


Fig. 3 (a) 励起光強度 $0.4 \mu\text{W}$ における6 原子層 CdSe ナノプレートの過渡吸収スペクトル, (b)507 nm のブリーチダイナミクスの励起光強度依存性

マンガン酸化物クラスターの熱的安定性とその反応性

(東大院・総合) ○小山 航平, 宮島 謙, 真船 文隆

Thermal stability and CO reactivity of Mn oxide clusters

(The University of Tokyo) ○Kohei Koyama , Ken Miyajima , Fumitaka Mafuné

【序】遷移金属触媒は工業的に広く使用されている。例えばホプカライト(Cu-Mn 酸化物)は、一酸化炭素除去のために用いられている。また、マンガン酸化物はバルクやナノ粒子の状態では CO や NO と反応し、酸化反応を進行させることが知られている[1,2]。一方で、気相マンガン酸化物クラスターカチオンと CO の反応は報告されていない。また、熱的に安定なクラスターの組成も不明である。本研究では、マンガン酸化物クラスターを生成後、さらに加熱することで安定な組成を明らかにし、さらに CO との組成依存性を調べることを目的とした。

【実験】Nd³⁺:YAGレーザーの第二高調波(532 nm, 10 Hz, 7 mJ/pulse)を真空チャンバー内の Mn 金属ロッドに集光して照射することによって発生した金属蒸気に、O₂ を 0.5%ドープした 7 気圧の He キャリアガスを吹き付け冷却し、Mn_nO_m⁺クラスターを生成した。次にガスセル内で CO と反応させ、加熱延長管を通した後、高真空槽内へ放出し飛行時間型質量分析器によって質量分析した。CO 導入前後の質量スペクトルを比較することによって、クラスターの減少量および反応生成物の種類を調べた。

【結果および考察】

(I) Mn_nO_m⁺クラスターの熱的安定性

図 1 は加熱延長管の温度を上昇させた時に、Mn_nO_m⁺クラスター ($3 \leq n \leq 10$)が移り変わる様子を示している。室温では様々な組成の Mn_nO_m⁺クラスターが得られたが、加熱させると $\frac{3}{2}n-2 \leq m \leq \frac{3}{2}n+1$ の組成が主に生成された。図 1 の各組成の強度の変遷に注目すると m が 200°C付近から 500°Cにかけて減少していることから、温度の上昇に伴い O 原子の少ない組成のクラスターに変化することがわかった。例えば、室温において $n=5$ では、(5, 7)、(5, 9)、(5, 10)、(5, 11)、(5, 12)、の組成が生成された。温度を上昇させると、

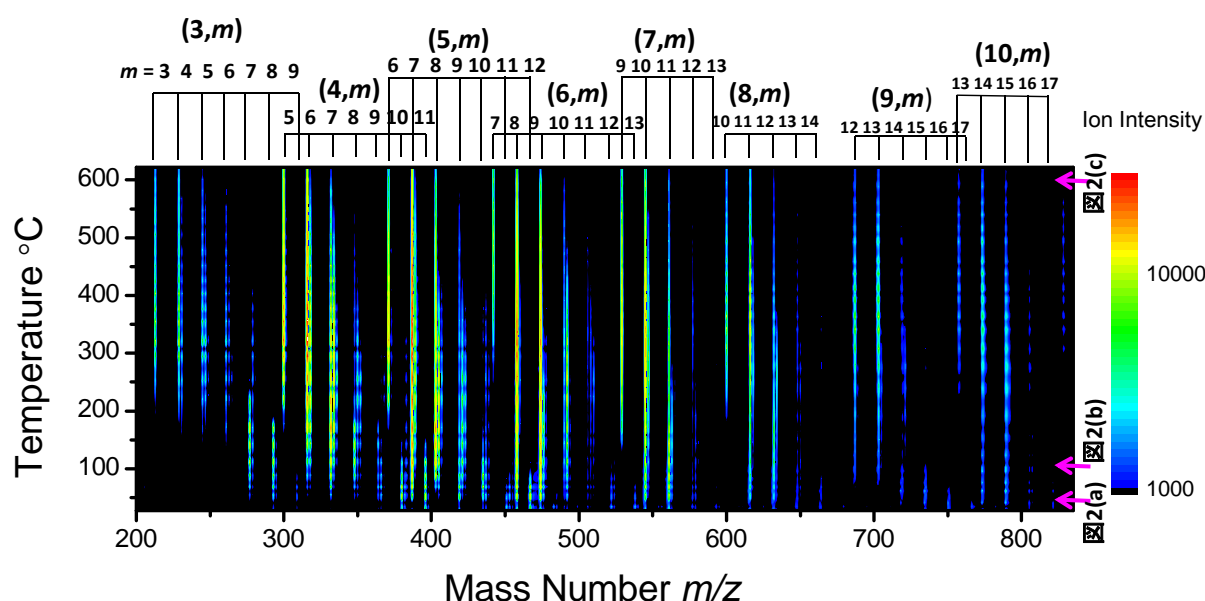


図 1 加熱延長管の加熱に伴う Mn_nO_m⁺クラスターの質量スペクトルの変化

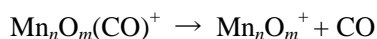
100°C付近から、(5, 10)、(5, 11)、(5, 12)の組成が減少し、(5, 6)、(5, 7)、(5, 8)のO原子が少ない組成に分布した。

図2は n 毎で規格化したクラスターの生成量分布図である。27°Cで $n:m=2:3$ の組成に比べて酸素原子数の多い組成が、特に $n=3-5$ でよく生成した。100°Cから $n:m=2:3$ 上に乗始め、600°Cではほぼすべて $n:m=2:3$ 上に分布した。このことから、熱的に安定な組成は $n:m=2:3$ であり、27°C付近で $n:m=2:3$ よりも多くO原子が吸着しているものは結合力が弱いと考えられる。

(II) $Mn_nO_m^+$ クラスターと CO との反応性

図3はHeガスのみまたは、COを0.1%ドープし全圧780 Torrとした反応ガスを導入した前後の質量スペクトルである。加熱延長管を加熱しなかった27°Cでは反応前後で(6, 8)、(6, 9)、(7, 10)、(7, 11)、(8, 11)、(8, 12)の減少が大きく、反応生成物としてCOが吸着した(6, 8, 1)、(6, 9, 1)、(7, 10, 1)、(7, 11, 1)、(8, 11, 1)、(8, 12, 1)が見られた。65°Cまで加熱したところ、COが1分子吸着したクラスターの生成量は減少し、さらに150°C以降ではCO分子が吸着したクラスターを観察できなかった。CO分子は $n:m=2:3$ 前後の組成で吸着したクラスターが多く見られる。(I)の結果を踏まえると、 $n:m=2:3$ には吸着サイトが存在し、加熱実験の結果から吸着エネルギーは比較的小さいと考えられる。

本実験では以下の式で進行すると考えられる。



今回の条件ではCO酸化反応は起こらず、温度上昇に伴う反応はCO脱離が主な反応であると推測される。

【参考文献】

- [1] S. Royer, D. Duprez, *Chem. Cat. Chem.* **2011**, 3, 24.
 [2] J. Shan et al. *J. Phys. Chem. C.* **2013**, 117, 8329.

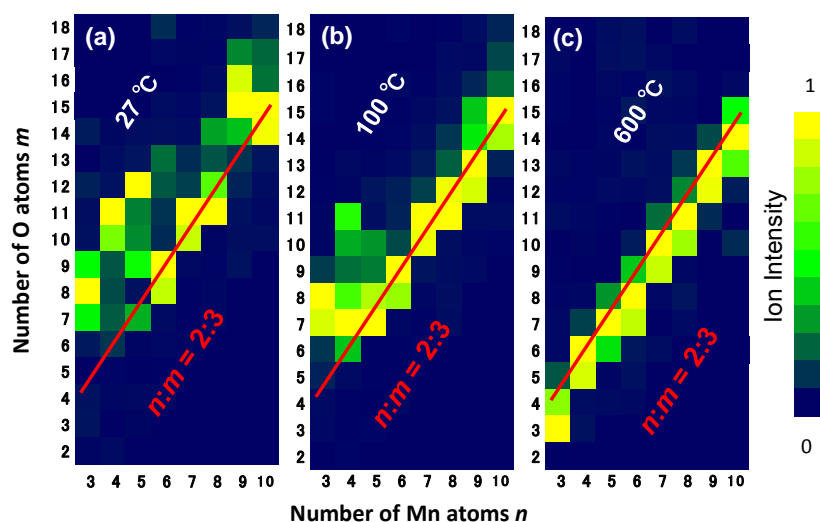


図2 加熱延長管温度27°C、100°C、600°Cでの $Mn_nO_m^+$ クラスターの生成量マップ(生成量は各 n 毎で規格化した)

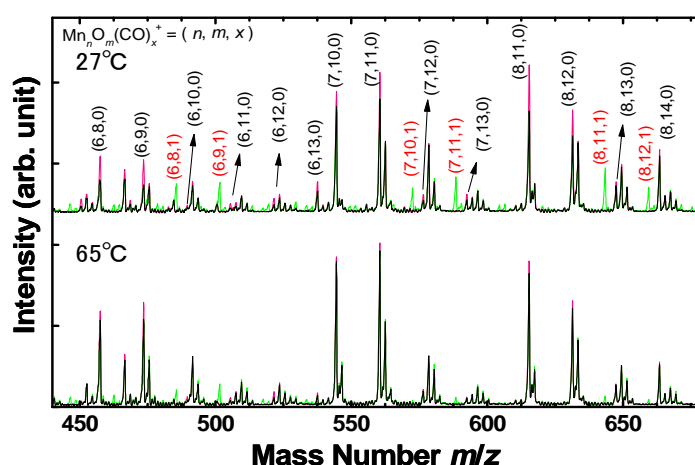


図3 $Mn_nO_m(CO)_x^+$ ($6 \leq n \leq 8$) のCO反応前後における質量スペクトルの変化(ピンク：反応前、緑：反応後、黒：重なった領域)

2P034

アルミニウムクラスター正イオンと酸素・水混合気体との反応で生じる安定化学種の構造

(九大院理) ○小原佳、荒川雅、寺寄亨

Structures of stable products in the reaction of aluminum cluster cations with oxygen and water molecules

(Kyushu University) ○Kei Kohara, Masashi Arakawa, and Akira Terasaki

【序】 固体アルミニウムが空気中で速やかに酸化され、酸化皮膜 Al_2O_3 を形成することは広く知られている。その酸化反応のメカニズムに関して知見を得るために、アルミニウムクラスター正イオン Al_N^+ と酸素の反応実験が過去に行われ、 Al_2O など酸化物中性種が生成して、 Al_N^+ から Al 原子が奪われるエッチング反応が起こることが報告されている[1, 2]。しかし、固体 Al がボーキサイト ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ のような水と酸化物を含む混合物) として天然に存在することを考慮して、 Al_N^+ を酸素だけでなく水分子とも反応させた研究は未だ報告されていない。 Al_N^+ と酸素の反応性に水分子が及ぼす影響について調べるとともに、エッチング反応とは異なる新たな反応が誘起されることを期待して、 Al_N^+ と酸素/水混合気体との反応実験を行った。その結果、特異的な化学種の生成を見出したので、その化学種の構造を考察するために衝突誘起解離実験と量子化学計算を行った。

【実験及び計算方法】 マグネトロンスパッタ法で真空槽中に Al_N^+ ($N=1-14$) を生成し、四重極質量選別器で目的のサイズのクラスターを選別した後、反応セルへと導いた。反応セルは室温に調整し、酸素分子と水分子を一定の流量で導入した。水分子の導入にはキャリアガスとして He ガスを用いた。反応後、生成したイオン種を第 2 の四重極質量分析計で同定した。

上記実験の反応生成物について、衝突誘起解離(CID)実験を行った。CID 実験では、反応ガスの代わりに Ar ガスを反応セルに導入し、イオンガイドに印加するバイアス電圧で衝突エネルギーを調節し、解離生成物を分析した。

量子化学計算は Gaussian09 プログラムを用い、構造最適化計算と振動解析を BPW91/LANL2DZ レベルで行った。エネルギーを求める際には、ゼロ点エネルギー補正を行った。

【結果と考察】 Al_N^+ ($N=6, 8$) を酸素/水の混合気体と反応させた結果の質量スペクトルを図 1 に示す。反応物である Al_N^+ に加え、質量数 157 amu の生成物とその水分子吸着物(175

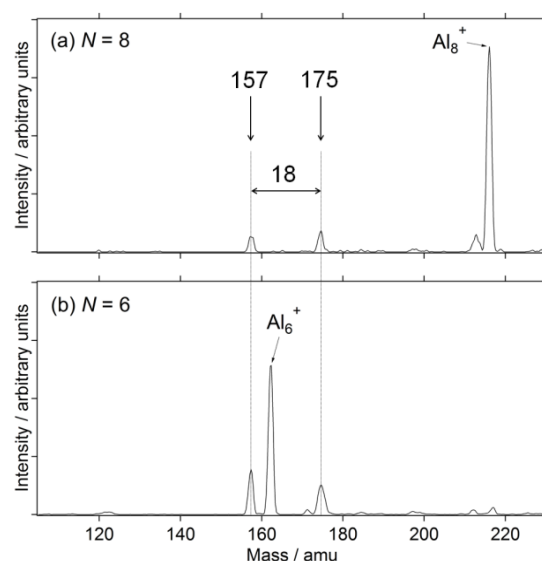
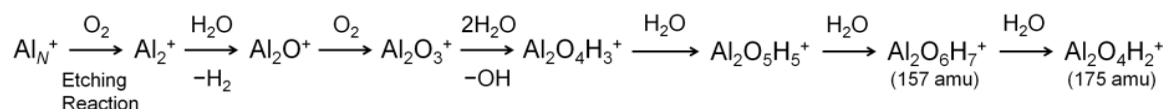


図 1 Al_N^+ ($N=6, 8$) と $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ の混合ガスとの反応で得られた生成物の質量スペクトル

amu)が主生成物として検出された。これら 2 つの生成物は、 $N=1$ を除く全てのサイズで観測されたため、特別に安定な生成物であると推定した。この O_2/H_2O 混合気体との反応で、 $N=1$ からは反応生成物が全く検出されなかったことから、これらの安定化学種は Al_N^+ ($N>2$)の酸素によるエッチング反応で生成した Al_2^+ を核とする化学種であると考えられる。一方で、 Al_2^+ を各反応気体 (O_2, H_2O)と独立に反応させた場合にはこれら安定化学種が生成しなかったことから、これらの生成には酸素と水分子の共存が不可欠であることが明らかとなった。次に、 Al_2^+ を酸素/水の分圧を制御して反応させ、反応生成物の質量分布を調べた結果、安定化学種 (157 amu)を $Al_2O_6H_7^+$ と同定し、反応のスキームを以下のように推定した。



続いて、 $Al_2O_6H_7^+$ の構造を調べるため、衝突誘起解離(CID)実験を行った。 Ar との衝突エネルギー(E_{col})を重心系で $E_{col} = 0.1-2.0$ eV の範囲で段階的に変化させ、それに応じて、衝突回数を一定 (5 回程度) に保つように Ar ガスの導入量を調整し、解離生成物の分布と生成量の変化を調べた。図 2 のように、 $Al_2O_6H_7^+$ からは水分子が最大で 2 個まで解離し、 $Al_2O_6H_7^+$ 中には 2 つの水分子が解離せずに吸着していることが示唆された。

これらの実験結果を説明するために、量子化学計算を行って $Al_2O_6H_7^+$ の構造を解析した。反応実験から推定された反応のスキームに沿って Al_2^+ に O 原子と H 原子を順次結合させて各中間生成物の構造を探索し、最終的に得られた $Al_2O_6H_7^+$ の安定構造を図 3 に示す。最安定構造は構造 a であり、各図中に構造 a とのエネルギー差を示した。構造 b-e では Al 原子に $Al\cdots OH_2$ として水分子が解離せずに吸着しており、結合エネルギーはそれぞれ 1.84, 1.77, 1.56, 1.01 eV であった。CID 実験の結果から、 $Al_2O_6H_7^+$ 中には水 2 分子が解離せずに吸着していることが示唆されたので、構造 b もしくは構造 c の可能性が高いと結合した。

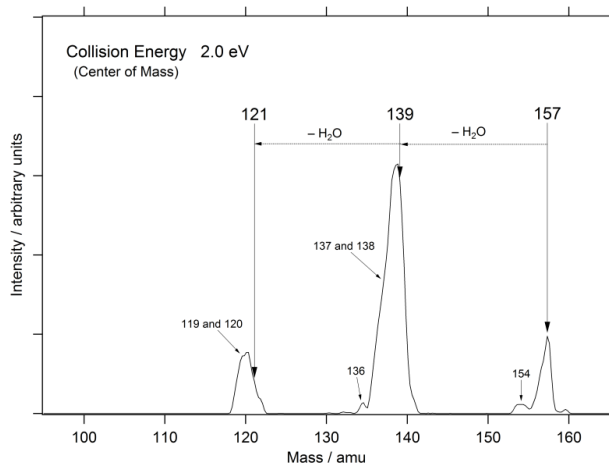


図 2 $Al_2O_6H_7^+$ (157 amu)を Ar に衝突させる前後で得られた解離生成物の質量スペクトル

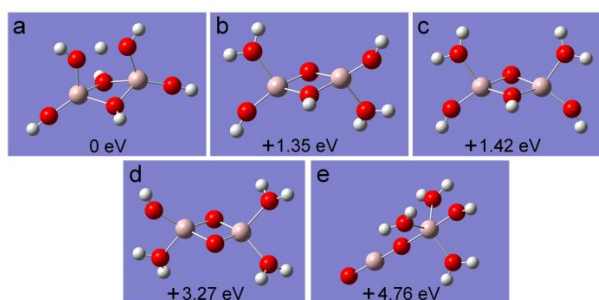


図 3 $Al_2O_6H_7^+$ の最安定構造および準安定構造
桃色 : Al 原子、赤色 : O 原子、白色 : H 原子

References:

- [1] M. F. Jarrold and J. E. Bower, *J. Chem. Phys.* **87**, 5728 (1987)
- [2] R. E. Leuchtner, A. C. Harms, and A. W. Castleman, *J. Chem. Phys.* **94**, 1093 (1991)

2P035

ポリビニルピロリドンで安定化された金クラスターの魔法数

(東京大学) ○有井雪華, 村松悟, 高野慎二郎, 西垣潤一, 山添誠司, 小安喜一郎, 佃達哉

Magic numbers of gold clusters stabilized by polyvinylpyrrolidone

(The Univ. of Tokyo) ○Setsuka Ariei, Satoru Muramatsu, Shinjiro Takano, Junichi Nishigaki, Seiji Yamazoe, Kiichirou Koyasu, Tatsuya Tsukuda

【序論】 代表的な水溶性高分子であるポリビニルピロリドンで安定化された金クラスター (Au:PVP) は、平均粒径が 3 nm 以下になるとアルコール類の酸化反応に対して触媒活性を示すようになる[1]。これまで PVP で安定化された金属ナノ粒子のサイズ分布評価は透過電子顕微鏡による観察が主流であったが、角山と佃は 2009 年にはじめて Au:PVP の質量分析に成功し、 35 ± 1 、43、58 量体などの魔法数金クラスターが生成していることを明らかにした[2]。これらの魔法数の一部が、気相中の金クラスターの魔法数 (20, 34, 58, ...) と一致していることから、金クラスターの安定性に対する PVP の影響は比較的小さいことが示唆された。一方で、金クラスターは PVP との相互作用によって負に帯電しており (Fig. 1)、このことが酸化触媒活性に対して本質的に関与していることが明らかになった[3]。しかし、何分子の PVP が金クラスターと相互作用しているのか、など構造に関する基本的な理解は得られていないのが現状である。本研究では、Au:PVP の MALDI 質量スペクトルのレーザー強度依存性を再検討することで、金クラスターの解離を完全に抑え、サイズ分布をより詳細に評価することに成功したので報告する。また、新たに塩素を含む $Au_nCl_m^-$ を初めて検出したので、その生成機構について考察した。

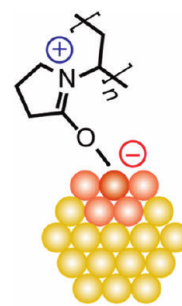


Fig. 1 PVP と金クラスターの相互作用を表す模式図[3].

【実験】 Au:PVP の調製: まず、 $AuCl_4^-$ の水溶液 (1 mM, 50 mL) に、555.5 mg (モノマー単位で 6 mmol) の PVP (30K/Mw = 40 kDa) を加え、0 °C で 20 分攪拌した。次にこの水溶液に対して、 $NaBH_4$ の水溶液 (0.1 M, 5 mL) を加え、0 °C で 30 分攪拌した。最後に純水を用いて限外濾過 (MWCO=10 kDa) によって脱塩し、凍結乾燥によって Au:PVP の粉末試料を得た。Au:PVP の評価: 得られた Au:PVP は紫外可視吸収分光法によって評価した。また、JEOL JMS-S3000 (レーザー波長 349 nm) および Shimadzu Axima-CFR (レーザー波長 337 nm) を用いて、負イオンモードで MALDI 質量スペクトルを測定した。マトリックスとしては trans-2-[3-(4-tert-butylphenyl)-2-methyl-2-propenylidene]-malononitrile (DCTB) を用いた。Au 原子と DCTB を、モル比 1:50—1:200 の範囲で混合した。

【結果と考察】 紫外可視吸収スペクトルに表面プラズモンピークが確認されなかったことから、得られた金クラスターの直径が 2 nm 以下であることが確認された。Fig.2 に Au:PVP の典型的な MALDI 質量スペクトルを示す。イオンの検出限界近くまでレーザー強度を落としイオン化に伴う解離を抑えることで、既知の魔法数 43 量体に加え、 35 ± 1 量体として報告されていた魔法数を 34 量体として確定した。さらに、前例のない新しい魔法数 24 量体を観測し

た。34 量体は気相中の金クラスターと共通した魔法数であることから、電子的に閉殻構造を取ることがその安定性の起源だと考えられる。これに対して 24, 43 量体は気相クラスターでは魔法数として知られておらず、幾何的あるいは生成過程における速度論的な要因によって安定化された可能性が考えられる。

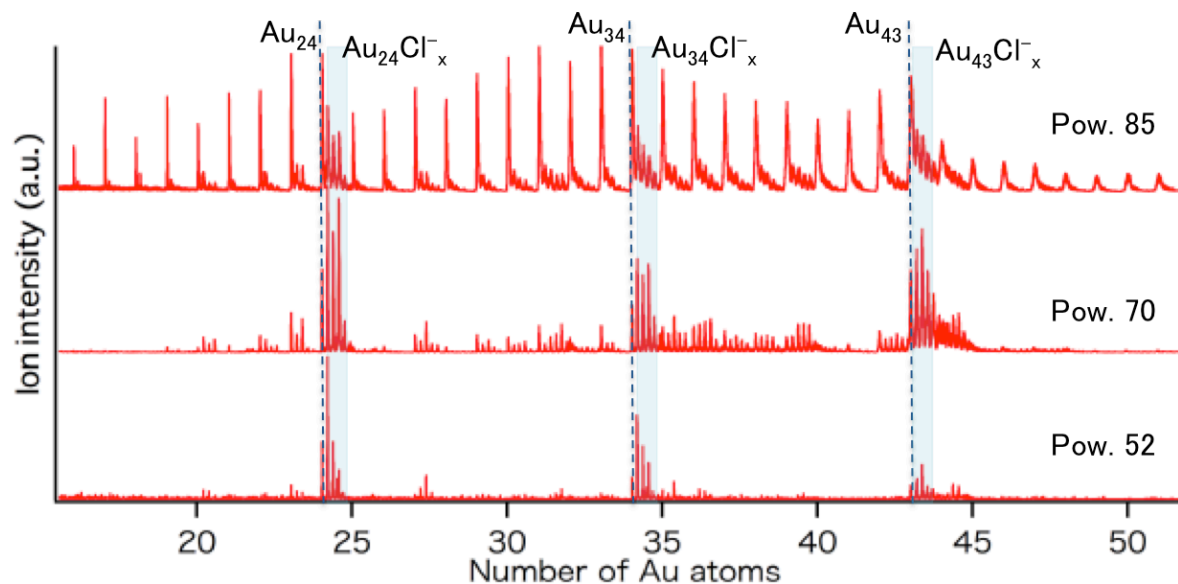


Fig.2 Au:PVP の MALDI 質量スペクトルのレーザー強度依存性.

また、Fig. 2 の質量スペクトルを精査したところ、塩素の会合体 $\text{Au}_{24}\text{Cl}_m^-$ ($m = 0-3$)、 $\text{Au}_{34}\text{Cl}_m^-$ ($m = 0-4$)、 $\text{Au}_{43}\text{Cl}_m^-$ ($m = 0-5$) に帰属されるピーク群をはじめて観測した。Fig.3 に、各会合体の相対強度を塩素数 x に対してプロットした。分布が x に対して偶奇性を示すことに加え、会合する塩素の最大数が金クラスターのサイズと共に増加する様子が見える。この塩素は限外濾過による脱塩操作でも取り除く事はできなかったこと、および種々の分光測定によって金が負に帯電していることから、塩素はイオン化に伴って金に直接結合したものと推測される。塩素イオンはもともと金クラスターに配位した PVP (Fig.1 参照) のカウンターアニオンとして存在していたと考えられる。すなわち、ここで観測された塩素の個数分布は PVP と金クラスターの相互作用点の数を反映している可能性がある。

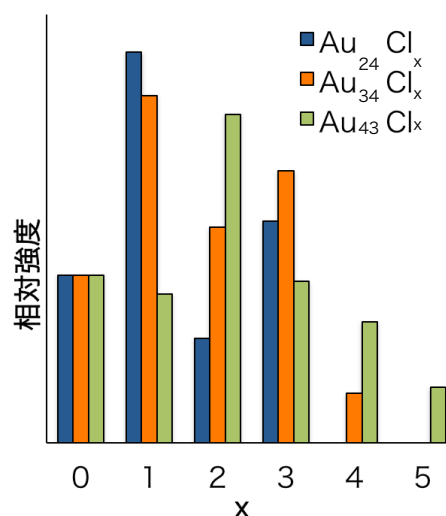


Fig.3 塩素会合体の相対強度分布と塩素数の関係.

【謝辞】 MALDI 質量分析にあたり、東京理科大学理学部応用化学科根岸雄一准教授、並びに藏重亘氏、東京大学理学系研究科化学専攻西原研究室にご協力戴いた。ここに深く感謝の意を表す。

- 【Ref.】 [1] Tsunoyama, H.; Sakurai, H.; Tsukuda, T. *Chem. Phys. Lett.* **2006**, *429*, 528.
 [2] Tsunoyama, H.; Tsukuda, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 18216.
 [3] Tsunoyama, H.; Ichikuni, N.; Sakurai, H.; Tsukuda, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 7086.

2P036

超音波霧化装置を用いた新規パルスノズルの開発

(兵庫県立大院・物質理) ○田尻 貴大、坂本 佳奈、下條 竜夫、本間 健二

Development of a novel pulsed valve for probing large molecules in vacuum chamber

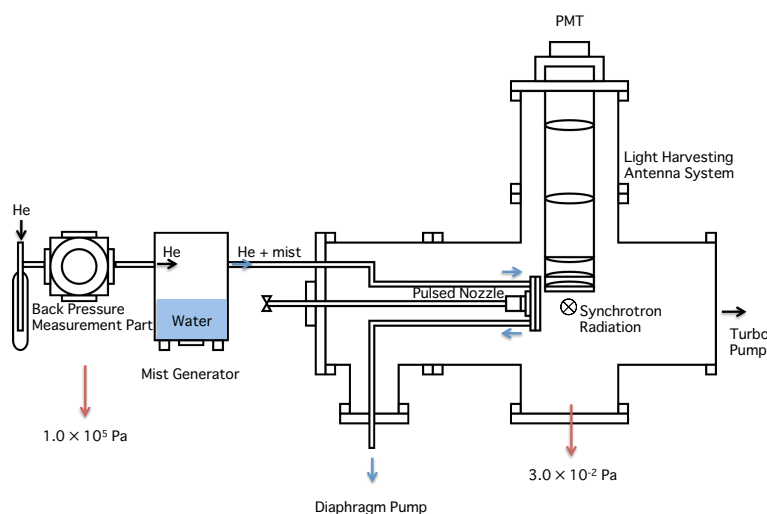
(Univ. of Hyogo) ○Takahiro Tajiri, Kana Sakamoto, Tatsuo Gejo and Kenji Honma

【序】周波数20 kHz～数 MHz の超音波を溶液に与えると、数 μm ～数 nm の微小な液滴が生成することがよく知られている。この微小液滴を作り出す技術は超音波霧化法と呼ばれ、医療分野における吸入投薬やドライミストの生成技術として近年注目されている。この超音波による微小な液滴の発生メカニズムは、様々な説があるが、一番有力な仮説として、キャピラリ波説がある。液体に超音波が照射されると気液界面にキャピラリ波（表面波）が形成される。このキャピラリ波の振動振幅が臨界点を越えた時、波の先端が破断して微小な液滴が生成されるという考え方である。

近年、液滴状態あるいは、溶液状態に存在する溶質分子の光電子分光法が注目されている。これまで、液滴状態に溶けている分子の電子状態を観測する方法として、エレクトロスプレー（ESI）法や液体ビーム法が試みられてきた。超音波霧化法により、微小な液滴を生成し真空中に導入することができれば、同様の実験をすることが可能である。この方法では、従来の方法とは異なり、3つの利点が考えられる。①液滴を電気的に中性な状態で真空中に導入できる。②その液滴も比較的大きな3 μm 程度のものである。③溶質と溶媒を一緒に取り出し、タンパク質等の巨大分子の溶液中における電子状態も観測できる。これらの利点を生かし、液滴中の溶質分子の光電子スペクトルを観測し、これまでに研究されてきた固体、気体の電子状態と比較することで溶液中特有の電子状態を調べることが可能となる。

本実験では、超音波霧化装置により生成した微小液滴をパルス状に真空中に導くノズルを開発し、水の蛍光励起スペクトルを測定することで微小液滴のサイズを評価した。

【実験】本実験では、真空チャンバーに微小な液滴を導入するため、超音波霧化装置を製作した。装置は液滴生成部、ノズル部の2つから成っ

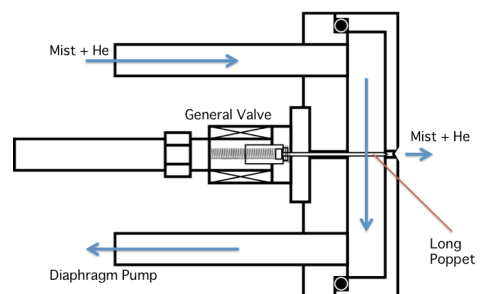


(図1) 実験装置の図

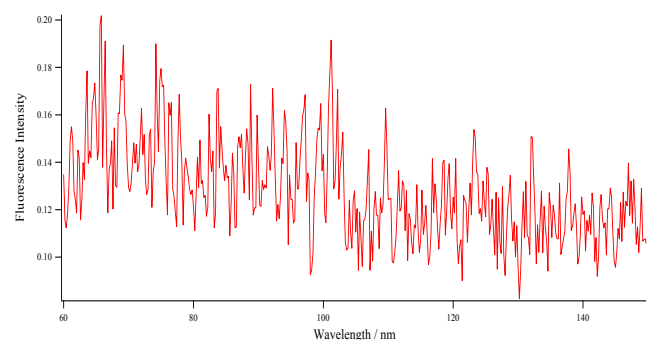
ている（図1）。液滴生成部では、水槽下部に取り付けてある超音波振動子により微小な液滴を発生する。振動子の振動周波数は2.4 MHz、大気圧下で約3 μmのサイズの液滴を作る能力を持っている。図2には、ノズル部の構造を示した。ノズル部には、断続的に液滴を真空中に導入できる様に、ポペットを自作した General Valve (Series9, Parker Hannifin) を取り付けた。これにより、一方からキャリアガスをHeとして液滴を導入し、他方からダイアフラムポンプで引く構造になっている。これは、①真空チャンバーにたくさんの微小液滴を導入すると、ノズルに液滴が詰まる。②実験に必要な真空を保てなくなるなどの問題が発生するためである。主要な液滴をダイアフラムポンプで引き、真空チャンバーには一部の微小液滴のみを導入することでこれらを防ぐことができる。またノズルの径は500 μmとし、バルブの動作周期を1~2 Hzに設定した。このときのノズル内の圧力が 1×10^5 Paの場合、チャンバー内の圧力は 3×10^{-2} Pa程度である。

本実験は、分子科学研究所UVSOR BL 5 Bにて行った。Heをキャリアガスとして、真空チャンバーの手前に先ほど述べた霧化装置を取り付け、水の微小な液滴を断続的に導入した。この水の液滴に10 eVから15 eVの真空紫外線を照射し、PMT (R928、浜松フォトニクス)を用いて水の蛍光励起スペクトルを観測した。

【結果・考察】水の微小液滴の蛍光励起スペクトルを測定した結果を図3に示す。M. Ahmedら[1]は、蛍光励起スペクトルの強度が液滴のサイズに依存することを見出し、120 nmの蛍光励起強度が大きくなるにつれてクラスターサイズが大きくなることを観測した。ここで、得られた蛍光励起スペクトルに注目すると、約1500個の水分子が微小液滴内に存在していることが考えられる。



(図2) パルスノズル概要図



(図3) 水の微小液滴の蛍光励起スペクトル

2P037

高分子ポリマー/チオフェン保護銀ナノ粒子の生成と キャラクタリゼーション

(鹿児島大院理工) ○石橋晴菜、神長暁子、蔵脇淳一

Preparation and Characterization of Polymer / Thiophene Protected Silver Nanoparticles

(Kagoshima Univ.) ○Haruna Ishibashi, Akiko Kaminaga, Junichi Kurawaki

[序] 有機 EL や有機太陽電池などへの応用が期待されるため、導電性ポリマーであるチオフェンと金属ナノ粒子とが形成する新規化合物に関する研究が最近行われている。これまで銀ナノ粒子の合成方法は数多く報告されているが、既存の紫外線照射や超音波照射を使った銀ナノ粒子の調製法では、安定したナノ粒子を調製することが難しく、より簡単に銀ナノ粒子のサイズや形状を制御する調製法が検討されている。そこで、短時間で効率よく反応が進行する方法として今回加熱法を用いることによって銀ナノ粒子を容易に合成することに成功したのでその結果について報告する。

[実験] 3つの実験系で実験を行った。80℃の湯浴中で、以下に示す試薬を蒸留水 50 ml 中に溶解させ、銀コロイド溶液を調製した。その溶液を1分毎に 500 μ L とり、4.5 mL の蒸留水を加えることで 10 倍希釈した。得られた銀ナノ粒子などの生成物の物性評価は、透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察、エネルギー分散型 X 線分光法 (EDX) 分析、紫外・可視吸収スペクトルを測定して行った。実験系① : AgNO_3 0.85 g, ポリビニルピロリドン (PVP) (MW 40,000) 0.2 g, 還元剤として用いたヘキサメチレンテトラミン (HMTA) 0.04 g, 実験系② : AgNO_3 0.85 g, PVP (MW 40,000) 0.2 g, 3, 4-エチレンジオキシチオフェン (EDOT) 0.5 mL, 実験系③ : AgNO_3 0.085 g, ポリ(3, 4-エチレンジオキシチオフェン)-ポリ(スチレンスルホン酸) (PEDOT-PSS) 0.142 mL, HMTA 0.04 g

[結果および考察]

実験系①では、反応開始後 1 分後の銀コロイド水溶液の吸収スペクトルは、421 nm 付近に銀ナノ粒子の表面プラズモン共鳴バンド由来する吸収帯が観察された。7 分後には、吸収極大波長が 472 nm へと高波長側にシフトするという結果が得られた。一方、Fig.1 の TEM 画像より、平均直径 82 ± 32 nm サイズの幅広いサイズ幅をもつ多角形や三

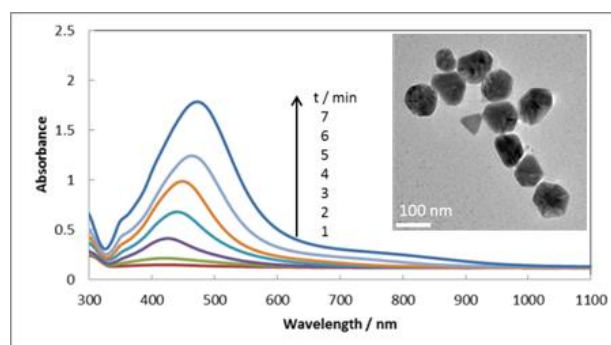


Fig. 1. PVP を用いて調製した銀コロイド水溶液の吸収スペクトル(左)とその TEM 画像(右).

2P038

六角形銀マイクロプレートのプラズモンモードの可視化

(早大先進理工) ○溝端秀聡, 井村考平

Imaging of surface plasmon modes in a silver hexagonal microplate

(Waseda Univ.) ○Hidetoshi Mizobata, Kohei Imura

【序】金属微粒子を光励起すると、自由電子の集団振動であるプラズモンが励起される。プラズモンが励起されると粒子近傍に光電場が局在化し、著しく増強された光電場が発生する。この増強場は、新規の反応場やナノ光回路への応用が期待されている。プラズモン増強場を理解し制御するためには、プラズモンの空間モードについての知見を得ることが不可欠である。プラズモンの空間構造は光の回折限界より小さいため、これを可視化するためにはナノメートルの空間分解能を実現できる光学顕微鏡が不可欠である。本研究では、走査型近接場光学顕微鏡(SNOM)を用いて六角形銀マイクロプレートに励起されるプラズモンモードの可視化を行った。

【実験】六角形銀マイクロプレートは、既報にしたがって化学的に調製した^{1,2)}。合成では、まず、クエン酸三ナトリウムと poly(sodium styrenesulfonate)と NaBH_4 を混合し、混合溶液に硝酸銀を加えて銀の種粒子を合成した。次に、種粒子とアスコルビン酸の混合溶液に硝酸銀を加えて三角形銀ナノプレートを作成した。さらに、三角形ナノプレートと PVP, アスコルビン酸の混合液に硝酸銀を滴下し六角形銀マイクロプレートを合成した。合成したプレート溶液をガラス基板上で乾燥させて測定試料とした。銀マイクロプレートの光学測定は開口型 SNOM を用いて行った。開口型近接場プローブは、光ファイバーを化学エッチングにより作製したものであり、開口径は約 100 nm である。SNOM の空間分解能は近接場プローブの開口径と同程度であることから、本実験における空間分解能は約 100 nm である。透過測定では、試料を近接場プローブ開口部より照射し、試料からの透過光を対物レンズで集光後、分光検出した。測定には、Xe ランプを光源として用いた。また、検出器手前に偏光板を挿入し、試料の偏光特性を評価した。さらに、DDA 計算による電磁気学シミュレーションを行い、消衰特性と電場イメージを計算し、測定結果との比較を行った。

【結果と考察】SNOM で測定した六角形銀マイクロプレートの表面形態像を図 1(a)に示す。図 1(a)および SEM 像から、六角形マイクロプレートは、外形約 2.5 μm , 高さ約 150 nm であることが分かる。図 1(b)に、六角形銀プレートの近接場透過スペクトルを示す。透過スペクトルは、マイクロプレート全体における透過光強度スペクトルを I_t , ガラス基板上で測定した透過光強度スペクトルを I_0 とし、 $-\log_{10}(I_t / I_0)$ により計算した。図 1(b)において、赤実線と青破線は、それぞれ水平方向, 垂直方向の偏光成分を検出して測定した透過スペクトルであ

る。図から、透過スペクトルは、波長 420 nm, 456 nm, 530 nm においてピークを示すことがわかる。また、波長 600 - 800 nm の領域に負の吸収ピークを示す。これは、近接場光のマイクロプレートによる散乱に由来する。さらに、赤実線と青破線の比較から、顕著な偏光依存性は存在しないことが分かる。図 2, 3 に、

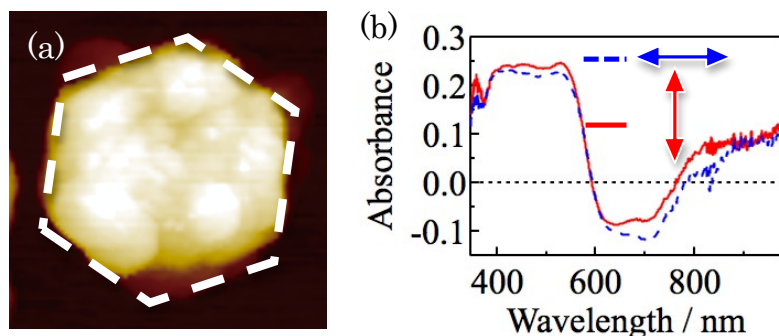


図 1. (a)六角形銀マイクロプレートの表面形態像。破線はプレートの概形を示す。イメージサイズ：5.9 μm \times 5.9 μm 。(b)近接場透過スペクトル。赤実線は水平、青破線は垂直偏光を表す。

波長(a) 440 nm, (b) 650 nm, (c) 850 nm で観測した六角形銀マイクロプレートの近接場透過像を示す。図中の

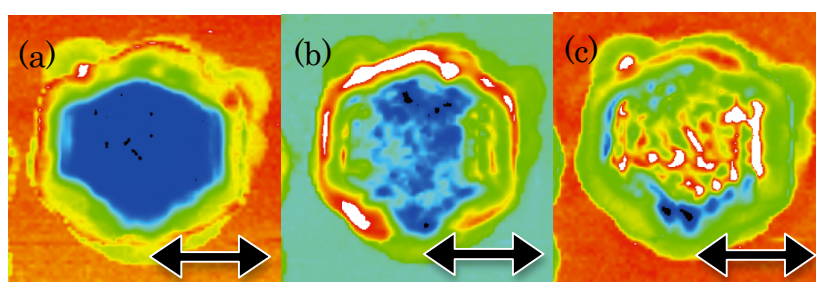


図 2. 六角形銀マイクロプレートの近接場透過像。観測波長は、(a) 440 nm, (b) 650 nm, (c) 850 nm。イメージサイズ：5.9 μm \times 5.9 μm 。矢印は偏光方向。

矢印は、観測した偏光方向を表す。図から、マイクロプレート内部に空間構造が観測され、また、その構造は観測波長により変化することが分かる。さらに、これらの図の比較から、プレート内部において観測される空間構造が偏光方向により変化することが分かる(図 2 では空

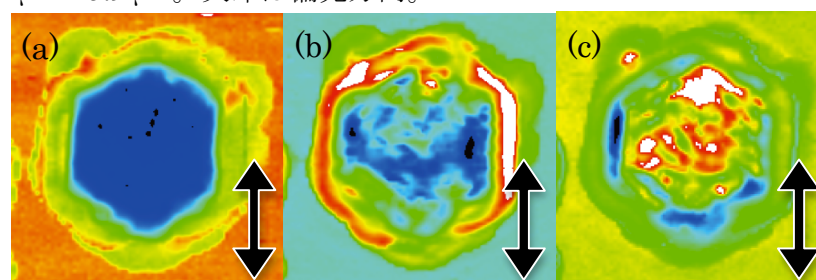


図 3. 六角形銀マイクロプレートの近接場透過像。観測波長は、(a) 440 nm, (b) 650 nm, (c) 850 nm。イメージサイズ：5.9 μm \times 5.9 μm 。矢印は偏光方向。

間的に振動する構造が横方向である一方、図 3 では縦方向である)。これらの結果は、観測される空間構造が、プレート内部に光励起されるプラズモンモードの空間形状を反映していることを示唆する。電磁場計算によりシミュレートした消衰スペクトルは、ピーク波長など観測結果を定性的に再現する。一方、計算で得られた電場イメージは、観測された空間特性をあまり良く再現しない。電磁場計算では、ガラス基板を考慮していないため、このことが可視化される空間構造に影響を与えている可能性がある。また、プレートに厚みがあるため、光電場を可視化する領域が実験と計算で整合していないなどの可能性もある。現在、実験および理論の両面から可視化される空間構造の起源の検討を進めている。

【参考文献】 1) D. Aherne *et al.*, *Adv. Funct. Mater.* **18**, 2005 (2008)

2) J. Zeng *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **50**, 244 (2011)

近接場光学顕微鏡を用いた高感度吸収分光測定法の構築

(早大理工) ○堤内勇貴, 溝端秀聡, 井村考平

Ultra-sensitive absorption spectroscopy using a scanning near-field optical microscope

(Waseda university) ○Yuki Tsutsumiuchi, Hidetoshi Mizobata, Kohei Imura

【序】ナノ粒子はバルクとは異なる光学的特性を示し、さらに集合化することで特異な特性を発現する。またナノ粒子は、粒径の減少とともに比表面積が増大するため、ナノ粒子近傍の環境の違いによって吸収特性が大きく変化する可能性がある。これらの特徴をとらえるためには、単一粒子の測定が必要である。光学顕微鏡を用いた吸収分光測定法により多数の粒子の吸収スペクトルを測定することが可能である。しかし、光源の揺らぎや検出器のノイズレベルに比べてナノ粒子の吸収量が小さいため、これを用いて単一ナノ粒子の吸収特性を測定することは困難である。ナノ粒子本来の吸収特性を理解するためには、単粒子レベルで吸収スペクトルの測定を可能とする高感度吸収分光測定法の実現が不可欠である。光の照射領域をナノ粒子のサイズ程度に微小化することができれば、吸光度を相対的に大きくすることができ、光源の揺らぎや検出器のノイズレベルの影響を軽減することができる。つまり、単粒子レベルでナノ粒子の吸収特性を得るためには、光の照射領域を従来の光学顕微鏡よりもさらに微小にする必要がある。本研究では、開口型近接場プローブ内部に発生する近接場光を利用して微小な照射領域を実現し、これを用いてナノ粒子の吸収分光を目指した高感度吸収分光測定法の検討を行なった。

【実験】吸収測定に用いる開口型近接場プローブは、化学エッチングによる光ファイバーの先鋭化¹⁾、金属膜のコーティング、開口作製の3段階で作製した。先鋭化では、光ファイバーを緩衝フッ化水素水溶液に浸漬し、コア部分とクラッド部分の溶解速度の差を利用してエッチングした。濃度の異なる二種類のフッ化水素溶液を用いて先鋭化を行なうことで、ファイバー先端の形状を整形した。フッ化水素水溶液は、フッ化水素、フッ化アンモニウム、水の混合緩衝水溶液を用いた。1回目の化学エッチングの溶液にはフッ化水素、フッ化アンモニウム、水を1:1:1.7の比率で調製し、2回目の化学エッチングには1:1:10の比率で調製した緩衝フッ化水素水溶液を用いた。次に、スパッタリング法を用いてファイバー先端部に金薄膜を150 nm成膜した。開口は、金属コートした光ファイバーの先端をシリコン基板に垂直に押し付けて作製した。作製した開口型近接場プローブの開口径は走査電子顕微鏡(SEM)観察により決定した。また、作製した開口型近接場プローブの光透過効率(throughput)の開口径依存性を波長633 nm, 532 nmの入射光を用いて評価した。吸収分光測定の評価は、金微粒子(直径40 nm)を用いて行なった。

【結果および考察】図1に作製した開口型近接場プローブのSEMイメージを示す。図から、コア部分に先鋭化した突起があること、右上の先端部の拡大図において黒く観察される部分があることが分かる。黒く観察される部分は、金属膜からガラスが露出している部分、つま

り開口部分に相当する。作製した開口型近接場プローブの開口径は、作製条件に依存して 120 nm-800 nm であった。

図 2 に、入射波長 633 nm で測定した開口型近接場プローブの光透過効率

(Throughput) の開口径依存性を示す。

ここで光透過効率は、ファイバーへの入射光強度と開口型近接場プローブからの透過光強度から算出した。図から、開口型近接場プローブの開口径が入射波長程度以上のときは光透過効率が高くほぼ一定である一方、開口径が入射波長以下のときは光透過効率が急激に低下することが分かる。入射波長 532 nm を用いた場合にも同様の傾向であった。

図 3 に、開口径 150 nm の開口型近接場プローブを用いて測定した直径 40 nm の単一金微粒子の近接場吸収スペクトルを示す。近接場吸収スペクトルには、波長 550 nm 付近にプラズモン共鳴に起因する単一金微粒子固有の吸収ピークが観測され、従来の光学顕微鏡では困難な単一微粒子の吸収測定が比較的高い信号ノイズ比で実現されることが分かる。観測される吸光度は、開口型近接場プローブの開口径と単一金微粒子の吸収断面積から予想される値と概ね一致する。このことは、微小な照射領域を実現することで単一微粒子の吸収測定が可能であることを示す。近接場吸収スペクトルと光透過効率の測定の結果から、金微粒子の吸収測定限界の見積もりを行なった。その結果、開口径 30 nm の開口型近接場プローブを用いると直径 4 nm の単一金微粒子の吸収の測定が実現されると推測される。現在、近接場プローブの微小開口作製法の改善を進めており、これにより測定限界向上を目指している。

【参考文献】

- 1) M.Ohtsu, *Near-Field Nano/Atom Optics and Technology*, Springer-Verlag (1998).

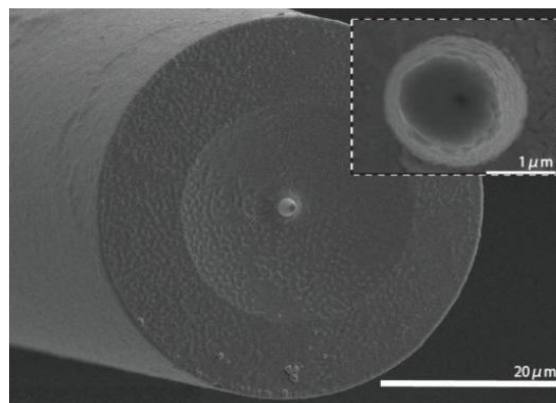


図 1. 作製した開口型近接場プローブ。右上の挿入図は、先端の拡大図。

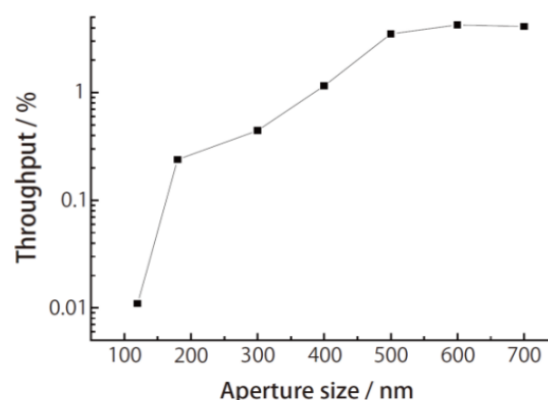


図 2. 作製した開口型近接場プローブの光透過効率 (Throughput) の開口径依存性。

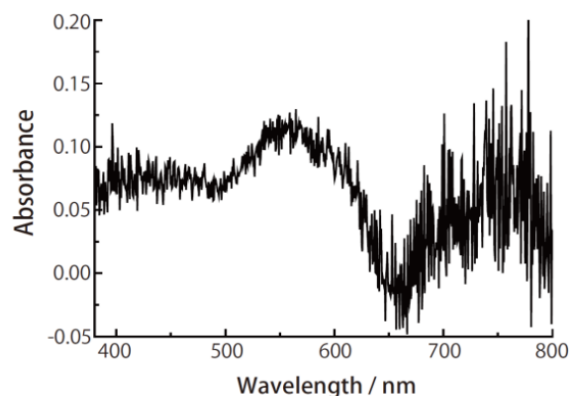


図 3. 単一金微粒子 (直径 40 nm) の近接場吸収スペクトル。

金ナノワイヤーの光学特性

(東大院理) ○高畑 遼, 山添 誠司, 小安 喜一郎, 佃 達哉

Optical properties of Au Nanowires

(Univ. of Tokyo) ○Ryo Takahata, Seiji Yamazoe, Kiichirou Koyasu, Tatsuya tsukuda

【序】ミセル中であらかじめ1次元配列したAu(I)錯体をゆっくりと還元することで直径が約1.6 nmで、長さが数 μm に及ぶ金ナノワイヤー (AuNWs) が合成できることを、2007年にHalderらがはじめて報告した[1]。AuNWsは通常の金ナノロッド (AuNRs) よりも圧倒的に大きい構造異方性をもつことだけでなく、直径が電子準位の離散化が顕在化するサイズ領域であることが構造上の大きな特徴である。新しい機能を探索するため、これまで触媒作用などの性質が調べられた[2]が、光学特性については詳細な報告がない。そこで本研究では、高純度のAuNWsを湿式調製し、紫外から赤外までの吸収スペクトルを測定した。また、配向を制御しながらAuNWsをガラス基板表面に配列する簡便な方法を開発し、吸収スペクトルの偏光角依存性から光学特性を明らかにした。

【実験】0.09 mmolの塩化金酸4水和物と3.6 mmolのオレイルアミンを20 mLのシクロヘキサン中で2時間攪拌した後、13.5 mmolのトリイソプロピルシランを加えて6時間静置し、粗製AuNWsを得た。これに30 mL程度の*n*-ヘキサンを加え、 $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ に冷却し、一晩静置することで高純度なAuNWsを沈殿させ、回収した。次に、粗精製AuNWs分散液にアミノシランで表面修飾したガラス基板を浸して固定し、分散媒を蒸発(液面の降下速度: 約0.5 mm/h) させることでAuNWsをガラス基板上に配列させた。ガラス基板上に固着されたAuNWsの配列は原子間力顕微鏡(AFM)により確認した。高純度AuNWsを用いて、紫外可視赤外域の3つのスペクトルを測定した。配列を制御しガラス基板表面に固着したAuNWsの偏光を用い吸収スペクトルと、偏光の電場とAuNWsの長軸がなす角に対する吸光度の依存性を測定した。

【結果と考察】上記の粗製AuNWsはAuNPsを不純物として含むため、AuNWsの分散液を冷却することでAuNWsのみを沈殿として高純度に回収することに成功した。図1に典型的な透過電子顕微鏡像を示す。球状金ナノ粒子(AuNPs)の不純物が除去されていることに加え、直径1.4 nmのAuNWsがAu(1, 1, 1)面に垂直に伸長した構造をもつことが明らかになった。また、精製後のTEM像から、AuNWsの長さ分布を評価したところ、数百nm程度であることがわかった。精製したAuNWsの吸収スペクトル

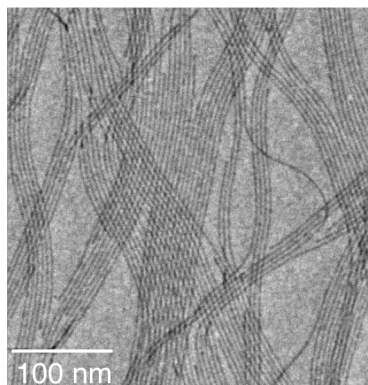


図1. 透過型電子顕微鏡像

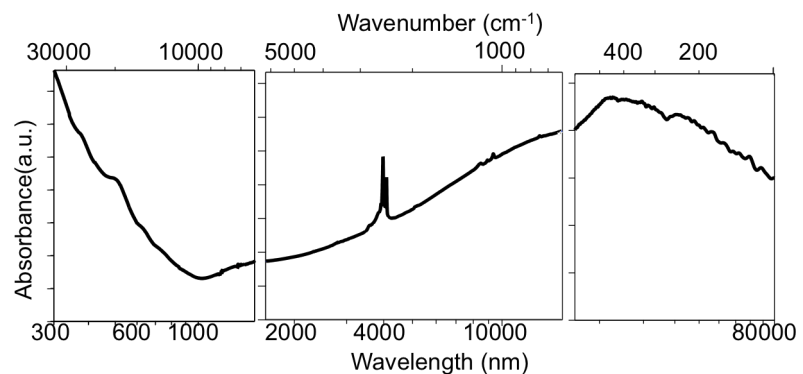


図2. AuNWsの紫外可視赤外領域の吸収スペクトル.

ルを紫外可視近赤外、赤外、遠赤外の3つの波長領域において測定したところ、22000 nmをピークとし、近赤外から遠赤外を超えるほどのブロードな吸収帯があることがはじめて明らかになった(図2)。

以下の二つの理由から、赤外域に観測された吸収帯を AuNWs の長軸方向の表面プラズモンに帰属した。

1) 吸収波長: 一般的に AuNRs などの長軸モードの表面プラズモンはアスペクト比の増大に応じて長波長シフトする[3]。アスペクト比が数百である AuNWs の光吸収帯が赤外から遠赤外領域に観測された事は、アスペクト比が数十程度の金構造体よりも長波長領域に吸収帯を持つとする予想と一致する。

2) 偏光依存性: まず、AuNWs を配向制御しつつ固着したガラス基板表面の AFM 像を図3に示す。図中の x 軸は、固着時のシクロヘキサンの液面に対して平行方向を表す。図中で y 軸方向にみられる太い一次元構造では、複数の AuNWs が形状を保持したままバンドルを形成している。図3より、大部分の AuNWs が液面に対して垂直方向に配列していると結論できる。配列制御は、以下の機構によるものと推定される。AuNWs は表面を有機配位子であるオレイルアミンに保護されており、シクロヘキサンの液面から鉛直下向きに表面張力を受ける。蒸発により液面が降下する際に表面張力により AuNWs は鉛直下向きに引っ張られ、液面に対して垂直に配向する。

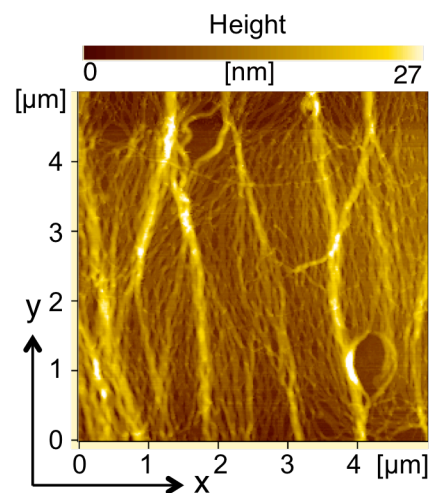


図3. ガラス基板上に固定した AuNWs の AFM 像。

次に、ガラス基板上に配列させた AuNWs の偏光吸収スペクトルを図4(左)に示す。AuNWs の赤外域のブロードな吸収帯では、長軸と平行な偏光を用いて測定した場合、長軸方向と垂直な場合よりも赤外領域の吸収強度が増大した。図4(右)に、y 軸と偏光電場のなす角を 15°おきに変化させながら測定した吸光度をプロットした。光の電気ベクトルが長軸に平行であるとき、吸光度が最大となることがわかった。

以上の根拠に基づいて、赤外域にみられたブロードな吸収帯は AuNWs の長軸方向の表面プラズモンによるものと結論した。なお、374、493、742 nm に観測された吸収ピークについても、赤外領域のピークと同じ偏光依存性が見られた。これらのピークの帰属については現在検討中である。

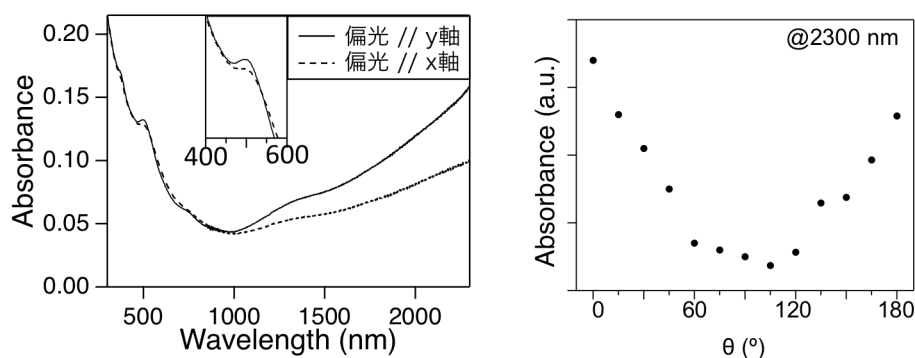


図4. (左)ガラス上の AuNWs の偏光吸収スペクトル、(右)偏光電場と y 軸に対する吸光度

【参考文献】

- [1] Halder, A.; Ravishankar, N. *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 1854.
- [2] Hu, L.; Cao, X. Q.; Yang, J. H.; Li, M.; Hong, H. Y.; Xu, Q. F.; Ge, J. F.; Wang, L. H.; Lu, J. M.; Chen, L.; Gu, H. *W. Chem. Commun.* **2011**, *47*, 1303.
- [3] Pérez-Juste, J.; Pastoriza-Santos, I.; Liz-Marzán, L. M.; Malvaney, P. *Coor. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 1870.