

ScO, VO ラジカルと酸素の反応速度定数

日本女子大学理学部

今城 尚志, 大坪 紋子, 山北奈美

Rate constants of ScO, VO radical with O₂ molecule

(Japan Women's Univ.)

Takashi Imajo, Ayako Otsubo, Nami Yamakita

基底状態の Sc 原子の電子配置は 3d¹4s² であり, これまでに酸素との気相における反応速度定数が測定されている¹. 測定された反応速度定数は He バッファの全圧を 0.4, 0.8 Torr と変化させても変わらず, 酸素原子引き抜き反応が起きることを示した. ただ, He を第 3 体とする会合反応が起こる可能性は除外されなかった¹. 反応機構として中性のポテンシャル曲面 Sc+O₂ から電子移動を起こしたイオン対 Sc⁺O⁻+O のポテンシャル曲面への乗り移りとしての電子移動機構が提唱された¹. 気相における遷移金属原子の反応は触媒機構の理解との関連において重要であるため, 多くの研究が成されてきた. この中で実験的研究の結果から遷移金属原子の電子配置が反応機構に密接に関連していることが示された². 私たちは遷移金属-酸化物ラジカルと酸素の反応に着目し, それらの気相における反応速度定数の測定を行ってきた. 酸素が結合することにより, 遷移金属原子の軌道が変形し, また電子配置も変化するためである³. ScO ラジカルと酸素との反応速度定数はすでに報告し⁴, Ar バッファ中で全圧を大きくするにつれて反応速度定数が増大することを見出した. これは ScO ラジカルと酸素が会合し ScO₃ ラジカルを生成することを示唆する. ただ, 得られた実験事実は酸素原子引き抜き反応が起こる可能性を除外するものではない.

本研究では反応物である ScO, O₂ と生成物である ScO₂, O, ScO₃ の電子エネルギーを計算し, 酸素原子引き抜き反応と会合反応の反応熱の見積りを行う. また, 遷移状態があるかを探索するため ScO と O₂ のポテンシャルエネルギー曲面の計算を行う.

UHF と DFT 法を用いて反応物と生成物の構造最適化を行った. 基底関数には LANL2DZ を用い, DFT の汎関数に B3LYP を用いた. 反応熱の見積りは生成物の電子エネルギーから反応物の電子エネルギーを引くことを行い, すべての計算は Gaussian09 で行った. LANL2DZ 基底関数は有効内殻ポテンシャルを用いたダブルゼータ型であり金属原子のモデル化に広く用いられている. 3d 電子を持つ遷移金属原子の化合物について DFT 法による生成熱の計算精度は 14 kcal/mol と報告されたが, この報告に Sc は含まれていない⁵. そのため今回は基底関数により大きな基底関数である 6-311+g(d) を酸素原子, Sc 原子には Wachters-Hay 基底に分極関数とディフューズ関数を追加したものをを用い (以後 6-311+g(d) と表記する), 計算方法には CCSD(T) と CASSCF 法を用いて計算結果の確認を行った. Sc と O₂ の反応では Sc から酸素原子に電子が移動するので, アニオンを記述するために LANL2DZ 基底での酸素原子に ζ=0.059 の *p* 型関数を追加し, さらに Sc 原子に ζ=0.072 の *d* 型関数を追加した⁶ 基底 (LANL2DZ+diffuse) を用いた計算も行った. Sc, ScO, ScO₂, OScO₂ について CASSCF 計算の活性空間は 9 電子を 10 軌道に分布させることにより得た. CASSCF による Sc+O₂ → ScO + O の反応熱は Sc-O₂ のポテンシャル面で ScO と O の距離を 20 Å としたときのエネルギーから Sc と O₂ の距離を 20 Å としたエネルギーを差し引くことで計算した. ScO+O₂ の CASSCF による反応熱も同様にして計算した. 計算により得られた反応熱を Table 1 に示す.

Table 1. Reaction Heat(kJ/mol) estimation by Gaussian09 of Sc + O₂ and ScO + O₂

	UHF LANL2DZ +diffuse	B3LYP LANL2DZ +diffuse	CCSD(T) 6-311+g(d)	CASSCF 6-311+g(d)	Obs.
Sc + O ₂ → ScO + O	-265	-438	-165	-328	-192±18 (Ref 1)
Sc + O ₂ → ScO ₂	-456	-827	-502	-711	
ScO + O ₂ → ScO ₂ + O	-233	0	105	230	
ScO + O ₂ → OScO ₂	-209	-301	-225	-154	

LANL2DZ+diffuse による反応熱は ScO + O₂ → ScO₂ + O が発熱反応となっている以外は, より高精度な計算である 6-311+g(d) 基底を用いた CCSD(T), CASSCF の結果と定性的に一致した. ScO₂ には C_{2v} 構造と C_s 構造が知られており, C_s 構造がより安定であると報告されたが⁷, Table 2 に示すように,

LANL2DZ+diffuse では二重項が C_s 構造, LANL2DZ では C_{2v} 構造となり, 過去に得られた全電子計算による ScO_2 の電子構造が LANL2DZ 基底では再現されないことがわかった. LANL2DZ+diffuse では C_s 構造が二重項として得られるが, $ScO + O_2 \rightarrow ScO_2 + O$ が発熱反応となるため, LANL2DZ, LANL2DZ+diffuse のいずれも ScO_2 の全電子計算による電子状態をうまく再現できていないと思われる. LANL2DZ は Sc, ScO, OScO₂ について定性的に正しい結果を与える. LANL2DZ が全電子計算による ScO_2 の電子状態を再現しない理由について今後, 検討していくことが必要である. ポテンシャル面の計算結果と VO ラジカルと O_2 の反応についての計算結果は討論会当日に報告する予定である.

Table 2. Energies (in E_h), $\langle^2S\rangle$, geometric parameters (\AA and deg) for Sc, ScO, ScO_2 , and OScO₂.

		UHF	UHF	UHF	UHF	
		LANL2DZ	LANL2DZ+diffuse	6-311+g(d)	aug-cc-pVTZ	
Sc 2D	Energy	-45.9559	-45.9562	-759.7079	-759.7396	
	$\langle^2S\rangle$	0.7608	0.7619	0.7616	0.7620	
ScO $^2\Sigma^+$	Energy	-120.8422	-120.8449	-834.6288	-834.6684	
	$\langle^2S\rangle$	0.7610	0.7617	0.7553	0.7548	
ScO ₂ 2B_2 or $^2A'$	r(Sc-O)	1.6682	1.666	1.6459	1.6485	
	Energy	-195.5605	-195.7215	-909.5133	-909.5623	
	$\langle^2S\rangle$	0.7757	0.7614	0.7592	0.7603	
	r(Sc-O ₁)	1.9081	1.6832	1.6639	1.6684	
	r(Sc-O ₂)	1.9081	2.0138	2.0157	2.0144	
OScO ₂ $^2A'$ nonplaner, C_s	$\theta(O-Sc-O)$	49.5	126.7	128.7	128.3	
	Energy	-270.5098	-270.5158	-984.3500		
	$\langle^2S\rangle$	0.7846	0.7854	0.7808		
	r(O ₁ -Sc)	1.681	1.680	1.665		
	r(Sc-O ₂)	2.167	2.158	2.136		
	r(O ₂ -O ₃)	1.347	1.347	1.283		
	$\theta(O_1-Sc-O_2)$	133.2	133.2	134.6		
			B3LYP	CCSD(T)	CASSCF	
			LANL2DZ+diffuse	6-311+g(d)	6-311+g(d)	Obs.
Sc 2D	Energy	-46.2938	-759.7464	-759.8364		
	$\langle^2S\rangle$	0.750	0.762			
ScO $^2\Sigma^+$	Energy	-121.6934	-834.9158	-834.8050		
	$\langle^2S\rangle$	0.751	0.756			
ScO ₂ $^2A'$	r(Sc-O)	1.679	1.683	1.670	1.6682 ₆	
	Energy	-196.9261	-909.9823	-909.6549	(Ref. 8)	
	$\langle^2S\rangle$	0.770	0.759			
	r(Sc-O ₁)	1.892	1.993	2.049		
	r(Sc-O ₂)	1.722	1.702	1.685		
OScO ₂ $^2A'$ nonplaner, C_s	$\theta(O-Sc-O)$	113.6	124.4	127.2		
	Energy	-272.1254	-985.0463	-984.4695		
	$\langle^2S\rangle$	0.757	0.787			
	r(O ₁ -Sc)	1.696	1.699	1.689		
	r(Sc-O ₂)	2.125	2.184	2.144		
	r(O ₂ -O ₃)	1.399	1.366	1.277		
	$\theta(O_1-Sc-O_2)$	117.4	128.2	130.6		

References

- 1 D.Ritter and J.C.Weisshaar, *J.Phys.Chem.* **94** 4907 (1990)
- 2 K.Honma, *Mol.Sci.* **2** A0025 (2008)
- 3 Y.Higuchi, Y.Fukuda, Y.Fujita, N.Yamakita and T. Imajo *Chem.Phys.Lett.* **452** 245 (2008)
- 4 T.Imajo, M.Araki, W.Izutsu, N.Yamakita, *Symposium on Chemical Kinetics and Dynamics* **1P12** (2010)
- 5 Y.Yang, M.N.Weaver and K.M.Merz, Jr *J.Phys.Chem.* **113** 9843 (2009)
- 6 H.Sakurai and S.Kato, *J.Phys.Chem.* **106** 4350 (2002)
- 7 K.H.Kim, Y.S.Lee, D.Kim, K.S.Kim, *J.Phys.Chem.A* **106** 9600 (2002)
- 8 K.P.Huber and G.Herzberg 'Constants of Diatomic Molecules' Van Nostrand (1978)

2P022

CO₂ の HOMO 軌道の電子運動量分布における干渉効果

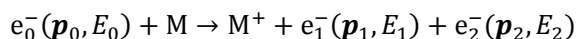
(東北大多元物質科学研究所) ○中島功雄、山崎優一、渡邊昇、高橋正彦

Interference effects in electron momentum profile of the highest occupied molecular orbital of CO₂

(IMRAM, Tohoku Univ.) ○I. Nakajima, M. Yamazaki, N. Watanabe, and M. Takahashi

【序】 反応性など分子の化学的性質の多くは、最高被占軌道 (HOMO) や最低空軌道 (LUMO) など外側に大きく広がった分子軌道の形で決まる。そうした分子軌道の形そのものを運動量空間波動関数の二乗振幅として観測する手法が電子運動量分光 (Electron Momentum Spectroscopy; EMS) [1]である。運動量空間では一般に、分子を構成する原子核は運動量原点に存在し、位置空間での分子構造の情報は運動量空間波動関数の位相因子によって与えられる。この位相因子の存在により、電子運動量空分布には bond oscillation と呼ばれる振動構造が現れることが理論的に予測されていた。我々は、CF₄ の非結合性軌道を対象とすることで bond oscillation を初めて観測し、単純な MO モデルに基づいて F 原子間距離と分子軌道の位相情報を抽出することに成功した[2]。そこで本研究では bond oscillation のより定量的な理解を目指し、CO₂ の 1π_g 軌道の電子運動量分布に含まれる bond oscillation の高精度測定を行った結果について報告する。

【実験】 EMS 実験では、高速入射電子e₀⁻の電子衝撃イオン化で生成した非弾性散乱電子e₁⁻と電離電子e₂⁻の運動量 $\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2$ とエネルギー E_1, E_2 を同時計測する。



EMS が対象とする大きな移行運動量を伴うコンプトン散乱では、散乱過程は入射電子と標的電子の二体衝突として記述され、生成イオンM⁺は傍観者として振舞う。従って、散乱前後のエネルギー保存則と運動量保存則から、標的電子の束縛エネルギー E_{bind} と衝突前の運動量 \mathbf{p} が決定される。

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

以上の原理により EMS を用いて、標的電子の軌道毎の運動量分布を観測することが出来る。

実験は、我々が開発した高感度 2π型電子運動量分光装置[3]を使用し、 $E_0=1155$ eV において symmetric non-coplanar 配置で行った。この配置では、電子衝撃イオン化で生成した非弾性散乱電子と電離電子の内、エネルギーが相等しくかつ入射電子に対し共に 45° 方向に散乱されたもののみを同時計測する。このとき、標的電子の運動量の大きさ $|\mathbf{p}|$ は、検出二電子間の方位角差 $\Delta\phi$ を用

いて $|\mathbf{p}| = \sqrt{(\mathbf{p}_0 - \sqrt{2}\mathbf{p}_1)^2 + (\sqrt{2}\mathbf{p}_1 \sin(\Delta\phi/2))^2}$ で与えられる。

【理論計算】 歪曲波撃力近似 (DWIA) に基づく理論的な EMS 散乱断面積を計算した。このとき、B3LYP ポテンシャルによる密度汎関数法 (DFT) から求めた Kohn-Sham (KS) 軌道を用いた。また、基底関数には aug-cc-pVTZ を用いた。

【結果と考察】 図1は、 $\Delta\phi$ に対して積分したCO₂の電子束縛エネルギースペクトルの実験結果である。エネルギー分解能は2.6 eVであるが、 $1\pi_g$ 軌道からのイオン化遷移バンドはガウス関数を用いた波形分離により他のバンドと分離できることが見て取れる。そこで、 $1\pi_g$ バンドの波形分離を各 $\Delta\phi$ において行い、得られた遷移強度を p の関数としてプロットすることで、電子運動量分布を求めた。

図2はそうして得た $1\pi_g$ の電子運動量分布である。本実験では高感度 2π 型装置[3]を用いて測定を行ったため、先のCF₄の実験[2]と比較して、EMS断面積を高感度・高精度にかつ約2倍もの広い運動量領域に亘って実験結果が得られている。

CO₂の $1\pi_g$ 軌道は近似的にO2p軌道の線形結合で与えられ、この場合電子運動量分布は

$$\sigma_{\text{EMS}}(p) \propto |\phi_{2p}(p)|^2 [1 + C_0 j_0(pR) + C_2 j_2(pR)] \quad (1)$$

と表される[2]。式(1)中の[]内の干渉項はO原子間の距離 R_{OO} を変数として含む0次および2次の球ベッセル関数、 $j_0(pR_{\text{OO}})$ と $j_2(pR_{\text{OO}})$ 、により与えられる。ここで、O2p軌道をマイナスで結んだ $1\pi_g$ の係数 C_0 、 C_2 は共に-1で、プラスで結んだ $1\pi_u$ の C_0 、 C_2 は1であることに注意されたい。式(1)中の干渉項を露わにするため、図2の電子運動量分布をO原子の2p軌道に対する理論的電子運動量分布 $|\phi_{2p}(p)|^2$ で割った結果を図3に示す。図から、 $1\pi_g$ 軌道の干渉項は運動量原点でごく小さい値を取ることが見て取れる。このことは、運動量原点では $j_0=1$ 、 $j_2=0$ の値を持つことを考え合わせると、実験で対象とした $1\pi_g$ 軌道がO2p軌道をマイナスで結んだものであるとの波動関数の対称性に関する化学的考察を裏付けることが分かる。さらに、図の干渉項は、 $p \sim 1.3$ a.u.付近まで単調増加し、その振動構造は次第に減衰している様子が見て取れる。このことは、式(1)中の j_0 と j_2 がその振動構造を互いに打ち消し合う位相関係であることによる。こうした観測結果を、図中に併せて示した $1\pi_g$ 及び $1\pi_u$ 軌道に対して(1)式から求めた理論的干渉項が支持する。

【参考文献】

- [1] M. Takahashi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **82**, 751 (2009).
 [2] N. Watanabe, X. Chen, M. Takahashi., *Phys. Rev. Lett.* **108**, 173201(2012)
 [3] M. Yamazaki, H. Satoh, M. Ueda, D. B. Jones, Y. Asano, N. Watanabe, A. Czasch, O. Jagutzki, and M. Takahashi, *Meas. Sci. Technol.* **22**, 075602 (2011).

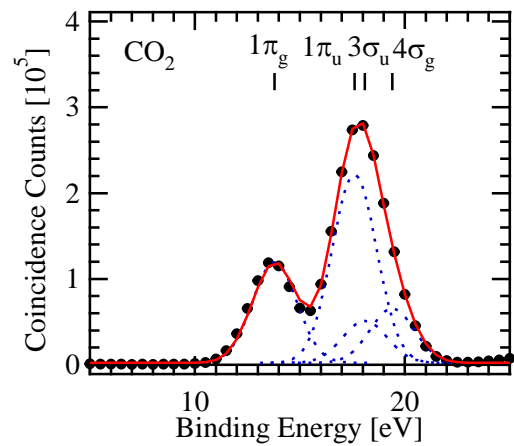


図1: CO₂の束縛エネルギースペクトル

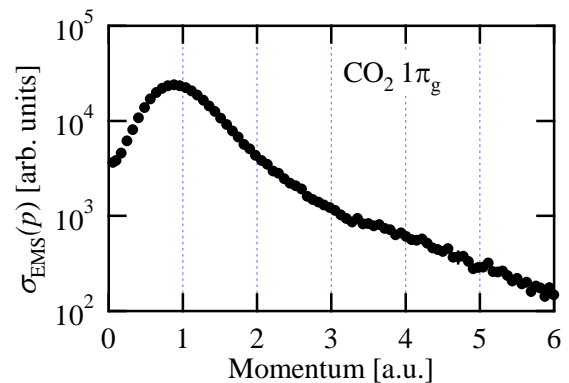


図2: CO₂の $1\pi_g$ 軌道の電子運動量分布

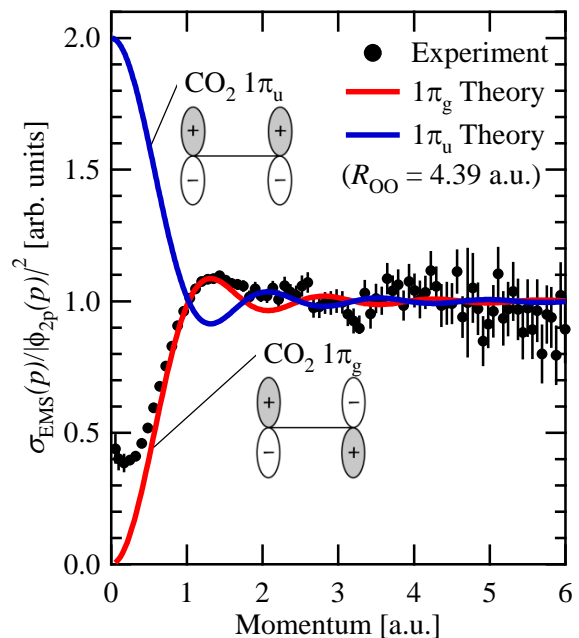


図3: CO₂の bond oscillation

2P023

チップ増強ラマン散乱用探針からの 偏光散乱スペクトル測定

(産総研・健康工学¹、ユニソク²、関学大院・理工³)

○北濱康孝¹、鈴木利明²、尾崎幸洋³、伊藤民武¹

Polarized scattering spectra from a tip for tip-enhanced Raman scattering

(AIST¹, UNISOKU², Kwansei Gakuin Univ.³)

○Yasutaka Kitahama¹, Toshiaki Suzuki², Yukihiro Ozaki³, Tamitake Itoh¹

【序】チップ増強ラマン散乱 (TERS) は、金属製探針の極微小な先端に局在表面プラズモン共鳴を起こして発生させた増強電磁場により、高感度かつ高空間分解能なラマン分光イメージングを行う手法である[1]。今回、TERS に用いる探針先端からのプラズモン共鳴散乱スペクトルを、探針に対して平行あるいは垂直方向偏光の暗視野照明によって測定し、偏光依存性がある事を確認した。これまで TERS においては、探針に対する様々な方向からの励起レーザー光の入射配置が試みられてきたが、今回の結果はその最適な配置に寄与する情報となりうる。

【実験】倒立型顕微鏡のステージに TERS 用の探針を設置して、その先端に暗視野コンデンサーを通した白色光を照射した。先端からの散乱光は対物レンズで集光した上にピンホールと偏光子を通して、分光器へと導き偏光散乱スペクトルを測定した[2,3]。探針が無い時の偏光散乱スペクトルも測定時間以外の条件を同じにしてフロスト板で測定し、その比で議論を行った。

【結果と考察】 図1は TERS 用の銀製探針先端からの散乱スペクトルの偏光依存性を示している。挿入図は探針の暗視野散乱画像であり、先端が光っている事が分かる。偏光方向が探針に沿っている場合 (0°)、散乱効率が增大するだけでなく、ピーク位置が長波長シフトする事が分かった。

我々は、finite-difference time-domain (FDTD) 法によって探針に近似した形状の銀ナノ構造体からの偏光散乱スペクトルを計算で求めた。図2がその結果であるが、探針と平行な偏光がより強く散乱されると

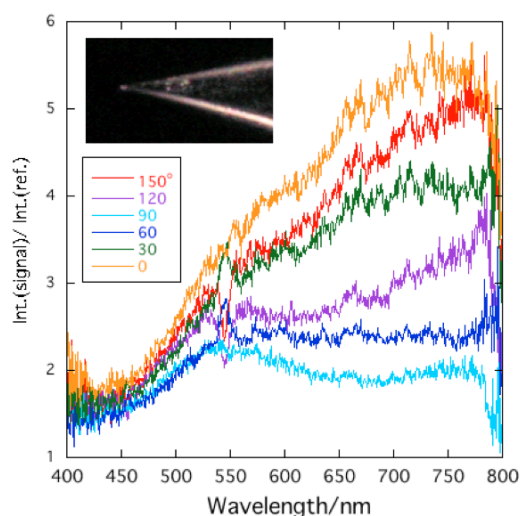


図1 TERS 探針の偏光散乱スペクトル (実験)

共に、そのピークが長波長側に出現する事が確認され、定性的に実験結果を再現できた。

銀製探針をその方向に垂直な偏光で励起した場合、特に半球状の先端の左右両側に増強電磁場が誘起される（図3上）。これは、単一銀ナノ微粒子を励起した場合と同様で、双極子モードが発現していると考えられる。一方、銀製探針をその方向に平行な偏光で励起した場合、先端に増強電磁場が発生する（図3下）。これは、異方的な銀ナノ構造体を長軸方向と平行な偏光で照射する場合

（探針の場合は長軸方向が半無限ではあるが）に似ている。この場合、短軸方向に沿った偏光を照射した時よりも長波長側に散乱ピークが出現する事が知られている[4]。この類推からも今回の結果は合理的なものと言える。

従来、TERS装置はラマン顕微鏡と原子間力顕微鏡を組み合わせ、励起光を上方から垂直に対物レンズを通して入射し、サンプルと対物レンズの間から斜めに挿入した探針を照射するという配置が多かった[1]。今回の結果では、探針に対する励起光の偏光の角度、すなわち入射角によって、プラズモン共鳴波長が変化するという事が示された。これは、使用する励起光波長に適合した角度に探針を配置しないと最適なラマン増強度が得られない可能性を示唆している。

【参考文献】

- [1] S. Kawata, V. M. Shalaev, *Tip Enhancement*, Elsevier, Amsterdam (2007)
- [2] T. Itoh, K. Hashimoto, Y. Ozaki, *Appl. Phys. Lett.* **83** (2003) 2274
- [3] K. J. Savage, M. M. Hawkeye, R. Esteban, A. G. Borisov, J. Aizpurua, J. J. Baumberg, *Nature*, **491** (2012) 574
- [4] H. Kuwata, H. Tamaru, K. Esumi, K. Miyano, *Appl. Phys. Lett.* **83** (2003) 4625

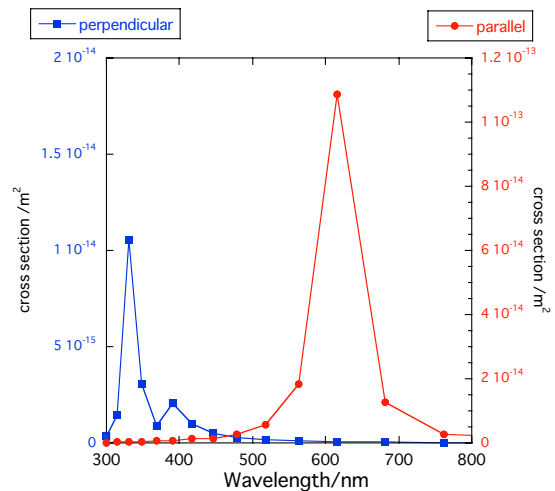


図2 探針状銀ナノ構造体からの偏光散乱スペクトル（計算）

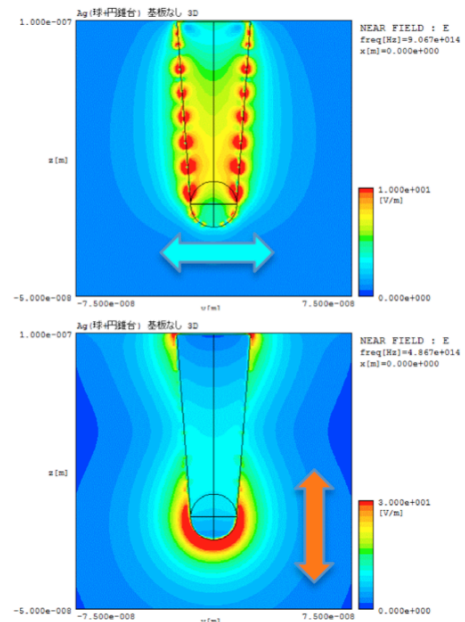


図3 探針状銀ナノ構造体周辺の増強電磁場分布。探針に対して垂直（上）あるいは平行（下）な偏光を照射

2P024

両親媒性フラレン誘導体を用いた LB 薄膜および マイクロ結晶の作製と構造調査

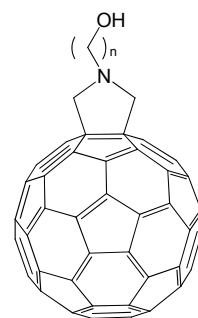
(愛知教育大) ○日野和之, 犬塚万里子, 服部優加子, 河合奈瑠美,
伊田智洋, 中野博文, 三浦浩治

Structural investigation of LB films and microcrystals fabricated with amphiphilic fullerene derivatives

(Aichi Univ. of Edu.) ○Kazuyuki Hino, Mariko Inuduka, Yukako Hattori, Narumi Kawai
Tomohiro Ida, Hirofumi Nakano, Koji Miura

【序】我々はこれまでに、ピロリジン環を介して水酸化した後に硫酸化する方法で両親媒性フラレン誘導体を合成している。 π -A等温曲線およびTEM像から、水酸化体は多層膜を形成するのに対して、硫酸化体は単分子膜を形成することが分かった。しかしながら、極限面積は末端基までのアルキル鎖長 C_n ($n=2-6$) に依存し、 C_4 の場合に特異的に分子占有面積が小さくなり多層膜を形成してしまった。この原因として、 C_4 の場合には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することによって末端基が親水性を失い、フラレン骨格が凝集しやすくなるためと考えている。本研究では、誘導体 C_7 , C_8 , C_{10} を合成し、さらなるアルキル鎖長依存性を調べた。さらに、 C_4 の間にヘテロ原子を導入した誘導体、または複数の親水基を導入した誘導体の合成を試み、単分子膜形成の条件について検討した。一方、最近フラレンのマイクロ結晶が、液-液界面析出 (LLIP) 法によって作製されている。本研究では、SEMおよびTEM観察によってマイクロ結晶の成長過程を調べた。

【実験】クロロ酢酸と対応するアミノアルコールを縮合させ、フラ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_nOH)を合成した。 C_4 の間にO原子を導入するために、2-(2-アミノエトキシ)エタノールを原料に用いて C_2OC_2OH を合成した。ピロリジン中でクロルスルホン酸と作用させることで、硫酸化体 $C_2OC_2OSO_3H$ 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。



C_nOH の化学構造

マイクロ結晶の作製については、良溶媒として CCl_4 :トルエン混合溶媒、貧溶媒としてイソプロピルアルコールを使用し、溶解度を下げることで結晶を析出させた。溶媒の混合比、結晶作製中の温度、超音波処理の有無などの条件を変えて作製した結晶のSEMおよびTEM観察を行った。

【結果と考察】 C_7 , C_8 , C_{10} の誘導体の合成に成功した。収率向上のポイントは、アミノアルコールとクロロ酢酸の縮合反応を塩基性条件下で進め、フラレンとのプラトー反応の時間をできるだけ長くとることにあった。 π -A曲線の測定を行うと、 C_8OH と C_{10OH} は C_6OH とほぼ一致した (図1)。一方、 C_7OH は他の系とは異なる曲線を示し、固体膜領域の直線

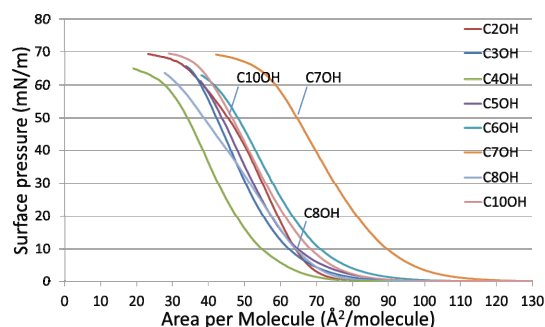


図1. C_nOH の π -A曲線

部分を表面圧 $\pi \rightarrow 0$ に外挿して得られる極限占有面積は 93.2 \AA^2 と大きな値をとった。図2に極限占有面積の比較を示す。フラーレン骨格の大きさは約 80 \AA^2 であるので、 C_7OH 分子同士はアルキル鎖の捻れ方次第で強く反発すると考えられる。

次に、 $\text{C}_2\text{OC}_2\text{OH}$ 、 $\text{C}_2\text{OC}_2\text{OSO}_3\text{H}$ の合成に成功したため、 π -A曲線を測定した。アルキル鎖 C_4 にヘテロ原子としてO原子を導入すると、 C_4OH 、 C_5OH よりも極限占有面積が増加し、単分子膜的な振る舞いを示すことが分かった (図3)。また、 $\text{C}_2\text{OC}_2\text{OH}$ と $\text{C}_2\text{OC}_2\text{OSO}_3\text{H}$ の π -A曲線を比較すると (図4)、後者は膜形成から崩壊までの占有面積の変化が小さく、 π -A曲線の立ち上がりがすどい。一方、崩壊圧は約 10 mN/m 小さくなっている。これは、硫酸化体は水酸化体に比べて強固だが脆い単分子膜を形成していると考えられる。

フラーレンのマイクロ結晶は六角形プレート、ロッドやファイバーなどの形状をしており、良溶媒の混合比を変化させて形状を制御することができた (図5)。特定の混合比で、結晶表面が粗くなったり、ナノ細孔ができたりと表面積の向上が見込めた。

TEM観察の結果、六角形プレート状結晶の形成過程を推測できた (図6)。まず、ファイバー状結晶がくっつき、六角形の骨格が形成され、外側から内側へ向かって成長することで結晶が完成する。

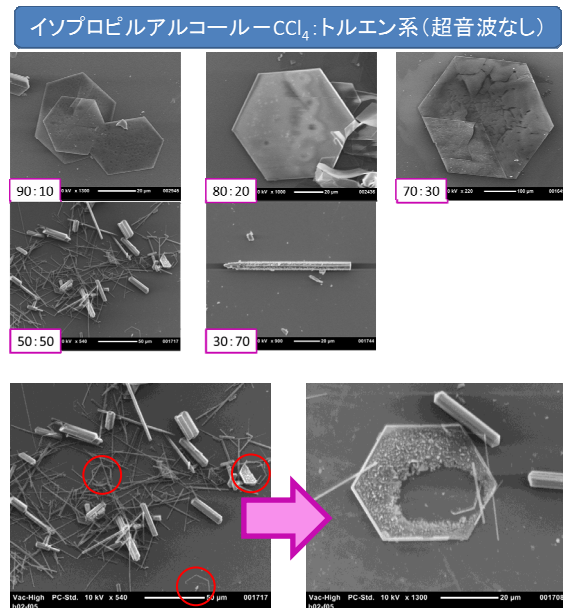


図5. マイクロ結晶のSEM像

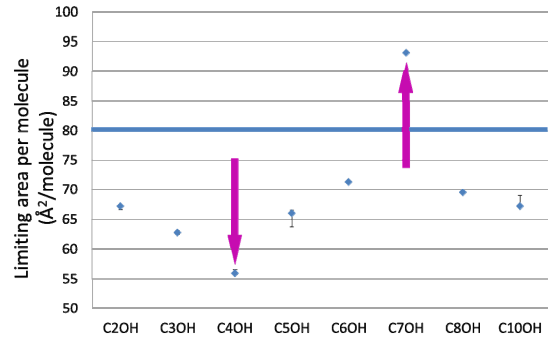


図2. C_nOH の極限占有面積の比較

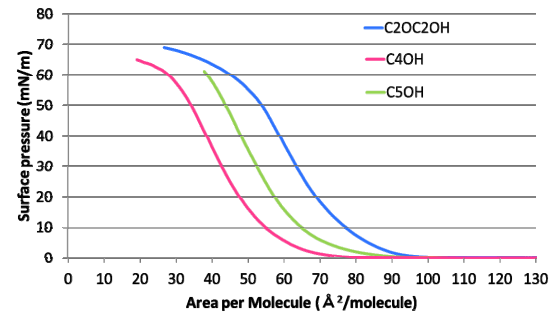


図3. $\text{C}_2\text{OC}_2\text{OH}$ の π -A曲線

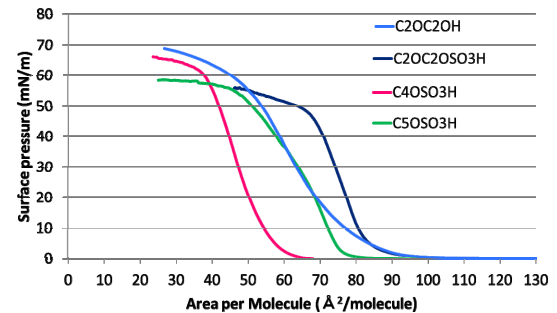


図4. $\text{C}_2\text{OC}_2\text{OSO}_3\text{H}$ の π -A曲線

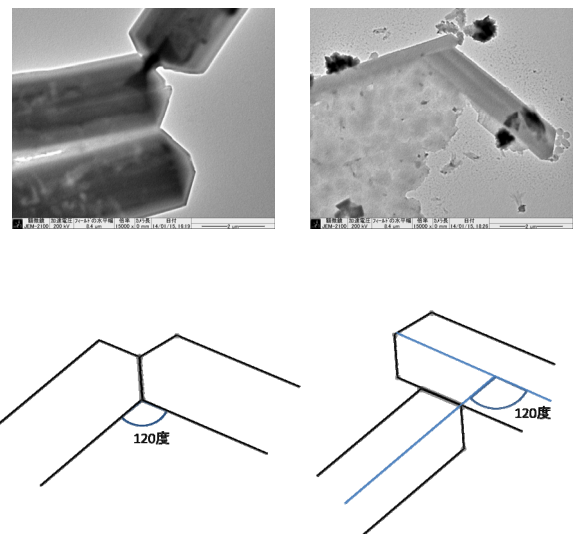


図6. マイクロ結晶のTEM像と形成過程

メカノケミカル法による水の分解反応：水素発生メカニズムの考察

(広島大院・理¹, 広島大・自然セ²) ○犬伏菜々美¹, 齋藤健一^{1,2}

Study on mechanochemical water splitting and mechanism of H₂ production

(Graduate School of Science¹, N-BARD², Hiroshima Univ. ³)

○Nanami Inubuse¹, Ken-ichi Saitow^{1,2,3}

【序】

水素は燃焼しても二酸化炭素を排出しないことから、化石燃料に替わるクリーンエネルギー源として注目されている。現在、水素は化石燃料を原料として工業的に製造されているほか、製鉄所やソーダ工業からの副生水素が供給源となっている^[1]。一方、今後は燃料電池やエネルギー貯蔵への利用による水素消費量の増加が予測されるため、新たな生成法が模索されている。

我々はシリコン (Si) を用いたメカノケミカル法による水の分解反応を行っている。すなわち、Si は毒性のない安定な物質であり、また水との反応で二等量の水素を生成可能である。本研究において、メカノケミカル法の一つであるボールミルによる Si 粉末の湿式粉碎を行ったところ、熱、光、触媒を使うことなく常温で水からの高効率な水素生成が確認された。また、メカノケミカル反応による水素生成速度が、光触媒による生成速度に匹敵することも明らかとなった。以上の反応メカニズムを、生成速度の解析、赤外分光測定、エネルギー分散型 X 線分析測定より考察した。

【実験】

容器に、粉碎ボール、Si 粉末、蒸留水を加え、内部雰囲気 Ar ガスに置換し所定の時間ミリングした。ガスクロマトグラフィー (GC) を用い、生成した気体の定性・定量分析を行った。また、反応中の圧力・温度の *in situ* 測定を行い、気体の状態方程式から水素の生成量を算出した。その他、反応前後の Si をレーザー顕微鏡 (LMS)、エネルギー分散型 X 線分析 (EDS)、フーリエ変換赤外分光法 (FT-IR) で解析した。

【結果と考察】

図 1 は生成した気体の GC の結果である。図 1(a) は定性分析であり、生成気体は H₂ のみであることがわかる (微量の N₂, O₂ は空気由来)。図 1(b) は GC の定量分析の結果であり、1 時間で 0.3 mmol の H₂ の生成を示している (H₂ 生成速度: $6.0 \times 10^{-4} \text{ mol h}^{-1} \text{ g}^{-1}$)。水の蒸気圧と *in situ* 測定で得られた圧力・温度の値を用い、状態方程式から H₂ 生成量 (図 1(b) の破線) を算出した。この結果は、GC 測定から得られた値 (図 1(b) の◆) とよく対応した。

図 2(a)は、EDS による反応後の Si 沈殿物の元素分析の結果である。ミリング時間と共に Si 微粒子中の O 含有量 (O/Si) が増加している。一般的な Si と水の酸化還元反応では、Si 表面が酸化膜によって保護され反応が停止する。しかし、メカノケミカル法では、粉碎により表面の酸化膜が破壊され、酸化されていない Si 表面が露出し、反応が引き続き進行する。その結果、表面の Si は水の O と反応して Si-O 結合を生じ、高効率に H₂ を発生する。図 2(b)は FT-IR の結果である。ミリング時間の増加に伴い Si-O 結合 (1000-1100 cm⁻¹), O-H 結合 (3300-3800 cm⁻¹) の強度が増大している。また、ミリングによる Si 粒子の微小化により比表面積が増加し、水素発生が効率的に進行した。

得られた水素の生成速度を既報の光触媒と比較した結果、同程度であることも示された。

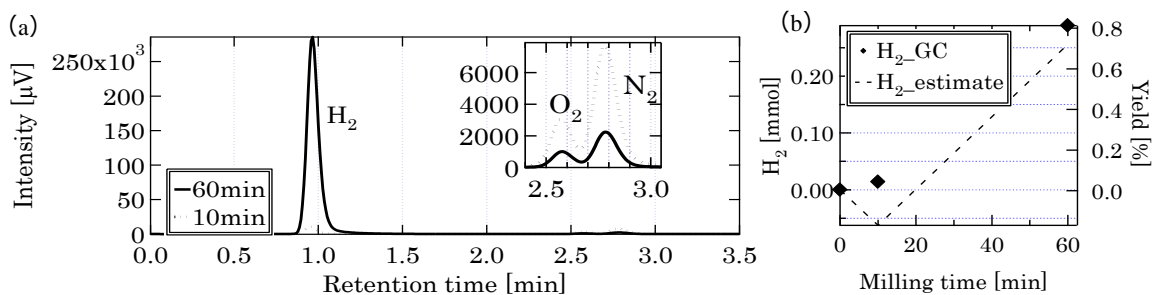


図.1 (a)生成した気体の GC 分析結果, (b)GC 測定結果(●)とモニターした圧力から求めた値(破線)

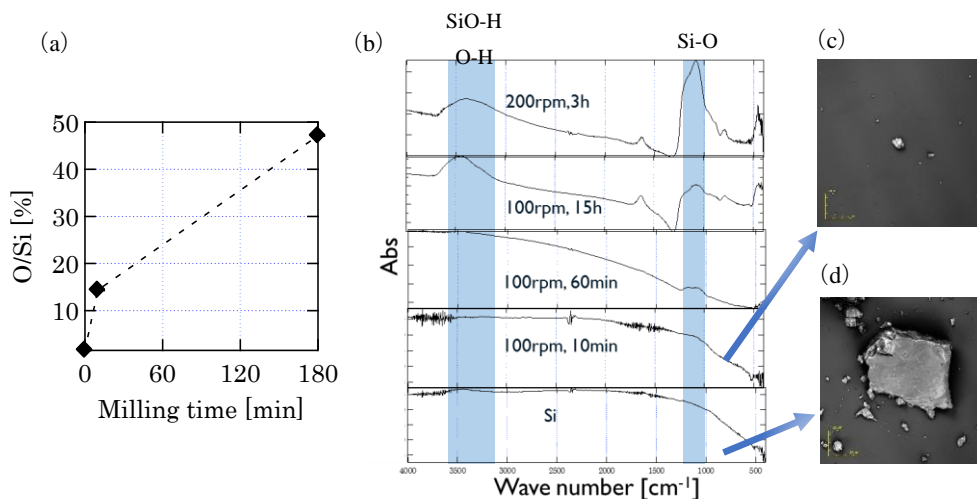


図.2 (a)反応前後の Si 粒子の EDS, (b)IR 測定結果と LMS 画像(c: 原料, d: 200rpm, 10min ミリング)

【参考文献】

[1] NEDO 水素エネルギー白書 2014, 独立行政法人 新エネルギー・産業技術総合開発機構

2P026

シリコン表面上に担持した
サブナノ白金クラスターディスクのサイズと熱安定性の関係
(コンポン研究所^{*}、豊田工大^{**}) ○福井信志^{*}, 安松久登^{**}
Cluster-size dependence of thermal stability of Pt cluster disk
constructed on silicon substrate
(Genesis Research Institute Inc.^{*}, Toyota Technological Institute^{**})
○ Nobuyuki Fukui^{*}, Hisato Yasumatsu^{**}

[序] 数個から数十個の金属原子から成るクラスターは、バルクないし分子とも異なる原子間距離や配置を持つため、クラスターの構成原子数（クラスターサイズ）に依存した特異的な電子状態を持つ。このクラスターから機能を抽出するには、固体表面上への担持が最適な手法の一つであり、機能発現時においても安定で強固に固着していることが重要である。さらに、担持によりクラスターと基板との間に相互作用が働くため、クラスターの幾何・電子構造も、孤立クラスターとは異なる。そのため、目的に叶った機能を得るためには、担持状態まで含めた設計指針を確立する必要がある。

走査トンネル顕微鏡（STM）は、基板上の局所電子状態密度を直接観察できるため、クラスターの担持状態を評価するのに最適な分析手法の一つである。我々は、代表的なモデルとして白金クラスターが Si(111)-7x7 表面上に担持された系に着目している[1]。この系では、白金原子間距離は最密充填距離と等しく、シリコン原子と白金原子がシリサイド結合にて多点で強固に固定された単原子層ディスクであることを、実験と理論計算で確かめている[2]。さらに、このクラスターディスクとシリコン基板との界面には電子が蓄積されているため[1-4]、局在電子を活かした触媒機能を調べている。

昨年の本会にて、白金クラスターディスク 30 量体の加熱による変化を STM により観察し、熱安定性と高温におけるディスク構造の変化について報告した。このクラスターディスクは、超高真空下 673 K までの温度領域では、安定なディスク構造を保つ。900 K までの温度領域では、基板を構成するシリコン原子がクラスターディスク内へ陥入するため、ディスクの直径や高さが増加する[5]。さらに、1000 K に加熱すると、白金原子のシリコン基板内への拡散によりディスク構造が消失し、部分的に薄膜構造が形成される。

本発表では、白金原子イオンや様々なサイズの白金クラスターイオンを表面に照射し、表面に形成した構造とその加熱による変化を、STM により観察することにより、クラスターディスクの熱安定性や、高温での挙動とサイズ依存性に関して報告する。

[実験] マグネトロン型クラスターイオン源を用いて、様々なクラスターサイズの白金クラスター正イオン(Pt_N^+ ; $N=1-30$)を生成し、四重極質量フィルターを用いてサイズ選別した。単一サイズの Pt_N^+ を、あらかじめ超高真空下において調整した室温の Si(111)-7x7 表面に対し

て照射することにより、基板担持クラスターディスクを作成した。このとき、衝突エネルギーが白金 1 原子あたり 1 eV 程度となるように調整した。担持量は、クラスターイオン電流の時間積分により制御した。

同一試料に対して、STM 室内での抵抗加熱と、室温まで放冷後の STM 観察を繰り返した。

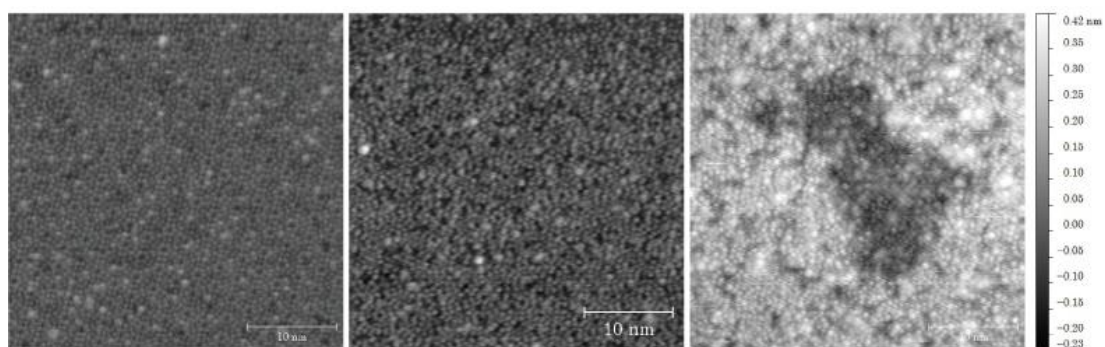
[結果と考察] Pt_1^+ を 10 nm x 10 nm に 10 個の密度で照射した Si(111) 基板では、ほぼ均一な高さの突起構造が観察された。突起構造の密度は Pt_1^+ の照射密度と等しかった。これを 600 K まで加熱しても、担持密度や表面構造に大きな変化が起きなかった(図 a,b 参照)。シリコン上の白金薄膜を 600 K 以上に加熱した時の最安定組成が、PtSi であることを考慮すると、室温での Pt_1^+ イオンビーム照射により現れた突起構造は、表面に固定された PtSi と考えられる[6]。これは、 Pt_{30}^+ から形成したクラスターディスクが Pt-Si 結合で固定されていると同様である。

一方、1000 K まで加熱すると、突起構造や Si(111) 基板の周期的なステップ構造が失われ、 $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 構造等の微小ドメインから成る超格子構造を持つ上層と、Si(111) 7×7 構造を持つ下層が同時に観察された(図 c 参照)。この表面構造は、ほぼ同量の白金原子数が表面に存在するように調整した Pt_{30}^+ クラスターディスクを 1000 K まで加熱した際にも同様に観察される。以上から、この上層の表面構造はシリサイド合金であり、その形成には表面上を拡散する白金原子が寄与しており、局所的に白金原子が凝集したクラスターディスク構造は必要無いと考えられる。

発表では、 Pt_{10}^+ 等他のクラスターサイズの熱安定性についても議論する。

[参考文献]

[1] H. Yasumatsu *et al.*, *J. Chem. Phys.* **123**, 124709 (2005). [2] H. Yasumatsu *et al.*, *Phys. Stat. Solidi B*, **6**, 1193 (2012). [3] H. Yasumatsu *et al.*, *J. Chem. Phys.* **124**, 014701 (2006). [4] H. Yasumatsu *et al.*, *Chem. Phys. Lett.* **487**, 279 (2010). [5] N. Fukui and H. Yasumatsu, *Eur. Phys. J. D.*, **63**, 81 (2013) [6] G. Larrieu *et al.*, *J. Appl. Phys.* **94**, 7801 (2003)



a) 担持直後 b) 600 K 加熱後 c) 1000 K 加熱後

図 : Pt_1^+ を照射したシリコン基板の加熱による変化を示した STM 像。

高さの基準は Si(111) 基板の最表面。

2P027

アキラルな2次元金ナノ構造体における局所光学活性

(総研大*, 分子研**) ○橋谷田俊*,**, 成島哲也*,**, 岡本裕巳*,**

Local Optical Activity in
Achiral Two-Dimensional Gold Nanostructures
(The Graduate Univ. for Advanced Studies*, Inst. Mol. Sci.**)

○Shun Hashiyada**, Tetsuya Narushima**, Hiromi Okamoto**

【序】 自然界に存在する分子の多くはキラリティを持つが、それは左・右円偏光に対する光吸収の差として定義される円二色性 (CD) により評価できる。CD 活性の発現には分子構造のキラリティが必須であると考えられている。この CD 活性の選択則は、分子だけでなく2次元金属ナノ構造の巨視的な CD 活性においても成り立つ、即ちキラルな構造は CD 活性を示すが、アキラルな(キラルでない)構造は示さない[1]。

キラルな金属ナノ構造は、キラルなプラズモンが励起されることにより興味深い現象を示す。即ち、ナノ構造自体が巨視的に大きな CD 活性を示す[1]だけでなく、共存する分子のキラリティの検出感度を何桁も向上させる[2]。一方、巨視的には CD 活性がゼロになるアキラルなナノ構造でも、局所的にはキラルなプラズモン場が発生することが理論計算に基づき示唆されている[3]。従って、アキラルなナノ構造でも局所的には CD 活性を示す可能性がある。そこで本研究では、近接場光学顕微鏡を用いた CD イメージング手法[4]により、対称性の高いアキラルな金ナノ構造体における局所 CD 活性の実測を試みた。

【実験】 試料には、電子線描画法によってガラス基板上に作製した、長方形の2次元金ナノ構造 ($310 \times 170 \times 50 \text{ nm}^3$) を用いた。ナノスケールでの局所 CD 信号の空間分布の測定は、近接場光学顕微鏡 (SNOM) に光弾性変調器による偏光変調法を組み合わせで行った[4]。近接場像の空間分解能は、用いた近接場

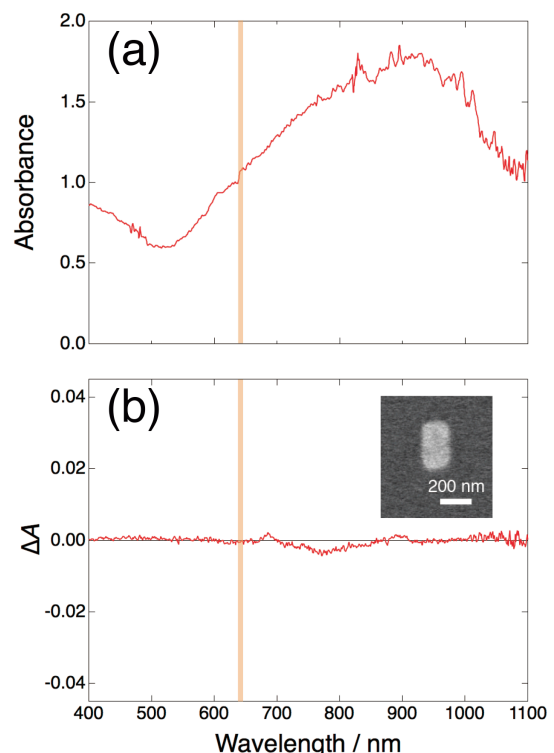


図1 金ナノ長方形の巨視的な消光 (a) および CD (b) スペクトル。挿入図は長方形試料の電子顕微鏡像。垂直な線は近接場測定で用いた励起光の波長 (633 nm) を示している。

プローブの開口（約 100 nm）と同程度になる。CD 信号は、左・右円偏光に対する吸光度の差 $\Delta A = A_{LCP} - A_{RCP}$ で定義され、値が正の場合には左円偏光に対する消光が優勢となる。

【結果と考察】 図 1 に巨視的な光学測定により得られた金ナノ長方形の消光(図 1(a)) および CD (図 1(b)) スペクトルを示す。消光スペクトルでは、プラズモン共鳴に起因するブロードなピークが約 900 nm を中心として観測された。一方、CD スペクトルでは、測定した全波長域において有意な CD は観測されず、アキラルな形状から予想される通り、系全体としては CD 不活性であることが確認された。

図 2 に SNOM により取得した近接場消光像 (図 2(a)) と近接場 CD 像 (図 2(b)) を示す。励起光の波長には、プラズモン励起が可能でかつ巨視的な CD 信号がほぼゼロとなる 633 nm を選んだ (図 1)。近接場消光像では、長方形の 4 つの角周辺において強い消光が観測された。この局所的な消光はプラズモンが励起されたことを示している。また、同時に取得した近接場 CD 像では、4 つの角周辺において CD 信号の極値が観測された。また、正・負の CD 信号が長方形内部に混在し、その分布は中心に対して対称的になっていた。この中心対称性により構造全体の CD の総和が正・負で打ち消し合い近似的にゼロ、即ち巨視的に CD が現れないと考えられる。また、観測された局所 CD 信号の大きさは、典型的なキラル分子の CD よりも 2 桁程度大きい。従って、金ナノ長方形において、巨視的には CD 活性を示さないのにもかかわらず、局所的には大きな CD 活性があることが明確に示された。つまり、アキラルなナノ構造においても局所的には CD 活性であることを実験的に示すことに成功した。当日は、電磁気学シミュレーションによる左・右円偏光に対するナノ構造近傍の光電場の空間分布の計算結果を合わせてアキラルなナノ構造の局所 CD 活性についてより詳細な議論をする。

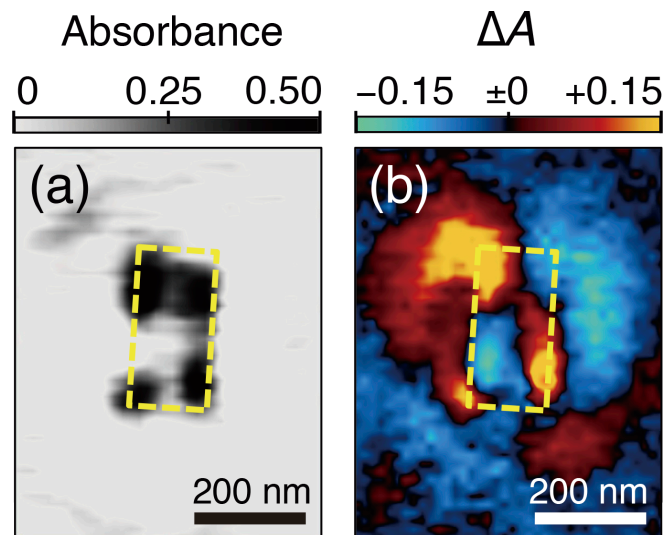


図 2 金ナノ長方形の消光 (a) と CD (b) の近接場光学像。観測した光の波長は 633 nm。点線はナノ構造の位置を示している。

参考文献

- 1 M. Kuwata-Gonokami *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **95**, 227401 (2005).
- 2 E. Hendry *et al.*, *Nat. Nanotechnol.*, **25**, 783 (2010).
- 3 M. Schäferling, X. Yin, and H. Giessen, *Opt. Express*, **20**, 26326 (2012).
- 4 T. Narushima and H. Okamoto, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **15**, 13805 (2013); *J. Phys. Chem. C*, **117**, 23964 (2013); 成島哲也, 橋谷田俊, 岡本裕巳, *表面科学*, **35**, 312 (2014).

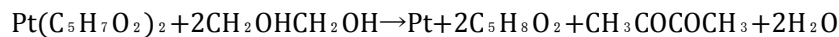
2P028

色素増感太陽電池カウンター電極に用いる白金ナノ粒子の合成と評価
(城西大学) ○浅野奈美、古郡玲、見附孝一郎

Syntheses and analyses of Pt nanoparticles on the cathode of
dye sensitized solar cells
(Josai Univ.) ○Nami Asano, Ryo Furugori, Koichiro Mitsuke

【序】

白金触媒は多くの分子やイオンと結合し化学反応を促進させる働きを持つため、各種電池の電極表面に利用されている。色素増感太陽電池(DSSC)の陰極上にも白金ナノ粒子が担持されており、その表面で酸化還元反応 $I_3^- + 2e^- \rightarrow 3I^-$ が進行する。通常は白金を核とする有機金属化合物のペーストを導電性ガラス(FTO)に塗布して 400°C で焼成する担持法が採られている。これに対して、アセチルアセトナート白金から白金ナノ粒子を有機合成する手法¹⁾



には、粒径や塗布密度を制御できるという利点がある。また、合成されたナノ粒子を FTO 基板に塗布したのち、高温処理が省ける可能性もある。本研究では合成温度、塗布手順、加熱処理温度の最適条件を検討した。白金触媒の表面積の割合を増やし貴重な白金資源の消費量を減らすために、平均径の小さなナノ粒子を、凝集を抑制しつつ高収率で合成することを目的としている。

【実験】

- エチレングリコール 20mL に窒素を流し込んで脱気した。
- これにアセチルアセトナート白金 90mg を加え、窒素雰囲気下で激しく攪拌しながら還流冷却させた。反応混合物の液温 T_s は温度計で直接監視した。今回は $T_s = 147, 140, 138, 135$ °C の異なる 4 点を選択して、合成を行った。
- 冷却後に固形物を濾別し、濾液をスピコート法または滴下法で FTO ガラスに塗布して乾燥し加熱処理した。加熱温度 T_H は 120, 220, または 400°C の 3 条件で比較した。
- 対照実験として、別の FTO ガラスに白金ペーストをスキージー法で塗布し 400°C で焼成した。
- 基板(c)または基板(d)を陰極とする DSSC を組み立てた。ただし、陽極は既に報告した手順²⁾ で、Ru 金属錯体色素と TiO₂ ナノ粒子から作製した。
- 基板(c)と(d)および DSSC を電気化学的方法で評価した。

【結果と考察】

合成温度を 148°C まで上げると凝集が急激に進行し反応液は黒変した。残留物を透過型電子顕微鏡で観測すると、平均直径 5nm 以下のナノ粒子と 1 μm 以下の凝集体が共存していた。高温下の反応のため、白金ナノ粒子の表面エネルギーが増加して、凝集が促進されたと考えられる。

ナノ粒子を $T_s = 140$ °C で合成し陰極に滴下法で塗布し $T_H = 400$ °C で加熱処理した場合、組み上がった DSSC の電力変換効率は 4.0% となった。白金ナノ粒子をスピコート法で陰極に塗った DSSC の変換効率は $T_s = 135$ °C、 $T_H = 400$ °C のときに最大となり 3.1% であった。これはスピコート法が均一な塗布を可能とする反面、ナノ粒子の表面密度が低くなってしまったためと解釈できる。

3 種類の加熱処理温度の中では、最高温の $T_H = 400$ °C が最もよい結果を与えた。120°C ではナ

ノ粒子はほとんど存在せず、粒径が数百 nm の凝集体および未反応物または副生成物と思われる油膜状物質のみ観測された。こういった油膜状物質は $T_H = 220^\circ\text{C}$ にすると完全に排除でき、さらに 400°C まで上昇させると、白金粒子の平均直径の大幅な低減 (5 nm 以下) が認められた。DSSC の内部抵抗も処理温度が高くなるほど小さくなり、 $T_H = 400^\circ\text{C}$ の条件では白金ペーストに匹敵する低い抵抗値が得られた。

合成した白金ナノ粒子を用いた DSSC の最大電力変換効率は 4.0% であった ($T_S = 140^\circ\text{C}$ 、 $T_H = 400^\circ\text{C}$ 、滴下法)。この値は、白金ペーストが陰極に塗布された DSSC の値 3.58% よりも高い。これら 2 種類の陰極をサイクリックボルタンメトリーで評価すると、酸化還元反応における触媒活性は白金ペーストの方が高いことが分かった。白金ペーストを塗布しても焼成によってナノ粒子に転換されることから、最終形態のナノ粒子の触媒能を比較する限りは、有機合成法に比べて白金ペースト塗布法が優ると推測される。しかし、前述の通り、DSSC の性能で見ると有機合成した白金ナノ粒子から作製した電池の方がよい結果を与える。これは高い吸着密度の効果と考えられ、このことは図 1 と 2 の走査型電子顕微鏡 (SEM) の画像からも明らかである。

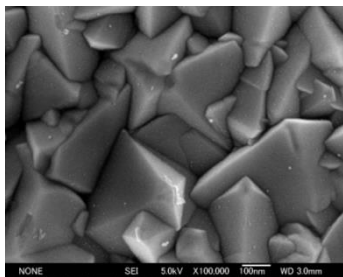


図 1. スキージー法で塗布した白金ペーストの SEM 画像

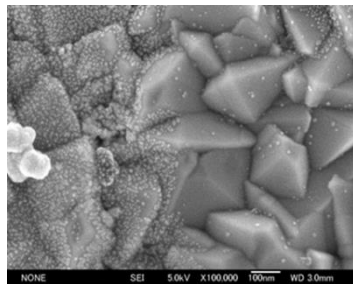


図 2. 滴下法で塗布した白金ナノ粒子の SEM 画像

	合成温度 (°C)	塗布法	加熱処理温度 (°C)	J_{sc} (mAcm^{-2})	V_{oc} (V)	形状因子 FF	電力変換効率 η (%)
ペースト	-	スキージー	400	8.19	0.658	0.672	3.58
ナノ粒子	147	スピコート	120	4.24	0.620	0.179	0.506
			220	4.37	0.603	0.200	0.509
		滴下	120	6.35	0.689	0.481	2.10
			400	4.33	0.587	0.172	0.446
	140	スピコート	120	4.89	0.617	0.170	0.518
			220	6.81	0.602	0.241	0.981
			400	7.36	0.645	0.386	1.83
		滴下	120	5.91	0.608	0.259	0.905
			220	8.52	0.631	0.701	3.78
			400	8.67	0.658	0.703	4.00
	138	スピコート	400	6.53	0.635	0.689	2.85
		滴下	400	8.40	0.650	0.723	3.95
135	スピコート	400	6.94	0.653	0.684	3.10	
	滴下	400	8.29	0.630	0.647	3.38	

図 3. DSSC の性能結果

- 1) 古郡ら 分子科学討論会 2013年9月 講演番号 2P041
- 2) 野村、佐藤ら 日本化学会春季年会 2013年3月 講演番号 2PD-011

[謝辞]

白金ナノ粒子の有機合成の作業では城西大学理学部の秋田素子教授にご指導をいただきました。

2P029

シリコン量子ドットの励起子ダイナミクス
–近赤外過渡吸収分光と時間分解発光分光–

(関西学院大・理工¹, 兵庫県立大院・物質理学²) 陳 棟¹, 富澤 友樹¹, 奥畑 智貴¹, 王 莉¹,
佐藤 井一², 八尾 浩史², 〇玉井 尚登¹

**Exciton Dynamics of Silicon Quantum Dots –Near-IR Transient Absorption and
Time-resolved Luminescence Spectroscopy–**

(Kwansei Gakuin Univ.¹, Univ. of Hyogo²)

Dong Chen¹, Yuki Tomizawa¹, Tomoki Okuhata¹, Li Wang¹, Seiichi Sato², Hioshi Yao²,
〇Naoto Tamai¹

【Introduction】 Silicon is one of the most important non-toxic semiconductor materials that are widely applied in electronic and photovoltaic industries. With the study on quantum confinement effect developing recently, Si quantum dots (QDs) attract a great deal of attention due to the significant character of carrier multiplication (CM), which is originated from the carrier-carrier Coulomb interactions [1]. With CM, multiple excitons could be generated by absorption of a single photon. The great potential of Si QDs for application in photovoltaic devices was report before [2]. However, the ultrafast decays caused by Auger recombination (AR) that can be regarded as a resonant energy transfer from the recombination of an exciton to a neighboring excited electron or hole [3] and carrier trapping are important factors to reduce the lifetime of multiple excitons. Normally, the competition between the carrier trapping and AR is a dominant process for free carriers during their non-radiative decays. In the present study, we prepared two types of Si QDs with ethoxy and 1-octadecene terminations by using a ball milling method and a chemical etching method, respectively. Exciton population dynamics for Si QDs were examined by time-resolved luminescence and transient absorption spectroscopy.

【Experimental Section】 Si QDs with ethoxy and 1-octadecene terminations were prepared with a ball milling and a chemical etching method. They were dissolved in ethanol and toluene, respectively. The exciton dynamics were examined by femtosecond transient absorption (TA) spectroscopy with a pump beam of second harmonic of an amplified Ti:Sapphire laser (Spectra-Physics, 60 fs at 800 nm, 1 kHz). The probe beam was a white-light continuum generated with a sapphire plate or D₂O. The time-resolved luminescence dynamics were examined by a picosecond single-photon timing spectroscopic system and a streak camera system.

【Results and Discussion】 The luminescence of the ethoxy-terminated Si QDs shows very weak spectrum near 480 nm comparable with the Raman oscillation of ethanol. On the contrary, the luminescence of the 1-octadecene-terminated Si QDs appears near 700 nm with a quantum yield of 1.7% and is independent on excitation wavelengths. Its average lifetime was estimated to be 1.6 μs by a streak camera at room temperature. The exciton population dynamics of the ethoxy-terminated Si QDs examined in near-IR region are shown in Figure 1 as a function of excitation intensities. A three-exponential decay function was used for the global fitting of decay profiles. The lifetimes were

estimated to be 0.8 and 40 ps within the low excitation intensities (5 to 20 $\mu\text{J}/\text{cm}^2$) and an additional fast time constant was estimated to be 0.15 ps at higher excitation intensities (40 to 100 $\mu\text{J}/\text{cm}^2$). The fast decay (≤ 1 ps) is often attributed to exciton trapping and the slower one is probably due to the non-radiative recombination process. The amplitudes of respective lifetimes against the excitation intensities are illustrated in the inset of Figure 1, where the amplitude of fast decay (0.8 ps) kept increasing as the pump intensity was elevated to 20 $\mu\text{J}/\text{cm}^2$. When the intensity increased over that, a new amplitude of faster decay (0.15 ps) emerged and kept increasing while the amplitude of 0.8 ps started to decrease. As the 1S states were fully occupied by the multiple excitations caused by higher photon flux, the electrons at 1P or higher excited states would transfer to the trapping sites directly with a time constant of 0.15 ps.

Figure 2 shows the transient absorption spectra of the 1-octadecene-terminated Si QDs between 500 and 1250 nm. The excitation intensity was 100 $\mu\text{J}/\text{cm}^2$. Within the initial 200 ps, the spectra of near-IR range gradually became flat from $1/\omega^2$ dependence of a free-carrier model [4] in contrast with the two obvious peaks near 560 and 660 nm. In the exciton dynamics of 1100 nm, the slow decay lifetime was estimated to be 1.5 ns and a fast decay of 4 ps emerged at higher excitation intensities by the global fitting, which is in contrast with the dynamics of ethoxy-terminated Si QDs. The fast decay component of 4 ps was probably due to Auger recombination caused by the higher photon flux. The population dynamics of the two spectra in visible regions (560 and 660 nm) were independent on the excitation intensities, indicating that the two spectra were probably originated from the trapping sites.

【References】

- [1] D. Timmerman; J. Valenta; K. Dohnalova; W. D. A. M de Boer; T. Gregorkiewicz, *Nat. Nanotechnol.* **2011**, 6, 710.
- [2] M. C. Hanna; A. J. Nozik, *J. Appl. Phys.* **2006**, 100, 074510.
- [3] V. I. Klimov; J. A. McGuire; R. D. Schaller, *Phys. Rev. B* **2008**, 77, 195324.
- [4] M. C. Beard; K. P. Knutsen; P. Yu; J. M. Luther; Q. Song; W. K. Metzger; R. J. Ellingson; A. J. Nozik, *Nano Lett.* **2007**, 7, 2506.

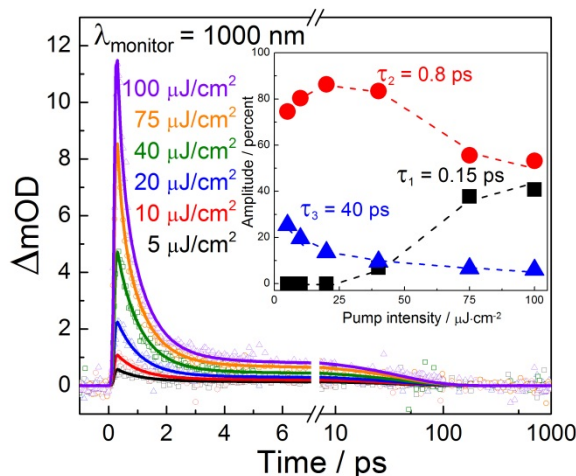


Fig. 1. Pump intensity dynamics of ethoxy-terminated Si QDs. A three-exponential function was used for global fitting to the decay processes (Inset is the amplitudes of three decay components).

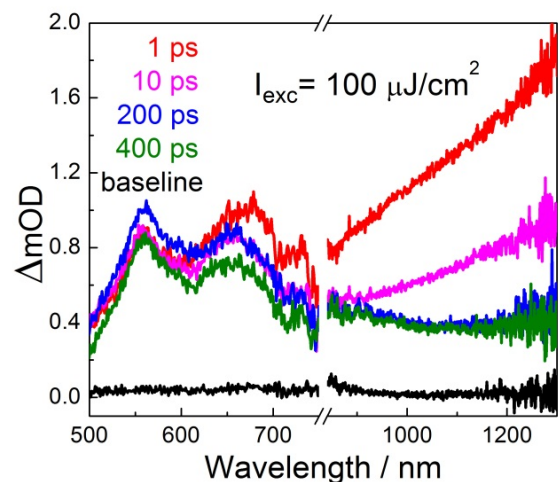


Fig. 2. Transient absorption spectra of 1-octadecene-terminated Si QDs in visible regions as well as near-IR range (the excitation intensity: 100 $\mu\text{J}/\text{cm}^2$).

2P030

金ナノディスク及びその一次元配列構造の分光特性

(分子研¹,総研大²) ○小若 泰之¹,成島 哲也^{1,2},西山 嘉男¹,岡本 裕巳^{1,2}

Spectral characteristics of gold nanodisks and their one-dimensional arrays

(Institute for Molecular Science¹, The Graduate University for Advance Studies²)

○ Yasuyuki Kowaka¹, Tetsuya Narushima^{1,2}, Yoshio Nishiyama¹, Hiromi Okamoto^{1,2}

【序】 貴金属微粒子はプラズモン共鳴により光を強く吸収・散乱するが、その分光学的性質は貴金属の種類、サイズ、形状、周囲の媒質に依存する。本研究では、金ナノディスク及びそれを一次元に配列した直鎖構造を試料として、消光及び散乱スペクトルを測定した。単一金ナノディスクに関する研究はいくつか報告があるが[1]、近赤外領域における報告はほとんどない。また、金ナノディスクの二量体構造に関しては、ディスクの直径及びディスク間のギャップに対する依存性及び偏光依存性に関する研究が行われてきているが[1]、金ナノディスクが複数個配列した直鎖構造に関する研究は十分なされていない。これらを近赤外域、直鎖多量体構造に拡張することで、金ナノ構造による光電場の局在と増強を設計するための基礎となる情報が得られる。本研究では、単一金ナノディスクについてはディスクの直径と可視から近赤外域にかけての共鳴波長の相関を、直鎖配列構造においてはディスクの数と共鳴波長の相関及びその偏光依存性に関する知見を得ることを目的とした。

【実験】 試料は、電子線描画法によりガラス基板上に作成した金ナノディスクを用いた。ディスクの直径は 140 nm から 400 nm、高さは 55 nm である。直鎖配列構造試料でのディスク間ギャップは 60 nm から 70 nm である。

波長 1000 nm までの短波長域では、光学顕微鏡下で消光スペクトルと散乱スペクトルを測定した。消光スペクトル測定では、キセノンランプ及びハロゲンランプを光源として明視野照明で試料を照射し、散乱スペクトル測定では、ハロゲンランプを用い、暗視野コンデンサーを用いて試料を照射した。試料直下の対物レンズによって透過光・散乱光を集光し、ファイバー入力型分光器とカップリングし、スペクトルを測定した。長波長域の近赤外吸収スペクトルは分光光度計(日立 U-3500)を用いて測定した。

【結果と考察】 消光スペクトル及び散乱スペクトルのピーク波長からプラズモ

ンの共鳴振動数に関する情報が得られる。図1に得られた単一金ナノディスクの消光スペクトルを示す。1000 nm までの短波長域では、散乱スペクトルのピーク波長が消光スペクトルのピーク波長とほぼ一致した。そのピーク波長のディスクの直径に対する依存性を図2に示す。図2から、ディスクの直径が大きくなるにつれて、ピーク波長が単調に長波長シフトしていることが確認される。

図3に直鎖配列構造の消光スペクトルを示す。光の偏光方向は配列構造の長軸方向に平行である。ディスクの数が增加するにつれて単調に長波長シフトすることが予想されたが、1000 nm までの短波長域では長波長シフトは確認されなかった。長波長域の近赤外吸収スペクトルに吸収バンドが見られたことから、長波長シフトするピークは1000 nm より長波長にあり、図3で見られたピークは高次の結合プラズモンモードである可能性がある。一方、配列の短軸に平行な偏光で測定した消光スペクトルでは、ディスクの数とともにピークの短波長シフトが確認された。

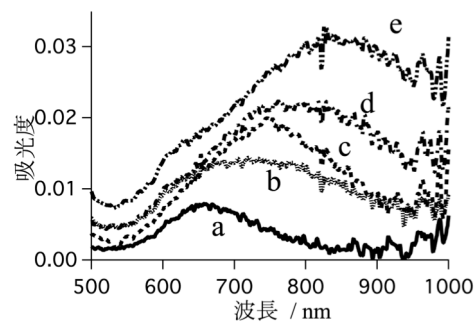


図1 単一金ナノディスクの消光スペクトル。ディスクの直径は以下の通り。a: 142 nm, b: 169 nm, c: 175 nm, d: 193 nm, e: 220 nm。

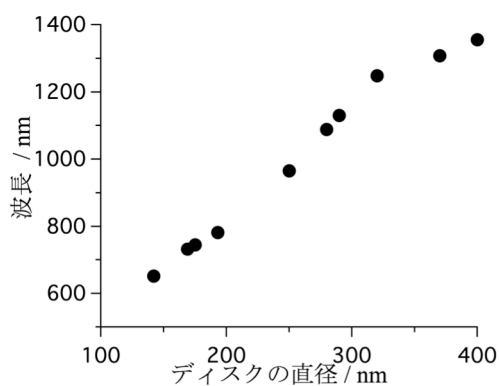


図2 ディスクの直径とピーク波長の相関

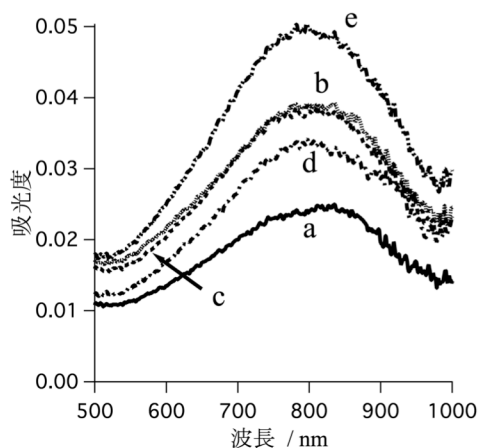


図3 金ナノディスクの直鎖配列構造の消光スペクトル。光の偏光方向は配列構造の長軸方向に平行。ディスクの数は以下の通り。a: 2個, b: 3個, c: 4個, d: 5個, e: 6個。