

3P021

CH₃O₂ ラジカルと I(²P_{3/2})の反応に関する研究

(東京学芸大学¹, 広島市立大学院・情報²) ○松田 晶平¹, 中野 幸夫¹, 石渡 孝²

Kinetic study of the reaction of CH₃O₂ radical with I(²P_{3/2})

(Tokyo Gakugei Univ.¹, Hiroshima City Univ.²) ○Shohei Matsuda¹, Yukio Nakano¹, Takashi Ishiwata²

【序論】ヨウ化メチル CH₃I は藻類により海中で生成され、続けて海面から大気へ放出されるため、海洋から大気中へのヨウ素キャリアとなる。大気中において CH₃I は太陽光により光分解され、メチルラジカル CH₃ とヨウ素原子 I(²P_{3/2})を生成する。CH₃ は大気中の豊富な酸素分子 O₂ と反応し、ただちにメチルペルオキシラジカル CH₃O₂ が生成される。しかし、生成された CH₃O₂ と I(²P_{3/2})の反応の反応速度定数は正確に決定されていない。また、昼間大気の未知なる I₂ の発生源があることが近年示唆されており[1]、CH₃O₂ と I(²P_{3/2})の反応はヨウ素エアロゾルを生成する上で重要な IO ラジカルや I₂ を生成する可能性がある。したがって、CH₃O₂ と I(²P_{3/2})の反応は海洋大気間のヨウ素循環を理解する上でも重要な意味をもつ。そこで、本研究では時間分解型キャビティリングダウン分光法(TR-CRDS)を用いて、CH₃O₂ と I(²P_{3/2})の反応の反応速度定数について調査したので報告する。また、CH₃O₂ と I(²P_{3/2})の反応の反応速度定数を決定する上で、I(²P_{3/2})の再結合反応の反応速度定数の値が必要であるため、本研究ではその値の決定も行った。

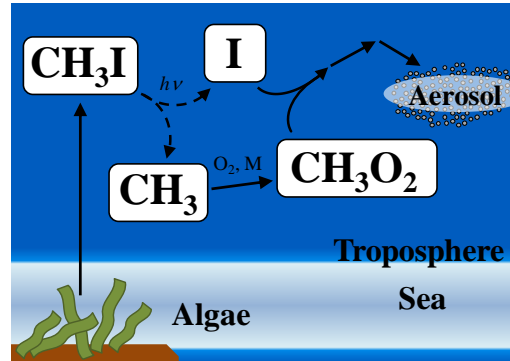


図1 大気中での CH₃I 光分解後の反応

【実験】本研究に用いた TR-CRDS の実験装置を図2に示した。

I(²P_{3/2})の再結合反応の反応速度定数を決定する実験では、図2に示した反応領域に I₂/O₂ 混合ガスを流入させた。そして、532 nm のパルスレーザー光を照射し I₂ を光分解した。その後に 532.1980 nm の色素レーザー光を照射することで、I₂ の B³Π(0_u⁺)←X¹Σ_g⁺ (32-0)R₅₅ 遷移での吸収を検出した。分解光の照射から検出光の照射までの遅延時間を変えて測定し、生成する I₂ 濃度の時間変化を得た。

CH₃O₂ と I(²P_{3/2})の反応の反応速度定数を調査する実験では、図2に示した反応領域に CH₃I/O₂ 混合ガスを流入させた。そして、266 nm のパルスレーザー光を照射し CH₃I を光分解した。その後に 532.1980 nm の色素レーザー光を照射することで、生成する I₂ の B³Π(0_u⁺)←X¹Σ_g⁺ (32-0)R₅₅ 遷移での吸収を検出した。分解光の照射から検出光の照射までの遅延時間を変えて測定し、生成する I₂ 濃度の時間変化を得た。

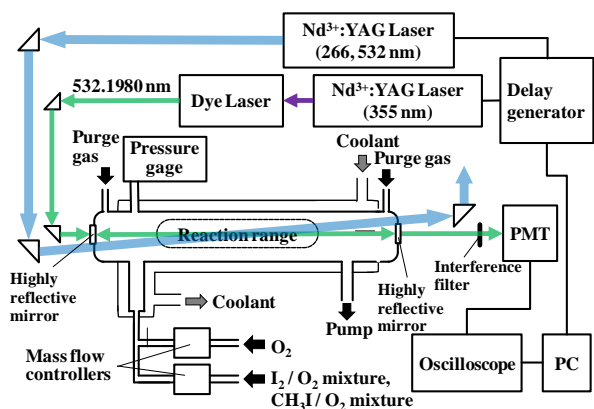
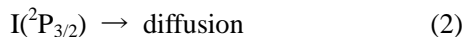
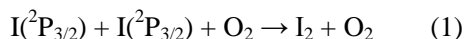


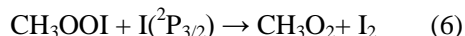
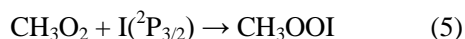
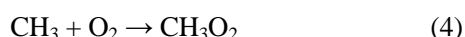
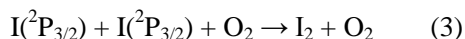
図2 時間分解型キャビティリングダウン分光法の実験装置

【結果と考察】図3に $I(^2P_{3/2})$ の再結合反応の反応速度定数を決定する実験における測定結果の一例として O_2 希釈, 圧力 500 Torr, 温度 298 K における I_2 濃度の時間変化を点で示した。反応領域では次の反応により I_2 が生成される。



反応(1), (2)についての化学反応シミュレーションを用い、実験で得られた I_2 濃度の時間変化を再現するように $I(^2P_{3/2})$ の再結合反応の反応速度定数 k_{I+I} を最適化した。図3の実線が最適化の結果である。全圧 400, 700 Torr においても同様の測定・解析を行い、反応速度定数を決定した。各圧力に対する反応速度定数のプロットを図4に示した。このプロットの近似直線の傾きから $I(^2P_{3/2})$ の再結合反応の低圧極限速度定数を $k_{I+I}^{low} = (1.3 \pm 0.2) \times 10^{-32} \text{ cm}^6 \text{ molecule}^{-2} \text{ s}^{-1}$ と決定した。

図5に CH_3O_2 と $I(^2P_{3/2})$ の反応の反応速度定数を調査する実験における測定結果の一例として O_2 希釈, 圧力 50 Torr, 温度 298 K における I_2 濃度の時間変化を点で示した。 I_2 の生成は反応開始から遅延時間をおいた吸収スペクトルの測定により確認した。反応領域では以下の反応により I_2 が生成される。



反応(3)~(6)を考慮した化学反応シミュレーションを用い、実験で得られた I_2 濃度の時間変化を再現するように CH_3O_2 と $I(^2P_{3/2})$ の反応の反応速度定数 $k\{CH_3O_2 + I(^2P_{3/2})\}$, $I(^2P_{3/2})$ の初期濃度 $[I(^2P_{3/2})]_0$ を最適化した。図5の実線が最適化の結果である。このようにして O_2 希釈, 圧力 50 Torr, 温度 298 K において $k\{CH_3O_2 + I(^2P_{3/2})\} = (2.4 \pm 0.2) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ と決定した。発表の際には、この反応速度定数の圧力依存性に関する実験・解析についての結果も報告する。

【参考文献】

- [1] M. S. Lawler et al., *Atmos. Chem. Phys.* **14**, 2669, (2014). [2] M. E. Jenkin et al., *J. Phys. Chem.* **94**, 2927, (1990). [3] G. Porter and J. A. Smith, *Proc. R. Soc. London A.* **261**, 28, (1961). [4] R. E. Antrim et al., *Can. J. Chem.* **55**, 749, (1977).

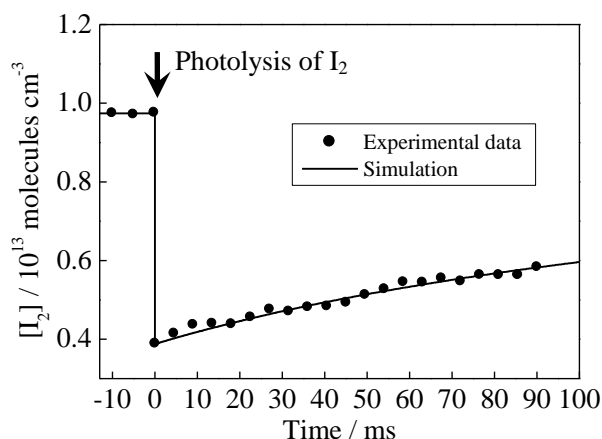


図3 O_2 希釈, 500 Torr, 298 K において測定した I_2 光分解後の I_2 濃度の時間変化

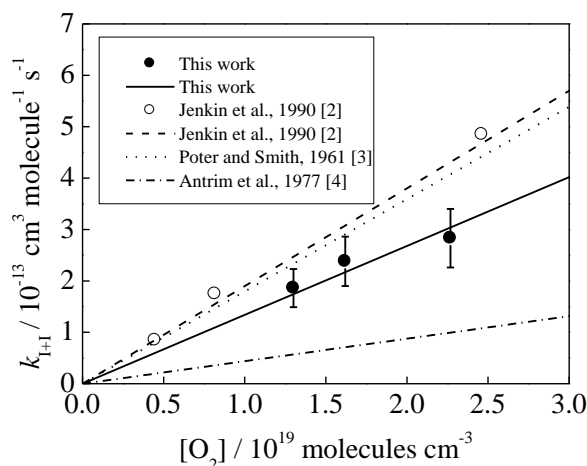


図4 圧力に対する本研究で決定した反応速度定数 k_{I+I} とその報告値

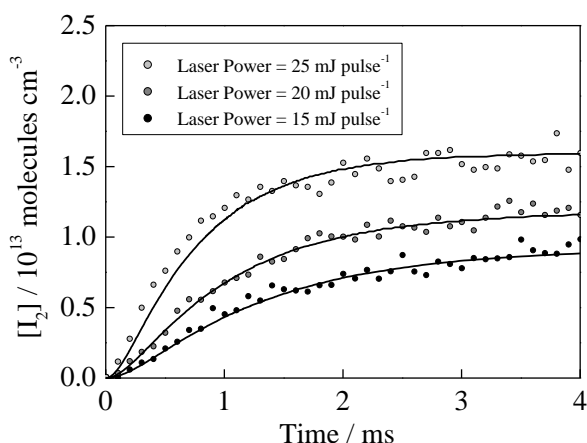


図5 O_2 希釈, 50 Torr, 298 K において測定した CH_3I 光分解後の I_2 濃度の時間変化

Radiative decay dynamics in the ion-pair states of I_2

(Tokyo Univ. of Science) ○Shoma Hoshino, Mitsunori Araki, and Koichi Tsukiyama

【序】 当研究室では、自然放射増幅光(ASE)の発生を励起状態緩和過程の一つと認識し、ヨウ素分子の ion-pair 状態間における ASE の重要性を評価してきた[1, 2]. これまでの研究において、同一の全角運動量の軸射影成分 Ω を持つ ion-pair 状態間における平行遷移の ASE 発振のみが観測されてきた. これは ion-pair 状態間の平行遷移における遷移双極子モーメントが非常に大きいことに起因していると考えられる. 本研究ではレーザー励起により生成した $\Omega = 1_u$ 対称性をもつ $\gamma 1_u (^3P_2)$, $H 1_u (^3P_1)$, $1_u (^1D_2)$ ion-pair 状態からの ASE を直接検出するとともに、蛍光寿命の観点から ASE 強度の定性的な解釈を行った. さらに、競合する衝突緩和の影響を半定量的に評価し、ion-pair 状態間の輻射および無輻射緩和過程を解明した.

【実験】 I_2 の基底状態は $X^1\Sigma_g^+(0_g^+)$ の電子項を持つ. Valence 状態から ion-pair 状態への光学遷移は $\Delta\Omega = 0$ の強い選択律が存在するため、通常 $\Omega = 1_u$ ion-pair 状態への励起は困難である. そこで本研究では Valence 状態である $B^3\Pi_u(0_u^+)$ 状態と $c^1\Pi_g(1_g)$ 状態の hyperfine mixing による混合準位を経由した光-光二重共鳴法を用いて目的の $\Omega = 1_u$ ion-pair 状態への励起を達成した. 中間状態には Ishiwata らによって報告されているいくつかの摂動準位を利用した[3]. 励起光源には 2 台の Nd:YAG レーザー励起の色素レーザーを用いた. それらのレーザー光を時間的・空間的に重ね合わせ、 I_2 (蒸気圧: ~40 Pa) を封入したセルに導入した. この過程でレーザー光軸上に発生した赤外域の ASE を光学フィルターによりレーザー光と分離し、分光器で波長分散した後に赤外検出器(MCT)で検出した. また、レーザー光軸垂直方向に発生した紫外域の蛍光を分光器で波長分散した後に光電子増倍管により検出した.

【結果と考察】 $H 1_u (^3P_1)(v_H = 0 - 2)$ 状態からの赤外発光を分光器に導入し、波長分散して得られた ASE 分散スペクトルを図 1 に示す. 発光は 9 μm から 26 μm の領域に観測された. 発光波長および Franck-Condon 解析から、これらの遷移は $H 1_u (^3P_1) \rightarrow G 1_g (^3P_1)$ の平行遷移に帰属された. ASE 分散スペクトルには Franck-Condon 的に有利な振動準位への発光のみが観測されている. 例えば、 $H 1_u (^3P_1)$ 状態の $v_H = 0$ 励起に際しては、 $G 1_g (^3P_1)$ 状態の $v_G = 0, 1$ へ

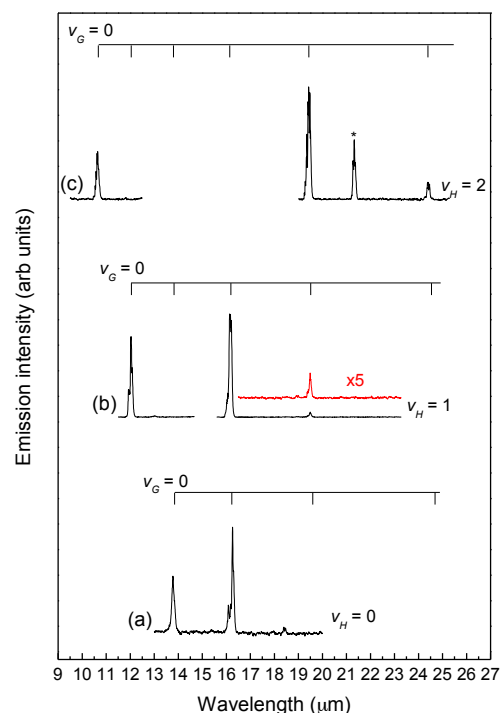


図 1. $H 1_u (^3P_1) \rightarrow G 1_g (^3P_1)$ ASE 分散スペクトル.

(a) $v_H = 0$, (b) $v_H = 1$, (c) $v_H = 2$. *は二次回折光.

の発光が観測されたが $G\ 1_g\ (^3P_1)$ 状態の $v_G = 2$ への発光は観測されなかった(図 1. a). ここで $H\ 1_u\ (^3P_1)$ 状態の $v_H = 0$ と $G\ 1_g\ (^3P_1)$ 状態の $v_G = 0, 1, 2$ との Franck-Condon 因子はそれぞれ 0.39, 0.40, 0.17 である. 予想されるように, 同一の全角運動量の軸射影成分 $\Omega = 1$ を持つ $G\ 1_g\ (^3P_1)$ 状態への ASE のみが観測された. これは大きな遷移双極子モーメントを有する ion-pair 状態間の平行遷移においては増幅に必要な反転分布密度が低くなり, ASE が主要な緩和過程となり得ることを示している.

$H\ 1_u\ (^3P_1)$ 状態から $G\ 1_g\ (^3P_1)$ 状態への占有数の移動が ASE 過程により起こっているため, $H\ 1_u\ (^3P_1)$ 状態励起に際して観測される紫外域の蛍光分散スペクトルには, $G\ 1_g\ (^3P_1)$ 状態からの発光が観測されるはずである. 図 2(a)は $H\ 1_u\ (^3P_1)$ ($v_H = 0$) 状態を励起した際に観測された, 269 – 280 nm 領域の蛍光分散スペクトルである. 期待された通り, $H\ 1_u\ (^3P_1)$ ($v_H = 0$) $\rightarrow a\ ^3\Pi_g(1_g)$ の Bound-to-Free の発光に加え, $G\ 1_g\ (^3P_1) \rightarrow A\ ^3\Pi_u(1_u)$ の Bound-to-Bound の発光が観測されている. しかし, $G\ 1_g\ (^3P_1) \rightarrow A\ ^3\Pi_u(1_u)$ 遷移に帰属される紫外発光を詳細に解析すると, ASE で生じた $v_G = 0, 1$ からの発光以外に, $v_G = 2 - 6$ からの発光が同程度の強度で観測されていた. そこで, Franck-Condon 解析から, 生成した $G\ 1_g\ (^3P_1)$ 状態の振動分岐比を決定した. 例えば $v_H = 0$ 励起に際しては $v_G = 0 - 6$ が 0.11 : 0.20 : 0.20 : 0.16 : 0.19 : 0.10 : 0.04 の分岐比で生成されていた(図 2. b).

我々は, これら $v_G = 2 - 6$ からの紫外発光が, 衝突緩和による占有数の移動のもと生じているものと考えた. 衝突緩和のモデル式[4]による検証を行ったところ, $v_G = 2 - 6$ の分岐比の振る舞いが矛盾なく表現されるため, これら振動準位は衝突緩和により生成されていることが確かめられた. 本研究において観測された衝突緩和は, 他の ion-pair 状態間における衝突緩和と比較しても, 状態占有数移動過程に大きな影響を与えている. 速度論的解析を行い $H\ 1_u\ (^3P_1) \rightarrow G\ 1_g\ (^3P_1)$ の衝突断面積を見積もると, 分子サイズと比較して非常に大きな値を有することが明らかとされた.

以上の分光学的考察から $H\ 1_u\ (^3P_1) \rightarrow G\ 1_g\ (^3P_1)$ の緩和過程には 2 つの経路が存在することが理解される. 1 つは輻射過程である ASE (~30 %) で, もう 1 つは無輻射過程である衝突緩和 (~70 %) である. ASE 強度の蛍光寿命の観点からの解釈や, 他の ion-pair 状態からの緩和過程については発表当日に詳しく議論する.

【参考文献】

- [1] S. Hoshino, M. Araki, H. Furukawa, S. C. Ross, and K. Tsukiyama, *J. Chem. Phys.* **138**, 104316 (2013)
- [2] S. Hoshino, M. Araki, and K. Tsukiyama, *J. Chem. Phys.* **140**, 104309 (2014)
- [3] T. Ishiwata, T. Yotsumoto, and S. Motohiro, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **74**, 1605 (2001)
- [4] C. J. Fecko, M. A. Freedman, and T. A. Stephenson, *J. Chem. Phys.* **115**, 4132 (2001)

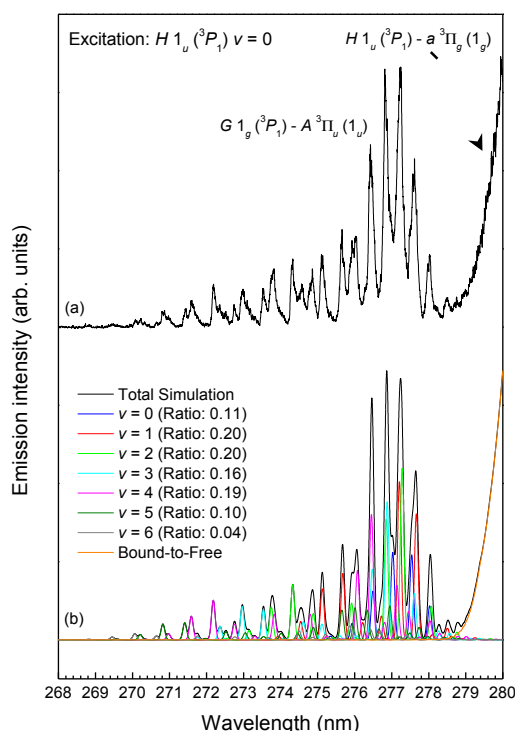


図 2. $H\ 1_u\ (^3P_1)$ ($v_H = 0$) 励起に際して観測される紫外蛍光分散スペクトル. (a) Observed, (b) Simulated.

3P023 分子造形による機能設計の電子論：チオフェンオリゴマー

(熊本大院自然科学¹、熊本大工²) ○杉本 学^{1,2}、李 少傑²

Electronic-structure theory on function design by molecular figuration: thiophene oligomers

(Kumamoto Univ.) ○Manabu Sugimoto, Shaojie Li

1. 緒言

実現される分子の機能を利用する、あるいはその起源を理解するためには、分子の構造と機能との相関を知る必要がある。通常、このような相関は分子の「安定構造」に基づいて理解される。では、何らかの方法で不安定な構造を実現した場合、その分子の機能はどのように変化するであろうか？この観点から、最近我々のグループでは、最安定構造とは限らないが、分子の幾何学的特徴から想定されるような人工的な分子の造形（「分子造形」）によってどのような特異な物性・機能が発現されるかに注目した理論研究を行っている。

分子造形における分子モチーフとしては様々なものが考えられるが、特に構造・物性・及び合成化学的な観点から最も興味深いのは π 電子系化合物であろう。本発表では、導電性を有する物質でありながら、C-C単結合の周りの回転で異なる幾何異性が期待されるチオフェン多量体(図1参照)に注目し、分子造形によってどのような特徴的な電子状態や物性が発現するかについて予測を行った。

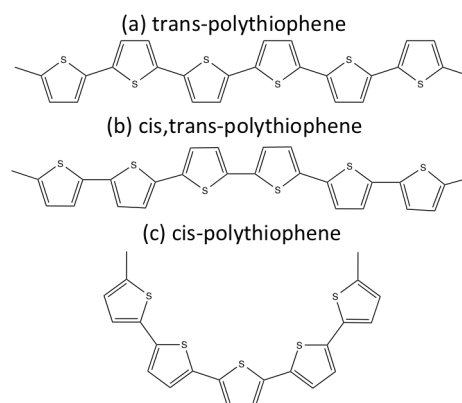


図 1. 想定されるオリゴチオフェンの連結異性体

2. 計算方法

B3LYP 汎関数による DFT 計算で構造最適化を行い、CAM-B3LYP 汎関数を用いた時間依存 DFT 計算を用いて励起状態を計算した。ただし、構造最適化では、隣接するチオフェンが同一平面にあることを仮定した。計算では平面型 all-trans 体、all-cis 体について 50 量体までを検討した。

3. 結果と考察

(1) チオフェン単量体の電子状態

TDDFT 法でスピン 1 重項の励起状態を計算したところ、6.019 eV (励起波長 $\lambda = 206.0$ nm) のところに HOMO-LUMO 遷移に帰属される $S_0 \rightarrow S_1$ 遷移が計算された。この遷移の振動子強度は 0.089 であった。 $S_0 \rightarrow S_2$ 遷移はそれよりも 0.101 eV 高い 6.120 eV に計算された。この遷移の振動子強度は 0.100 であり、HOMO-1 \rightarrow LUMO に帰属できる。HOMO、HOMO-1 ともチオフェンの π 軌道に相当し、LUMO は π^* 軌道に相当する。 $S_0 \rightarrow S_3$ 、 $S_0 \rightarrow S_4$ 状態は、 S_2 状態よりそれぞれ 0.243 eV、0.381 eV 高く計算された。これらの振動子強度はゼロであり、光学禁制と予想される。

(2) チオフェン 2 量体の電子状態

a. trans 体

チオフェンを trans 型で連結した二量体の最適化構造は平面型であった。この分子の励起状態としては、 $S_0 \rightarrow S_1$ 遷移が 4.238 eV に計算された。この遷移の振動子強度は 0.423 であった。これはチオフェン単量体の π - π^* 遷移に帰属される。単量体の $S_0 \rightarrow S_1$ 遷移と比較すると、励起状態が 6.019 eV から 4.238 eV と極めて大きく (1.781 eV) 安定化することがわかった。振動子強度は 0.423 となり、単量体の 4.8 倍となった。2 量体の $S_0 \rightarrow S_1$ 遷移は 5.385 eV と $S_0 \rightarrow S_1$ 遷移よりも 1.147 eV 高く計算された。この遷移は光学禁制であった。エネルギー準位間の大きなギャップから、チオ

フェンはオリゴマーを形成すると単量体の $S_0 \rightarrow S_1$ 遷移に帰属できる励起状態を低エネルギー領域にバンド上に形成するものと予想される。

b. cis 体

チオフェンを cis 型に連結した 2 量体では、 $S_0 \rightarrow S_1$ 遷移は 4.237 eV に計算された。遷移の振動子強度は 0.423 であり、trans 型と定量的にほぼ同じ結果であった。

(3) チオフェン 20 量体

ここでは、平面型 all-cis 体の結果について述べる。チオフェンを同一平面上において cis 型で連結すると環状になる。このように連結した 20 量体の構造を、平面性を維持しながら構造最適化を行い、TDDFT 計算によって励起状態を求めた (表 1)。この系では、 $S_0 \rightarrow S_1$ 遷移は 2.032 eV の位置に計算された。これは、2 量体のそれと比べると 2.206 eV の低下しており、単量体から見ると約 4 eV も低下している。この低エネルギーシフトは π 共役が広がりによると考えられる。ただし、20 量体の $S_0 \rightarrow S_1$ 遷移の振動子強度はゼロとなっており、光学禁制となっていることは、単量体や 2 量体と異なる。光学許容な電子遷移は、次にエネルギーが高い $S_0 \rightarrow S_2$ 遷移であった。 S_2 状態は二重に縮重している。この遷移の遷移エネルギーは 2.350 eV であり、 $S_0 \rightarrow S_1$ 遷移よりも 0.3 eV 程度高エネルギーにある。興味深いことに、この遷移の振動子強度は 5.125 と計算された。この値は、単量体の約 58 倍であり、2 量体から見ても約 12 倍の大きさとなっている。この結果は、 π 電子系単量体を平面型環状オリゴマーに造形することによって、光吸収位置の極めて大きくレッドシフトするとともに、吸収強度が極めて強くなることを示している。特に、振動子強度が分子サイズに対して非線形的に増加することは極めて深い。適切な分子造形によって劇的な機能強化や機能発現が起こりうることを示唆しているように思われる。

一方、よりエネルギーの高い $S_0 \rightarrow S_3$ 遷移、 $S_0 \rightarrow S_4$ 遷移はそれぞれ 2.840 eV ($\lambda = 436.6$ nm)、3.342 eV ($\lambda = 371.1$ nm) に計算された。これらの遷移は光学禁制であるので、このチオフェンオリゴマーの UV/Vis スペクトルでは、2.350 eV ($\lambda = 527.6$ nm) の可視光の位置に極めて強度の強いピークが孤立して観察されると予想される。

表 1. 平面型 all-cis 20 量体の最適化構造における電子励起状態。TDDFT (CAM-B3LYP)//DFT (B3LYP) による。

State	Number	ΔE (eV)	λ (nm)	f	Configuration			
					Occ. MO		Unocc. MO	
S_1	1	2.032	610.3	0.000	420	→	421	0.465
					418	→	423	-0.321
					419	→	422	-0.321
S_2	2	2.350	527.6	5.125	420	→	422	0.420
					419	→	421	-0.414
					3	2.350	527.6	5.125
418	→	421	-0.414					
S_3	4	2.840	436.6	0.000	417	→	421	0.305
					418	→	422	-0.300
					419	→	423	-0.300
	5	2.840	436.6	0.000	420	→	425	0.296
					416	→	421	0.305
					418	→	423	-0.300
S_4	6	3.341	371.1	0.000	419	→	422	0.300
					420	→	424	-0.296
					418	→	422	-0.440
					419	→	423	0.440

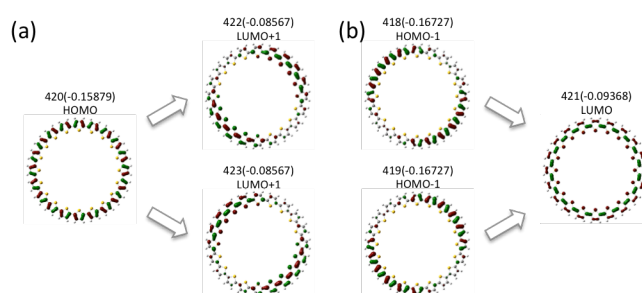


図 2. 平面型 all-cis 20 量体の $S_0 \rightarrow S_2$ 遷移の主配置

謝辞 本研究は杉安和憲博士とのディスカッションを契機として実施した。同博士に感謝する。

人工力誘起反応法による酸化アルミニウムクラスター

生成機構に関する理論的研究

(北大院・総合化学¹、東大院・理²、北大院・理³) ○武内直也¹、渡辺智美²、
前田理³、佃達哉²、武次徹也³

A theoretical study on the generation mechanism of aluminum oxide clusters by the artificial force induced reaction method

(Hokkaido University¹, The University of Tokyo²) ○Naoya Takeuchi¹, Tomomi Watanabe²,
Satoshi Maeda¹, Tatsuya Tsukuda², Tetsuya Taketsugu¹

【研究背景】

クラスターは数個から数百個の原子からなり、バルクと異なる構造や機能を持つケースが報告されている。そのため、新しい材料としての応用に期待が持たれている。最近、渡辺と佃によって、二種類の安定な酸化アルミニウムクラスターが報告された[1]。それらの組成は、質量分析から Al_{14}O^- および $\text{Al}_{15}\text{O}_2^-$ であることがわかっている。また、負イオン光電子スペクトルが測定されており、いくつかの推定構造に対する理論スペクトルとの比較から構造についても議論がなされている[1]。一方、一般にクラスターは非常に多数の局所安定構造を持つことが知られており、 Al_{14}O^- および $\text{Al}_{15}\text{O}_2^-$ についても、より網羅的な構造探索が望まれる。また、理論的に得た構造が本当に生成し得るのかどうかを確認するには、クラスターの生成経路も解明する必要がある。

そこで本研究では、 Al_{15}^- と O_2 分子との反応経路を人工力誘起反応法[2,3]によって系統探索した。また、得られた安定構造の中でエネルギー的に生成し得る最安定構造に対して理論的な光電子スペクトルを計算し、実測スペクトルと比較した。

【計算手法】

反応経路自動探索には GRRM プログラムに実装されている人工力誘起反応法[2,3]を利用した。また、電子状態計算は Gaussian09 プログラムで行った。

まず、原料物質となる Al_{15}^- クラスターの安定構造探索を B3LYP/6-31G 法で行い、得られた安定クラスター構造を B3LYP+D3/6-311+G(2d)法で再最適化した。

次に、最安定 Al_{15}^- クラスター構造と O_2 分子との反応経路を B3LYP/6-31G 法で探索した。得られた遷移状態構造を B3LYP+D3/6-311+G(2d) 法で再最適化し、同計算レベルにおける固有反応座標を決定した。

得られた最安定 $\text{Al}_{15}\text{O}_2^-$ クラスター構造の光電子スペクトルを B3LYP/6-311+G(3df)法によって計算した。理論スペクトルは、様々なイオン化状態へのイオン化ポテンシャルを負イオンクラスターの軌道エネルギーから算出し、ピーク強度を一定としてガウス関数で幅付けすることで得た。このとき、B3LYP 法の軌道エネルギーの誤差を修正するために、負イオンクラ

スターと中性クラスターのエネルギー差と軌道エネルギーから求めた第一イオン化ポテンシャルが一致するように、理論スペクトル全体をシフトした。

【結果と考察】

図(a)は、 Al_{15}^- と O_2 分子との間の反応によって最安定構造 MIN0 が生じる反応経路に沿ったエネルギープロファイルである。図には、安定構造(MIN)と遷移状態構造(TS)、および、それらの MIN0 からの相対エネルギー値が示されている。無限遠では O_2 分子は三重項状態であるが、これらが接近すると crossing と表記した三重項と一重項のポテンシャル面の交差領域を通過してスピンの反転する。一重項状態のポテンシャル面上には反応障壁は存在せず、大きな構造変化を伴って直接 MIN3 が生じる。さらに、MIN3 から MIN0 までの経路上の反応障壁がどれも非常に低くなっていることと併せて考えると、MIN0 まで反応が容易に進行すると結論づけることができる。

MIN0 が生じていることを確認するために、MIN0 の光電子スペクトルを理論計算し、実測スペクトル(図 b)と得られた理論スペクトル(図 c)とを比較した。これらを比較すると、理論スペクトルは実測のピークの立ち上がりや減衰の特徴を再現できている。さらに詳しく見ると、スペクトルの肩などの特徴に関しても、定性的に再現できていると言える。従って、本研究で得られた最安定構造 MIN0 が、渡辺と佃が観測に成功したクラスターの構造であると提案できる。当日は候補となるいくつかの構造についても理論スペクトルを比較し MIN0 が妥当であることをさらに補強する。また、 Al_{14}O^- の構造についても議論する。

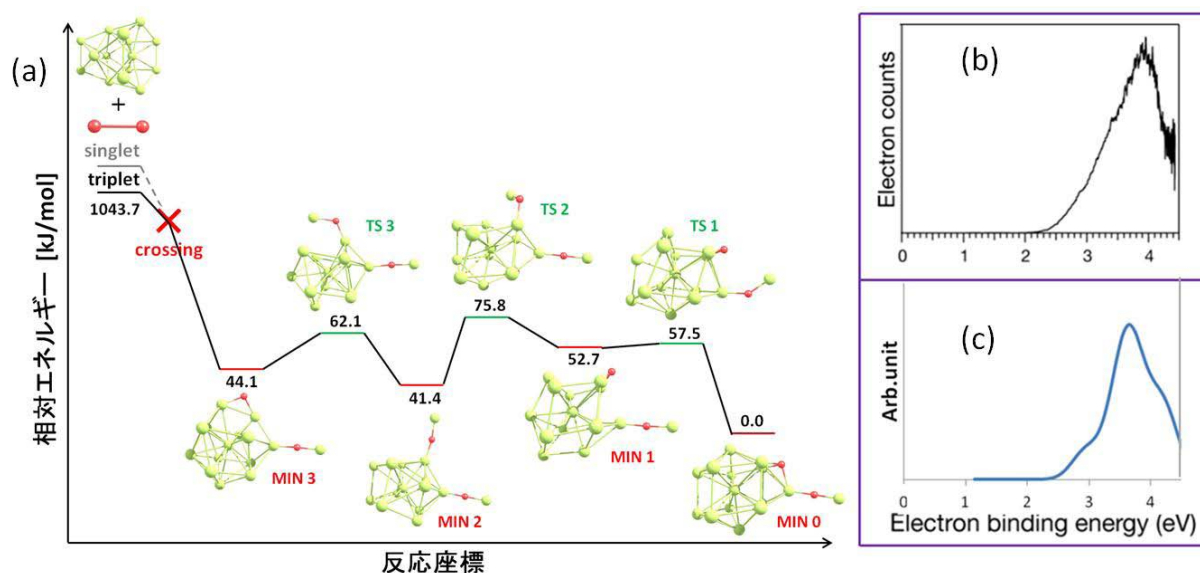


図 (a) $\text{Al}_{15}\text{O}_2^-$ の生成経路に沿ったエネルギープロファイル、(b) $\text{Al}_{15}\text{O}_2^-$ の実測光電子スペクトル[1]、(c) MIN0 に対する理論光電子スペクトル

【参考文献】

- [1] Watanabe, T.; Tsukuda, T. *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 6664.
- [2] Maeda, S.; Morokuma, K. *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*, 241102.
- [3] Maeda, S.; Taketsugu, T.; Morokuma, K. *J. Comput. Chem.* **2014**, *35*, 166.

3P025

金属ナノクラスターに対する精密サイズ制御技術を駆使した 水分解光触媒の高活性化

(東理大院・総合化学)○富澤亮太, 松浦良樹, 照井琢王, 藏重亘, 高山大鑑, 岩瀬顕秀,
工藤昭彦, 根岸雄一

Activation of water-splitting photocatalysts using size-controlling techniques for the metal clusters

(Tokyo University of Science)○Ryota Tomizawa, Yoshiki Matsuura, Takumi Terui, Wataru
Kurashige, Tomoaki Takayama, Akihide Iwase, Akihiko Kudo, Yuichi Negishi

【序】

水分解光触媒材料は、光照射により水から水素と酸素を生成させる。こうした材料では多くの場合、反応活性点となる助触媒と呼ばれる金属粒子を担持させる必要がある。金属粒子の担持法では含浸法や光電着法などが一般的であるが、液相還元法により調製した金属ナノ粒子を利用すると、光触媒上により小さなナノ粒子を高分散に担持させることが可能である。こうした方法を用いることにより、従来法を用いた場合よりも光触媒活性を向上させられることが、これまでの研究より明らかにされている[1]、[2]。このように、光触媒上の助触媒のサイズを制御することは、光触媒活性を向上させる上で非常に有効な手段の一つと考えられる。そのため本研究では、水分解光触媒活性に対する助触媒のサイズ依存性について厳密に調べるために、様々な組成のグルタチオン保護金クラスターを助触媒として用いた。これら光触媒の水分解活性を測定することで、助触媒のサイズだけではなく、助触媒として用いる金クラスターの安定性の違いが、水分解活性に影響を与えることが明らかになったので報告する。

【実験】

助触媒の前駆体として用いるグルタチオン保護金クラスター (Au:SG) については、既報の方法に基づいて合成を行った[3]。こうして合成したグルタチオン保護金クラスター ($\text{Au}_{10}(\text{SG})_{10}$ 、 $\text{Au}_{15}(\text{SG})_{13}$ 、 $\text{Au}_{18}(\text{SG})_{14}$ 、 $\text{Au}_{22}(\text{SG})_{16}$ 、 $\text{Au}_{25}(\text{SG})_{18}$ 、 $\text{Au}_{29}(\text{SG})_{20}$ 、 $\text{Au}_{33}(\text{SG})_{22}$ 、 $\text{Au}_{39}(\text{SG})_{24}$) を、ポリアクリルアミドゲル電気泳動 (PAGE) により化学組成毎に分離した。次に、それぞれの金クラスターと光触媒である $\text{BaLa}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ を水溶液中で攪拌することで、金クラスターを光触媒上に吸着させた。用いた金クラスターの量は、光触媒に対して 0.1 wt% と固定した。その後、300 °C で 2 時間焼成することにより、グルタチオン保護金クラスターから配位子を除去し、金クラスターを光触媒上に担持させた。最後にそれぞれの光触媒の水分解活性を測定した。

【結果と考察】

図 1 に分離後のクラスターの透過型電子顕微鏡 (TEM) 像を示す。ここでは一例として $\text{Au}_{25}(\text{SG})_{18}$ について得られた結果を示す。TEM 像とヒストグラムから、粒径が約 1 nm 程度の

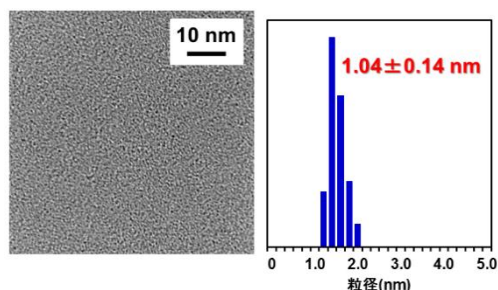


図 1. TEM 像とヒストグラム(吸着前).

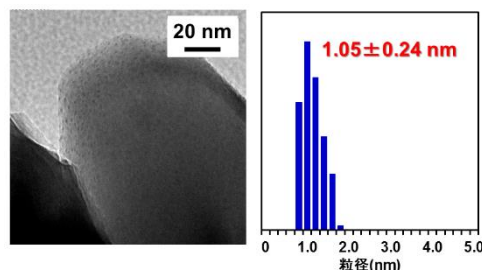


図 2. TEM 像とヒストグラム(吸着後).

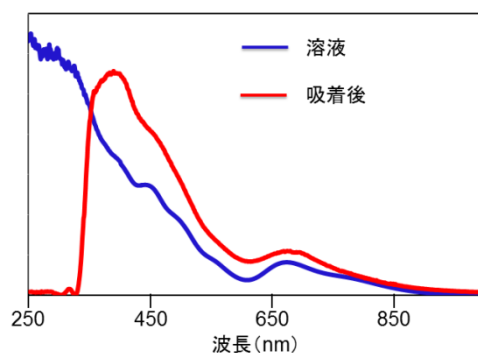


図 3. 吸着前のクラスターの吸収スペクトルと、吸着後のクラスターの拡散反射スペクトル.

粒子が分離されていることが分かった。次にこうして得られたクラスターをグルタチオンと光触媒の水酸基の相互作用により光触媒上に吸着させた。図 2 に吸着後の光触媒の TEM 像とヒストグラムを示す。光触媒上には、吸着前のクラスターと同程度の粒径の粒子が観測された。このことは、クラスターはほぼ凝集することなく光触媒上に吸着したことを示している。また吸着過程において、クラスターは特徴的な電子構造を維持したまま光触媒上に吸着されていることも分かった。図 3 にクラスター溶液の紫外可視吸収スペクトルと吸着後のクラスターの拡散反射スペクトルを示す。二つのスペクトルの形状は非常によく一致していた。以上の結果より、クラスターは吸着前のサイズおよび電子構造を維持したまま、光触媒上に吸着していることが確認された。

図 4 に焼成担持後の光触媒の TEM 像とヒストグラムを示す。吸着時と比較して若干の粒径の増大が観測されたものの、クラスターがほぼ単分散に光触媒上に担持されていることが分かった。その他の組成のクラスターについても光触媒上に担持させたところ、Au₁₀、Au₁₅、Au₁₈ および Au₃₉ については担持前のクラスターの粒径をほぼ維持したまま光触媒上に担持されていた。一方、Au₂₂、Au₂₉ および Au₃₃ については、粒径の増大が観測された。過去の研究より、これらのクラスターは溶液中で容易に劣化を起してしまう、不安定種であることが明らかにされている[3]。そのため、こうした粒径の増大はクラスターの安定性が影響していると考えられる。実際、拡散反射スペクトルからもそのことを強く示唆する結果が得られた。図 5 に焼成担持後のそれぞれのクラスターの拡散反射スペクトルを示す。不安定種である Au₂₂、Au₂₉ および Au₃₃ を助触媒に用いた際には、520 nm 付近に金のプラズモン吸収が観測されたのに対し、その他のクラスター(安定種)については、プラズモン吸収は観測されなかった。このことは焼成担持の段階で、不安定種については凝集が容易に進行してしまうことが分かった。

図 6 にこのようにして作製した光触媒の水分解活性を示す。焼成担持の過程で粒径の増大が観測された Au₂₂、Au₂₉ および Au₃₃ については、活性の著しい減少が観測された。このことは、前駆体を用いる金クラスターの安定性が、光触媒活性において重要なファクターであることを示しており、安定な金クラスターを用いることが、光触媒活性を向上させる上で有効な手段の一つであることが明らかになった。また、今回の実験で安定種のクラスターについては、Au₁₀ で最も高い活性を示し、金クラスターのサイズが大きくなるにつれて、活性が減少してゆくことも明らかになった(図 6)。私たちはこの結果について様々な解析を行ったところ、担持された金クラスターの幾何構造の違いが、光触媒活性に影響を与える可能性が示唆された。

[1] T. Teranishi and K. Domen *et al.*, *Nanoscale*, 2009, 1, 106-109.
 [2] Y. Negishi and A. Kudo *et al.*, *Nanoscale*, 2013, 5, 7188-7192.
 [3] Y. Negishi, K. Nobusada, T. Tsukuda, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, 127, 5261-5270.

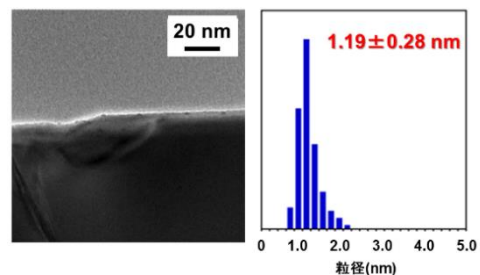


図 4. TEM 像とヒストグラム(焼成担持後).

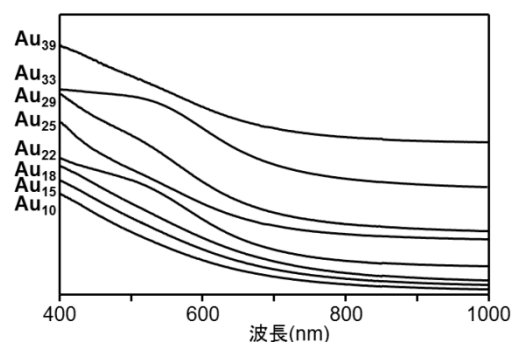


図 5. 焼成担持後の各クラスターの拡散反射スペクトル.

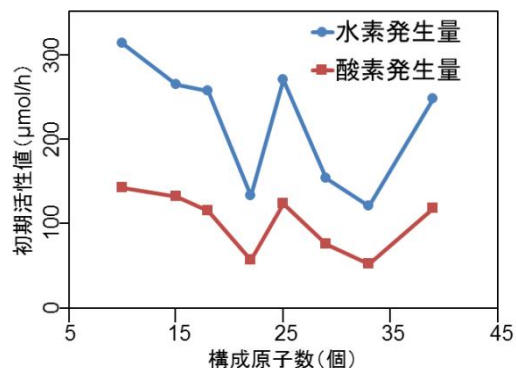


図 6. 光触媒活性における助触媒のサイズ依存性.

酸素還元反応における Au-Pt コアシェル型ナノ粒子のコアサイズ効果

(千葉大院・融合*, 日大・文理**) ○廣瀬紗希*, 畠山義清**, 十代健**, 森田剛*, 西川恵子*

Core size Effect of Au-Pt Core-Shell Nanoparticles
for Oxygen Reduction Reaction

(Chiba Univ.*, Nihon Univ.**)

○Saki Hirose*, Yoshikiyo Hatakeyama**, Ken Judai**, Takeshi Morita*, Keiko Nishikawa*

【序】 Au-Pt コアシェル型ナノ粒子は、白金使用量削減において魅力的なナノ粒子である。またその触媒活性に注目すると、酸素還元活性において市販白金ナノ粒子担持カーボンブラック (Pt/C) を上回ることが報告されている[1]。また、コアとなる金ナノ粒子 (AuNP) の粒径により Au-Pt コアシェル型ナノ粒子の耐久性に違いが生まれることも報告されている[2]。5 nm の AuNPs をコアに用いた場合、10 nm 程度のコアと比較し耐久性に優れる[2]。そこで、本研究では粒径の小さな数種の AuNPs を調製し、白金シェルを Cu のアンダーポテンシャル析出 (UPD) を用いて形成した。コアの粒径が酸素還元反応に与える影響を検討することが最終目的であるが、現在実験を行なっている。そこで本要旨では、メタノール酸化反応における活性を議論することとした。

【実験】 金のスパッタデポジションにより、イオン液体 (1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate, Fig. 1) 中に AuNPs を調製した[3]。イオン液体の温度は、AuNPs の粒径を決める重要なパラメータである[4]。そのため、本研究ではイオン液体の温度を変え、

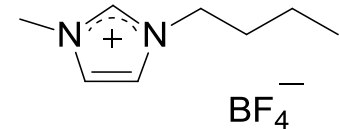


Fig. 1 イオン液体の構造

粒径の異なる数種の AuNPs を得た。AuNPs 含有イオン液体とカーボンブラック (CB) を混練し、アセトン洗浄、真空乾燥後、AuNPs 担持 CB (Au/CB) を得た。

Au/CB を 2-プロパノールと超純水混合液に分散させたのち、グラッシーカーボン (GC) 電極へ一定量滴下した。室温乾燥後、2-プロパノールとナフィオン混合液を滴下し、Au/CB 担持 GC 電極を得た[5]。白金シェル形成には Cu の UPD を用いた[6]。上記 GC 電極を、Ar 脱気した CuSO_4 + 硫酸水溶液に浸し Cu の UPD を行なった。その後、電極を K_2PtCl_4 + 硫酸水溶液へと浸し、白金シェルの形成を行なった。Au/CB の粒径分布は、小角 X 線散乱測定 (SAXS) により求めた。また電気化学測定により Au-Pt/CB の触媒活性を評価した。

【結果と考察】 Fig. 2 に SAXS から求めた、Au/CB の粒径分布を示した。熱重量測定の結果、Au の担持量は 20wt% 以上である。

Fig. 3 は、Ar で脱気した 0.5 M 硫酸水溶液中でのサイクリックボルタンメトリー (CV) の結果である。Au/CB では、0.95 V 付近に金に特徴的な還元ピーク (Fig. 3 ①) が見られた。UPD を 1 回行なうと、金の還元電流は減少し、新たに 0.45 V 付近に白金特有の還元ピーク (②) が現れるとともに、ブロードな水素吸着波 (③) も見られた。UPD を重ねるごとに、金の還元ピークが消失しバルクの白金に近い CV となっている。そのため、UPD によりコアの AuNPs

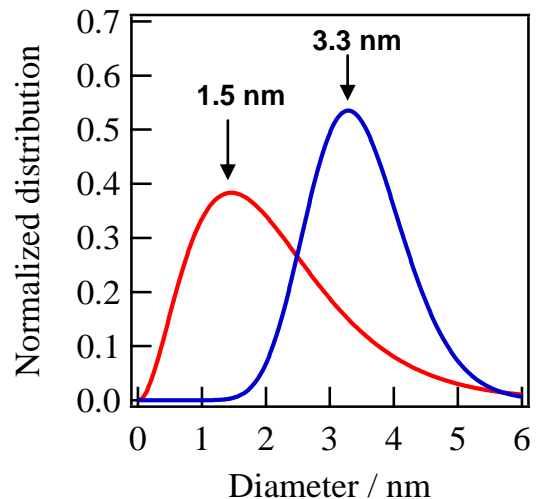


Fig. 2 Au/CB の粒径分布

に白金シェルの形成が行なわれ、回数を重ねることでシェルの厚みを変化させることが出来たと考えられる。

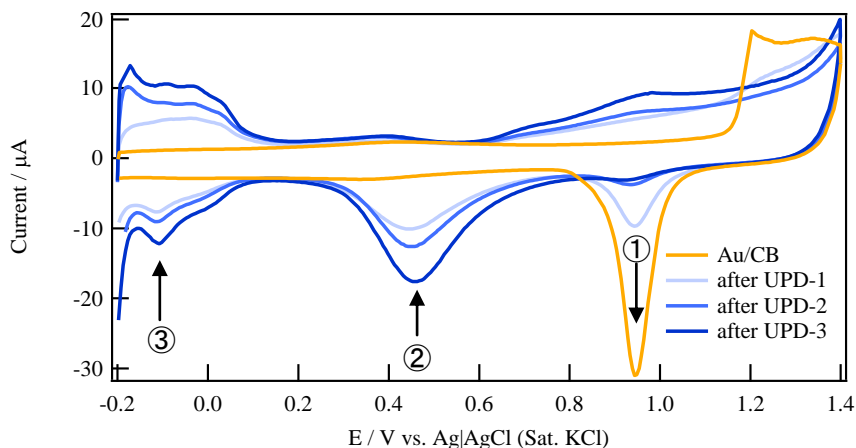


Fig. 3 Ar 飽和硫酸水溶液中での CV

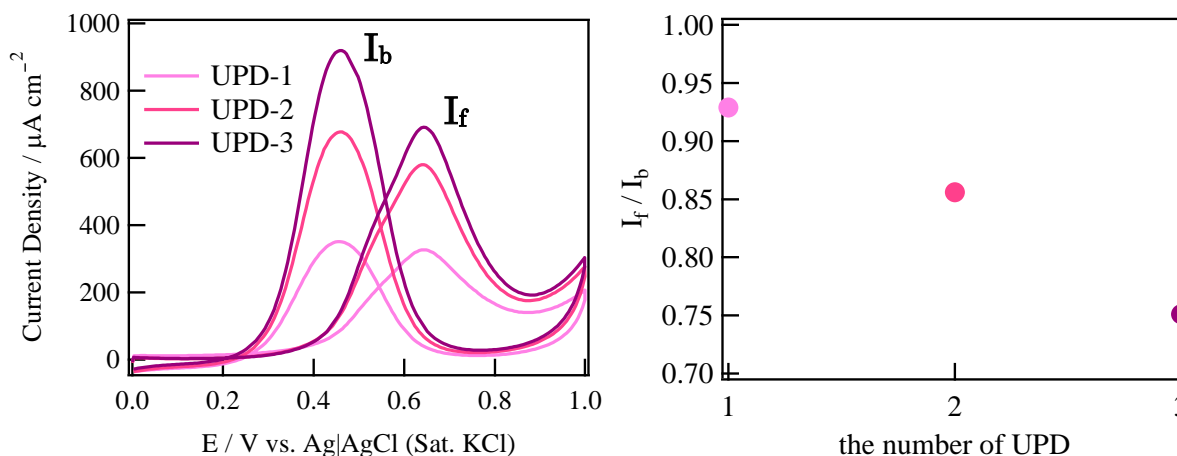


Fig. 4(a) 0.5 M メタノール+硫酸水溶液中での CV (b) UPD の回数における I_f / I_b

Fig. 4(a)に、1.5 nm の AuNPs をコアに用いた際の 0.5 M メタノール + 0.5 M 硫酸水溶液中での CV を示した。電流値は白金の表面積によって規格化した。また、Fig. 4(b)に正方向への走査におけるメタノールの酸化ピーク (I_f) と負方向への走査での酸化ピーク (I_b) の比である、 I_f / I_b を示す。この比は被毒種に対する触媒耐性の指標であり、高い I_f / I_b は触媒表面からの被毒種の効果的な除去を意味する[7]。よって、1.5 nm のコアサイズにおいては、UPD を 1 回行った UPD-1 が最も被毒に対して耐性があると考えられる。この結果は先行研究[8]と一致しており、AuNPs が完全に白金で覆われていない UPD-1 では、白金原子の近接の金が被毒耐性を向上していると考えられる。

【今後の予定】 回転電極を用いた酸素還元活性の結果について、当日報告する予定である。

References

- [1] X. Li, J. Liu, W. He, Q. Huang, and H. Yang, *J. Colloid. Interf. Sci.* **344**, (2010) 132.
- [2] Inaba et al. *ECS Transactions*, **33**, 1, (2010) 231.
- [3] Torimoto et al. *Appl. Phys. Lett.* **89**, (2006) 243117.
- [4] Y. Hatakeyama, S. Takahashi, and K. Nishikawa, *J. Phys. Chem. C*, **114**, (2010) 11098 .
- [5] Wang et al. *J. Am. Chem. Soc.* **135**, (2013) 5938.
- [6] Brankovic et al. *Surf. Sci.* **474**, (2001) L173.
- [7] Mu et al. *J. Phys. Chem. B*, **109**, (2005) 22212.
- [8] Khosravi et al. *Int. J. HYDROGEN ENERG.* **35**, (2010) 10527.

3P027 スパッタ法によるポリエチレングリコール中への 金ナノ粒子調製における末端置換基効果

(千葉大院・融合¹、日大・文理²)

○木村聡志¹、畠山義清²、十代健²、森田剛¹、西川恵子¹

Effects of terminally functionalized PEGs on formation of gold nanoparticles in sputter deposition technique

(Chiba University¹, Nihon University²)

Satoshi Kimura¹, Yoshikiyo Hatakeyama², Ken Judai², Takeshi Morita¹, Keiko Nishikawa¹

【序】金ナノ粒子(AuNP)はバルクの金属とは異なった性質を示し、その特徴的な光学的性質、触媒能などは次世代材料として注目されている^[1]。我々はこれまでに AuNP 調製法として、アルゴンイオンスパッタリングを、ポリエチレングリコール(PEG)に適用した手法を報告している^[2,3]。本研究では、この PEG を捕獲媒体としたスパッタ法において、片末端にメトキシ基、反対側にアミノ基、イミダゾリウム塩を有する PEG(mPEG-NH₂, mPEG-mIm⁺Cl⁻)を安定化剤として添加し、粒径制御を試みた。粒径に与える効果として、添加物の違い、添加濃度、温度の影響について検討した。さらにその結果を、これまでに報告されている neat な PEG^[3]の場合や、メトキシ基とチオール基を有する PEG(mPEG-SH)^[4]の添加効果と比較し、その違いを議論する。

【実験】mPEG-NH₂および mPEG-mIm⁺Cl⁻の添加濃度は 1.5、5、10、20、40 mM とした。最大で 40 mM としたのは、PEG 中に調製した試料において、原子としてみた場合の金濃度、40 mM と一致させるためである。実験に用いた PEG は前処理として、10⁻² Pa において 24h 乾燥させた。その後、PEG 2 ml に対してスパッタリング装置 SC-704(サンヨー電子)により、30、40、50、60、70、80 °C でそれぞれ試料調製を行った。調製した AuNP の粒径、および粒径分布を得るために、小角 X 線散乱(SAXS)測定を、NANO-Viewer (Rigaku)を用いて行った。さらに、光学的特性を評価するため、U-3900H (HITACHI)を用いて、紫外可視吸光光度測定を行った。PEG の吸湿性を考慮し、実験操作は全てアルゴン雰囲気下で行った。

【結果・考察】Fig. 1 に、温度を 30 °C と固定し、mPEG-NH₂の添加濃度を変化させてスパッタを行った紫外可視吸収スペクトルを示した。プラズモンバンドを比較するため 300 nm で規格化した。40 mM を除き、添加濃度が高いほどピーク強度が小さく、より小さな AuNP が調製されていることが分かる。また、添加濃度 10、20 mM においては、SPR はピークではなくショルダーとして表れていることから、この添加濃度で調製した AuNP の粒径は 2 nm 前後であることが示唆される。40 mM 添加試料だけが系統的に変化しなくなるのは、mPEG-NH₂の添加濃度が高くなると、水素結合の影響が強くなり、粘度が増大しているためであると考えられる。溶液の粘度が増大すると、液体表面近傍において粒子同士が会合しやすくなり、分布幅が増大、プラズモン吸収を示す粒子が増加すると考えている。

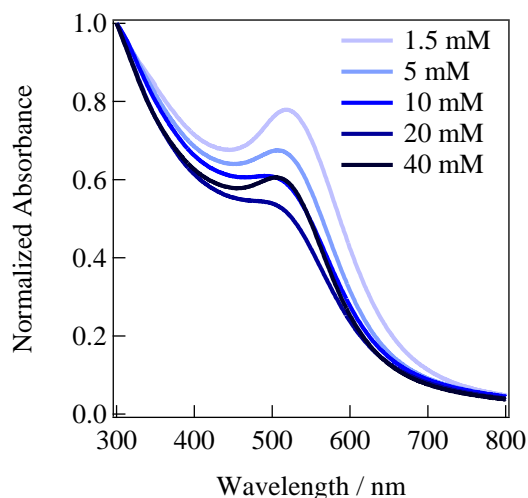


Fig. 1. 紫外可視吸収スペクトル(30 °C)

Fig. 2 に、Fig. 1 と同試料の SAXS プロファイルを示した。また、理論散乱関数のフィッティングによる解析により、得られた粒径分布を Fig. 3 に示した。

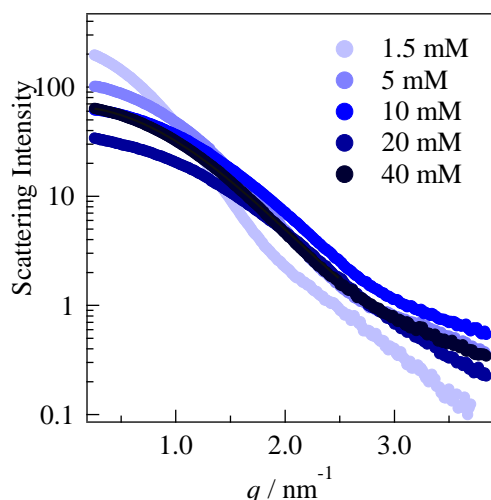


Fig. 2. SAXS プロファイル(30 °C)

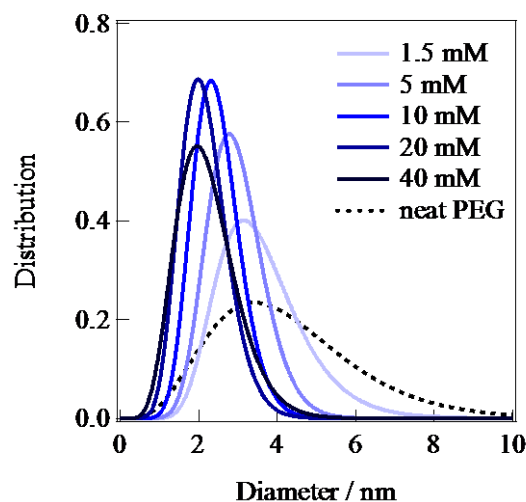


Fig. 3. 粒径分布(30 °C)

Fig. 3 から、40 mM を除いて添加濃度が高いほど、小角側の散乱強度が小さくなっている。SAXS では小角側に大きな粒子の情報が現れることから、添加濃度 20 mM までは濃度が高いほど、小さい AuNP が調製されていることが分かる。また、Fig. 3 のグラフより、添加濃度が高くなるにつれて粒径は小さくなるが、40 mM では分布幅が広がっているのが確認できる。添加濃度 40 mM で分布幅が広がるのは、紫外可視吸収スペクトルのグラフの考察で述べたように、粘度の影響だと考えている。添加濃度 10、20 mM での粒径は 2 nm 前後であり、紫外可視吸収スペクトルの考察は正しい。さらに、mPEG-NH₂ の添加濃度 20 mM と neat PEG でそれぞれ調製した AuNP の粒径分布からピーク位置、半値全幅を抽出し、Table. 1 に示した。

Table. 1. mPEG-NH₂(20 mM)、mPEG-SH(40 mM)、neat PEG のピーク位置、半値全幅

	mPEG-NH ₂ (20 mM)	mPEG-SH (40 mM)	neat PEG
ピーク位置 / nm	2.0	1.2	3.4
半値全幅 / nm	1.4	0.6	4.0

neat PEG と比較し、mPEG-NH₂、mPEG-SH を添加して調製した AuNP はピーク位置、半値全幅ともに小さくなり、粒径・分布幅の増大が制御されていることから、AuNP に対する mPEG-NH₂ の保護能が確認できる。また、mPEG-SH と mPEG-NH₂ の保護能を比較すると mPEG-SH の方が強い。本研究により、mPEG-NH₂ を添加することで、2 nm 程度の AuNP を選択的に調製できることが明らかとなった。

当日は、mPEG-SH、mPEG-mIm⁺Cl⁻および neat PEG との比較をより詳細に議論する。

【参考文献】

- [1] 春田正毅 監修「金ナノテクノロジー -その基礎と応用-」シーエムシー出版, 2009.
- [2] 畠山義清、西川恵子、「微粒子の製造手法」、特願 2011-017820
- [3] Y. Hatakeyama, T. Morita, S. Takahashi, K. Onishi, K. Nishikawa, *J. Phys. Chem. C*, **2011**, 115, 3279.
- [4] Y. Hatakeyama, J. Kato, T. Mukai, K. Judai, K. Nishikawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2014**, 87, 7, 773.

3P028

ガルバニック置換反応による AgPd 二元系ナノフレームの合成

(九州大院・統合新¹、九州大院・総理工²、九州大学・先導研³、近畿大学・産業理工⁴)

○矢島淳彦¹、木寺孝文²、服部真史³、河津博文⁴、辻正治^{1,2,3}

Synthesis of Ag-Pd alloy triangular nanoframes by galvanic replacement reactions

(Graduate School of Integrated Frontier Sciences, Kyushu Univ¹,

Interdisciplinary Graduate School of Engineering Sciences, Kyushu Univ²,

Institute for Materials Chemistry and Engineering, Kyushu Univ³,

Graduate School of Humanity-Oriented Science and Engineering, Kinki Univ⁴)

○Yajima Atsuhiko¹, Kidera Takafumi², Hattori Masashi³, Kawazumi Hirofumi⁴,

Tsuji Masaharu^{1,2,3}

【序】

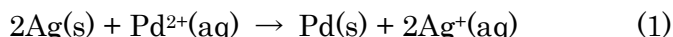
産業の発展に欠かすことのできない白金(Pt)、パラジウム(Pd)、ロジウム(Rh)といった白金族は、埋蔵量が少ないことから、価格の高騰や供給不足が懸念されている。そのため、白金族の使用量を低減するための研究が盛んに行われている。このような研究のなかでも特に、2種類の金属からなる貴金属ナノ粒子であるバイメタリックナノ粒子は、貴金属使用量の低減のみでなく、新規特性の付与の面から注目されている。

本研究室では、白金族である Pd と比較的安価な Ag による合金の形成(組成制御)に加え、形状をフレーム状にすることによる表面積の増大とそれに伴う触媒性能の向上(形状制御)により、Pd 使用量を低減した新規 Ag-Pd 合金状ナノ微粒子触媒の合成に取り組んでいる。

本研究では、三角板状銀ナノ粒子(Ag ナノプリズム)を種材料に、Ag と Pd²⁺間で反応させることによってトライアングル状の銀-パラジウム合金ナノフレームの合成に成功したので報告をする^[1]。

【実験】

Ag-Pd 合金ナノフレームは、Ag と Pd²⁺イオンとのガルバニック置換反応(1)を利用して合成した。



種材料である Ag ナノプリズムの分散液に、モル比 Ag : Pd = 1 : 0.3 となるように、四塩化パラジウム酸水溶液を添加し、100°Cで360分加熱を行った。その後、得られた生成物を飽和NaCl溶液により洗浄することで、余分な残留 Ag を除去し、Ag-Pd 合金ナノフレームを合成した。得られた微

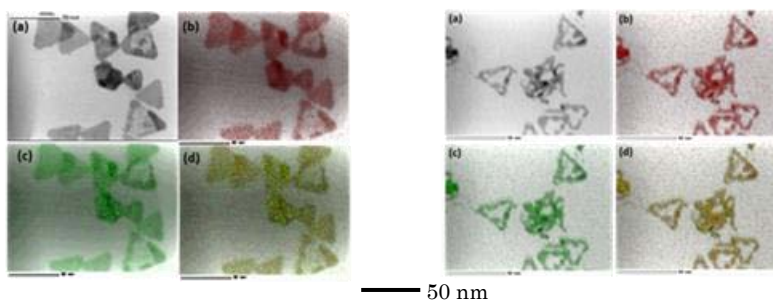


図1. NaCl未洗浄 TEMとTEM-EDSによる観察結果
(a):TEM、(b):Ag成分、(c):Pd成分、(d):Ag-Pd成分

図2. NaCl洗浄 TEMとTEM-EDSによる観察結果
(a):TEM、(b):Ag成分、(c):Pd成分、(d):Ag-Pd成分

粒子の構造を透過型電子顕微鏡 (TEM), エネルギー分散型蛍光 X 線分析 (TEM-EDS), XRD により解析した。

【結果と考察】

図 1、2 は NaCl 溶液による洗浄前後の生成物の TEM、TEM-EDS 像である。これらの結果より、NaCl 溶液洗浄を行うことで、粒子の中央部が溶出し、フレーム構造が形成されたことが分かる。NaCl 溶液洗浄によって Ag は溶解するが、Ag と Pd の合金は溶解せずに残留することから、Ag-Pd 合金はナノ微粒子の側面のみで形成されていることが示唆される。また、TEM-EDS による原子量解析より、洗浄前の Ag と Pd の比率は、Ag: Pd = 79:21 であったのに対し、洗浄後は Ag: Pd = 43:57 と変化した。これは粒子中央部の Ag が、NaCl 溶液洗浄によって溶出したことによるものである。また、NaCl 洗浄前後の Ag-Pd 合金ナノフレームの XRD 測定から (図 3, 図 4)、Ag プリズムが側面に六方最密構造 (hcp 層) を有しており、そこが Pd²⁺ と選択的に置換反応後 Ag-Pd 合金を形成することが示唆された。以上の結果から、Ag-Pd 二元系ナノフレームの生成機構を考察した (図 5)。まず、Ag プリズムの側面の hcp 層上で Pd²⁺ が選択的に置換反応し、Ag-Pd 合金が形成される。続いて、Ag と AgCl が Cl⁻ によるエッチングを受け、Ag⁺ や AgCl₂ となって溶出する。最終的に、Ag-Pd 合金から成るフレーム部は残存し、Ag-Pd 二元系ナノフレーム粒子が形成される。

【まとめ】

ガルバニック置換反応と NaCl 洗浄を併用することにより Ag-Pd 合金ナノフレームの合成に成功した。NaCl 洗浄前後の XRD 回折パターンの変化からプリズムからフレームへの構造変化には、プリズム中央に存在する欠陥 hcp 層が関与していることが明らかになった。

【参考文献】

[1] M. Tsuji, A. Yajima, *et al.*, *CrystEngComm*, 2014, **15**, 7668.

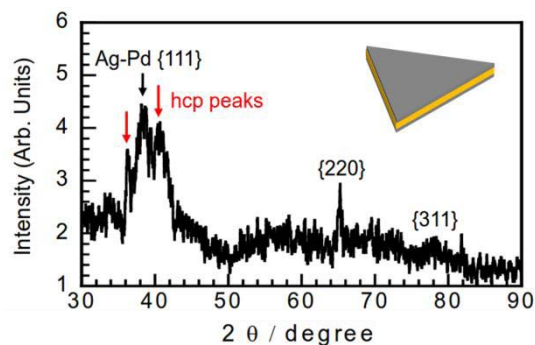


図3. NaCl未洗浄 XRD Ag-Pdナノプリズム

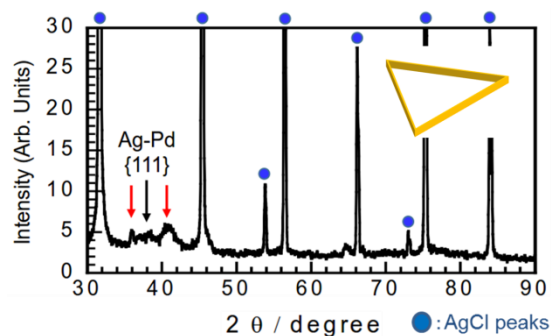


図4. NaCl洗浄 XRD Ag-Pdナノフレーム

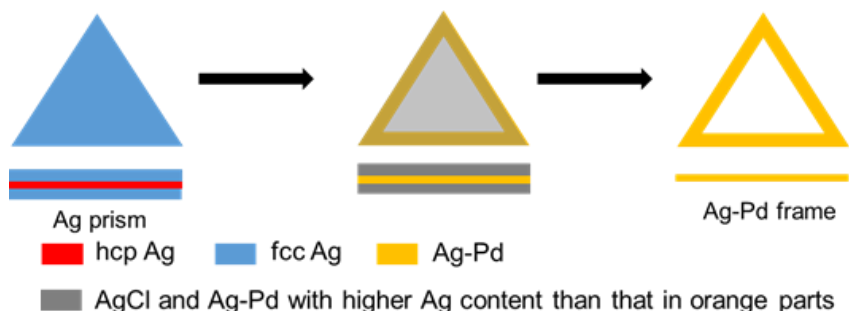


図5. Ag-Pd二元系ナノフレーム粒子の生成機構

3P029

表面増強赤外分光法によるクラウンエーテルの 金属イオン包接現象の観測

(広大院理) 井口佳哉, 菊田里菜, 山内 佑, 池田俊明, 灰野
岳晴, 江幡孝之

【序】クラウンエーテル (CE) は溶液中においてイオンを選択的に包接する性質をもつ。我々の研究の目的は、CE のイオン選択性と、その包接構造、溶媒効果との間の関係を分光学的に明らかにし、イオン選択性を制御している要因について分子論的に明らかにすることである。我々はこれまでに、極低温イオントラップを用いた気相光解離分光により、CE-金属イオン錯体とその水和物のコンフォメーションを明らかにしてきた (Inokuchi et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, *133*, 12256; Inokuchi et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **2014**, *136*, 1815)。またそれと並行して、金薄膜上に化学吸着させた CE に金属イオンを包接させ、その赤外スペクトルを表面増強赤外吸収 (SEIRA) 分光法により測定し、CE のイオン包接に伴うスペクトル変化とその生成平衡定数を決定してきた (Inokuchi et al., *Chem. Phys. Lett.*, **2014**, *592*, 90)。本研究では、18-crown-6 (18C6) および 15-crown-5 (15C5) を金薄膜上に化学吸着させた金薄膜を作成し、これにアルカリ金属イオンの水溶液およびメタノール溶液を添加して CE-金属イオン包接錯体を生成させ、その赤外スペクトルから、CE のサイズ選択性およびそれに対する溶媒効果を明らかにすることを目的として研究を行った。

【実験】図 1 に、本実験で作成した金薄膜の模式図を示す。全反射型赤外分光 (ATR) のための Si プリズムの表面に真空蒸着によって金薄膜 (厚さ~8 nm) を作成した。この Si プリズムを FT-IR 分光器内に設置し、有機合成により作成した 18C6 および 15C5 のチオール化合物の DMSO 溶液をこの金薄膜上に添加して、金薄膜上に CE を化学吸着させた。その後、アルカリ金属塩の水溶液あるいはメタノール溶液をこの薄膜上に添加し、CE-金属イオン包接錯体を生成させた。イオン錯体形成にともなう赤外スペクトルの変化を、純溶媒の時との差スペクトルとして観測した。また、金属イオンの濃度に対して赤外強度をプロットすることにより、イオン錯体の解離定数 (K_D) を得た。

【結果と考察】図 2 に、15C5_C6 に NaCl 水溶液を添加した時の差スペクトル (図 2(a)), および 18C6_C6 に KCl のメタノール溶液を添加した時の差スペクトル (図 2(b)) を示

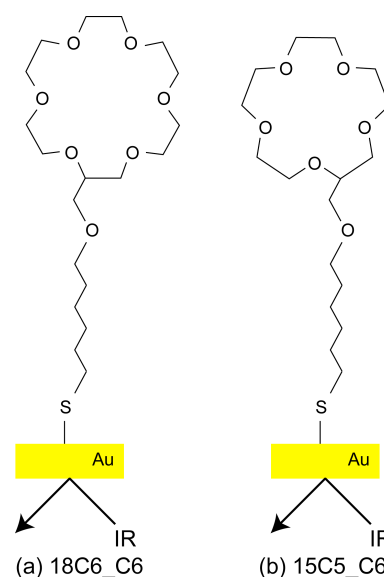


図 1 クラウンエーテル修飾金薄膜

す。どちらの場合でも、 1100 cm^{-1} 付近に強い信号が観測されている。この領域の吸収は C-O 伸縮振動と帰属されており、金属イオン包接に伴い C-O 伸縮振動の強度とバンド位置が変化していることがわかる。メタノールでは、その金属塩の溶解度が水に比べて低いために、水溶液の様な高濃度 ($> 10\text{ mM}$) の実験を行うことはできない。しかし図 2(b) に示した通り、水溶液よりもかなり低い濃度でも赤外信号が明瞭に観測されており、錯体の解離平衡定数 K_D が水の場合よりもかなり小さいと予想される。この実験を全てのアルカリ金属イオンに対して行い、バンド強度の塩濃度依存性から決定した解離平衡定数の逆数 (K_D^{-1}) を図 3 に示す。図 3(a) は 15C5_C6 と水溶液の組み合わせの結果、図 3(b) は 18C6_C6 とメタノール溶液の組み合わせの結果である。比較の対象として 18C6_C6 と水溶液の組み合わせの結果を赤で示した。18C6_C6 と水溶液の組み合わせでは K^+ で極大を示しているが、15C5_C6 では Na^+ で極大を示している。溶液中で 15C5 は Na^+ 選択性を示すことが知られているので、炭化水素鎖で金薄膜に結びつけられた CE の選択性は、溶液中の CE と同様の傾向を示すことが示唆される。一方、メタノール溶液を用いた 18C6_C6 の実験では (図 3(b)), 全体的にその平衡定数は 3 桁以上増大しているが、水溶液で見られた K^+ 選択性がみられず、イオン選択性は溶媒に依存することがわかる。今後は、このイオン選択性、溶媒和されたイオン包接錯体と使用する溶媒との関係を、得られた赤外スペクトルを詳細に解析にすることにより明らかにしたいと考えている。

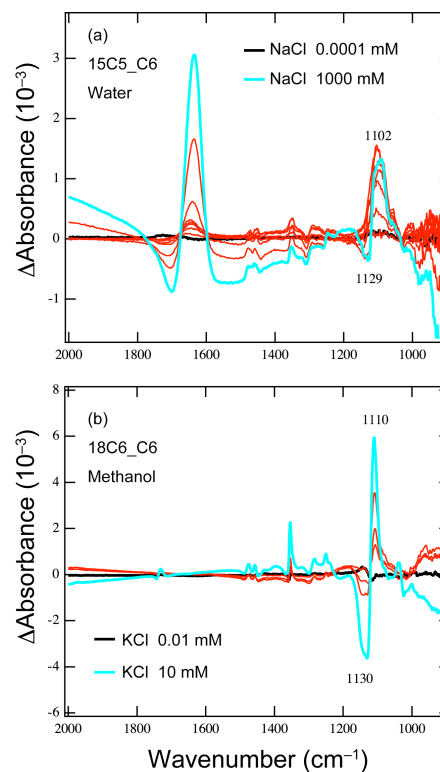


図 2 SEIRA スペクトル

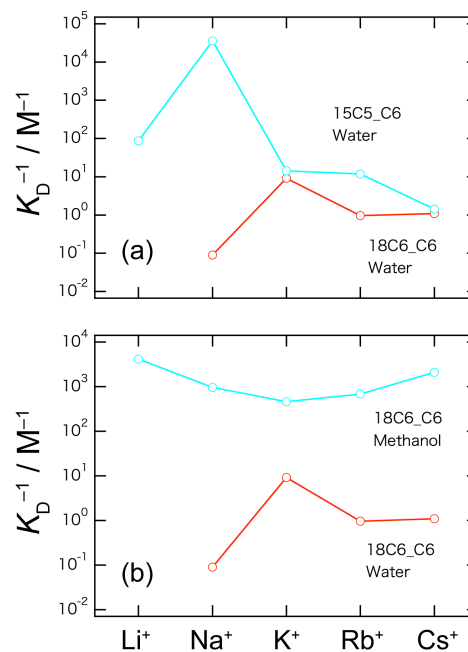


図 3 15C5_C6 と 18C6_C6 の平衡定数

【謝辞】赤外スペクトルの測定に際し、分子科学研究所の古谷祐詞准教授、木村哲就博士、Guo Hao 博士にお世話になりました。

3P030

極低温イオントラップー飛行時間型質量分析計を用いた、イオン錯体の極低温紫外スペクトルの観測

(広大院理) 井口佳哉, 曾我和毅, 平井健太, 江幡孝之

【序】我々はこの数年来、ローザンヌ連邦工科大学の Rizzo 教授との共同研究により、金属イオン-クラウンエーテル錯体の極低温紫外光解離分光、赤外-紫外二重共鳴分光を行い、決定したコンフォマーの数や構造から、クラウンエーテルの金属イオン選択性の分子論的理解に向けた研究を行ってきた (Inokuchi et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, *133*, 12256; Inokuchi et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **2014**, *136*, 1815)。またそれと並行して、広島大学にて、極低温 Paul 型イオントラップを用いた、極低温紫外光解離分光のための装置を開発してきた。本研究では、この装置開発の進捗状況について報告し、得られた結果および今後の課題について述べる。

【実験】実験装置は、エレクトロスプレーイオン源 (ESI), 溶媒蒸発管, オクタポールイオンガイド (OPIG), 極低温 Paul 型イオントラップ, 飛行時間型質量分析計 (TOF) よりなる。ESI, 蒸発管で生成したイオン錯体を OPIG によりイオントラップに導入する。イオントラップは 7 K 程度まで冷却されており、ここに He バッファガスを導入する。He ガスはイオン

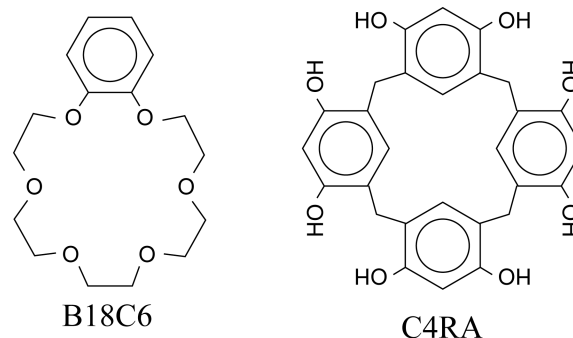


図 1 B18C6 と C4RA

トラップとの熱交換により冷却され、さらにイオン錯体はこの低温 He ガスとの衝突により冷却される。ここに紫外レーザーを導入してイオン錯体を電子励起状態へと励起し、数マイクロ秒後に TOF へと加速して、解離生成する娘イオンを検出する。紫外レーザーの波数に対して娘イオンの収量をプロットすることにより、イオン錯体の紫外光解離スペクトルを得た。今回は、benzo-18-crown-6 (B18C6) および calix[4]resorcinarene (C4RA) (図 1) のアルカリ金属イオン包接錯体について紫外光解離スペクトルの測定を行った。

【結果と考察】最初に $K^+ \cdot B18C6$ の紫外光解離スペクトルを測定し、イオントラップ中のイオン錯体の振動温度の見積もりを行った。図 2 に $K^+ \cdot B18C6$ の紫外光解離スペクトルを示す。上段がローザンヌ連邦工科大学の Rizzo 教授のもとで測定したスペクトル (Inokuchi et al., *J. Phys. Chem. A*, **2012**, *116*, 4057), 下段が広島大学において測定したものである。上段のスペクトルには、分子間振動に由来する 25 cm^{-1} の振動数のプログレッションが明瞭に現れている。下段では、回転温度の違いのためにバンド幅が幅広く

なっているものの、このプログレッションは明瞭に分離されて観測されている。図中矢印で示したバンドは、この低振動数振動モードに由来するホットバンドである。この振動数とホットバンドの強度から、広島装置における $K^+ \cdot B18C6$ の振動温度は 35 K と見積もられた。現在は、イオン錯体の更なる低温化をめざして実験条件の最適化を行っている段階である。

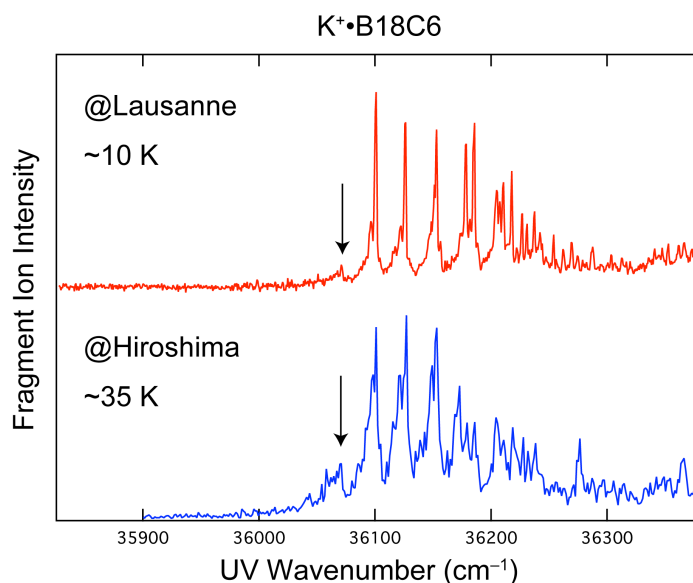


図 2 $K^+ \cdot B18C6$ の紫外光解離スペクトル

$K^+ \cdot B18C6$ の測定により、トラップされたイオンが 30 K 程度まで冷却されていることが確認できたので、次に $C4RA$ 錯体の紫外スペクトルの測定を試みた。図 3 に $K^+ \cdot C4RA$ と $Rb^+ \cdot C4RA$ の紫外光解離スペクトルを示す。 K^+ 、 Rb^+ 錯体とも同じ領域にブロードな吸収を示しており、低波数側に 0-0 バンドと帰属される様な強いバンドは観測されていない。このブロードなバンド形状は低振動数

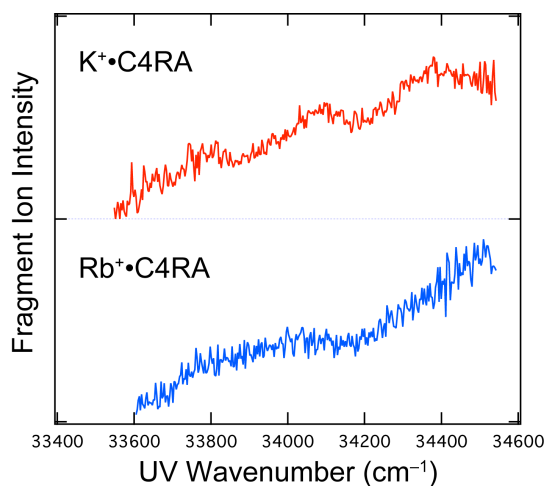


図 3 $K^+ \cdot C4RA$ 、 $Rb^+ \cdot C4RA$ の紫外光解離スペクトル

振動モードの密なプログレッションが重なりあうことによると考えられる。ジメトキシベンゼンのアルカリ金属イオン錯体では、 OCH_3 基の酸素原子とアルカリ金属イオンの間で分子間結合を形成する際、イオンの種類によっては OCH_3 基の炭素原子がベンゼン面から外れ、その S_1-S_0 電子スペクトルには明瞭な 0-0 バンドが観測されず、 OCH_3 基の面外変角振動に対応する長いプログレッションが見られることが知られている (Inokuchi et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2012**, *14*, 4457)。この事から推測すると、これらの $C4RA$ 錯体でも、イオンは OH 基の酸素原子に直接結合し、 OH 基はベンゼン面から外れた配向をとっているものと考えられる。