

Yb<sub>2</sub> 分子のポテンシャルエネルギーと振動準位の研究

(分子科学研究所, 京都大学\*) ○山中孝弥, 川畑 愛\*, 鹿取俊治\*, 国重沙知\*, 馬場正昭\*, 高須洋介\*, 高橋義朗\*

Potential Energy and Vibrational Levels of the Yb<sub>2</sub> Molecule

(Institute for Molecular Science\*, Kyoto Univ. ) ○Takaya Yamanaka\*, Megumi Kawabata, Toshiharu Katori, Sachi Kunishige, Masaaki Baba, Yosuke Takasu, Yoshiro Takahashi\*

## 【序論】

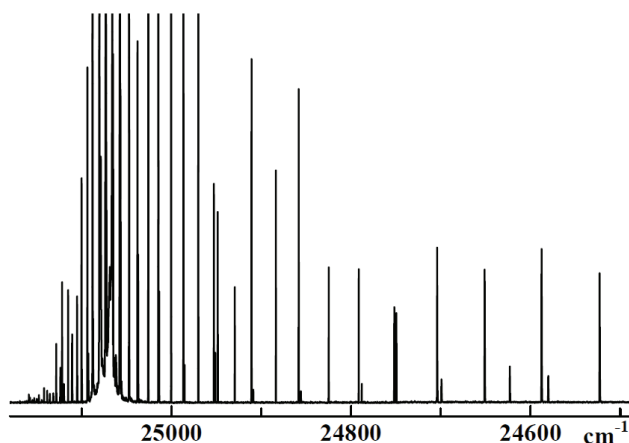
極低温原子トラップ法の急速な発展により、近年極めて精密な原子分光が可能となり、ランタニドのアルカリ土類である Yb 原子についても、ボーズ-アインシュタイン凝縮や光会合の高度な実験が報告されている[1,2]。二波長レーザー光会合の実験によって、Yb<sub>2</sub> 分子の基底状態の解離限界付近のエネルギー準位は各質量同位体ごとに極めて高精度に求められているが、平衡点近傍（振動量子数の小さい領域）については知見が全くない。そこで我々は、Yb<sub>2</sub> 分子線と波長可変ナノ秒パルスレーザーを用いて、広い波長領域にわたる分光実験を行った。ここでは、その結果と理論的な予測を比較しながら、特に基底状態のポテンシャルエネルギー曲線と振動準位エネルギーについて議論する。

## 【実験】

Yb 金属固体をステンレスオーブンの中で約700℃に加熱し、その蒸気と He との混合気体を直径1mm のノズルから噴出して、Yb<sub>2</sub> 分子線を生成した。それと垂直にナノ秒パルス色素レーザー (Lambda Physik LPD3000,  $\Delta E=0.1 \text{ cm}^{-1}$ ) の光を交差させ、励起分子からのけい光をレンズで集光して光電子増倍管で検出した。ボックスカー積分器でけい光

強度の信号を出力し、レーザー光波長によるその変化をけい光励起スペクトルとして記録した。分散けい光スペクトルは、レーザー光の波長を特定の振電バンドの遷移波長に固定し、掃引型の分光器 (Nikon P250) を用いて測定した。

図1. Yb<sub>2</sub> 0<sub>u</sub><sup>+</sup> ← 0<sub>g</sub><sup>+</sup> のけい光励起スペクトル



## 【結果と考察】

図 I は、 $\text{Yb}_2 0_u^+ \leftarrow 0_g^+$  (399nm バンド) のけい光励起スペクトルである。振動量子数の帰属はまだできていないが、 $\text{Yb } ({}^1P_1) + \text{Yb } ({}^1S_0)$  に収束する規則正しいプログRESSIONが観測された。 $\text{Yb}$  はアルカリ土類原子なので、 $\text{Yb}_2$  分子の基底状態  $0_g^+$  での結合エネルギーは小さくて  $1000 \text{ cm}^{-1}$  程度であると予測される。逆に、 $0_u^+$  状態での結合エネルギーは大きいと考えられるが、ともにポテンシャルエネルギーは全く決められていない。そこでまず、基底状態の振動エネルギー準位を明らかにするために、いくつかの振電バンドにレーザー光波長を合わせ、分散けい光スペクトルを測定した。その結果が図 II であるが、そこで観測されたバンドの間隔から、 $\omega_e$  は  $50 \text{ cm}^{-1}$ 、結合エネルギーはおおよそ  $1200 \text{ cm}^{-1}$  であることが示された。

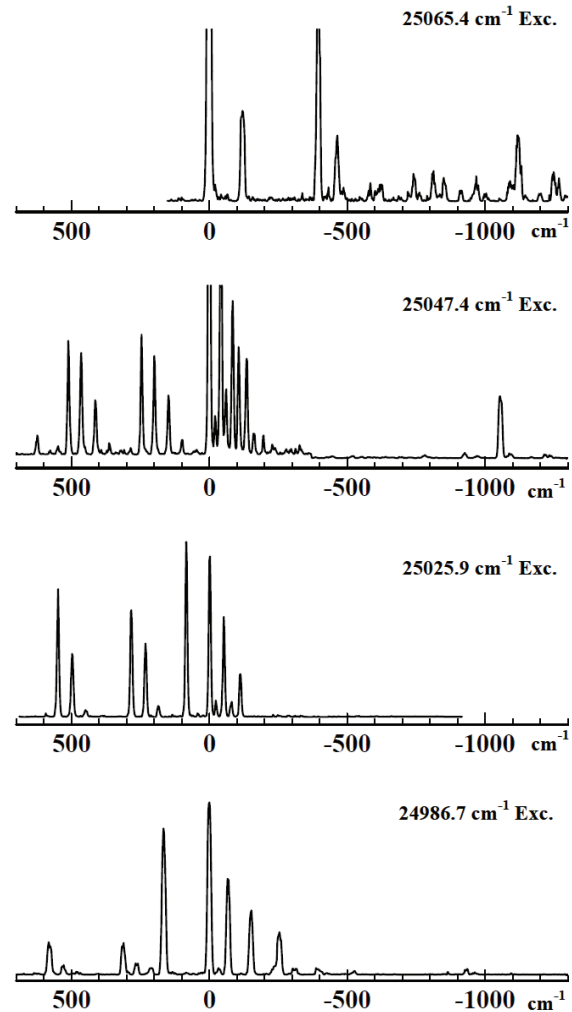
$\text{Ca}_2$ ,  $\text{Sr}_2$ ,  $\text{Ba}_2$  などのアルカリ土類

の二原子分子については、広い波長領域で振動、回転準位のエネルギーを高い精度で測定し、ポテンシャルエネルギー曲線を核間距離の短いところから解離限界付近まで正確に決定する研究が数多く報告されている。そこでは、ボルン-オッペンハイマー近似の破れの項、原子波動関数の重なりに起因する項などが推定されており、質量数の大きい  $\text{Yb}_2$  で同じような解析ができれば、それらの正当性も検証することができる。さらには、重力の効果について知見が得られる可能性もあり、理論計算も含めて、さらに詳細な探求を進めていきたいと考えている。

## References

- [1] Y. Takasu, K. Komori, K. Honda, M. Kumakura, T. Yabuzaki, and Y. Takahashi, Phys. Rev. Lett. **93**, 123202/1-4 (2004).
- [2] B. Borkowski, R. Ciurylo, P. S. Julienne, S. Tojo, K. Enomoto, and Y. Takahashi, Phys. Rev. A **80**, 012715/1-14 (2009).

図 II.  $\text{Yb}_2$  の分散けい光スペクトル



## 4P022

### 側辺縮合環式炭化水素の電子励起状態と励起状態ダイナミクス

(京都大学\*, 分子科学研究所\*\*) ○鹿取俊治\*, 川畑愛\*, 馬場正昭\*, 国重沙知\*, 山中孝弥\*\*

### Electronic excited states and excited state dynamics of cata-condensed hydrocarbons

(Kyoto Univ.\*, Institute for Molecular Science\*\*) ○Toshiharu Katori\*, Megumi Kawabata\*, Masaaki Baba\*, Sachi Kunishige\*, Takaya Yamanaka\*\*

## 1. 序論

多環芳香族炭化水素(PAHs)の電子励起状態の特質は個々に異なっておりどの分子も独特である。単純な理論によってそれらを体系的に理解する試みがいくつかなされている。次の二つの電子励起状態を見分けることは非常に重要である。一つ目は $\Phi(A)$ と表されるHOMO  $\rightarrow$  LUMO一電子励起による電子励起状態である。 $\Phi(A) \leftarrow S_0$ 遷移はかなり強く  $\Phi(A) \rightarrow S_0$ の放射寿命は短い。二つ目のHOMO-1  $\rightarrow$  LUMOとHOMO  $\rightarrow$  LUMO+1の電子励起は $\Phi(B)$ と表される。 $\Phi(B) \leftarrow S_0$ 遷移は非常に弱く  $\Phi(B) \rightarrow S_0$ 放射寿命はかなり長い。図1に例としてテトラセンの $S_1$ 、 $S_2$ 状態を示す。

アントラセンやテトラセンのような直線型側辺縮合環式炭化水素(LinearCCHC)とフェナントレンやクリセンのようなジグザグ型側辺縮合環式炭化水素(ZigzagCCHC)の二つの分類の $S_1$ と $S_2$ 状態について分析する。

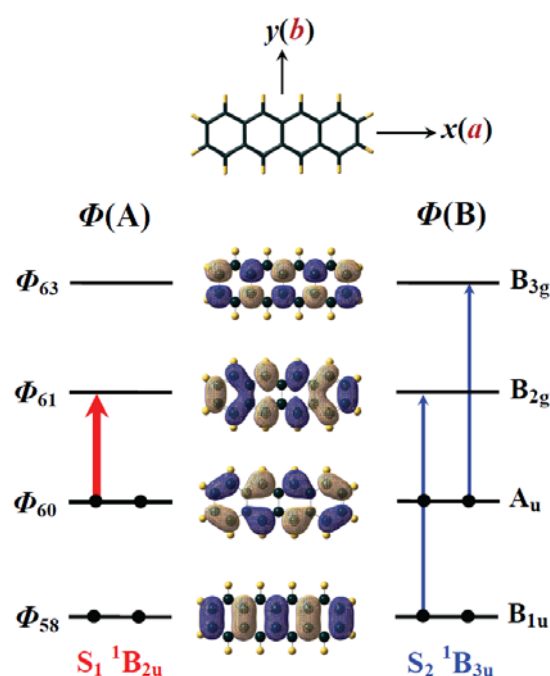


図1 テトラセンの $S_1$ 、 $S_2$ 状態

## 2. 実験

テトラセン、クリセン- $h_{12}$ そしてクリセン- $d_{12}$ の蒸気をHe気体と混合し、混合気体をノズルを通して高真空室の中へ断熱的に膨張させた。このようにして作った超音速ジェットをパルスレーザー光と直角に交わるようにした。蛍光励起スペクトルをレーザー光の波長と蛍光強度の変化を記録することで測定した。

### 3. 結果・考察

側辺縮合環式炭化水素の  $\Phi(A)$  と  $\Phi(B)$  の励起エネルギーには体系的な傾向がある。図2に超音速ジェットの蛍光励起スペクトルによって決められた  $0^0$  バンドの遷移波数を示す。ナフタレンの  $S_1$  状態は  $\Phi(B)$  であり  $S_2$   $\Phi(A)$  ( $HOMO \rightarrow LUMO$ ) はこれよりも  $3890\text{ cm}^{-1}$  高い。LinearCCHC に対してベンゼン環の数( $n$ )が増えるにつれて  $\Phi(A)$  のエネルギーは下がる。アントラセンとテトラセンではこれら2つの励起状態の相対的なエネルギーは反転して  $S_1$  状態は  $\Phi(A)$  となる。一方 ZigzagCCHC に対して両状態の励起エネルギーは  $n$  とともに減少するがフェナントレンとクリセンの  $S_1$  状態は  $\Phi(B)$  のままである。 $\Phi(A)$   $S_2$  状態は  $\Phi(B)$   $S_1$  状態よりも  $4000\text{ cm}^{-1}$  以上高い。

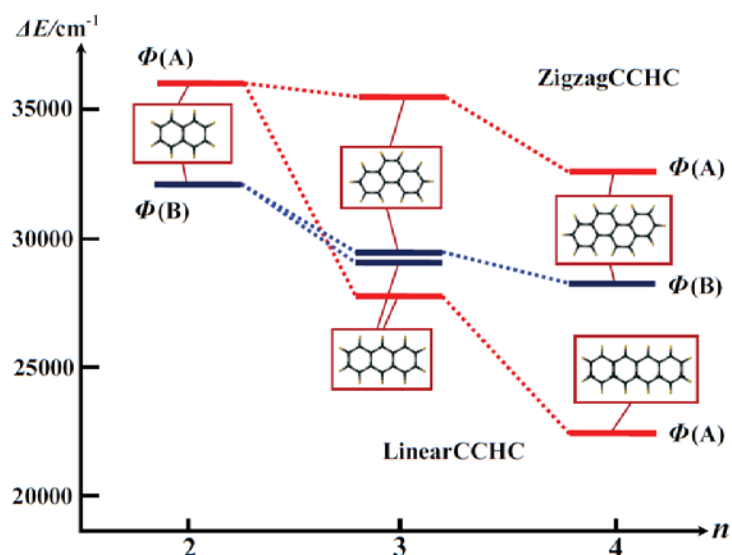
$\pi$  軌道のエネルギーを見積もるために最も簡単なモデルの一つのヒュッケル近似の計算を行った。 $\Phi(A)$  のエネルギーは  $HOMO$  と  $LUMO$  のエネルギー差で与えられ  $n$  が増加するとともに減少する。ZigzagCCHC の  $HOMO-LUMO$  エネルギーギャップは LinearCCHC よりもかなり大きいことは注目すべきである。ZigzagCCHC では  $\Phi(B)$  の励起エネルギーは  $\Phi(A)$  に近く  $\Phi(B)$  の2つの状態が相互作用することで  $\Phi(A)$  のエネルギーよりも小さくなることが可能になる。

図2 LinearCCHC と ZigzagCCHC のベンゼン環の数  $n$  と励起エネルギー  $\Delta E$  の関係図

### 4. 要約

4つの環をもつ分子の LinearCCHC と ZigzagCCHC であるテトラセンとクリセンの蛍光励起スペクトルをジェッ

ト冷却下で測定し  $S_1$  状態を  $0^0$  バンドの回転線と蛍光寿命によって確かめた。アントラセンとテトラセンのような LinearCCHC の  $S_1$  状態は  $\Phi(A)$  と表記される  $HOMO \rightarrow LUMO$  の一つの電子遷移によって表される。対照的にフェナントレンとクリセンのような ZigzagCCHC の  $S_1$  状態は  $\Phi(B)$  と表記される  $HOMO-1 \rightarrow LUMO$  と  $HOMO \rightarrow LUMO+1$  の二つの遷移によって表される状態のうちの一つである。これらの実験結果は単純な計算のヒュッケル近似によって理解できる。LinearCCHC について蛍光寿命は  $S_1$  状態の振動準位に強く依存する。これは  $S_0$  状態へのモード選択的な無輻射の IC のためであり  $D_{2h}$  分子の  $S_1$   $\Phi(A)$  状態によくみられる。





高分解能りん光励起スペクトルによる三重項  $\text{SO}_2$  分子の研究

(京都大学<sup>1</sup>、分子科学研究所<sup>2</sup>) ○須崎浩生<sup>1</sup>, 丸山晃弘<sup>1</sup>, 馬場正昭<sup>1</sup>, 鹿取俊治<sup>1</sup>,  
川畑 愛<sup>1</sup>, 国重沙知<sup>1</sup>, 林 雅人<sup>2</sup>, 大島康裕<sup>2</sup>

Study on triplet state of  $\text{SO}_2$  by high-resolution phosphorescence  
excitation spectroscopy

(Kyoto Univ.<sup>1</sup>, Institute for Molecular Science<sup>2</sup>) ○Hiroo Suzaki<sup>1</sup>, Akihiro Maruyama<sup>1</sup>,  
Masaaki Baba<sup>1</sup>, Toshiharu Katori<sup>1</sup>, Megumi Kawabata<sup>1</sup>, Sachi Kunishige<sup>1</sup>,  
Masato Hayashi<sup>2</sup>, Yasuhiro Ohshima<sup>2</sup>

## 【序論】

励起三重項状態は、励起分子のダイナミクスで重要な役割を果たしていることが多い。その励起エネルギーや分子構造を明らかにするためには、孤立分子の高分解能スペクトルの測定が必要であるが、基底状態から三重項状態への光遷移は禁制であり、実験的な困難によりその例は少ない。近年、単一モードレーザー光のパルス色素増幅が開発され、エネルギー幅の小さい強力パルス光が得られるようになり、超音速ジェット中の分子について、高分解能りん光励起スペクトルを測定することが可能となった。本研究では、 $\text{SO}_2$  分子の  $a^3\text{B}_1(0\ 0\ 0) - X^1\text{A}_1(0\ 0\ 0)$  バンドについて、回転およびスピン副準位への遷移を分離した高分解能スペクトルを観測し、その帰属を行った。さらに、そのいくつかの遷移については、外部磁場によるスペクトル線の分裂とシフトを観測することができた。ここでは、その実験と解析の結果を示し、孤立  $\text{SO}_2$  の三重項分子のエネルギー準位構造と性質について詳細に議論する。

## 【実験】

連続光の YAG レーザー(532nm)励起の単一モードチタンサファイアレーザー [Matisse, Sirah,  $\Delta E = 0.0001\text{ cm}^{-1}$ ] の出力をパルス YAG レーザーと三段の色素セルを用いて増幅し、線幅  $\Delta E = 0.007\text{ cm}^{-1}$  のパルス光を得た。その第二高周波を  $\text{SO}_2$  の超音速ジェットと垂直に交差し、励起された三重項  $\text{SO}_2$  分子からのりん光を、回転楕円体面反射鏡を用いて集光し、光電子増倍管で検出した。ゲート付きの光子計数器によって、レーザー光照射後  $150\ \mu\text{s}$  までの  $10$  ショット当たりのりん光強度の信号を取り出し、レーザー光の波長を変化させながら記録して、りん光励起スペクトルを観測した。

### 【結果と考察】

図1は、超音速ジェット中の  $\text{SO}_2$  分子の  $a^3\text{B}_1(0\,0\,0) - X^1\text{A}_1(0\,0\,0)$  バンドのりん光励起スペクトルを示したものである。回転定数およびスピン分裂定数はすでに Hallin らによって求められており[1]、ASYTOP プログラムを用いて各スピン副準位のエネルギーを計算した。その結果、ほとんどすべてのスペクトル線で計算値と観測値が  $0.003\text{ cm}^{-1}$  以下の誤差で一致し、確実な帰属をすることができた。

三重項状態のエネルギー準位については多くの理論的考察がなされているが、それを検証するために、いくつかのスペクトル線で、外部磁場によるシフトを測定した。その結果は  $g = 2.0023$  を仮定した計算値と良い一致を示した。 $a^3\text{B}_1$  状態の振動励起準位ではすでに高分解能スペクトルが報告され、近接する  $b^3\text{A}_2$  状態との相互作用が見出されている[2]。今後は、それらのバンドについても詳細な測定と解析を行い、励起三重項状態のポテンシャル曲線の決定や項間交差および無輻射緩和の解明を行う予定である。

ASYTOP プログラムを提供していただいた Trever Seavs 教授(ブルックヘブン研究所)と小林かおり准教授(富山大)に深く感謝する。

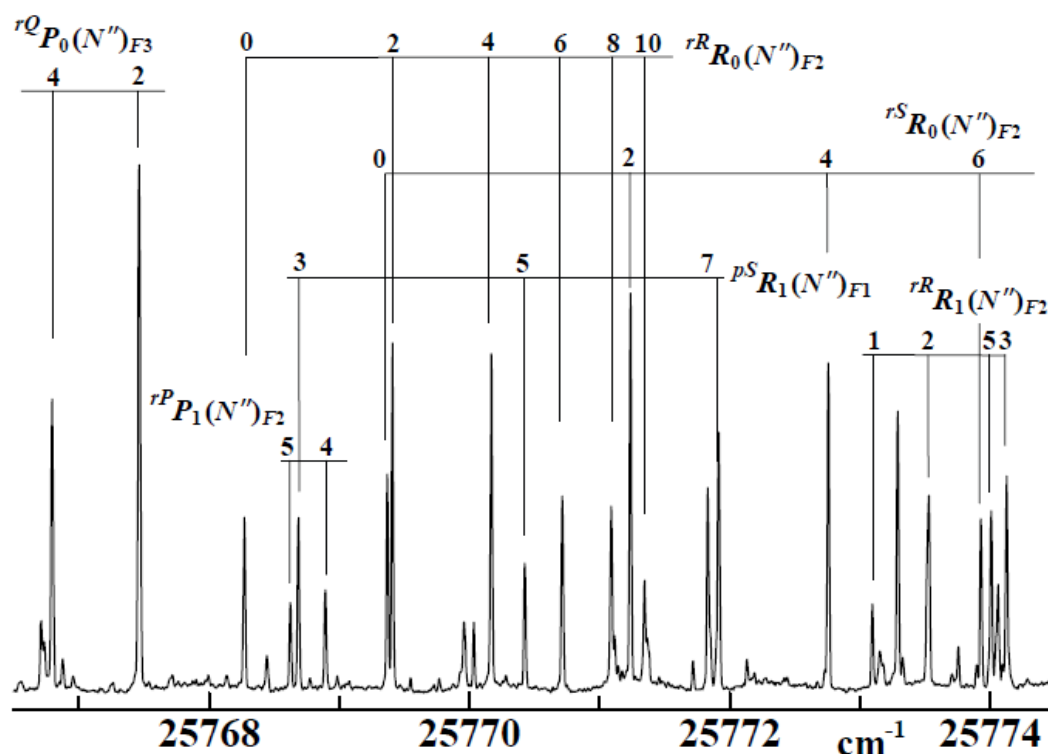


図1  $\text{SO}_2$  分子の  $a^3\text{B}_1(0\,0\,0) - X^1\text{A}_1(0\,0\,0)$  バンドのりん光励起スペクトル

[1] K.E.J.Hallin, Y.Hamada, and A.J.Merer Can. J. Phys. 54, 2118 (1976)

[2] C.-L.Huang, et. al., J. Chem. Phys. 114, 1187 (2001)

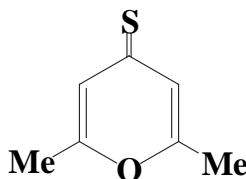
## 気体チオン分子の光物理過程

(広島大院・総合科学) 伊藤隆夫

Photophysics of a thione molecule in the vapor phase

(Hiroshima Univ.) Takao ITOH

【序】一部のチオン分子は  $S_2$  と  $S_1$  蛍光及び  $T_1$  リン光を示すことが知られている。このうち  $S_1$  蛍光は遅延蛍光と考えられている。ここでは 2,6-dimethyl-4H-pyran-4-thione (DPT) 気体の  $S_2$  と  $S_1$  蛍光、 $T_1$  リン光とこれらの励起スペクトルの温度と圧依存性を調べ、この分子の気相での分子内電子緩和過程を明らかにした。



2,6-dimethyl-4H-pyran-4-thione (DPT)

【結果と考察】図1に DPT 気体の発光と吸収スペクトルを示した。発光は  $S_2$  蛍光、 $S_1$  遅延蛍光、 $T_1$  リン光からなる。

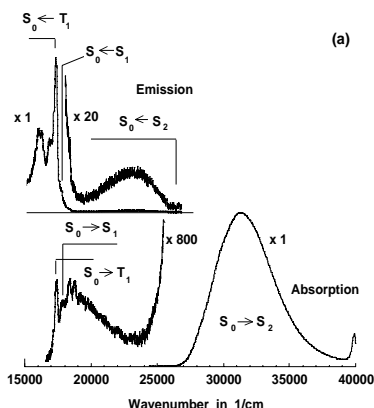


Fig. 1 Emission and absorption spectra of DPT vapor. Emission spectrum was obtained in the presence of 250 Torr perfluorethane at 80 °C.

図2に DPT 気体の発光の圧依存性を示した。図2から圧増加につれて  $S_2$  蛍光に対するリン光の相対強度が増すことが分かる。

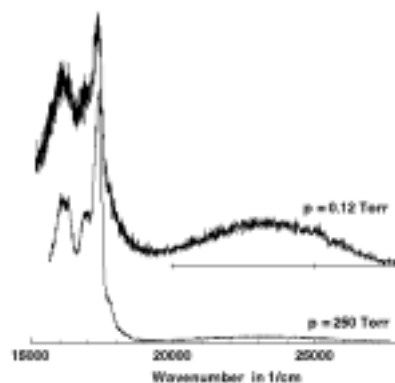


Fig. 2 Emission spectra of DPT vapor obtained by excitation at 340 nm at two different pressures at 90 °C: Upper spectrum, 0.12 Torr of pure DPT; Lower spectrum, 0.12 Torr of DPT with added 250 Torr perfluorethane.

図3に DPT 気体の発光の温度依存性を示した。この図から温度上昇と共にリン光の相対強度が減少することが分かる。図4に示したように、 $T_1$  リン光、 $S_1$  蛍光相対強度は温度上昇と共に減少するが、 $S_2$  蛍光強度はほとんど変化しない。また、発光収率の圧依存性から、 $S_1$  蛍光と  $T_1$  リン光の量子収率は圧低下と共に減少するが、 $S_2$  蛍光のそれはほとんど変化しないことが分った。

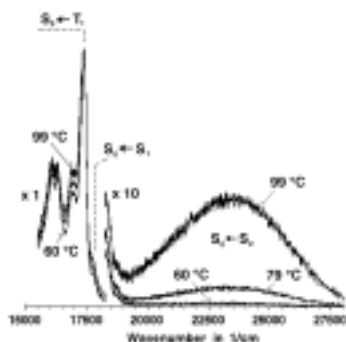


Fig. 3 Emission spectra of DPT vapor in the presence of 250 Torr perfluorohexane at different temperatures obtained by excitation into the  $S_2$  state.

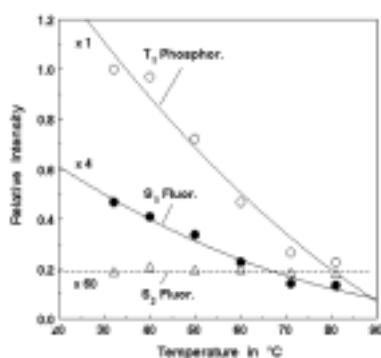


Fig. 4 Relative intensities of the  $T_1$  phosphorescence and the  $S_1$  and  $S_2$  fluorescence measured as a function of temperature. Emission intensities were measured for the sample containing 250 Torr perfluorohexane.

図5に吸収と励起スペクトルを示した。試料圧が高い場合、リン光励起と吸収スペクトルは一致するが、低圧試料のリン光と蛍光励起スペクトルは吸収と一致せず、高波数では励起スペクトル強度が減少することが分る。また、蛍光励起スペクトル形状は圧にあまり依存しない。つまり低圧では  $T_1$  リン光と  $S_2$  蛍光収率は励起エネルギー上昇と共に減少し、高圧では  $S_2$  蛍光収率だけが減少する。

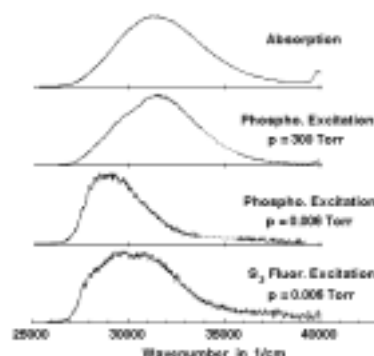


Fig. 5 Corrected excitation spectra of DPT vapor in the  $S_2 \leftarrow S_0$  excitation region with and without added buffer gas obtained by monitoring the  $S_2$  fluorescence and  $T_1$  phosphorescence at 60 °C, along with the absorption spectrum.

以上の観測結果からこの分子の緩和は、速い  $S_2 \rightarrow S_1$  内部転換とそれに続く  $S_1 \rightarrow T_1$  項間交差、 $T_1$  内の振動緩和、温度に依存する  $T_1 \rightarrow S_0$  項間交差により解釈できることが分った。この分子の  $S_2$  蛍光はアズレンなどの  $S_2$  蛍光と同じ直接的蛍光で、温度や圧依存性はほとんど示さない。

【文献】T. Itoh, *J. Photochem. Photobiol. A*, 242 (2012) 28.

## 4P025

CR-CC(2,3)法による  $\text{Au}_8^-$  クラスター上のメタノール空気酸化に関する理論研究  
(ミシガン州立大<sup>1</sup>, 分子研<sup>2</sup>, 計算センター<sup>3</sup>, 京大・ESICB<sup>4</sup>) Jared Hansen<sup>1</sup>, 江原正博<sup>2,3,4</sup>, Piotr Piecuch<sup>1</sup>

Aerobic oxidation of methanol on  $\text{Au}_8^-$  cluster by the CR-CC(2,3) and DFT calculations  
(Michigan State Univ.<sup>1</sup>, IMS<sup>2</sup>, RCCS<sup>3</sup>, ESICB<sup>4</sup>) Jared Hansen<sup>1</sup>, Masahiro Ehara<sup>2,3,4</sup>, Piotr Piecuch<sup>1</sup>

【序】担持金属微粒子は様々な触媒反応に利用されているが、高分子(PVP)に担持された金ナノ微粒子では、アルコールの酸化反応が温和な条件で進行する。この反応を解析するためにAuクラスターの電気陰性度やPVPの効果を検討し、 $\text{Au}_8^-$ や $\text{Au}_{20}^-$ をモデルとして、これまでに密度汎関数法(DFT法)を用いて反応のメカニズムを研究してきた。M06 汎関数は金クラスターの構造安定性について信頼性の高い結果を与えることが報告されているが、金属微粒子の反応について信頼性できるのか、必ずしも明確でない。そこで、擬縮重な状態も記述できるCR-CC(2,3)法を用いて、 $\text{Au}_8^-$ におけるメタノールの酸化反応について検証した。また、MP2法を外挿法として用い、大規模基底関数系によるCoupled Cluster法を近似する計算方法を検討した。Global Hybrid, pure GGA, 分散力補正などの汎関数について検討を行った。

【理論計算】CR-CC(2,3)法に基づいて、 $\text{Au}_8^-$ を理論モデルとして、メタノールの完全酸化反応に関する理論研究を行った。スキーム1で示される反応経路を計算した。この際、分子構造はDFT(M06)で最適化した構造を用いた。CR-CC(2,3)法のエネルギーは(1)式で与えられる。CR-CC(2,3)の参照関数としてはRoothaanによる正準化軌道を用いた。

$$E_0 = \langle \Psi_0 | H e^{T^{(A)}} | \Phi \rangle / \langle \Psi_0 | e^{T^{(A)}} | \Phi \rangle, E_0(2,3) = E_0^{CCSD} + \delta_0(2,3)_L, \delta_0(2,3)_L = \sum_{\substack{i < j < k \\ a < b < c}} l_{ijk}^{abc} m_{abc}^{ijk} \quad (1)$$

大規模基底関数系(BS2)のCR-CC(2,3)は計算コストが非常に高いので、(2)式のとおりBS2のCCSD計算と比較的小規模の基底関数系(BS1)に基づく計算を行った。ここで、CR-CC(2,3),DはfullのCR-CC(2,3)計算であり、CR-CC(2,3),Aは近似を加えた方法で、CCSD(2)<sub>T</sub>と等価な理論である。

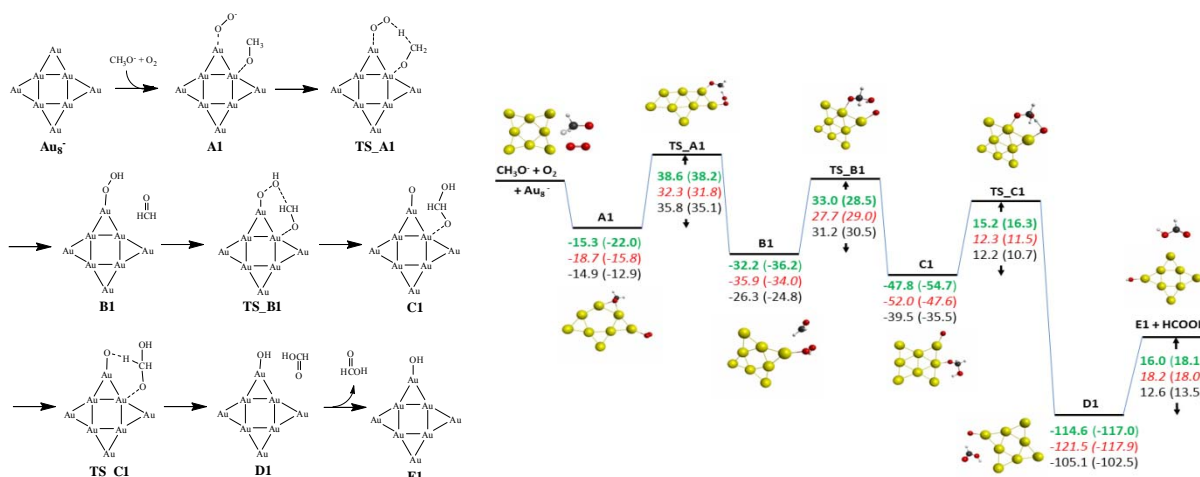
$$E(\text{CR-CC}(2,3),X/\text{BS2}) \cong E(\text{CCSD}/\text{BS2}) + [E(\text{CR-CC}(2,3),X/\text{BS1}) - E(\text{CCSD}/\text{BS1})] \quad (X=A,D) \quad (2)$$

また、大規模基底関数系によるCoupled Cluster法の計算値を、比較的小規模の基底関数系の計算から式(3)を用いて外挿する方法を検討した。

$$E(\text{CC}/\text{BS2}) \cong E(\text{CC}/\text{BS1}) + [E(\text{UMP2}/\text{BS2}) - E(\text{UMP2}/\text{BS1})] \quad (3)$$

DFTの汎関数はM06以外に、Global HybridとしてB3LYP, M06-L, pure GGAであるBP86とTPSS、および分散力補正を行ったB97-Dを検討した。

【結果と考察】図1にCR-CC(2,3),D法によるエネルギー・ダイアグラムをDFT(M06, B3LYP)の結果と比較する。図2には全ての中間体と遷移状態に関する計算結果のCR-CC(2,3)エネルギーからの平均誤差(MUE)と非平行誤差(NPE)を示す。CR-CC(2,3)の結果は、DFT(M06)による理論計算の結果をサポートしており、反応は発熱的に進行し、律速段階は反応初期の酸素分子による水素の引き抜きの過程である結果が得られた。DFT(M06)との平均誤差は2.8 kcal/molであり、極めて一致がよいことが分かる。同様にCCSDやCR-CC(2,3),Aとの平均誤差も2 kcal/mol程度である。一方、B3LYPの結果は非常に異なっており、平均誤差は12.0 kcal/molである。pure GGAでは活性化エネルギーを極めて小さく見積もり、BP86やTPSSは平均誤差が7.0 kcal/mol程度である。分散力の効果を補正したB97-Dを用いると、この活性化エネルギーの過小評価が軽減されることが分かる。



スキーム 1.  $\text{Au}_8^-$ クラスターにおけるメタノールの酸化反応

図 1.  $\text{Au}_8^-$ クラスターにおけるメタノールの酸化反応のエネルギー図  
CR-CC(2,3) (緑), M06 (赤), B3LYP (黒)

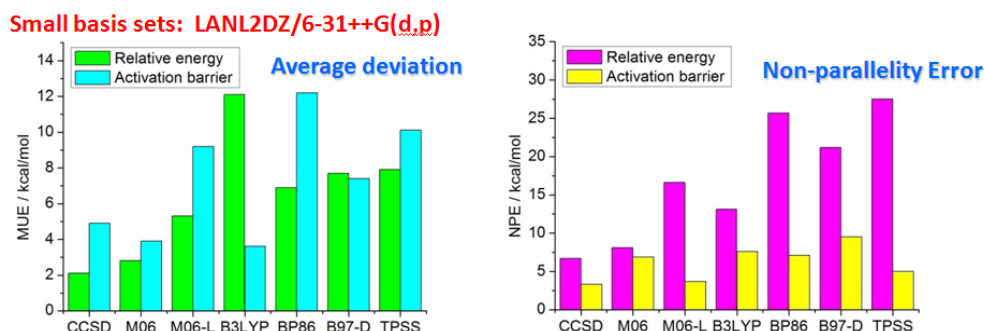


図 2.  $\text{Au}_8^-$ クラスターにおけるメタノールの酸化反応における CR-CC(2,3)計算からの平均誤差(MUE)と非平行誤差(NPE)

金クラスターの構造論では、収束した結果を得るためには大規模な基底関数系が必要であることが指摘されてきた。従って、大規模基底関数系の計算による評価を行い検証する必要がある。大規模基底関数系による CR-CC(2,3)計算と CCSD や DFT 計算の結果を同様に比較した。この際、(2)式を用いて大規模基底関数系の CR-CC(2,3)エネルギーを計算した。今回検討した汎関数では Global hybrid (M06, B3LYP) が良い一致を示した。詳細については当日発表する。

さらに大規模基底関数系の Coupled Cluster のエネルギーを、計算コストの低い方法で評価するために、MP2 法によって外挿する(3)式を検討した。代表的な結果を表1に示す。CCSD エネルギーに対して、CCSD/UMP2法では平均誤差は2.3kcal/molと極めてよい一致を示した。さらにCR-CC(2,3)エネルギーをCR-CC(2,3)/UMP2 および CCSD(2)<sub>T</sub>/UMP2 で評価した値も非常に良い結果を与えている。これらの結果から、本方法が数 kcal/mol の精度で大規模基底関数系の高精度計算 (Coupled Cluster など) に対してよく近似できることを示した。

表 1. MP2 による外挿法(式(3))と正確な値との比較(kcal/mol)

|     | CCSD<br>CCSD/UMP2 | CR-CC(2,3)<br>CR-CC(2,3)/UMP2 | CR-CC(2,3)<br>CCSD(2) <sub>T</sub> /UMP2 |
|-----|-------------------|-------------------------------|--|
| MUE | 2.3               | 2.4                           | 3.4                                      |
| NPE | 7.4               | 7.5                           | 7.9                                      |

J.A. Hansen, M. Ehara, P. Piecuch, "Aerobic Oxidation of Methanol to Formic Acid on  $\text{Au}_8^-$ : Benchmark Analysis Based on Completely Renormalized Coupled-Cluster and Density Functional Theory Calculations", submitted for publication.



## 多核金クラスター錯体の光学的性質に関する理論的研究

(阪大院・理) ○林祥生, 多田幸平, 坂田晃平, 北河康隆, 川上貴資, 山中秀介, 奥村光隆

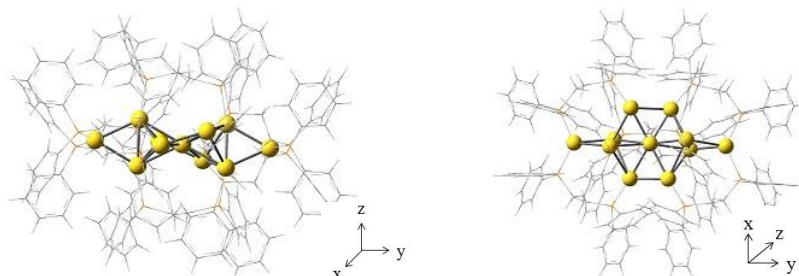
## Theoretical study for optical properties of polynuclear gold cluster complexes

(Osaka Univ.) ○Sachio Hayashi, Kohei Tada, Kohei Sakata, Yasutaka Kitagawa, Takashi Kawakami, Shusuke Yamanaka, Mitsutaka Okumura

【序】金ナノ粒子や金ナノクラスターは、特有の触媒特性や光学的性質を持つことから盛んに研究されている物質である。金ナノ粒子は高い発色性を有することから触媒、センサーやプローブなどの応用に使用されている。

多核金クラスターは核数や立体構造によって光学的・電子的性質が大きく変化することが知られており、立体構造を選択的に合成するためにしばしば多座配位子が用いられている。

$\text{Au}_{11}$  クラスターは  $\text{Au}$  コアを  $\text{Au}_{10}$  が囲んだ球型のクラスター構造が多く報告されているが[1],  $\text{Au}_2(\text{dppe})\text{Cl}_2$  ( $\text{dppe}$ =1,2-bis(diphenylphosphino)ethane,  $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{PPh}_2$ ) から生成される  $[\text{Au}_{11}(\text{dppe})_6]^{3+}$  錯体は 12 配位  $\text{Au}_{11}$  クラスターを持ちそのクラスター構造は今までの球型とは違い  $[\text{Au}_9 \text{ コア} + \text{Au}_2 \text{ エキソ}]$  型の構造をしている (図 1) [2]。また,  $[\text{Au}_{11}(\text{dppe})_6]^{3+}$  錯体は 663 nm に強い吸収スペクトルと, 460 nm と 390 nm に弱い吸収スペクトルを持つ (図 2)。これは球型の  $\text{Au}_{11}$  クラスターには見られなかった光吸収特性である。そこで  $[\text{Au}_{11}(\text{dppe})_6]^{3+}$  錯体の新たなクラスター構造と光学的性質の関係には非常に興味を持たれ、量子化学計算によってこの関係を検討した。

図 1.  $[\text{Au}_{11}(\text{dppe})_6]^{3+}$  錯体の構造

【計算】計算手法には hybrid 密度汎関数 B3LYP を使用した。励起状態を検討するために、時間依存密度汎関数法 (TD-DFT) を実行した。基底関数は  $\text{Au}$  に対して LANL2DZ を用い、配位子に 4-31G を用いた場合 (基底関数 I) と,  $\text{H}$ ,  $\text{C}$  に対して 6-31G,  $\text{P}$  に対して 6-31+G\* を組み合わせて用いた場合 (基底関数 II) で計算した。溶媒効果には PCM モデルを用い,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  を雰囲気条件とした。分子の吸収ペクトルは基底状態の構造最適化を行った後に TD-DFT によって励起状態計算を行うことで求めた。計算プログラムには GAUSSIAN09 を用いた。

表 1. 用いた基底関数

|         | Au      | H     | C     | P       |
|---------|---------|-------|-------|---------|
| 基底関数 I  | LANL2DZ | 4-31G | 4-31G | 4-31G   |
| 基底関数 II | LANL2DZ | 6-31G | 6-31G | 6-31+G* |

【結果と考察】TD-DFT 計算によって得られた結果は、基底関数 I，II いずれの場合も実験の吸収スペクトルの形を定性的に再現できている（図 2）。基底関数 I に比べ II の方が吸収スペクトルは長波長側にシフトし、より実験値に近い励起エネルギーを示した。

電子遷移の軌道の寄与を調べることで、実験値に見られた 663 nm の吸収は HOMO→LUMO 電子遷移が 97% 寄与していることが分かり、その電子状態から metal to metal charge transfer (MMCT) が主に関与していることが分かった（図 3）。460 nm の吸収も MMCT であることが分かった。390 nm の吸収は主に MMCT が関与しているが、配位子のフェニル基への電子遷移も僅かに関与することが分かった。HOMO→LUMO 電子遷移は短波長側の 460 nm や 390 nm の吸収にも大きく寄与していることから、フロンティア軌道のエネルギーギャップが可視光吸収スペクトル全体に関与してくることが示唆される。溶媒効果を考慮した場合の吸収スペクトルは若干長波長側にシフトした。

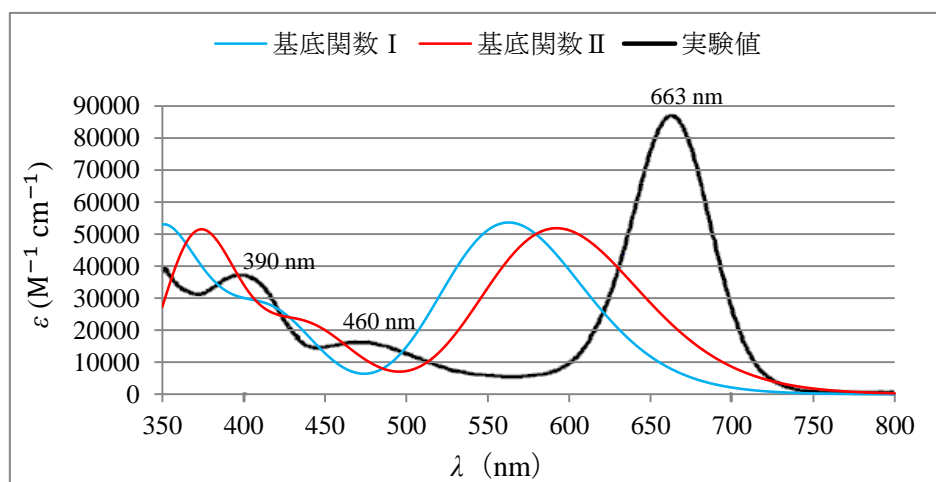


図 2. 吸収スペクトル

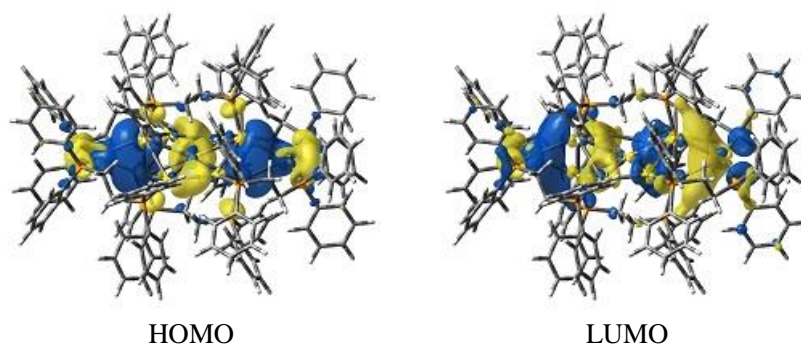


図 3. フロンティア軌道の電子状態

#### 【参考文献】

- [1] P. Bellon, M. Manassero, M. Sansoni, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1972, 1481.
- J. M. M. Smits, J. J. Bour, F. A. Vollenbroek, P. T. Beurskens, *J. Crystallogr. Spectrosc. Res.* 1983, **13**, 355.
- W. Bos et al., *J. Organomet. Chem.* 1986, **307**, 385.
- R. C. B. Copley, D. M. P. Mingos, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1996, 479.
- [2] Y. Shichibu, Y. Kamei, K. Konishi, *Chem. Commun.* 2012, **48**, 7559.

# Tip-enhanced Raman Spectroscopic study of local structures of epitaxial graphene grown on SiC

(Kwansei Gakuin University) Sanpon Vantasin, Toshiaki Suzuki, Yasunori Kutsuma, Koji Ashida, Tadaaki Kaneko, Yukihiro Ozaki

Epitaxial graphene synthesized by sublimation of silicon atom from SiC has been considered as a promising material for electronic applications. It has many astonishing properties such as unique band gap, high charge mobility, and large graphene sheet. However, local structures on graphene sheet such as ridges and cliffs can greatly affect these properties. In this study, we used atomic force microscopy (AFM) and tip-enhance Raman spectroscopy (TERS) to investigate these local nanostructures. TERS is a technique that utilizes interaction between laser and metal tip to give near-field enhancement of Raman signal. With spatial resolution surpassing the diffraction limit of excitation laser, graphene local nanostructure can be precisely studied.

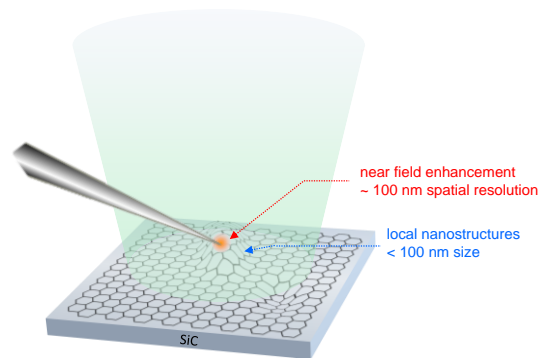


Fig. 1 Schematic illustration of TERS measurement on graphene local nanostructures.

The graphene samples used in this study were synthesized by heating C-terminated 4H-SiC(000 $\bar{1}$ ) to 1800 °C for 15 minutes. TERS measurement were done with top-illumination top-collection setup using bulk Ag tip (~75 nm tip radius) and 514 nm excitation laser.

AFM images of synthesized epitaxial graphene show ridge and cliff nanostructures with height up to ~10 nm. In the areas apart from these structures, graphene sheet is extremely flat (< 1 nm height variation). The non-flat

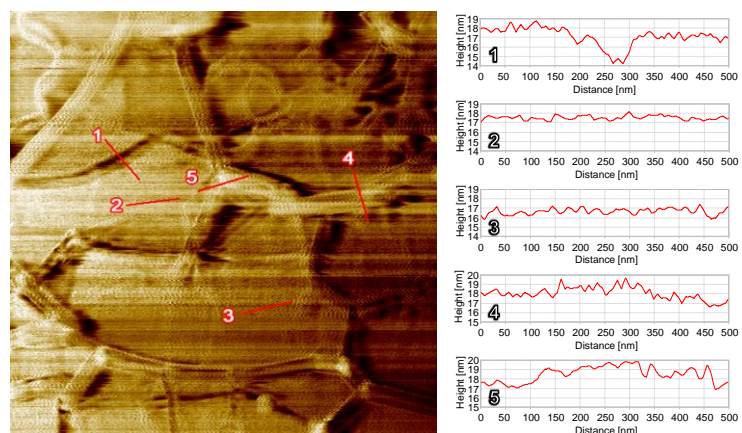


Fig. 2 AFM image of graphene grown on SiC and line profiles with corresponding paths.

structures arose from unequal shrinkage between SiC and graphene while cooling down from synthesizing temperature to room temperature [1]. This is due to the difference in thermal expansion coefficient between SiC and graphene [2].

Fig. 3 demonstrates series of TERS measurements on graphene ridge nanostructure. Since all G' peaks of TERS spectra has Gaussian shape and FWHM in  $17 - 28 \text{ cm}^{-1}$  range, we can determine that graphene over this nanostructure is single layer. For the points on ridge structure, the position of G' peaks in TERS spectra clearly shifts ( $\sim 9 \text{ cm}^{-1}$ ) to lower wavenumber. This denotes tensile strain of graphene at those points [3]. In Raman spectra this shift is far less obvious, because the distance between each point is too small for normal Raman to resolve. Thus, signal from nearby area is averaged out as the spatial resolution is not enough. We also studied other sub-micrometer size and nanometer size structures using this scheme. The results are similar, as TERS can specifically probe each structure while normal Raman only provides average spectra of the area.

From these results, we demonstrate that graphene grown on SiC has inhomogeneous strain even in nanoscale and TERS is a powerful tool to investigate this characteristic.

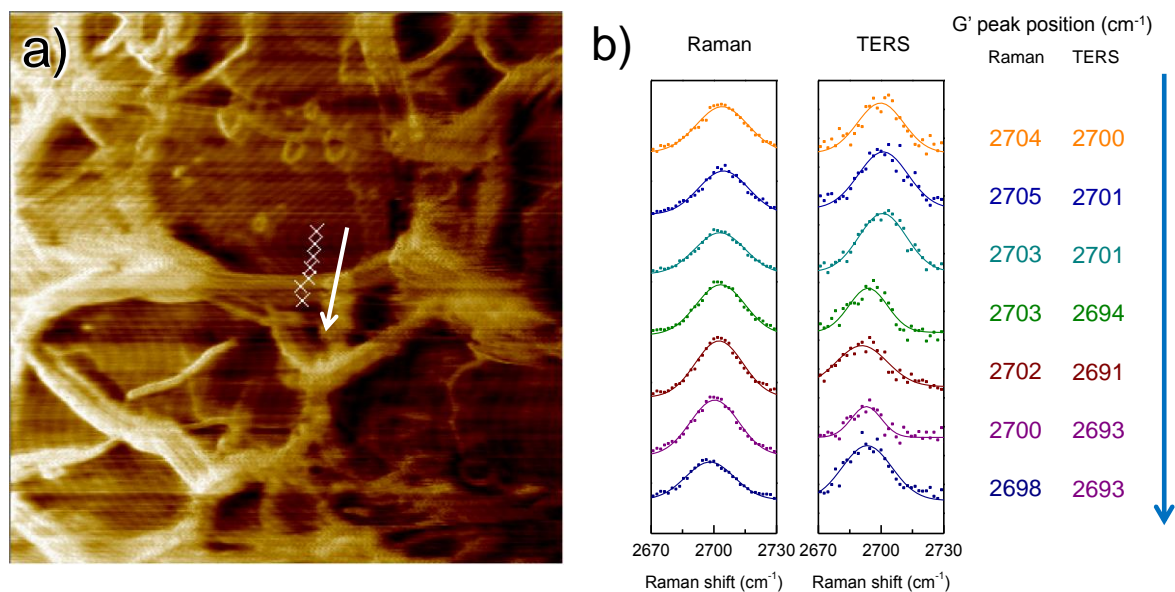


Fig. 3 (a) TERS measurement points shown in AFM image. (b) G' peak of Raman and TERS spectra acquired from points in (a).

- [1] Ferralis, N. *et al.* C. Evidence of Structural Strain in Epitaxial Graphene Layers on 6H-SiC(0001). *Phys. Rev. Lett.* **101**, 156801 (2008).
- [2] Röhrl, J. *et al.* Raman spectra of epitaxial graphene on SiC(0001). *App. Phys. Lett.* **92**, 201918 (2008).
- [3] Mohiuddin, T. M. G. *et al.* Uniaxial strain in graphene by Raman spectroscopy: G peak splitting, Grüneisen parameters, and sample orientation. *Phys. Rev. B* **79**, 205433 (2009).



## 4P028

カーボンナノチューブ-金ナノ粒子系の顕微ラマン分光と顕微過渡吸収分光  
(関西学院大学・理工) ○坂口卓也, 玉井尚登

Space-resolved Raman and transient absorption microscopy of carbon  
nanotube-gold nanoparticle systems

(KwanseiGakuinUniv) ○Takuya Sakaguchi, Naoto Tamai

【序】カーボンナノチューブ(carbon nanotube ; CNT)は電子アクセプターとして電子ドナーから受け取った電子を電極へ伝えることが報告されており, 半導体のみの場合と比べて光変換効率が高いことが報告されており[1], それを利用した太陽電池などへの応用が期待されている。一方, 金ナノ粒子は形状や周囲の環境で吸収が変化する局在表面プラズモン(LSPR: Localized Surface Plasmon Resonance)を持つ。半導体 - 金ナノ粒子系の複合体では電子移動が起こることが報告されている。CNT と金ナノ粒子の複合体を作製することで金ナノ粒子から CNT に電子移動が起これば, 様々な応用が期待される。本研究では CNT - 金ナノ粒子複合体を作製すると共に, LSPR と CNT 間の相互作用, およびダイナミクスを空間分間ラマン分光および顕微過渡吸収分光を用いて評価する事を目的として実験を行った。

【実験】塩化金(III)エタノール溶液を 50 °C で乾燥させた CNT に加え, 30 分間超音波し十分に分散させた後, 120 時間攪拌を行った。その試料をエタノールで数回洗浄し遠心分離して沈殿を取り出した(試料 A)。別の試料では CNT をポリマーでコートした後, 減圧下で乾燥させ, 金ナノ粒子溶液を加え, 超音波と攪拌を 30 分間 3 回行った後, 24 時間攪拌したものを水で洗浄し遠心分離により沈殿を取り出した(試料 B)。これらの試料を透過型電子顕微鏡(TEM)で構造解析し, これらの試料について顕微ラマン分光を用いて評価を行った。顕微過渡吸収分光は, Cavity-dump フェムト秒 Ti:sapphire レーザーの基本波 800 nm を励起光とし, フォトニック結晶ファイバーで得た近赤外白色光をプローブ光とし試料の測定を行った。

【結果と考察】まず, 作製した試料についての TEM 像を示す(図 1)。

試料 A では TEM 像より CNT 上に金ナノ粒子が生成していることが分かる。これは塩化金(III)がエタノール中で  $\text{AuCl}_4^-$  の錯体を形成して CNT と化学反応を起こすことで, 金ナノ粒子が生成したものと考えられる[2]。さらにその試料では LSPR の吸収(580 nm 付近)を観測した。金ナノ粒子は数 nm のものから数百 nm のものが確認された。以上より, CNT が還元剤として振る舞い, 金ナノ粒子

が生成した。それに対して CNT をポリマーでコートし選択的に内部に金ナノ粒子を入れるために行った実験では, TEM 像より金ナノ粒子が外側にのみ付着していたことが分かった。今

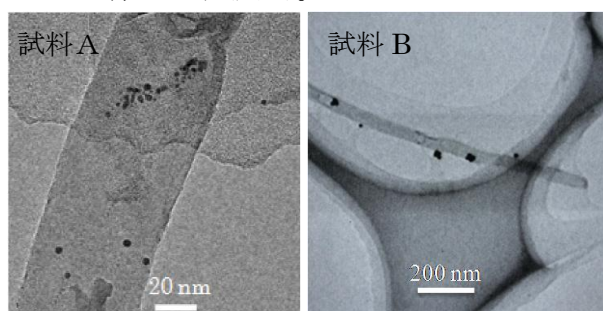


図 1. 金ナノ粒子 の付着した試料 A  
と試料 B の TEM 像

回使用した CNT は内部に弁のような構造を持つため、金ナノ粒子を内包することができなかった。ポリマーをコートすることで金ナノ粒子の外側への付着は、ポリマーでコートしていないものと比べて、金ナノ粒子の付着が少ないことが分かったが、完全に外側への金ナノ粒子の付着を防ぐのはポリマーのみでは難しいことが分かった。

試料 A について、顕微ラマン分光の結果を図 2 に示す。

マッピング像から試料 A では欠陥構造由来のシグナルである D バンド( $1350\text{ cm}^{-1}$  付近)が  $\text{sp}^2$  の伸縮振動由来の G バンド( $1580\text{ cm}^{-1}$  付近)よりも大きい値を示した(図 2(a)の丸部分)。塩化金(III)と CNT が化学反応し金ナノ粒子が生成する際、 $\text{sp}^2$  混成軌道が切れるため、欠陥構造の増加が観測された[3]。

試料 B について、顕微ラマン分光の結果を図 3 に示す。試料 A とは異なり D バンドの増加が観測されなかった。以上の結果より、試料 B の金ナノ粒子の付着は試料 A とは違い化学結合ではなく、単に付着しているだけであることがわかる。

図 4 に顕微過渡吸収分光を用いて測定した多層グラフェンの近赤外過渡吸収ダイナミクスの結果を示す。フィッティングの結果から electron-phonon coupling による  $0.1\text{ ps}$  の早い成分と phonon-phonon coupling による  $1.4\text{ ps}$  の遅い成分が観測された。

Au-CNT の顕微過渡吸収の結果についても報告する予定である。

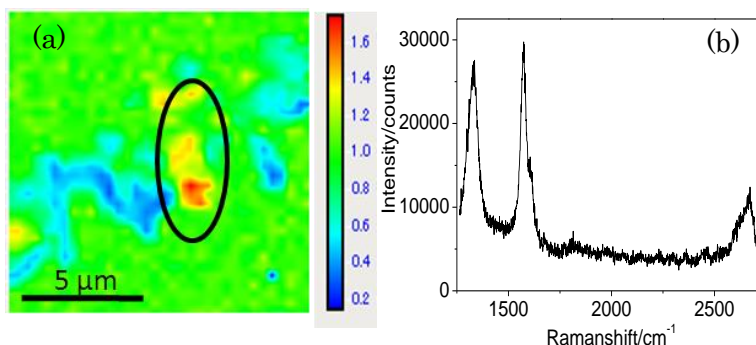


図 2. 試料 A の(a) D バンド/G バンドの強度比のラマンマッピング, (b) D ピークの大きい領域のラマンシグナル

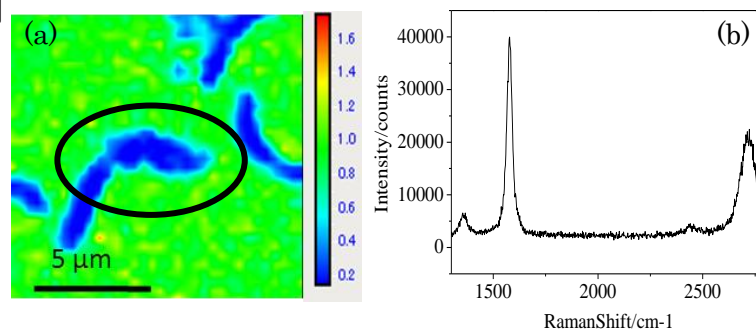


図 3. 試料 B の (a) D バンド/G バンドの強度比のラマンマッピング, (b) ラマンシグナル(図 3. (a)の丸部分)

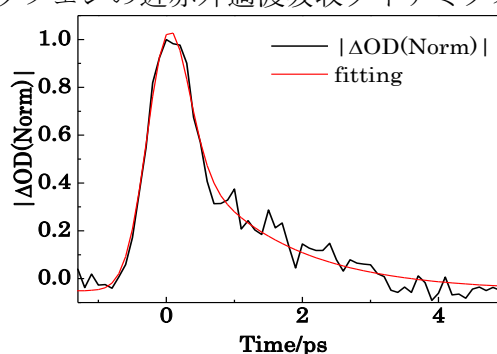


図 4. 多層グラフェンの  $1200\text{ nm}$  における顕微過渡吸収ダイナミクス

#### 【参考文献】

- [1] B. Farrow, P. V. Kamat, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131**, 11124–11131.
- [2] S. M. Kim, K. K. Kim, Y. W. Jo, M. H. Park, S. J. Chae, D. L. Duong, C. W. Yang, J. Kong, Y. H. Lee, *ACS Nano.*, 2011, **5**, 1236–1242.
- [3] H. Zhang, H. Song, X. Chen, J. Zhou, *J. Phys. Chem. C.*, 2012, **116**, 22774–22779.



## ポンプ・プローブ分光法による

## 量子ドットの励起子スピン緩和ダイナミクス

(関西学院大・理工) ○田原 一彬, 奥畑 智樹, 玉井 尚登

Exciton spin dynamics in Quantum dots by pump-probe spectroscopy

(Kwansei Gakuin Univ.) ○Kazuaki Tahara, Tomoki Okuhata

Naoto Tamai

【序】半導体量子ドット(QDs)の量子スピン特性は、スピントロニクスや量子コンピュータなどの新たなデバイスへの応用が可能であり、近年非常に注目されている[1]。QDsのスピン特性は円偏光の光励起により容易に偏極させることが可能であり、さらにQDsのスピン緩和プロセスは三次元の量子閉じ込めによって大きく影響を受けるため、スピン緩和寿命はQDsのサイズや形状を変えたり、core-shell型構造にすることによって異なる特徴を見せることが知られている[2, 3]。CdSe ナノ結晶におけるキャリア特性のサイズ依存性は1990年代から研究が始められているが、MBEで作製したQDsに比べてコロイド合成したQDsのスピンダイナミクスは研究報告例が非常に少ない。そこで本研究ではコロイド合成したQDsのスピン緩和過程の解明を目指し、まずオレイン酸で保護したCdSe QDsを合成した。また合成した量子ドットを円偏光ポンプ・プローブ過渡吸収分光システムを組み立て、スピン緩和ダイナミクスを測定しサイズ依存性を調べたので報告する。

【実験】オレイン酸を保護剤としてサイズの異なる3つのCdSe QDs (3.3 nm, 3.9 nm, 4.6 nm)を合成した。QDsの励起子スピン緩和は励起子微細構造の中における励起子遷移として理解することが出来るため、Optical Parametric Amplifier (OPA)を用いて状態選択励起による円偏光ポンプ・プローブ分光測定(図1)を室温下で行った。また観測光にはD<sub>2</sub>Oセルを通して白色光にしたものを使用した。励起光と観測光はそれぞれアクロマティックλ/4波長板を用いて偏光特性を右回り円偏光および左回り円偏光にした。ここで測定は励起光と観測光の両方を同じ偏光条件で行ったものと、異なる偏光条件で行ったものの二回ずつをそれぞれのサンプルで行った。それらのダイナミクスの和をとることでキャリアダイナミクス、差をとることでスピンドイナミクスを得た。

【結果と考察】図2は粒径3.9 nmのCdSe QDにおいてポンプ光とプローブ光が同じ方向の円偏光で行った結果と異なる方向の円偏光で行った結果

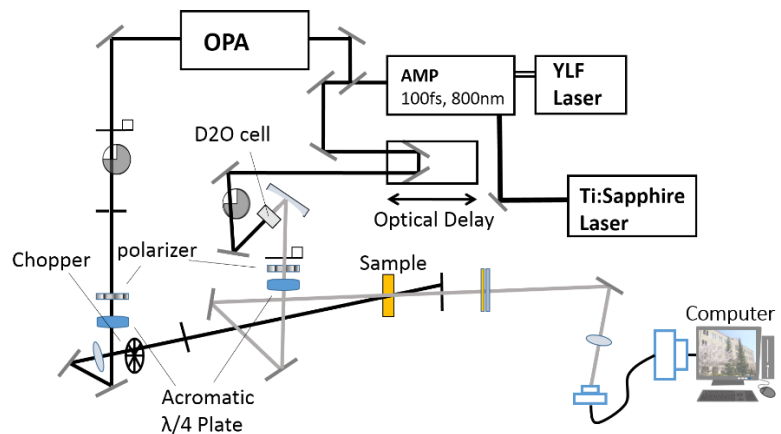


図1. 円偏光過渡吸収分光測定系

を示している。実験の観測波長はすべて QDs の 1S(h)-1S(e)ピークで行い、励起光強度は複数励起子過程の影響を防ぐためすべて 10  $\mu$ W で測定した。また図 3 に粒径 3.9 nm の CdSe QD のキャリアダイナミクスとスピンドイナミクスを示している。スピンドイナミクスは全てのサンプルにおいて二成分の指数関数で解析出来る事が確認され、速い緩和成分の寿命はそれぞれ 0.31 ps, 0.38 ps および 1.68 ps となった。この結果より速い成分の寿命は、サイズが大きくなるにつれて増加していることが確認された(図 4)。CdSe QDs では強い量子閉じ込め効果によって光励起に伴い、励起子が生成される。このとき 1S-1S 励起における励起子状態は電子-正孔交換相互作用や結晶構造の異方性により、励起子微細構造と呼ばれる 8 つの微細構造からなる励起子状態を形成する。励起子スピン緩和はこの励起子微細構造内での緩和過程であると考えられ、速い緩和成分は QDs の強いスピン-軌道相互作用に起因し、遅い緩和成分は電子-正孔相互作用に起因する励起子スピン緩和過程であると考えられている[3]。したがって QDs のサイズを小さくすると空間的な電子と正孔の波動関数の重ね合わせが増加し、高い電子-正孔交換相互作用が励起子微細構造に寄与したため、遅い緩和成分が支配的になったためであると考えられる。これらの結果から得られた傾向は過去に報告された傾向とほぼ同じであり、今回組み立てた系がコロイド法で合成した QDs のスピンドイナミクス測定において有効であることが示唆された。学会当日においては他の CdSe ハイブリットナノ構造体におけるスピン緩和ダイナミクスについても報告する予定である。

#### 【参考文献】

- [1] D. Loss and D. P. DiVincenzo, *Phys. Rev. A*, **57**, 120 (1998).
- [2] G. D. Sholes et al. *Accounts*, **42**, 1037-1046, (2009).
- [3] Hong Ma et al. *J. Phys. Chem. A*, **116**, 2018-2023, (2012).

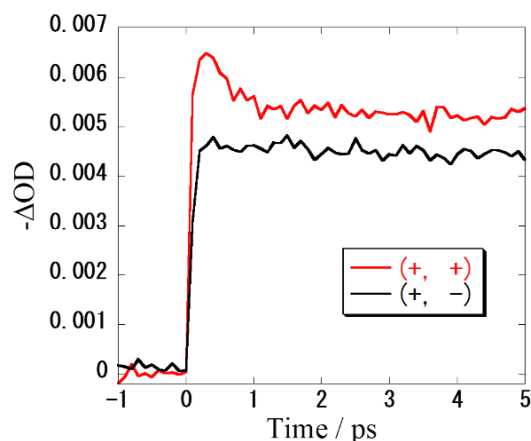


図 2. CdSe QD (3.9nm)における二つの偏光条件での 1S ブリーチダイナミクス

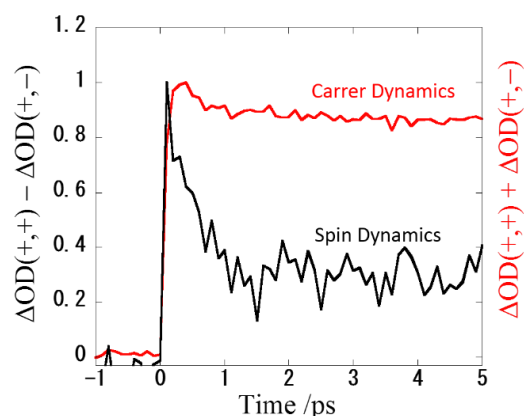


図 3. CdSe QD (3.9nm)における 1S ブリーチのキャリアダイナミクスとスピンドイナミクス

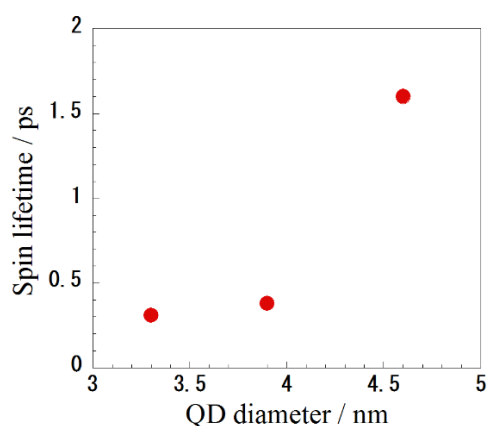


図 4. 粒径の異なる CdSe QD における速い緩和成分のスピン緩和寿命

時間発光分光と単一微粒子分光による SiC 熱分解グラフェン上

CdTe 量子ドットの励起子ダイナミクス

(関西学院大院・理工) ○廣瀬拓哉, 平井孝佳, 奥畑智貴, 久津間保徳, 金子忠昭,  
玉井尚登

Exciton dynamics of CdTe QDs on epitaxial graphene by time-resolved laser  
spectroscopy and single particle spectroscopy.

(Kwansei Gakuin University) ○Takuya Hirose, Takayoshi Hirai, Tomoki Okuhata,  
Yasunori Kutsuma, Tadaaki Kaneko, Naoto Tamai

【序論】近年グラフェン複合体に関する研究が盛んに行われているが、1 層グラフェンを作製することは課題であり、またグラフェンと量子ドット (QDs) との相互作用においてエネルギー移動または電子移動の議論がある。この移動過程を明らかにするために、本研究ではまず 1 層グラフェンを SiC 熱分解法を用いて作製し、ラマン分光により評価を行った。次に時間発光分光によりグラフェン上の CdTe QDs の励起子ダイナミクスを解析し、Förster 型のエネルギー移動式を用いて相互作用の評価を行った。またグラフェン上 CdTe QDs の単一微粒子発光挙動、グラフェン-QDs 間の距離制御による励起子ダイナミクスの解析も報告する。

【実験】グラフェンは超高真空・高温加熱炉を用いて on-axis 4H-SiC (0001) Si 面を TaC 増肉内でエピタキシャル成長して得た。グラフェンの層数と均一性の評価は共焦点顕微鏡を用いた空間分解ラマン分光によって行った。CdTe QDs の合成は V. Kloper *et al.* と N. Gaponik *et al.* の手法を参考にした[1, 2]。グラフェン上の CdTe QDs のピコ秒時間発光分光測定によりその励起子ダイナミクスを調べた。また、単一微粒子分光によりガラス基板、グラフェンおよびグラファイト上の CdTe QDs の発光挙動を調べ、比較と考察を行った。

【結果と考察】グラフェン表面のラマンマッピングから 2D バンドの半値全幅 (FWHM)  $60\text{ cm}^{-1}$  以下の領域が 99%以上確認できた。Si 面上のグラフェン層数と 2D-FWHM に関係があることが知られており[3], それを参考にすると、1~2 層のグラフェン領域 (FWHM  $65\text{ cm}^{-1}$  以下) が基板全面にできていることが分かった。

発光寿命測定においてグラフェンやグラファイト上の CdTe QDs (粒径  $3.8\text{ nm}$ ) では SiC やガラス上の QDs と比べ早い緩和成分が見られた (図 1)。解析の結果、この早い緩和成分はそれぞれ  $49\text{ ps}$  と  $32\text{ ps}$  であり、エネルギー移動の緩和モデルと比

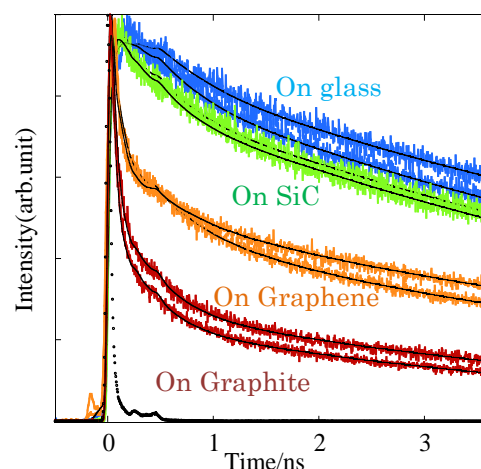


図 1 各基板上での QDs の励起子発光ダイナミクス (観測波長  $614\text{ nm}$ )

較を行った。グラフェンのような 2 次元表面にエネルギー移動する場合、その成分  $\tau_{ET}$  はドナーの寿命  $\tau_D$ 、分子間距離  $R$ 、臨界移動距離  $R_0$  を用いて次式で表される[4]。

$$\tau_{ET} = \tau_D \left( \frac{R}{R_0} \right)^4, \quad R_0 = \left[ 0.225 \frac{cn^2}{(2\pi)^2 \omega_F k_F} Q \lambda^2 \right]^{\frac{1}{4}}$$

$c$  は光速、 $n$  は媒体の屈折率、 $\omega_F$  は角振動数、 $k_F$  はフェルミベクトル、 $Q$  は量子収率、 $\lambda$  はドナーの発光スペクトルである。この式を用いてエネルギー移動成分の算出を行うと、グラフェン上では 60 ps、グラファイト上では 54 ps と求まり、実験値と近い値を示した。この結果は CdTe QDs からグラフェンおよびグラファイトにエネルギー移動していることを示唆している。また CdTe QDs の単一微粒子測定ではガラス上、グラファイト上の両方で発光状態 (on) と非発光状態 (off) を繰り返すブリンキングが確認された (図 2a,b)。50 個の QDs を解析すると、グラファイト上では発光強度が弱く、さらに on-off のブリンキングが抑制されることが分かった。ブリンキングは主にオージェイオン化過程により発現することが知られている。グラファイト上ではエネルギー移動により QDs の励起子寿命が短くなり、二励起子生成が抑制される。その結果、ブリンキングが抑制されたと考えられる (図 2c)。また、エネルギー移動は分子間距離に大きく依存するのでグラフェン-QDs 間の距離を制御した顕微鏡下の寿命測定についても報告する。

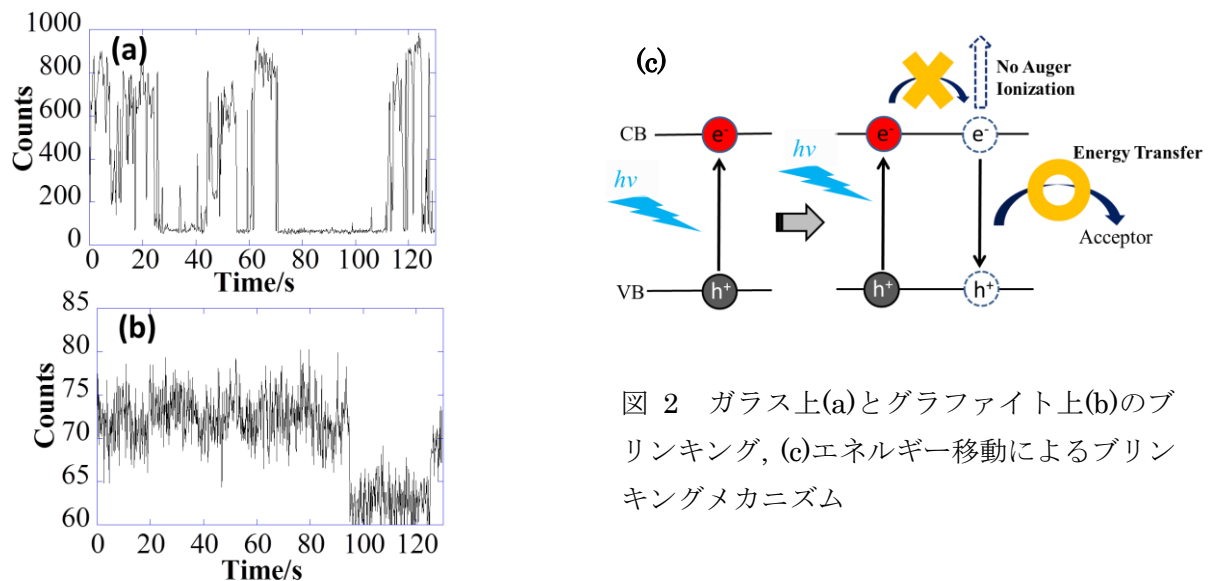


図 2 ガラス上(a)とグラファイト上(b)のブリンキング, (c)エネルギー移動によるブリンキングメカニズム

#### 【参考文献】

- [1] V. Kloper, R. Osovsky, J. K. Olesiak, A. Sashchiuk, E. Lifshitz, *J. Phys. Chem. C*, **2007**, *111*, 10336.
- [2] N. Gaponik, D. V. Talapin, A. L. Rogach, K. Hoppe, E. V. Shevchenko, A. Kornowski, A. Eychmüller, H. Weller, *J. Phys. Chem. B*, **2002**, *106*, 7117.
- [3] D. S. Lee, C. Riedl, B. Krauss, K. von Klitzing, U. Starke, J. H. Smet, *Nano.Lett.*, **2008**, *8*, 4320.
- [4] B. N. J. Persson, N. D. Lang, *Phys. Rev. B*, **1982**, *26*, 5409.

**Au<sub>2n+1</sub> クラスタ (n = 1~5) への酸素分子吸着機構の解明**

(北大院総合化学<sup>†</sup>, 北大院理<sup>‡</sup>, 京大触媒電池<sup>§</sup>) ○堀田大資<sup>†</sup>, 高敏<sup>‡</sup>, 小野ゆり子<sup>‡</sup>,  
Andrey Lyalin<sup>§</sup>, 前田理<sup>‡, §</sup>, 武次徹也<sup>‡, §</sup>

**A theoretical study on the adsorption mechanism of oxygen molecules to small Au clusters**

(Hokkaido Univ.<sup>†</sup>, Kyoto Univ.<sup>‡</sup>) ○Daisuke Horita<sup>†</sup>, Min Gao<sup>†</sup>, Yuriko Ono<sup>†</sup>,  
Andrey Lyalin<sup>‡</sup>, Satoshi Maeda<sup>†, ‡</sup>, Tetsuya Taketsugu<sup>†, ‡</sup>

【序論】金は化学的に極めて安定で不活性な物質であるが、原子数が数個から数十個で構成されたナノ粒子（クラスター）になるとバルクでは見られない特性を持つことが見出され、注目を集めている。例えば、金ナノ粒子は表面の割合増大や電子構造の変化により高い触媒活性を示し、その触媒活性はクラスターのサイズに依存することが実験より報告されている。近年、金クラスターが酸素還元能を持つことが示され、燃料電池電極触媒の白金代替触媒としての有用性も検討されている。一方で、金クラスター触媒を用いた触媒反応機構についても興味を持たれており、実験的・理論的な微視的機構の解明が重要な課題となっている。

【目的】最近の研究から、酸素還元反応の第一ステップである酸素分子吸着の際に金クラスターが構造変化を起こすことが振動分光実験と理論計算から示された<sup>1</sup>

(図 1)。これまでの理論研究では、酸素分子吸着前後での最安定クラスター構造が調べられているのみであったが、本研究では、当研究室で開発が進められている反応経路自動探索 (GRRM) 法<sup>2</sup>を用いることで通常の構造最適化法では困難である系統的な反応経路の探索を行う。実験で報告されている金 7 量体および 9 量体に加え、酸素活性化能が高いとされている奇数個の金のク

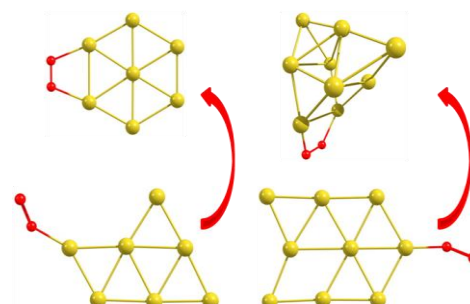


図 1 : 金クラスター (Au<sub>7</sub>O<sub>2</sub>, Au<sub>9</sub>O<sub>2</sub>) への酸素分子吸着構造<sup>1</sup>

ラスタ (Au<sub>2n+1</sub>, n = 1~5) を計算対象とし、各クラスターで酸素分子吸着前後の最安定構造およびそれらをつなぐ反応経路の遷移状態構造を求め、酸素分子吸着機構を解明する。

【計算手法】計算は以下の 3 段階で実行した。

- ① 金クラスター (Au<sub>2n+1</sub>, n = 1~5) に対して、非調和下方歪み追跡法による異性化経路の自動探索を適用し、最安定構造を決定する。
- ② 得られた Au<sub>2n+1</sub> クラスタの最安定構造への酸素分子の吸着構造 Au<sub>2n+1</sub>O<sub>2</sub> を人工力誘起反応法により探索する。
- ③ Au<sub>2n+1</sub>O<sub>2</sub> クラスタの異性化経路を非調和下方歪み追跡法により探索する。

エネルギー勾配は GGA 汎関数の一つである PBE 汎関数を用いた DFT 計算により求めた。SIESTA プログラムで得たエネルギー勾配に基づく反応経路探索を GRRM プログラムで行った。



【結果・考察】金クラスター ( $\text{Au}_{2n+1}$ ,  $n = 1\sim5$ ) に対し、非調和下方歪み追跡法を用いることにより多数の異性体 (下表) の中から最安定である構造体を決定した。

|      | $\text{Au}_3$ | $\text{Au}_5$ | $\text{Au}_7$ | $\text{Au}_9$ | $\text{Au}_{11}$ |
|------|---------------|---------------|---------------|---------------|------------------|
| 異性体数 | 2             | 9             | 12            | 72            | 43               |

得られたそれぞれの金クラスター最安定構造に酸素分子を加え、人工力誘起反応法・非調和下方歪み追跡法により酸素分子吸着前後の構造探索した結果を図 2、3 に示す。

$\text{Au}_3\text{O}_2$  では酸素分子の吸着前後で構造が鎖状型 (図 2 左側) から三角形型 (図 2 右側) に変化し、金クラスター単体の場合と安定な構造が異なることが分かった。また、金クラスター単体では最安定構造からのエネルギー差が 3.6 kJ/mol となっていたが、酸素分子が吸着することで 21.4 kJ/mol と差が大きくなる結果が得られた。酸素の結合長に着目すると、左側の構造では 1.274 Å、右側の構造では 1.300 Å となっており、酸素分子が活性化されていることを見出した。

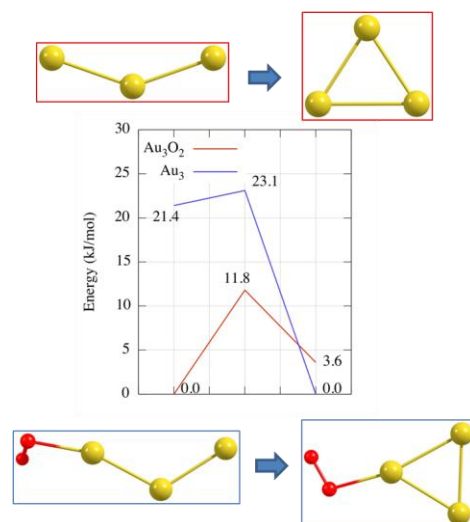


図 2 :  $\text{Au}_3\text{O}_2$  における酸素吸着機構

一方、 $\text{Au}_5\text{O}_2$  では  $\text{Au}_3\text{O}_2$  と結果が異なり、酸素分子が吸着しても金クラスター単体で最安定となる台形型 (図 3 左側) から 2 番目に安定である X 型 (図 3 右側) への構造変化は起きなかった。この要因として、 $\text{Au}_5\text{O}_2$  では単体の最安定構造と 2 番目に安定な構造とのエネルギー差が 49.3 kJ/mol ときわめて大きかったためと考えられる。このエネルギー差は、酸素分子が吸着することにより 40.9 kJ/mol と減少し、X 型構造への障壁は低くなった。その原因として、金クラスターは吸着した酸素分子に電子を供与し、カチオンに近づく可能性が示唆された。

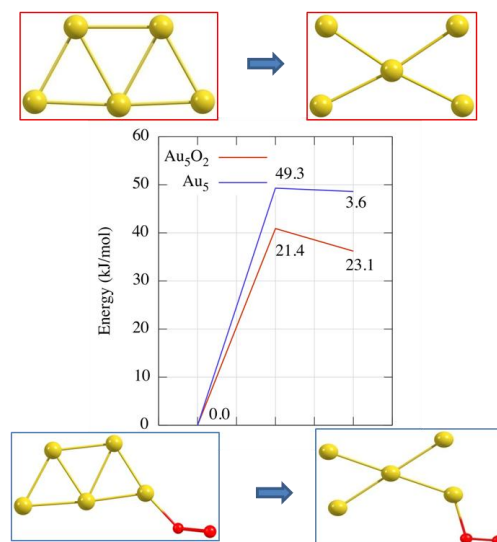


図 3 :  $\text{Au}_5\text{O}_2$  における酸素吸着機構

これらの結果から、金クラスターに酸素分子が吸着することにより  $\text{Au}_3\text{O}_2$  では吸着前後で構造変化が起き、 $\text{Au}_5\text{O}_2$  では起こらないことを見出した。また、その構造変化に重要である遷移状態構造の決定にも成功した。各遷移状態構造の詳細やより大きなクラスターに関する計算結果については当日報告する。

#### 【参考文献】

1. A. P. Woodham, G. Meijer, and A. Fielicke, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 1727–1730.
2. S. Maeda, K. Ohno, and K. Morokuma, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, 15, 3683–3701.



## NiY-炭素混合ロッドを用いて作製した 単層カーボンナノチューブの孤立分散

(京都産業大・理\*, 神奈川大・工\*\*, 首都大院・理工\*\*\*)

○鈴木信三\*, 金澤尚宣\*, 大上真司\*, 田中優\*, 長尾杏平\*, 宮崎大輝\*, 山崎昂\*,  
小野晶\*\*, 阿知波洋次\*\*\*

### Mono-Dispersion of Single-Wall Carbon Nanotubes Prepared by Using NiY-Carbon Composite Rod

(Kyoto Sangyo Univ.\*, Kanagawa Univ.\*\*, Tokyo Metropolitan Univ.\*\*\*)

○Shinzo Suzuki\*, Naoki Kanazawa\*, Shinji Oogami\*, Yu Tanaka\*, Kyohei Nagao\*,  
Daiki Miyazaki\*, Akira Yamasaki\*, Akira Ono\*\*, Yohji Achiba\*\*\*

【序】単層カーボンナノチューブ (SWNT) には様々な直径やねじれ方 (キラリティ) を持ったものが存在する。これまでに行われてきた研究から、作製された SWNT の直径分布やキラリティ分布は、触媒として使用する金属微粒子の種類や作製時の雰囲気温度を敏感に反映することが知られている。一方我々はこれまで、窒素雰囲気中で NiCo-炭素混合ロッドをアーク放電することにより作製した SWNT を含むススを出発物質として、分散剤として DNA を用いることにより不純物としての無定形炭素や触媒金属微粒子を分離した形で水溶液中に分散させて、得られた SWNT の孤立分散水溶液を可視紫外吸収やラマン散乱分光法により調べてきた [1,2]。

NiY-炭素混合ロッドを用いて単層カーボンナノチューブを作製した場合、その直径分布は NiCo-炭素混合ロッドを用いて作製した場合と比べて一般的に太い側にシフトすることが知られており、孤立分散剤として DNA を用いて水溶液中に孤立分散させることにより、C<sub>60</sub> やその他の分子を内包することができるような直径の大きい SWNT を、不純物を含まない形で取り出すことができると期待される。またアーク放電法の場合には、ヘリウム雰囲気中で作製した報告例は多いが、窒素雰囲気中で作製した場合にその最適圧力条件がどう変化するか、また直径分布にどのような影響が出るかといった詳細な比較検討は行われていない。今回はこれらの点について比較検討する目的で、まず基準となるヘリウム雰囲気中で試料作製を行った。

【実験方法】NiY-炭素混合ロッドを出発物質として、ヘリウム雰囲気中（雰囲気圧力は 100～400 tor）でアーク放電法（DC 50A）により単層カーボンナノチューブを含むススを作製した。

得られたススに対して、DNA (0.05 wt%) を含む緩衝溶液中で破碎、分散を行い、超遠心分離装置を用いて、上澄みと沈殿物に分離した。得られた上澄み溶液中に SWNT が存在しているかどうかを、溶液のラマンスペクトル（励起波長は 532 nm 及び 633 nm）及び可視紫外吸収スペクトル（波長範囲は 300 nm～1100 nm）を測定することにより確認した。

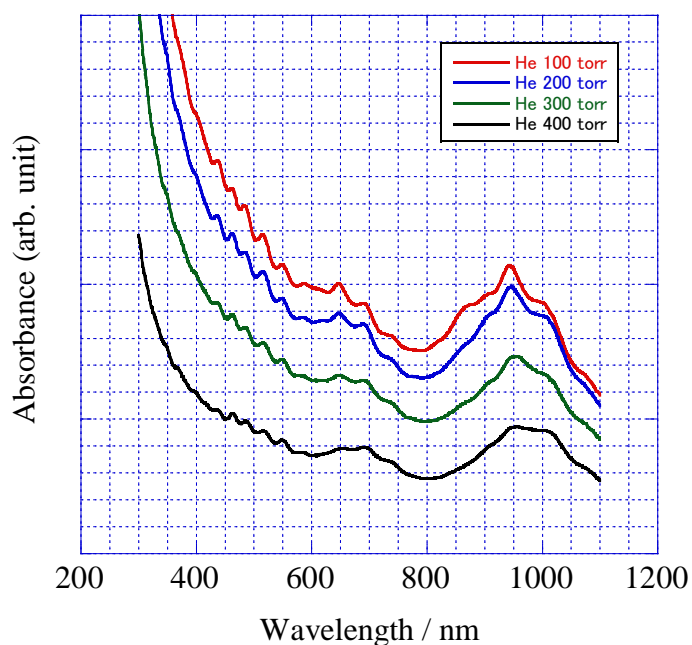
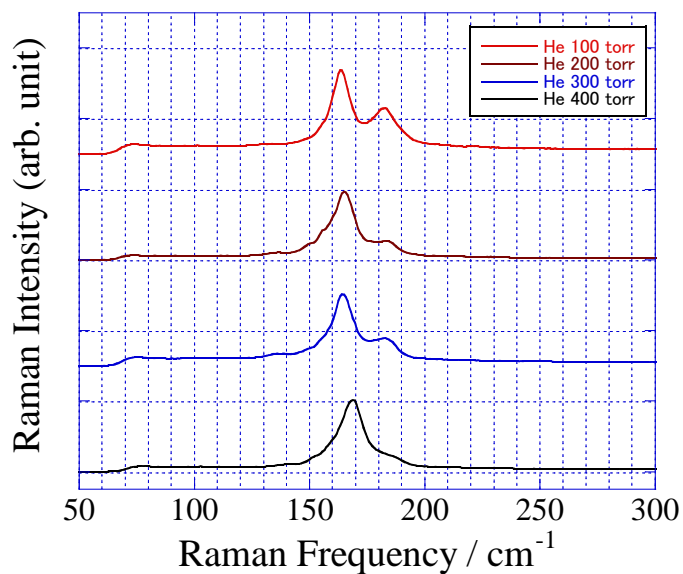
### 【結果と考察】

図 1 に、異なるヘリウム圧力雰囲気条件で得られた SWNT を含むススの低波数側における顕微ラマンスペクトル（励起波長：532nm）の結果を示す。圧力が高くなるにつれ、より高波数側のピークの相対強度が減少していくこと、すなわち高いヘリウム圧力では、より直径の太い SWNT の相対分布が大きくなっていることがこの分かった。

一方、図 2 には異なるヘリウム圧力条件（100～400 torr）で得られた SWNT を含むススを DNA 水溶液中に分散して得られた上澄み水溶液の可視紫外吸収スペクトルを示す。図 2 から、圧力が増加するにつれて 800～1100 nm にかけて見られる半導体的特徴をもつ SWNT の吸収スペクトルの形状（特に 800～950 nm のあたり）が変化していることが分かった。

### 【参考文献】

- [1] S. Suzuki et al., *Eur. Phys. J. D*, **52**, 83-86(2009).
- [2] S. Suzuki et al., *J. Nanosci. and Nanotech.*, **10**, 4060-4063(2010).



4P033

メタロチオネインの酸化還元電位に関する理論的研究

(理研 AICS) ○松井 亨, 中嶋 隆人

A theoretical study on redox potential of metallothionein

(RIKEN, AICS) ○Toru Matsui, Takahito Nakajima

【序】 金属原子から成るクラスターは単電子素子、触媒、バイオセンサー等化学の根幹を成す分野で様々な形で発見されている。生体分子内においても、金属クラスターがもたらす化学的な意義は大きく、光合成活性中心や電子伝達物質等の化学的な知見は分野への応用が期待され非常に重要である。

様々な金属イオンをクラスターとして取り込むことができるタンパク質として、メタロチオネインが知られている。メタロチオネインは細胞中の金属イオン濃度の恒常性を維持するだけでなく、活性酸素種等のラジカルを消去させるための電子伝達物質としての役割も持っている。また、メタロチオネインは金属クラスターと 60 残基程度のアミノ酸から成る小さいタンパク質であり、様々な構造を取ることができる。例えば、 $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ などの金属イオンを 3 つ取り込む  $\alpha$ -ドメインと 4 つ取り込む  $\beta$  ドメインに分けられる[1]。一方で、 $\text{Cu}^+$ ,  $\text{Ag}^+$ などの 1 価の金属イオンを取り込む場合は、金属 7 量体を一つのドメインに取り込むような形を取っている[2]。

本研究では、メタロチオネインと金属イオンとの結合能と電子伝達のしやすさに関する金属種依存性を計算により明らかにすることを目的とする。特に、電子伝達に係する物性値として酸化還元電位に着目して、イオンによる違いを明らかにする。

【計算手法】 酸化還元電位は通常 Nernst の式に基づいて、以下のように書ける。

$$E_{\text{redox}} = \frac{G_{\text{ox}} - G_{\text{red}}}{nF} - E_{\text{SHE}}$$

ここで、 $G_{\text{ox}}$ ,  $G_{\text{red}}$  はそれぞれ酸化、還元状態での最適化構造における Gibbs の自由エネルギー、 $n$  は酸化還元反応に用いられる電子数で今回は一電子酸化を扱うため  $n=1$  で考える。また、 $F$  はファラデー定数、 $E_{\text{SHE}}$  は標準水素電極 (SHE)ポテンシャルである。通常、酸化還元電位を量子化学計算で算出するには、溶媒和モデル等を利用して、調和近似等を取り込んで自由エネルギーを近似的に計算する。一方で、密度汎関数法を用いた金属錯体の電位計算においては (1)電位の零点となる SHE ポテンシャルの扱い、(2)溶媒和モデルによる大きい価数を持つ錯体の溶媒和エネルギーの算出が難しい、などの困難を伴っていた。そこで我々はこれまでの研究 [3]で、特に(2)の問題に対してカウンターイオンを擬似的に置き、その溶媒和エネルギーを Generalized-Born の式を基に補正し、次式のような手法を提案した。

$$E_{\text{redox}} = E_{\text{AIP}} - \left\{ \frac{q^2}{2ar} \left( 1 - \frac{1}{\epsilon_r} \right) \text{erf}(\mu r |q|) - \frac{(q-1)^2}{2ar} \left( 1 - \frac{1}{\epsilon_r} \right) \text{erf}(\mu r |q-1|) + E_{\text{SHE}} \right\}.$$

ここで,  $E_{\text{AIP}}$  は構造最適化込みで考えたイオン化ポテンシャル(単位は eV),  $q$  は酸化状態の錯体の電荷,  $\epsilon_r$  は測定に用いられた溶媒の誘電率を表す.  $r$  は溶媒和モデルにおいて, 最初に生成する空洞を球とみなしたときの半径である. また  $a$ ,  $\mu$  は擬似的に置いたカウンターイオンの半径に対応したパラメータである. 本研究ではこれらのパラメータをテスト分子によりフィッティングして求めることとする. 溶媒和理論として, Onsager の誘電体モデルを利用し, プログラムパッケージは NTChem を利用している.

本研究では, Cd クラスタを持つメタロチオネイン(PDBID: 2MJG, 2MJO)に注目し,  $\alpha$ -ドメイン(348 原子)  $\beta$ -ドメイン(370 原子)に分けてそれぞれにおいて酸化還元電位を算出することとする.

【結果】フィッティングの結果, 今回行う B3LYP/Sapporo-DK3-TZP+DZVP レベルの計算においては、テストの 39 分子における平均誤差は 0.16 V となった.

還元状態における Cd クラスタ,  $\alpha$ -ドメイン,  $\beta$ -ドメインの構造最適化の結果, 図に示すような形となった. 酸化還元反応で, 金属クラスタ部分と結合するシステインのみが動くと仮定して構造最適化を行った結果, 算出された還元電位は  $\alpha$ -ドメインにおいて, -1.14 V となった. これは Fe-S クラスタよりも小さく電子伝達物質として, 十分な役割を果た

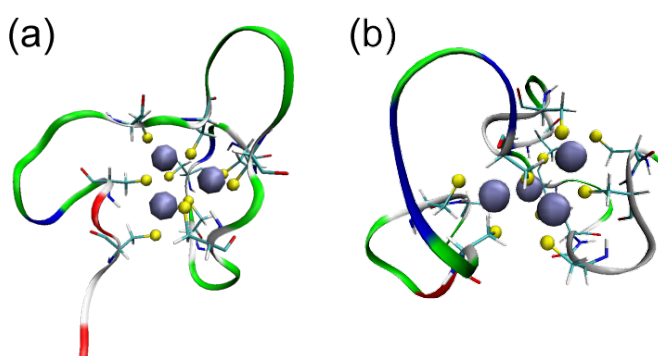


図: Cd クラスタを含むメタロチオネインにおける (a)  $\alpha$ -ドメイン (b)  $\beta$ -ドメインの最適化構造. 青色の球が Cd 原子で, 黄色が脱プロトン化したチオール(S-)を表している.

すことを意味している. 発表当日は, 酸化還元電位の詳細と金属種による電位の違いと結合エネルギーの違いを報告する.

## 参考文献

- [1] Capasso, C. et al. *Structure* **2003**, 11, 435.
- [2] Peterson, C.W.; Narula, S.S.; Armitage, I.M. *FEBS Lett.* **1996**, 379, 85.
- [3] Matsui, T. et al. *J. Chem. Theory Comput.* **2013**, 9, 2974.

## 4P034

### 酸化グラフェン層間に存在する二酸化炭素の移動挙動に関する密度汎関数法計算

(京都工芸繊維大学) ○ 山崎愛弓, 湯村 尚史, 小林 久芳

### Density functional theory calculations on migration behaviors of carbon dioxide contained in layered structure of graphene oxides

(Kyoto Institute of Technology) ○ Ayumi Yamasaki, Takashi Yumura, Hisayoshi Kobayashi

【緒言】酸化グラフェンは、酸素原子を含む官能基で修飾されたグラフェンから成る層状化合物である。最も重要な官能基としてエポキシ基とヒドロキシ基が挙げられる。この層状化合物では、50 °Cで加熱することによって二酸化炭素が生成する。この二酸化炭素は酸化グラフェン層間に 120 °Cまで安定に存在するものの、210 °Cで層間から脱離する。さらに、二酸化炭素の脱離が起こる際、水も同時に脱離することが TGA-MS 測定により明らかになっている。以上の実験事実は、酸化グラフェンがある温度まで二酸化炭素を捕捉する能力があることを示唆している[1]。さらに、この二酸化炭素捕捉能の発現において水分子が関与しているものと考えられるが、そのメカニズムは明らかではない。そこで、本研究では密度汎関数法計算を用いて酸化グラフェン層間に存在する二酸化炭素の移動挙動に関する知見を得た。

【計算方法】本研究では、酸素含有官能基による修飾の度合いが酸化グラフェンの層状構造に与える影響を調べるため、周期的境界条件を課した密度汎関数法計算 (PBE 汎関数) を行った。ここで用いたユニットセルは  $C_{16}(OH)_n$  と  $C_{32}(OH)_n$  の組成を有している ( $n=2,4,6$ )。また、全ての原子の基底関数は 6-31G\*\* 基底を用いた。密度汎関数法計算の結果、 $C_{16}(OH)_6$  の組成を持つ構造では新たに水分子とエポキシ基が生成し、7.1 Å の層間距離を持つことが分かった ( $C_{16}O(OH)_4 \cdot H_2O$  (Fig. 1(a)))。この構造は水を含有し、二酸化炭素を捕捉するのに十分な層間を有するものと考えられる。そこで、 $C_{16}O(OH)_4 \cdot H_2O$  を 4 倍にしたスーパーセル ( $C_{64}O_4(OH)_{16} \cdot 4H_2O$  (Fig. 1(b))) を作製し、その構造から  $m$  個の水分子 ( $m=1\sim4$ ) を取り除くことで、酸化グラフェン層間に二酸化炭素を捕捉するための空間を作った。これらの構造を用いて、その空間に二酸化炭素がどのように捕捉されるかを密度汎関数法計算により調べた。

【結果・考察】酸化グラフェン層間に二酸化炭素が捕捉される要因を探るため、 $C_{64}O_4(OH)_{16} \cdot (4-m)H_2O$  構造の層間距離の違いを二酸化炭素挿入の有無で比較した (Fig. 2)。その結果、 $C_{64}O_4(OH)_{16} \cdot (4-m)H_2O$  では層間の水分子数が増加するにつれて層間距離が長くなったが、二酸化炭素が存在する構造では逆の傾向が見られた。この違いは、水分子の配向の違いに由来する。従って、二酸化炭素存在下での水分子は層と層をつなぐ役割を果たしている。

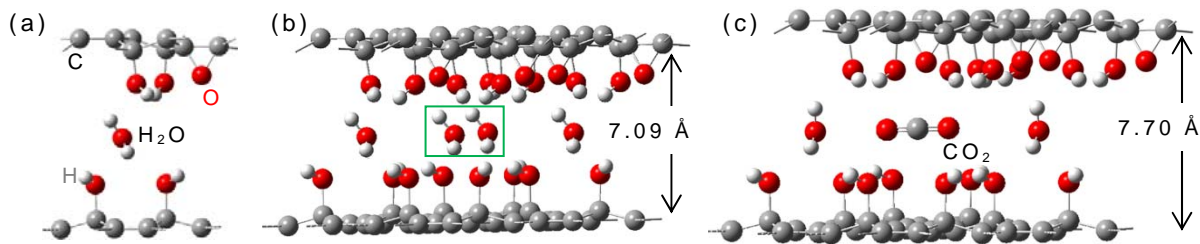


Fig. 1 Optimized structures for graphene oxides with or without carbon dioxide  
(a)  $C_{16}O(OH)_4 \cdot H_2O$ . (b)  $C_{64}O_4(OH)_{16} \cdot 4H_2O$ ;  $4 \times C_{16}(OH)_6$ . (c)  $CO_2 @ C_{64}O_4(OH)_{16} \cdot 2H_2O$ .

ここで、 $C_{64}O_4(OH)_{16} \cdot (4-m)H_2O$  構造での二酸化炭素挿入による安定化エネルギーを見積もった。その結果、2つの水分子を取り除いた  $C_{64}O_4(OH)_{16} \cdot 2H_2O$  構造で最も顕著な安定化相互作用が得られた (Fig. 1(c)). しかし、この安定化エネルギーは 0.5 kcal/mol と、有意な相互作用は働いていないことが分かった。

さらに、二酸化炭素の捕捉に水分子がどのように関与するかを調べるため、二酸化炭素が層内を移動する時の障壁を求めた (Fig. 3). 二酸化炭素と酸化グラフェン構造との安定化相互作用が最も顕著であった構造 ( $m=2$ ) の障壁は 95.5 kcal/mol であった。一方、水分子を全て取り除いた場合 ( $m=4$ )、対応する障壁は 8.4 kcal/mol となり、二酸化炭素は層内を容易に移動することが分かった。つまり、酸化グラフェン層間の水分子数が多いほど二酸化炭素は層内を移動しにくく、少ないほど移動しやすいといえる。この二酸化炭素の移動のしやすさは水分子を取り除くことで層間距離が長くなり、その結果、官能基から受ける反発が軽減されるためである。

以上の密度汎関数法計算の結果、層間に存在する水分子は二酸化炭素を捕捉するための“檻”の役割を果たすことが明らかになった。

#### 【参考文献】

[1] Eigler, S.; Dotzer, C.; Hirsch, A.; Enzelberger, M.; Müller, P. *Chem. Mater.*, **2012**, 24, 1276-1282.

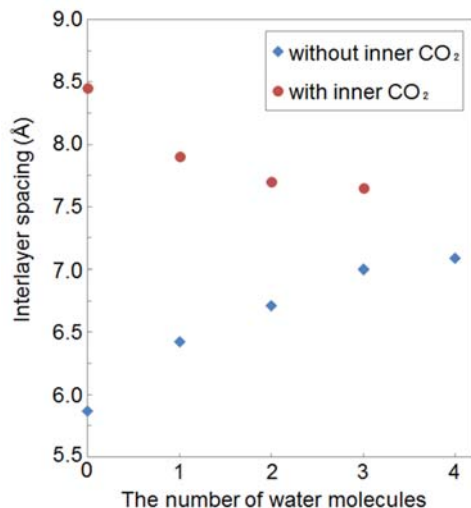


Fig. 2 Interlayer spacings of graphene oxides as a function of the number of water molecules.

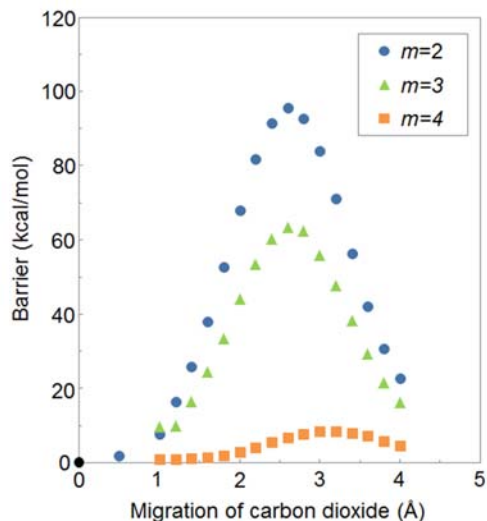


Fig. 3 Energy changes during migration of carbon dioxide with in graphene oxides layers.



## 化学修飾による有機－ランタノイド多層サンドイッチクラスターの 安定性の向上

(<sup>1</sup>慶大理工, <sup>2</sup>JST-ERATO) ○杉山理恩<sup>1</sup>、辻享志<sup>1,2</sup>、川崎健志郎<sup>1</sup>、角山寛規<sup>1,2</sup>、中嶋敦<sup>1,2</sup>

### Improvement on stability of organolanthanide multiple-decker sandwich clusters by chemical modification

(<sup>1</sup>Keio Univ., <sup>2</sup>JST-ERATO) ○Rion Sugiyama<sup>1</sup>, Tsuji Takashi<sup>1,2</sup>, Kawasaki Kenshiro<sup>1</sup>,  
Tsunoyama Hironori<sup>1,2</sup>, Atsushi Nakajima<sup>1,2</sup>

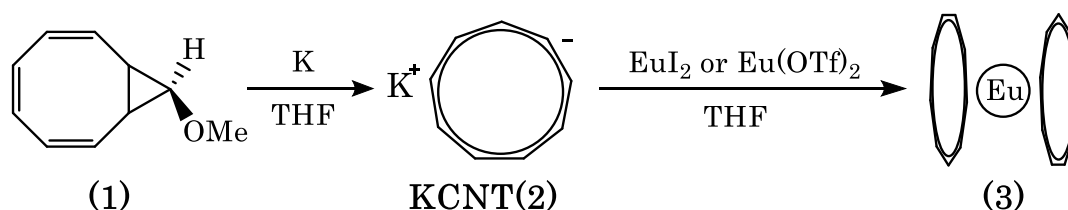
【序】有機－ランタノイド錯体は、ランタノイド金属の 4f 電子に由来する特異的な発光および磁気特性を有し、その性質を有機配位子との相互作用を介して自在に制御できる系として、次世代機能性材料への応用が期待されている。当研究室では、ユウロピウム( $\text{Eu}^{2+}$ )とシクロオクタテトラエニル( $\text{COT}^{2-}$ )が交互に一次元配列した  $\text{Eu-COT}$  多層サンドイッチクラスターが気相中で生成することを確認しており[1]、サイズ増加に伴って磁気モーメントや分極率が増大することを明らかにしている[2]。 $\text{Eu-COT}$  クラスターでは、 $\text{Eu}^{2+}$ と  $\text{COT}^{2-}$ とで中性状態を実現する場合、両者は同数になるために末端の片側は  $\text{Eu}^{2+}$ になり、その活性さのためにサイズごとの単離を進めにくいという課題がある。この課題の解決には末端に新たな化学修飾を施すことが有効で、両端を+1 価ずつにするとの指針に基づき、これまでに両端を 1,2-ジメトキシエタン(DME)が配位した  $\text{Li}^+$ を両端に有するサンドイッチ化合物が合成可能であることを見出してきた[3]。しかし、合成物にはサイズの大きな多層サンドイッチクラスターが含まれ、規定されたサイズごとの単離には至っていない。

本研究では、 $\text{Eu}$  サンドイッチクラスターのサイズごとの単離に向けて、サンドイッチクラスターの両端の有機配位子を－1 価ずつにする化学修飾による安定性の向上を試みた。シクロノナテトラエニル( $\text{CNT}^{-1}$ )は 9 員環の平面型モノアニオンであり、末端アルカリ金属イオンをもたない  $\text{Eu}$  サンドイッチクラスターの合成が可能であると考え、第一段階として  $\text{EuCNT}_2$  の合成を進めた。

【実験】 $\text{Eu}^{2+}$ が  $\text{Eu}^{3+}$ に酸化されることを防ぐため、反応はすべて  $\text{Ar}$  雰囲気下(酸素濃度 1.0 ppm 以下)で行い、溶媒は脱水・脱気溶媒を用いた。反応手順を Scheme 1 に示す。

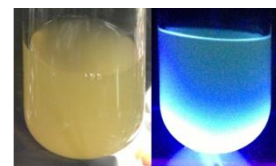
第一段階では、THF 中、カリウムによって 9-メトキシビシクロ[6.1.0]ノナトリエン(**1**)を開環さ

Scheme 1

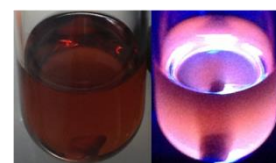


せることで KCNT(**2**)を合成した[4]。余剰のカリウムをろ過によって取り除くことで(**2**)の褐色溶液を得た。**(2)** が生成していることは NMR によって確認した。THF 中で、(**2**)に対して 0.25 当量のヨウ化ユウロピウム( $\text{EuI}_2$ )またはトリフルオロメタンスルホン酸ユウロピウム( $\text{Eu}(\text{OTf})_2$ )を反応させることで、それぞれ薄黄色溶液(**3**)-**I** もしくは赤褐色溶液(**3**)-**OTf** を得た(図 1)。**(3)**の生成についてはフォトルミネッセンス(PL) の発光波長変化によって評価した。

【結果・考察】  $\text{Eu}^{2+}$ を中心金属とするサンドイッチクラスターは、4f-5d 遷移由来の特徴的な発光を示す。また 5d 軌道は配位子場の影響を受け、シフトすることが明らかにされている。例えば、 $[(\text{DME})\text{Li}]_2\text{EuCOT}_2$  は 620 nm、 $[(\text{DME})\text{Li}]_2\text{EuCOT}^{\text{r}}_2$  は 595 nm の発光を示し、嵩高い置換基を用いた  $\text{Eu}(\text{Cp}^{\text{BIG}})_2$  ( $\text{Cp}^{\text{BIG}} = (4\text{-}n\text{Bu-C}_6\text{H}_4)_5\text{-Cyclopentadienyl}$ ) は 606 nm の発光を示す[5]。これらより、 $\text{EuCNT}_2$  が生成すれば、 $\text{EuI}_2$  の発光(438 nm)と比較し、長波長側に発光ピークが観測されると予想される。



(3)-**I**



(3)-**OTf**

図1 (3)-**I**と(3)-**OTf**の色及び発光

図 2(a)に  $\text{EuI}_2$ 、(**2**)および(**3**)-**I** の発光スペクトルを示す。 $\text{EuI}_2$  に対し、4 当量の(**2**)を加えたにもかかわらず、(**3**)-**I** と  $\text{EuI}_2$  のピーク位置および強度は変化しなかった。これより、 $\text{EuI}_2$  を出発物質とした場合には、目的としている反応が進行していないと考えられる。

図 3(b)に  $\text{Eu}(\text{OTf})_2$ 、(**2**)および(**3**)-**OTf** の発光スペクトルを、図 3(c)に(**3**)-**OTf** の発光・励起スペクトルの結果を示す。図 3(b)より、生成物 (**3**)-**OTf** では、反応物では見られない 550 nm 付近に発光が観測されている。このピークは、 $\text{EuI}_2$  および  $\text{Eu}(\text{OTf})_2$  の発光ピークと比較し、大きく長波長側にシフトしており、 $\text{Eu-COT}$  をはじめとするサンドイッチクラスターの発光波長に近いことから、目的の反応が進行し  $\text{EuCNT}_2$  が生成したと考えられる。

トリフラート( $\text{OTf}^-$ )は、高い脱離能をもつことが知られており、 $\text{Ln}(\text{OTf})_3$  ( $\text{Ln}=\text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$ ) と  $\text{K}_2\text{COT}$  との反応によって $[(\text{COT})\text{Ln}(\mu\text{-OTf})(\text{THF})_2]_2$  が生成することが知られている[6]。**(2)** との配位子交換反応が、 $\text{EuI}_2$  では進行せず、 $\text{Eu}(\text{OTf})_2$  で進行した理由は、 $\text{Eu-I}$  間の結合エネルギーより  $\text{Eu-OTf}$  間の結合エネルギーが小さかったためと考えられる。

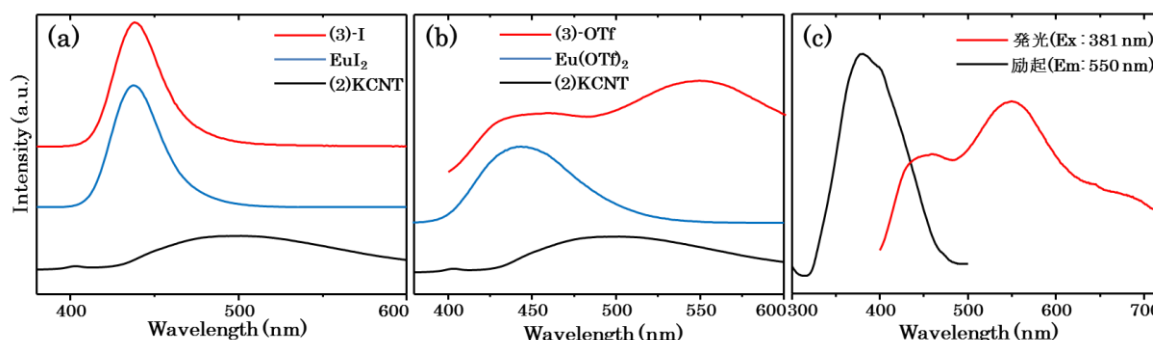


図2 (a)  $\text{EuI}_2$ , (b)  $\text{Eu}(\text{OTf})_2$ を前駆体として用いた場合の反応物および生成物の蛍光発光スペクトル (c) (**3**)-**OTf**の発光および励起スペクトル

- [1] N. Hosoya et al., *J. Phys. Chem. A*, **109** (2005) 9. [2] K. Miyajima et al., *J. Phys. Chem. A*, **112** (2008) 366.  
 [3] E. Tsunemi et al., *Appl. Phys. Express.*, **5**(2012)035202 [4] T.J. Katz et al., *J. Am. Chem. Soc.* **86** (1964)5194.  
 [5] S. Harder et al., *Chem. Eur. J.*, doi:10.1002/chem.201302021. [6] U. Kilimann F. T. Edelmann, *J. Organomet. Chem.*, **469**(1994)C10.

# 白金-ロジウム一次元状多核錯体の 結晶構造と配位子置換による電子構造制御

(岐阜大・工) ○杉山裕子, 植村一広, 安田絵里奈, 海老原昌弘

## Crystal structures and electronic structure modulations by ligand change in platinum-rhodium one-dimensional multinuclear complexes

(Gifu Univ.) ○Yuko Sugiyama, Kazuhiro Uemura, Erina Yasuda, Masahiro Ebihara

### 【緒言】

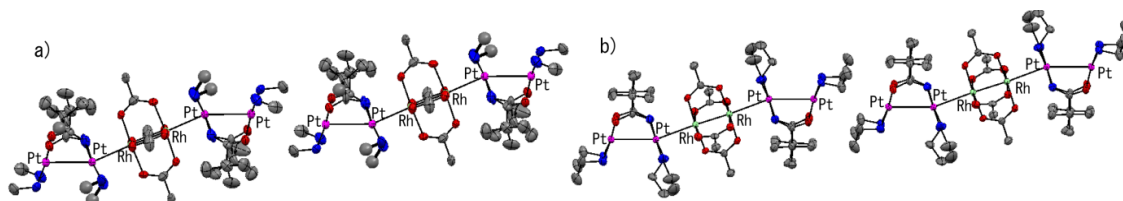
従来の単一種の金属からなる一次元鎖錯体に比べて、複数種類の金属で構成される一次元鎖錯体は、新しい伝導/磁気物性を創出できる物質として期待される。当研究室では、ランタン型ロジウム錯体の  $[\text{Rh}_2(\text{CH}_3\text{CO}_2)_4]$  ( $= [\text{Rh}_2]$ ) と  $[\text{Pt}_2(\text{piam})_2(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  ( $= [\text{Pt}_2]$ ,  $\text{piam} = \text{pivalamidate}$ ) が、 $-[\text{Pt}_2]-[\text{Rh}_2]-[\text{Pt}_2]_n-$  の繰り返しで一次元鎖化した  $[\{\text{Rh}_2(\text{CH}_3\text{CO}_2)_4\}\{\text{Pt}_2(\text{piam})_2(\text{NH}_3)_4\}_2]_n(\text{PF}_6)_{4n} \cdot 2n\text{H}_2\text{O}$  (**1**) の合成に成功している。**1** は、 $[\text{Pt}_2]$  の HOMO の  $\sigma^*$  軌道と、 $[\text{Rh}_2]$  の LUMO の  $\sigma^*$  軌道が、一次元方向に重なることで形成される。本研究では、**1** の電子構造制御を目的に、配位子に、電子吸引性のトリフルオロメチル基と電子供与性のアルキルアミン基を有する複核錯体を合成し、多核して、その諸物性測定をした。

### 【合成】

既報を参考に、 $[\text{Rh}_2(\text{CH}_3\text{CO}_2)_4]$ ,  $[\text{Rh}_2(\text{CF}_3\text{CO}_2)_4]$ ,  $[\text{Pt}_2(\text{piam})_2(\text{NH}_2\text{R})_4](\text{X})_2$  ( $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_3\text{H}_7, \text{C}_4\text{H}_9$ ,  $\text{X} = \text{PF}_6, \text{ClO}_4$ ) を合成した。これらを溶媒中で混合し、 $[\{\text{Rh}_2(\text{CH}_3\text{CO}_2)_4\}\{\text{Pt}_2(\text{piam})_2(\text{NH}_2\text{CH}_3)_4\}_2](\text{PF}_6)_4$  (**2**),  $[\{\text{Rh}_2(\text{CH}_3\text{CO}_2)_4\}\{\text{Pt}_2(\text{piam})_2(\text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_5)_4\}_2](\text{PF}_6)_4$  (**3**),  $[\{\text{Rh}_2(\text{CH}_3\text{CO}_2)_4\}\{\text{Pt}_2(\text{piam})_2(\text{NH}_2\text{C}_3\text{H}_7)_4\}_2](\text{PF}_6)(\text{ClO}_4)_3 \cdot \text{solvent}$  (**4**),  $[\{\text{Rh}_2(\text{CH}_3\text{CO}_2)_4\}\{\text{Pt}_2(\text{piam})_2(\text{NH}_2\text{C}_4\text{H}_9)_4\}_2](\text{ClO}_4)_4 \cdot \text{solvent}$  (**5**),  $[\{\text{Rh}_2(\text{CF}_3\text{CO}_2)_4\}\{\text{Pt}_2(\text{piam})_2(\text{NH}_3)_4\}_2]_n(\text{CF}_3\text{SO}_3)_{4n} \cdot 2n\text{EtOH} \cdot 2n\text{H}_2\text{O}$  (**1-CF<sub>3</sub>**),  $[\{\text{Rh}_2(\text{CF}_3\text{CO}_2)_4\}\{\text{Pt}_2(\text{piam})_2(\text{NH}_2\text{CH}_3)_4\}_2](\text{CF}_3\text{SO}_3)_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (**2-CF<sub>3</sub>**) を得た。

### 【結晶構造】

単結晶 X 線構造解析の結果、**2-5** と **2-CF<sub>3</sub>** は、非架橋の Pt-Rh 結合を形成し、 $[\text{Pt}_2]-[\text{Rh}_2]-[\text{Pt}_2]$  の六核構造を形成していた(図 1)。六核錯体間には、白金に配位したアルキル基が、金属-金属結合の形成を阻害していた。 $[\text{Rh}_2]$  と  $[\text{Pt}_2]$  の間では、アルキル基が白金側に向くことで、アミンの水素原子がロジウム側を向き、水素結合を形成していた。非架橋 Pt-Rh 間距離は、2.749(1) Å (**2**), 2.8320(6) Å (**3**), 2.7537(6) Å (**4**), 2.868(2) Å (**5**), 2.764(1) Å (**2-CF<sub>3</sub>**) であった。構造中のアニオン数を考慮すると、 $[\text{Pt}_2]-[\text{Rh}_2]-[\text{Pt}_2]$  の合計金属酸化数は +12 で、金属結合距離を考慮すると、 $[\text{Pt}_2^{\text{II,II}}]-[\text{Rh}_2^{\text{II,II}}]-[\text{Pt}_2^{\text{II,II}}]$  の酸化状態をとると考えられる。



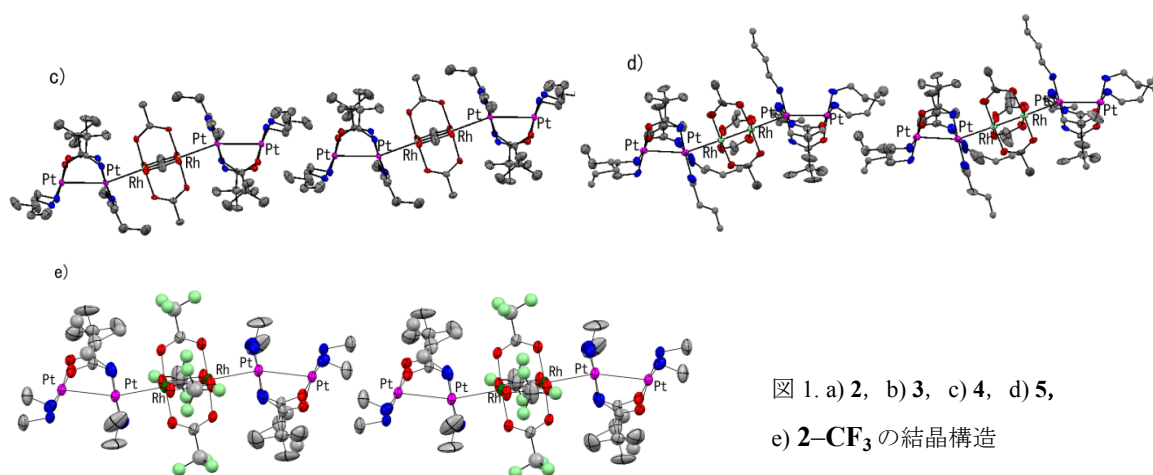


図 1. a) 2, b) 3, c) 4, d) 5,  
e) 2-CF<sub>3</sub> の結晶構造

### 【物性測定】

[Rh<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>)<sub>4</sub>][Pt(piam)<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> のDFT計算結果をもとに、**1-5**の電子構造を考えると、図2のようになる。HOMOは[Rh<sub>2</sub>]<sub>2</sub>の $\pi^*$ 軌道と、白金に配位したpiamの $\pi$ 軌道からなり、LUMOは金属全体にわたる $\sigma^*-\sigma^*-\sigma^*$ 軌道と考えられる。拡散反射スペクトルでは、いずれも、 $E_1, E_2, E_3$ の特徴的な吸収ピークがみられた。 $E_1$ は $\sigma^*-\sigma-\sigma^* \rightarrow \sigma^*-\sigma^*-\sigma^*$ 遷移、 $E_2$ と $E_3$ はHOMO-LUMO遷移と考えられ、**1**と**2-5**を比較すると、**1**の $E_1$ にはブロードなショルダーがみられる。これは、六核金属ユニット末端のPt同士が相互作用していることを意味する。また、**2**から**5**になるにつれ、 $E_1$ が低エネルギー側にシフトしており、これは、アルキル基の電子供与性が増え、[Pt<sub>2</sub>]の軌道レベルが上昇するためと考えられる。**1-CF<sub>3</sub>**でも、 $E_1$ に同様のブロードなショルダーがみられた。また、**1-5**に比べ、 $E_1$ は低エネルギー側にみられ、これはトリフルオロメチル基の電子吸引性の為であり、[Rh<sub>2</sub>]<sub>2</sub>の軌道レベルが低下するためと考えられる。すなわち、[Rh<sub>2</sub>]<sub>2</sub>と[Pt<sub>2</sub>]<sub>2</sub>の軌道レベルが近づくと、 $\sigma^*-\sigma-\sigma^* \rightarrow \sigma^*-\sigma^*-\sigma^*$ の間のギャップが小さくなることが分かった。

一方、**4**と**5**は非極性溶媒中に可溶で、CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>中のUV-visスペクトルは、拡散反射スペクトルと類似おり、溶液中でも、安定に六核構造を維持していることが分かった。

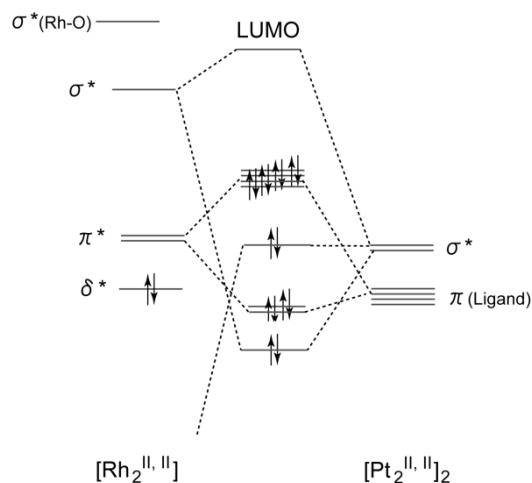


図 2. 電子軌道図

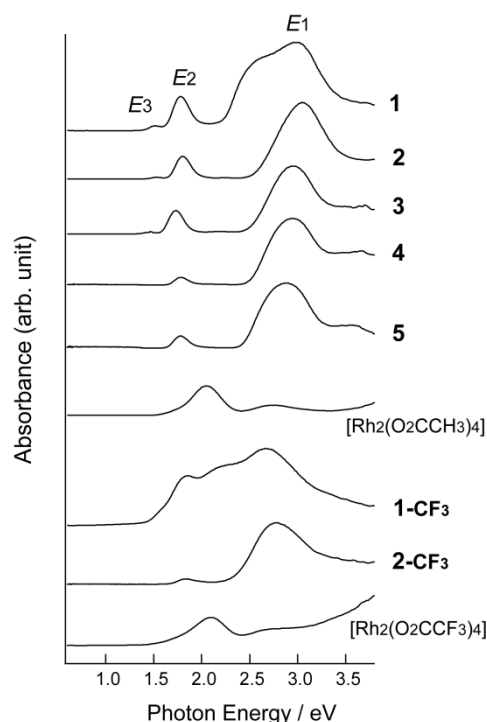


図 3. 各化合物の拡散反射スペクトル

## アミダート架橋白金－ロジウム一次元鎖錯体の結晶構造と電子構造

(岐阜大・工) ○神原徹, 植村一広, 海老原昌弘

Crystal and electronic structures of amidate-bridged Pt–Rh one-dimensional complexes

(Gifu Univ.) ○Toru Kanbara, Kazuhiro Uemura, Masahiro Ebihara

## 【緒言】

一次元鎖錯体は、KCP やハロゲン架橋白金一次元鎖(MX, MMX)などが存在し、広く研究されている。我々は、酢酸ロジウムと白金複核錯体が、 $\sigma^*$ 軌道の HOMO-LUMO 相互作用を利用して一次元伸長化し、2 種類の金属が規則的に並んだ、 $[\{\text{Rh}_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)_4\}\{\text{Pt}_2(\text{piam})_2(\text{NH}_3)_4\}_2]_n(\text{PF}_6)_{4n} \cdot 6n\text{H}_2\text{O}$  (**1**,  $\text{piam} = \text{pivalamidate}$ )を報告した<sup>1)</sup>。**1** は、 $-\text{[Rh–Rh]}-\text{[Pt–Pt]}-\text{[Pt–Pt]}-$ の順に金属が一次元状に並び、HOMO は[Rh–Rh]の  $\pi^*$  軌道にある。本研究では、この[Rh–Rh]部位の架橋配位子を、アミダートに替えることで、**1** の HOMO を  $\delta^*$  軌道にすることを狙った。具体的には、アセトアミダート (=  $\text{acam}$ ) の  $\pi$  供与によって不安定化し、 $\delta^*$  軌道に HOMO を有する  $[\text{Rh}_2(\text{acam})_4]$  を用いて、白金複核錯体との一次元鎖化を検討した。

## 【合成】

既報を参考に、 $[\text{Rh}_2(\text{acam})_4]$  と、白金複核錯体の  $[\text{Pt}_2(\text{piam})_2(\text{NH}_3)_4](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$  と  $[\text{Pt}_2(\text{piam})_2(\text{NH}_3)_4](\text{CF}_3\text{CO}_2)_2$  を合成した。 $[\text{Rh}_2(\text{acam})_4]$  と  $[\text{Pt}_2(\text{piam})_2(\text{NH}_3)_4](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$  を MeOH 中で混合し、ゆっくり蒸発させて、黄色結晶の  $[\{\text{Rh}_2(\text{acam})_4\}\{\text{Pt}_2(\text{piam})_2(\text{NH}_3)_4\}_2]_n(\text{CF}_3\text{SO}_3)_{4n} \cdot 2n\text{MeOH}$  (**2**)を得た。また、 $[\text{Rh}_2(\text{acam})_4]$  と  $[\text{Pt}_2(\text{piam})_2(\text{NH}_3)_4](\text{CF}_3\text{CO}_2)_2$  と  $\text{NaCF}_3\text{CO}_2$  を EtOH 中で混合し、ゆっくり蒸発させて、茶色結晶の  $[\{\text{Rh}_2(\text{acam})_4\}\{\text{Pt}_2(\text{piam})_2(\text{NH}_3)_4\}]_n(\text{CF}_3\text{CO}_2)_{2n} \cdot 2n\text{EtOH}$  (**3**)を得た。

## 【結果と考察】

単結晶 X 線構造解析の結果、**2** は、 $[\text{Rh}_2(\text{acam})_4]$  の両端に  $[\text{Pt}_2(\text{piam})_2(\text{NH}_3)_4]$  が金属結合し、 $-\text{[Rh–Rh]}-\text{[Pt–Pt]}-\text{[Pt–Pt]}-$ の順に金属が並んだ一次元鎖錯体であった(図 1a)。すなわち、**1** と同じ金属の並び順で、[Rh–Rh]部位の架橋配位子を、 $\text{acam}$  に替えることに成功した。非架橋の Rh–Pt 間距離は 2.7624(11) Å で、**1** の 2.7460(10) Å より若干長い。一方、**3** は、 $[\text{Rh}_2(\text{acam})_4]$  と  $[\text{Pt}_2(\text{piam})_2(\text{NH}_3)_4]$  が繰り返し、 $-\text{[Rh–Rh]}-\text{[Pt–Pt]}-$ と並んだ一次元鎖錯体であった(図 1b)。非架橋の Rh–Pt 間距離は 2.7641(14), 2.7894(14) Å であった。**2** と **3** に違いが生じた原因は、白金複核錯体のアミダート配位子  $\text{piam}$  が 2 種類の配位モード (head-head 型と head-tail 型) をもつため、**2** では head-head 型を、**3** では head-tail 型をとると考えられる。また、結晶中のアニオンの数を考慮すると、それぞれの金属の酸化数は、 $-\text{[Rh}^{\text{II}}-\text{Rh}^{\text{II}}]-\text{[Pt}^{\text{II}}-\text{Pt}^{\text{II}}]-\text{[Pt}^{\text{II}}-\text{Pt}^{\text{II}}]-$  (**2**) ,  $-\text{[Rh}^{\text{II}}-\text{Rh}^{\text{II}}]-\text{[Pt}^{\text{II}}-\text{Pt}^{\text{II}}]-$  (**3**) と考えられる。



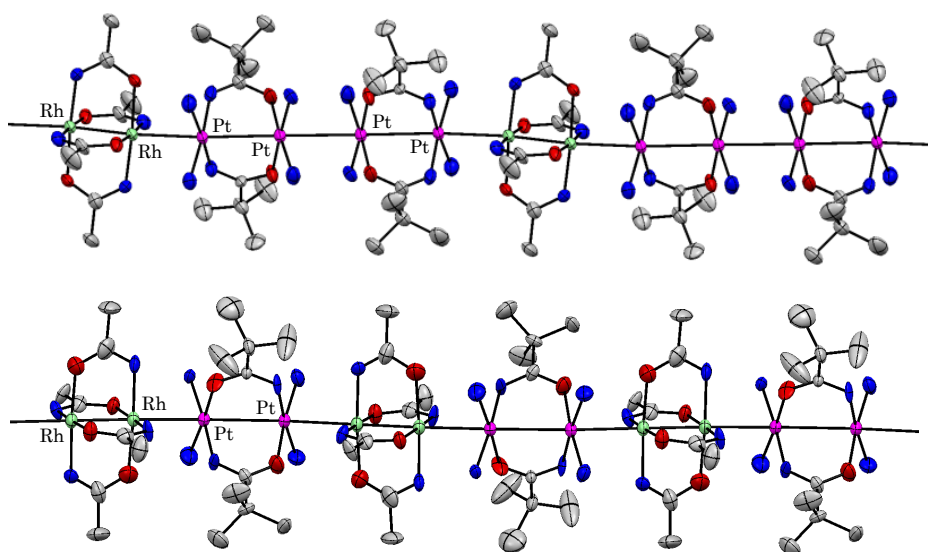


図 1. (a) **2** と (b) **3** の結晶構造

**1–3** ,  $[\text{Rh}_2(\text{acam})_4]$  ,  $[\text{Rh}_2(\text{acam})_4](\text{CF}_3\text{CO}_2)$  の拡散反射スペクトルを比較した (図 2). **1** では,  $E_1$ ,  $E_2$ ,  $E_3$  の特徴的な 3 つの吸収帯がある. DFT 計算の結果,  $E_1$  は  $\sigma^*-\sigma-\sigma^* \rightarrow \sigma^*-\sigma^*-\sigma^*$ ,  $E_2$  と  $E_3$  は  $\text{Rh}_2 \pi^* \rightarrow \sigma^*-\sigma^*-\sigma^*$  と考えられる. **1** と **2** を比較すると, 3 つの吸収帯はほぼ同じで, **2** には, 一電子酸化した  $[\text{Rh}_2(\text{acam})_4]^+$  と同じ位置にも吸収がみられた. 一方, **3** では,  $E_1$ ,  $E_2$ ,  $E_3$  いずれも, 低エネルギー側へシフトしていた. また, 粉末状の **2** と **3** の ESR 測定をしたところ,  $\text{Rh}_2 \delta^*$  スピンに起因する軸対称シグナルが観測された. これは, **2** と **3** が部分的に酸化している可能性があるとともに, 一次元鎖錯体の HOMO が  $\delta^*$  軌道になっていることを意味する.

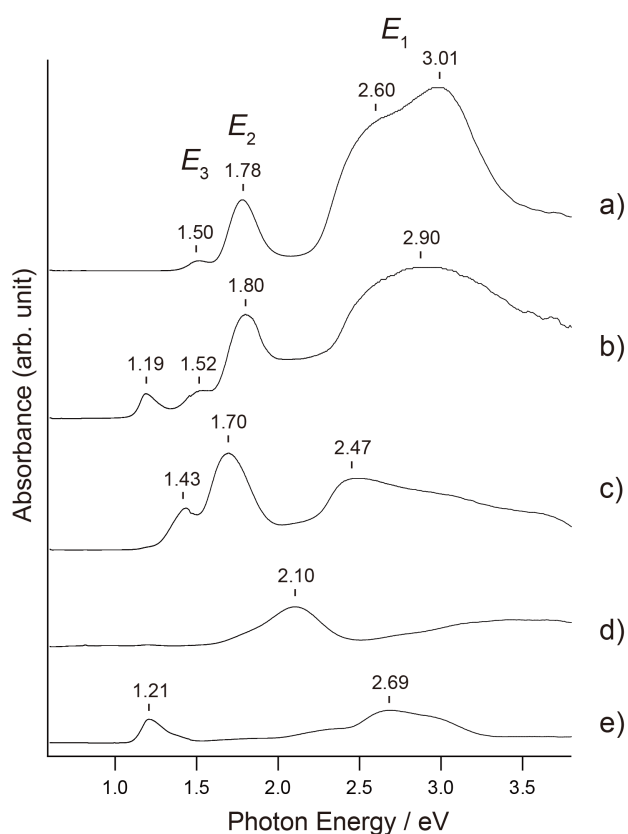


図 2. (a) **1**, (b) **2**, (c) **3**, (d)  $[\text{Rh}_2(\text{acam})_4]$ , (e)  $[\text{Rh}_2(\text{acam})_4](\text{CF}_3\text{CO}_2)$  の拡散反射スペクトル

## 4P038

金属結合を有するピバルアミダート架橋 Pt-Fe 錯体の結晶構造とスピン状態  
(岐阜大学) ○田岡 雅裕, 植村 一広, 海老原 昌弘

Crystal structures and spin states of pivalamidate-bridged Pt-Fe complexes  
with metal-metal bonds

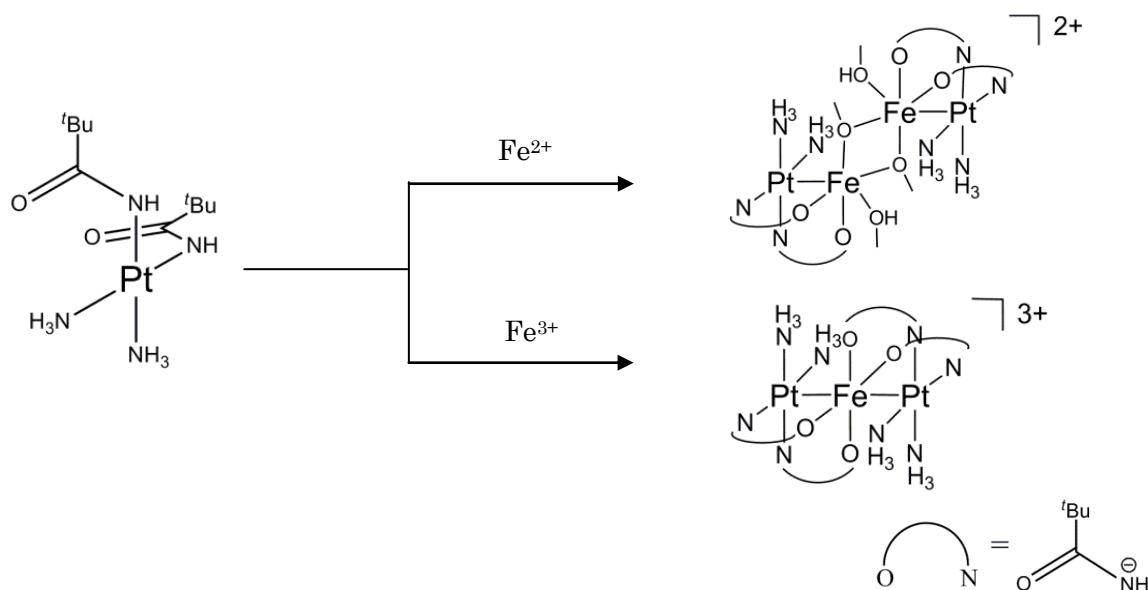
(Gifu Univ.) ○Masahiro Taoka, Kazuhiro Uemura, Masahiro Ebihara

### 【序論】

金属が一次元状に並んだ一次元鎖錯体は、導電性や磁性の対象化合物として、古くから研究されてきた。当研究室ではこれまでに、2種類の金属が  $-\text{[Pt-Pt]}-\text{[Rh-Rh]}-\text{[Pt-Pt]}-$  と並んだ、異種金属一次元鎖錯体の合成と単離に成功している。これは、 $[\text{Pt-Pt}]$  部位の HOMO の  $\sigma^*$  軌道と  $[\text{Rh-Rh}]$  部位の LUMO の  $\sigma^*$  軌道の重なりを利用している。さらに、 $[\text{Pt-Cu-Pt}]$  三核構造を有する多核錯体を用いて、 $dx^2-y^2$  軌道に不対スピンを有する、 $-\text{[Rh-Rh]}-\text{[Pt-Cu-Pt]}-$  の異種金属一次元鎖錯体の合成と単離にも成功している。本研究では、これらの知見をもとに、温度、圧力、光の外場に対応して、フレキシブルにスピン状態を変えうる鉄を用いて、一次元鎖錯体のモジュールとなる多核錯体の合成と物性に関して調査した。

### 【合成】

$\text{cis-}[\text{Pt}(\text{piam})_2(\text{NH}_3)_2]$  ( $\text{piam} = ^-\text{NHCO}^t\text{Bu}$ ) の MeOH 溶液に、 $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  と  $\text{NaClO}_4$  の水溶液を、ゆっくりと攪拌しながら加えると、黄色粉末 **1** が析出した。さらに、その溶液をゆっくりと濃縮すると赤色微結晶 **2** が析出した。また、 $\text{cis-}[\text{Pt}(\text{piam})_2(\text{NH}_3)_2]$  と  $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  を 1:1 で、MeOH/ $\text{H}_2\text{O}$  (v/v = 1:1) 混合溶媒中で、混合すると、**2** と同形の赤色微結晶が析出した。



## 【結果と考察】

単結晶X線構造解析の結果, **1**は $[\text{PtFe}(\text{piam})_2(\text{NH}_3)_2(\text{OCH}_3)(\text{CH}_3\text{OH})]_2(\text{ClO}_4)_2$ で, PtとFeがpiamで2架橋された二核構造を形成していた(図1). さらに脱プロトン化した $\text{OCH}_3$ が架橋して二量体化していた. 一方, **2**は,  $[\text{Pt}_2\text{Fe}(\text{piam})_4(\text{NH}_3)_4](\text{ClO}_4)_3$ で, Feが2つのPtで挟まれた三核構造をとっていた(図2).

**1**中の金属間距離はPt-Fe = 2.9999(18) Å, 2.9862(19) Åであった.  
**2**の金属間距離はPt-Fe = 2.5417(16) Å, 2.5644(16) Åであった.

組成と配位環境を考慮すると, 金属酸化数は**1**がPt(+2)-Fe(+2), **2**は, Pt(+2)-Fe(+3)-Pt(+2)と考えられる.

溶液中の $^1\text{H}$  NMR測定から, **1**と**2**は常磁性であることがわかった. **2**の粉末ESR測定の結果, 298 Kでは $g = 5.54$ の等方的なシグナルが観測された. 77 Kでは,  $g_{\perp} = 5.31$ ,  $g_{\parallel} = 1.85$ の $\text{Fe}^{3+}$ 高スピんに特徴的な軸対称シグナルがみられた.

また、アセトニトリル中のサイクリックボルタンメトリーの結果, **1**は $E_{1/2} = -121$  mV, **2**は $E_{1/2} = -134$  mVの可逆な酸化還元波がみられた. これは,  $\text{Fe}^{2+} \leftrightarrow \text{Fe}^{3+}$ の酸化還元と考えられる.

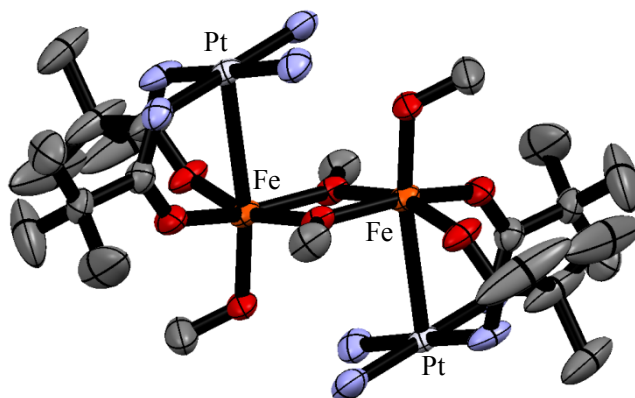


図 1. **1** の結晶構造

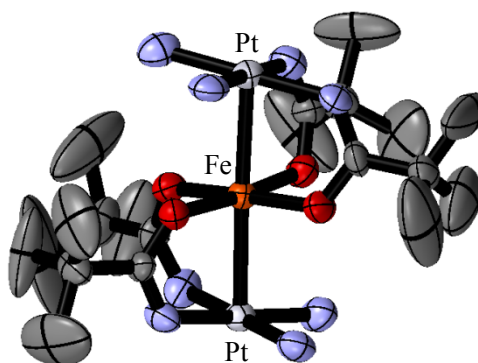


図 2. **2** の結晶構造

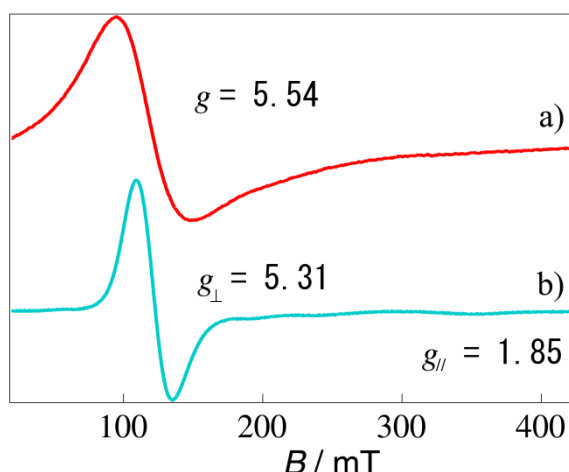


Figure 3. **2** の a) 298 K, b) 77 K での ESR(粉末)測定

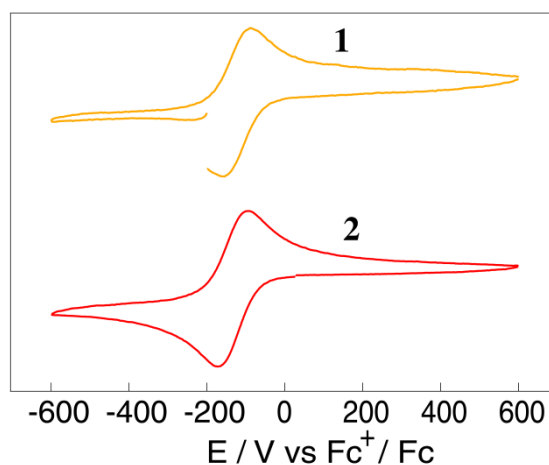


図 4. **1** および **2** の CV(アセトニトリル中)測定

4P039

## イモゴライト内部の二酸化炭素の安定化における水分子の影響

(京工織大) ○伊藤 優, 湯村 尚史, 小林 久芳

### Influence of water molecules in the stabilization of carbon dioxide inside imogolite

(Kyoto Institute of Technology) ○Suguru Ito, Takashi Yumura, Hisayoshi Kobayashi

**[緒言]** イモゴライトはナノメートルサイズの細孔を有するチューブ状物質である。この物質は、細孔内壁に存在する水酸基を利用して二酸化炭素を吸着する能力を有している[1]。この吸着能は細孔内部に存在する水分子の有無によって左右されることも実験的に報告されている。しかし今までのところ、その吸着メカニズムは明らかになっていない。そこで本研究では密度汎関数法計算を用いてイモゴライト内部で二酸化炭素がどのように取り込まれるかを調べた。さらに、この吸着メカニズムが水分子の存在でどのように影響を受けるかも調べた。イモゴライト内部表面と二酸化炭素との相互作用に関する知見を得るため、密度汎関数法計算を行った。

**[計算方法]** 本研究では内径 8.0 Å 外径 16.0 Å を有するイモゴライトチューブ (IM) を、周期的境界条件のもとでモデル化した。このユニットセルは  $\text{Al}_{20}\text{H}_{40}\text{O}_{70}\text{Si}_{10}$  からなり、そのセルの長さは 4.91 Å である。この IM モデル内部に一つの二酸化炭素分子を取り込み、密度汎関数法計算 (PBE 汎関数) により構造最適化を行った ( $\text{CO}_2@\text{IM}$ )。また  $\text{CO}_2$  吸着における水分子の役割を調べるため、 $n$  個の水分子を  $\text{CO}_2@\text{IM}$  に挿入した構造での最適化も行った ( $n\text{H}_2\text{O}\cdot\text{CO}_2@\text{IM}$ )。基底関数として水分子、二酸化炭素とイモゴライト内部の水酸基に 6-31G\*\* 基底、その他の原子に 3-21G 基底を用いた。

**[結果・考察]** 密度汎関数法計算を行うことで、 $\text{CO}_2@\text{IM}$  の最適化構造を得た。この構造において、二酸化炭素とイモゴライトチューブとの間に 3.8 kcal/mol の安定化エネルギーが働くことが分かった。次に  $n\text{H}_2\text{O}\cdot\text{CO}_2@\text{IM}$  においても二酸化炭素の安定化エネルギーを見積もった。図 1 には、二酸化炭素とイモゴライトとの安定化エネルギーが含有される水分子の数 ( $n$ ) の関数

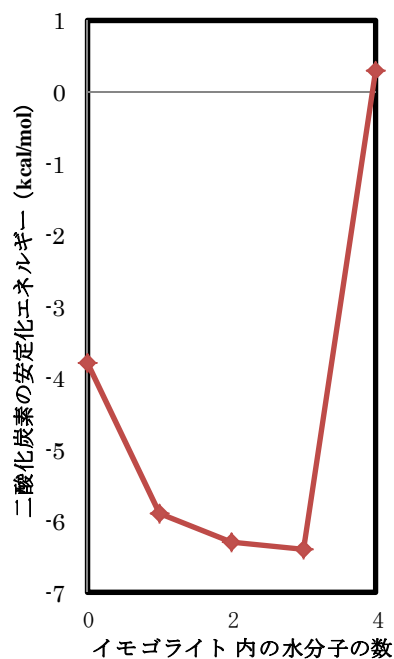
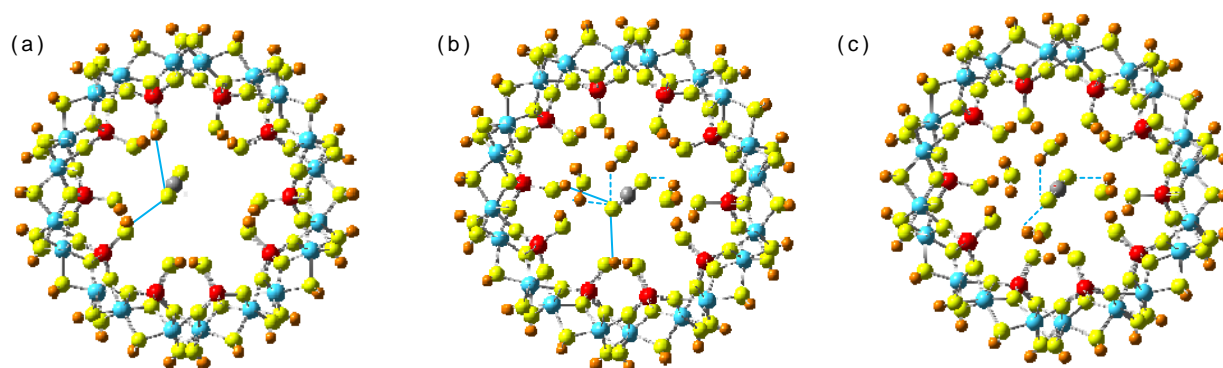


Fig.1 二酸化炭素の安定化エネルギー

として示されている．この図より，イモゴライト内部の少数の水分子は二酸化炭素の安定化に寄与することが分かる．実際，水分子の数が 3 以下の場合，水分子の数が増加するごとに安定化の度合いは大きくなる．一方，水分子の数が 4 の場合，二酸化炭素とイモゴライトとの間に有効な安定化エネルギーが働かないことも分かった．

この安定化エネルギーの水分子の数依存性に関する知見を得るため，最適化構造の詳細を議論する(図 2)．図 2(a) から， $\text{CO}_2@\text{IM}$  においてイモゴライト内部の二酸化炭素は表面水酸基との間に水素結合を生成し，その結果，安定化することが分かる．この構造に少数の水分子 ( $n \leq 3$ ) が挿入される場合，二酸化炭素は上述の表面水酸基に加え，水分子との間にも新たな水素結合を生成する(図 2(b))．この新たな水素結合の生成により， $n\text{H}_2\text{O} \cdot \text{CO}_2@\text{IM}$  での二酸化炭素は更なる安定化を得る．その結果，イモゴライトチューブに三つの水分子が内包される場合，その安定化エネルギー ( $-6.4\text{kcal/mol}$ ) は最も顕著になった．この時，二酸化炭素は 3 つの水分子および 2 つの表面水酸基との間に水素結合を生成する．このため，二酸化炭素の安定化に有効な水素結合が生成するにはある程度のスペースが必要である．このようなスペースは  $4\text{H}_2\text{O} \cdot \text{CO}_2@\text{IM}$  (図 2(c)) には存在しないため，水分子の酸素原子と二酸化炭素との間に静電的な反発が働く．この反発エネルギーは，水素結合生成による安定化エネルギーを相殺するため，有効な安定化は得られないことが分かった．つまり，水素結合生成による安定化を獲得するには，内部空間のサイズが重要であることが分かった．

以上の密度汎関数法計算の結果，イモゴライト内部の二酸化炭素を安定にするためには少量の水の存在が重要であることが分かった．この水分子の役割は二酸化炭素との間に働く水素結合が生成することで発現し，この効果はイモゴライトの制限された空間を利用することで調整されることも明らかになった．



**Fig. 2** (a)  $\text{CO}_2@\text{IM}$  構造，(b)  $3\text{H}_2\text{O} \cdot \text{CO}_2@\text{IM}$  構造，(c)  $4\text{H}_2\text{O} \cdot \text{CO}_2@\text{IM}$  構造． 実線(破線)は二酸化炭素と表面水酸基(水分子)との間に生成する水素結合を表す．



## ヘキサン中におけるポリインとヨウ素の光誘起反応の速度論的考察

(近畿大・理工<sup>\*</sup>, 近畿大院・総合理工<sup>\*\*</sup>) ○和田資子<sup>\*</sup>, 若林知成<sup>\*,\*\*</sup>

## Kinetic Considerations on the Photoinduced Reaction of Polyynene and Iodine Molecules in Hexane

(\*Department of Chemistry, School of Science and Engineering, Kinki University, \*\*Department of Chemistry, Interdisciplinary Graduate School of Science and Engineering, Kinki University)

○Yoriko Wada<sup>\*</sup>, Tomonari Wakabayashi<sup>\*,\*\*</sup>

【はじめに】ポリイン分子は  $sp$  混成炭素鎖の末端が水素、シアノ基、アルキル基等によって終端された直線分子であり、2重縮重した  $\pi$  電子系をもつ。

ヨウ素は溶媒によって茶色や紫色などの様々な色を呈する。色の変化の原因究明のため、溶媒分子に不飽和結合があるかといった観点から研究が行われてきた[1]。1949年、この色の変化の原因がヨウ素分子  $I_2$  とベンゼンのような芳香族炭化水素との分子錯体の形成によるものであることが Benesi らによって明らかにされた[2]。

我々は、水素終端されたポリイン分子を含む溶液にヨウ素分子を添加し、可視光を照射することによって、分子錯体が生成することをヨウ素添加によるポリインの紫外吸収スペクトルの変化から見出し、報告している[3]。ポリインの紫外吸収スペクトルのヨウ素濃度依存性から反応当量をポリイン分子:ヨウ素分子=1:3であることを明らかにした。さらに、ポリイン-ヨウ素錯体の分子構造を明らかにするため、 $^{13}C$ -NMR スペクトル測定および分子軌道計算を行った[3]。その結果、錯体が少なくとも2重回転軸以上の対称性を持つことが明らかとなり、錯体中に2個の  $I_3$  ユニットがポリインの胴周りに位置することが示唆された。赤外吸収スペクトル測定の結果、錯体中のヨウ素は、ポリインの炭素骨格上の電子密度に変調をもたらす位置にあることが明らかとなった[4]。

本研究では、ポリイン-ヨウ素錯体の生成機構について新たな知見を得るため、錯体生成における光誘起反応について速度論的解析を行った。

【実験】精製したポリイン分子  $C_{10}H_2$  をヘキサン中でヨウ素と混合し、連続発振レーザー光 (532 nm) の照射にともなう、吸収スペクトルの変化を測定した。ポリインに対するヨウ素添加濃度を系統的に変化させた試料を5種類調整し、強度が異なるレーザー光を ND フィルターを用いることによって5通り準備し、合計25種類の条件で反応速度定数を求めた。

【結果と考察】図1にレーザー光照射による  $C_{10}H_2$ /ヨウ素混合溶液の吸収スペクトルの変化を示す。a)は  $C_{10}H_2$  の吸収帯、b)はヨウ素分子の吸収帯が現れる領域の吸収スペクトルである。a)のスペクトルからデコンボリューションによって光照射後の  $C_{10}H_2$  のスペクトル成分を抽出し、挿入図に示した。挿入図の吸光度は光照射後の  $C_{10}H_2$ /ヨウ素混合溶液中における  $C_{10}H_2$  の濃度に比例する。 $C_{10}H_2$  の吸光度( $A_{252\text{ nm}}$ )と光照射時間の関係を図2に示した。図中の数字

はレーザー光強度(mW)を表す。図 2 の傾きから各条件における反応速度定数  $k(\text{s}^{-1})$  を求めた。

$\text{C}_{10}\text{H}_2$ /ヨウ素混合溶液の濃度が希薄な条件における光誘起反応のモデルをスキーム 1 に示す。このモデルでは、溶液中にレーザー光が照射されると活性ヨウ素分子が生成するが(励起)、それは脱励起してヨウ素分子に戻るか(緩和)、 $\text{C}_{10}\text{H}_2$  と出会った場合には  $\text{C}_{10}\text{H}_2$  を分解する(分解)。異なるヨウ素濃度およびレーザー光強度条件で得られた速度定数を解析した結果、錯体生成反応と活性ヨウ素分子によるポリンの分解が競合することが明らかになった[5]。

[1] A. Lachman, *J. Am. Chem. Soc.* **25** (1903) 50.

[2] H. A. Benesi and J. Hildebrand, *J. Am. Chem. Soc.* **71** (1949) 2703.

[3] Y. Wada, T. Wakabayashi, and T. Kato, *J. Phys. Chem. B*, **115** (2011) 8439.

[4] Y. Wada, Y. Morisawa, and T. Wakabayashi, *Chem. Phys. Lett*, **541** (2012) 54.

[5] Y. Wada, K. Koma, Y. Ohnishi, Y. Sasaki, and T. Wakabayashi, *Eur. Phys. J. D*, **66:332** (2012).

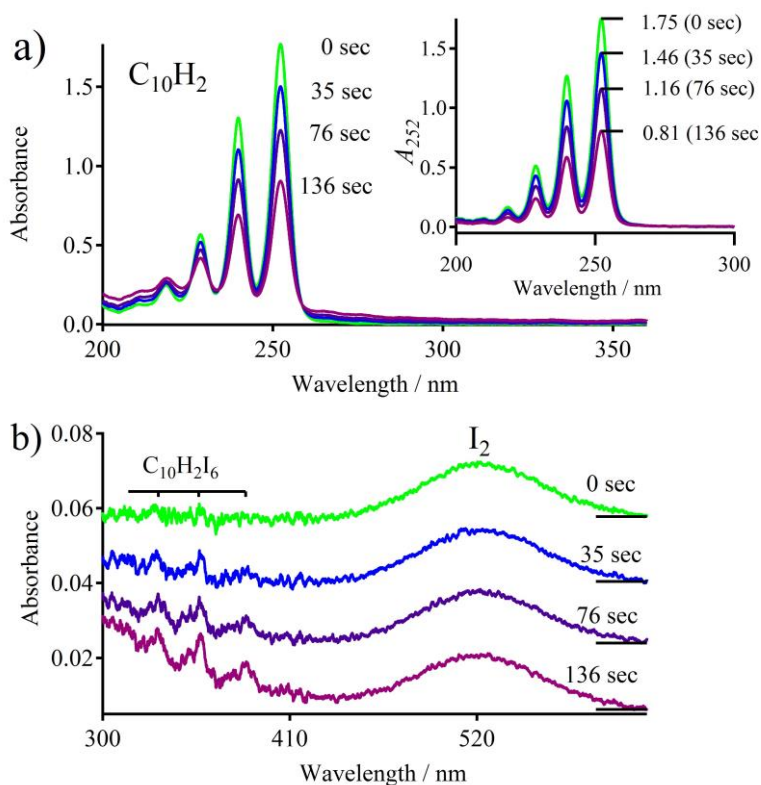


図 1. レーザー光照射による  $\text{C}_{10}\text{H}_2$ /ヨウ素混合溶液の吸収スペクトルの変化。a)は  $\text{C}_{10}\text{H}_2$  の吸収帯、b)は  $\text{I}_2$  の吸収帯が現れる領域を示す。

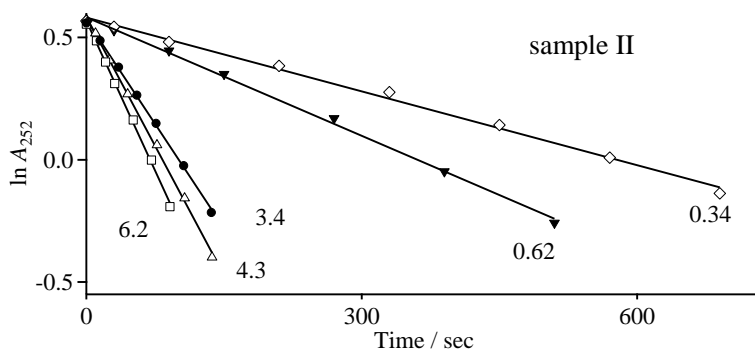
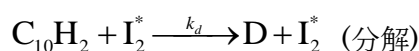
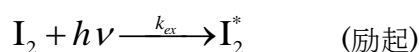


図 2. 光照射後の  $\text{C}_{10}\text{H}_2$  の吸光度(252 nm)と光照射時間の関係。線分の下に書かれた数字は使用したレーザー光の強度(mW)を表す。



$k_{\text{ex}}$  : 励起の速度定数

$k_{\text{re}}$  : 緩和の速度定数

$k_{\text{d}}$  : 分解の速度定数

Scheme 1