

1B02

XAFS による光誘起パラジウム微粒子化反応へのモリブデン添加効果の研究

(原子力機構¹、関学²、東工大³、阪市大院⁴) ○佐伯盛久¹、松村大樹¹、蓬田 匠¹、田口富嗣¹、辻 卓也¹、
草野翔吾²、宮崎達也²、鷹尾康一郎³、大場弘則¹、中島信昭^{1,4}

XAFS study on effect of molybdenum addition on photo-induced particle formation of palladium

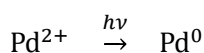
(JAEA¹, Kwansei Gakuin Univ.², Tokyo Institute of Technol.³, Osaka City Univ.⁴)

OM. Saeki¹, D. Matsumura¹, T. Yomogida¹, T. Taguchi¹, T. Tsuji¹, S. Kusano², T. Miyazaki², K. Takao³,
H. Ohba¹, N. Nakashima^{1,4}

【序】パラジウムイオン Pd^{2+} 水溶液に紫外光を照射すると、 Pd^{2+} が光還元されて中性原子 Pd^0 になり、その後自発的に凝集して Pd 微粒子を形成する。通常この反応を効率的に起こすためには 50 vol% 程度のエタノールを水溶液に添加する必要があるが、最近我々はこの溶液系にモリブデン酸イオン MoO_4^{2-} を添加することにより微粒子化反応が加速され、エタノール添加量を 5 vol% 以下に減らしても効率的に反応が起きることを発見した[1]。本研究では、 Pd^{2+} の光微粒子化反応の時間分解 X 線吸収微細構造 (XAFS) 測定を行い、この反応が MoO_4^{2-} イオン添加により促進されることを定量的に調べたので、報告する。

【実験】XAFS 測定は SPring-8 BL14B1 において行った。試料溶液は 4 mM Pd^{2+} の 0.5M HNO_3 水溶液に 0–20 mM の Na_2MoO_4 を加え、さらに 5 vol% EtOH を添加して総量 8 mL になるよう調整した。石英セルにいた試料溶液を測定台に設置し、X 線ビームと直交する方向からランプ光を照射しながら、Pd K-edge 吸収近傍で時間分解 XAFS 測定を行った。ランプ光は Hg-Xe ランプの 350–500 nm 領域の光だけをバンドパスフィルターで切り出して照射した。

【結果と考察】Fig. 1 に 4 mM Pd^{2+} + 20 mM Na_2MoO_4 混合溶液に 0, 30, 60 分間ランプ光を照射した時の X 線吸収端構造 (XANES) の変化を示す。この図より、試料溶液にランプ光を照射すると XANES のホワイトライン強度およびエッジ位置が変化しており、光還元反応



が進行していることがわかる。さらに 24420 eV 付近には等吸収点が観測され、スペクトルは Pd^{2+} および Pd^0 の吸収に対応する 2 成分から構成されていることが確認できた。

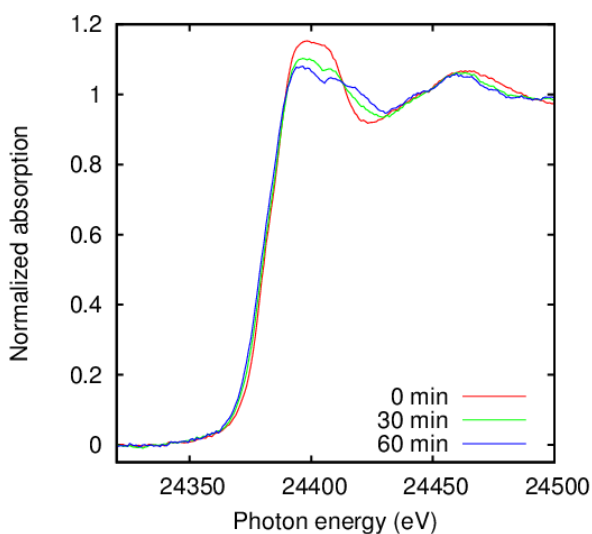


Fig. 1: Change of XANES spectrum of 5 mM Pd in 0.5 M HNO_3 by lamp irradiation in coexistence with 20 mM Na_2MoO_4

Fig. 2 は Na_2MoO_4 添加濃度を 0–20 mM の間で変えた時の、エッジ位置のシフト量の時間変化を示したものである。なお、縦軸は照射前のエッジ位置を 0 eV として、それからどれだけ低エネルギー側（還元する方向）にシフトしたかを表している。この図より、 Na_2MoO_4 を添加しない時（0 mM）にはエッジシフトは実験誤差範囲内（ <0.1 eV）に収まっているのに対し、添加濃度が高くなるにつれ光還元反応が促進されていることがわかる。さらにこの変化を定量的に評価するために、最近提案された微粒子成長反応モデル [2] の式

$$\frac{\text{Edge shift (eV)}}{\text{Scaling factor}}$$

$$= \left[1 - \exp\left\{-(k_g t)^n\right\} \right] + \left[\frac{t - \tau_{\text{OR}}}{1 + \exp\{-2w \cdot (t - \tau_{\text{OR}})\}} \cdot k_{\text{OR}} \right]$$

に基づき測定結果を解析した。第1項は金属イオンが還元されて核形成し、さらに核どうしが融合する過程を表しており、 k_g はその反応速度係数、 n は Avrami 指数と呼ばれる反応パラメータである。一方、第2項は Ostwald ripening（サイズの大きな微粒子が小さい微粒子を吸収しながら成長する過程）による微粒子成長過程を表しており、 τ_{OR} は Ostwald ripening の開始時間、 k_{OR} はその反応速度係数である。Fig. 2 に示すようにこのモデルで測定結果はよくフィッティングでき（実線）、その時の k_g 、 n 、 τ_{OR} は Table 1 のようになり、Mo 濃度が増加するとこれらの値も変化することがわかった。一方、 k_{OR} は添加 Mo 濃度に依らず $7.42\text{--}8.24 \times 10^{-4} \text{ (s}^{-1}\text{)}$ とほぼ一定の値になった。以上の結果は、 MoO_4^{2-} イオン添加は Ostwald ripening には影響を与えず、 Pd^{2+} イオンの光還元および核形成過程にのみ影響を与えることを示唆している。

[1] M. Saeki et al., J. Photochem. Photobiol. A, **2015**, 299, 189.

[2] V. N. Richards et al., Chem. Mater., **2010**, 22, 3556.

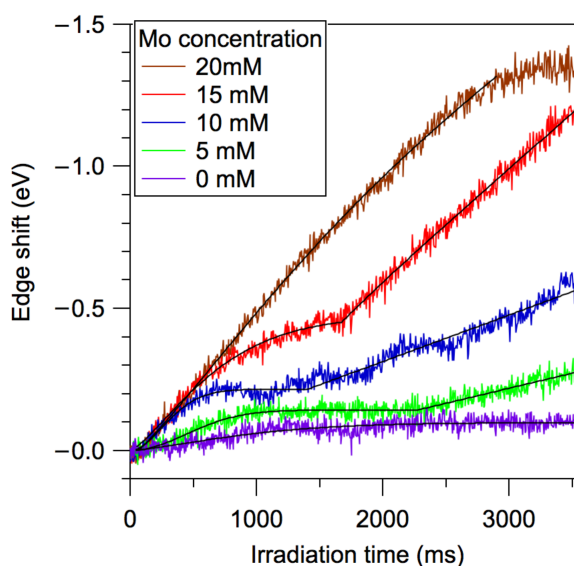


Fig. 2: Dependence of Pd K-edge shift on lamp irradiation time in coexistence with 0–20 mM Na_2MoO_4

Table 1. Fitted parameters

Mo concentration	$k_g \text{ (s}^{-1}\text{)}$	n	$\tau_{\text{OR}} \text{ (s)}$	$k_{\text{OR}} \text{ (s}^{-1}\text{)}$
5 mM	1.63×10^{-3}	2.01	2.27×10^3	7.42×10^{-4}
10 mM	2.66×10^{-3}	1.86	1.40×10^3	7.60×10^{-4}
15 mM	1.37×10^{-3}	1.34	1.67×10^3	8.24×10^{-4}
20 mM	0.67×10^{-3}	1.45	0.78×10^3	7.46×10^{-4}

酸化チタン電極触媒上での高選択的シュウ酸還元 グリコール酸合成

(¹九大 WPI-I2CNER, ²JST-CREST, ³京大院工, ⁴岩手大工) ○山内 美穂^{1,2},
渡邊 亮太^{1,2}, 貞清 正彰^{1,2}, 阿部 竜^{2,3}, 竹口 竜弥^{2,4},

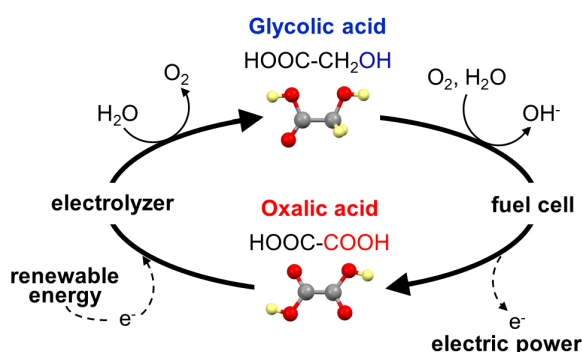
Highly selective glycolic acid synthesis via electroreduction of oxalic acid on a titanium dioxide catalyst

(¹WPI-I2CNER, Kyushu Univ.; ²JST-CREST; ³Graduate School of Engineering, Kyoto Univ.,
⁴Faculty of Engineering, Iwate Univ.) ○Miho Yamauchi^{1,2}, Ryota Watanabe^{1,2}, Masaaki Sadakiyo^{1,2}, Ryu Abe^{2,3}, Tatsuya Takeguchi^{2,4}

【序論】地球温暖化と温室効果ガスの関連性が顕在化し、化石燃料に依存しない新しい物質・エネルギー循環の構築が急務となっている。したがって、現在の化石燃料を炭素源および熱源とするシステムから脱却し、再生可能エネルギーを活用する新たなシステムの構築を行う必要がある。我々は、エネルギーを蓄える媒体（エネルギーキャリア）として、大気中の CO₂ を炭素源とするバイオ由来のカルボン酸に注目する。糖

類の発酵によりアルコールを製造する場合、その半分は CO₂ として排出されるため、アルコールへの炭素収率は 51% となる。他方、バクテリアを利用すると 100% の炭素収率でカルボン酸へ変換されることが知られている。電気化学的に水とカルボン酸からアルコールを製造できれば、再生可能な電気エネルギーを用い、CO₂ を炭素源とする燃料（アルコール）の製造が可能となる。しかしながら、これまでに、電気化学的にカルボン酸からアルコールが作製された例はない。我々は、構造制御された TiO₂ 触媒上で、二価カルボン酸であるシュウ酸の電気化学的還元を行い、一価アルコールであるグリコール酸の合成に初めて成功した (Scheme 1)¹。さらに、グリコール酸を燃料とする燃料電池を使った CO₂ 排出のない発電を行った。これは、炭素を含有するエネルギーキャリアを使って CO₂ の排出なしに蓄電・発電するエネルギー循環の初めての実証例である。

【実験】既報²にしたがい、ソルボサーマル法により合成した層状のチタン酸水素をさまざまな温度で焼成することにより多孔性の TiO₂ 粒子を作製した。粉末 X 線回折 (XRD) 測定と透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察および電子エネルギー損失スペクトル (EELS) 測定により TiO₂ 触媒の構造と形状を調べた。生成物を正確に定量するために 2 室セルを用いて電気化学測定を行った。高速液体クロマトグラフィーにより、生成物の定量を行った。



Scheme 1 Carbon-neutral energy cycling using the GC/OX redox couple. Grey, red and yellow spheres represent carbon, oxygen and hydrogen atoms, respectively.

【結果と考察】粉末 XRD パターンから、300 °C 以上で焼成した試料はアナターゼ型構造をとることがわかった。TEM 測定により、作製した試料は焼成温度によらず、ナノメートルサイズのロッドが集合した球体であることが明らかとなった。ここで、作製した試料を PTS(*porous titania sphere*)と呼び、焼成温度とも示す。TiO₂ 上でのシュウ酸還元特性を調べると、焼成温度が上昇するにしたがって、還元活性が上昇し、500 °C 焼成試料 (PTS-500) が最も高い活性を示した。しかしながら、

550 °C 以上の高温で焼成すると活性が大きく低下することが明らかとなった。EELS スペクトルを解析して、TiO₂ 触媒の詳細な構造分布図を作成した (Fig. 1)。その結果、PTS-500 は全てアナターゼ型の TiO₂ で構成されているが、PTS-600 の表面はルチル型の TiO₂ で覆われていることが明らかとなった。したがって、シュウ酸還元はアナターゼ型の TiO₂ 上で進行すると推測される。さらに、PTS-500 上での反応条件の最適化を行うと、反応温度を 50 °C にすることで高い選択率 (98% 以上) と電流効率 (95%) で、シュウ酸をグリコール酸まで還元できることがわかった (Fig. 2)¹。

さらに、アノードに Pt を用いることで、グリコール酸を燃料とするアルカリ形燃料電池を使った発電にも成功した。また、Pt 上では 99% の選択率でグリコール酸がシュウ酸に酸化されることが明らかになった¹。

¹R. Watanabe, M. Yamauchi, M. Sadakiyo, R. Abe, T. Takeguchi, *Energy Environ. Sci.*, 8, 1456 (2015).

²H. B. Wu, X. W. Lou, H. H. Hng, *Chem. Eur. J.*, 18, 2094 (2012).

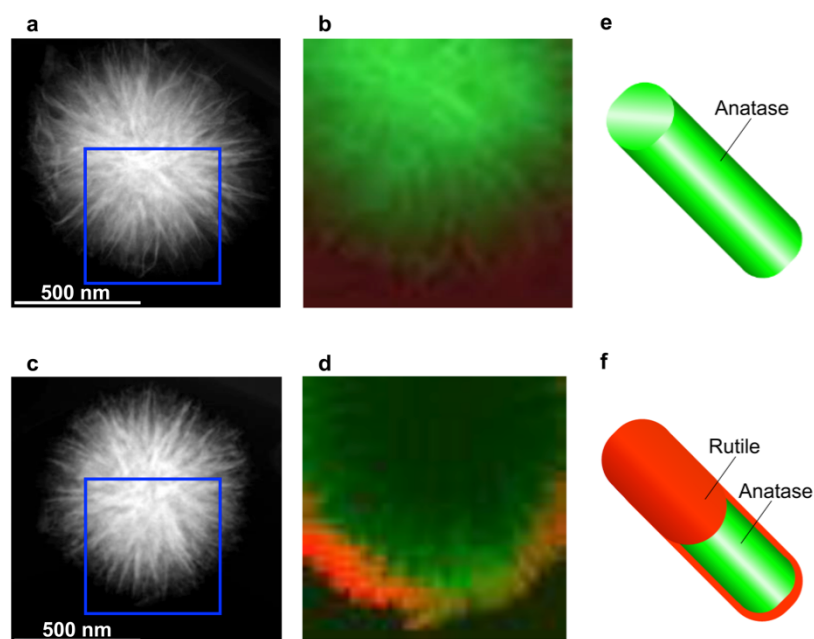


Fig. 1. EELS maps of anatase and rutile phases on PTSs and energy diagrams of anatase- and rutile-type TiO₂ included in PTSs. (a) and (c) STEM images of PTS-500 and -600. (b) and (d) EELS maps of PTS-500 and -600 composed of Ti L₃-edge signals in the area marked by red squares in (a) and (c). The EELS signal intensities from the anatase and rutile phases are recognised by green and red colours, respectively. Illustrations for distributions of anatase and rutile phases in (e) PTS-500 and (f) PTS-600.

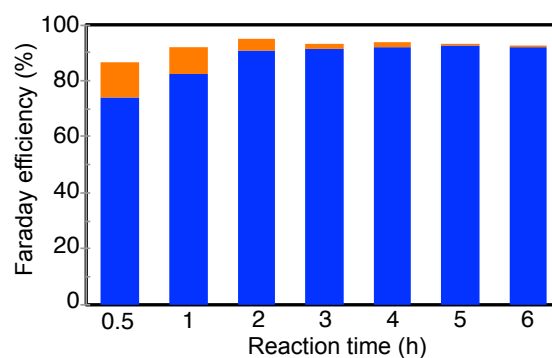


Fig. 2. Faradaic efficiencies for the formation of glycolic acid (blue) and glyoxalic acid (orange) at -0.7 V vs. RHE and 50 °C.

高速液体クロマトグラフィーを用いた チオラート保護金属クラスターにおける配位子交換反応のメカニズムの解明

(東理大院総合化学) ○新堀佳紀・菊地祥弘・加藤彩乃・根岸雄一

Mechanistic Insights of Ligand Exchange Reaction of Thiolate-Protected Metal Clusters
by Usage of High-Performance Liquid Chromatography

(Tokyo University of Science) ○Yoshiki Niihori, Miku Matsuzaki, and Yuichi Negishi

【背景】 チオラート保護金属クラスター ($M_x(SR)_y$) を高機能化させる手段として、元の配位子 SR を別の機能を有する配位子 SR' に置き換える配位子交換反応があげられる。配位子交換反応のメカニズムに関する研究は多く行われているが、未だに議論の余地が残っている。メカニズム解明のためには、配位子交換反応による生成物にどのような位置異性体が含まれているかを定量的に評価する必要がある。最近私たちは、逆相高速液体クロマトグラフィー (RP-HPLC) を駆使して、こういった配位子交換されたクラスターを交換された配位子数毎に精密に分離する技術の確立に成功した。^{[1], [2]} こうして見いだされた方法をさらに高分解能化することができれば、配位子交換反応で生成する位置異性体をも高分解能分離することができると考えられる。本研究では、配位子交換反応で生成した位置異性体の RP-HPLC による高分解能分離法の確立と、得られたクロマトグラムから位置異性体の分布を定量的に評価し、どのような異性体が優先的に生成するかを議論した。さらに、各位置異性体を単離し、その反応性も RP-HPLC を用いて評価を行った。

【実験方法】 位置異性体を含むクラスター混合物は配位子交換反応を用いて調製した。まず $Au_{24}Pd(SC_2H_4Ph)_{18}$ をジクロロメタンに溶解させ、導入配位子である $C_{12}H_{25}SH$ を加えた。任意の時間後に溶媒を除去し、過剰配位子をメタノールで洗浄した。得られた混合物 $Au_{24}Pd(SC_2H_4Ph)_{18-n}(SC_{12}H_{25})_n$ は C18 カラム (ODS カラム) を用いた逆相高速液体クロマトグラフにより分析した。溶媒はアセトニトリル 100% から 100 分かけてアセトン 100% に置き換わる直線グラディエントプログラムを用いた。このような方法を用いることにより、交換された配位子数 (n) 毎への分離が可能である。^{[1], [2]}

【結果と考察】 Figure 1 に配位子交換反応により調製した $Au_{24}Pd(SC_2H_4Ph)_{18-n}(SC_{12}H_{25})_n$ のマトリックス支援レーザー脱離イオン化 (MALDI) -質量スペクトルを示す。 $n = 0-7$ に帰属されるピークが観測された。得られたクラスターを RP-HPLC を用いて高分解能分離を行った。Figure 2 にそのクロマトグラムを示す。クロマトグラム中には明瞭なピークが観測され、混合物は交換された配位子数 (n) 毎へ分離された。さらに $n \geq 1$ のピークの中には複数のサブピークが観測された。Figure 3 に $n = 0-5$ における成分のクロマトグラムの拡大を示す。各クロマトグラムにみられたこれらのサブピークは化学組成が同じでも導入配位子の配位サイトが異なる位置異性体に帰属される。実際、各成分の MALDI-質量スペクトルは同じ質量数にピークが観測された。 $n = 1$ にて観測された 2 つのピークの帰属を行うため、調製した

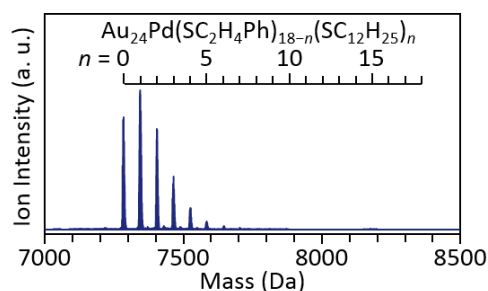


Figure 1. MALDI-mass spectrum of the product.

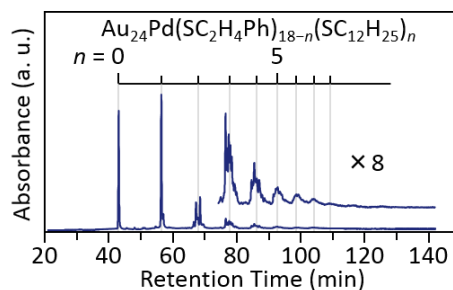


Figure 2. Chromatogram of the product.

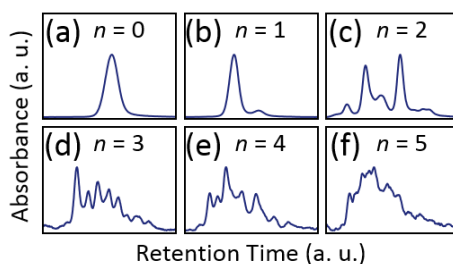


Figure 3. Enlarged chromatograms of the product

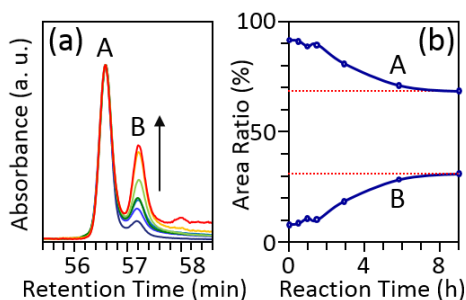


Figure 4. (a) Time dependence of chromatogram of region of $n = 1$. (b) Time dependence of area ratio of $n = 1$.

混合物をアセトン中で放置し、二つのピークの面積比の経時変化を追跡した。Figure 4 に放置時間 0-9h のクロマトグラムと面積比のプロットを示す。反応時間が経つにつれて異性体の分布は 2:1 の面積比に収束していった。本研究で用いた $\text{Au}_{24}\text{Pd}(\text{SR})_{18}$ クラスターのチオラート配位子の配位サイトには、 Au_{12}Pd コアに隣接する 12 個の Core サイトと、最も外側に位置する 6 個の Apex サイトの二つが存在する。クロマトグラム中にみられた面積比 2:1 はこれら二種類の配位サイト数の比とよく一致した。このことから、 $n = 1$ における保持時間の短い方から順に core サイト、apex サイトが $\text{SC}_{12}\text{H}_{25}$ で置き換わった $\text{Au}_{24}\text{Pd}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{17}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})$ であると帰属した。Figure 3(b) の反応直後の $n = 1$ の異性体分布は core サイト型に大きく偏っているため、配位子交換反応は core サイトにて優先的に起こりやすいと結論される。詳細は省くが、二つ目の配位子が置き換わったクラスター ($n = 2$) のクロマトグラム (Figure 3(c)) についても帰属を行った結果、主として 2 つの core サイトが置き換わった $\text{Au}_{24}\text{Pd}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{16}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_2$ の異性体で構成されていると帰属することができた。このことから、二つ目の配位子も core サイトにて優先的に起こると考えられる。^[3]

異性体の反応性を検討するため、core サイト型と apex サイト型の $\text{Au}_{24}\text{Pd}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{17}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})$ を単離し、それらを別の容器内でアセトンに溶解させ、得られた生成物の異性体分布を調べた。Figure 5 に core サイト型 $\text{Au}_{24}\text{Pd}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{17}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})$ をアセトン中で放置した際のクロマトグラムを示す。反応時間が経過するにつれ $\text{Au}_{24}\text{Pd}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{18}$ と $\text{Au}_{24}\text{Pd}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{16}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_2$ の強度が増えていく様子が見て取れる。さらに反応時間が経過すると、apex サイト型 $\text{Au}_{24}\text{Pd}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{17}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})$ の強度も徐々に増えていく様子が見られた。これらの課程はクラスター同士の反応により説明することができる。まず core サイト型 $\text{Au}_{24}\text{Pd}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{17}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})$ がクラスター間で配位子交換反応を起こし、 $\text{Au}_{24}\text{Pd}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{18}$ と $\text{Au}_{24}\text{Pd}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{16}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_2$ が生成する。次に生成した二つのクラスターが反応し、core サイト型と apex サイト型 $\text{Au}_{24}\text{Pd}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{17}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})$ が生成すると考えられる (Figure 6)。ここで、クラスター同士の反応で得られた $\text{Au}_{24}\text{Pd}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{16}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_2$ の異性体分布について記述する。Figure 7 に、チオールとの配位子交換反応で生成した $\text{Au}_{24}\text{Pd}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{16}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_2$ の異性体分布 (Figure 6(a)) と core サイト型 $\text{Au}_{24}\text{Pd}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{17}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})$ 同士の反応により得られた $\text{Au}_{24}\text{Pd}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{16}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_2$ の異性体分布 (Figure 6(b)) を示す。両者の異性体分布は非常に良く似ており、二つの core サイトが置き換わった異性体を主として含んでいることがわかる。一方、apex サイト型 $\text{Au}_{24}\text{Pd}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{17}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})$ が反応して得られた $\text{Au}_{24}\text{Pd}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{16}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_2$ の異性体分布 (Figure 6(c)) は前者二つとは大きく異なっていた。詳細な帰属は省くが、Figure 6(c) の異性体分布は $\text{Au}_{24}\text{Pd}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{16}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_2$ の二つの導入配位子のうち一つが apex サイト、もう一つが core サイトで置き換わった異性体を主として含んでいると帰属された。このことから、 $\text{Au}_{24}\text{Pd}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{16}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_2$ の異性体分布は、前駆体 $\text{Au}_{24}\text{Pd}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{17}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})$ に依存して変化することが明らかとなった。^[3]

[1] Niihori, Y.; Matsuzaki, M.; Pradeep, T.; Negishi, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 4946.

[2] Niihori, Y.; Matsuzaki, M.; Uchida C.; Negishi, Y. *Nanoscale* **2014**, 6, 7889.

[3] Niihori, Y.; Kikuchi, Y.; Kato, A.; Negishi, Y. *ACS Nano* **2015**, in Press

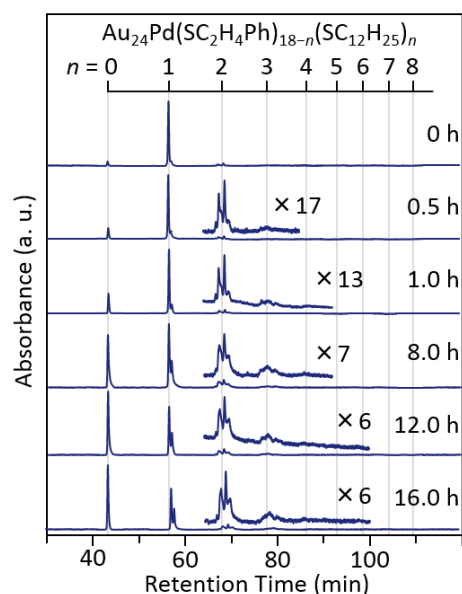


Figure 5. Time dependence of chromatogram of core-type $\text{Au}_{24}\text{Pd}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{17}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})$ left in acetone.

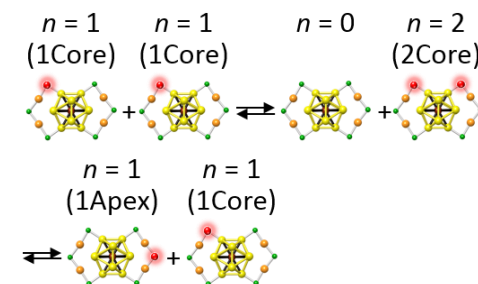


Figure 6. Proposed reaction that could lead to the apex-type $\text{Au}_{24}\text{Pd}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{17}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})$ from core-type $\text{Au}_{24}\text{Pd}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{17}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})$ in acetone.

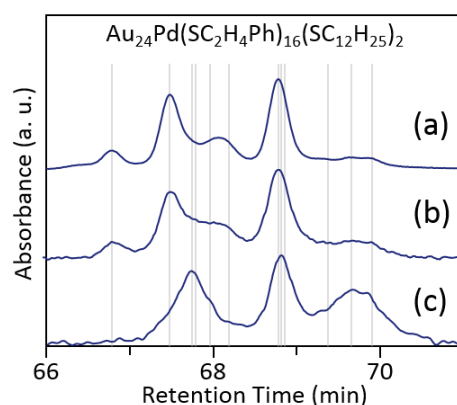


Figure 7. Chromatograms of region of $n = 2$ obtained by (a) reaction between $\text{Au}_{24}\text{Pd}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{18}$ and $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SH}$, (b) standing of core-type $\text{Au}_{24}\text{Pd}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{17}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})$ in acetone, (c) standing of apex-type $\text{Au}_{24}\text{Pd}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{17}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})$ in acetone.

テラヘルツ分光法を用いた

 D -ペニシラミナト Cu_{14} 核クラスター構造変化の解析(理研¹, 大阪大院・理², CREST/JST³) ○鈴木 晴¹, 大谷 知行¹, 吉成 信人², 今野 巧^{2,3}Structural Changes of D -Penicillaminato Cu_{14} Clusters Investigated by Terahertz Spectroscopy
(RIKEN¹, Osaka Univ.², CREST/JST³)○Hal Suzuki¹, Chiko Otani¹, Nobuto Yoshinari², Takumi Konno^{2,3}

[序] 錯体クラスター構造やその集積構造の解析には、通常 X 線回折法(XRD)が用いられる。XRD は、原子の周期配列を直接観測するため、長周期構造が形成されている場合には大変有用である。一方、周期構造をもたないアモルファス状態では XRD は使いづらく、赤外分光法(IR)や核磁気共鳴法(NMR)が代わりに用いられることが多い。しかし、IR や NMR から得られる構造情報は、官能基や分子配座といった局所構造に限られるため、クラスター全体の構造などの中間のサイズの情報をもたらす新しい手法の開発が求められてきた。本研究では、その候補の一つとしてテラヘルツ(THz)分光法に注目した。

THz 分光法は周波数領域 $0.1 - 10 \text{ THz}$ ($3 - 300 \text{ cm}^{-1}$)の分光法であり、遠赤外分光法としても知られている。近年、THz 波の発生及び検出の技術が劇的に進歩したことを受けて、物性研究の基本ツールのみならず、イメージングやセンシングのツールとしても注目を集めている。周波数の高い IR 測定($500 - 4000 \text{ cm}^{-1}$)では分子内の振動モードが観測されるのに対して、周波数の低い THz 分光測定では分子間の振動モードが観測される。単純な分子結晶では、分子間振動モードは連成振動となり、光学フォノンモードとして観測される。このフォノンモードは結晶構造に固有であるため、THz スペクトルから結晶構造の変化を検出することができる。

本研究では、合成時の溶液の pH によって 3 種の異なるクラスター集積構造 (①1 次元ヘリックス, ②2 次元シート, ③八量体立方) が実現する D -ペニシラミナト(D -pen) Cu_{14} 核クラスター(Fig. 1)について THz 分光測定を行い、クラスター構造および集積構造が THz スペクトルにどのように反映されるかを調べた。また、いずれの集積構造も多くの空隙があり、多数の水分子が取り込まれていることから、その水分子の脱離に伴う構造変化を THz 分光測定で調べた。

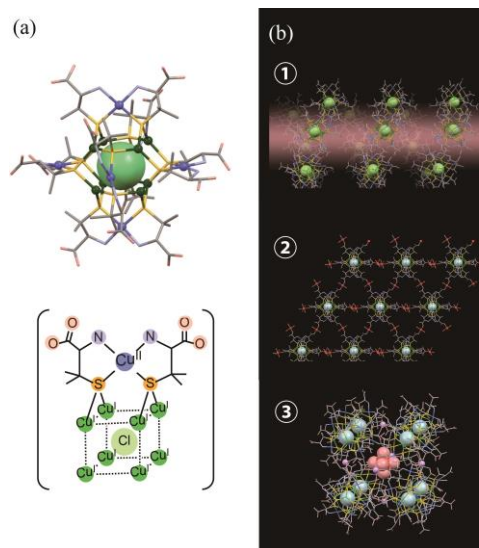


Fig.1 (a) D -pen Cu_{14} 核クラスターの構造,
(b) 3 種のクラスター積層構造

[実験] 3 種類の試料は、大阪大学で合成されたものを用いた[1]。真空乾燥および加熱乾燥(100°C)させた各試料について粉末 XRD 測定および THz 吸収分光測定を行った。XRD 測定は、SPring-8 の BL02B2 ビームライン($\lambda = 1.3 \text{ \AA}$; $2\theta = 0 - 78^\circ$)で行った。THz 分光測定は、フーリエ変換

遠赤外分光法(JASCO, FARIS, 1 – 10 THz)を用いて行った．また，加熱乾燥で脱離する水分量を熱重量(TG)測定(Shimadzu DTG-60; $dT/dt = 5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$)で調べた．

[結果および考察] Fig. 2にXRD測定で得られた回折パターンをシミュレーションの結果と並べて示す．試料①の回折パターンは，真空乾燥された試料，加熱乾燥された試料のいずれにおいてもブロードなピークを示しており，乾燥によって長周期構造（ヘリックス構造）が崩壊したことがわかる．一方，試料②および③では，真空乾燥試料についてはシミュレーションと同様の回折パターンが得られ，長周期構造（シート構造および立方構造）が維持されていることが示された．加熱乾燥試料では，いずれもピークが著しくブロードになり，長周期構造の崩壊が確認された．

THz 分光測定の結果(Fig. 3)は，XRD 測定の結果と対照的であった．真空乾燥試料については，①，②および③のいずれにおいても複数の吸収ピークが観測され，3つのスペクトルはお互いに類似していた．加熱試料では，スペクトルのピークはいずれもブロードになった．このことより，THz スペクトルに反映される構造は，クラスターの積層構造（長周期構造）ではなく，クラスター内部の構造であることが示唆された．

TG 測定では，試料②および③では，加熱乾燥で脱離する水分子量が，元素分析から求められた量と同程度である一方，試料①については，加熱によって脱離する水分量の方が著しく小さいことが示された．

XRD 測定および THz 分光測定，TG 測定の3つの結果を合わせることで以下の結論を得た．試料①では，真空乾燥により一部の水分子が脱離して，長周期のクラスター積層構造が壊れた．一方，クラスター内部の構造は残りの水分子によって保持された．試料②および③では，真空乾燥では水分子は脱離せず，クラスター積層構造は保持された．加熱乾燥では，一気に大部分の水分子が脱離したため，集積構造とクラスター構造が同時に崩壊した．

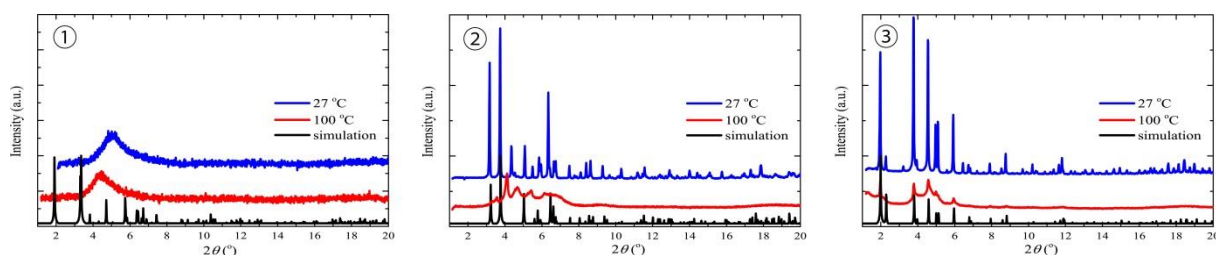


Fig. 2 3種のD-pen Cu₁₄核クラスターのXRDパターン

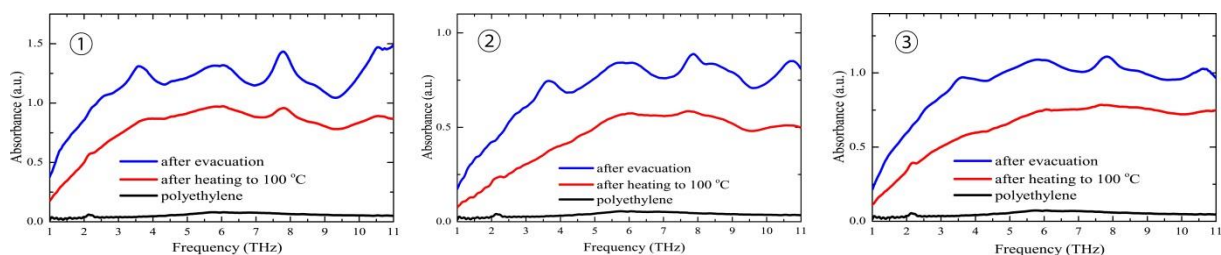


Fig. 3 3種のD-pen Cu₁₄核クラスターのTHzスペクトル

金属アセチリドの爆発性を利用したナノ炭素材料

(日大文理) ○十代 健, 佐藤 亮宗, 畠山 義清

Nano Carbon Prepared from Explosive Metal Acetylride
(Nihon Univ.) Ken Judai, Ryoshu Sato, Yoshikiyo Hatakeyama

【序】

銅アセチリドや銀アセチリドは爆発性を有する物質として有名である。しかし、ナノ物質へと結晶を小さくすると、結晶間での熱伝導が遮断され爆発の連鎖反応が進行しにくくなると予想される。ナノ物質として、その性質を利用した炭素材料の開発に取り組んだ。一般的なアモルファスカーボンの製法は、有機物質を高温で炭化させる方法であり、高温のため炭素はグラファイト化してしまう。本方法は、アセチリドのもつ本来爆発性の活性な性質を利用し、ナノサイズ化することで爆発を抑制し、低温でも炭素と金属への分離反応、つまり、炭化反応を進行させた。低温での炭化反応は、グラファイト化を極力抑えることができ、真の意味でのアモルファス状炭素の製法として利用できる。

【実験方法】

銅アセチリドは塩化銅(I)のアンモニア水溶液にアセチレンガスをバブリングすることにより得た。アセチレンガスの導入を非常にゆっくりと制御すると、銅アセチリドのナノワイヤーが自己組織的に生成されることが判っている^[1]。この銅アセチリドナノワイヤーに対して、真空雰囲気下、室温より150℃まで4時間かけて昇温し、150℃を24時間維持した。銅アセチリドは爆発性を有するため、この温度でも銅と炭素への分離反応が進行する。分離・炭化反応後は、濃硝酸で銅元素を溶かし出し、アモルファス炭素のみとした。

150℃という低温過程のみで得たアモルファス炭素に対して、532 nm のレーザー光によるラマン分光法や液体窒素温度における窒素ガスの等温吸脱着測定などの分析を行った。

【結果と考察】

Fig. 1は、炭素材料のラマンスペクトルである。比較のためグラファイトのラマンスペクトル Fig. 1(a)と市販の活性炭 (Darco G-60) のスペクトル Fig. 1(b)とともに低温処理だけで生成した本研究のアモルファス炭素のスペクトル Fig. 1(c)を示している。ラマン分光法は炭素材料の評価によく利用され、グラファ

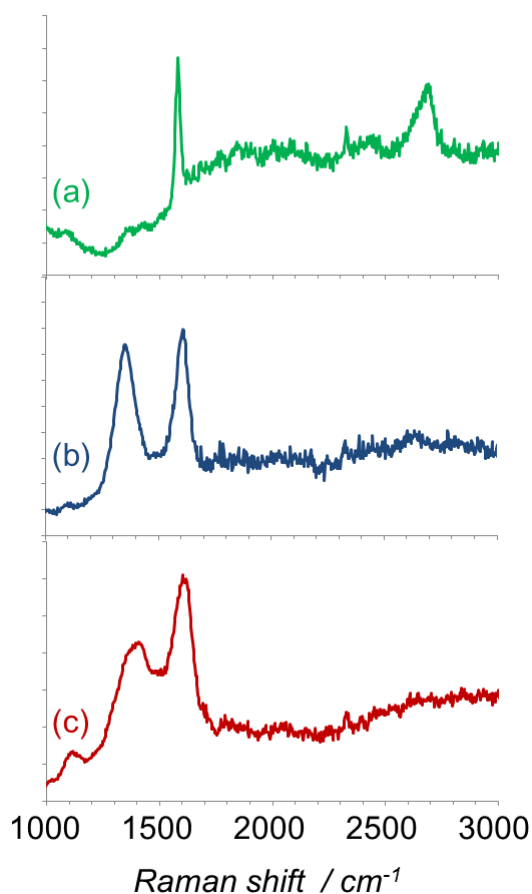


Fig. 1 炭素のラマンスペクトル

イト構造では 1600 cm^{-1} 近傍に G バンドと帰属されるピークが強く観測される。活性炭など欠陥の多いグラファイトでは G バンドのピーク幅が広がるだけでなく、欠陥によりラマン活性が許容になった 1380 cm^{-1} 程度の D バンドも観測される。本方法により生成したアモルファス炭素材料では、市販の活性炭より遥かにラマンピークの幅が広く、G バンドと D バンドが完全に重なって観測されている。幅広いラマンピークは、炭素の化学環境が非常に様々な状態であることを意味しており、アモルファス性が高いと考えることができる。銅アセチリドのナノ物質を前駆体とすることで、低温におけるアモルファス炭素の新しい製法として利用できることを示せた。

本手法では、炭素三重結合をもつ銅アセチリドを前駆体として炭素材料を生成したため、グラファイトのような sp^2 混成軌道をもつ炭素以外に、 sp 混成軌道のポリイン系の物質が生成されている可能性もある。しかし、ポリイン系の炭素材料では 2000 cm^{-1} 付近にラマンシグナルが強く観測されることが報告されており、本研究の炭素材料は、グラファイトがメイン構造であり、ポリイン系の炭素はほとんど存在しないと考えられる。炭化後の酸処理を空气中で実施したため、ポリイン系が消失してしまったのか、当初からグラファイト系のアモルファス炭素のみが生成したのかは定かではない。

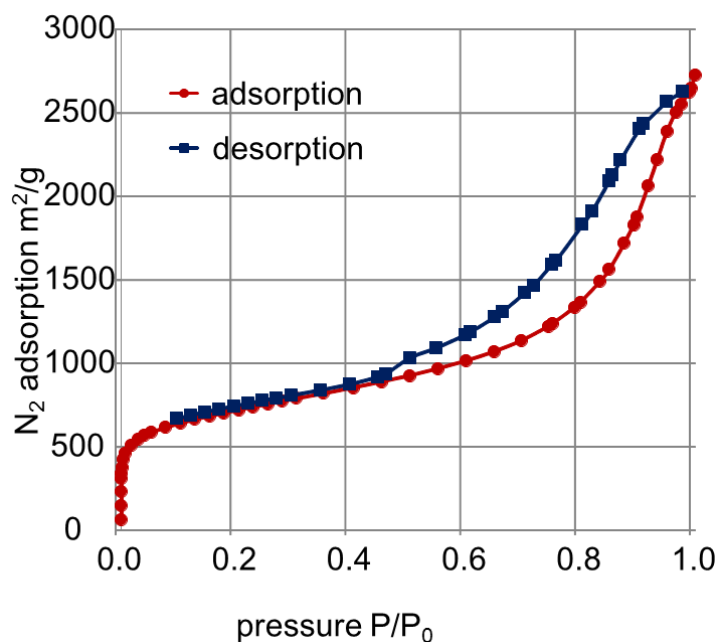


Fig. 2 窒素等温吸脱着曲線

次に液体窒素温度における窒素分子の吸着・脱離実験の結果を Fig. 2 に示す。アモルファス炭素は 100°C で 12 時間真空加熱し、吸着水などを脱離させてから測定している。吸着曲線と脱離曲線で窒素の吸着量に差が存在するヒステリシスが観測された。この圧力領域におけるヒステリシスは直径 $2\sim 50\text{ nm}$ 程度の細孔であるメソ孔に由来する。本アモルファス炭素生成法は、銅と炭素への分離反応を経由し、銅成分を酸で洗い流して作成している。 150°C で加熱した直後には $2\sim 50\text{ nm}$ 程度の銅ナノ粒子が生成しており、その銅ナノ粒子が流れ出たスペースが細孔として存在すると考えられる。銅アセチリドに置換基を導入すると銅ナノ粒子サイズを制御できることがわかっており、本方法では、ナノ粒子を鋳型として細孔のサイズ分布を制御できる可能性がある。

Fig. 2 の窒素吸脱着曲線より、Brunauer-Emmett-Teller (BET) の式より比表面積を算出したところマイクロ細孔の面積は、 $540\text{ m}^2/\text{g}$ 程度と計算できた。比表面積の異常に広い活性炭には及ばないものの、賦活処理などを全く行っていないでも比表面積の広い炭素材料が作成できた。この比表面積を構成するマイクロ細孔と $2\sim 50\text{ nm}$ 程度のメソ細孔を兼ね合わせ、金属ナノ粒子を細孔に担持すれば、触媒担持材料として大いに期待できる。

フェムト秒レーザーフィラメントによる気相 C_2H_4 からの微粒子生成

(名大院理) ○松田晃孝, 林貴大, 菱川明栄

Microparticle formation induced by femtosecond laser filamentation in gaseous C_2H_4

(Nagoya Univ.) ○Akitaka Matsuda, Takahiro Hayashi, Akiyoshi Hishikawa

【序】 近年のレーザー技術の発展に伴い分子内のクーロン場に匹敵する電場強度を持つレーザー場の発生が可能となった。このような強レーザー場にさらされた分子は核間ポテンシャル曲面が変形され、構造変形を伴いながら多重イオン化を経てクーロン爆発を起こすことが知られている。こうした気相単分子解離反応についてはこれまで数多くの研究が行われてきた一方で、多体反応に関する研究はまだ限定的で緒に就いたばかりである[1,2]。近年我々は、強レーザー場としてレーザーフィラメントを用いた気相 C_2H_4 の2分子反応に取り組み、微粒子が生成されることを見出した。また、レーザーフィラメントの可視発光スペクトルの観測を行うことで、強レーザー場において生成された解離フラグメントと親分子との衝突により微粒子生成が生成されていることが示唆された[3]。本研究では、会合反応メカニズムの詳細を明らかにするために、様々なレーザー強度において生成された微粒子のラマン分光計測を行ったのでこれについて報告する。

【実験】 チタンサファイアレーザー再生増幅器(50 fs, 800 nm, 1 kHz)からの出力を焦点距離 $f=750$ mm のレンズを用いて気相 C_2H_4 (1 atm)で満たされたガスセル内に集光させることでレーザーフィラメントを発生させた。ガスセル内に導入するレーザー光の出力は反射型中性濃度フィルターを用いて段階的に変化させた。レーザー照射開始 8 時間後に生成された微粒子を回収し、波長 532 nm の連続光をラマン励起光として用いて顕微ラマン分光測定を行った。

【結果】 レーザー出力 0.64 W においてガスセル内から回収された微粒子の顕微鏡写真を図 1 に示す。様々な形状を持つ粒径数マイクロメートル程度の無色透明の微粒子が生成されたことが確認できる。これらの微粒子から得られたラマンスペクトルを図 2 に示す。1600 cm^{-1} にピークを持つ幅の広いスペクトルは、生成物として予想されたポリエチレン(LDPE)とは大きく異なるが、アモルファスカーボンにおいて観測される幅の広いスペクトルと良い一致を示し、無色透明であることを考え合わせることで微粒子が水素化アモルファスカーボンであることが示唆された[4]。一方で、入射レーザー光の強度を 1.36 W へと増加させると無色の微粒子に加えて、レーザー集光点近傍に黄色の微粒子が生成された。黄色の微粒子から得られたラマンスペクトルは、無色の微粒子と比較しておよそ 50 cm^{-1} 程度低波数側へのピークシフトが観測された。アモルファスカーボンにおけるピークの低波数シフトは sp^2/sp^3 結合比の増大に対応することから[5]、レーザー強度の増加に伴って微粒子内の sp^2 結合含有量が増加した

ことを示している。これらのことから、弱いレーザー強度においては解離フラグメントと水素を多く含む親分子の衝突により微粒子の生成が進む一方で、強いレーザー強度においては解離反応、特に CH 結合の切断が促進され、解離フラグメント同士の衝突により微粒子の生成が進行することが示唆された。

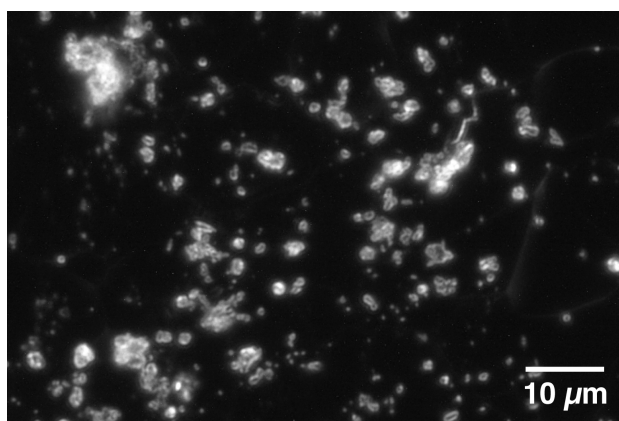


図1 レーザーフィラメントにおいて生成された微粒子の顕微鏡写真

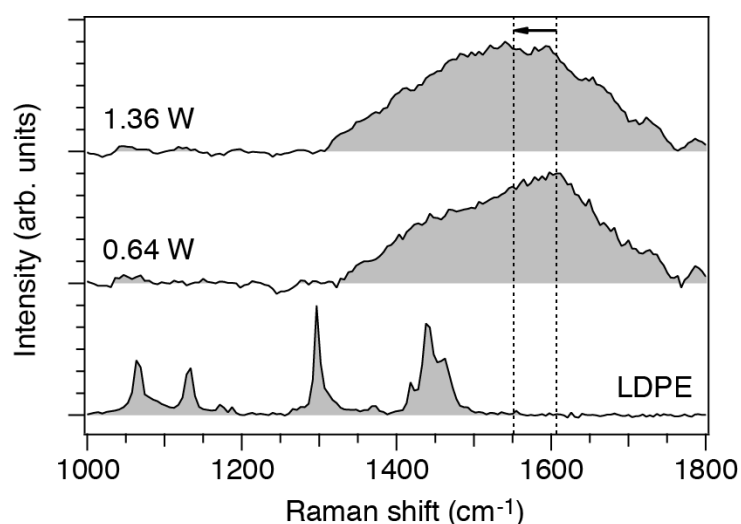


図2 レーザー強度 0.64 および 1.36 W において生成された微粒子のラマンスペクトル。

【参考文献】

- [1] A. du Plessis *et al.*, J. Chem. Phys. 135 (2011) 204303.
- [2] S. L. Shumlas *et al.*, Mater. Chem. Phys. 156 (2012) 47.
- [3] 松田ら, 4A018, 第 8 回分子科学討論会.
- [4] A. C. Ferrari *et al.*, Phys. Rev. B 64 (2001) 75414.
- [5] A. C. Ferrari *et al.*, Phys. Rev. B 61 (2000) 14095.

偏光顕微動的光散乱法による

濃厚カーボンナノチューブ分散液の凝集構造の観測

(東大院・理¹, 産総研², 東大物性研³) ○廣井卓思¹、阿多誠介²、柴山充弘³Aggregation state of concentrated carbon nanotube dispersion
observed by polarized dynamic light scattering microscope(The Univ. of Tokyo¹, AIST², ISSP³) Takashi Hiroi¹, Seisuke Ata², Mitsuhiro Shibayama³

【研究の目的】

高分子溶液やコロイド溶液の粒径分布測定法として広く知られている動的光散乱法 (DLS) は、その簡便さから非常に多くの場面で用いられている手法である。しかし、この手法は多重散乱や吸収の影響を大きく受けるため、白濁した溶液や吸収の強い溶液については希釈して測定する必要があった。これは、濃厚状態の分散液の状態変化を直接観測できないということを意味しており、基礎科学の観点からも応用利用の観点からも問題となっていた。この問題を解決する手法の一つとして、近年我々は共焦点顕微鏡と動的光散乱を組み合わせた装置を開発し、牛乳や墨汁等を原液で測定できることを報告した[1]。この装置の応用例として、カーボンナノチューブ(CNT)の濃厚溶液について分散状態に濃度依存性があることを示し、加えて濃厚状態で回転運動の拘束が存在することを偏光測定により明らかにした[2]ので、報告する。

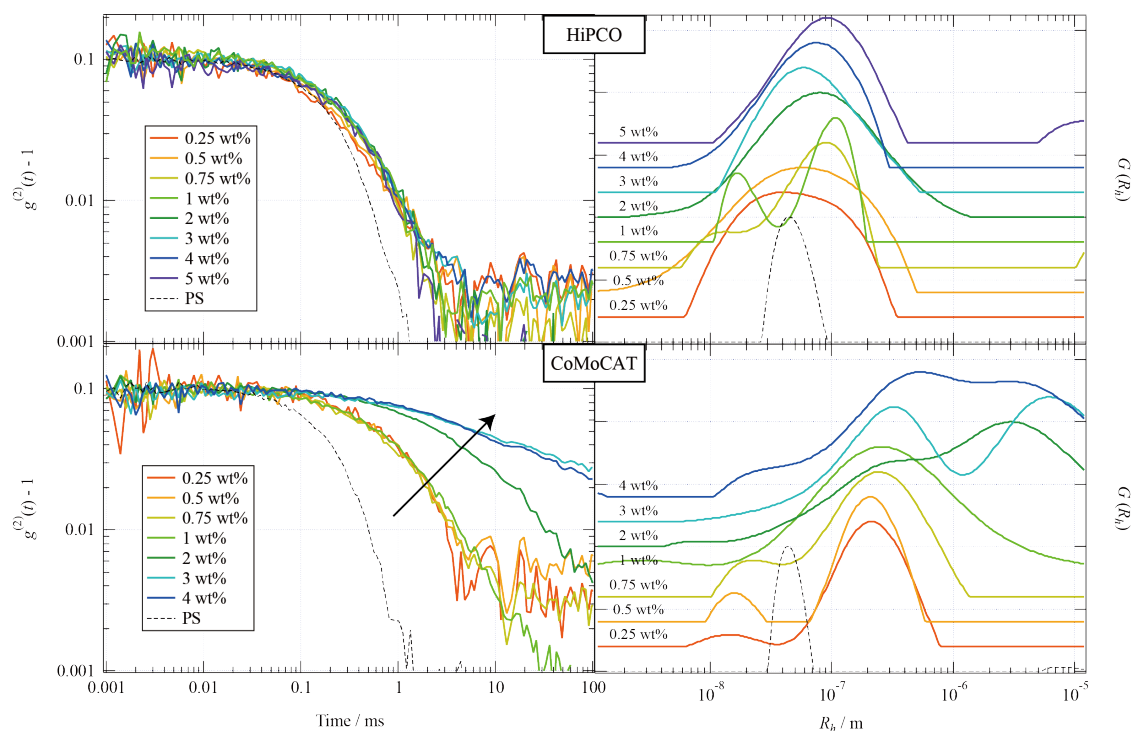


図 1. 代表的な CNT の時間相関関数・粒径分布関数の濃度依存性の測定結果

【実験】

代表的な CNT (Nanocyl, HiPCO, CoMoCAT, VGCF-X, SG)について、遠心分離により分散していない凝集体を取り除いた分散液を様々な濃度で用意し、顕微動的散乱装置で測定した。DLS で得られる物理量は散乱光強度の時間相関関数であり、粒径が小さいほどその緩和が早くなる。これを逆ラプラス変換することで、粒径分布関数を得る。

また、非常に高いアスペクト比（分散前は約 300）で知られる SG (super-growth CNT) については、VV 散乱と VH 散乱とを区別して測定し、時間相関関数に表れる変化を観測した。

【結果・考察】

図 1 に、代表的な CNT 分散液の時間相関関数の濃度依存性を示した。HiPCO は濃度に依らず粒径分布がほぼ一定であるのに対し、CoMoCAT では 1 wt%を境に粒径が大きく成長していることが分かる。この違いは、CNT の長さ由来していると考えられ、長い CNT でのみ高濃度での粒径の肥大が観測された。

図 2 には、時間相関関数の偏光依存性を示した。等方的なポリスチレンビーズでは濃度に依らず VV・VH で同じ時間での緩和が観測されたが、異方的な SG では低濃度でのみ VV と VH とでの緩和時間の差が観測された。この差は CNT の回転運動によることが知られており[3]、今回の実験結果は高濃度領域の CNT で回転運動が制限されていることを示唆している。

これらの実験結果を踏まえて、CNT 分散液の分散状態の濃度依存性についてまとめる。低濃度では CNT が自由に回転・並進運動を行えるが、濃度が上がるにつれて回転運動が拘束され、さらに濃度が上がると CNT 同士が凝集して肥大化する(図 3)。

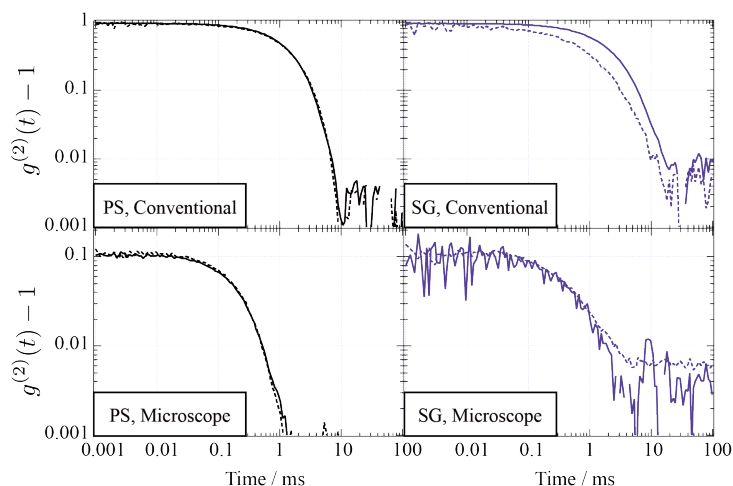


図 2. 得られる時間相関関数の偏光依存性
上図：0.001 wt%溶液を通常の DLS 装置で測定
下図：0.1 wt%溶液を顕微 DLS 装置で測定
左がポリスチレンビーズ(PS)・右が CNT(SG)
実線が VV 散乱・点線が VH 散乱

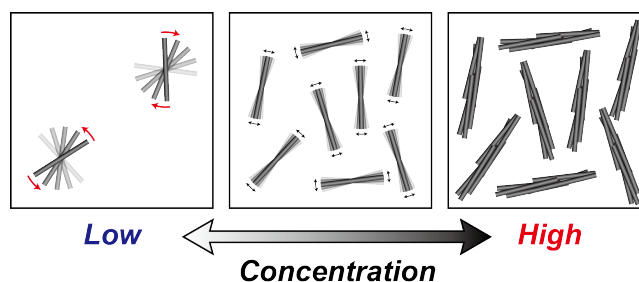


図 3. CNT 分散液の分散状態の濃度依存性

[1] T. Hiroi and M. Shibayama, *Opt. Express*, 21, 20260 (2013).

[2] T. Hiroi *et al.*, *Submitted*.

[3] A. M. Shetty *et al.*, *J. Phys. Chem. C*, 113, 7129 (2009).

3 次元ナノ多孔質グラフェンを用いた高効率エネルギー創生

(東北大WPI-AIMR¹, JST-CREST²)○伊藤 良一¹, H.-J. Qiu¹, 藤田 武志¹, 陳 明偉^{1,2}

【序】持続可能な社会の実現に向けて、エネルギー利用の高効率化を行いエネルギー問題解決への試みが盛んに行われている。その一つの方針として、安価で費用対効果が高く、かつ、金属を使用しないグラフェン材料の開発がある。グラフェンは安価で電気伝導性、高強度、化学安定性、高熱伝導性、高耐熱性、透過性が強い、ため、グラフェンを用いた研究は学術面だけにとどまらず環境保全や経済の観点からも大きな注目を集めている。しかしながら、現状、研究成果は学術的な範囲を出ていない。世界中で研究が盛んに行われているグラフェンにも関わらず実用化までこぎつけている例はほとんどなく、実用化に向けた道のりは長い。考えられる理由としてはグラフェンは「2次元シート」であり「化学安定性が高い」という点が挙げられる。これらはグラフェンの利点であるが、別の視点で見ると、2次元シート形状ゆえに多孔質構造がなく内部への分子やイオンの出し入れが円滑に行えないために化学反応を試行する上での構造的問題を抱えていることであり、また、化学安定性が高いが故に化学活性がなく種々の化学反応を起こすことが出来ないということでもある。これはつまり、グラフェンにはまだ基礎研究が必要で、重要なサイエンスが残されているということの意味する。このような背景から、2次元シートであるグラフェンに多孔質構造と化学活性を同時に持たせようと様々な試みが行われている。近年、3次元構造を持つ炭素材料開発が盛んに行われているが、それらの物質は結晶構造に乏しく、不連続体(粉状)のため電気が流れにくい(内部抵抗が上がる)という欠点があり、エネルギー損失が発生している。本研究は電気が良く通り、かつ、化学活性を有する3次元構造を有するグラフェンを用いてエネルギーの高効率利用を目指す。

【実験】化学気相蒸着法を用いてナノ多孔質ニッケルの表面に窒素や硫黄が化学ドーピンググラフェンを成長させることによって、ナノ多孔質ニッケルの幾何学構造を維持した窒素硫黄化学ドーピング3次元ナノ多孔質グラフェンを作成した。弱酸を用いてニッケルを溶解させることによって化学ドーピングされた3次元ナノ多孔質グラフェンシート単体を得た。構造評価にはラマン分光光度計、走査透過電子顕微鏡(STEM)、走査型電子顕微鏡(SEM)、X光電子分光分析(XPS)、表面積測定装置を用い、電気化学測定を用いてエネルギーデバイスとしての評価を行った。

【結果と考察】図1はナノ多孔質ニッケルの表面に3次元ナノ多孔質グラフェンが成長させた後、ニッケルを溶かして得た3次元グラフェンのSEM像である。スポンジ状の入り組んだひも状構造体が確認でき、また、100-300 nm程度の多孔質構造を持つことが明らかとなった。この3次元ナノ多孔質グラフェンを高解像度電子顕微鏡観察したところ、図2(a)のようなひも状構造体が観察された。また、その電子線回折像から格子方向がランダムに向いている、つまり、曲率を持ったチューブ形状をしているため様々な方向にグラフェン面が向いていることが確認された。このひも状構造を拡大した高解

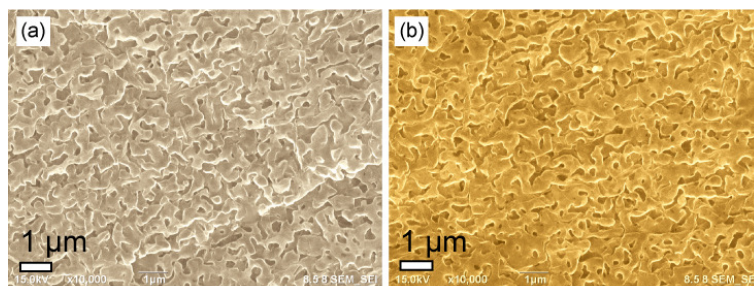


図1 化学ドーピング3次元ナノ多孔質グラフェンのSEM像。(a)窒素硫黄ドーピング3次元ナノ多孔質グラフェンと(b)硫黄ドーピング3次元ナノ多孔質ナノ多孔質グラフェン。

像度電子顕微鏡像を図 2(b)に示す。6 員環の一部が欠落していることから化学ドーブ由来の欠陥があるのではないかとことが直接観察によって示唆された。サブナノスケールでその場元素マッピングした像を図 2(c)に示す。多孔質構造を有した炭素上に、窒素と硫黄が均一に分散していることがわかる。また、XPS で同定した結果によると、窒素が 2.5 at.%, 硫黄が 1 at.%程度ドーブされていることが確認できた。それらの結合状態は、グラファイト構造を持った窒素やピリジン型窒素と炭素と硫黄が結合した状態が交じり合っており、複雑な構造を取っていることが示唆された。

次に、これを電極として用いてその酸素還元能力と水素発生能力を評価した。図 3(a)は窒素ドーブした 3 次元ナノ多孔質ドーブグラフェンは最小 0.08 V の反応開始電圧を持ち、8.2 mA/cm² の電流密度をほぼ 7 日間保つことが明らかとなった。表面積で規格化した場合、プラチナ電極や現行の 2 次元窒素ドーブグラフェンに比べて少し高い程度である。しかし、他のグラフェン素材は多孔質構造を持たないため、体積で規格化すると、図 1 のようなグラフェン内部に空間が十二分にあるナノ多孔質グラフェンはより大きな値を示すことが期待される。次に、水素発生反応(酸性水電解)の実験を行った結果を図 3(b)に示す。金属を使用せず窒素と硫黄元素をドーブした 3 次元ナノ多孔質グラフェンはそのドーピング種が 1 種から 2 種に増えるにつれて、また、ドーピングの量が増えるにつれて水素を発生させるために必要な電圧が減少し、最終的に白金代替金属であるニッケルと同等の性能を持つことが明らかとなった。今回開発に成功した硫黄をドーブした 3 次元ナノ多孔質グラフェンでは硫黄周りにある欠陥構造が化学反応の基点となり水素発生反応を促進したと考えられる。

本講演では、物質の出し入れが円滑に行える空隙と化学活性を同時に持った 3 次元ナノ多孔質グラフェンについて詳細な検討を行った結果について報告する。

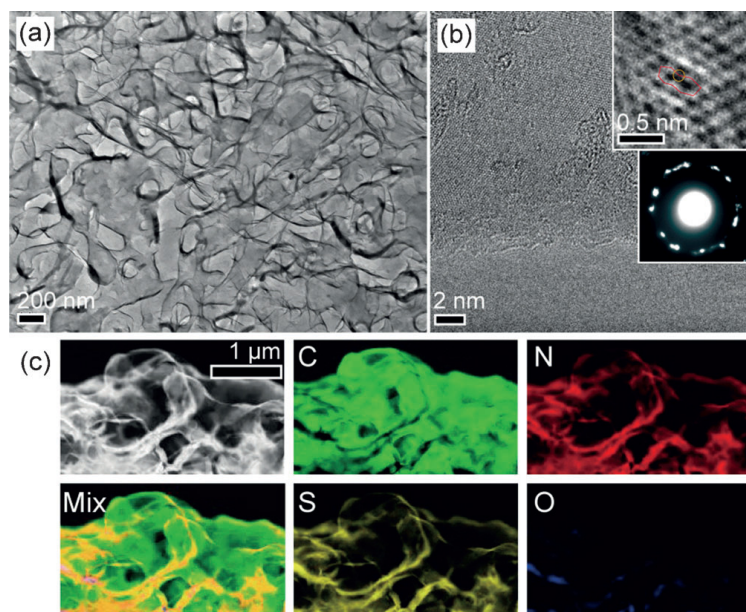


図 2 窒素硫黄化学ドーブ 3 次元ナノ多孔質グラフェンの TEM 像。(a) 3 次元構造を持つグラフェン、(b) 平坦部分の高分解電子顕微鏡像と欠陥構造、(c) その場元素マッピング。

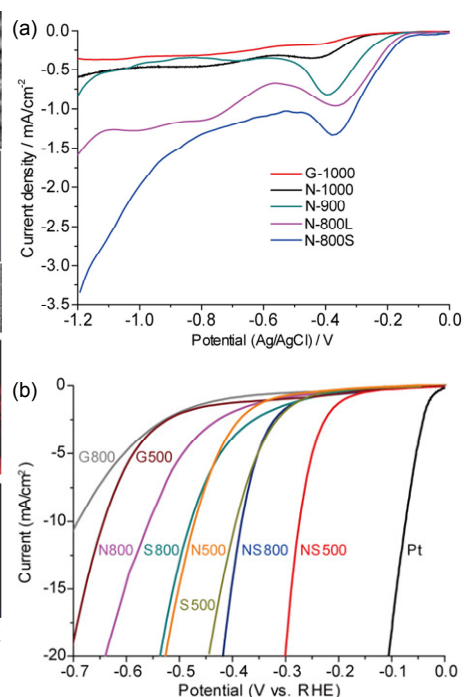


図 3 化学ドーブ 3 次元ナノ多孔質グラフェンの電気化学特性の SEM 像。(a) 酸素還元反応と (b) 水素発生反応。G 炭素のみ、N 窒素、S 硫黄、NS 窒素硫黄。数字は作成温度を示す。

参考文献

- 1) Yoshikazu Ito et al., *Adv. Mater.* 26, 4145 (2014).
- 2) Yoshikazu Ito et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 54, 2131 (2015).

X-Mn-Water (X=OH, OCaH) と電子-プロトン受容体系における
水の光分解の初期段階の電荷分離の電子動力的メカニズム

(東大院総合) ○ 山本憲太郎、高塚和夫

A Mechanism of Charge Separation in the Initial-Stage Dynamics of Photo-Induced
Water Splitting in X-Mn-Water (X=OH, OCaH) and Electron-proton Acceptors;
An Electron Wavepacket Study

(Tokyo Univ.) ○ Kentaro Yamamoto, Kazuo Takatuka

【序】太陽電池の研究において、電荷の分離と再結合を理解することは重要である。植物の光合成系では、多くのプロセスが電荷分離に関与するが、最終的には、photosystem II (PSII) 内の Mn_4CaO_5 クラスターを触媒として、水を光酸化することにより必要な電子とプロトンを取り出す。



PSII から着想を得て、多くの人工光合成系が提案されてきた。その中で、Mn を含む系は、安定でかつ効率的な水の酸化のためだけではなく、PSII 内の Mn クラスターの進化の過程を知るためにも、特によく研究されてきた。[1] このように Mn クラスターが水の光分解の触媒となることは広く知られているが、その分子レベルのメカニズムはまだ明らかではない。

本発表では、Mn と水を含む系において、反応式 (1) の最初の段階の、基礎的な電荷分離メカニズムを提案する。このメカニズムでは、光励起状態における OH 結合の切断に伴って、電子とプロトンがそれぞれ別々の経路を通過して別々の場所に到達することにより、電荷分離が誘起される。その様子を、電子の実時間の非断熱動力学を計算することにより示す。[2]

【理論】非断熱動電子力学を半古典 Ehrenfest 法 (SET) によって計算する。[3] SET では、電子は原子核の経路上で時間発展する量子波束、原子核は平均力によって駆動される古典粒子とみなされる。 $\mathbf{R}$ 、 $\mathbf{r}$ 、 t をそれぞれ原子核、電子、時間の座標とする。電子波束を $\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}, t) = \sum_I C_I(t) \Phi_I(\mathbf{r}; \mathbf{R}(t))$ と展開すると、その運動方程式は $i\hbar \frac{dC_I}{dt} = \sum_J \left(H_{IJ}^{(\text{el})} - i\hbar \sum_k \dot{R}_k X_{IJ}^k - \frac{\hbar^2}{2} \sum_k Y_{IJ}^k \right) C_J$ となる。原子核は、波束で平均された力 $F_k = \sum_{IJ} C_I^* \langle \Phi_I | \frac{\partial H^{(\text{el})}}{\partial R_k} | \Phi_J \rangle C_J$ を受けて運動する。ここで、 $H^{(\text{el})}$ は電子の Hamiltonian、 X_{IJ}^k および Y_{IJ}^k は、1 次および 2 次の微分結合項である。

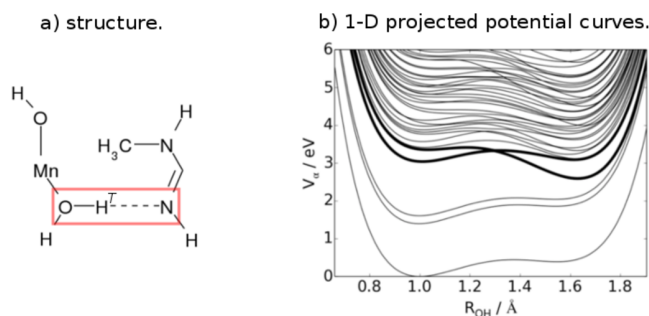


図1 (a) モデル系の構造と (b) 一次元に写影したポテンシャル曲線。

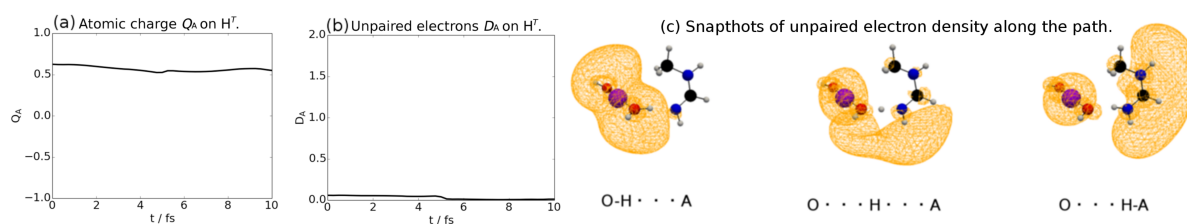
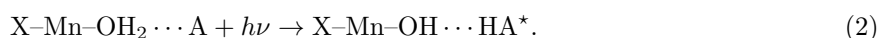


図2 経路に沿った (a) H^T 上の atomic charge、(b) H^T 上の不対電子数、そして (c) 不対電子密度の時間変化。

【応用】Mn、水分子、そして電子-プロトン受容体 A を含む最小限のモデルのひとつとして、 $X-Mn-OH_2 \cdots A$ を考える。ここで、 $X=OH$ または $OCaH$ 、 $A=N$ -methylformamide (Schiff 塩基) である (図 1(a))。A が別の Schiff 塩基 (guanidine, imidazole) や、ammonia cluster の場合でも同様のメカニズムが見られる。以下に示す解析から、次式で表される光励起状態反応が得られる。



ここで「 $\cdots$ 」と「 $*$ 」は、それぞれ水素結合と励起状態を示す。すなわち、光励起によって水の OH 結合のうちのひとつが切れて A 側に移動し、 HA^* (電荷分離が誘起された励起状態) を得る。

電子動力学を走らせる前に、それに関連する一次元座標上で静的な解析をした。全体を安定構造に固定して、プロトン移動に関与する H 原子 (H^T とする) を、O-N 間で直線的に動かして得られたポテンシャル曲線を図 1(b) に示す (図 1(a) の四角で囲まれる領域参照)。光励起が可能な状態のうち、エネルギー昇順に下から 2 つを太線で示す (S_3 , S_4)。これらの励起状態では、OH 結合が長くなる方がエネルギー的に有利である。

励起状態の全自由度の非断熱電子動力学を、SET によって計算した。初期の座標、運動量は基底状態の零点振動の軌跡からサンプリングし、光励起が可能な状態の下から 2 番目に垂直励起されて生成した。この条件で変化が起こるのは、上述の一次元座標軸付近である。OH 結合距離 R_{OH} は $1.0 \text{ \AA}$ 付近で何度か伸び縮みした後、 $1.6 \text{ \AA}$ になった、すなわち、OH 結合が切れて NH 結合ができた。20 個のサンプルの全てにおいて同様だったので、以下では典型的な 1 本を用いて、電子とプロトンのメカニズムを述べる。

この励起状態のメカニズムが基底状態のそれと大きく異なるのは、電子の運動である。 H^T 上の電荷は $+0.6$ (図 2(a)) で、不対電子の数はほぼ 0 (図 2(b)) であった。この H^T の移動の仕方は、基底状態のそれとほぼ同じであった。一方電子励起によって生じた不対電子は、図 2(c) に示すように、 H^T 移動前は、 $X-Mn-OH$ 上にはほぼ局在しているが、移動後は、不対電子の一部が A の Rydberg-like 状態に移動した。これにより、電荷分離が誘起された。この一連の反応の時間スケールは 10 fs 程度である。プロトンを迂回するような経路で不対電子が移動することが、この機構の特徴である。基底状態では、プロトン移動はあっても、このような電子移動はない。以上より、式 (2) に示すような反応式が得られた。

Mn を含む人工光合成系では、Ca がよくドーブされる。本発表では、その電子動力学的な効果についても議論する。

参考文献

- [1] G. Elmaci, C. E. Frey, P. Kurz, and B. Zumreoglu-Karan, Inorg. Chem. **54**, 2734 (2015).
- [2] K. Yamamoto and K. Takatsuka, ChemPhysChem, DOI: 10.1002/cphc.201500416 (2015).
- [3] T. Yonehara, K. Hanasaki, and K. Takatsuka, Chem. Rev. **112**, 499 (2012).