

2P031

レーザー加工による金属マイクロ構造体の作製とその光学特性の究明

(早大院先進) ○ 平野祐樹, 井村考平

Laser fabrication and optical characterization of plasmonic nanostructures

(Waseda University) ○ Yuki Hirano, Kohei Imura

【序】サブ波長サイズの貴金属構造体は、プラズモン共鳴によりバルクとは異なる光学特性を示すことから、光反応場や光電変換などへの応用が期待されている。プラズモンの特性は、構造体のサイズや形状に依存し、これを簡便かつ自在に加工する技術が求められている。サブ波長構造体の作製法として、化学合成手法、電子線リソグラフィ（EBL）法、そしてこれら両方を組み合わせる手法がある。化学合成法は、結晶性の高い欠陥の少ない構造体を作製できるが、形状制御が容易でない。一方、EBL法は、形状制御が容易であるが、大型で高価な装置が必要となる。レーザー加工法は、EBL法と比べて加工精度が劣るものの、比較的小型な装置で柔軟な加工が可能である。本研究では、レーザー加工によりマイクロ構造体を作製し、これをテンプレートとして化学合成した球形コロイド粒子を自己組織化して構造体を作製する方法を構築した。また、作製した構造体の光学特性を顕微分光手法および電磁気学シミュレーションにより究明した。

【実験】貴金属マイクロ構造体は、ガラス基板上に蒸着した金属膜に、連続発振レーザー光を照射して作製した。高精度かつ柔軟な加工を実現するために、自作の光学顕微鏡を用い、これにチタンサファイヤレーザー（波長 800 nm）を組み合わせ用いた。レーザー光のスポット径を数 μm 程度に絞り、レーザーの露光時間、光強度を調整して、金属薄膜上にマイクロ構造体を作製した。また、レーザー加工を行う前後に基板を化学的に修飾することで、ガラス基板に金ナノ粒子が化学的に吸着できるようにした。基板の表面処理は、超音波洗浄処理したガラス基板を 2wt.% poly (diallyl dimethyl ammonium chloride) (PDDA) 中で 30 秒間浸漬後、純水ですすぎ、大気雰囲気下で乾燥した。基板上に金薄膜（35 nm）を蒸着し、10 mM 1-dodecanethiol / ethanol 溶液中で 20 秒間浸漬後、エタノールですすぎ、大気雰囲気下で乾燥した。レーザー加工後の基板に 100 nm 金球形コロイド粒子を滴下し、ホットプレート（30°C）上で乾燥することで、加工部に金ナノ粒子の集合構造を作製した。最後に、スコッチテープを用いて金薄膜部位を剥離して金ナノ粒子の集合構造体を得た。

構造体の形状は、走査電子顕微鏡（SEM）および原子間力顕微鏡（AFM）を用いて評価した。また、光学特性は、顕微分光測定により評価した。

【結果と考察】図 1 (a) に、レーザー加工により金薄膜に作製したホール構造体の AFM 像を示す。図中の明部と暗部は、それぞれ隆起部分とホール部分に相当する。AFM 像の解析から、隆起部分は高さ約 150 nm、幅約 200 nm、ホール部分は直径 1.5 μm であることが明らかとなった。ホール径は、光の回折限界から見積もられるレーザースポット径と同程度であることから、光照射部分のみが加工されていると考えられる。ホール部分では、膜厚分高さが低くなっており、ガラス基板がむき出しになっていると推測される。隆起部分の体積とホール内部の体積が概ね一致すること、図 1 (b) より照射光強度の閾値（赤破線）があり、構造

体の面積が照射光強度に比例することなどから、ホール構造体が金の熔融プロセスを経て作製されたと推測される。同様のレーザー加工を銀薄膜とアルミニウム薄膜に対して行い、加工面積が照射光強度に比例することも明らかとした。

図 2 (a,b) に、作製したマイクロホール構造と球形金ナノ粒子集合体の SEM 像をそれぞれ示す。図 2 (a) から、球形金ナノ粒子がホール構造の内部にほぼ選択的に集積していることがわかる。ホール内部では、ガラス基板が剥きだしとなり、基板表面の PDDA と球形金ナノ粒子間に静電引力が働くために化学選択的にホール内に球形金ナノ粒子が集積化したと推測される。集積構造体の外径は、ホールの内径と概ね一致する。ホール径の調整により、集合構造の外径を制御できることが明らかとなっている。

図 3 に、金ホール構造、金ホール—金ナノ粒子集合構造、金ナノ粒子集合構造の暗視野散乱スペクトルを示す。ここで、散乱スペクトルは、ガラス基板上での散乱強度を I_0 、構造体での散乱光強度を I として、 I/I_0 より評価した。金ホール構造、金ホール—金ナノ粒子集合構造の散乱スペクトルは、波長 540 nm 近傍にピークを示す。これらのスペクトルは、波長 650 nm 近傍で顕著な違いを示し、金ナノ粒子集合構造は長波長側で散乱強度が大きくなることが推測される。球形金ナノ粒子集合体において観測した散乱スペクトルは、波長 700 nm 近傍にピークを示し、さらに長波長側でも散乱強度が増大する。金ナノ粒子二量体は、近赤外域にプラズモン共鳴を示すことから、集合体において観測された共鳴構造もプラズモン共鳴に起因すると推測される。

レーザー加工法と自己組織化を組み合わせることで、金ナノ粒子集合構造の作製法を構築した。作製した構造の散乱スペクトルは、プラズモン共鳴に起因する共鳴帯を近赤外域に示す。プラズモン共鳴は、光増強場効果を示すことから、集合構造は増強光反応場としての応用が期待される。

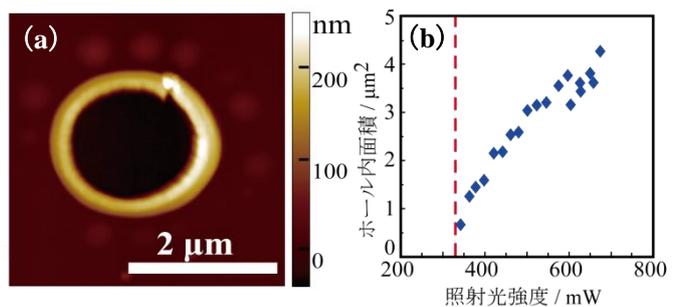


図 1. (a) 作製したホール構造体の AFM 像。(b) レーザー加工により生成するホール内面積の光強度依存性。

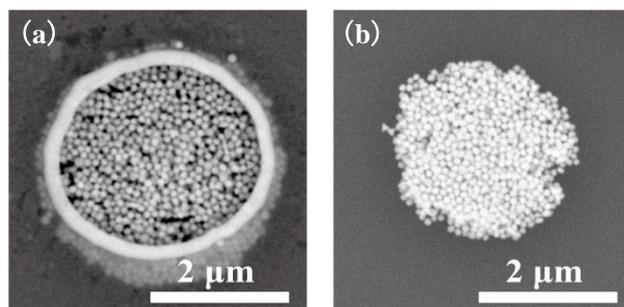


図 2. 作製した構造体の SEM 像 (a) 金ホール—金ナノ粒子集合構造, (b) 金ナノ粒子集合構造。

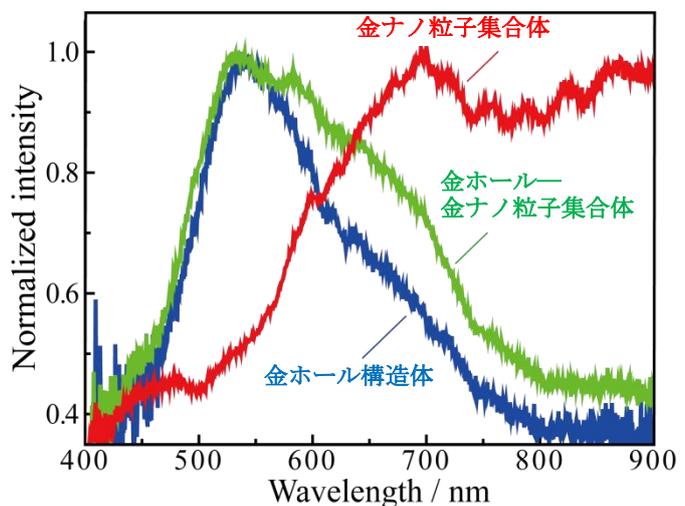


図 3. 作製した構造体の散乱スペクトル。青：金ホール構造，緑：金ホール—金ナノ粒子集合構造，赤：金ナノ粒子集合構造。

TOTが O_2 の磁氣的相互作用と電気伝導性に関する理論研究

(阪大院理) ○木下啓二、川上貴資、北河康隆、山中秀介、奥村光隆

Electronic conductivity of aromatic hydrocarbons can be affected
by adsorbing triplet oxygen molecule.(Graduate School of Science, Osaka University) ○ Keiji Kinoshita, Takashi Kawakami,
Yasutaka Kitagawa, Shusuke Yamanaka, Mitsutaka Okumura

【序】コンピュータに使われる半導体デバイスは微細化によりその集積度を向上させることで性能向上やコストダウンなどを実現してきた。現在では 20nm ほどの線幅を持つデバイスも登場している。しかし、これ以上の微細化ではこれまで想定されていなかった問題が顕著に表れる。トンネル効果によるリーク電流や界面散乱による電気抵抗の急激な増加などである。こうした問題から新材料によるブレークスルーが望まれており、分子デバイスが候補の一つとして挙げられている。

多環芳香族炭化水素は非局在化した π 電子系の電子移動の起こりやすさから分子デバイス材料として注目されている。こうした分子系では電気伝導性、光吸収などの特性において非局在化した π 電子が重要な役割を担うことが分かっている。近年は図 1 に示すような phenalenyl や trioxotriangulene(TOT)誘導体[1]といった開殻電子を持つ分子や、それに類似した骨格を分子内に持つ物質は非結合性軌道やそれによって形成されるネットワークが種々の電子物性において興味深い性質を示すことが期待されている。こういった多環芳香族炭化水素分子をデバイスに応用するにはその相互作用を解析し、特性を制御することが重要である。その一環として化学修飾による制御も盛んに研究されている。本研究は分子デバイスの実現に向けて、開殻分子系の磁氣的相互作用や化学修飾によるそれらへの影響を量子化学計算により解析することで分子設計指針を提案することを目指す。

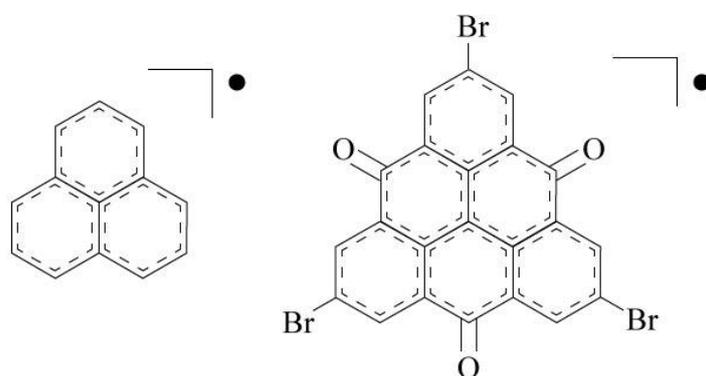


図 1.安定有機ラジカルである(左) phenalenyl と(右) TOT 誘導体である Br₃TOT の構造。

【計算と結果】まず、phenalenyl の電子物性に関して詳細に調べた。化学修飾による影響を調べるためにフェナレニルに酸素分子が吸着し、1-フェナレノンを生成するまでの反応経路探索を行った。その結果、3つの遷移状態(TS)を経る反応経路が見つかった。この反応のエネルギープロファイルを図2に示す。それぞれのTSでの活性化障壁はそれぞれ約15、3、40kcal/mol程度である。特にTS3のエネルギーが高いことから室温下ではTS3を超えて反応が起こりにくいと推定される。また安定構造としては、最も安定なPSと、それより弱い吸着状態であるIM1とIM2が得られた。以上から酸素分子は結合が切れることなくグラフェン上のラジカル性が大きな部分構造へ吸着する可能性が示された。また、分子間の磁気的な相互作用は我々は従来より解析してきた[2-5]。これは、森田らのTOT結晶に関する知見を与えることができる。

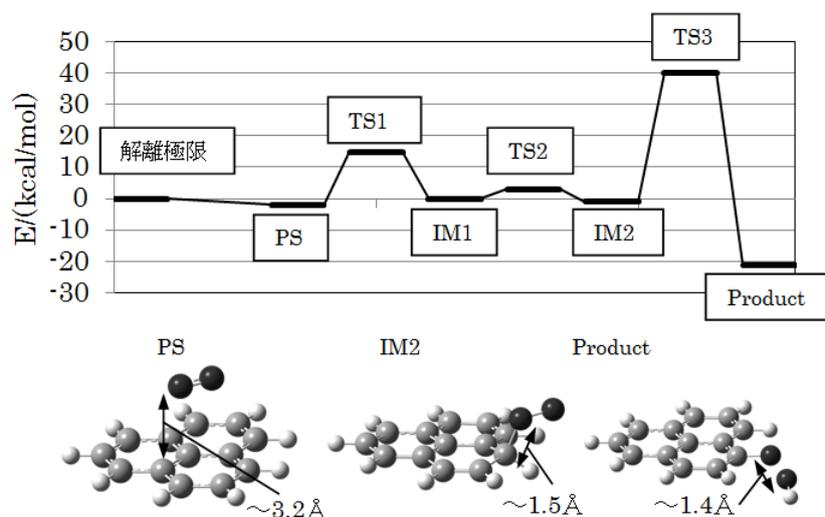


図2. ULC-BLYPでのフェナレニル-O₂の相互作用のエネルギープロファイル (PS: 物理吸着、TS: 遷移状態、IM: 中間体)

次に、森田らの報告にあるBr₃TOT結晶中における最近接の2分子間の磁気的相互作用について調べた。結晶中のBr₃TOT分子は分子面同士で近接するもの(面間距離は3.4 Å)、酸素原子同士で階段状に接するもの(O-O距離は3.1 Å)、同一平面内の2分子が酸素原子と臭素原子で近接するもの(O-Br距離は3.2 Å)の3種類を考えた。この計算はB3LYP/6-31G**により行った。解析の詳細は当日報告する。

参考文献

- [1] Y. Morita, S. Nishida, T. Murata, M. Moriguchi, A. Ueda, M. Satoh, K. Arifuku, K. Sato, T. Takui, *Nature Mater.* **10** (2011) 947.
- [2] Yasushi Morita, Junya Kawai, Naoki Haneda, Shinsuke Nishida, Kozo Fukui, Shigeaki Nakazawa, Daisuke Shiomi, Kazunobu Sato, Takeji Takui, Takashi Kawakami, Kizashi Yamaguchi and Kazuhiro Nakasuji, *Tetrahedron Lett.* **42** (2001) 7991.
- [3] Y. Takano et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **124** (2002) 11122
- [4] Y. Takano et al., *Chem. Phys. Lett.* **358** (2002) 17
- [5] T. Ukai et al., *Polyhedron*, **26** (2007) 2313.

光捕捉銀ナノ微粒子からの表面増強ラマン散乱と

表面増強ハイパーラマン散乱測定

(関西学院大院理工*, 産業技術総合研究所*)

○林 宏彰*, 北濱 康孝**, 伊藤 民武**, 尾崎 幸洋*

Surface-enhanced Raman and surface-enhanced hyper-Raman scattering spectral from optically-trapped silver nanoparticles

(Kwansei Gakuin University*, Advanced Industrial Science and Technology**)

○Hiroaki Hayashi*, Yasutaka Kitahama**, Tamitake Itoh**, Yukihiro Ozaki*

【序論】 生体細胞では条件などにより分裂や形状の変化が起こる。この際、ラマン分光法を用いることで細胞にどのような変化が起きるか知ることができる。また、マッピングを用いることでどの部分で起きるかも知ることができる。一般的に生体系では水を含むため赤外吸収で変化を見ることは困難とされているが、ハイパーラマン散乱(HR)を用いることで、赤外と同じバンドを観測することができる。しかし、従来は感度が低いために測定が困難であったが、近年その欠点を克服するために表面増強効果が活用され始めた。今回は、色素分子でスペクトルを測定することで表面増強ラマン散乱と表面増強ハイパーラマン散乱、赤外吸収の違いを検討した。

【実験】 当研究室では、レーザートラップでマッピングもできる暗視野顕微分光システムを利用した装置を作製した。この装置を用いて、色素分子であるローダミン 6G(R6G)とクリスタルバイオレット(CV) およびマラカイトグリーン(MG)、2種類のチアカルボシアニン(SMP-9, NK-2523)から表面増強ラマン散乱(SERS)と表面増強ハイパーラマン散乱(SEHRS)の測定、ならびに赤外吸収スペクトル(IR)の測定を行った。今回、用いた色素分子の構造を Fig. 1 に、濃度を Table 1 に示す。また、バンドの振動モードを確認するため量子化学計算も行った。

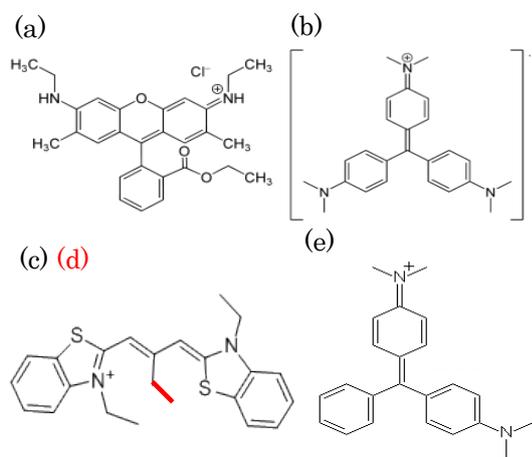


Figure 1 Chemical structures of (a) R6G, (b)

CV, (c) Thiocarbocyanine (SMP-9), (d)

Thiocarbocyanine (NK-2523), and (e) MG

Table 1 concentration

	SERS(M)	SEHRS(M)	IR(M)
ローダミン6G	1.08×10^{-6}	1.08×10^{-6}	1.59
クリスタルバイオレット	1.10×10^{-6}	1.10×10^{-5}	1.18
チアカルボ (NK-2523)	1.10×10^{-3}	1.10×10^{-3}	0.09
シアニン (SMP-9)	1.10×10^{-3}	1.10×10^{-3}	0.13
マラカイトグリーン	1.16×10^{-3}	1.16×10^{-3}	0.15

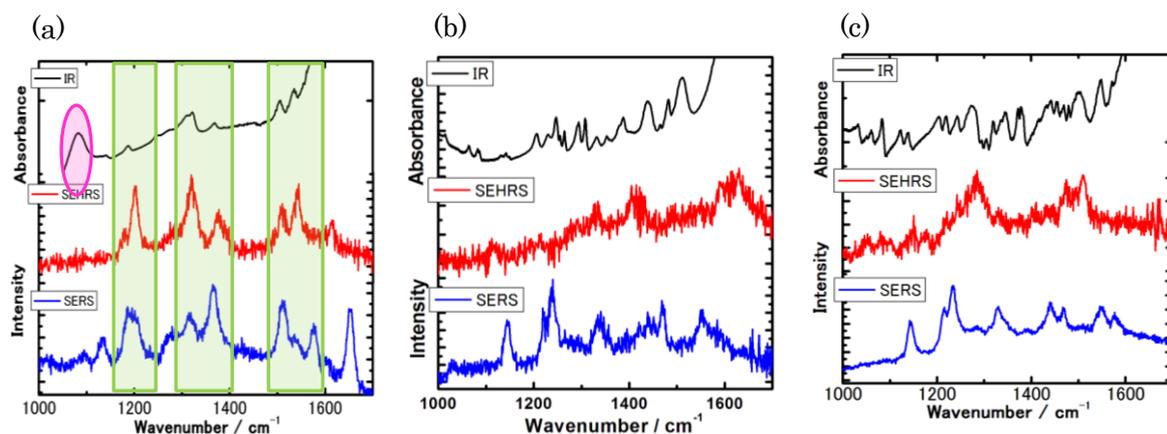


Figure 2 IR, SEHRS, and SERS spectra of (a) R6G, (b) SMP-9, and (c) NK-2523.

【結果と考察】まず、R6G やチアカルボシアニン (SMP-9, NK-2523) のような対称性が低い分子(Fig. 2a~c)では、IR・SEHRS と SERS のバンド強度比は似ていない結果になった。一方で、クリスタルバイオレットやマラカイトグリーンのような対称性が高い分子(Fig. 3a~b)では、IR・SEHRS と SERS のバンド強度比は比較的似ているという結果になった。

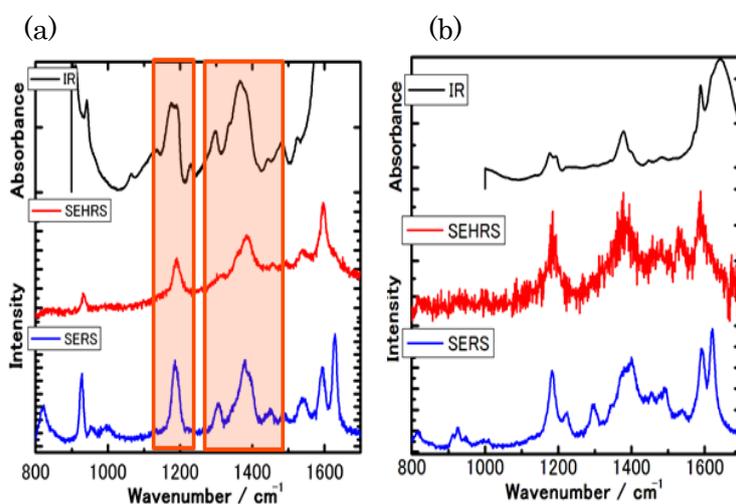


Figure 3 IR, SEHRS, and SERS spectra of (a) CV and (b) MG.

また、R6G の IR では存在するが、SEHRS では存在しなかった 1082cm^{-1} のバンドに注目する。水溶液状態の R6G の IR・SEHRS と計算スペクトルを比較したところ、あまり良い一致をしなかった。そこで、固体状態の IR の実験スペクトルと量子化学計算から求めた計算スペクトルの比較を Fig. 4 に示す。実験値の 1082cm^{-1} の振動モードを計算と文献 1 から求めた。この振動モードはキサントンの部分ではなくアミノ基やベンゼン環の部分の振動であり、吸着分子の配向からこのモードが増強されなかったと考えられる。

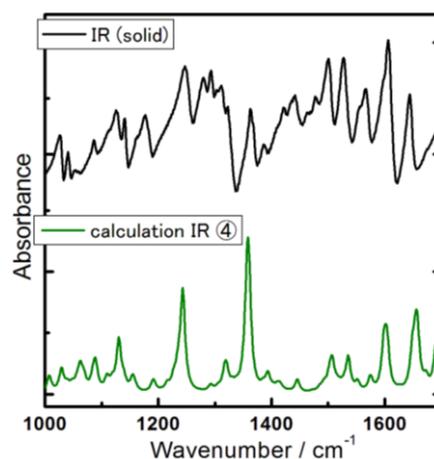


Figure 4 Experimental (solid) and calculated IR spectra of R6G

参考文献

1 H. Watanabe, N. Hayazawa, Y. Inouye, and S. Kawata, *J. Phys. Chem. B* (2005), **109**, 5012-5020

2P034

ホウ素を含むアルミニウムクラスター負イオン $B_2Al_{21}^-$ の 構造探索と電子物性

(JST-ERATO, 慶大理工) ○岩佐豪, 中嶋敦

Geometry search and electronic properties of boron-doped aluminum cluster anion of $B_2Al_{21}^-$

(JST-ERATO, Keio Univ.) ○Takeshi Iwasa, Atsushi Nakajima

【序】アルミニウムクラスターは、その負イオンの Al_{13}^- や Al_{23}^- が、それぞれ 40 電子、70 電子が原子様の電子殻を満たして閉殻電子構造をとる特徴に加えて、光応答・触媒作用の機能があることから多くの研究がなされている。さらに、安定性の向上や物性制御の観点から異種原子置換の試みも報告されており、例えば正二十面体の Al_{13}^- ではその構造を保ったまま中心原子がホウ素原子に置換されて安定性が向上する[1]。触媒活性の研究が最近報告されたアルミニウム 23 量体[2]では、ホウ素 2 原子までが置換して導入できると以前に報告されており[1]、ホウ素原子の安定性や触媒活性を含めた電子物性への影響に興味もたれるが、その構造や電子物性は未知である。構造に関しては、 Al_{23} や 1 原子置換した $SiAl_{22}$ の理論計算による報告例があるものの、実際には異種原子が更に一つ増えることで非常に多くの構造を考慮する必要がある。そこで本研究では、Basin-hopping (BH) 法を用いることで負イオン $B_2Al_{21}^-$ の構造探索を大域的に行い、得られた安定構造の電子状態および光学特性を明らかにした[3]。

【計算】ホウ素内包アルミニウムクラスター $B_2Al_{21}^-$ は RI-PBE/def-SV(P) の計算精度で、TURBOMOLE6.4 を用いて計算した。BH 法による大域的な構造探索には Atomic Simulation Environment を利用し、初期構造として二つの正二十面体 BAl_{12} が Al_3 の面を共有した構造を採用した(図 1 左下参照)。局所安定構造の各原子座標を範囲 0~0.1 a.u. の乱数でシフトさせた後に再度構造最適化を行い、新たな構造のエネルギー E_n を計算する。直前の構造のエネルギーを E_0 、 $dE = E_0 - E_n$ 、0~1 の間の乱数を r とすると、新たな構造は $\exp(dE/kT) > r$ の時に採択した。 $kT = 100 k_B$ とした。この大域的構造探索で得られた最安定構造の電子状態の解析のために、Kohn-Sham(KS)軌道を実空間上で球面調和関数に射影し、状態密度を角運動量によって分類し、また光吸収スペクトルの帰属を行った。

【結果と考察】図 1 に BH 計算の結果を示す。図内左下は初期構造であり、図内右下が 101step 目に得られた安定構造であり、続く 60step でもこれ以上安定な構造は見つからなかった。初期構造は最安定構造よりも 1.7 eV ほど高いエネルギーをもち、またそのエネルギー

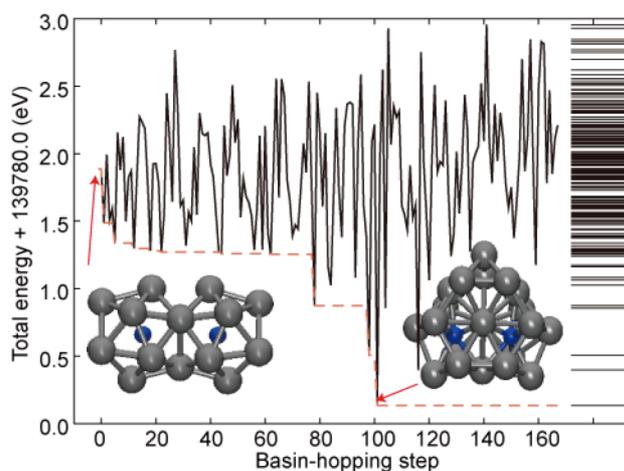


図 1. $B_2Al_{21}^-$ の局所安定構造の全エネルギー。図内の構造は初期構造(左下)と最安定構造(右下)。

ギー領域には多くの異性体が存在している。最安定構造は他の異性体からは 0.2 eV ほど離れており、また HOMO-LUMO gap (HLG) も 1 eV と大きく、この構造の特異的な安定性を示している。他方、図 1 で特にエネルギーの高い 27, 105, 141 step の構造ではホウ素原子が表面にくるか、あるいは不完全に覆われており、またその自然電荷は $-1.6 \sim -2.0$ と表面のアルミニウム原子の $-0.3 \sim -0.6$ に比べると大きく負に帯電して反応性をあげると考えられ、ホウ素原子を内包することが $B_2Al_{21}^-$ の安定性に大きく寄与していると考えられる。

図 2 に最安定構造の状態密度を示す。a は KS 軌道をクラスターの軌道角運動量(S, P, D,...)で分類してあり、b は原子軌道(s, p, d)で分類してある。これをみると電子状態は 1S, 1P, 1D2S 混成、1F2P 混成、2D1G3S 混成軌道までが占有されており 70 電子系となっている。非占有軌道は 1H2F 混成軌道となっており、占有と非占有軌道の間で角運動量が 0, 2, 4 から 3, 5 と切り替わっていることは大きな HLG に寄与していると考えられる。KS 軌道図と図 2b を見比べたところ、節のある軌道にはホウ素の p 軌道が多く関与しており、ちょうど節の位置にホウ素原子が位置していることが多かった。S 軌道は節をもたないため、内包原子のホウ素は s 軌道だけが寄与している。

図 3 に吸収スペクトルを示す。線スペクトルに幅 0.01 eV のローレンツ関数を被せてある。遷移を帰属すると 0~2.5 eV までの吸収領域は SDG 混成軌道から FH 混成軌道間の遷移であり、HOMO-LUMO バンド間の遷移と見なすことができる。また高エネルギー側の吸収には HOMO バンドの一つ下の PF バンドからの遷移も多く見られるようになる。今後はこれらの超原子軌道と反応性や触媒活性などの電子物性との関与を明らかにする予定である。

- [1] A.Nakajima, T. Kishi, T. Sugioka, K. Kaya, Chem. Phys. Lett. 187 (1991) 239. [2] A.C. Reber, P.J. Roach, W.H. Woodward, S.N. Khanna, A.W. Castleman Jr., J. Phys. Chem. A 116 (2012) 8085. [3] T. Iwasa and A. Nakajima, Chem. Phys. Lett. 582 (2013) 100.

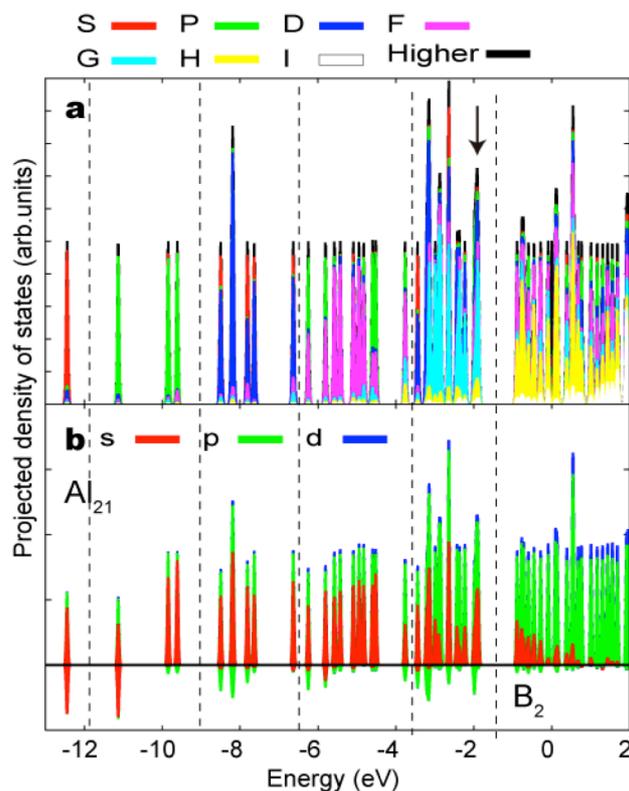


図 2. $B_2Al_{21}^-$ の状態密度。各 KS 軌道はクラスターの軌道角運動量および原子軌道に射影してある。

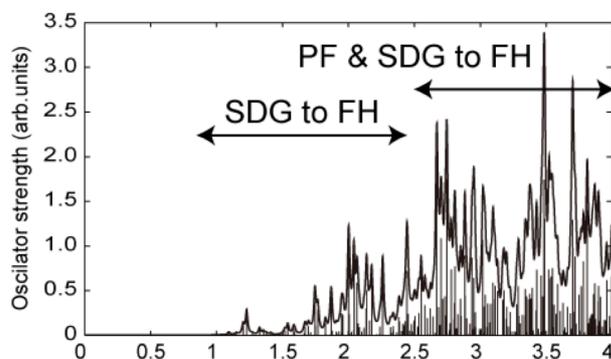


図 3. $B_2Al_{21}^-$ の吸収スペクトル。

2P035

酸化グラフェン上に担持した
複数金属原子に関する密度汎関数法計算

(京都工芸繊維大*, 岡山大**)○山崎愛弓*, 湯村 尚史*, 若杉 隆*,
小林 久芳*, 後藤 和馬**, 黒田 泰重**

Density functional theory calculation study on structural
properties of metal atoms on graphene oxides

(Kyoto Institute of Tech.* , Okayama Univ.**)○Ayumi Yamasaki* , Takashi Yumura* ,
Takashi Wakasugi* , Hisayoshi Kobayashi* , Kazuma Gotoh** , Yasushige Kuroda**

【緒言】酸化グラフェン (GO) 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。主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。最近の透過型顕微鏡観察により、GO 上に担持した金属が特異な配列をとり、その配列は金属の種類によって異なることが明らかになっている [1]。この実験報告では、ロジウム原子を GO 上に担持した場合、約 5 Å 間隔で規則的に単原子の状態に配列した。一方、白金またはパラジウム原子の場合はクラスターが生成するが、白金の場合は三原子クラスターが、パラジウムの場合は大きなクラスターが生成することが報告されている。そこで、本研究ではこの特異な配列挙動の要因を探るため、密度汎関数法計算を用いて GO 上に担持した金属の構造特性に関する知見を得た。

【計算方法】本研究では、GO 上に担持した複数金属原子 M (M=Rh, Pd, Pt) の形態 (M_n -GO) を調べるため、密度汎関数法計算 (B3LYP 法) を行った。ここで GO として $C_96H_{26}O(OH)_4$ を用いた。基底関数は、炭素、水素および酸素原子には 6-31G** 基底、ロジウム、パラジウムおよび白金原子には CEP-121G 基底を用いた。

【結果・考察】GO 上に担持した複数金属原子 M の形態を調べるため、密度汎関数法計算を行った。本研究では、以下の三つの相互作用に注目した。一つ目は金属原子間の相互作用で、金属原子に二つ目の金属原子が結合する時 (M-M) の安定化エネルギーに相当し、 $E_b(M-M) = E_{total}(M-M) - 2 \times E_{total}(M)$ で表される。ここで、ある最適化構造におけるエネルギーを E_{total} と表す。二つ目は金属原子と GO の相互作用で、GO に金属原子が結合するエネルギー $E_b(M-GO) = E_{total}(M-GO) - E_{total}(GO) - E_{total}(M)$ とした。三つ目の相互作用は、 n 番目の金属原子と GO の相互作用で、 n 番目の金属原子と $n-1$ 番目の金属を担持した GO との相互作用を $E_b(M_n-GO) = E_{total}(M_n-GO) - E_{total}(M_{n-1}-GO) - E_{total}(M)$ とした。

Figure 1 に金属原子を GO 上に担持したモデルの最適化構造を示す。パラジウムおよび白金原子は GO の上に結合した状態となったが、ロジウム原子は GO 上に存在した酸素原子と錯体を形成した。この結合状態の違いが、GO 上での金属配列の差異の起源になるものと考えられる。ここで、ロジウム、パラジウムおよび白金の相互作用 $E_b(M-M)$, $E_b(M-GO)$ を Table 1 にまとめた。

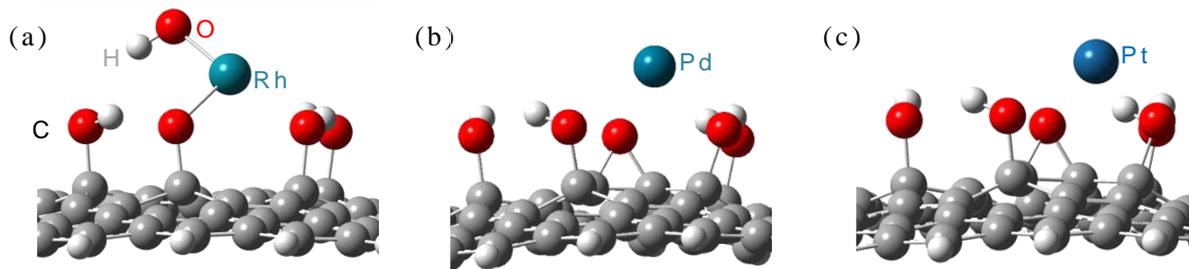


Figure 1. 金属-酸化グラフェンの最適化構造. (a)Rh-GO, (b)Pd-GO, (c)Pt-GO.

Table 1. 金属(Rh,Pd,Pt)の金属-金属間および金属-GO間の相互作用エネルギー.

金属原子 M	$E_b(M-M)$ [kcal/mol]	$E_b(M-GO)$ [kcal/mol]	$E_b(M_2-GO)$ [kcal/mol]	$E_b(M_3-GO)$ [kcal/mol]	$E_b(M_4-GO)$ [kcal/mol]
Rh	-34.9	-132.6	-45.5	-81.3	—
Pd	-11.8	-17.3	-18.3	-35.2	-41.9
Pt	-51.9	-24.3	-64.2	-90.7	-67.0

$E_b(M-M)$ と $E_b(M-GO)$ を比較することにより、金属原子の種類によって結合しやすい原子(金属原子または酸素原子)が異なることがわかる。ロジウム原子は $|E_b(Rh-Rh)| < |E_b(Rh-GO)|$ で、金属と GO との相互作用が構造を決定する上で重要であることがわかった。これは、ロジウム原子が GO 上の修飾酸素原子との親和性が高いことを示す。一方、白金原子の場合は $|E_b(Pt-Pt)| > |E_b(Pt-GO)|$ で、金属間の相互作用が構造決定因子である。つまり、白金原子は GO よりも金属原子との親和性が強い。パラジウム原子の場合、 $|E_b(Pd-Pd)|$ と $|E_b(Pd-GO)|$ はほぼ同じ値をとり、GO または金属原子との親和性は同程度であることがわかった。

次に、複数金属原子が GO 上に存在した場合を考える($E_b(M_n-GO)$, Table 1). Table 1 から、GO 上での複数金属原子の形態が予想できる(Figure 2). $|E_b(M-GO)| > |E_b(M_n-GO)|$ の場合 (Figure 2(A)), ある金属原子はクラスターで存在するよりも単核の状態の方がエネルギー的に安定であり、逆の場合 (Figure 2(B)) はクラスターで存在する方が安定である。

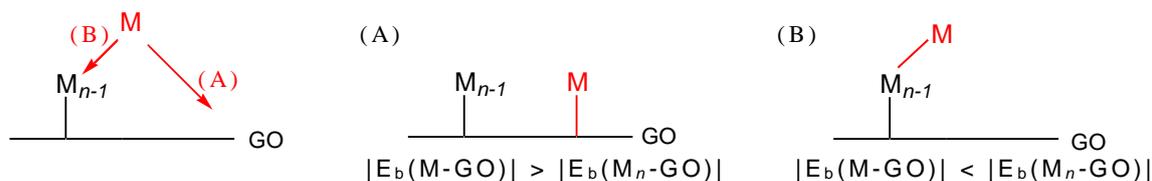


Figure 2. n 番目の金属原子 M が結合するサイト. (A)GO 上の酸素原子 (B)金属原子.

Table 1 から、ロジウムの場合 Figure 2(A) に、パラジウムと白金の場合 Figure 2(B) に相当することがわかる。さらに、クラスター生成が有利な系でも挙動が異なることがわかる。実際、Table 1 からパラジウムは n が増加するにつれて安定化の度合いが大きくなったが、白金では $n=3$ で最も安定化を示した。つまり、パラジウムは GO 上で大きなクラスターを形成するほど安定となり、白金は三原子クラスターを形成する時に最も安定となることが明らかとなった。

【参考文献】 [1]K. Gotoh, et al. *Chem. Lett.* **2012**, *41*, 680-682.

2P036

超原子価ラジカル H_3O 及び NH_4 の溶媒和クラスターの理論研究
(首都大学東京) ○北山 清章, 岩瀬 響, 間宮 正輝, 橋本 健朗

Theoretical study of solvation clusters of hyper valence radicals,

$\text{H}_3\text{O}(\text{H}_2\text{O})_n$ and $\text{NH}_4(\text{NH}_3)_n$

(Tokyo Metropolitan Univ.) ○Kiyooki Kitayama, Hibiki Iwase, Masaki Mamiya,

Kenro Hashimoto

【序】 H_3O 、 NH_4 は、溶液での溶媒和電子の輸送体としての興味などから注目されているが、分子論的情報は少なく、クラスターでの研究が待たれている。 $\text{NH}_4(\text{NH}_3)_n$ については、電子スペクトル (富宅 (分子研))、赤外スペクトル (石内、藤井 (東工大)) が測定され、我々も電子スペクトルの構造依存性の理論研究を報告した。一方、 $\text{H}_3\text{O}(\text{H}_2\text{O})_n$ では分光学的研究はほとんど進んでおらず、理論の先導が期待されている。本研究では (i) $\text{H}_3\text{O}(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n=0-2$)の構造と電子状態、ポテンシャル面と反応性を量子化学計算し、 $\text{NH}_4(\text{NH}_3)_n$ と比較して両クラスターの性質を理解すること、(ii) $\text{NH}_4(\text{NH}_3)$ でこれまで説明できていない赤外バンドを解明することを目的とした。

【方法】 量子化学計算は Gaussian09 を使い、MP2/aug-cc-pVDZ レベルで行った。安定構造、遷移状態、解離経路の探索には GRRM 法を用いた。AIM 解析は Hartree-Fock レベルで行った。非調和振動解析は、4E06 で報告する方法で行った。

【結果と考察】 H_3O は C_{3v} 対称、 $\text{H}_3\text{O}(\text{H}_2\text{O})$ は水素結合を一つ持つ C_s 対称構造であった。 $\text{H}_3\text{O}(\text{H}_2\text{O})_2$ には、 H_3O が H_2O に挟まれた 232 型異性体が 1 つと、端に H_3O がある 322 型異性体が 4 つあった。図 1 に示した 322 型構造が最安定で、232 型が最も高くエネルギー差は 0.93 kcal/mol である。一方、 $\text{NH}_4(\text{NH}_3)_2$ では、 $\text{NH}_3\text{NH}_4\text{NH}_3$ (343) 型が、 $\text{NH}_4\text{NH}_3\text{NH}_3$ (433) 型より 1.16kcal/mol 安定で H_3O とは異なっている。図 1 の 322 型 $\text{H}_3\text{O}(\text{H}_2\text{O})_2$ の電子状態は、SOMO と AIM 解析による Bond Path から水素結合していない H 同士を余剰電子が仲立ちする surface bound 型の水和電子であることが解る。

表 1 に、溶媒和エネルギー ΔE_s 、クラスター内水素移動の活性化エネルギー $\Delta E_{\text{HT}}^\ddagger$ 、水素原子解離 ($\text{H}_3\text{O}(\text{H}_2\text{O})_n \rightarrow \text{H} + (\text{H}_2\text{O})_{n+1}$) の活性化エネルギー $\Delta E_{\text{HD}}^\ddagger$ と反応熱 ΔE_{HD} を示した (kcal/mol)。 $\text{NH}_4(\text{NH}_3)_n$ の値も示してある。 H_2 脱離の活性化エネルギーは 10.1 (H_3O) と 22.3 (NH_4) kcal/mol、 H_3O の傘反転の障壁は 4.1 kcal/mol であった。

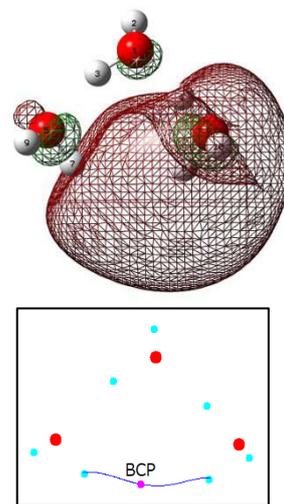


Fig.1. $\text{H}_3\text{O}(\text{H}_2\text{O})_2$ の最安定構造(322 型)
上図...SOMO
下図...AIM 解析で得られた水素-水素間の Bond Path

ΔE_s は、1:1 では共に 8 kcal/mol ほどだが、溶媒が 2 分子となると H_3O ではやや非加法的で約 19 kcal/mol となる。余剰電子の水和が非加法性の原因と考えられる。 $H_3O(H_2O)_n$ の $\Delta E_{HT}^\#$ は $NH_4(NH_3)_n$ と比べて半分以下で、また 1.55($n=1$)、0.78($n=2$) kcal/mol と減少する。 $\Delta E_{HD}^\#$ も水分子数の増加とともに減少し、 $n=2$ では 0.31 kcal/mol まで減って、水素移動よりも低くなる。対照的に $NH_4(NH_3)_n$ では 12-14 kcal/mol でほぼ一定である。 $H_3O(H_2O)_2$ では余剰電子を捕捉する OH が 1.049Å まで伸びていて、余剰電子によるプロトンの引き抜き機構で H が解離する。この機構は $Na(H_2O)_n$ の水素解離と似ているが、 H_3O の方がずっと低い。 ΔE_{HD} が、 $H_3O(H_2O)_n$ と $NH_4(NH_3)_n$ で最も異なる。前者ではサイズに依らず約 20 kcal/mol の発熱反応であるのに対し、後者では溶媒和で約 4 kcal/mol の吸熱である。低い障壁と併せて $H_3O(H_2O)_n$ では容易に解離が起きて生成したとしても極短寿命と考えられる。一方 $NH_4(NH_3)_n$ では十分な内部エネルギーがないと解離せず、裸の NH_4 で 13ps の寿命が溶媒和で 1 μ s 以上に伸びる実験事実とも調和的である。

表 2 に $NH_4(NH_3)$ の非調和振動数を示した。ポテンシャル面の原点は C_{3v} 対称性を持つ遷移構造である。Mode1 は分子間の H 移動、Mode5 は N-N 間伸縮、Mode16,17 は全対称 N-H 伸縮、Mode18-21 は非対称 N-H 伸縮である。図 2 に 1K でシミュレートした振動回転スペクトルを示した。最も強い 3260 cm^{-1} のピークが実験の 3270 cm^{-1} のバンドと非常によく一致している。この振動は mode17 の全対称 N-H 伸縮で帰属は調和解析と一致するが、他モードとの相対強度が大幅に改善された。

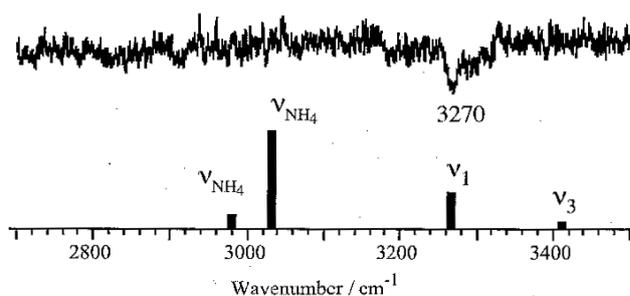


Table 2. $NH_4(NH_3)$ の非調和振動数(cm^{-1})

Mode	VSCF	V-CISDT	調和
1	370	38	-
5	477	387	545
16	3228	3300	3251
17	3268	3260	3307
18	3394	3513	3438
19	3382	3488	3438
20	3410	3537	3455
21	3409	3536	3455

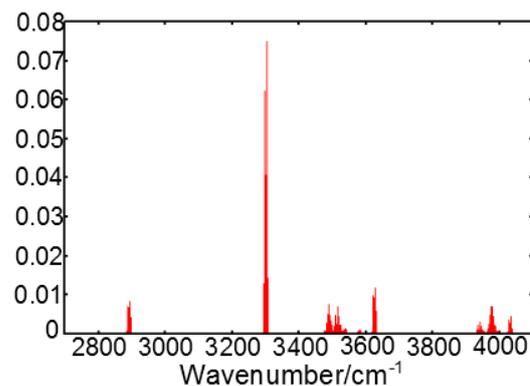


Fig.2. $NH_4(NH_3)$ の IR スペクトル 左上図・・・実験 左下図・・・調和解析 右図・・・非調和解析

Table 1. $H_3O(H_2O)_n$ と $NH_4(NH_3)_n$ のエネルギー関係

n	ΔE_s	$\Delta E_{HT}^\#$	$\Delta E_{HD}^\#$	ΔE_{HD}
$H_3O(H_2O)_n$				
0			2.54	20.90
1	8.21	1.55	1.89	19.01
2	19.31	0.78	0.31	19.55
$NH_4(NH_3)_n$				
0			12.50	0.18
1	8.12	4.08	13.81	-4.30
2	15.58	4.19	13.23	-3.48

2P037

Car-Parrinello 分子動力学法による Au₈ 金クラスター及び Au₇Cu クラスターの一酸化炭素酸化過程の追跡

(分子科学研究所¹、京都大学触媒・電池元素戦略拠点ユニット²、ストラスブール大学³)

○小泉健一^{1,2}, Mauro Boero³, 信定克幸^{1,2}

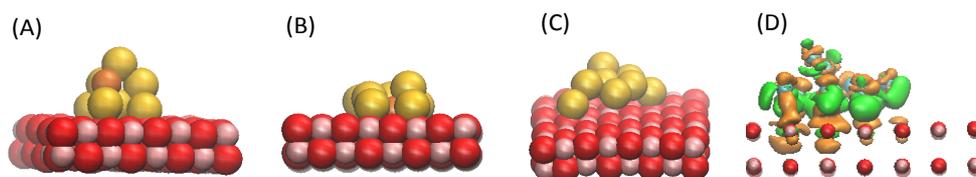
Car-Parrinello dynamics study on oxidation mechanism of CO on Au₈ and Au₇Cu alloy clusters

(IMS¹, ESICB², IPCMS³) ○Kenichi Koizumi^{1,2}, Mauro Boero³, Katsuyuki Nobusada^{1,2}

[序] 春田等によって金ナノ粒子の一酸化炭素酸化触媒反応が発見されて以来[1]、金ナノ粒子、金クラスターの触媒反応における実験、理論両面での研究がおこなわれてきた。金クラスターの場合、八原子よりも大きなクラスターでの CO 酸化触媒活性が報告されてきた。クラスターの形状および酸化反応の詳細なメカニズムについては実験によるアプローチだけでは不十分であり、シミュレーションによって原子の振る舞いを直接観察し、その電子状態を解析することが有効になってくる。例えば Au₁₃ のクラスターは実験では正二十面体型や立方八面体型が仮定されていたが、近年の第一原理分子動力学の計算では、不定形なアモルファス型が真空中では安定であり、定まった形状を持たないことが指摘されて来ている[2]。これは温度を露に取り込み、化学結合の組み替えを記述できる第一原理分子動力学が有効な情報を与えた例と言える。その一方で、高価な金を安価な元素で置き換えることにより元素を有効利用しようという研究が進んできている。このため今回は、触媒活性を示す最小単位である Au₈ クラスターとその一原子を銅原子に置換しドーブしたクラスターの触媒活性について第一原理分子動力学法を用いて解析を行った。

[計算の詳細] 周期境界条件下において 128 原子、二層の MgO 表面スラブモデルを用いその上に Au₈ クラスター、Au₇Cu クラスターを置いて、室温(300K)において分子動力学を実行し、クラスターの形状を定めた。分子動力学には密度汎関数理論に基づいた Car-Parrinello 型の分子動力学を用いた。Au には精度を検証した上で *semicore* を含んだ Hartwigsen-Goedecker-Hutter 型の擬ポテンシャルを用い[3]、Cu、Mg については *semicore* を含んだノルム保存型擬ポテンシャル、C、O にもノルム保存型擬ポテンシャルを用いた[4]。これらのポテンシャルは過去にも他の系の計算に用いられ、検証を経たものである。Nose'-Hoover chain 法により 300K の温度コントロールを行った。CO や O₂ の吸着過程には拘束の動力学を基礎とした Blue-moon ensemble の自由エネルギー・サンプリング法を用い吸着過程の自由エネルギープロファイルを求めた。汎関数は静的な計算、動的な計算で先行研究に多く使われている GGA-PBE を用いた。

[計算結果] 金の擬ポテンシャルの精度を検証するため、 Au_4 、 Au_8 、 Au_{13} 、 Au_{20} の真空中、室温でのシミュレーションを行った。 Au_4 、 Au_8 、 Au_{20} についてはクラスターの形状に大きな変化は見られず、望ましい結合距離を再現することを確認した。 Au_{13} 、正二十面体型については、形状が崩れアモルファス状に構造変化した。これは先行の第一原理分子動力学法による結果を再現したものと考えられる。金の擬ポテンシャルの有効性を十分確認した上でスラブモデル上のクラスターのシミュレーションを行った。現在、第一原理分子動力学法による先行研究として Bongiorno 等による金クラスター上での CO 酸化反応シミュレーションがある[5]。ここでは立体構造を持った Au_8 クラスター(ナゲット構造)が用いられており、シミュレーションの間、この構造を保っていることが報告されている。我々の今回のシミュレーションでは初期構造にナゲット型を用いたが、5ps の短時間に MgO 表面上のクラスターは構造変化し Au_8 は平面型、 Au_7Cu は銅の位置が移動し平面型及び、歪んだピラミッド型構造に自発的に構造変化することを発見した(図参)。 Au_8 の構造変化は真空中では見られず表面との相互作用によるものであることが明らかとなった。差分電荷密度の解析では表面の電荷密度は減少しクラスター側の電荷密度が上昇していることから、クラスター側に電荷移動が起こることからクラスターの反結合性が高まり、室温での構造変化が引き起こされていることが明らかとなった。クラスター表面上での CO 酸化過程を解析するため Blue-moon ensemble 法を用い CO の吸着過程をシミュレートしたが Au_8 、 Au_7Cu とともに 0.6eV のバリアを超えても吸着は見られず、現段階では CO のクラスターへの吸着確率は低いと予想される。このため O_2 が最初にクラスターに吸着しクラスター表面で吸着した O_2 が CO と反応することが予想され、現在 O_2 の吸着過程のシミュレーションを行っている。結果を当日発表したい。



(図: (A) ピラミッド型の Au_7Cu クラスター, (B)平面型 Au_7Cu クラスター, (C)平面型の Au_8 クラスター。全て室温下で構造変化したもの。(D) MgO 上 Au_8 クラスターの差電荷密度。オレンジは減少、緑は増加。)

[1] M.Haruta, N.Yamada, T.Kobayashi, and S.Iijima, J. Catal, 115, 301 (1989)

[2] E.C.Beret, L.M.Ghiringhelli, and M.Scheffler, Faraday discuss. 152, 153 (2011)

[3] C.Hartwig, S.Goedecker, and J.Hutter, Phys. Rev. B 58, 3641 (1998)

[4] N.Troullier and J.L.Martins, Phys. Rev. B 43, 1993 (1991)

[5] A.Bongiorno and U.Landman Phys. Rev. Lett. 95, 106102 (2005)

二次元赤外分光法による

水溶液中における非イオン性振動プローブ分子の動的挙動

(神戸大院・理¹, 琉球大・理², 神戸大・分子フォト³, 分子科学研究所⁴)○奥田真紀¹, 東雅大², 太田薫³, 斉藤真司⁴, 富永圭介^{1,3}

The Dynamics of Non-ionic Molecules in Aqueous Solution

Studied by Two-dimensional Infrared Spectroscopy

(1. Graduate School of Science, Kobe Univ., 2. Department of Chemistry, Biology and Marine Science, Univ. Ryukyu, 3. Molecular Photoscience Research Center, Kobe Univ., 4. Institute for Molecular Science)

○Masaki Okuda¹, Masahiro Higashi², Kaoru Ohta³, Shinji Saito⁴, Keisuke Tominaga^{1,3}

【序】水溶液中では、溶質分子周辺に3次元的に広がる水素結合ネットワークの構造揺らぎの影響を受けて、溶質分子の分子振動の振動数は揺らいでいる。そのため、溶質分子の振動数揺らぎには、溶質分子周辺の水のダイナミクスおよび溶質-溶媒間相互作用に関する情報が反映される。水溶液中で進行する化学反応や種々の緩和過程の理解において、これらの知見は非常に重要である。これまで、我々は、水溶液中における N_3^- や SCN^- などのイオン性振動プローブ分子の振動数揺らぎを赤外3-パルスフォトンエコー法により調べてきた[1]。一方、疎水性水和に代表されるように、疎水基周辺にはクラストレート状の水和構造が形成されていると考えられており、疎水基周辺の水のダイナミクスおよび溶質-溶媒間相互作用の解明が期待されている。

そこで、本研究では、ベンゼン環に振動プローブ部位としてチオシアノ基 (-SCN) を導入した2-ニトロ-5-チオシアナト安息香酸 (NTBA) を溶質分子として用いた (図1)。この分子の振動プローブ部位は非イオン状態であるため、先行研究との比較から、疎水基周辺の水のダイナミクスおよび溶質-溶媒間相互作用に関する知見が得られると期待できる。本研究では、二次元赤外 (2D-IR) スペクトル測定および分子動力学 (MD) シミュレーションを用いた理論計算を行い、水溶液中における溶質分子の振動数揺らぎを詳細に調べた。

【実験および計算方法】2D-IR 分光測定では、中赤外パルス光を3つに分け、そのうち2つをポンプ光、1つをプローブ光とした。ここで、2つのポンプ光間の遅延時間をコヒーレンスタイム (τ)、2番目のポンプ光とプローブ光間の遅延時間をポピュレーションタイム (T) と定義した (図2)。ある T において、 τ をスキャンしながら試料から発せられたエコー信号を測定し、得られた信号をフーリエ変換することで、2D-IR スペクトルを得た。

また、理論計算では、平衡状態における NTBA 水溶液に対して 1 ns (NVT 条件: 300 K, 1.0 g/cm³) の MD 計算を行い、得られたトラジェクトリーの解析を行った。

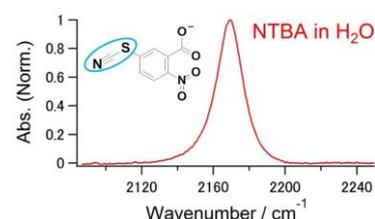


図1. H₂O 中における NTBA の FT-IR スペクトル。図中の左上に NTBA の分子構造を示す。青丸で囲んだ部分の CN 伸縮振動モードを観測した。

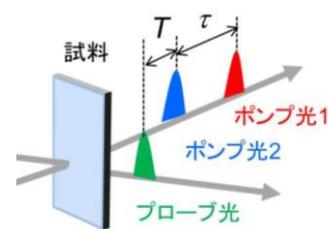


図2. 2D-IR 測定におけるコヒーレンスタイム τ およびポピュレーションタイム T の定義。

【結果と考察】図 1 に H₂O 中における NTBA の CN 伸縮振動モードの赤外吸収スペクトルを示す。この吸収バンドの中心波数は 2169.3 cm⁻¹、半値全幅は 17.3 cm⁻¹であった。図 3(a)に H₂O 中における NTBA の 2D-IR スペクトルを示す。 ω_{pump} と ω_{probe} はそれぞれ 1 番目のポンプ光照射時の振動数とプローブ光照射時の振動数を表している。2D-IR スペクトルは、 T だけ離れた異なる 2 つの時刻における振動数 ω_{pump} と ω_{probe} の間の相関図である。2 つの振動数の間に相関がある時は 2D-IR スペクトルは対角方向に傾き、相関が失われると 2D-IR スペクトルは円形に近づく。よって、この形状変化を詳細に解析することにより、溶質分子の振動数揺らぎの時間相関関数 $C(T)$ に関する情報を得ることができる。本研究では、2D-IR スペクトルの形状変化を信号の稜線の傾き (Center Line Slope ; CLS) を用いて定量化した。図 3(b)に T に対して NTBA の 2D-IR スペクトルから得た CLS をプロットしたものを示す。式(1)で示すように、H₂O 中における NTBA の $C(T)$ は 2 つの指数関数と定数項の和で再現できることが数値計算を行うことにより分かった[2]。

$$C(T) = \langle \Delta\omega(T)\Delta\omega(0) \rangle = \sum_{i=1}^2 \Delta_i^2 \exp(-T/\tau_i) + \Delta_0^2 \quad (1)$$

既に報告されている D₂O 中における SCN の $C(T)$ との比較から、NTBA 周辺の水分子のダイナミクスは、SCN 周辺のものとはほぼ同じであることが示唆された[1]。

本研究では、2D-IR 分光測定で観測された振動数揺らぎに反映されるダイナミクスおよび溶質-溶媒間相互作用を分子レベルで理解するため、H₂O 中における NTBA に関する MD シミュレーションを用いた理論計算を行った。図 4 に、系中の全水分子 (1841 個) およびチオシアノ基の N 原子に対して最近接する 4 つの水分子がチオシアノ基に形成する電場の結合軸方向成分の揺らぎを示す。この 2 つの方法で求めた電場の揺らぎの大きさは、ほぼ一緒であった。このことから、NTBA の CN 伸縮振動モードの振動数揺らぎに対してチオシアノ基付近に存在する水分子との相互作用が重要であるということが分かった。

発表では、2D-IR 分光測定の測定結果および MD シミュレーションを用いた理論解析の詳細をふまえて、本研究で観測された水溶液中における NTBA の振動数揺らぎについて議論を行う。

1. K. Ohta, J. Tayama, S. Saito, and K. Tominaga, *Acc. Chem. Res.*, **45**, 1982 (2012).
2. 奥田 真紀、太田 薫、富永 圭介、分子科学討論会 2013、1D20
3. T. Darden, D. York, and L. Pedersen, *J. Chem. Phys.*, **98**, 10089 (1993).

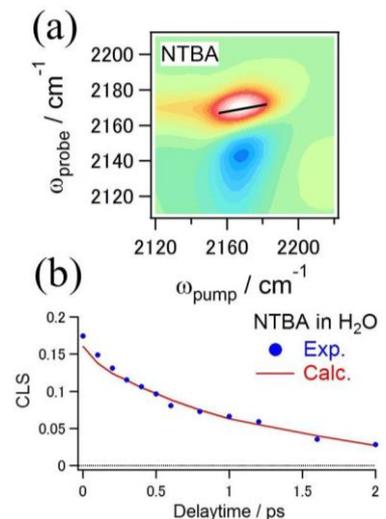


図 3. (a) 実験から得られた H₂O 中における NTBA の 2D-IR スペクトル。スペクトル中の黒線は信号の稜線を示し、その傾きが CLS である。(b) (青丸) 実験から得られた CLS と (赤線) 数値計算から得た CLS の T に対するプロット。 $C(T)$ 中の各パラメータは以下の通りである。

$\Delta_0 = 0.1 \text{ ps}^{-1}$ 、 $\Delta_1 = 2.4 \text{ ps}^{-1}$ 、 $\tau_1 = 0.08 \text{ ps}$ 、 $\Delta_2 = 0.8 \text{ ps}^{-1}$ 、 $\tau_2 = 1.0 \text{ ps}$ 。

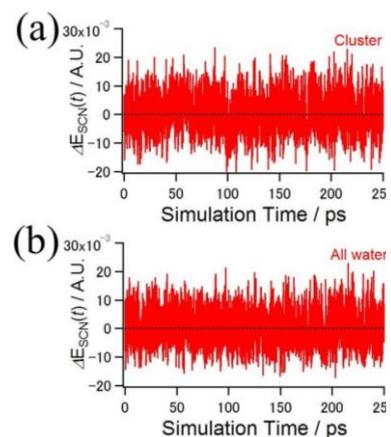


図 4. 水分子がチオシアノ基上に形成する電場の結合軸方向成分の揺らぎ。(a) チオシアノ基の N 原子に最近接する 4 つの水分子、(b) 系中の全水分子を対象として計算した結果。また、電場計算は Particle-mesh Ewald の式を用いて行った[3]。

超臨界 *n*-ペンタン水溶液のゆらぎ解析における体積因子の効果

(千葉大院・融合科学) ○澁田諭, 西川恵子, 森田剛

Influence for volume factor in fluctuation analysis of supercritical *n*-pentane aqueous solution

(Chiba Univ.) ○Satoshi Shibuta, Keiko Nishikawa, Takeshi Morita

【序】超臨界流体は他の相に比べ分子分布が非常に不均一である。このような系を直接表現できる物理量にゆらぎがある[1]。Bhatia-Thornton 理論[2]による二成分系の濃度の不均一を表した濃度ゆらぎ $S_{CC}(0)$ は以下のように表現される。

$$S_{CC}(0) = \left\{ \frac{I(0)}{\bar{N}} - \bar{Z}nk_B T \kappa_T \right\} / \left\{ \frac{\bar{Z}(v_A - v_B)}{V_{mol}} - (Z_A - Z_B) \right\}^2 = (S_f - D_f) / V_f^2$$

$$S_f = I(0) / \bar{N}, \quad D_f = \bar{Z}nk_B T \kappa_T, \quad V_f = \bar{Z}(v_A - v_B) / V_{mol} - (Z_A - Z_B)$$

各因子は、散乱角 0° の散乱強度 $I(0)$ より決定される散乱因子 S_f 、等温圧縮率 κ_T より決定される密度因子 D_f 、そして部分モル体積 v_A, v_B より決定される体積因子 V_f と定義する。なお \bar{Z} 、 V_{mol} 、 Z_i は平均電子数、モル体積、 i 分子の電子数である。但し $v_A > v_B$ かつ $Z_A > Z_B$ とする。

本研究ではこれまで当研究室が行ってきた超臨界 *n*-ペンタン水溶液系の研究[3]の発展として、各因子がゆらぎに与える影響について考察した。各熱力学条件で小角 X 線散乱実験と密度測定を行い、濃度ゆらぎを決定した。図 1 には対象試料の測定点を示した。

【実験】

(1) X 線吸収法を用いた密度測定

既報の論文[4]を基に新規に製作された高温高压サンプルセルに水と *n*-ペンタンを封入した。濃度は *n*-ペンタンのモル分率 0.0880 とした。温度は 647 K の等温条件で、0.1 ~ 50 MPa の圧力範囲を減圧過程で測定した。各熱力学状態で X 線を照射し、入射光と透過光の強度比から Lambert-Beer の法則を用いて密度を決定した。体積因子と密度因子は、密度を濃度もしくは圧力で微分して得られた部分モル体積と等温圧縮率から決定された。

(2) 小角 X 線散乱実験

小角 X 線散乱実験は、高エネルギー加速器研究機構の Photon Factory で行った。実験条件、試料の調製法、温度と圧力制御は、(1)と同様である。密度測定と同じ熱力学条件下で、X 線を照射し、散乱 X 線は、半導体型二次元検出器 PILATUS 300 K で検出した。散乱因子は散乱プロファイルを Ornstein-Zernike 式を用いて解析された散乱角 0° の散乱強度から決定した。

【結果と考察】

濃度ゆらぎと各因子の圧力依存性を図 2 に示す。図 2 より超臨界 *n*-ペンタン水溶液には主に 3 つの特徴的な挙動 (22 MPa の発散、38 MPa の極値、42 MPa 以上の増加) が観測された。38 MPa 付近のゆらぎの極値は常

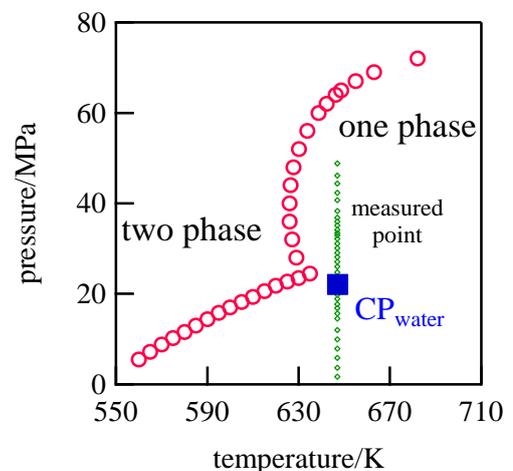


図 1. 超臨界 *n*-ペンタン水溶液の相図と測定点

温常圧の溶液系で見られるような溶質溶媒間の相互作用による濃度の不均一が生じており、42 MPa からのゆらぎの増加は相分離曲線への接近に伴う同種分子間相互作用の増加が寄与していると考えられる。

一方、22 MPa で生じるゆらぎの発散は水の臨界点 CP_{water} (647 K, 22 MPa) で生じていることから neat な超臨界水としての性質が現れているように見える。しかし、図 1 で示されるように実験条件が相転移曲線から離れていることと、ゆらぎが発散するほどの分子分布の不均一が存在するにも関わらず散乱強度にそのシグナルが現れないことから、本実験で得られた結果は解析上でのみの発散であり実際の系内では生じていない可能性がある。

濃度ゆらぎの発散は主として体積因子が寄与している。体積因子の物理的意味は、『成分 A と B の体積的なポテンシャル差の理想状態からの過剰量』を電子数単位で示している。つまり、添加に伴う系の変化分の成分差は最低でも $(Z_A - Z_B)$ の値を持つこととなり、体積因子が負の値をとることは理論上ない。一方で図 3 に示した体積因子の密度依存性を見ると 22 MPa 以下の領域で負の値をとる。この領域は、低圧（低密度）であるために成分の体積的な添加効果の差が密度（分子間力）の減少とともに低下していくことで水と *n*-ペンタンの部分モル体積（図 4. 部分モル体積の密度依存性）の接近が起こり体積因子に負の値が生じる。そしてその過程にできた零点がゆらぎの発散を引き起こしていると考えられる。

【結論】超臨界流体のゆらぎ解析について、各因子が与える影響について考察した。その結果、超臨界 *n*-ペンタン水溶液で観測されるゆらぎの発散は体積因子が寄与していることが分かった。ゆらぎの発散を引き起こす体積因子の零点は、成分の体積的な添加効果の差の消失が部分モル体積を介して生じている。

【参考文献】

- [1] K. Nishikawa, T. Morita: *Mol. Sci.*, 6, A0054 (2012)
- [2] A. Bhatia, D. Thornton: *Phys. Rev.*, **B2**, 3004 (1970)
- [3] T. Morita *et al.*: *Chem. Phys. Lett.*, **543**, 68 (2012)
- [4] T. Morita *et al.*: *Rev. Sci. Instrum.*, **72**, 3013 (2001)

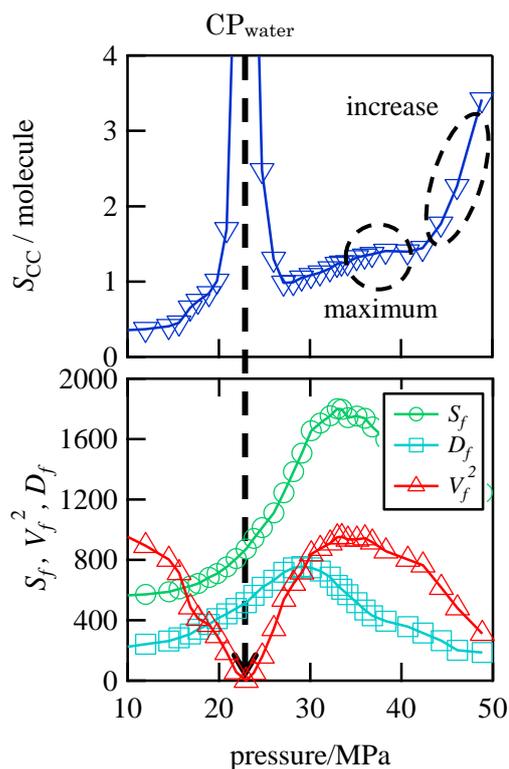


図 2. 濃度ゆらぎと各因子の圧力依存性

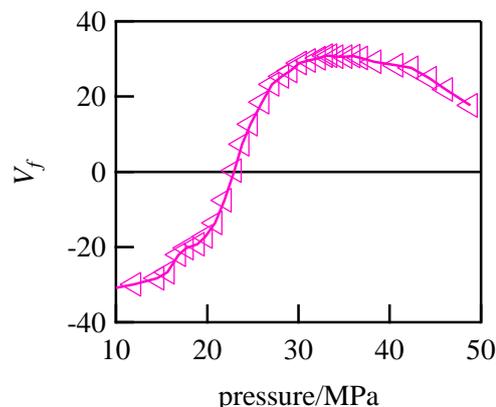


図 3. 体積因子の圧力依存性

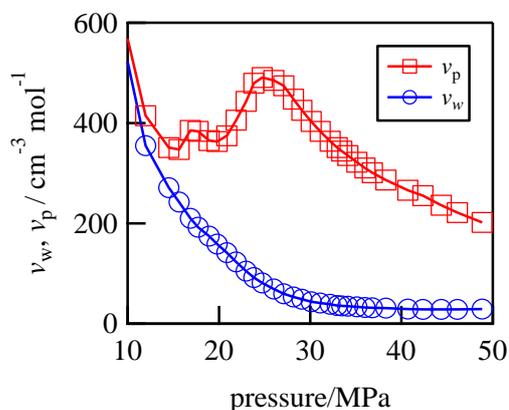


図 4. 部分モル体積の圧力依存性

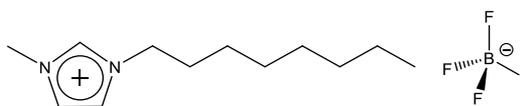
誘電緩和測定によるイオン液体 (C₈mim)BF₄ の相挙動の観測

(福岡大院・理) ○高松卓矢・二文字亮彦・渡辺啓介・祢宜田啓史

Observation of phase behavior of ionic liquid (C₈mim)BF₄ by dielectric spectroscopy

(Fukuoka Univ.) ○T. Takamatsu, A. Nimonji, K. Watanabe, and K. Negita

【序論】イオン液体は、嵩高いカチオンとアニオンからなる室温で液体の電解質である。イオン液体のイオン間または分子間には、通常分子性液体が持つファンデルワールス力に加え、クーロン力が働くため、不揮発性や不燃性などの特徴があらわれる。このような特徴を活かして、最近では通常の有機溶媒に代わる環境に優しい溶媒として用いられ始めている[1]。これまでに当研究室では、図1に示すイオン液体 (C₈mim)BF₄ が、昇温過程で過冷却状態から中間相へ相転移することを示してきた。その秩序化挙動は、試料の熱履歴に強く影響されることが分かっているが、その詳細は明らかではない。本研究では、イオン液体 (C₈mim)BF₄ の秩序化挙動がアニール温度およびアニール時間にどのように依存するのかを誘電緩和測定から調べた。

図1. (C₈mim)BF₄ の分子構造。

【実験】試料の (C₈mim)BF₄ (IOLITEC 社製、純度：99.9 %) には、 2.0×10^{-3} torr で約 50 時間脱水処理したものをを用いた。含水量をカールフィッシャー法で 434 ppm であることを確認し、He ガス (6.0×10^2 torr) とともに、金メッキした二重円筒型のセルに封入した。そして、インピーダンスアナライザ (HP 4284A) を GPIB でコンピュータと接続し、HP-BASIC プログラムによって誘電率の温度および周波数依存性の自動測定を行った。また、ある温度での誘電率は、試料温度が一定になるまで 3000 秒または 10000 秒間 (平衡時間) 待って、測定した。

【結果と考察】図2は、冷却および昇温方向での誘電率を、測定周波数 10 kHz、温度 100 K–380 K で測定した結果である。冷却方向での誘電率は、温度の低下とともに、連続的に減少しており、2つの誘電緩和が観測された。

図3は、冷却方向、および 195 K 付近で異なるアニール時間で処理した試料の昇温方向での誘電率の温度依存性である。冷却および昇温方向での誘電率がわずかに異なることは、これらの過程で微視的な構造が異なるこ

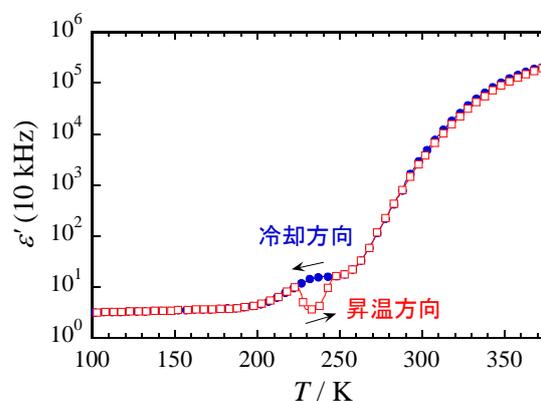


図2. 冷却および昇温方向における誘電率の温度依存性。平衡時間：3000 秒

とをしていると思われる。アニール時間が 33 時間より短い場合には、誘電率は温度とともになめらかに増大するが、33 時間アニールを行った場合には、231 K で秩序化に伴う急激な誘電率の減少が観測された。このことから、中間相の核形成には、12 時間以上のアニール時間を要すると考えられる。

図 4 は、異なる温度で 30 時間アニールした試料の昇温方向における誘電率の温度依存性測定した結果である。アニール温度が 220 K 以上では、秩序化は生じなかったが、アニール温度が 210 K 以下では、中間相への転移が観測され、秩序化開始温度はアニール温度とともに低下した。この秩序化温度の低下は、液体中のメゾ構造の秩序度が高くなることで生じたと考えられる。

図 5 は、アニール処理をせずに 193 K から昇温した試料と、3 日間 208 K あるいは 213 K でアニール処理した試料を 1 K/mim で昇温した試料の、223 K での誘電率の時間依存性を測定したものである。213 K から昇温した試料の誘電率には時間変化は見られなかったが、208 K および 193 K でアニールした試料では、秩序化による誘電率の連続的な減少が観測されるが、アニール温度が異なると、長時間保持した試料の誘電率は異なる結果となった。また、図 5 の挿入図に示すように、208 K でアニールした試料では誘電率が低下し続けることも分かった。このように、相転移後の状態はアニール温度に依存して異なる。また、X 線回折の測定から、液晶相と液相が共存状態にあることも分かっており、この挙動も誘電率の振る舞いに関係すると思われる。

【参考文献】

[1] M. J. Earle and K. R. Seddon, *Pure Appl. Chem.*, **72**, 1391 (2000).

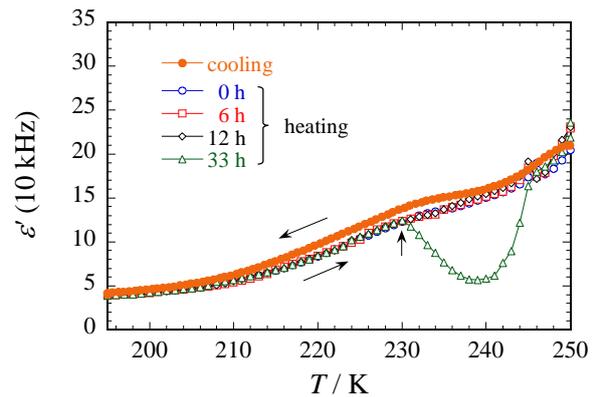


図 3. 195 K 付近で、異なるアニール時間で処理をした試料の昇温方向における誘電率の温度依存性。アニール時間：0 時間 (○), 6 時間 (□), 12 時間 (◇), 33 時間 (△)。●は冷却過程。平衡時間：3000 秒。

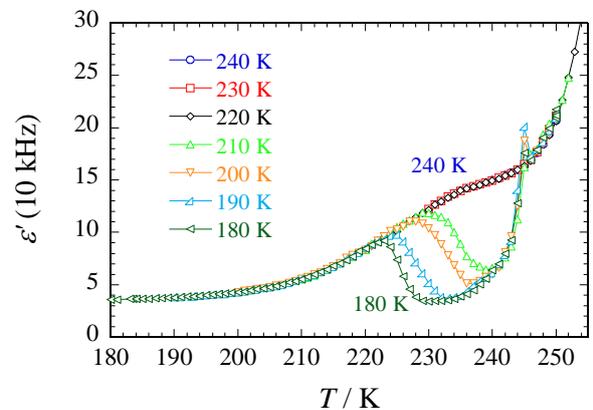


図 4. 異なる温度で 30 時間アニール処理をした試料の昇温方向における誘電率の温度依存性。アニール温度：(○) 240 K, (□) 230 K, (◇) 220 K, (△) 210 K, (▽) 200 K, (△) 190 K, (◁) 180 K。平衡時間：10000 秒。

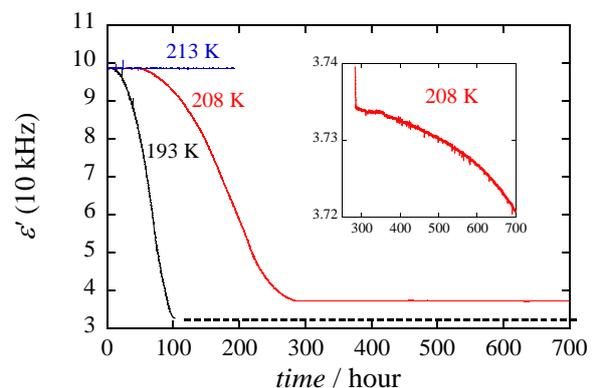


図 5. 異なるアニール処理をした試料の 223 K における誘電率の時間依存性。