

3P021

時間分解電子運動量分光によるアセトンの光解離ダイナミクス ：データ解析と理論計算

(東北大多元研) ○大石慶也、山崎優一、中澤博之、葛西裕治、高橋正彦

Photodissociation dynamics of acetone studied by time-resolved electron momentum spectroscopy: data analyses and theoretical calculations

(IMRAM, Tohoku Univ.) ○K. Oishi, M. Yamazaki, H. Nakazawa, Y. Kasai, and M. Takahashi

【序】 電子運動量分光 (EMS) は電子線コンプトン散乱を利用して分子軌道毎の電子運動量分布 (運動量空間波動関数の二乗振幅) を直接観測する手法である[1]。我々はこの EMS に超高速ポンプ・プローブ法を組み合わせた形の時間分解 EMS (TREMS) の開発を進めている[2]。これにより、原子核位置の変化を先導して起こる電子運動の変化そのものを観測し、化学反応の核心に迫ることを目指している。我々は開発した装置を用いてアセトンの光誘起解離反応の実験を行い、統計や時間分解能などデータの質に関しては満足すべきものではないものの、TREMS 測定に初めて成功した[3]。本講演では、実験データの解析及び量子化学計算の詳細について報告する。

【実験】 実験は、光励起により生成するアセトン重水素置換体 (アセトン-d6) の S_2 ($n, 3s$ Rydberg) 状態を始状態として起こる三体解離反応を対象とした。この解離反応は、 S_1 (n, π^*) 状態へ内部転換した後、段階的に解離を起こし、最終的に一酸化炭素分子と 2 つのメチルラジカルを生成することが知られている ($h\nu + (\text{CD}_3)_2\text{CO} \rightarrow \text{CD}_3\text{CO} + \text{CD}_3 \rightarrow \text{CO} + 2\text{CD}_3$) [4]。

測定は、ポンプパルスレーザー (195 nm、<120 fs)、プローブパルス電子線 (1.2 keV、~1 ps) を用いて、エネルギー分解能 ~5 eV、時間分解能 ~70 ps の条件下で行った。具体的には、ポンプパルスとプローブパルス間の遅延時間 Δt を 0 ps と 100 ps の 2 つに設定し、それぞれ、反応過渡種によるプローブパルス電子線のコンプトン散乱により生成する非弾性散乱電子と電離電子双方のうち散乱角が共に 45° でエネルギーが相等しい散乱二電子の同時計測を行った。これにより、散乱前後のエネルギー保存則と運動量保存則

$$E_{\text{bind}} = E_0 - (E_1 + E_2) \quad : \quad \mathbf{p} = (\mathbf{p}_1 + \mathbf{p}_2) - \mathbf{p}_0$$

を用いて、標的電子がイオン化前に物質内でもっていた束縛エネルギー E_{bind} と運動量 \mathbf{p} の 2 つの物理量の関数として TREMS データを得た。

【理論計算】 高エネルギー近似である平面波撃力近似 (PWIA) によれば、EMS 断面積は次式で表される [1]。

$$\frac{d^3\sigma_{\text{PWIA}}}{d\Omega_1 d\Omega_2 dE_1} \propto S_\alpha^f \sum_{\text{av}} |\varphi_\alpha(\mathbf{p})|^2.$$

ここで $\varphi_\alpha(\mathbf{p})$ および S_α^f は、運動量空間における規格化された Dyson 軌道、spectroscopic factor (pole strength) である。我々は実験と比較するための理論計算を Gaussian03 により行った。Dyson 軌道として B3LYP 汎関数と aug-cc-pVTZ 基底により得た Kohn-Sham 軌道を用い、spectroscopic factor および束縛エネルギーは Outer Valence グリーン関数 (OVGF) 法により得た。

【結果】 実験データの一例として、 $\Delta t = 0$ ps の条件下で得た TREMS 束縛エネルギースペクトルを図 1 に示す。データの統計は劣悪ではあるが、基底状態のアセトン-d6 の HOMO 軌道の束縛エネルギー ($E_{\text{bind}} = 9.7$ eV) よりも低エネルギー側、約 3.5 eV 付近にイオン化バンドを見て取れる。これは、エネルギー保存則から寿命約 13 ps の S_2 励起状態からのイオン化に容易に帰属

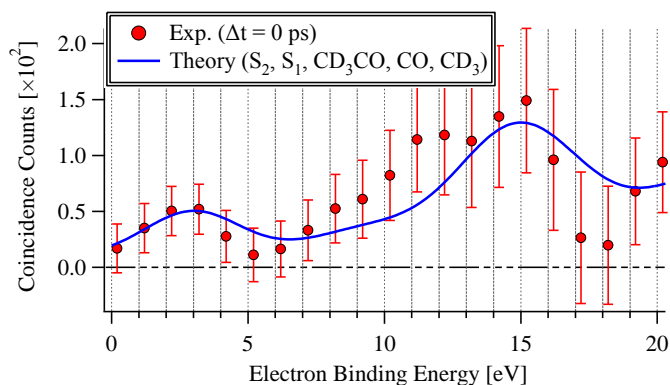


図 1. アセトン-d6 三体解離反応の束縛エネルギースペクトルに対する実験と理論計算の比較

することができ、従って、我々の TREMS 実験の妥当性を裏付けるものである。他方、本実験で用いた時間分解能~70 ps では反応全体がおよそ 20 ps で完結してしまうアセトン-d6 三体光解離反応[4]における各々の過渡状態を時間的に分離することができず、従って、実験データは反応全体を俯瞰的に眺めた形の情報として解析せねばならない。

図 1 に併せて示した理論的束縛エネルギースペクトルは、アセトン-d6 分子の S_2 、 S_1 電子状態、 CD_3CO ラジカル、 CO 分子、 CD_3 ラジカルの計 5 種類が平衡核配置にあるとして計算した結果の総和である。実験と理論には、束縛エネルギー10~15 eV の領域で有意な差異があることが分かる。この差異は、上記理論計算が取りこんでいない、反応始状態から中間状態を経て反応終状態へ至る際に時々刻々変わっていく原子核位置の変化や電子運動量分布の変化を反映するものと考えられる。事実、図 2 に示すように、例えば反応中間物の CD_3CO ラジカルを取り上げて、平衡核配置から解離方向へと徐々にその炭素間距離を長くして得た理論的束縛エネルギースペクトルは、束縛エネルギー10~15 eV の領域でより大きな強度を示し、図 1 の実験データを再現する方向に向かう。

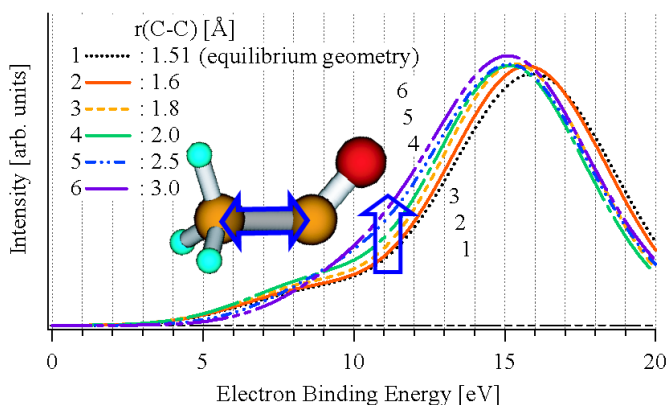


図 2. 中間生成物 CD_3CO ラジカルの束縛エネルギースペクトルに対する炭素間距離依存性

以上の結果は、データの統計と時間分解能が共に劣悪な現状においても、TREMS に対する反応ダイナミクスへの寄与を高度に取りこんだ理論計算を行うことができれば、実験との比較から、 S_2 電子励起状態にあったフロンティア電子が時々刻々に変化・移動していく様を探索可能であることを強く示唆する。

【参考文献】

- [1] M. Takahashi. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **82**, 751 (2009).
- [2] M. Yamazaki et al., *Rev. Sci. Instrum.* **84**, 063105 (2013).
- [3] 山崎優一ら、第 7 回分子科学討論会 2013、3A10
- [4] 例えば、W.-K. Chen et al., *Chem. Phys. Lett.* **380**, 411 (2003).

3P022

Xeダイマーの光電子光イオン同時計測運動量画像分光法 によるICD過程の研究

(東北大院理¹・東北大理²・理研 東原子分子物理研究室³・高エネ研物構研⁴)

○岸本 直樹¹、常盤 恭樹¹、多賀 裕登²、水野 智也³、柳下 明⁴

Interatomic Coulombic decay of Xe dimers observed by photoelectron-photoion coincidence velocity imaging spectroscopy

(Graduate School of Science, Tohoku Univ.¹; Faculty of Science, Tohoku Univ.²;
AMO Phys. Lab., Riken³; KEK IMSS⁴)

○Naoki Kishimoto¹, Takaki Tokiwa¹, Hiroto Taga², Tomoya Mizuno³, and Akira
Yagishita⁴

【序】弱いvan der Waals力で結合した希ガス原子のクラスターの内殻イオン化に続く脱励起過程においては、原子のオージェ過程以外にも隣接した原子との間でクーロン緩和(ICD: Interatomic Coulombic Decay)過程[1]が誘起されることが知られている。希ガス原子のダイマーの光イオン化後、ICD過程を経た終状態では2価の光イオンと1価の光イオンが生成される(図1参照)ため、強い反発力によって解離する(クーロン爆発)。この場合、光電子・光イオンの多重同時計測法を用いると、希ガス原子ダイマーの配向を決定し、電離のサイトを特定した光電子の角度分布の測定が可能である[2]。本研究ではXe原子のダイマーを対象として、シンクロトロン放射光の真空紫外光を用いてinner valence軌道(4d軌道)からイオン化した光電子と光イオンを同時計測運動量画像分光法を用いて測定し、ダイマーの配向と電離サイトを特定しながら光電子の角度分布を観測した。

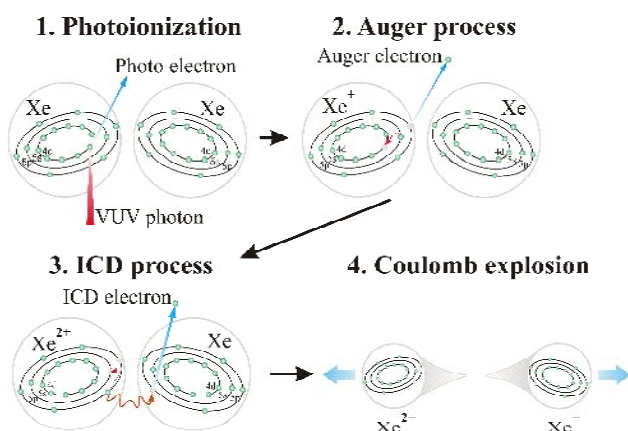


図1. XeダイマーのICD過程の概略図

【実験】高エネルギー加速器研究機構のシンクロトロン放射光施設フォトンファクトリー(KEK-PF)のビームラインBL28Bに、光電子・光イオン同時計測運動量画像分光装置(COVIS)[3]を接続し、試料から放出された電子とイオンの運動量の同時計測を行った。試料のXe原子ビームは、 -20°C に冷却したノズル(オリフィス径: $50\mu\text{m}$)から 0.28 atm の押し圧で真空中に導入し、ビームチャンバー(圧力 $5.1 \times 10^{-5}\text{ Torr}$)からスキマーで切り出してメインチャンバー(圧力 $5.4 \times 10^{-8}\text{ Torr}$)で励起光と交差させた。励起光には 80 eV 、 97 eV と 120 eV の直線偏光を用い、Xe原子の4d電子を観測した。光電子と光イオンは、均一電場によって逆方向に導かれ、MCPによって信号増幅後、遅延時間型アノードで時間ならびに位置情報を計測した。ハードディスクに

格納したデータから光電子($4d^{-1}$)–光イオン(Xe^{2+})–光イオン(Xe^+)の3重コインシデンス信号を解析し、Xeダイマーの光イオン化過程の情報を選別して抽出した。

【結果と考察】励起エネルギー120 eVの直線偏光を試料ビームに照射して放出された電子のうち、光イオンとの同時計測信号の画像を図2に示す。外側の円環状の信号がXe(4d)の光電子に対応しており、電子運動エネルギーは52.43 eV($^2D_{5/2}$)と50.47 eV($^2D_{3/2}$)である。中心付近の信号には電子運動エネルギーの低いオージェ電子やICD電子などが含まれている。

図3に、分子座標系における光電子($4d^{-1}$)–光イオン(Xe^{2+})–光イオン(Xe^+)の3重コインシデンス信号から抽出した4d光電子の角度分布(MFPAD)を示す。ICD過程を経て解離した光イオン(Xe^{2+})–光イオン(Xe^+)のベクトル相関から、4d光電子が放出される際の放射光の偏向ベクトルとダイマーとの相対配向を決定して、光電子の散乱角度分布を議論することが可能になった。高速の電子緩和過程によって、4d光電子が左側のXe原子から放出された情報が保たれているために、MFPADの左右の非対称性が生じているものと考えられる。

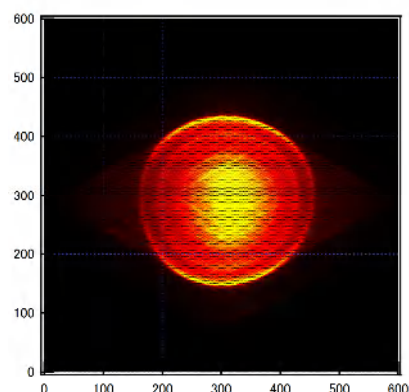


図2. 励起エネルギー120 eVの直線偏光によってXeビームから放出された電子の画像。光イオン(Xe^{2+})とのコインシデンス信号で、外側の円環がXe 4d光電子に対応する。

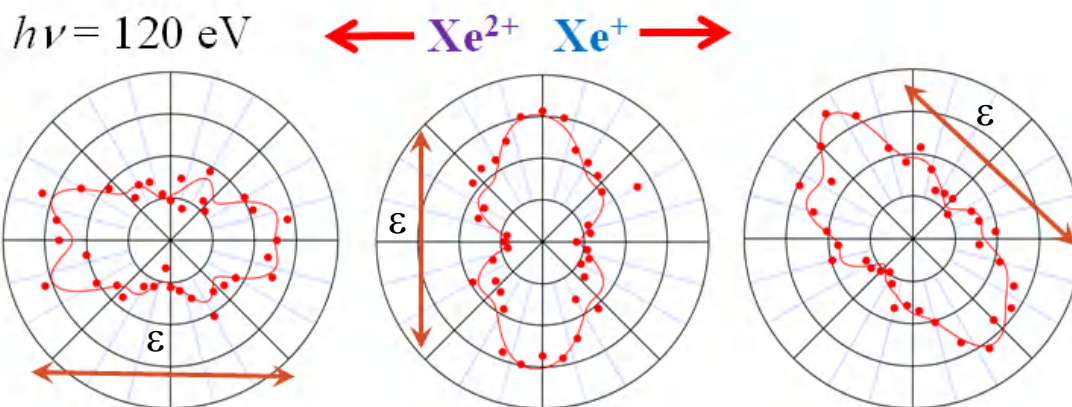


図3. Xe^{2+} (左側) と Xe^+ (右側) に解離する配向に対応する4d光電子の角度分布(MFPAD)。両矢印は放射光 (励起エネルギー120 eVの直線偏光) の偏光ベクトルを示す。

(参考論文)

- [1] L.S. Cederbaum, J. Zobeley, and F. Tarantelli, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 4778 (1997).
- [2] M. Yamazaki, J. Adachi, Y. Kimura, A. Yagishita, M. Stener, P. Decleva, N. Kosugi, H. Iwayama, K. Nagaya, and M. Yao, *Phys. Rev. Lett.* **101**, 043004(2008).
- [3] 例えば A. Yagishita, J. Adachi, and M. Yamazaki, *J. Phys. Conf. Ser.* **212**, 012010(2010)など.

球対称分子における多光子吸収過程の偏光依存性

(東北大院・理) ○稲田 裕允, 菅野 学, 河野 裕彦

Laser-polarization effects on multiphoton absorption of molecules
with spherical symmetry

(Graduate School of Science, Tohoku Univ.) ○Nobuyoshi Inada, Manabu Kanno, Hirohiko Kono

[序] アト秒からフェムト秒のパルス長を持つ超短レーザーパルスは原子や分子の電子状態を瞬間的に変化させる。超短レーザーパルスを用いて、分子内の価電子の運動や分子振動などの超高速ダイナミクスの制御・観測が試みられている。分子の励起において強度や波長などのレーザー変数はそれぞれ特定の役割を果たす。その中でもレーザーの偏光は分子の回転状態の制御(分子の整列や配向)に利用されてきた。近年、アト秒からフェムト秒の超短レーザーパルスの偏光によって、多原子分子の電子ダイナミクスを制御できるかという問題が注目を集めている。Hertelらは高強度近赤外フェムト秒レーザーパルスによるフラーレン C_{60} の多光子イオン化実験を行った [1]。 $1.0 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$ を超える強度のパルスを照射すると、得られたカチオンの収量は飽和し、偏光による違いはほとんど見られなかった。しかし、それ以下の強度では、円偏光パルスで得られる収量が直線偏光パルスの場合と比べておよそ $2/3$ となった(図 1)。彼らは収量の違いをイオン化の過程で経由する電子励起状態への 2 光子吸収過程の偏光依存性に起因するものと考えた。そして、逆ピラミッド型の 6 準位モデルを立て、摂動論を用いて解析を行った。彼らは全ての電子状態間の遷移モーメントの大きさが等しく、非共鳴を仮定することにより、円偏光と直線偏光の収量比が $2/3$ になることを説明した。しかし、彼らのモデル解析において導入された仮定の妥当性や摂動論の適用限界など検証すべき点も多い。そこで、本研究では摂動論ではなく時間依存シュレーディンガー方程式を解いて、球対称性を持つ一般の原子や分子の多光子吸収過程を理論的に調べた。

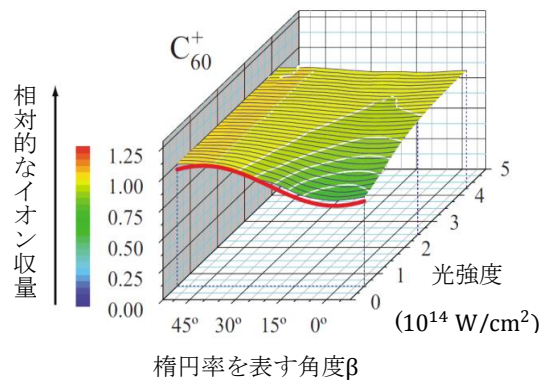


図 1: C_{60}^+ の収量の偏光依存性[1]
 $\beta = 45^\circ$ が直線偏光、 $\beta = 0^\circ$ が円偏光

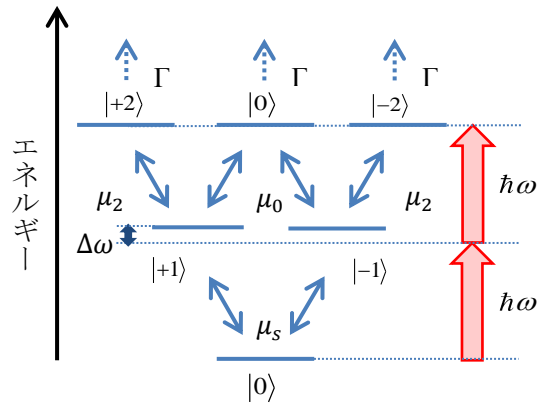


図 2: 6 準位モデルの概略図

$|s\rangle, |0\rangle, |\pm 1\rangle, |\pm 2\rangle$: 角運動量固有状態

μ_s, μ_2, μ_0 : 遷移双極子モーメントの絶対値

ω : レーザーの中心周波数

$\Delta\omega$: 1 光子共鳴からのずれ

[理論] Hertel らの逆ピラミッド型の 6 準位モデル(図 2)は、角運動量固有状態 $|m\rangle$ (m : 磁気量子数)を基底とすることで任意の偏光による 2 光子吸収過程を記述できる。このモデルを構成する基底状態 $|s\rangle$ 、2 重縮退状態 $|\pm 1\rangle$ 、3 重縮退状態 $|0\rangle$ 、 $|\pm 2\rangle$ の間の許容遷移は遷移の選択測から図 2 のように表せる。 $|0\rangle$ および $|\pm 2\rangle$ は基底状態 $|s\rangle$ から 2 光子共鳴している。我々はこのモデルに 1 光子共鳴からのずれを表すパラメーター $\Delta\omega$ を導入することで、 $|\pm 1\rangle$ のエネルギーを可変とした。また、それぞれの角運動量固有状態間の遷移モーメントの大きさをパラメーター μ_s, μ_0, μ_2 によって定め、遷移モーメントベクトルの方向は球面調和関数から決定した。さらに、3 重縮退状態からより高い励起状態への遷移を考慮するため、現象論的な速度定数 Γ を導入した。電子波動関数をこの 6 準位で展開したときの展開係数の運動方程式は次式で与えられる。

$$\dot{c}_i(t) = \frac{i}{\hbar} \sum_j c_j(t) e^{i(\omega_i - \omega_j)t} \boldsymbol{\mu}_{ij} \cdot \boldsymbol{\varepsilon}(t) - \frac{\Gamma}{2} c_i(t)$$

$\{c_i(t)\}$ は角運動量固有状態の展開係数、 $\{\omega_i\}$ は固有角振動数、 $\boldsymbol{\varepsilon}(t)$ はレーザー電場である。この運動方程式を数値的に解き、各準位の分布の時間変化を求めた。

[結果と考察] 非共鳴条件の例として $|\pm 1\rangle$ が $|0\rangle$ 、 $|\pm 2\rangle$ と縮退する場合の $|0\rangle$ と $|\pm 2\rangle$ の分布の和を図 3 にプロットした。Hertel らの仮定と同じく遷移モーメントの大きさが全て等しい場合、分布の時間変化を直線でフィッティングして円偏光と直線偏光の遷移速度の比を求めるとおよそ 2/3 になった。これは摂動論ではなく時間依存シュレーディンガー方程式に基づく動力学計算においても、Hertel らと同様の仮定を導入すると、直線偏光と円偏光の収量比を説明できることを示している。また、水素原子の遷移モーメントを用いると、遷移速度の比はおよそ 3/2 になった。 $\Delta\omega$ を変化させて、共鳴条件やこの他の非共鳴条件にしてもこれらの結果はほとんど変わらなかった。以上の議論から、球対称な系における 2 光子吸収過程の偏光依存性は $\Delta\omega$ に依らず、収量比を決定する主要な因子は遷移モーメントの大きさであることがわかった。

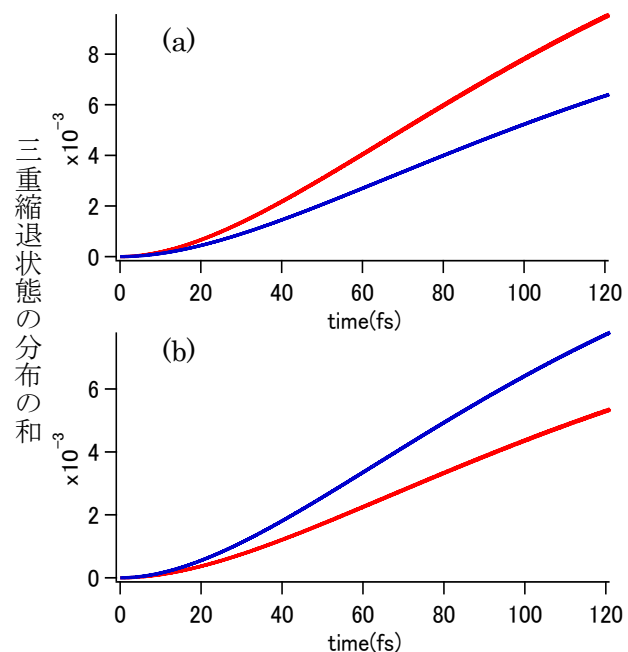


図 3：非共鳴条件における 3 重縮退状態の分布の和。(a) 遷移モーメントの大きさが全て等しい場合、(b) 水素原子の遷移モーメントを用いた場合 ($\mu_s : \mu_0 : \mu_2 \approx 0.75 : 1.23 : 3.00$)。光強度: 8.8×10^{11} W/cm²、 $\Gamma = 2.07 \times 10^{-2}$ fs⁻¹、光子のエネルギー: 12.1 eV、赤: 直線偏光、青: 円偏光

[1] I. V. Hertel et al., Phys. Rev. Lett. **102**, 023003 (2009); I. Shchatsinin et al., Phys. Rev. A **79**, 053414 (2009).

3P024

フェムト秒レーザーパルスと THz パルスを組み合わせた CO 分子の配向制御：温度効果

(東北大院・理) ○吉田 将隆, 中島 薫, 大槻 幸義, 河野 裕彦

Controlling the orientation of CO molecules with combined fs laser and THz pulses: Temperature effects

(Tohoku Univ.) ○Masataka Yoshida, Kaoru Nakashima, Yukiyoshi Ohtsuki, Hirohiko Kono

【序】分子を特定の空間固定系に対して整列・配向できれば、分子座標系での実験が可能となる。特に、分子の向きもそろえる配向制御では、空間的に非対称な相互作用が必要であり、主に2つ方法が提案されている。1つは位相ロックした2色のフェムト秒レーザーパルスと3次の分極相互作用を用いる方法である。しかし位相ロックの難しさや試料分子が十分に低温であることなどの条件のため[1]、CO分子を用いた実証実験においても低い配向度合いに留まっている[2,3]。

他方、THzパルスを利用する方法は[4]、双極子相互作用による共鳴励起を通し、より容易に分子配向を制御できると期待されている。実際、OCS分子にTHzパルスを照射し、分子配向を確認した実験も報告されている[5]。しかしTHzパルス単独で十分な配向度合いを実現するには、高強度の整形THzパルスが必要であり、現時点でこのようなパルスは実験的に得られていない。

そこで近年、THzパルスとフェムト秒レーザーパルスとを組み合わせた制御が着目されている[6,7]。この制御では、強度に問題のあるTHzパルスと、高強度のレーザーパルスにより誘起された(空間的に対称な)分極相互作用を考える。両者を併用することで、互いの難点を補い配向度合いを高めるというアイデアである。しかし2つの性質の異なる相互作用が同時に関わるため、実際の制御法は十分には分かっていない。そこで、本研究では我々が開発した非共鳴の最適制御シミュレーション法を用い[8]、CO分子を例に、配向度合いを最大にするためのTHzパルスとフェムト秒パルスを数値設計する。パルス波形から分子配向の最適な制御機構を解析する。

【理論】剛体回転子でモデル化したCO分子に、互いに平行な直線偏光したTHzパルスとフェムト秒パルスを照射する。全電場は $\mathbf{E}_{\text{tot}}(t) = \hat{\mathbf{e}}[E(t) + \varepsilon(t) \cos \omega t]$ で表される。 $E(t)$ はTHzパルス、 $\varepsilon(t)$ と ω はフェムト秒パルスの包絡線と振動数である。フェムト秒パルスの振動数 ω は回転の遷移振動数に比べて非常に大きいため、ハミルトニアンは ω に関してサイクル平均でき、その結果、次式で与えられる。

$$H = B\mathbf{J}^2 - \mu \cos \theta E(t) - \frac{1}{2} \alpha(\theta) \left[\{E(t)\}^2 + \frac{1}{2} \{\varepsilon(t)\}^2 \right] \quad (1)$$

ここで $B\mathbf{J}^2$ は回転子のハミルトニアン、 μ は双極子モーメント、 $\alpha(\theta)$ は分極率成分である。なお、 θ は分子軸とレーザーパルスの偏光方向とのなす角である。系を表す密度演算子 $\rho(t)$ は量子力学的リウビル方程式に従って時間発展する。

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \rho(t) = [H, \rho(t)] \quad (2)$$

次に、配向度合いを最大にするパルスを設計するため、制御目的を表す汎関数 F を導入する。

$$F = \text{Tr}[\rho(t_f) \cos \theta] - \int_0^{t_f} \frac{dt}{\lambda(t)\hbar} [E(t)]^2 \quad (3)$$

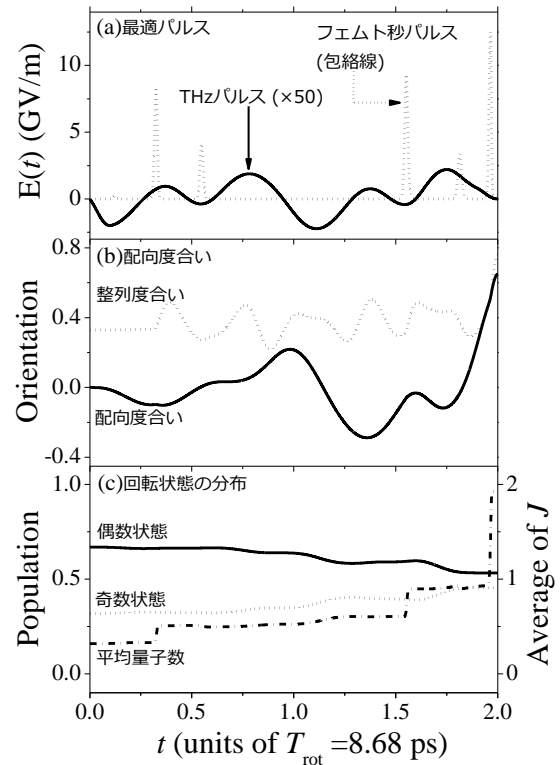
第一項は目的時刻 t_f における配向度合い、第二項はTHzパルスエネルギーからくるペナルティである。 $(\lambda(t))$ は第一項に対して第二項をどの程度評価するのかを定めるパラメータである)。最適パルスは \mathbf{F} を最大にするパルスとして定義され、(2)式の拘束条件下での変分法により、それぞれの設計方程式が導ける。

$$E(t) = -\lambda(t)\text{Im}\{\text{Tr}[\mathcal{E}(t)\{\mu + \alpha(\theta) E(t)\}\rho(t)]\} \quad (4)$$

$$0 = \text{Im}\{\text{Tr}[\mathcal{E}(t)\alpha(\theta)\rho(t)]\} \quad (5)$$

ただし、ラグランジュ未定乗数 $\mathcal{E}(t)$ は(2)式の拘束条件を表し、時間発展演算子 $U(t, 0)$ により $\mathcal{E}(t) = U(t, t_f) \mathcal{E}(t_f) U(t, t_f)^\dagger$ で与えられる。最適制御シミュレーションでは、最適パルスを求めながら系の時間発展を計算する。

【結果・考察】温度は $T=3\text{K}$ 、目的時刻として $t_f = 2T_{\text{rot}}$ を仮定する。ただし、回転周期 $T_{\text{rot}}=8.68\text{ps}$ は $|J=0\rangle \rightarrow |J=1\rangle$ の遷移振動数の逆数として定義される。図(a)に示すように、最適なTHzパルスは変調の少ない単純な振動を示す。一方、最適なレーザーパルスは鋭いピークを持ったフェムト秒のパルス列で表される。図(a)のパルスは高い配向度合い0.65を実現する(図(b))。各回転状態の分布の時間発展(図(c))から、THzパルスは主に各初期状態の遷移を誘起し、量子数が偶数・奇数の回転状態間の重ね合わせを生成することが分かる。このような共鳴遷移の誘起は、強度スペクトルからも確認している。一方、フェムト秒パルスは回転ラマン過程($\Delta J=\pm 2$)を通して回転状態を励起する。特に、目的時刻付近に現れる高強度のフェムト秒パルスは、一挙に複数の回転状態を励起し、高い配向度合いを達成させている。この結果から、THzパルスとフェムト秒パルスを組み合わせた最適制御では、まずTHzパルスが偶奇の回転状態間の重ね合わせ状態を作り、次いで高強度のフェムト秒パルスが回転励起を一挙に促進する。この2段階の機構により高い配向度合いを実現する。



図：最適制御シミュレーションの結果

【参考文献】

- [1] K. Nakajima et al., J. Phys. Chem. A 116, 11219 (2012).
- [2] S. De et al., Phys. Rev. Lett. 103, 153002 (2009).
- [3] K. Oda et al., Phys. Rev. Lett. 104, 213901 (2010).
- [4] Z.-Y. Zhao et al., J. Chem. Phys. 139, 044305 (2013).
- [5] S. Fleischer et al., Phys. Rev. Lett 107, 163603 (2011)
- [6] K. Kitano et al., Phys. Rev. A 84, 053408 (2011)
- [7] C.-C. Shu et al., Phys. Rev. A 87, 013408 (2013)
- [8] Y. Ohtsuki and K. Nakagami, Phys. Rev. A 77, 033414 (2008)

3P025

レーザーパルスにより誘起される同位体選択的な分子整列の最適化

(東北大院・理) ○中島 薫、大槻 幸義、 河野 裕彦

Optimizing isotope-selective molecular alignment induced by laser pulses

(Tohoku Univ.) ○Kaoru Nakashima, Yukiyooshi Ohtsuki, Hirohiko Kono

[序] 超短レーザーパルスは、複数の量子状態のコヒーレントな重ね合わせ（波束）を生成する。波束を用いた同位体分離は、量子干渉による高い選択性が期待できることから近年注目されている。例えば、弱いレーザーパルスで分子の電子励起状態に振動波束を生成する方法では、同位体間のごくわずかな振動周期の違い（同位体シフト）を、波束の空間的な位置のずれとして増幅する[1]。一方、回転波束を用いる方法[2]では、回転ラマン遷移を通し波束の空間的な異方性すなわち分子整列を通して同位体シフトを増幅する。一般に、分子のイオン化はレーザーパルスの偏光ベクトルと分子の向きとのなす角に依存するので、分子整列の違いを利用すれば同位体選択的なイオン化を促進できる。したがって、同位体選択的な分子整列がこの分離スキームの要となる。そこで本研究は $^{14}\text{N}_2/^{15}\text{N}_2$ 混合物を例として、同位体選択的な分子整列を最適化するレーザーパルスを制御理論により数値設計する。最適パルスの波形を解析することで制御機構を明らかにする。

[理論・計算] N_2 分子を剛体回転子で近似する。便宜上ここでは同位体分子 $^{14}\text{N}_2$, $^{15}\text{N}_2$ をそれぞれ a, b と記す。制御には包絡線関数 $\epsilon(t)$, 中心周波数 ω の直線偏光レーザーパルス $E(t) = \epsilon(t)\cos\omega t$ を用いる。振動数 ω が回転遷移の振動数に比べて非常に大きい場合、 ω についてサイクル平均をとることができ各同位体のハミルトニアンは以下のように与えられる。

$$H_x = B_x J^2 - \frac{1}{4} \{(\alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp}) \cos^2 \theta + \alpha_{\perp}\} \epsilon^2(t) \quad (x = a, b) \quad (1)$$

B_x は回転定数、 J は角運動量演算子、 $\alpha_{\parallel}, \alpha_{\perp}$ は分極率テンソルの分子軸に平行、垂直な成分、 θ は分子軸とレーザー電場の偏光ベクトルとのなす角である。分子間の相互作用が無視できる場合、全密度演算子は各同位体の密度演算子の和で表せ[3], 1:1 混合物ならば

$$\rho(t) = \frac{1}{2} \{\rho_a(t) + \rho_b(t)\} \quad (2)$$

となる。密度演算子 $\rho_x(t)$ は量子力学的リウビル方程式に従う。

$$i\hbar \frac{\partial \rho_x(t)}{\partial t} = [H_x, \rho_x(t)] \quad (3)$$

本研究では、 $^{14}\text{N}_2$ の分子軸をレーザーパルスの偏光ベクトルに平行に（以後、整列状態と呼ぶ。）、 $^{15}\text{N}_2$ を垂直な面に（以後、反整列状態と呼ぶ。）揃えることを制御目的とする。同位体を選択的に整列するパルスはそれぞれ $\cos^2\theta$ と $\sin^2\theta$ の期待値を最大にするものとして定義する。この時、目的の達成度合いを以下のように定義する。

$$F = \text{Tr}\{\cos^2\theta\rho_a(t_f) + \sin^2\theta\rho_b(t_f)\} \quad (4)$$

ここで、 t_f は制御終時刻とする。(3)を拘束条件として、変分法によって、 F が極大となるパルス包絡線の電場設計方程式を導き、繰り返し計算によってそれを解くことで最適なレーザーパルスを数値的に求める

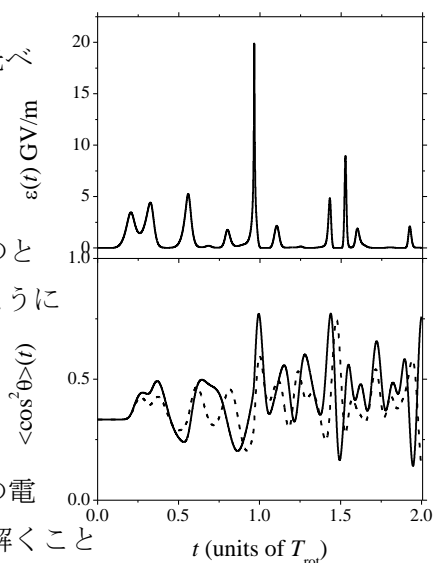


図1 (a)最適電場の包絡線関数

(b)各同位体の整列度合い（実線： $^{14}\text{N}_2$, 破線： $^{15}\text{N}_2$ ）

[4].

【結果・考察】 図1は最適化シミュレーションの結果である。整列の度合いは、 $\cos^2\theta$ の期待値で評価する。制御終時刻を $^{14}\text{N}_2$ の2回転周期 $2T_{\text{rot}} \sim 16.7$ ps、温度 $T = 5$ Kを仮定。 $t/T_{\text{rot}} \approx 1$ に大きなピークを持つ最適電場が得られた($F=1.63$)。このピークだけを取り出して混合物に照射したところ、達成度合いはほとんど下がらなかった($F=1.55$)。すなわち、最適パルスは単一のパルスにより良く近似できると考えられる。これを踏まえ、次に δ パルスを仮定した解析を試みた。図2に示すように、同位体の整列度合いの差（選択性）は、 δ

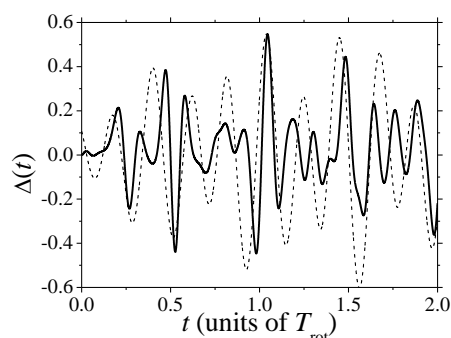


図2 $t=0$ で20GV/m,100 fsのガウスパルスを照射した際の窒素の同位体（5 Kで熱分布）の整列度合いの差

$$\langle \cos^2\theta \rangle_{14}(t) - \langle \cos^2\theta \rangle_{15}(t)$$

実線：数値解 破線：モデル計算

パルスを照射してから質量数の小さいほうの同位体の1回転周期後に最大値をとることが分かった。この結果は、計算の終時刻、温度に依存しないことが確認されている。また、COの同位体($\text{C}^{16}\text{O}/\text{C}^{18}\text{O}$)に対しても同様の計算を行ったが、単一のパルスが有効であり、温度、計算の終時刻に非依存という結果は変化しなかった。すなわち、多くの場合、単一パルスが同位体選択的な分子整列を実現する最適パルスとなる。ただし、選択性はパルス強度に大きく依存するため、適切なパルス強度を選択する必要がある。

[1]I.Sh Averbukh *et al.*, *Phys. Rev. Lett* **77**, 3518 (1996).

[2]H.Akagi *et al.*, *Appl. Phys. B* **95**, 17 (2009).

[3] Y.Ohtsuki, Y.Fujimura, *Chem. Phys.* **338**, 285 (2007).

[4]H.Abe and Y.Ohtsuki, *Phys. Rev A* **83**, 053410 (2011).

3P026

液滴分子線赤外レーザー蒸発法を用いて気相単離した タンパク質分子の荷電状態分布

(学習院大学自然科学研究科) ○小松憲介, 長坂茉莉子, 河野淳也

Charge state of protein molecules in the gas phase produced by IR-laser ablation of droplet beam

(Gakushuin Univ.) ○Kensuke Komatsu, Mariko Nagasaka, Jun-ya Kohno

【序】タンパク質は水溶液中で機能する。タンパク質の機能に対する溶媒効果を明らかにするためには、タンパク質分子を気相単離し、溶媒効果を分離した分子本来の性質について調べる必要がある。そのため、液滴分子線法によりタンパク質溶液を直接高真空中に導入し、赤外レーザー蒸発法によりタンパク質分子を気相単離した。気相単離によるタンパク質分子への影響について明らかにするため、これまでの研究でリゾチーム分子の溶液中と気相単離中での荷電状態を調べた。本研究ではウシ血清アルブミン分子 (BSA) を試料として用いて、pH の異なる溶液から気相単離されたイオンの荷電状態を調べ、溶液中の荷電状態との関係を考察する。

【実験】20 μM BSA 水溶液に HCl (10-5000 μM)、および NaOH (10-1000 μM) を加えることにより水溶液中の BSA 分子の荷電状態を変化させて実験を行った。ピエゾ素子駆動のノズルによって、直径約 70 μm の試料液滴を大気中に生成した。生成した液滴を 3 段階の作動排気を用いて高真空下 ($\sim 2 \times 10^{-6}$ Torr) に導入し、液滴分子線とした。飛行時間型質量分析計の加速領域に到達した液滴に、溶媒である水の O-H 結合の伸縮振動に共鳴する 3590 cm^{-1} の赤外レーザー光 ($\sim 15 \text{ mJ pulse}^{-1}$) を集光して照射し、溶液中のイオンを気相単離した。パルス電場の極性を反転させ、正負両方の気相単離イオンの質量スペクトルを測定した。

【結果】図 1 に BSA 20 μM の溶液および、HCl 100 μM 、NaOH 100 μM を加えた混合溶液から得られた正イオン質量スペクトルを示す。質量スペクトルには、多価 BSA イオン ($[\text{BSA}^{n+}], 1 \leq n \leq 5$) が観測された。図 1 から、気相正イオン強度は溶液に HCl を添加すると

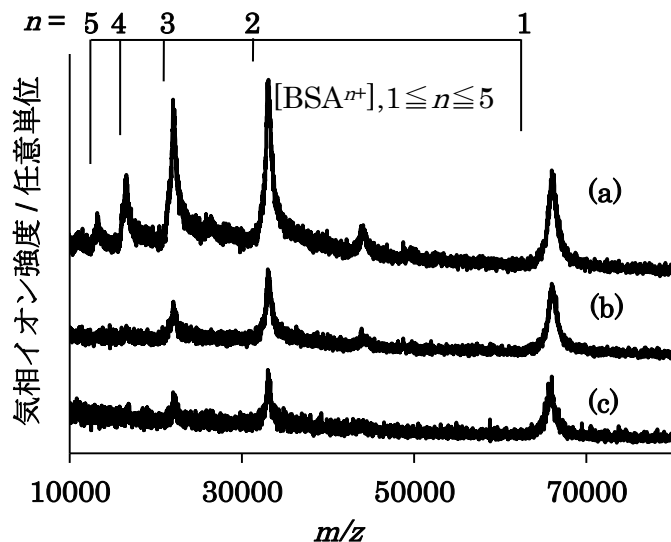


図 1 BSA 20 μM 水溶液から得られた
正イオン質量スペクトル
(a) BSA 20 μM + HCl 100 μM
(b) BSA 20 μM
(c) BSA 20 μM + NaOH 100 μM

増加し、NaOH を添加すると減少することが分かる。一方、BSA 負イオンを同様に観測したところ、BSA 負イオンでは HCl を添加するとイオン強度は減少し、NaOH を添加すると増加することが分かった。これらのピークの面積を足し合わせ、全イオン強度とした。全イオン強度の溶液の pH 依存性を図 2 に示す。pH3~7 の領域で pH の増加とともに正イオンの強度は増加し、負イオンの強度は減少した。

【考察】 pH が低い溶液ではタンパク質の側鎖のプロトン化により溶液中の陽イオン濃度が増加する。一方、pH の高い溶液では陰イオンの濃度が増大する。本実験では赤外レーザー蒸発によってこれらの溶液中のイオンが気相単離されているために、それぞれの溶液から生成する正、負イオンの強度が増大するものと考えられる。

溶液中および気相中の BSAⁿ⁺イオン量の電荷数 n に対する依存性を図 3 に示す。溶液の pH が高くなるにつれ溶液の荷電状態分布は低価数へシフトする。気相においても同様の傾向があるが、電荷数は溶液中よりも少なかった。この事実は赤外レーザー照射によってナノメートルサイズの液滴が生成し、そこに含まれるイオン種が会合体として観測されると考えるナノ液滴モデルによって説明することが出来る。

発表では、ナノ液滴モデルを用いて荷電状態分布を定量的に解析し、イオンの気相単離過程を考察する。

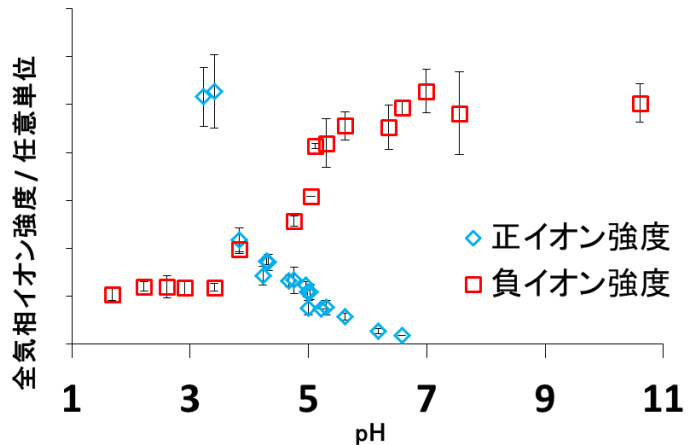


図 2 BSA20 μM 溶液から得られた、気相の正イオン負イオン強度の pH 依存性

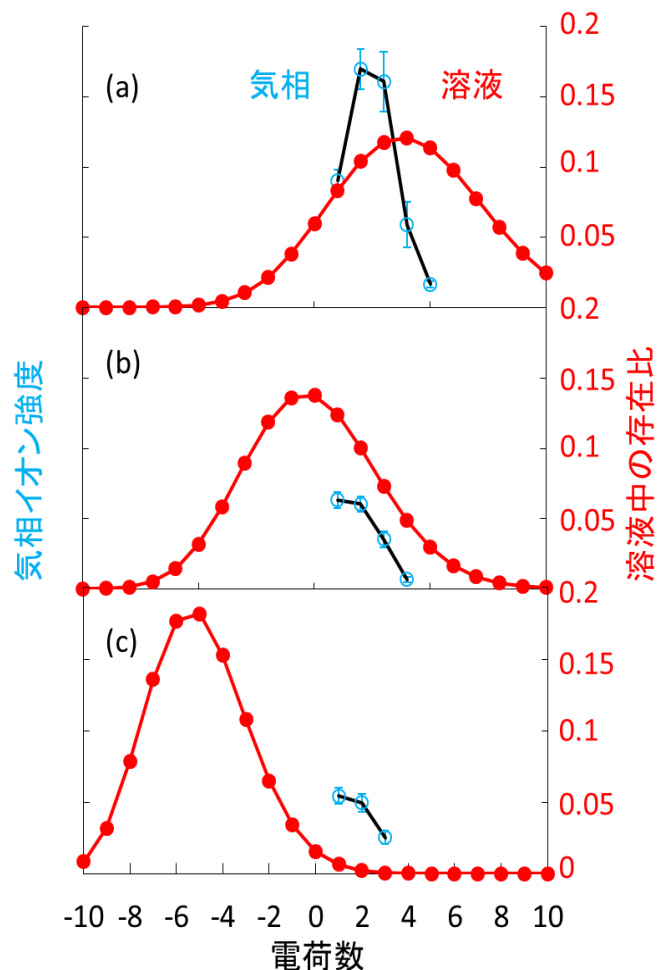


図 3 BSA20 μM + HCl / NaOH 溶液中のイオン(●)、気相単離した正イオン(○)の荷電状態分布
(a) BSA20 μM + HCl100 μM
(b) BSA20 μM
(c) BSA20 μM + NaOH100 μM

水とエタノールの液滴衝突過程における 水液滴上の表面張力波伝播と微小突起の生成

(学習院大 自然科学研究科) ○鈴木 智子, 小林 誠, 河野 淳也

Protrusion formation during the collisional process of ethanol and water droplets: Capillary wave propagation on the water droplet

(Gakushuin Univ.) ○Tomoko Suzuki, Makoto Kobayashi, Jun-ya Kohno

【序】 2液混合による溶液反応は化学の基本であるが、その分子レベルでの詳細は明らかになっていない。その機構を解明することは極めて重要である。そこで、2つの微小液滴を衝突させ、その混合過程を観測している。今回は、水と水の液滴、水とエタノール(EtOH)の液滴を用いた。水とエタノールの液滴を衝突させると、水側に微小突起が生成することが見いだされた。得られた画像を解析し、微小突起の生成機構について考察を行った。

【実験】 図1に実験装置図を示す。微小液滴を観察するために、顕微鏡下で実験を行った。顕微鏡ステージ上に、XYZステージに乗せた2つのピエゾ素子駆動の液滴ノズルを取り付けた。このノズルから噴出された液滴の衝突過程を、パルス駆動のLEDでストロボ写真として観測した。測定の時間分解能はLEDのパルス幅である $1\ \mu\text{s}$ であった。得られた実験室系の画像から一部を抽出し、重心系の画像に変換した。その際、液滴の速度が抽出画像の水平軸と平行になるようにした。

【結果】 水と水の液滴衝突過程を図2に示す。図2(a)は直衝突時、(b)は大きな衝突径数の場合の衝突画像であり、衝突からの経過時間による変化を示している。図2から、両液滴の衝突直後に衝突点付近に変形が生じ(白矢印部分)、その変形が衝突点の対極方向に伝播していくことが分かった。

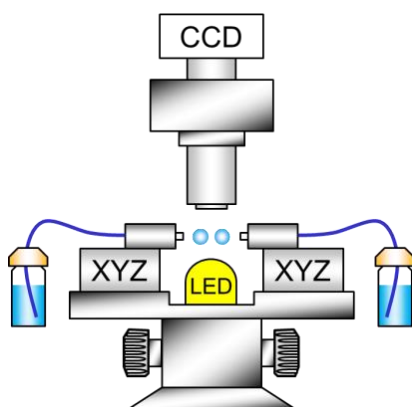


図1 液滴衝突実験装置

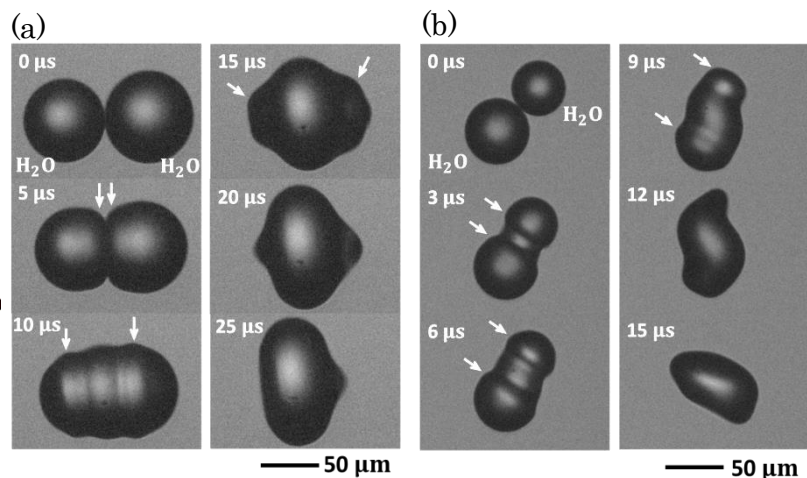


図2 水と水の液滴衝突過程

(a) 液滴直径: (左)71 μm , (右)78 μm (b) 液滴直径: (左)52 μm , (右)44 μm
衝突径数: 3.4 μm 衝突径数: 21 μm
衝突速度: $2.9 \pm 0.6\ \text{m/s}$ 衝突速度: $2.0 \pm 0.7\ \text{m/s}$

エタノール(EtOH)と水の液滴の直衝突過程を図3に示す。3 μs の画像において衝突点を見ると、水液滴側にのみ変形が生じることが分かった(白矢印部分)。6 μs ~12 μs の画像から、変形は水と水の液滴衝突と同様に衝突点の対極方向に伝播した。また、変形が対極まで伝播すると衝突点から対極に向かって微小突起が生成した。この微小突起は、24 μs の画像において最大の長さになるとその後は段々と減少した。

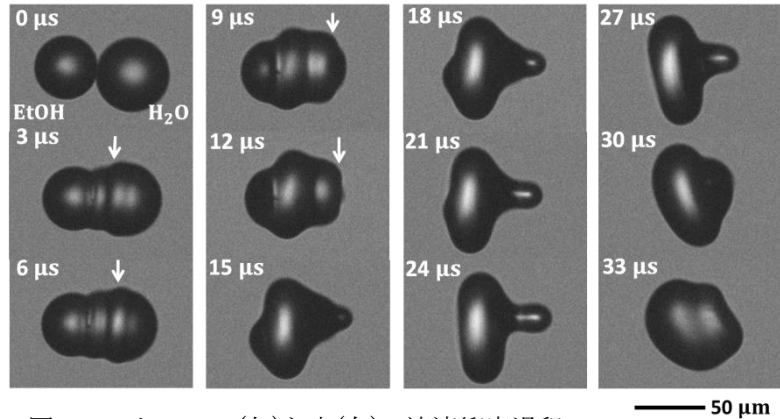


図3 エタノール(左)と水(右)の液滴衝突過程
液滴直径：(左) 44 μm , (右) 50 μm
衝突径数：4.8 μm
衝突速度：2.9 \pm 0.1 m/s

【考察】 水と水の液滴衝突過程において、衝突点の両液滴上に生じた変形は、衝突によって液滴に働いた慣性力によって生じる。この変形が表面張力波として液滴上を伝わるため、衝突点の対極方向に波が伝播していくと考えた。一方、エタノールと水の液滴衝突では、衝突点におけるエタノールとの混合によって、水の表面張力が局所的に大きく減少する[1]。その影響で衝突点付近に変形が生じ、この変形が表面張力波として衝突点の対極へ伝播する。その波が衝突点の対極で強め合うことによって、微小突起が生成すると考えられる[2]。このモデルの詳細を明らかにするために、表面張力波の伝播速度を算出した。すると、図3の水液滴上における表面張力波の伝播速度は6.4 \pm 0.3 m/sとなった。また、図2の左水液滴と右水液滴上における表面張力波をそれぞれ求めると、5.8 \pm 0.2 m/s, 5.2 \pm 0.2 m/sとなり、エタノールと水の液滴衝突過程の場合の伝播速度とほぼ同じ値になった。一方、液滴の衝突速度を変化させ、表面張力波の伝播速度を調べた。図4(a)に水と水、(b)にエタノールと水の液滴衝突過程における表面張力波の衝突速度依存性を示した。すると、表面張力波の伝播速度は衝突速度によらずほぼ一定値(~6 m/s)を示すことが分かった。これらのことから、表面張力波は水液滴の表面張力のみを復元力として伝播すると結論付けた。

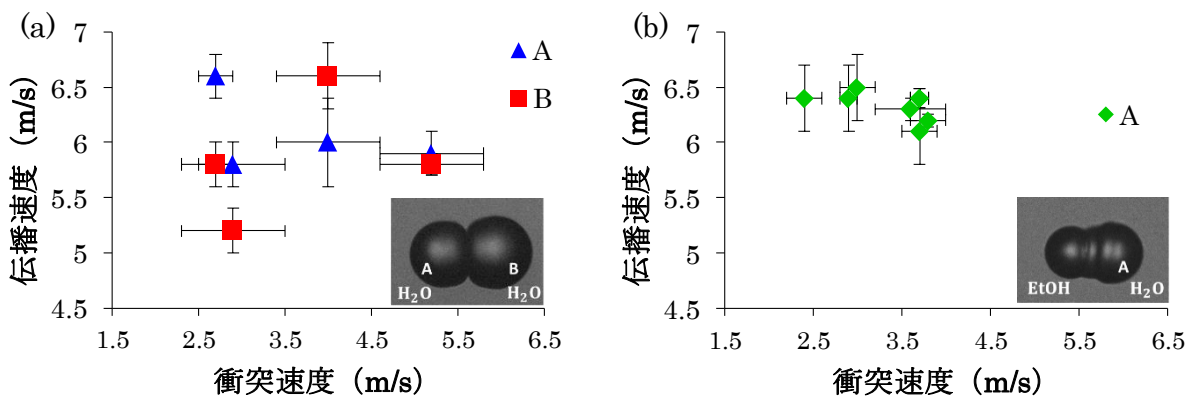


図4 液滴衝突過程における表面張力波の衝突速度依存性
(a)水と水,(b)エタノールと水

- [1] T. -C. Gao, R. -H. Chen, J. -Y. Pu, T. -H. Lin, *Exp. Fluids* 38(2005)731-738.
[2] J. Kohno, M. Kobayashi, T. Suzuki, *Chem. Phys. Lett* 578(2013)15-20.

エタノールの走査型共振増強液滴ラマンスペクトル

(学習院大学) ○関口 将樹, 宮内 直弥, 長坂 茉莉子, 河野 淳也

Scanning cavity enhanced droplet Raman spectroscopy of ethanol

(Gakushuin Univ) ○Masaki Sekiguchi, Naoya Miyuchi,

Mariko Nagasaka, Jun-ya Kohno

[序論]

溶液の研究にはラマン分光法が用いられるが、一般的にラマン散乱光の強度は非常に小さい。一方、微小な液滴にレーザー光を照射すると、液滴表面で光が共振し、定在波が生じることによってその強度が大幅に増強される。この現象を利用した方法を共振増強液滴分光法と呼ぶ。これまでの研究で、ラマン散乱の励起波長を走査してスペクトルを測定する走査型共振増強液滴分光法を開発し、離散的な共振増強スペクトルから連続スペクトルを構成した^[1]。一方、ラマン散乱光を得るためのレーザー光が液滴中で共振する場合、さらなる強度増強が期待できる。本研究では、入射光波長を走査して液滴の共振増強ラマンスペクトルを測定し、入射レーザー光の共振によるラマン散乱光増強の可能性について考察した。そのため、狭いラマンスペクトル幅を持つ試料としてエタノールを用いた。

[実験]

実験装置の概略図を図1に示す。71.4 μm のエタノール液滴にパルスレーザー光を照射し、生成するラマン散乱光を測定した。励起光の光源には自作の波長可変色素レーザー光 (2 mJ/pulse、586.00~595.85 nm) を用いた。回折格子2を回転させることでレーザー光の波長を変化させた。励起光の一部を反射させ、その波長を波長計で観測した。励起光をレンズで集光し、エタノール液滴に照射した。発生した散乱光を対物レンズで集め、カラーフィルターに通してレイリー散乱光を取り除き、ツェルニー・ターナー型の分光器に導入した。

光が強すぎるときはNDフィルターを用いて減光した。検出器にはCCDカメラを用い、レーザーパルスごとのラマンスペクトルを測定、記録した。その際液滴位置の揺らぎによって異なる位置にスペクトルが観測されてしまうため、特定の位置にピークを持つラマンスペクトルのみを集めた。入射光波長を走査してラマンスペクトルを測

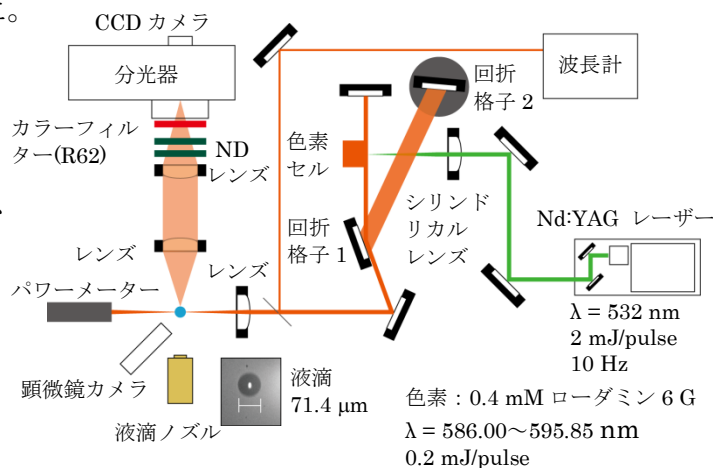


図1 走査型共振増強分光装置の概略図

定し、ラマン散乱光の波長と強度を求めた。

[結果]

図2にエタノール液滴から得られたラマンスペクトルを示す。共振増強液滴ラマンスペクトルには誘導ラマン効果によって、最も強いピークのみが観測された。得られたスペクトルのラマン散乱光強度の入射レーザー波長依存性を図3(a)に示す。特定の波長で強度が増強されることがわかった。一方、ラマン散乱光の散乱波長の入射レーザー波長依存性を図4に示す。ラマン散乱光の波長は文献値であるラマンシフト 2917 cm^{-1} を用いて計算したラマン散乱光波長に沿って滑らかに変化した。

[考察]

図2のラマン散乱光の強度増強の由来には、ラマン散乱光波長の液滴内の共振と入射レーザー波長の共振の両者が考えられる。ラマン散乱光による共振の場合、共振条件は液滴の大きさによって決まるので、ラマン散乱光波長はラマンスペクトルの幅の中で一定値を示すはずである。しかし、図4からラマン散乱光波長が一定値を示していないことがわかる。このため、エタノール液滴の共振条件は、ラマン散乱光による共振ではなく、入射光による共振と考えられる。

入射光の共振についてはミー散乱の理論を用いて解析した。ミー散乱理論による散乱断面積の計算値を図3(b)に示す。実験で観測された強度増強は、ミー散乱の断面積のピーク位置とほぼ一致した。このことは、本研究で観測した強度の増強が入射レーザー波長の共振による増強であるという考えを支持する。

[1] Mariko Hoshino-Nagasaka, Toshihiro Isoda, Tooru Takeshima, Jun-ya Kohno, Chem. Phys. Lett. 539-540 (2012) 229-233.

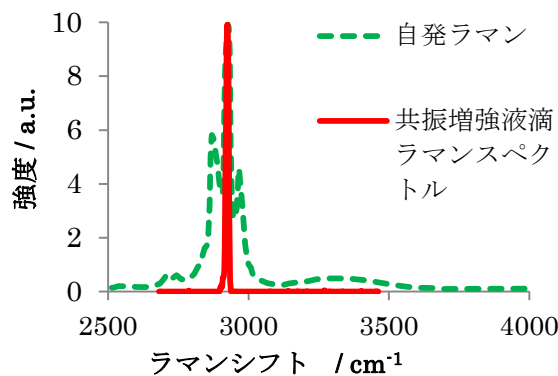


図2 自発ラマンスペクトルと共振増強液滴ラマンスペクトルの比較

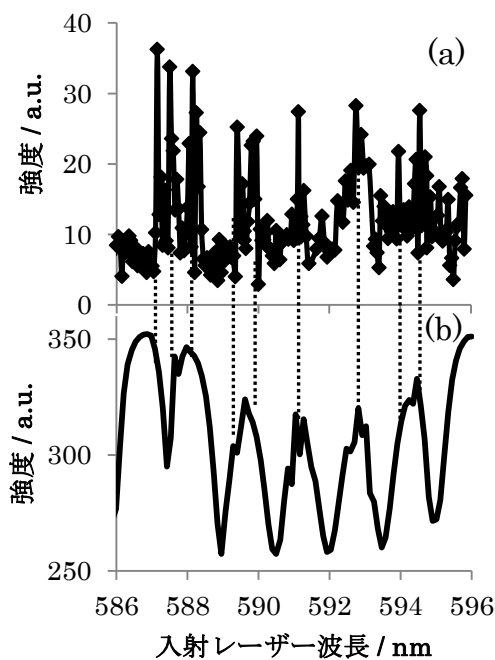


図3(a)ラマン散乱光強度の入射レーザー波長依存性

(b)ミー散乱理論による散乱断面積の計算値

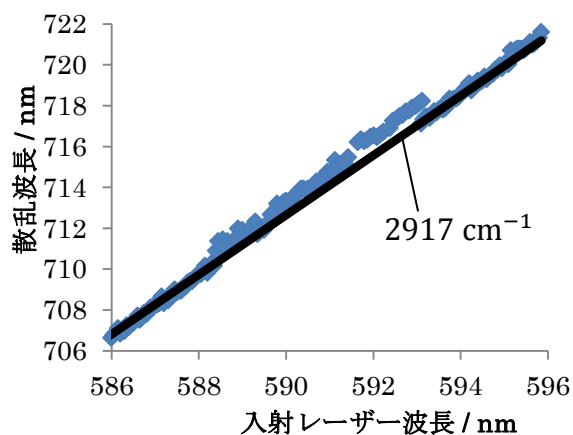


図4 ラマン散乱光波長の入射レーザー波長依存性

スマネンのイオン種の赤外吸収測定と 電子-分子振動相互作用の解析

(埼玉大院理工¹, 青山学院大理工², 分子研³) 中間 雄也¹, 坂本 章², 櫻井 英博³,
東林 修平³

Infrared absorption measurements of the ionic species of sumanene and analyses of electron-molecular vibration interaction

(Graduate School of Science and Engineering, Saitama University¹, College of Science and
Engineering, Aoyama Gakuin University², Institute for Molecular Science³) Yuya Nakama¹, Akira
Sakamoto², Hidehiro Sakurai³, Shuhei Higashibayashi³

【序論】共役 π 電子系分子のイオン種は機能性物質や生体物質、有機電子デバイスなどの機能発現と密接な関係があるため、振動スペクトルを測定し、解析することは重要である。我々はこれまでに、比較的小さな共役 π 電子系分子のラジカルイオン・2価イオンの赤外吸収スペクトルを測定し、電子と分子振動の相互作用を明らかにしてきた[1, 2]。具体的には、イオン種の分子内や分子間で電子や正孔のやり取りを誘起する分子振動モードの赤外吸収強度が、中性種の対応するモードの強度と比較して著しく増大することを見出している。スマネンは、フラレーンの部分構造に相当するお椀状共役化合物であり、電子移動材料などへの応用が期待されている。本研究では、スマネンのイオン種(ラジカルイオン, 2価イオンなど)を対象に、精密な赤外吸収スペクトルの測定を行い、実測スペクトルを量子化学計算を用いて解析することで、非平面共役構造における電子と分子振動の相互作用の解析を行うことを目的とした。

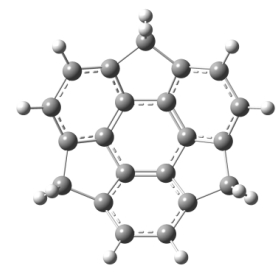


図1 スマネン

【実験】スマネンは、既報[3]にしたがって合成した。高純度不活性ガス(アルゴン)精製装置付きグローブボックス内で、スマネンを溶液中で酸化および還元することで、それぞれ酸化体と還元体を調製した。酸化剤には2当量の FeCl_3 を用いることで1電子酸化によるラジカルカチオンの生成を、還元剤には1当量の Na を用いることで1電子還元によるラジカルアニオンの生成をねらった。また、大過剰の Na を用いた還元も行った。発生したイオン種の溶液を、気密性の高い CaF_2 製セルに移し、グローブボックス内の紫外可視分光計およびフーリエ変換型赤外分光計を用いて、それぞれの電子吸収スペクトルと赤外吸収スペクトルの測定を行った。中性種の赤外吸収スペクトルの測定は KBr 錠剤法によって、大気中で行った。

【計算】測定対象にしたスマネンの中性種と酸化体、還元体の構造最適化と振動数計算を、密度汎関数法B3LYP/6-311+G**レベルで行い、計算された赤外吸収スペクトルを、実測赤外吸収スペクトルと比較・検討を行った。計算赤外スペクトルは、実測振動数に対応させて求めた単一のスケールリングファクターを用いてスケールリングを行った。また、電子吸収スペクトルも時間依存(TD)密度汎関数法を用いて計算を行い、実測スペクトルとの比較を行った。

【結果と考察】スマネンの中性種に関しては、計算赤外吸収スペクトル(図2(b))は実測スペクトル(図2(a))を良く再現した。また、電子吸収スペクトルについても計算は実測を良く再現した。酸化体の実測赤外スペクトルはSN比が高くなく、正確なバンドの帰属は今のところ困難であるが、観測された赤外吸収バンドはラジカルカチオンの計算赤外吸収バンドと比較的よく対応していた。その結果、すなわち実測バンドと計算値の比較を表1に示す。また、電子吸収スペクトルについても、ラジカルカチオ

ンの計算スペクトルは実測スペクトルを比較的良く再現した。ラジカルカチオンの最適化構造は C_s 対称であり、中性種の最適化構造である C_{3v} 対称から対称性が低下していたが、これはヤーン-テラー効果によるものと考えられる。次に、還元体の実測赤外吸収スペクトルを図 3(a) と (b) に示す。1 当量の還元剤で還元して測定したスペクトル(図 3(a))と過剰量で還元して測定したスペクトル(図 3(b))では、中性種のバンド(例えば*を付けたバンド)の吸収強度が変化しているだけであり、同一の還元種が生成したと考えられる。スマネンのサイクリックボルタンメトリーの結果(第一還元電位 $E_1 = -2.60$ V, 第二還元電位 $E_2 \approx -3$ V) [4] から, Na (標準酸化還元電位 $E = -2.714$ V) による還元ではラジカルアニオンが生成すると思われたが, ラジカルアニオンの計算赤外吸収スペクトルは実測赤外吸収スペクトル(図 3(a), (b))を再現しなかった。

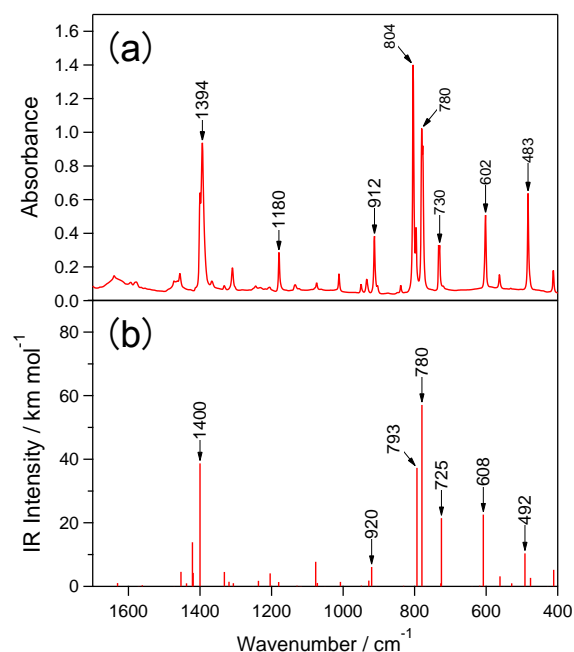


図 2 中性種の (a) 実測および (b) 計算赤外吸収スペクトル (スケール因子: 0.9770)

そこで、還元体の ESR 測定を行って見たところ、非常に弱いシグナルしか観測されなかった。このことから、主な還元体はラジカルアニオンではないと考えられる。現在、この主な還元体は、ラジカルアニオンが不均化して生成した 2 価アニオン [5] と考え、その量子化学計算を行っている。今後、SN 比の高い酸化体と還元体の赤外吸収測定を行い、量子化学計算を用いた解析を進めていく予定である。

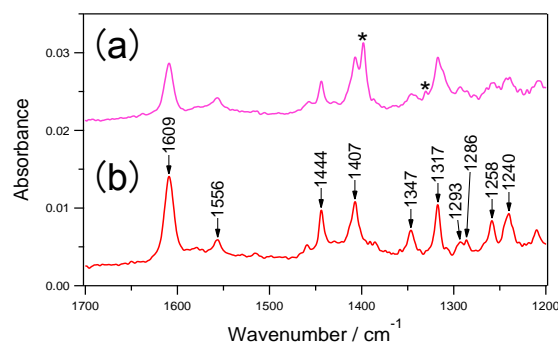


図 3 (a) 1 当量と (b) 過剰量の還元剤 (Na) で還元して測定した赤外吸収スペクトル, *は中性種の吸収

表 1 酸化体 (ラジカルカチオン) の主な赤外吸収バンド

実測		計算		
波数 / cm^{-1}	相対強度	波数 / cm^{-1} *	対称種	吸収強度 / km mol^{-1}
1531	w	1532	A''	57.6
1518	s	1519	A'	136.4
1419	m	1418	A''	187.8
1385	m	1387	A''	213.0

*スケール因子 : 0.9750

【参考文献】 [1] A. Sakamoto, T. Harada, N. Tonegawa, *J. Phys. Chem. A*, **112**, 1180 (2008). [2] A. Sakamoto, N. Tanaka, T. Shinmyozu, *Chem. Phys.*, **419**, 266 (2013). [3] H. Sakurai, T. Daiko, T. Hirao, *Science*, **301**, 1878 (2003). [4] P. Zanello, S. Fedi, F. Fabrizi de Biani, G. Giorgi, T. Amaya, H. Sakane and T. Hirao, *Dalton Trans.*, **42**, 9192 (2009). [5] A. J. Fry, *Electroanalysis*, **18**, 391 (2006).

3P030

ビオローゲン型分子ワイヤーで連結した 金ナノ粒子ネットワークにおける電子輸送

(東大院・総合¹, 名大院・理², 神奈川大・理³)

○ 尾又 清登¹, 豊田 太郎¹, 松下 未知雄², 鈴木 健太郎³, 菅原 正³

Electron transportation of gold nanoparticle network connected with viologen-type molecular wires

(The University of Tokyo¹, Nagoya University², Kanagawa University³)

○ Kiyoto Omata¹, Taro Toyota¹, Michio M. Matsushita², Kentaro Suzuki³, Tadashi Sugawara³

【序】

単分子計測とは異なる手法として、金ナノ粒子ネットワークを用いた計測が近年注目を集めている。この計測手法は、有機分子ワイヤーを金ナノ粒子と交互に化学吸着してマイクロメートルサイズの構造体を作製し、その導電特性を計測することで、間接的に単分子の導電特性を見積もることができる、Nano-on-Micro な測定法である。

これまでに、ビオローゲンの両端にアルキルメルカプト基を有する分子ワイヤー (**C3V**) で金ナノ粒子を連結したネットワーク (図 1) において、低温部のコンダクタンスが約 1000 倍増加することを確認した¹。この変化は、ナノ粒子間のトンネル電子輸送における障壁が、**C3V** の還元によって著しく減少したために起こる現象と推測される。なおこの電子輸送は、還元された **C3V** のみを用いたパーコレーション伝導と考えられる。そこで、還元前後のネットワークの分光学的測定により、ネットワーク全体の導電挙動と **C3V** の還元体への変換率との関係について知見を得ることを目指した。

【実験】

シリコンゴムシート (5 mm 厚) を加工し、光路、電極設置口、溶液注入口を設けた。また、電気分解による析出物が光路を遮るのを防ぐため、セル内に堰を設けた。電極には市販の白金線および銀線をそれぞれ対電極、参照電極として使用した (図 2)。銀線は予め塩酸溶液中で電気分解し、表面に塩化銀を析出させ、**C3V** / 電解質溶液 (0.1 M n-Bu₄NPF₆ / CH₃CN) で還元電位を校正した。

ITO 基板 (石英 t 0.5 mm、ITO 蒸着厚 100 nm) を 0.34 mM **C3V** / アセトニトリル溶液およ

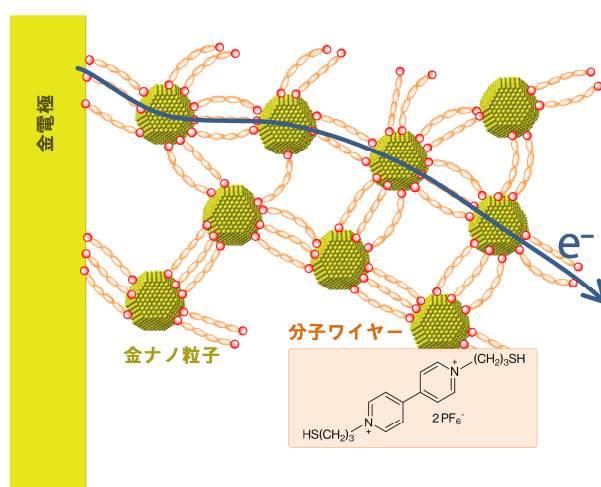


図 1. C3V で構築した金ナノ粒子ネットワークの構造 (模式図)

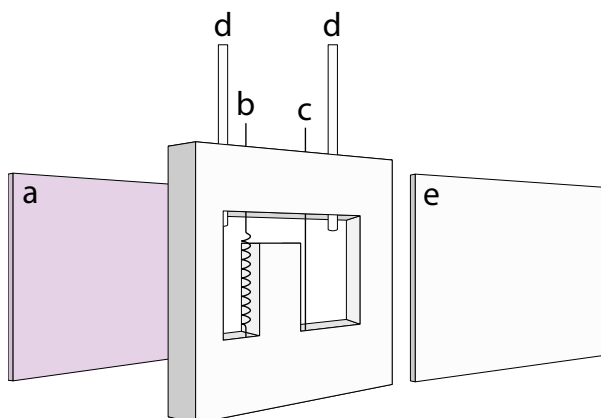


図 2. 自作の分光セル (a: ネットワークを作製した ITO 基板、b: 白金電極、c: 銀-塩化銀電極、d: 溶液注入口、e: 石英ガラス基板)

び 11 mM 金ナノ粒子 / トルエン溶液に交互に 5 回浸漬し、ITO 表面に金ナノ粒子ネットワークを作製した。金ナノ粒子溶液は、既報²の方法に従って調製した。

試料調製した ITO 基板を分光セルに取り付け、セル内に電解質溶液で満たし、溶液をアルゴンでバブリングした。ITO 基板に $-0.6\text{ V vs. Ag / AgCl}$ を印加しながら、150 秒間隔でスキャンを繰り返した。

【結果と考察】

C3V 溶液の吸光分析において、ジカチオン種は 300–800 nm に全く吸収を示さないのに対して、カチオンラジカル種は 380 nm および 600 nm 付近に特徴的な吸収ピークを示す (図 3)。一方、ITO 薄膜は 500 nm 未満の光線を大きく吸収する³。そこで今回の分析では、600 nm の吸収に着目した。

作製した銀-塩化銀電極の校正の結果、ジカチオン種の一電子還元は $E_{1/2} = -0.4\text{ V vs. Ag / AgCl}$ で起こることが分かった。そのため、ネットワークの還元には $-0.6\text{ V vs. Ag / AgCl}$ を印加した。

電界還元する前のスペクトルでは、極大波長 600 nm、半値幅 170 nm の吸収が観測された。これは、金ナノ粒子 (平均粒径 4 nm) の表面プラズモン吸収によると考えられる。そこで電界還元中に吸収スペクトルを測定し、電界還元する前との差スペクトルを求めた。電圧印加から時間が経過するごとに 400–800 nm にわたって一様に吸光度が増加するとともに、580 nm 付近に新たな吸収ピークが出現した (図 4)。全波長域にわたって一様に吸光度が増加したのは、還元による C3V の構造変化によって金ナノ粒子ネットワークの構造も変化し、ネットワーク内部での散乱が増大したためと考えられる。また、580 nm 付近に出現した吸収ピークは、C3V の還元種由来のものと考えられる。このことから、金ナノ粒子ネットワークを還元することで、ネットワーク中には C3V の還元種が生成していると考えられる。

【参考文献】

1. 尾又清登・豊田太郎・松下未知雄・鈴木健太郎・菅原正、日本化学会第 93 春季年会要旨集、講演番号 3PC-061 (2013)
2. M. Brust, M. Walker, D. Bethell, D. J. Schiffrin, R. Whyman, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 801 (1994)
3. J. N. Richardson, Z. Aguilarb, N. Kavalb, S. E. Andriaa, T. Shtoykob, C. J. Seliskarb, W. R. Heinemanb, *Electrochimica Acta*, **48**, 4291 (2003)

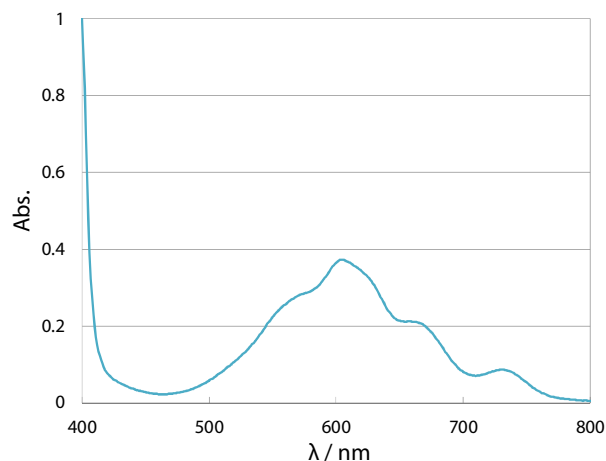


図 3. C3V カチオンラジカル種の UV / Vis 吸収スペクトル (0.34 mM アセトニトリル溶液)

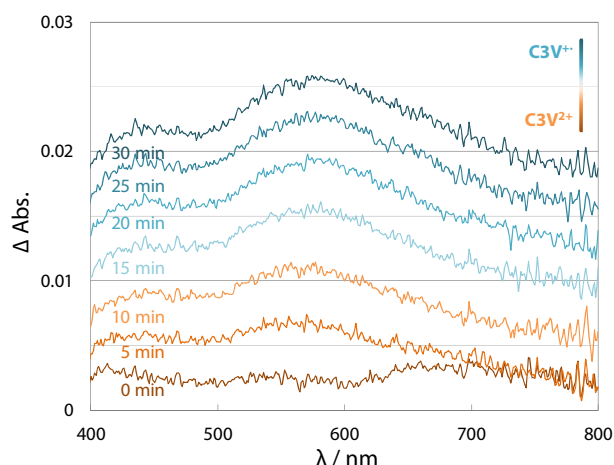


図 4. 還元に伴う金ナノ粒子ネットワークの UV / Vis 吸収スペクトルの経時変化

3P031

精密金属クラスターの助触媒利用による水分解光触媒の高活性化
(東理大院総合化学)○平山道世, 御纏真実子, 松浦良樹, 富澤亮太, 高山大鑑, 岩瀬顕秀,
工藤昭彦, 根岸雄一

Enhancement of catalytic activity of water splitting photocatalysts by loading metal clusters precisely synthesized ad co-catalysts

(Tokyo Univ. of Science)○Michiyo Hirayama, Mamiko Omatoi, Yoshiki Matsuura,
Ryota Tomizawa, Tomoaki Takayama, Akihide Iwase,
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が、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。

本研究では親水性の配位子で保護された金属ナノ粒子を液相還元法により合成し、光触媒上に化学吸着させた後、焼成処理を行うことで配位子を除去し高分散に光触媒上に金属ナノ粒子助触媒を担持させた。また、金属ナノ粒子助触媒の担持量、及び原子レベルで精密にサイズ分離された金属ナノ粒子助触媒の活性への影響を検討したので報告する。

【実験】

担持量依存性についてはホスフィン保護金 11 量体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金助触媒を担持することで水分解活性を示すことが知られている BaLa₄Ti₄O₁₅ 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。

サイズ依存性については塩化金酸水溶液にグルタチオンを加え、その後水素化ホウ素ナトリウム水溶液を加えて 0°C で 3 時間反応させることでグルタチオン保護金クラスターを得た。その後ポリアクリルアミドゲル電気泳動法を用いてサイズ毎にクラスターを分離した。吸着、担持についても BaLa₄Ti₄O₁₅ を用いて上記と同様に行うことで光触媒上に担持させた。

【結果と考察】

担持量依存性について、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 1.1nm 程度の粒子が光触媒上に観測され、金 25 量体クラスター本来の粒径とほぼ同一の粒径であった。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 1.2nm 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、焼成による熱凝集と配位子が除去されクラスター特有の構造が変化したためと考えられる。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 2.6 倍に向上した(図 3)[2]。担持量別に活性を測定したところ、担持量が 0.1wt% の最大の気体発生量を示し、それ以上の担持量では気体発生量が減少していくという結果が得られた。この原因は担持量が多くなると隣接する助触媒粒子間の距離が近くなり、熱による凝集が起こりやすくなるためと考えられる。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。

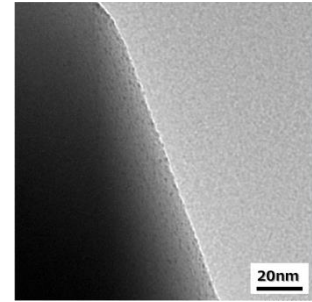


図 1. 金 25 量体吸着後
TEM 画像

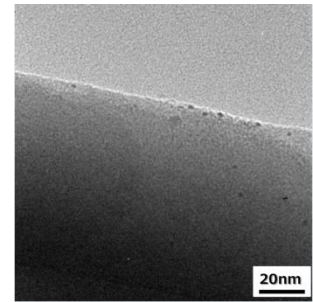


図 2. 金 25 量体焼成後
TEM 画像

サイズ依存性について、クラスターの吸着と焼成による担持は担持量依存性の時と同様に観測された。各サイズにおける水素と酸素の初期発生量を図 4 に示す。金 10 量体で最高活性を示し、不安定種である 22,29,33 量体については低い活性となった。これは、クラスターの安定性が高いと焼成後の活性に影響を及ぼすと考えられ、特に 10 量体に関しては他のクラスターよりもサイズが小さいため、より単分散に吸着、担持が行えると考えられる。

今後はこのサイズ依存性について、各サイズにおける最適担持量を決定し、サイズ毎の最高活性の比較することで真に最高活性を示すサイズを追求していく予定である。さらに金以外の元素においても同様の方針で研究を進め、従来以上の触媒活性を示す光触媒の創成を目指していこうと考えている。

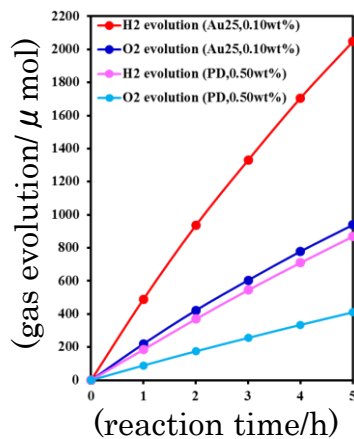


図 3. 従来法との光触媒活性比較

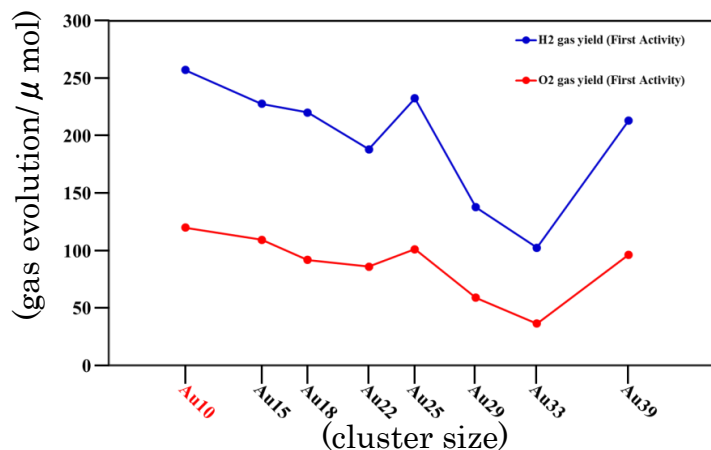


図 4. サイズ毎における初期活性比較

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

[2] Y.Negishi, M.Mizuno, M.Hirayama, M.Omatoi, T.Takayama, A.Iwase, A.Kudo, *Nanoscale*, 2013, 5, 7188-7192

Au@Rh ナノロッドと Ag ナノプリズム間の液相・室温での

自発的合金化による Rh-Ag シェルの迅速生成

(九大院総理工*, 九大先導研**) ○中島 幸範*, 竹村 晃一*, 服部 真史**, 辻 正治**

Rapid spontaneous alloying between Au@Rh nanorods and Ag nanoprisms in aqueous solution at ambient temperature

(Department of Applied Science for Electronics and Materials, Graduate School of Engineering Sciences, Kyushu Univ. *, Institute for Materials Chemistry and Engineering, Kyushu Univ. **) ○Yukinori Nakashima *, Koichi Takemura *, Masashi Hattori **, and Masaharu Tsuji **

【諸言】

金属ナノ微粒子は、粒子のサイズ・形状・組成を制御することで、バルク状態の金属とは、異なるユニークな特性を示すことが知られている。その中でも、貴金属を含む2元素系金属ナノ微粒子は、1元素系金属ナノ微粒子とは異なる磁氣的・触媒的特性を示すことから活発に研究されている。当研究室では、これまでパラジウム (Pd) と銀 (Ag) の自発的合金化に関する研究を行っており、Pd ナノ粒子と Ag ナノ粒子を常温下液相中で混合するという簡便なプロセスでの Pd-Ag の自発的合金化反応を観測した [1]。本報告では、Pd と類似した性質を持ち、かつこれまで合金ナノ微粒子についての報告例の少ないロジウム (Rh) と Ag 混合系でも同様の自発的合金化が液相で起こることを見出したので報告する。

【実験】

Rh 単独微粒子は 2~3 nm と粒径が小さくエネルギー分散型 X 線分析 (EDS) での成分分析が困難なため、今回の実験では、Rh ナノ微粒子として、金 (Au) ナノロッドを核とし、Rh をシェルとしたロッド状構造を有する Au@Rh ナノ微粒子 (Fig. 1 (a)) を用いた。Au@Rh ナノ微粒子は、市販の Au ナノロッド水溶液 (大日本塗

料製) に保護剤として臭化ヘキサデシルトリメチルアンモニウム (CTAB)、還元剤としてアスコルビン酸を加え、塩化ロジウム (RhCl₃) 水溶液を Au と Rh が mol 比で 1 : 5 となるように混合し、オイルバスを用いて 90°C で 6 時間加熱・還元して合成した。Ag ナノ微粒子

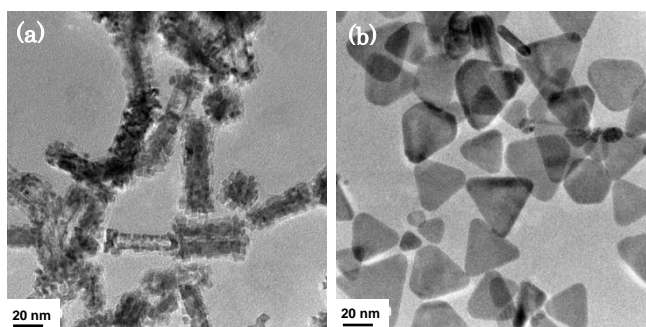


Fig. 1. TEM images of products of (a) Au@Rh nanorods and (b) Ag nanoprisms.

は三角形板状の構造を持つ Ag ナノプリズム (Fig. 1 (b)) を用いた. Ag ナノプリズムは, 保護剤であるポリビニルピロリドン (PVP) 存在下で, 還元剤としてクエン酸と水素化ホウ素ナトリウム (NaBH_4), 酸化剤として過酸化水素 (H_2O_2) を用いて合成した. 作製した 2 つのナノ微粒子懸濁液を液相中, 常温で攪拌しながら混合して Rh と Ag の合金化を試みた. 混合中, 一定時間毎に分光器を用いて吸収スペクトルを測定し, 形状の変化を観察した. また, 十分に混合・反応させた後に透過型電子顕微鏡(TEM)と, EDS により構造及び組成の評価を行った.

【結果と考察】

Ag ナノプリズム中に Au@Rh ナノ微粒子をモル比 1 : 1 になるように添加すると, Ag ナノプリズム特有の 700 nm 付近の吸収スペクトルが溶液の希釈により急激に減少すると共にブルーシフトし, 400 nm 付近へ吸収極大が移動することが確認された (Fig. 2 (f)). この変化は, Ag ナノプリズムの三角形板状の構造が, サイズの減少を伴いながら球状に変化していることを示唆している. 実際, TEM 像からも, Ag プリズムの形状が変化していることが確認された (Fig. 2 (a)). また, EDS 解析 (Figs. 2 (b)-(e)) の結果から, Ag が Au@Rh ナノ微粒子の Rh シェルに取り込まれて均一合金化していることが確認された. このことから, ロッド状の Rh ナノ微粒子と Ag プリズムを常温下液相中で混合するだけで Pd-Ag 系の場合と同様に Rh が Rh-Ag 合金へ変化することを見出した. なお, Rh 中に含まれる Ag の比率は, $\text{Rh} : \text{Ag} \approx 2 : 1$ であった.

また, 微粒子の形状変化の速度が非常に速いことから, 混合直後から自発的合金化反応が開始していると考えられる.

参考文献

- 1) M. Tsuji, C Shiraishi, Y. Nakashima, *et al.*, *Chem. Commun.*, 印刷中, DOI: 10.1039/c3cc43136c (2013).

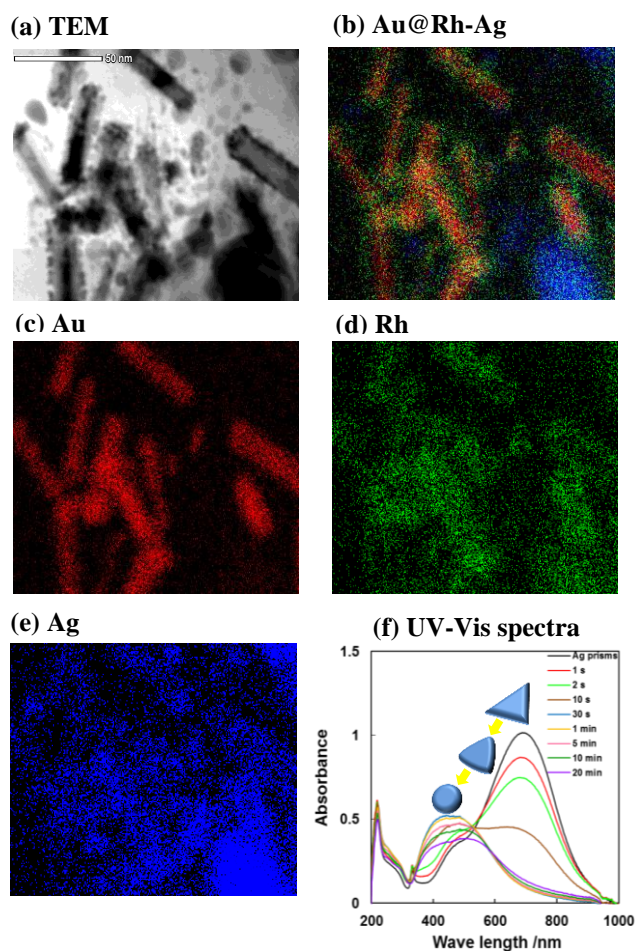


Fig.2. (a) TEM, (b)–(e) TEM-EDS, and (f) UV-Vis spectra of products after mixing of Au@Rh rods and Ag prisms at 1 : 1 molar ratio.

銅および銀アセチリドを用いた各種分子のナノワイヤー化

(明星大) 西條 純一

Functionalized nanowires based on copper- and silver-acetylides

(Meisei Univ.) Junichi Nishijo

【序】銀フェニルアセチリド ($[\text{Ag-C}\equiv\text{C-Ph}]_{\infty}$) は非常に古くから知られた配位高分子であり、溶媒に不溶な微粉末としてのみ得られていた。近年、この錯体に Me_3P を配位させ可溶性錯体に一度変換し、その後溶媒中で希釈することで Me_3P を脱離させ $[\text{Ag-C}\equiv\text{C-Ph}]_{\infty}$ を再析出させることで $[\text{Ag-C}\equiv\text{C-Ph}]_{\infty}$ をナノワイヤーへと変換できることを発見し報告した (図 1 左)^[1]。さらに研究を進めたところ、このナノワイヤー化はフェニルアセチリドに限らず、非常に多くの銀および銅アセチリド錯体 ($\text{M-C}\equiv\text{C-R}$) に適用可能である事が判明した (図 1 右)。そこで今回、このナノワイヤー化を「機能性分子の汎用的なナノワイヤー化手法」へと展開することを目指し、有機ラジカルである Nitronylnitroxide や蛍光性の pyrene をエチニル化、ナノワイヤーへの変換を試みたので報告する。

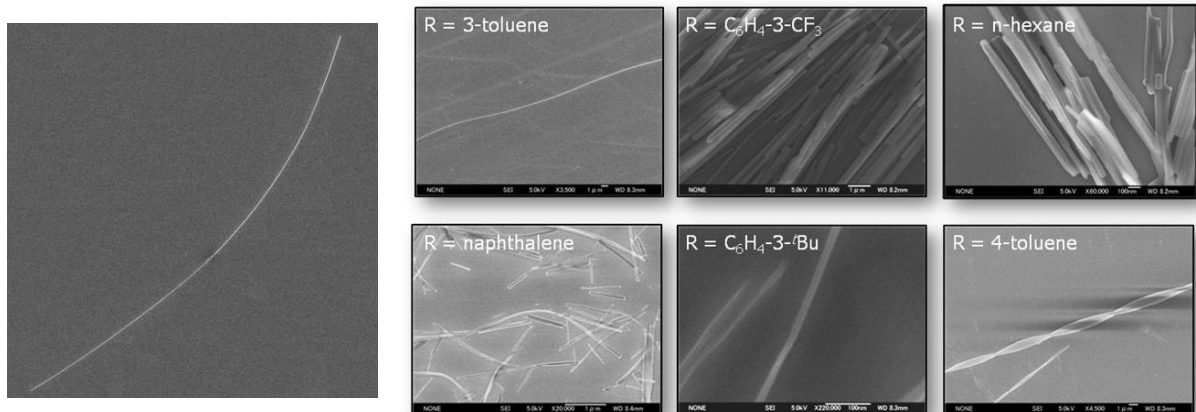
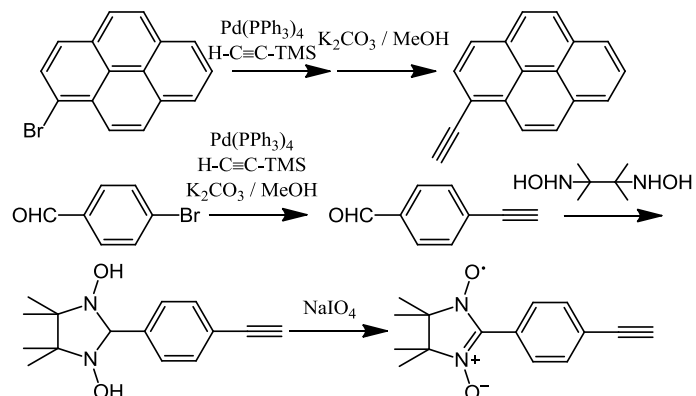


図 1 (左) 再結晶により生成した直径 80 nm, 長さ 40 μm の $[\text{Ag-C}\equiv\text{C-Ph}]_{\infty}$ ナノワイヤー。 (右) 各種 $[\text{Ag-C}\equiv\text{C-R}]_{\infty}$ の再結晶によるナノワイヤー化。多様な分子をナノロッド化・ナノワイヤー化出来ることがわかる。

【実験】エチニル基を導入した pyrene ($\text{H-C}\equiv\text{C-Pyrene}$) および Nitronyl-nitroxide ($\text{HC}\equiv\text{C-Ph-NN}$) は右に示す既知の合成法に基づき合成した。銀および銅アセチリド錯体は、トリエチルアミンを加えたアセトニトリル中で硝酸銀または塩化銅(I)と反応させることで粉末として得られる。



【結果】合成した $[M-C\equiv C-Pyrene]_{\infty}$ の SEM 像を図 2 に示す. 銀錯体は合成直後から 50 nm 前後の径と数 μm 以上の長さを持つ持つナノワイヤーとなっていた. 一方銅錯体はシート状に広がった不定形の塊となっていたが, Me_3P を用いた再結晶化を行うことで平板状のナノロッドへと変換することに成功した. ナノロッドは幅 200-300 nm, 厚さ数十 nm で長さは 3-5 μm 程度であった. なお, Pyrene のナノワイヤー化には成功したものの, 蛍光部位が密に集合しすぎたためか明確な蛍光は確認されなかった. 今後, 他の分子 (例えばフェニルアセチレンなど)との混晶化などにより, 蛍光性のナノワイヤーを作成することを試みる予定である.

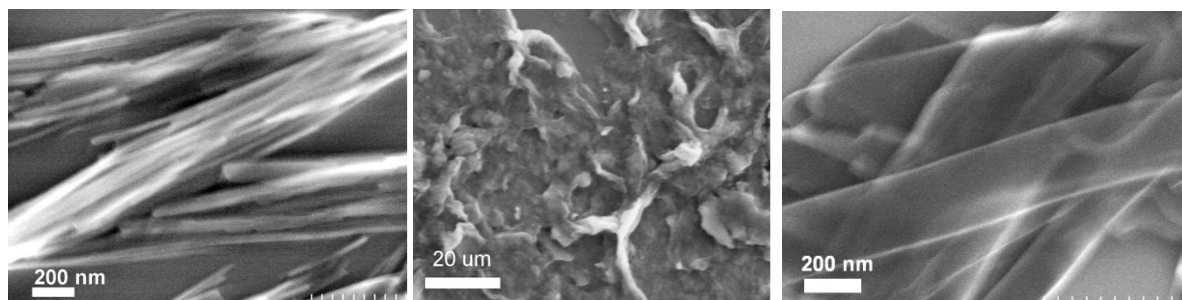


図 2. 合成直後の $[Ag-C\equiv C-Pyrene]_{\infty}$ (左) および $[Cu-C\equiv C-Pyrene]_{\infty}$ (中). 銅錯体は不定形の物質として得られるが, 一度 Me_3P との錯体として溶解しトルエンで希釈することで再析出させると, 平板状のナノロッドへと変換できる.

$[M-C\equiv C-Ph-NN]_{\infty}$ の場合は, 銀および銅錯体はどちらもナノワイヤーとして得られ, その直径は 60-100 nm, 長さは数 μm であった. 銅錯体の方がややバンドルを形成する傾向が強く, 1 μm 程度の塊となっていることが多い. 得られたナノワイヤーは, いずれも Nitronyl nitroxide に由来する常磁性を示し, そのスピン量は M-C \equiv C-Ph-NN 分子 1 つあたり $S = 1/2$ であった. これは集積した Nitronyl nitroxide 部位が磁性を完全に保持したままナノワイヤー化できたことを意味しており, Pyrene のナノワイヤー化とともに, アセチリド錯体を用いたナノワイヤー化が, 機能性分子をナノワイヤー状に集積する汎用的な手法となり得る事を示唆している.

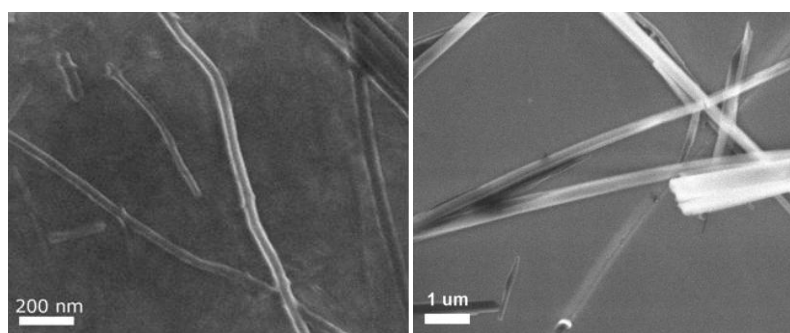


図 3. $[Ag-C\equiv C-Ph-NN]_{\infty}$ (左) と $[Cu-C\equiv C-Ph-NN]_{\infty}$ (右) の SEM 像. いずれも直径 60-100 nm 程度のナノワイヤーとして得られた. 銅錯体はバンドルを形成しているため太く見えている.

【謝辞】

本研究は住友電工グループ 社会貢献基金による補助を受けて行われました. 深く感謝の意を表します.

【参考文献】

[1] J. Nishijo, O. Oishi, K. Judai and N. Nishi, *Chem. Mater.*, **19**, 4627-4629 (2007).

量子結晶 SERS 基板を用いた抗原抗体反応の高感度検出

(1 関西学院大学理工、2(有)マイテック、3 産業技術総合研究所健康工学研究部門 HRI, AIST)

○荒木大知¹、長谷川裕起²、長谷川克之²、山本裕子³、伊藤民武³、北濱康孝¹、尾崎幸洋¹

High sensitive detection of antigen-antibody reaction using quantum crystal SERS substrate

(Kwansei Gakuin Univ.¹, Mytech Corporation², Health Research Institute, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST)³)

Daichi Araki¹, Yuuki Hasegawa², Katsuyuki Hasegawa², Yuko S.

Yamamoto³, Tamitake Itoh³, Yasutaka Kitahama¹, Yukihiro Ozaki¹

【序】表面増強ラマン散乱(Surface enhanced Raman scattering: SERS)は金属ナノ微粒子間の増強電場を用いてラマン散乱をより高感度に検出する方法である。特に近年、生体分子計測への応用が試されている。そこで本研究では、量子結晶基板を用いて抗原抗体反応前後における SERS スペクトルを測定し、その違いを観察した。量子結晶基板とは、銀錯体溶液を金属基板上に滴下して、3 分後に溶液を除去し、多数の銀ナノ微粒子凝集体をその金属合金上に形成したものである(図 1)[1]。

【実験】銀錯体溶液は、チオ硫酸ナトリウム・五水和物($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$)を水に溶かし、そこに塩化銀(AgCl)を加えて溶けるまでかき混ぜ、調製した。次に、SERS 基板は銀錯体溶液と抗体(免疫グロブリン G: IgG)の混合物を合金上に滴下して作製。その後、抗原を滴下して銀錯体溶液+抗体のスペクトルと抗原を滴下した後のスペクトルの違いに注目した。

まず、抗原に修飾している色素が異なるものを用いて測定した。銀錯体溶液+IgG を金属基板上に滴下してから TRITC の色素を修飾させた抗原を滴下して 5 分後・10 分後のスペクトルを測定した。また、FITC の色素を修飾させた抗原を用いた実験も同様の手法で行った。次に、抗体を免疫グロブリン E(IgE)に変えて同様の実験を行った。

次に、アビジンとビオチンという別のタンパク質を用いて実験を行った。アビジン+銀錯体溶液によって基板を作製して、それからビオチンを滴下して同様に測定した。また、ビオチン+銀錯体溶液による基板でのアビジンの検出も行った。最後に、リムルス試薬+銀錯体溶液による基板でエンドトキシンを検出する実験を行った。ラマン検出に用いた励起波長は全て 785nm であった。

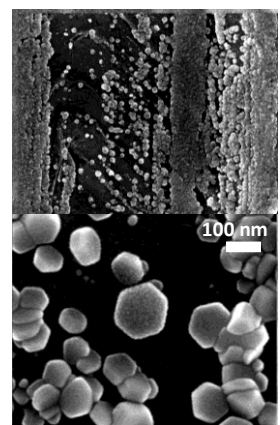


図 1 金属合金上に形成した量子結晶の SEM 画像

[結果と考察] まず、IgG と異なる色素(TRITC, FITC)が修飾した抗原を反応させたスペクトルを図2に示す。図2における青色で囲っている部分に注目すると、どちらも抗体+銀錯体溶液では現れなかったピークが色素付き抗原を滴下することで新たなピークが観測された。ここで、TRITC・FITC という修飾している色素が異なるにも関わらず、新たに観測されたピーク

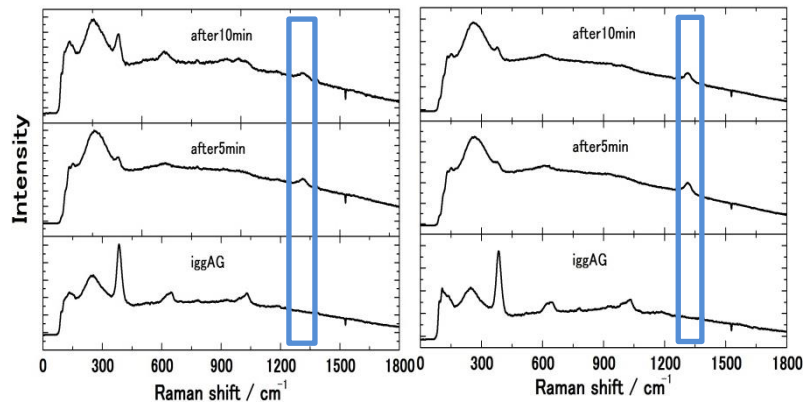


図2 IgG に TRITC 付き抗原を滴下したスペクトル(左)、FITC 付き抗原を滴下したスペクトル(右)

ク位置はどちらも $1310\text{cm}^{-1}\sim 1320\text{cm}^{-1}$ であった。次に、異なる抗体(IgE)-抗原を用いて同様の実験を行うと先の実験結果と同様に、こちらも 1310cm^{-1} 付近に新たなピークを観測することが出来た。このように抗原抗体反応に関しては、抗原に異なる色素が修飾されていたり、違う抗体を用いて実験を行っても、新たに観測されるピーク位置はどれも同じところに観測出来た。

次に、アビジン・ビオチンを反応させたときの結果を図3に示す。まず、図3のどちらにも言えることであるが、ビオチン+銀錯体溶液とアビジン+銀錯体溶液のスペクトルでは 1030cm^{-1} 付近のピークは見られなかったが(図3内1)、それぞれアビジン・ビオチンを滴下すると1のピークがシフトして、更に2という新しいピークが観測出来た(図3内2)。2は 930cm^{-1} 付近にどちらも出ていた。また、リムルス(LAL)試薬とエンドトキシンを反応させたときのゲル化する場合に出てくるピークは 900cm^{-1} であった。

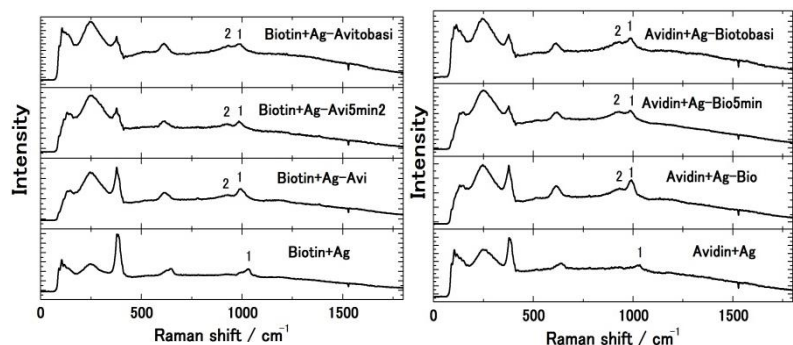


図3 ビオチン+銀錯体溶液にアビジンを滴下したスペクトル(左)、アビジン+銀錯体溶液にビオチンを滴下したスペクトル(右)

今回、抗原抗体反応・アビジンビオチン結合・エンドトキシン LAL 試薬という3つの反応を見てきたが、3つ全て異なる位置に新たなピークを観測する事が出来た。

[参考文献]

- [1] Y. S. Yamamoto, K. Hasegawa, Y. Hasegawa, N. Takahashi, Y. Kitahama, S. Fukuoka, N. Murase, Y. Baba, Y. Ozakid and T. Itoh, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2013, DOI: 10.1039/c3cp52564c.

水分子クラスター ($n \leq 25$) の結合エネルギーと 水素結合ネットワークの解析

(慶大理工・化学) 岩田末廣

Theoretical analysis of the binding energy and hydrogen bonding network
in water clusters ($n \leq 25$)

(Keio Univ.) Suehiro Iwata

分子間相互作用を研究するために開発してきた局所射影分子軌道(Locally Projected Molecular Orbital, LPMO)を用いた摂動論(Perturbation Theory, PT)を活用し、水クラスターの結合エネルギーと水素結合ネットワークを解析した。分子研の石村和也博士の指導によって、openMPを使った並列化を実現することが出来たので、 $(\text{H}_2\text{O})_{25}$ の計算を基底 aug-cc-pVDZ によって研究することが出来るようになった(岡崎計算科学センターの SGI UV 2000 使用)。LPMO PT では、分子クラスターの波動関数を次のように展開する。

$$\Psi^{\text{LPMO PT}} = \Phi^{\text{LPMO}} + \sum_X \sum_{a,r \in X} |a_X \rightarrow r_X\rangle A_{a_X, r_X} + \sum_X \sum_{Y>X} \sum_{b \in X} \sum_{s \in Y} |b_X \rightarrow s_Y\rangle A_{b_X, s_Y} + \sum_X \sum_{Y>X} \sum_{a,r \in X} \sum_{b,s \in Y} |a_X b_Y \rightarrow r_X s_Y\rangle A_{a_X, r_X, b_Y, s_Y}$$

1 次摂動法によって係数 A を求め、一電子励起に対しては 3 次までの補正項(3SPT)を計算し、2 電子励起に対しては、2 次補正項まで計算する(参考文献 1-3)。また、CT (電荷移動)項と分散(Dispersion)項は分子対 X-Y に、LE(局在励起)と分子内相関項は各分子 X に分割して計算することが出来る。文献[1]では $(\text{H}_2\text{O})_n$ の研究によって、本近似で計算した異性体間の相対エネルギーがより高精度な計算と良く一致することを $n=6, 11, 16$ について示すことが出来た。

Isomers		Relative energy / kJ mol ⁻¹				N_{HB}	D2A2	D2A1	D2A2	D1A2	D1A2	D1A2
		3SPT+D	MP2 ^{a)} apvdz	MP2 ^{a)} apvtz	MTA/ MP2/C BS ^{b)}		← D2A2	← D1A2	← D2A1	← D2A2	← D2A2	← D2A2
X20-1 ^{a)}	edge-sharing ^{a)}	0	0	0		34	10	6	6	6	0	6
X20-2	fused-cube	6.2	9.0	10.5		36	20	4	4	4	0	4
X20-3	face-sharing	6.5	5.8	7.9		35	15	4	5	5	0	4
X20-4	dodecahedron	47.6	52.5	46.7		30	0	7	0	0	3	17
G20-1 ^{b)}	G20E ^{b)}	14.3(0)			0	34	10	6	6	6	0	6
G20-2	G20B	20.7(6.4)			10.9	33	5	7	7	7	0	7
G20-3	G20F	21.7(7.4)			10.5	34	10	1	5	6	0	7
G20-4	G20C	22.3(8.0)			7.5	34	10	4	4	4	2	8
G20-5	G20A	24.8(10.5)			2.1	32	4	6	4	4	1	10
G20-6	G20D	28.5(14.2)			15.5	34	12	5	3	3	2	9

a) J. Phys.Chem. A **2006**, 110, 4100, b) J. Phys. Chem. Lett. **2012**, 3, 2253

今回は、XantheasらがMP2/aug-cc-pVDZで構造最適化したn=17, 18, 19, 20と、GadreとBandyopadhyayらがMolecular Tayloring Approach (MTA/MP2/aug-cc-pVDZ)で構造最適化したn=20, 25の水クラスターを計算の対象とした。(H₂O)_nの水分子は隣接している水分子との水素結合の型でDnAmという指数を与えることが出来る。nは水素供与しているOHの数、mはO原子が水素授与している数を表す。水素結合は水素授与と供与分子の指数の組み合わせで分類することが出来る。図1はn=17~20の中の水素結合対について、CT項と分散項の相関を水素結合対を区別して示している。図2は、O-O結合距離と分散項の関係を示している。強い水素結合対を作るD2A1←D1A2対では分散項がCT項、R(O-O)とほとんど線形の関係を持っている。表では、(H₂O)₂₀異性体間の相対エネルギーを比較すると共に、各異性体の中の水素結合型の数も示している。図3に示すように全結合エネルギーは800kJ/molを越えるが、異性体間のエネルギー差は小さく、相対安定性は水素結合型の数とは簡単な関係にはない。水素結合対別に調べると他の量、たとえばOH結合距離伸長なども区別することが出来る。角度O-H-Oの直線からのずれも、OHの伸長ほどではないが、水素結合対別でおおよそ分類できる(このような比較が可能なのは、ほぼ同じ質の計算で構造最適化したクラスターを研究対象としているからである。

図3では計算した水素結合エネルギーE_{BE}(3SPT+Disp)をE_{Disp}とE_{BE}(approximately Counterpoise-corrected HF)の和で表している。後者は、E_{BE}(LP MO)+E_{CT+LE}で近似している。E_{BE}(LP MO)には、交換反発項、静電相互作用誘起(induction)項が含まれている。分散項が大きく異性体の相対エネルギーの順番を変えている例もみられる。また、E_{BE}(LP MO)が他の異性体と比べて小さい例(たとえばX20-4)は、環状構造を作るために水分子にひずみができてしまう結果であることが解析の結果明らかになることができる。

文献[1]Iwata, Bandyopadhyay, Xantheas, J.Phys.Chem.A.(2013) 117, 6641 DOI:/10.1021/jp403837z [2]Iwata, PCCP (2012) 14, 7787 DOI: 10.1039/C2CP40217C [3] Iwata, J.Phys.Chem. A (2011) 115, 7687 DOI:10.1063/1.3629777.

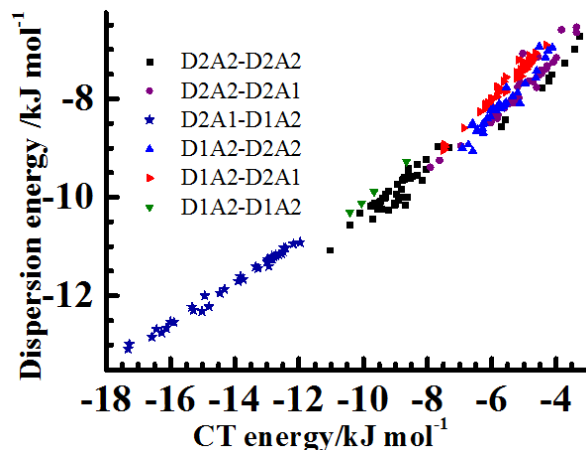


図1 (H₂O)_n (n=17~20)の水素結合のCTと分散項。左が水素受容水分子、右が水素供与分子の指標

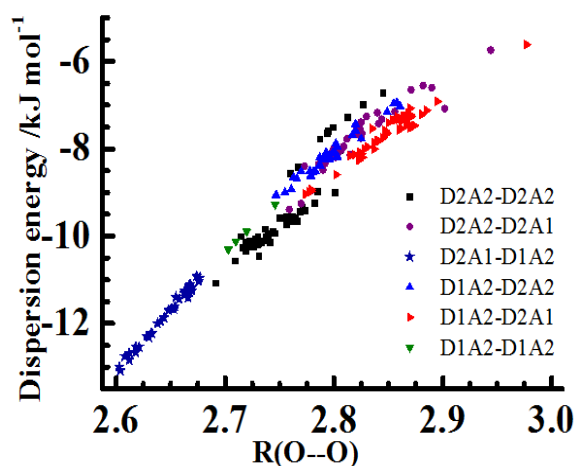


図2 R(O-O)/Åと分散項の関係。水素結合対は図1と同じ。

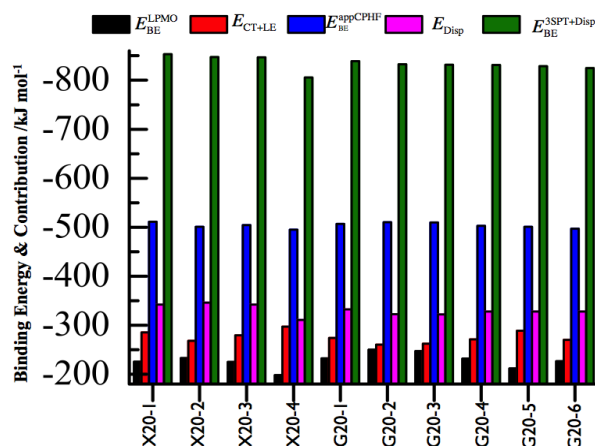


図3 (H₂O)₂₀異性体の水素結合エネルギーとその成分。

Ultrafast dynamics of novel aromatic micelles encapsulating fluorescent dyes

(Molecular Spectroscopy Lab., RIKEN¹, Chemical Resources Lab., Tokyo Tech²)

○Matthew M Sartin¹, Kei Kondo², Michito Yoshizawa², Tahei Tahara¹

[Introduction]

A recently-synthesized anthracene-embedded amphiphile (AEA) was shown to aggregate into anthracene-shelled micelles (ASM), as illustrated in Figure 1.¹ These micelles can encapsulate a hydrophobic fluorescent guest (e.g. DCM) in water. Steady-state spectroscopy has shown that the chromophoric host can be photoexcited and subsequently

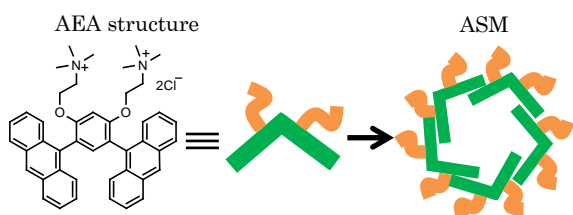


Fig. 1. Formation of ASM from AEA

transfer energy to the guest, resulting in emission from the latter. In this study, we examine the time-resolved fluorescence of these materials to elucidate the dynamics of this novel aromatic supramolecule.

[Experimental]

AEA and ASM were prepared as described previously.¹ ASM was excited using 140 fs, 400 nm pulses. 500 nm pulses were used to excite DCM in solution or within micelles. The resulting fluorescence transients were collected using a streak camera. Fluorescence

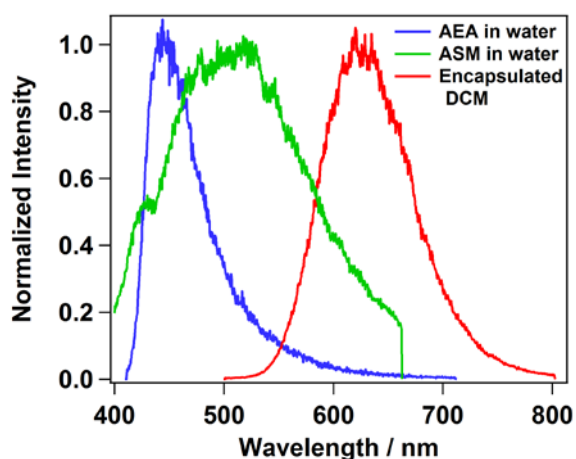


Fig. 2. Representative fluorescence spectra of AEA, ASM, and encapsulated DCM.

anisotropy data were collected by placing a polarizer in front of the camera to alternately filter parallel and perpendicular light.

[Results]

Figure 2 shows the steady-state fluorescence spectra of AEA, ASM, and encapsulated DCM (i.e., ASM \supset DCM host-guest complex). A dilute solution of free AEA in water or methanol exhibits fluorescence primarily at short wavelengths, which decays monoexponentially with a time constant of 6.5 ns. A solution of empty ASM in water exhibits a bi-exponential fluorescence decay consisting of a 32-ns component, centered

at 500 nm, and 5.2 ns component, which is dominant at shorter wavelengths. The former is assigned to ASM fluorescence, and the latter is assigned to free AEA. Direct excitation of the encapsulated DCM within the ASM \rightarrow DCM complex yields a fluorescence spectrum with a peak at 648 nm and a decay time constant of 3.6 ns.

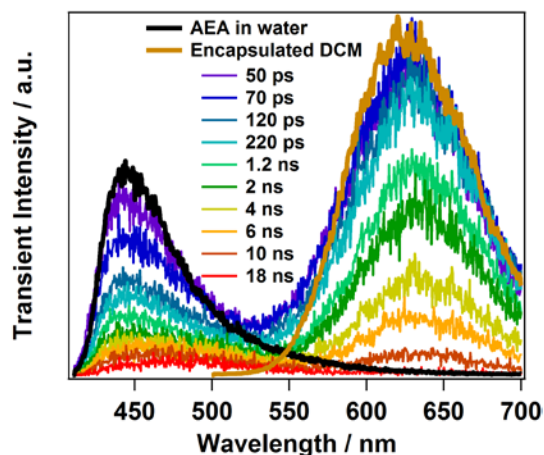


Fig. 3. Transient fluorescence decays of 400-nm-excited ASM \rightarrow DCM. The black and brown lines represent the fluorescence of free AEA and encapsulated DCM, respectively.

The fluorescence anisotropy decays of empty ASM and encapsulated DCM were also collected to determine whether or not the guest rotates freely within the micelle. The fluorescence anisotropy of encapsulated DCM decays with a time constant of 740 ps, which is much slower than the 100 ps observed for DCM in methanol. Therefore, its motion is highly restricted in the micelle. Empty ASM shows an anisotropy decay time constant of 520 ps. Since it is very unlikely that constrained DCM rotates more slowly than its host micelle, the orientation of DCM must be completely fixed within the micelle, so that the two rotate together. Enlargement of the micelle upon encapsulation of DCM would account for the slower anisotropy decay of the complex.

[References]

¹Kondo, K.; Suzuki, A.; Akita, M.; Yoshizawa, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 2308.

Photoexcitation of the ASM \rightarrow DCM complex at 400 nm, which primarily excites the ASM component, yields the transient fluorescence spectra shown in Figure 3. The bands with peaks at 630 and 450 nm are assignable to fluorescence from encapsulated DCM and free AEA, respectively. Fluorescence from DCM is observable even at the earliest times, indicating that energy transfer within the ASM \rightarrow DCM complex is completed within the 25 ps time resolution of the present measurement.

3P037

硫酸基を導入した両親媒性フラーレン誘導体の合成とその界面化学的性質

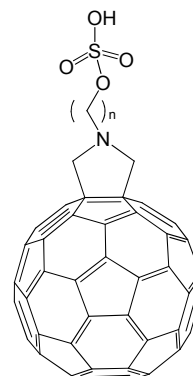
(愛知教育大) ○日野和之, 伊田智洋, 伊藤巧, 遠藤良祐,
河合奈瑠美, 中野博文, 三浦浩二

Synthesis and interfacial properties of fullerene derivatives amphiphilized by sulfation

(Aichi Univ. of Edu.) ○Kazuyuki Hino, Tomohiro Ida, Takumi Ito, Ryosuke Endo
Narumi Kawai, Hirofumi Nakano, Koji Miura

【序】 フラーレンは、直径約1 nmの球状骨格を有する炭素の同素体である。その3次元に広がった共役系に由来する光物理的、電子的な特性のため、多くの分野で研究されてきた。しかし、フラーレンはその強い π - π 相互作用によって凝集体を形成しやすく、ランダムな凝集によって特異な性質の発現が阻害されてしまう。フラーレンのもつ特性を引き出して効率よく機能させるためには、凝集を抑えて、方向性をもった配向性薄膜を作製することが必要となる。このために本研究では、フラーレン同士の凝集力よりも強力な水面への吸着力（親水性）をもつ硫酸基を導入した両親媒性フラーレン誘導体を合成し、その膜構造を検討した。

【実験】 クロロ酢酸と対応するヒドロキシアルキルアミンを縮合させ、フラーレンとパラホルムアルデヒドを加えて加熱還流し、*N*-(*n*-ヒドロキシアルキル)フラロピロリジン ($C_{60}NC_nOH$)を合成した。フェノール体の場合には、*N*-(*p*-ヒドロキシフェニル)グリシンを原料に用いて $C_{60}NPhOH$ を合成した。 $C_{60}NC_nOH$ をピリジン中でクロロスルホン酸と作用させることで、*N*-(*n*-ヒドロキシアルキル)フラロピロリジン-*O*-スルホン酸 ($C_{60}NC_nOSO_3H$)を合成した。それぞれのトルエン溶液を水面に展開し、 π -A曲線を測定した。また膜構造についてTEMおよびAFM観察を行った。



$C_{60}NC_nOSO_3H$ の化学構造

【結果と考察】 炭素鎖C0およびC1の両親媒性フラーレンは、構造の不安定性から合成することができなかった。合成に成功したC2からC6の化合物について π -A曲線を測定した。固体膜領域の直線部分を表面圧 $\pi \rightarrow 0$ に外挿して得られる1分子あたりの極限占有面積 A_0 は、水酸化体に対していずれもフラーレン骨格の大きさ 86.6 \AA^2 よりも小さかった (図1)。TEM像を見ると、アルキル鎖長によらずに、類似の膜構造を形成しており、また、膜を圧縮していった崩壊するまでの占有面積の変化が大きく ($\sim 30 \text{ \AA}^2$)、形成されている膜が多分子膜で圧縮に対して可動性があることが分かる。図2に硫酸化体の π -A曲線を示す。C4以外の硫酸化体の極限占有面積は、フラーレン骨格の大きさに近く、膜崩壊までの

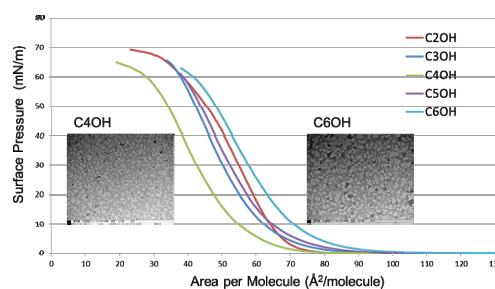


図1. 水酸化体の π -A曲線とTEM像

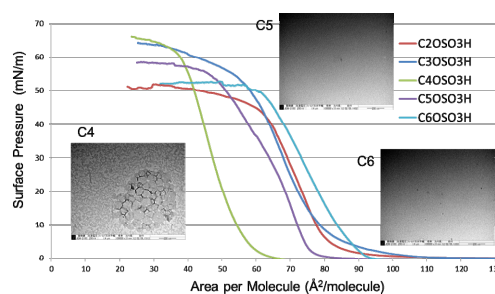


図2. 硫酸化体の π -A曲線とTEM像

占有面積の変化が小さい ($\sim 15 \text{ \AA}^2$)。TEM像からも緻密で硬い単分子膜を形成していると考えられる。一方、C4の場合だけ極限占有面積が小さく、多分子膜を形成している。水酸化体もC4の場合だけ他のものと比べると値が外れている(図3)。これは、C4の場合アルキル鎖が折れ曲がってピロリジン窒素原子と分子内水素結合を形成し、水素結合を形成することによって親水性を失い、フラレン骨格が凝集しやすくなったと考えられる。

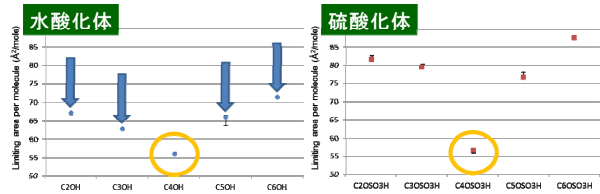
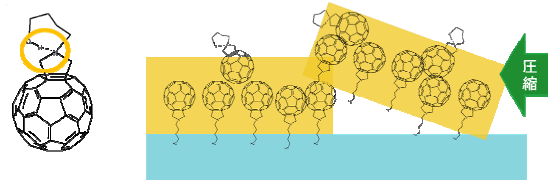


図3. 水酸化体と硫酸化体の極限占有面積の比較



次に、フェノール体の π -A 曲線を示す(図4)。水層を純水から NaOH 水溶液に変えると、NaOH 濃度が上がるにしたがって、極限占有面積がフラレン骨格の大きさに近づいている。これは、フェノール部分がナトリウム塩として単分子膜を形成していると考えられる。純水上と NaOH 水溶液上に形成された膜の TEM 像を見ると、極限占有面積と対応して、純水上には膜が重なり合った多分子膜、NaOH 水溶液上には緻密な単分子膜を形成していることが分かる(図5)。NaOH 水溶液上に形成された膜の AFM 像を観察すると、膜厚が 1.9 nm のような膜構造となっており、これは垂直に配向した単分子膜を形成していることを示している(図6)。

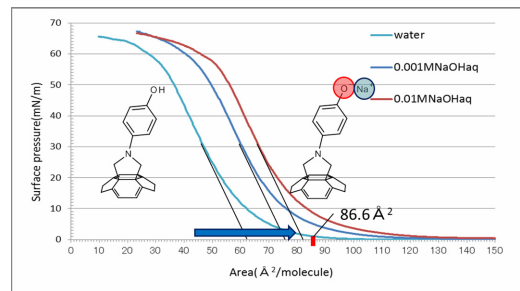


図4. フェノール体の π -A 曲線

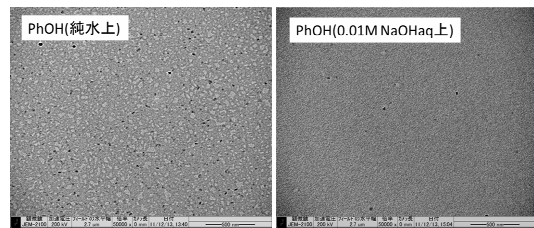


図5. フェノール体の TEM 像

まとめると、今回、硫酸基を親水基とする両親媒性フラレン誘導体をはじめて合成した。そして、水酸化体は多分子膜を形成するのに対して、硫酸化体は C4 以外で単分子膜を形成することが分かった。C4 の場合に特に極限占有面積が小さくなったのは、分子内水素結合を形成することによって親水性を失い、フラレン骨格が凝集しやすくなったためと考えられる。一方、フェノール体は NaOH 水溶液上で配向性のある単分子膜を形成することが分かった。

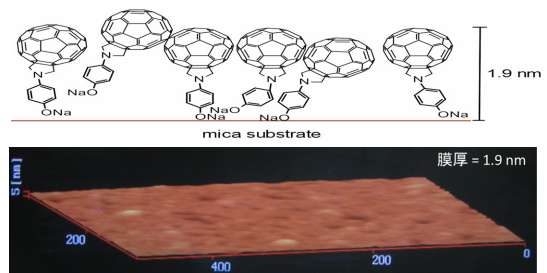
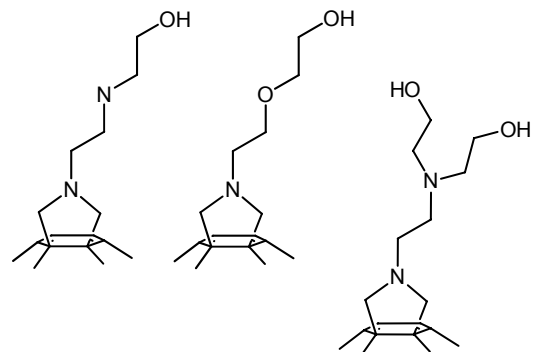


図6. NaOH 水溶液上に形成されたフェノール体膜の AFM 像

今後の予定としては、C4 の膜構造に影響を与える分子内水素結合を阻害するような化合物を合成することを考えている。例えば、N 原子や O 原子を途中に入れて、アルキル鎖の折れ曲がり方を変えたい。また、親水基を 2 個導入した化合物を合成して膜構造を調べる予定である。



超高速時間分解近接場顕微測定による
金ナノロッドのプラズモン位相緩和過程の観測

(分子研¹, 総研大², 早大・理工³) ○西山 嘉男¹, 成島 哲也^{1,2}, 井村 考平³,
岡本 裕巳^{1,2}

Observation of plasmon dephasing processes in gold nanorods by ultrafast
time-resolved near-field optical microscopy

(Institute for Molecular Science¹, The Graduate Univ. for Advanced Studies²,
Waseda Univ., School of Advanced Science and Engineering³)

○Yoshio Nishiyama¹, Tetsuya Narushima^{1,2}, Kohei Imura³, Hiromi Okamoto^{1,2}

[序] 貴金属から成るナノ構造体は、プラズモンに由来する光電場増強効果を示すことから近年注目されている。プラズモンによる増強電場はナノ構造体近傍のナノスケールの空間に存在し、プラズモンの短い寿命 (20 fs 以下) によって非常に速い時間応答を示す。そのため、プラズモンの特性を詳細に理解する上で高い時間・空間分解能を持つ観測手法が重要である。高い空間分解能を持つ近接場光学顕微鏡(SNOM) はプラズモンの波動関数や増強電場を観測する有効な手法である[1]とともに、超高速分光法を組合せた時空間分解測定法への展開も期待される場所である。我々は波形整形を用いた分散補償を行うことで、近接場測定においても高い時間分解能(<17 fs)を達成することに成功した [2]。本研究では、この超高速時間分解 SNOM 装置を用いて、金ナノロッドにおけるプラズモンの位相緩和過程の観測を行った。

[実験] 図 1 に、今回開発した超高速時間分解 SNOM の装置構成を示す。Ti:Sapphire レーザーパルス (パルス幅 12 fs, スペクトル幅 80 nm) は用いるファイバープローブにより大きな波長分散を受け、数 ps まで大幅に時間分解能が低下する。そのため、回折格子対、可変形鏡、チャープミラーにより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。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 (図 2) から、近接場光のパルス幅は 15 fs と見積もられた。

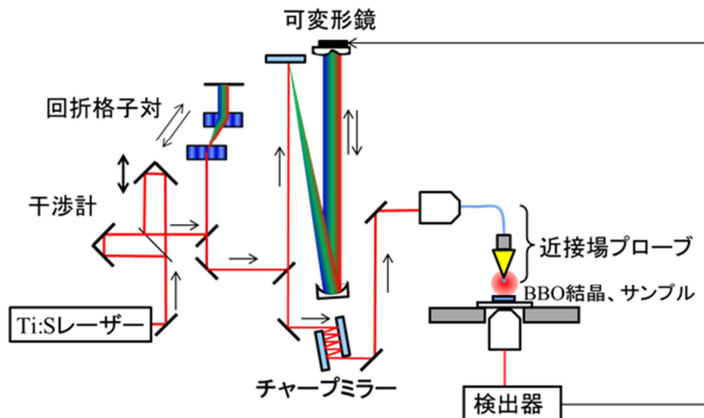


図 1. 超高速時間分解近接場測定システム

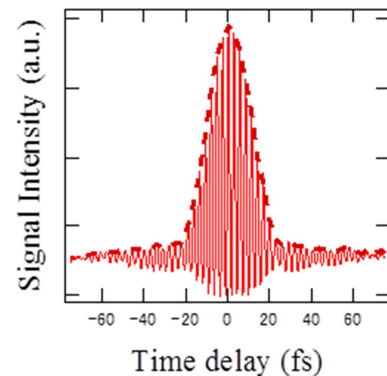


図 2. 近接場 SHG 相関信号。
点線は信号の包絡線。

【結果】 図3に今回対象とした金ナノロッド(電子線描画法により作成、長さ 1200 nm、幅 65 nm、厚さ 50 nm) に対して行った近接場透過測定の結果を示す。ナノロッドでは長軸方向に周期的に振動する像が観測され、これは個々のプラズモン共鳴モードが持つ波動関数に対応している。レーザーの発振スペクトル域内 (750~850 nm) でも波長により異なる振動周期を持つ空間像が観測され、この波長範囲に複数のプラズモン共鳴モードが含まれていることが分かった。プラズモンの時間応答を観測するために金の二光子誘起発光 (TPIPL) の時間相関測定を行った (図4)。得られた信号の相関幅はパルスの SHG 自己相関 (図4 (b),(c)の黒線、それぞれピーク・ベースラインの位置で規格化) よりも広がりを示しており、これは中間状態であるプラズモンの寿命を反映している。また、TPIPL 像の異なる位置で相関測定を行ったところ、相関幅に大きな違いが観測された。この結果は異なる位置で異なるプラズモンモードが励起されたことを示唆しており、講演では相関幅の空間像を示し、より詳細な議論を行う予定である。

- [1] H. Okamoto, K. Imura, Prog. Surf. Sci. 84, 199 (2009)
 [2] H. J. Wu, et al. Appl. Phys. Express, 5, 062002 (2012).

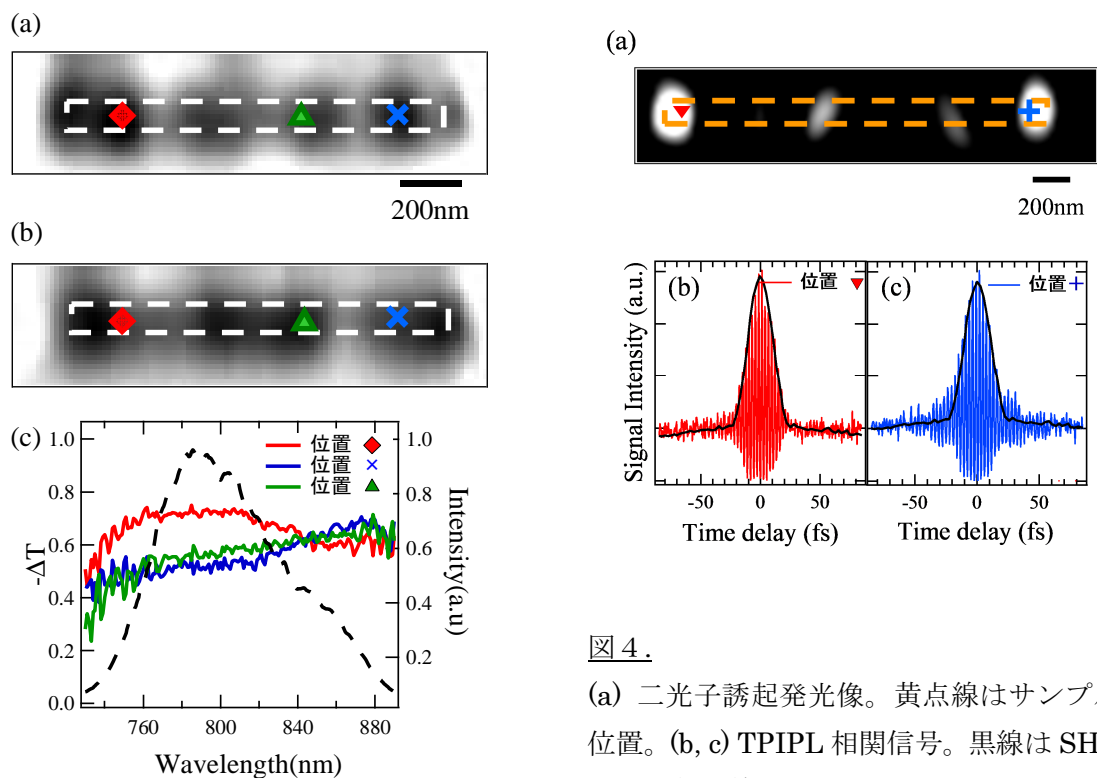


図4. (a) 二光子誘起発光像。黄点線はサンプル位置。(b, c) TPIPL 相関信号。黒線は SHG 信号の包絡線。

図3. (a, b) 近接場透過像 (a : 波長 780 nm, b : 870 nm)。白点線はサンプル位置。(c) 透過スペクトル。黒点線は近接場プローブから出力された照射パルスのスペクトル

金属内包フラーレン $\text{Er}_3\text{N@C}_{80}$ の光電子スペクトル

(愛媛大院¹、分子科学研究所²、名古屋大院³)

○日石孝宏¹、清野友真¹、八木創¹、宮崎隆文¹、西龍彦²、篠原久典³、日野照純¹

Photoelectron spectra of endohedral fullerene $\text{Er}_3\text{N@C}_{80}$

(Ehime Univ.¹, Institute Molecular Science², Nagoya Univ.³)

○T.Hinoishi¹, Y.Seino¹, H.Yagi¹, T.Miyazaki¹, T.Nishi², H.Shinohara³, S.Hino¹

【序】 フラーレンケージ内に金属原子 (団) やクラスターを内包することにより、フラーレンの電子状態は影響を受ける。特に、内包原子に金属原子が含まれる場合には内包種からケージへの電子移動が起こり、フラーレンの電子状態は大きく変化する。本発表では、 $\text{Er}_3\text{N@C}_{80}$ の紫外光電子スペクトル (UPS) と X 線光電子スペクトル (XPS) を報告し、他の内包フラーレンの光電子スペクトルと比較することで $\text{Er}_3\text{N@C}_{80}$ の電子状態や内包種からケージへの電子移動の様子等を明らかにする。

【実験】 光電子分光測定用の試料は、超高真空中で金基板上に真空蒸着した。UPS 測定は分子科学研究所 UVSOR の BL8B($h\nu = 20 \sim 60$ eV)にて行った。XPS は当研究室の電子エネルギー分析装置 SCIENTA SES 100 (励起光は $\text{MgK}\alpha$ 線、 $h\nu = 1253.6$ eV)で測定した。

【結果と考察】 図1に励起光のエネルギーを変化させて測定した $\text{Er}_3\text{N@C}_{80}$ の UPS ($h\nu = 20$ eV ~ 60 eV) を示す。結合エネルギー (BE) < 5 eV に観測される構造 a \sim d は主に π 電子由来で、BE > 5 eV の構造 e \sim i は主にフラーレン骨格の σ 電子由来である。また励起光のエネルギー変化に伴い、フラーレン特有の強度振動と呼ばれる各ピークの強度変化が観測される。

図2に $\text{Er}_3\text{N@C}_{80}$ の $h\nu = 21.22$ eV の UPS を、 I_h 対称をとる $\text{Gd}_3\text{N@C}_{80}$ 、 $\text{Dy}_3\text{N@C}_{80}$ [1] の UPS と併せて示す。 $\text{Er}_3\text{N@C}_{80}$ の UPS は $\text{Dy}_3\text{N@C}_{80}$ 、 $\text{Gd}_3\text{N@C}_{80}$ の UPS と良く似ている。内包フラーレンには、ケージ構造が同じで内包原子 (団) からケージへの電子移動量が同じであれば、類似の電子構造をとるという経験則がある。この経験則が適応できるとすれば、 $\text{Er}_3\text{N@C}_{80}$ も $\text{Dy}_3\text{N@C}_{80}$ や $\text{Gd}_3\text{N@C}_{80}$ と同じ I_h 対称をもつと考えられる。また $\text{Gd}_3\text{N@C}_{80}$ [2] や $\text{Dy}_3\text{N@C}_{80}$ [1] に内包された金属原子は +3 価をとるとされているので、 $\text{Er}_3\text{N@C}_{80}$ の内包 Er の酸化状態も +3 価であると考えられる。

図3に $\text{Er}_3\text{N@C}_{80}$ の Er4d の XPS を金属 Er[3]、 Er_2O_3 [4] の Er4d の XPS と併せて示す。それぞれの Er4d_{5/2} の結合エネルギーも図中に示す。化学シフトや UPS の結果、及び他の $\text{M}_3\text{N@C}_{80}$ の M が +3 価をとることを考慮すると Er は +3 価をとっていると考えられる。ただ、内包 Er の結

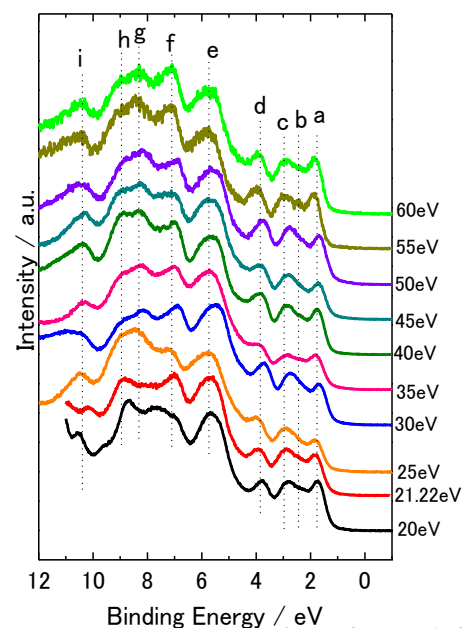


Fig.1 $\text{Er}_3\text{N@C}_{80}$ の UPS の励起光エネルギー依存性

合エネルギーは Er_2O_3 のものよりも小さいことから、 $\text{Er}_3\text{N@C}_{80}$ 中の Er の電子密度は Er_2O_3 のものより高いと思われる。このことや、次に示す $\text{N}1s$ の XPS の結果は、内包された金属原子からの電子移動を理解する上で有力な手がかりとなり得る。

図 4 に $\text{Er}_3\text{N@C}_{80}$ と $\text{Gd}_3\text{N@C}_{80}$ の $\text{N}1s$ の XPS を示す。 $\text{Er}_3\text{N@C}_{80}$ の $\text{N}1s$ の結合エネルギーは、 $\text{Gd}_3\text{N@C}_{80}$ のものより大きい。これは、 $\text{Gd}_3\text{N@C}_{80}$ の N 上の電子密度が $\text{Er}_3\text{N@C}_{80}$ のものよりも高いことを意味する。 Gd と Er 原子間で異なっている性質の一つにイオン半径がある ($\text{Gd}^{3+} : 1.80 \text{ \AA}$, $\text{Er}^{3+} : 1.75 \text{ \AA}$) [5]。イオン半径が短ければ窒素原子との距離が短くなるため、金属原子の波動関数と窒素原子の波動関数が相互作用しやすい。すなわち、両者の波動関数の重なり合いにより、一端窒素へと移動した電子の一部が金属原子へと **back donation** が起こっているものと考えられる[6]。この **back donation** の大きさは、原子間距離の短い Er-N の方が Gd-N よりも大きいので、 $\text{Er}_3\text{N@C}_{80}$ の窒素原子上の電子密度が小さいものと推測される。この **back donation** の存在は、 $\text{Er}4d$ の結合エネルギーの化学シフトの説明にも適用可能であると思われる。

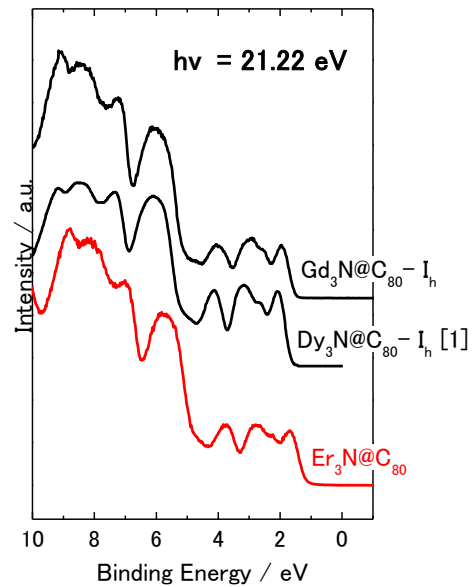


Fig.2 $I_h\text{-C}_{80}$ ケージ内包フラーレンの UPS

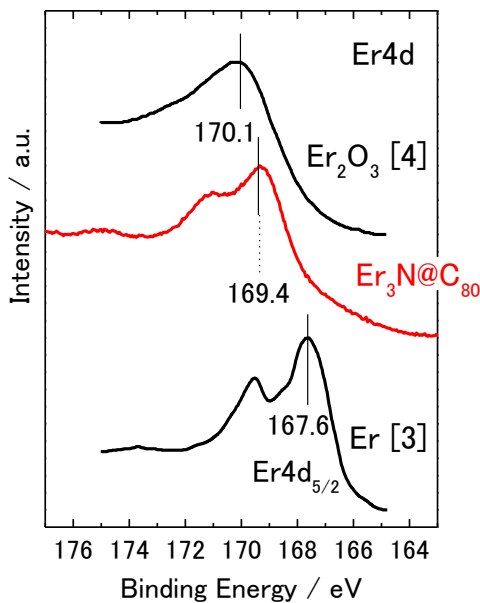


Fig.3 $\text{Er}_3\text{N@C}_{80}$ 、 Er metal と Er_2O_3 の $\text{Er}4d$ XPS

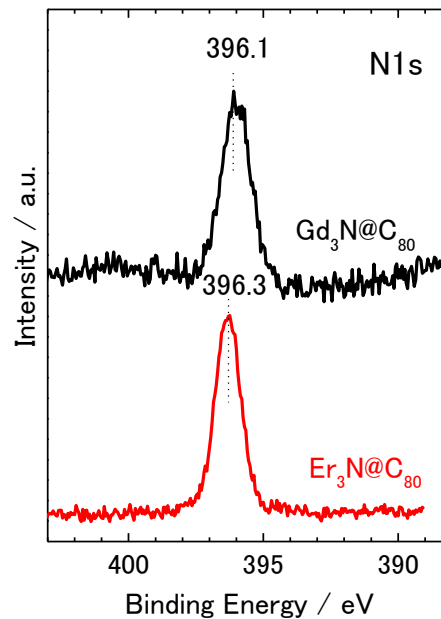


Fig.4 $\text{Er}_3\text{N@C}_{80}$ と $\text{Gd}_3\text{N@C}_{80}$ の $\text{N}1s$ XPS

[1] H. Shiozawa, et al, Phys. Rev. B 72, 195409-1~195409-5 (2005)

[2] S. Stevenson, et al, Chem. Commun. , 2814 – 2815 (2004)

[3] K. Hafidi, et al, Appl. Surf. Sci. 108 (1997) 251

[4] S. Kennou, et al, Appl. Surf. Sci. 102 (1996) 142

[5] Slater JC, J. Chem. Phys. 41 (1964) 3199 – 3204

[6] S. Hino et al. Chem. Phys. 421 (2013) 39-43.

3P040

亜臨界水中亜鉛クラスターの表面構造に関する分子シミュレーション
(理化学研究所・イノベーション推進センター1)

○畠山 允, 中村 振一郎¹

【緒言】

亜臨界水中 (温度~600K、圧力~10MPa) の亜鉛原子クラスターは、水や二酸化炭素を還元し、水素分子やギ酸を生成する [1]。その反応は亜鉛クラスター、亜臨界水、二酸化炭素のみを用いた単純なものだが、二酸化炭素からギ酸への変換効率は70%以上と高く、新規炭素固定法としての応用と反応効率改善が期待されている。その一環として我々は、亜臨界水中亜鉛クラスターによる水ないし二酸化炭素の還元機構解明に取り組んできた。特に、水還元で生じる水素を二酸化炭素還元反応物と予想される事から、全体解明に向けた一里塚として、亜鉛クラスターによる水還元機構に注目してきた。

実際の水還元 ($Zn_x + xH_2O \rightarrow x(ZnO) + xH_2$) に注目すると、反応前後で水素原子と亜鉛の価数が変化している為、亜鉛と水素原子が近接して電子移動が起き、併せて結合変化すると分かる。その反応機構は、亜鉛ヒドリド ($Zn-H$) 形成を伴った水の開裂と予想されるが ($Zn_x + x(H_2O) \rightarrow x(Zn-H) + x(OH) \rightarrow x(ZnO) + xH_2$)、亜臨界水中という実験条件の為に実験的な解析は困難である。本研究では、分子シミュレーションによってエネルギー変化を解析し、亜鉛ヒドリド形成の可否を解析した。

実際の計算では、亜鉛と水素原子の価数変化に対応出来るよう電子状態計算しつつ、動力学計算によって構造とエネルギーの熱平均を評価した。これは、反応条件である亜臨界水では誘電率とイオン積 ($K_w=[H^+][OH^-]$) が通常の水と異なり [2]、連続誘電体などでは水和環境の近似として不十分な為である。特にイオン積は通常の水の10~100倍となり、水から亜鉛クラスターへのプロトン供与及び亜鉛ヒドリド形成を促進する為、動力学計算による温度効果の取り込みと水溶媒の顕な考慮は重要と考えられる。

【計算方法】

動力学計算には CP2K パッケージを用い、電子状態と原子間力は Density Functional Tight-Binding を用いた。亜鉛ヒドリド形成を観察出来るよう拘束付き動力学計算を行い、反応座標上の拘束力と自由エネルギーの変化からヒドリド形成の可否を解析した。反応座標には、亜鉛ヒドリド形成と水の O-H 開裂 ($Zn_x + x(H_2O) \rightarrow x(Zn-H) + x(OH)$) を同時に観察出来るよう、2つを相互作用させた連結次元座標を用いた。具体的にはまず、何れの Zn-H、O-H ペアでもヒドリド形成と O-H 開裂が起きるよう、各 Zn-H、O-H ペア毎に配位数を計算し、その和を制御対象とした。配位数計算には有理関数を用いた文献 [3] を参照した。計算した Zn-H、O-H の配位数 (S_{Zn-H} 、 S_{O-H}) は下式で連結し、拘束する次元反応座標 ζ とした。

$$\zeta = \frac{S_{O-H} - S_{Zn-H}}{S_{O-H} + S_{Zn-H}} = \frac{\sum_{j=1} \left(\frac{1 - (r_{O_j-H}/d_{O-H})^\alpha}{1 - (r_{O_j-H}/d_{O-H})^\beta} \right) - \sum_{i=1} \left(\frac{1 - (r_{Zn_i-H}/d_{Zn-H})^\gamma}{1 - (r_{Zn_i-H}/d_{Zn-H})^\delta} \right)}{\sum_{j=1} \left(\frac{1 - (r_{O_j-H}/d_{O-H})^\alpha}{1 - (r_{O_j-H}/d_{O-H})^\beta} \right) + \sum_{i=1} \left(\frac{1 - (r_{Zn_i-H}/d_{Zn-H})^\gamma}{1 - (r_{Zn_i-H}/d_{Zn-H})^\delta} \right)}$$

【結果と考察】

反応座標 ζ に沿った自由エネルギー変化について、50個の H_2O に水和された Zn_{10} クラスターから得られた結果を Fig. 1 (a ; 温度 600K、圧力 10MPa、b ; 温度 300K、圧力 0.1MPa) に示した。結果から、反応座標 ζ の正側（～水素原子は水の酸素原子に近接）と負側（～水素原子は亜鉛に近接）のそれぞれにエネルギー局所安定状態が存在する事が分かった。O-H結合の開裂は $\zeta=0.5$ 付近で起こり (Fig. 2)、残ったOHは近傍の水からプロトンを供給され、亜鉛ヒドリドから離れていった。その際、亜鉛に近接した水素の原子電荷は僅かに負となり、水素の価数変化も確認出来た。当日は、反応座標をより細かく刻んだ滑らかなエネルギー曲線、及び HOMO-LUMO 幅のより小さい Zn_{20} クラスターによる結果を報告する。

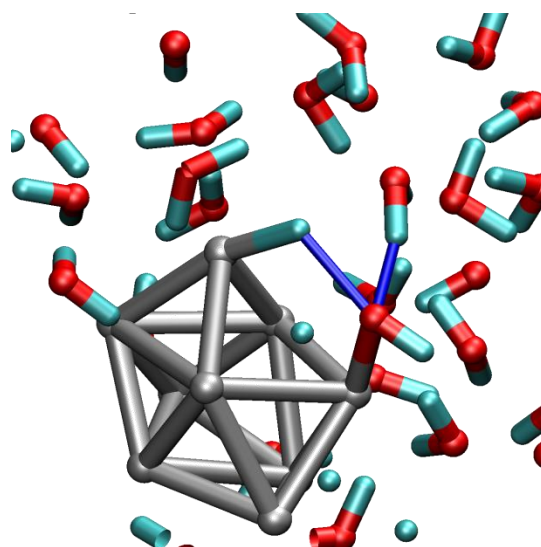
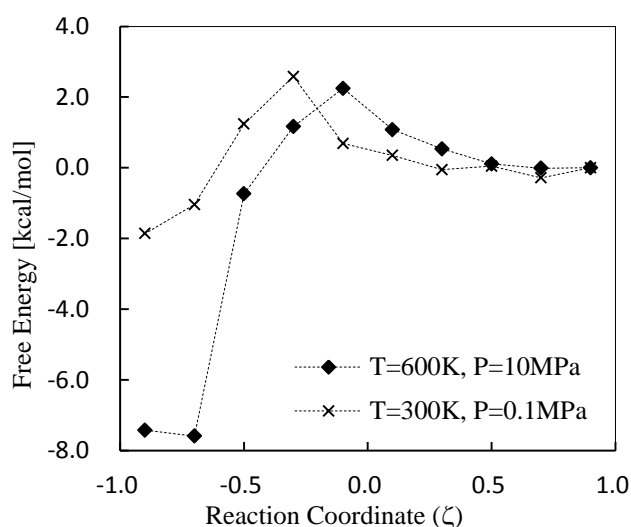


Fig. 1 反応座標 ζ に沿った自由エネルギー変化 Fig. 2 座標 $\zeta=0.5$ のスナップショット (灰球 ; Zn、赤球 ; O、緑球 ; H)

【参考文献】

[1]F. Jin, X. Zeng, Z. Jing, H. Enomoto, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **51** (2012) 9921. [2]H. Weingarthner, U. Franck, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **44** (2005) 2672. [3] M. Boero, T. Ikeshoji, C. C. Liew, K. Terakura, M. Parrinello, *J. Am. Chem. Soc.*, **126** (2004) 6280.