

Cu(410)ステップ表面におけるシスおよびトランス-2-ブテンの吸着状態

(阪大院・理) ○ 武安 光太郎, 牧野 隆正, 岡田 美智雄

Adsorption states of cis- and trans-2-butene on a Cu(410) surface

(Osaka Univ.) ○ Kotaro Takeyasu, Takamasa Makino, Michio Okada

【序】ステップやキンクのような固体表面の欠陥は、表面の反応性を大きく変化させる．例えば Cu(410)表面では、エチレン分子がステップエッジと比較的強く π 結合し、脱水素化反応が促進することが明らかになった[1]．一方で、電子状態や構造の異なる分子が吸着したとき、ステップエッジにおける分子の吸着状態と反応性がどのように変化するかという系統的な理解は進んでいない．

アルケンは炭素数や構造によって、フロンティア軌道の準位が異なり、分子間力や立体障害も変化する．本研究では、シスおよびトランス-2-ブテンを Cu(410)表面に吸着させ、反射型赤外吸収分光 (IRAS)、昇温脱離法 (TPD)、オージェ電子分光 (AES) を用いて吸着状態や反応性を詳細に調べた．

【実験】Cu(410)試料表面は、超高真空槽内において、Ne+スパッタリングと加熱により清浄化した．この表面にシスおよびトランス-2-ブテンを曝露し、分子の吸着状態・構造を反射型赤外吸収分光法 (IRAS)、昇温脱離法 (TPD)、低速電子線回折法 (LEED) により測定した．また、表面で脱水素化反応により生成した炭素原子の測定にはオージェ電子分光法 (AES) を用いた．

【結果・考察】Cu(410)表面に 97 K でシスおよびトランス-2-ブテンを曝露した時の TPD スペクトルを図 1 に示す．シス-2-ブテンでは、曝露量が 2 L ($1 \text{ L} = 1.33 \times 10^{-4} \text{ Pa} \cdot \text{s}$) 以下で 240 K 付近にピークが成長し (β)、さらに曝露量を増やすと 138 K 付近にピークが成長した (α)．Redhead の式から α および β ピークに対応する脱離の活性化エネルギーを求めたところ、それぞれ 36.4 kJ/mol および 62.7 kJ/mol であった．トランス-2-ブテンにおいては α および β ピークの成長が、それぞれ 147 K 付近および 236 K 付近に観測される．5 L 以上の曝露量では、180 K 付近に新たなブロードな成分が成長し、120 K 付近の低温側にも成分が成長することが分かった． α および β ピークに対

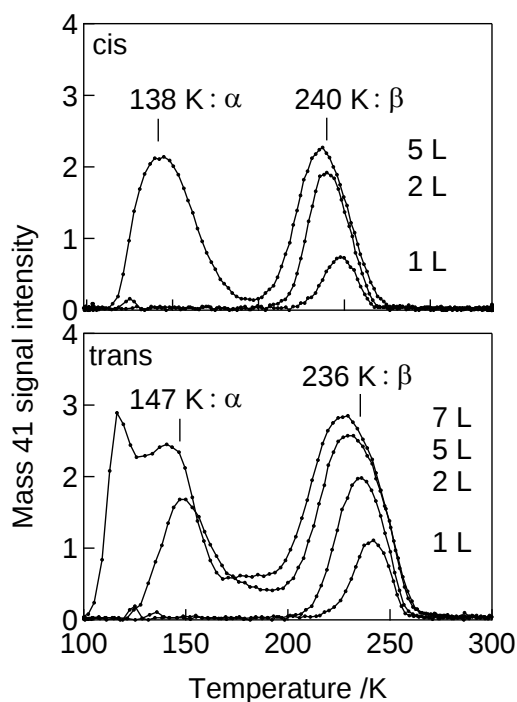
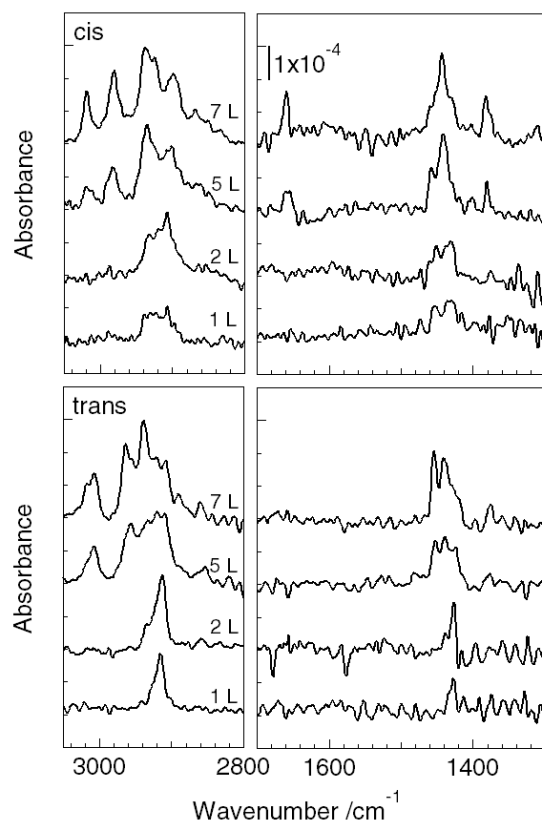


図 1: 2-ブテンの TPD スペクトル

応する脱離の活性化エネルギーはそれぞれ 37.3 kJ/mol および 62.1 kJ/mol であった。β ピークに注目すると、シス-2-ブテンのほうがトランス-2-ブテンよりも 0.6 kJ/mol 安定であり、液相および固相の安定性[2]と逆転していることが分かる。また、2 L 曝露した際の TPD スペクトルの β ピークの面積から吸着量を見積もったところ、シス-2-ブテンでは 2.4×10^{14} molecules/cm²、トランス-2-ブテンでは 2.5×10^{14} molecules/cm² であった。

図 2 に IRAS スペクトルを、表 1 に図 2 で観測されたピークの振動数と帰属を示す。



シス-2-ブテン			
振動数 /cm ⁻¹	帰属	ピークの有無	
		低曝露 (1~2 L)	高曝露 (5~7 L)
1431 ~1454	$\delta_{as}(\text{CH}_3)$	○	○
1659	$\nu(\text{C}=\text{C})$	×	○
2910 ~2934	$\nu_s(\text{CH}_3)$ $\nu_{as}(\text{CH}_3)$	○	○
2981	$\nu(=\text{CH})$	×	○
3019	$\nu(=\text{CH})$	×	○

トランス-2-ブテン			
振動数 /cm ⁻¹	帰属	ピークの有無	
		低曝露 (1~2 L)	高曝露 (5~7 L)
1427 ~1438	$\rho(\text{CH}_3)$	○	○
2914 ~2934	$\nu_s(\text{CH}_3)$	○	○
2957	$\nu_{as}(\text{CH}_3)$	×	○
3008	$\nu(=\text{CH})$	×	○

図 2 : 2-ブテンの IRAS スペクトル

表 1 : IRAS スペクトルで観測されたピーク

図 2 および表 1 から、シスおよびトランス-2-ブテンでは観測される振動モードが異なることが分かる。また β ピークのみが現れる曝露量では $\nu(=\text{CH})$ と $\nu(\text{C}=\text{C})$ の振動モードが見えないのに対して、α ピークが出現する曝露量では両モードが観測される。これらのことから、β および α ピークはそれぞれ σ および π 結合によって表面に吸着した状態に対応すると考えられる。

さらに、吸着したトランス-2-ブテンを昇温脱離させた場合ならびに基板温度 400 °C でトランス-2-ブテンを曝露した場合において脱水素化反応が起きることも確認できた。

シス-2-ブテンおよびトランス-2-ブテンの吸着状態や反応性の違いについては、講演においてより詳細に議論する。

[1] T. Makino, M. Okada, A. Kokalj, J. Phys. Chem. C 118 (2014) 27436.

[2] W. M. Haynes “CRC Handbook of Chemistry and Physics, 95th Edition” CRC press (2014).

物理吸着系単分子層を利用するナノケーブルの構築 (1)

ポリジアセチレンーポリアセチレン交互系

(東京農工大院工¹, 東京農工大工², 北里大理³) ○奥田 昌平¹, Elian Permatasari², 山崎 俊弥¹,猪野 貴士¹, 菊地 健太¹, 尾崎 弘行¹, 遠藤 理¹, 尾池 秀章¹, 長谷川 真士³, 真崎 康博³

Construction of nanocables using physisorbed monolayers. (1) An alternate system of polydiacetylene and polyacetylene (Grad. Sch. Engin., Tokyo Univ. Agric. & Technol.¹, Fac. Engin., Tokyo Univ. Agric. & Technol.², Sch. Sci., Kitasato Univ.³)
 ○Shohei Okuda¹, Elian Permatasari², Shunya Yamazaki¹, Takashi Ino¹, Kenta Kikuchi¹, Hiroyuki Ozaki¹, Osamu Endo¹,
 Hideaki Oike¹, Masashi Hasegawa³, and Yasuhiro Mazaki³

共役ポリマーは様々なデバイスに用いられ、配線材料としても検討されているが、ポリマーナノワイヤの特性は化学式のみでは決まらず立体構造 (立体配置・配座) にも依存する。薄膜の光電子分光によるポリマーの電子構造の検討例は多数あるものの、下地の荒さや不純物の影響を避け難く、多くの場合立体構造が揃っていない試料に対してスペクトルが得られてきた。また、実際の置換基を有するポリマーに対する第一原理計算は極めて少なかった [1]。われわれは、立体構造が規定された共役鎖 [2] とそのような共役鎖の配列である“ナノケーブル (NC)”の構築と微視的構造の解明を目指している。

NC 構築法は、UHV 下・低温のグラファイト (0001) 面に物理吸着させた 17,19-hexatriacontadiyne (HTDY) の単分子層 (図 1a₁) において、アルキル (R) 鎖の並びをポリジアセチレン (PD) で架橋し、帯状の炭素ネットワーク (a₂) に変換する反応 [3,4] と関連がある。a₂ は高度規則性を有するが配座異性が存在し [2,5]、室温では異性化が進行する [6]。異性化を抑制するとともに電子構造の制御因子を増やすには、R 鎖を複数の共役鎖で架橋すればよい。共役鎖が PD の場合 (b; NC_{PD})、ポリアセチレン (PA) の場合 (c; NC_{PA}) に加え、PD と PA を交互に配列した場合 (d₂; NC_{PD/PA}) を比較し、電子構造の共役鎖の種類・本数・間隔 (= R 鎖長) 依存性を検討したい。化学構造が比較的単純な NC_{PD} と NC_{PA} の構築には厄介な単分子層反応が必要であり、現在モノマーの合成を進めている。NC_{PD/PA} の方は過去に準安定励起原子電子分光と大気に曝した後の STM 観察で生成を確認しており [7,8]、“分子を共有結合で結んだ最初の 2 次元ポリマー単一層”とされるが [9]、成膜分子 1,15,17,31-dotriacontatetrayne (DTTY) (d₁) の反応性が原因で生成反応とその前後の構造には多くの謎が残されている。この NC_{PD/PA} を用いて 3 種の鎖がもたらす周期構造と PD・PA に強制される特異な上部価電子構造の検討を行った。

図 2 に 210 K のグラファイト基板に形成した DTTY 単分子層の He* (2³S, 19.82 eV) 準安定励起原子電子スペクトル (MAES) とその UV 照射による変化を示す。図 3 に周期的境界条件を課して BLYP / 6-31G レベルで構造最適化し、B3LYP / 6-31G レベルで算出した NC_{PD/PA} のバンド構造、NC_{PD/PA} と DTTY の状態密度 (DOS) と両者の差分 ΔDOS、26 h 照射後と照射前の UPS の差分 ΔUPS を示す。UV 照射前

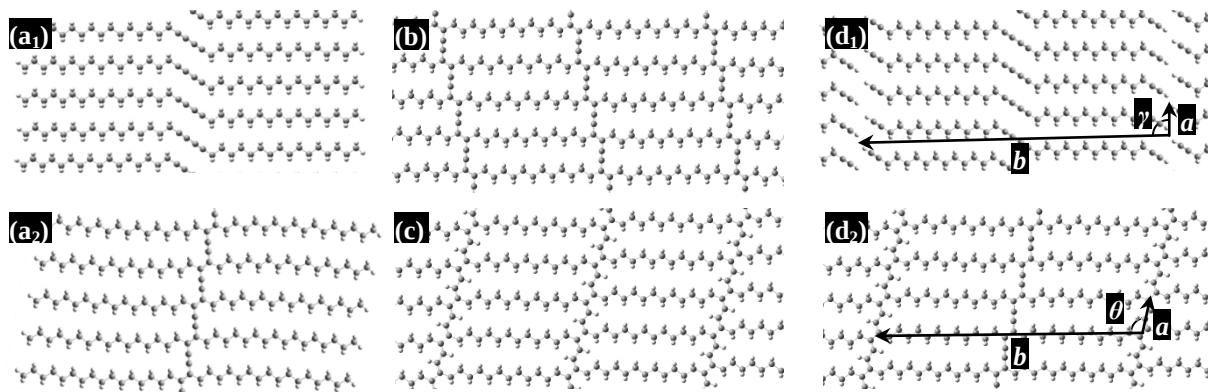


図 1 HTDY 単分子層 (a₁)、帯状ネットワーク (a₂)、(b) NC_{PD}、(c) NC_{PA}、(d₁) DTTY 単分子層、(d₂) NC_{PD/PA}。

の MAES は炭素骨格に垂直な方向に大きく広がる R 鎖の擬 π ($p\pi$) $\cdot\sigma_{2p}$ 軌道に基づくバンド $R_1 \cdot R_2$ が flat-on 配向に特有の強度分布 [2] を示し、高 E_k 領域にはジアセチレン (D) $\cdot$ アセチレン (A) の $\pi^\perp$ 軌道に基づくバンド $D_a^\perp \cdot A_{a,b}^\perp$ とバンド R_1 に重なったバンド $D_b^\perp$ がみられる。UV 照射により $\pi^\perp$ バンドが次第に潰れ、共役鎖の形成に伴う軌道エネルギーの分裂を示すが、バンド $R_1 \cdot R_2$ が強調されたままであり、flat-on 配向が保たれたまま重合が進行することを示す。

Δ UPS より得られるイオン化ポテンシャルの閾値 $I_p^{\text{th}} = 4.3$ eV は、共役鎖が膜面に露出しているにもかかわらず、未ドーブの無置換 PA (バルク) の $I_p^{\text{th}} = 5.24$ eV [10] より著しく小さく、図 1 の a_2 に対する 5.0 eV [2] よりも小さい。DTTY では D の反結合性 $\pi^\perp$ ($\pi_a^\perp$) 軌道が A の $\pi_a^\perp$ 軌道より不安定であり、 $\text{NC}_{\text{PD/PA}}$ における $\text{D}\pi_a^\perp$ バンドの幅は $\text{A}\pi_a^\perp$ バンドの幅より大きいにもかかわらず、前者の頂上のエネルギー $-\varepsilon^{\text{T}}$ (PD) は後者のそれ ε^{T} (PA) よりも低く、 $\text{NC}_{\text{PD/PA}}$ の HOMO が PA 性であることは注目に値する。 $\text{NC}_{\text{PD}} \cdot \text{NC}_{\text{PA}}$ に対する計算から ε^{T} (PD) $< \varepsilon^{\text{T}}$ (NC_{PD}) $< \varepsilon^{\text{T}}$ (NC_{PA}) $< \varepsilon^{\text{T}}$ (PA) が得られ、PA 単独でも NC 構造をとれば PA 性バンドのエネルギーが不安定化すること、PD $\cdot$ PA の両者の共存によりそれぞれさらに安定化・不安定化することを示す。

図 4 に DTTY 単分子層 (i)、蒸着時に熱的に (生じた活性種から) 生成した $\text{NC}_{\text{PD/PA}}$ (ii)、UV 照射で生成した $\text{NC}_{\text{PD/PA}}$ (iii) の STM 像を、表に各像の FFT から得た DTTY 単分子層の格子と $\text{NC}_{\text{PD/PA}}$ の周期、構造最適化計算による $\text{NC}_{\text{PD/PA}}$ の周期を示す。(i) の明線のうち HTDY 単分子層の STM 像 [5] の明線に似ている方 (赤) が D、他方 (青) が A の並びに対応すると思われ、 $|a|$ の値は [5] の場合と同じであるため、D は HTDY 様の充填を示すと考えられる。 $\text{NC}_{\text{PD/PA}}$ の周期に対する実験結果は計算結果と矛盾しない。熱重合体 (ii) では平行に走る明線のコントラストが 4 本ごとに変わり、その解析から $\text{NC}_{\text{PD/PA}}$ の周期 a 、 b とグラファイトの格子 a_g 、 b_g との間の特殊な整合関係、 $5a = 9.09 a_g + 2 b_g$ 、 $2b = -13.9 a_g + 33 b_g$ を得たが、これは UV 重合体に対して観測した関係 [8] と同一ではない。

表 STM 像の FFT から得た DTTY 単分子層の格子と $\text{NC}_{\text{PD/PA}}$ の周期、構造最適化計算による $\text{NC}_{\text{PD/PA}}$ の周期。

		$ a /\text{nm}$	$ b /\text{nm}$	
DTTY	(i)	0.47	4.2	$\gamma = 95^\circ$
$\text{NC}_{\text{PD/PA}}$	(ii)	0.50	3.5	$\theta = 105^\circ$
	(iii)	0.50	3.7	104°
	calcd	0.50	3.6	104°

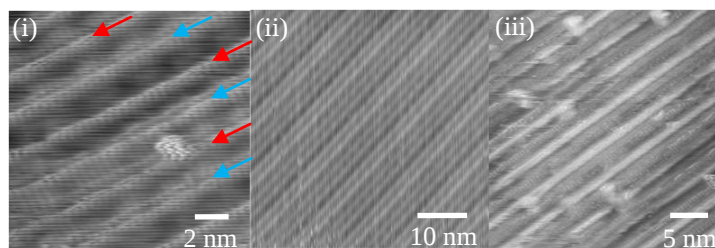


図 4 DTTY 単分子層 (i) と熱的に生成した $\text{NC}_{\text{PD/PA}}$ (ii) および UV 照射で生成した $\text{NC}_{\text{PD/PA}}$ (iii) の STM 像。

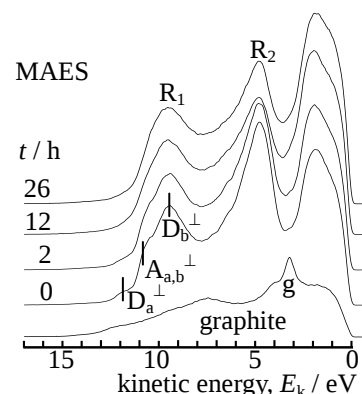


図 2 グラファイト (0001) 面上の DTTY 単分子層 (210 K) の MAES の UV 照射時間 t 依存性。

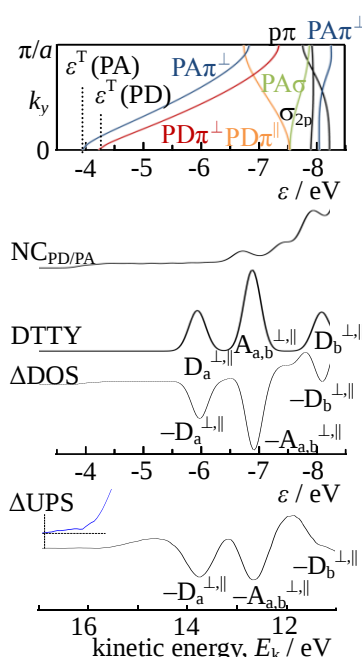


図 3 $\text{NC}_{\text{PD/PA}}$ のバンド構造、 $\text{NC}_{\text{PD/PA}}$ と DTTY の DOS およびその差分 Δ DOS、26 h の UV 照射前後の UPS の差分 Δ UPS。

- [1] M. Suhara et al., *J. Phys. Chem. C*, **115**, 9518 (2011). [2] S. Yamazaki et al., *J. Phys. Chem. C*, **117**, 2121 (2013). [3] H. Ozaki, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **76**, 377 (1995). [4] H. Ozaki et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 5596 (1995). [5] O. Endo et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 9894 (2004). [6] O. Endo et al., *e-J. Surf. Sci. Nanotech.*, **3**, 407 (2005). [7] H. Ozaki et al., *J. Chem. Phys.*, **103**, 1226 (1995). [8] T. Takami et al., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **36**, 2755 (1997). [9] J. W. Colson et al., *Nature Chem.*, **5**, 453 (2013). [10] J. Tanaka et al., *J. Phys. (Paris) Colloq.*, **44**, C3-279 (1983).

金(111)電極表面におけるアルキル鎖の可逆的吸脱着

Reversible adsorption and desorption of alkyl chains on a Au(111) electrode

(東京農工大¹、千葉大²、KEK-PF³)○遠藤 理¹、中村 将志²、雨宮 健太³、尾崎 弘行¹

[序] 長鎖アルキル基をもつ有機化合物は電極の機能化やナノ粒子の保護基として利用されている。保護基として利用する分子膜の吸脱着制御は、金属表面の露出制御による反応促進や、ナノ粒子の凝集制御のために重要である。金(111)面に S-Au 結合により化学吸着したアルカンチオール(self-organized monolayer, SAM)では、還元反応による分子脱離過程が知られている[1]。一方、アルキル鎖を横たえて物理吸着した直鎖アルカンはイオンとの交換反応により吸脱着する[2]。分子中央に硫黄を含む長鎖スルフィドは、金(111)面において低吸着量時に直鎖アルカンと同様のラメラ構造からなる SAM を形成するため[3]、アルカンと同様の吸脱着制御が可能であると考えられる。本研究では金(111)面におけるジオクタデシルスルフィド($(C_{18}H_{37})_2S$, DOS)の単分子層の電位依存吸脱着、およびその銅のアンダーポテンシャル電析(UPD)過程に与える影響を、サイクリックボルタンメトリ(CV)および in-situ 赤外反射吸収分光(IRAS)によって解析した。

[実験] 金(111)単結晶を水素バーナーでアニールし、不活性雰囲気下で冷却した後 DOS または *n*-ヘキサトリアコンタン($n-C_{36}H_{74}$, HTC)のヘキサン溶液に浸し単分子層を形成させた。その後純ヘキサンでリンスし、1 mM $CuSO_4 + 0.5$ M H_2SO_4 水溶液中で CV および IRAS 測定を行った。IRAS 測定は日本分光の FTIR-4700 で MCT 検出器を用い、表面垂直な p 偏光をフッ化カルシウムを介して表面に 80°以上の入射角で照射し行った。

[結果と考察] 図 1 に 1 mM $CuSO_4 + 0.5$ M H_2SO_4 水溶液中における Au(111)と HTC、DOS 修飾 Au(111)電極の CV を示す。Au(111)電極における銅の UPD 過程は 2 段階で起こり、第 1 段階で銅は被覆率 2/3 ML で被覆率 1/3 ML の硫酸イオンとともに $\sqrt{3} \times \sqrt{3} R30^\circ$ ハニカム構造を形成する[4]。さらに低電位に掃引すると第 2 段階で銅 1 ML が形成される。高電位側では表面に硫酸イオンが吸着し、 $\sqrt{3} \times \sqrt{7}$ 構造を形成する。DOS 修飾 Au(111)電極では銅 UPD の第 1 段階が還元方向で抑制されていることが分かる。一方、HTC 修飾 Au(111)電極では Au(111)電極からの変化は小さい。

図 2 に 1 mM $CuSO_4 + 0.5$ M H_2SO_4 水溶液中における DOS 修飾 Au(111)電極の in-situ IRAS スペクトルの(a)CH 伸縮振動領域および(b)SO 伸縮振動領域を示す。参照電位は -0.15 V とした。正電位側へ掃引すると硫酸が吸着し、 SO_3 非対称伸縮振動に帰属される吸収バンドが 1180 cm^{-1} 付近に現れる。ピーク波数の電位シフトをプロットしたものが図 3 である。プロットが Au(111)電極および HTC 修飾電極とほぼ重なることから、これらの電位において硫酸イオンが Au(111)表面に直接吸着していると考えられる。一方 CH 伸縮振動領域において 2908 cm^{-1} にピークを持つ吸収バンドが下向きに観測されている。このバンドはアルキル鎖が Au(111)表面に炭素骨格面を基板に平行にして吸着した結果(flat-on 配向)CH 対称伸縮モード ν_s と非対称伸縮モード ν_{as} が decouple して生じた CH 伸縮振動のうち表面反対方向を向いた振動 CH_{distal} に帰属される[5]。バンドが下向きに観測されていることから、ゼロ電荷電位付近である参照電位ではアルキル鎖が Au(111)表面に flat-on 配向で吸着しているが、高電位側で表面から脱離したことを示している。HTC では他に 2922 cm^{-1} と 2850 cm^{-1}

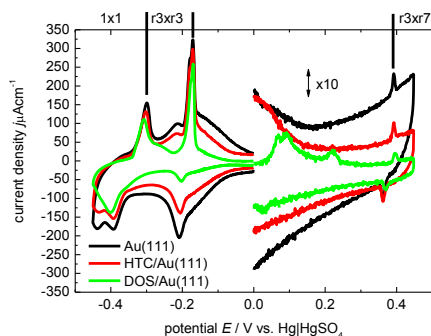


図 1。1 mM CuSO₄+0.5 M H₂SO₄ 水溶液中における Au(111)(黒線)、HTC(赤線)、DOS(緑線)修飾 Au(111)電極の CV。50 mV/s。

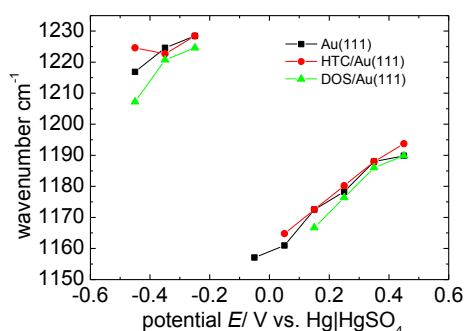


図 3。硫酸イオンの SO₃ 非対称伸縮振動モードの波数の電位依存。

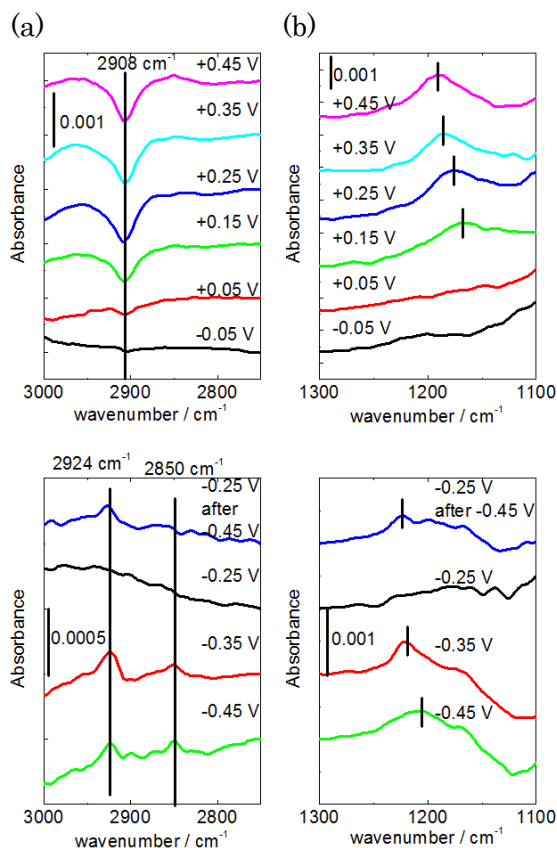


図 2。1 mM CuSO₄+0.5 M H₂SO₄ 水溶液中における DOS 修飾 Au(111)電極の in-situ IRAS スペクトルの(a)CH 伸縮振動領域および(b)SO 伸縮振動領域。

にそれぞれ ν_{as} および ν_s に帰属されるバンドが上向きに観測された[2]。これは、表面から脱離した HTC 分子が IRAS の検出範囲内に、炭素骨格面をやや傾けた配向で存在していることを示している。一方 DOS のアルキル鎖は脱離後基板表面に鎖を垂直に向ける配向に変化し、IRAS の選択則によってバンドが消失したと考えられる。鎖長の短い直鎖アルカンでも脱離後に下向きのバンドのみ観測された。これらの変化はすべて可逆であった。一方低電位側のスペクトルでは 1220 cm⁻¹ 付近に銅に吸着した硫酸の SO₃ 伸縮に帰属されるバンド[6]が上向きに観測されている。-0.25 V ではこの吸収は電位を-0.45 V に掃引した後にのみ観測されており、CV の結果と同様 DOS が UPD の第 1 段階を抑制していることを示している。CH 伸縮振動領域では 2925 cm⁻¹ と 2850 cm⁻¹ の ν_{as} および ν_s に帰属される上向きバンドが観測されており、界面で脱離後のアルキル鎖が高電位側と異なる配向をとっていることを示唆している。DOS が UPD の第 1 段階のみ抑制するのは、中央の硫黄原子と金表面との相互作用により、分子が安定化しているためと考えられる。

【参考文献】

- [1] T. Kakiuchi et al., *Langmuir* **18**(2002)5231. [2] O. Endo et al., *J. Phys. Chem. C* **112**(2008)17336. [3] J. Noh et al., *J. Phys. Chem. B* **104**(2000)7411. [4] M. Nakamura et al., *Surf. Sci.* **514** (2002) 227. [5] M. Yamamoto et al., *J. Phys. Chem. B* **104**(2000)7363. [6] M. Futamata *Chem. Phys. Lett.* **333**(2001)337.

アルカリ溶液中における Au(111)電極の表面酸化

(千葉大院工) ○中村将志, 加藤賢, 中島陽, 星永宏

Surface Oxidation of Au(111) Electrode in Alkaline Solution

(Chiba University) ○M. Nakamura, K. Kato, Y. Nakajima, N. Hoshi

【序】電極-電解液界面には電気二重層が形成されている。電極表面と強く吸着するイオンは内部ヘルムホルツ面(IHP)と呼ばれる吸着層となり、溶媒和されたイオンは外部ヘルムホルツ面(OHP)と呼ばれる界面近傍層に存在する。OHP については、X 線回折法により種々の電極界面の構造が明らかになってきた。電極反応は、電極材料、表面構造、イオンや分子の吸着に依存することが知られているが、OHP イオン種も反応活性に影響を及ぼす。アルカリ溶液中の Pt(111)電極では、Cs⁺や K⁺を含む電解質溶液より Li⁺や Na⁺が酸素還元反応やアルコール酸化反応を強く阻害する[1]。IR 測定から LiOH 中では PtOH を形成するが、CsOH 中では PtOH を形成せず PtO に酸化されることがわかった。このように OHP イオンによる電極反応の阻害は、異なる酸化過程を経由することに起因する[2]。

Au は電極反応には不活性な金属として知られているが、アルカリ溶液中ではアルコール酸化や酸素還元反応を活性化する。しかし、電極反応や表面の酸化過程における OHP イオン種の影響については分かっていない。Au 酸化物の研究は、表面増強ラマン散乱による研究が数多くある。最近では、ナノ微粒子を用いることにより単結晶基板にも展開されている[3]。本研究では Au(111)電極上におけるアルコール酸化反応のアルカリ金属イオン依存性を調べ、さらに表面酸化過程を表面 X 線回折(SXD)および赤外反射吸収分光(IRAS)を用いて観測した。

【実験方法】 SXD 測定は KEK/PF BL4C の多軸回折計を用いた。IRAS 測定では 600 cm⁻¹まで測定するために、ZnSe プリズムおよび広帯域 MCT 検出器を使用した。プリズムの溶解による電極表面の汚染を防ぐためにプリズムをポリプロピレンフィルムで覆い溶解を防止した。測定には電位変調法を利用した赤外分光(SNIFTIRS)を用い、参照電位は 0.1 V(RHE)とした。

【結果と考察】 図 1 に 2.5 M CH₃OH を含む 0.1 M LiOH および CsOH 中における Au(111)電極のボルタモグラムを示す。1.1 V(RHE)付近の酸化電流はメタノール酸化によるものであり、アルカリ金属イオンに依存していない。同様にエタノール酸化反応でもアルカリ金属イオンの依存性はなく Pt(111)電極とは異なる結果であった。図 2 に 0.1 M LiOH 溶液中における IRAS スペクトルを示す。LiOH 中では 0.7 V 以

上で 940 cm^{-1} 付近にバンドが現れた。このバンドは重水中において同位体シフトしており、Au 表面に吸着した OH の AuOH 変角振動(δ_{AuOH})に帰属できる。 1630 cm^{-1} の下向きのバンドは参照電位で吸着している水分子の $\delta_{\text{H}_2\text{O}}$ 、 1450 cm^{-1} 付近のシャープなバンドはプリズムを覆っている高分子フィルムの影響である。 0.1 M CsOH 中での Au(111) の IRAS 測定においても同様に δ_{AuOH} が 0.7 V 以上で観測された。したがって、Pt 電極の酸化過程と異なり、Au 電極ではアルカリ金属イオンに依存せず AuOH を形成している。

Pt(111)では、表面酸化に伴う表面の凹凸がアルカリ金属イオンで大きく異なった。そこで Au(111)についても SXD により表面原子層の緩和や原子占有率を決定した。 1.3 V(RHE) 以下では、電極電位変化に伴う表面緩和が観測されたが、アルカリ金属イオンによる違いはみられなかった。しかし、 1.4 V(RHE) では、CsOH 溶液中において表面 Au 層の占有率が大きく低下した。よって 1.4 V 以上ではアルカリ金属イオンが表面酸化に強く影響を及ぼすことが分かった。

【参考文献】

- [1] D. Strmcnik, K. Kodama, D. Vliet, J. Greely, V. R. Stamenkovic, N. M. Markovic, *Nat. Chem.* **1**, 466 (2009).
- [2] M. Nakamura, Y. Nakajima, N. Hoshi, H. Tajiri, O. Sakata, *ChemPhysChem* **14**, 2426 (2013).
- [3] U. Zhumaev, A. V. Rudenv, J. F. Li, A. Kuzume, T. H. Vu, T. Wandlowski, *Electrochim. Acta* **112**, 853 (2013).

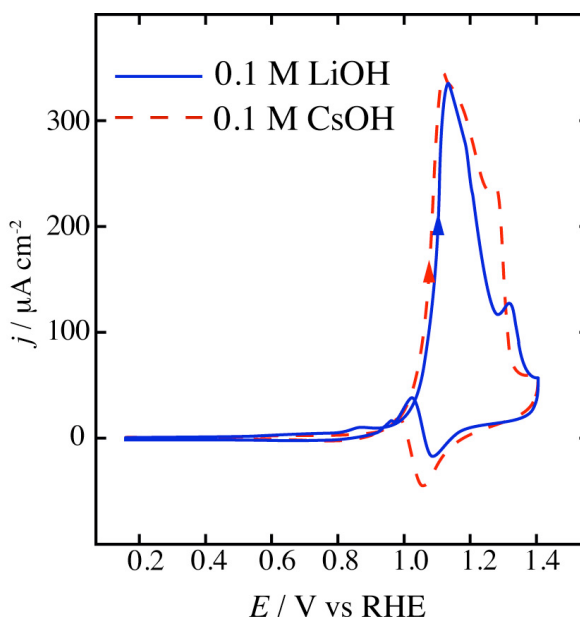


図1 $2.5\text{ M CH}_3\text{OH}$ を含む溶液中における Au(111)のボルタモグラム

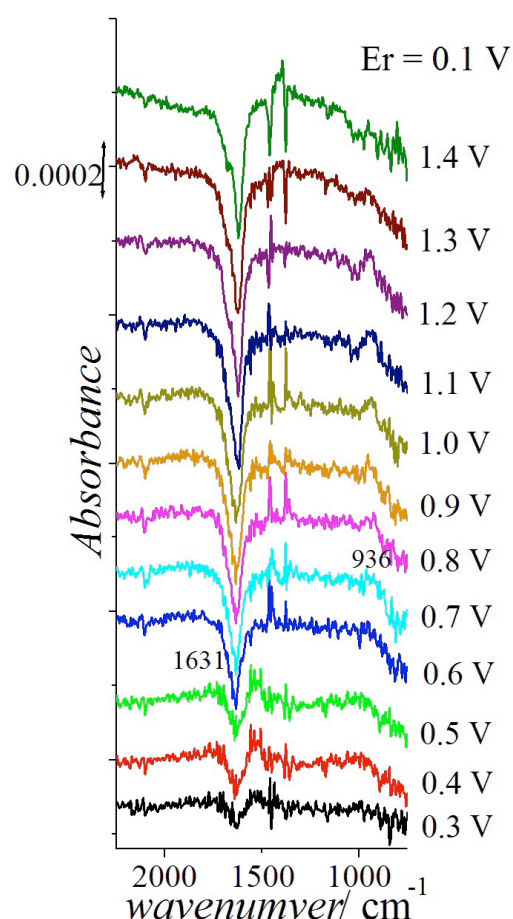


図2 0.1 M LiOH 溶液中における Au(111)の IRAS

1C15

表面 X 線回折による酸素還元高活性な Pt 合金単結晶電極の実構造決定：

Pt₃Co(331)電極

(千葉大院工) ○星 永宏, 木原洋平, 中村将志

Real surface structure of Pt alloy single crystal electrode determined by surface X-ray diffraction: Pt₃Co(331)

(Chiba University) ○N. Hoshi, Y. Kihara, M. Nakamura

【序】 燃料電池の空気極では酸素還元反応(ORR: $O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$)が起こる。ORR の活性化障壁が大きいいため、電極触媒に大量の Pt が使用されている。燃料電池の普及のためには、ORR 活性を上げて、高価で資源量が限られている Pt の使用量を削減することが最重要課題である。

ORR は電極表面構造によって活性が鋭敏に変化する。Pt 高指数面を用いて表面構造を系統的に変化させた研究では、(111)テラスエッジの存在が ORR を活性化することが明らかとなっている[1]。Pt₃Ni や Pt₃Co の Pt 合金は Pt よりも高い ORR 活性を示す[2]ため、これらの高指数面も Pt より高活性であるが、面依存性は Pt と異なる[3,4](**図 1**)。例えば、Pt₃Co の $n(111)-(111)$ 系列(n はテラス原子列数)の ORR 面積比活性 j_k はステップ原子密度 d_s に対して単調に増大するのに対し、 $n(111)-(100)$ 系列では $n=9$ で極大値を示す[4]。Pt 合金の ORR 活性には内部層の Pt と卑金属の比が重要とする報告がある[5]。しかし、Pt 合金単結晶電極の実構造が電気化学環境下で決定されているのは基本指数面だけで[6]、高指数面の実構造を電気化学環境下で決定した例はない。そのため、Pt 合金高指数面の ORR 活性化因子を未だに解明できていない。この研究では、Pt₃Co 合金で最大の ORR 活性を示す Pt₃Co(331) = 3(111)-(111) 電極の実構造を表面 X 線回折(SXD)で決定した。

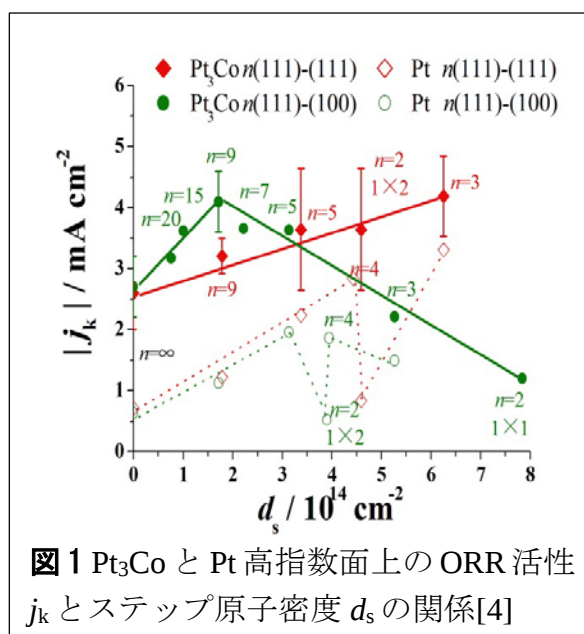
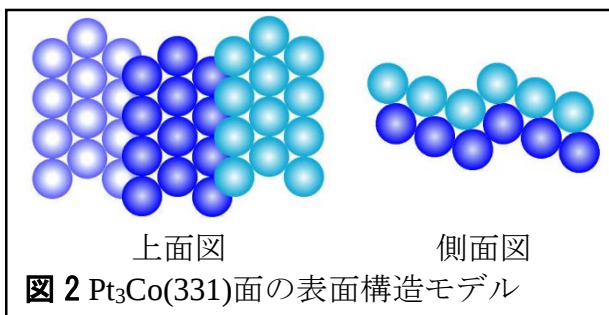


図 1 Pt₃Co と Pt 高指数面上の ORR 活性 j_k とステップ原子密度 d_s の関係[4]

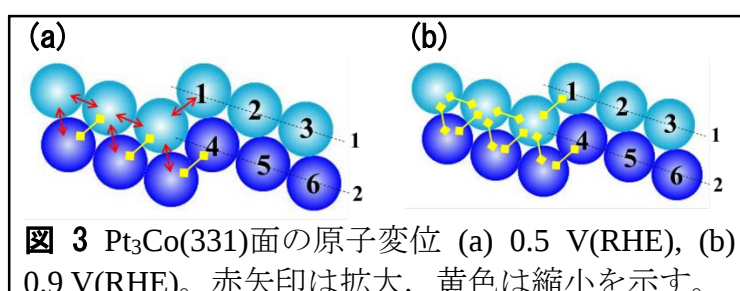
【実験】 SXD は SPring-8 の BL13XU で測定した。電解液には 0.1 M 過塩素酸を用い、測定電位は電気二重層領域の 0.5 V(RHE)と ORR 活性の評価電位の 0.9 V(RHE)に設定した。

【結果と考察】 SXD の CTR は(1×1)構造モデルを使って再現できたため、Pt₃Co(331)の表面は Pt(331)と同様に再配列していない[7]。Pt₃Co(331)-(1×1)の表面構造モデルの

一部を図 2 に示す。モデルの単位格子は最表面から 7 層目までとした。最表面は全て Pt 原子で覆われた Pt-Skin としている。この構造モデルを用いて、電子密度をフィッティングパラメータとして 2 層目以下の Pt と Co の原子存在比を解析した。その結果、表面第 2 層の Pt 原子は 0.5 V(RHE) では 60% なのに対して、0.9 V(RHE) では 45% に低下した。0.9 V(RHE) では、バルク層の Co 原子が表面付近へ拡散してくるためと考えられる。これにより、表面第 2 層の Co 原子の割合が増加し、最表面の Pt 原子との相互作用が大きくなり、ORR 活性が増大したと考えられる。



表面第 2 層までを構成する 6 原子に図 3 の側面図のように番号を付け、原子間の距離を解析した。0.5 V(RHE) では最表面と第 2 層との層間隔がバルク層よりも拡大し、特にステップ部分で原子の変位が大きかった(図 3)。



この変位は電極表面への水分子の吸着に起因すると考えられる。一方、0.9 V(RHE) では、最表面と第 2 層の層間隔だけでなく、全ての原子間距離が縮小した。これは、0.9 V(RHE) で原子半径の小さい Co 原子が第二層に増加し、表面の Pt 原子が面内方向に引かれる力が強くなることを示す。これらの結果は、Pt-M 合金電極における ORR 活性の向上要因が、Pt の圧縮歪みによって引き起こされる d-band center のシフトであることを支持する[8]。

【謝辞】 本研究は、NEDO「固体高分子形燃料電池実用化推進技術開発／基盤技術開発／低白金化技術」の委託を受けて実施された。

【文献】

- [1] N. Hoshi, M. Nakamura, A. Hitotsuyanagi, *Electrochim. Acta* **112**, 899 (2013).
- [2] T. Toda, H. Igarashi, M. Watanabe, *J. Electrochem. Soc.* **145**, 4185 (1998).
- [3] T. Rurigaki, A. Hitotsuyanagi, M. Nakamura, N. Sakai, N. Hoshi, *J. Electroanal. Chem.* **716**, 58 (2014).
- [4] Y. Takesue, M. Nakamura, N. Hoshi, *Phys.Chem.Chem.Phys.* **16**, 13774 (2014).
- [5] T. Wadayama, H. Yoshida, K. Ogawa, N. Todoroki, Y. Yamada, K. Miyamoto, Y. Iijima, T. Sugawara, *J. Phys. Chem. C* **115**, 18589 (2011).
- [6] V. R. Stamenkovic, B. Fowler, B. S. Mun, G. Wang, P. N. Ross, C. A. Lucas, N. M. Markovic, *Science* **315**, 493 (2007).
- [7] N. Hoshi, M. Nakamura, O. Sakata, A. Nakahara, K. Naito, H. Ogata, *Langmuir* **27**, 4236 (2011).
- [8] B. Hammer, J. K. Nørskov, *Adv. Catal.* **45**, 71 (2000).

遠紫外分光法によるアルミナ表面上の液体水分子の
電子遷移と水素結合に関する研究

(関西学院大学理工) ○後藤 剛喜、尾崎 幸洋

First electronic transition of liquid water adsorbed on an alumina surface
studied by far-ultraviolet spectroscopy

(School of Science and Technology, Kwansei Gakuin University)

○Takeyoshi Goto, Yukihiro Ozaki

序論

液体水分子の第一電子遷移($\tilde{A} \leftarrow \tilde{X}$, 図 1)の吸収バンドは遠紫外(FUV, 120–200 nm)波長領域に観測される。水分子の $\tilde{A} \leftarrow \tilde{X}$ 遷移は酸素原子上の非結合性電子対の励起であるため、水の液体としての特性(水素結合構造、水和、 H^+ 跳躍など)の変化を強く反映する。しかし液体水分子の $\tilde{A} \leftarrow \tilde{X}$ バンドの吸収は非常に強い(吸収係数: $\sim 10^5 \text{ cm}^{-1}$ at 150 nm)、FUV スペクトルを測定することは困難であった。我々は減衰全反射法(ATR)を用いた FUV 分光光度計を開発し[1]、純水や様々な水溶液の FUV スペクトルの測定から、水分子の $\tilde{A} \leftarrow \tilde{X}$ 遷移の特徴を明らかにしてきた[2, 3]。しかし波長の短い FUV 光の ATR 法では、プリズム(アルミナ製)から水溶液相へのプローブ光電場の浸みだし長(d_p)は数十 nm と非常に短いため、測定した ATR-FUV スペクトルにはバルク水に加え、アルミナプリズムの表面の影響を強く受けた界面水の $\tilde{A} \leftarrow \tilde{X}$ 遷移が大きく寄与している。そこで本研究では、多角入射 ATR-FUV 分光法で液体水分子の入射角に対するスペクトル変化を検討し、バルク水と界面水の $\tilde{A} \leftarrow \tilde{X}$ 遷移の検討を行った[5]。

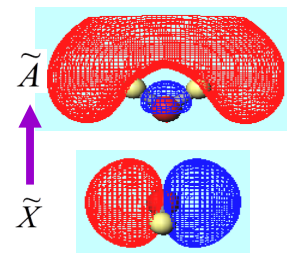


Figure 1. $\tilde{A} \leftarrow \tilde{X}$ transition of a water molecule.

実験と解析

実験系の概略図を図 2 に示す。純水(比抵抗: $\sim 18.2 \text{ M}\Omega\text{cm}$, TOC: $\sim 3 \text{ ppb}$)の ATR-FUV スペクトル(140–200 nm)を入射角 $58\text{--}72^\circ$ 、温度 $25.0 \pm 1.0^\circ\text{C}$ で測定した。反射プリズムに用いたアルミナには、試料面の結晶面方位が R 面、表面粗度(R_a)は $\sim 5 \text{ \AA}$ であるものを用いた。入射角に対応する d_p 値は $25\text{--}19 \text{ nm}$ と算出した。参照スペクトルの試料には窒素ガスを用いた。測定した ATR スペクトルから Kramers-Kronig 変換で各入射角の吸収係数スペクトル(α : 光路長 1 cm あたりの吸光度)を決定した。そして Lambert 則に基づき、界面相の厚み $0.5\text{--}3 \text{ nm}$ を初期値として界面相とバルク相それぞれの FUV スペクトルの最適解をフィッティングで決定した。

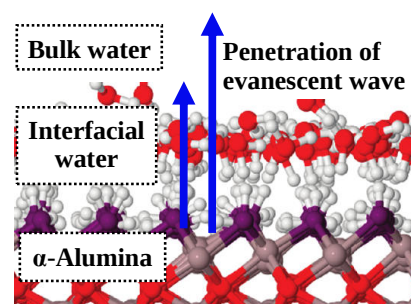


Figure 2. Schematic of the present experiment with a MD snapshot.[4]

結果と考察

図 3 に測定した純水の多角入射スペクトルを示す。入射角が 58 度から 72 度へ大きくなると $\tilde{A} \leftarrow \tilde{X}$ バンドは 0.07 eV 高エネルギーシフトし、吸収係数が約 20% 大きくなった。このスペクトル変化は、入射角が大きくなると近接電場の浸み出し長が短くなり、バルク相のスペクトルへの寄与が小さくなることに由来する。ゆえに広角方向へのスペクトル変化の特徴(高エネルギーシフト、吸収係数の上昇)は界面水分子の $\tilde{A} \leftarrow \tilde{X}$ 遷移を反映している。

図 4 に多角入射スペクトルを線形分解して決定したバルク相と界面相の FUV スペクトルを、文献[6]で報告されている氷状態(六方晶系(I_h)とアモルファス)のスペクトルを重ねて示す。フィッティングの最適解で決定された界面の厚みは 2 nm であった。2 相の $\tilde{A} \leftarrow \tilde{X}$ バンドの形状は大きく異なり、バルク相のピークトップは 8.37 eV($\alpha: 1.81 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$)、界面相では 8.63 eV($6.89 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$)であった。界面相の $\tilde{A} \leftarrow \tilde{X}$ バンドが液体状態のバルク相よりも氷状態に近いことから、界面相では氷のように強い水素結合構造が形成されていると考えられる。また界面相の $\tilde{A} \leftarrow \tilde{X}$ バンドには、バルク相と氷状態のバンドには見られない長波長側への裾の広がり観測された。この吸収裾の広がり、水分子クラスターの量子化学計算の結果[7]から、水素結合が弱いダングリング構造の遷移に対応している。つまり、界面相の FUV スペクトルから、アルミナ-水界面には 2 種類の水素結合構造(氷構造とダングリング構造)が存在していると分かった。

アルミナ表面の疎水性メカニズムは、界面相に 2 種類の水素結合構造が存在することで説明が出来る。アルミナ表面の水酸基の pK_a は 2–11 と非常に多様で、ゼロ電荷点である中性条件であっても部分電荷があることから、親水的であることが期待されるが、実際のアルミナ表面の濡れは疎水的である。この疎水性は、アルミナ表面上の第一水和層が表面及び層内で非常に強く水素結合しているが、その層上の水分子とは殆どしないことに由来するモデルが、理論計算で提案されている[8, 9]。界面相の FUV スペクトルに 2 種類の水素結合構造(氷構造とダングリング構造)が観測されたことはこの理論モデルを支持する結果であり、アルミナ表面の疎水性に関する分子論的なメカニズムが FUV 分光法で示された。

References

- [1] Higashi, N.; Ikehata, A.; Ozaki, Y. *Rev. Sci. Instrum.* **2007**, *78*, 103107.
- [2] Ikehata, A.; Higashi, N.; Ozaki, Y. *J. Chem. Phys.* **2008**, *129*, 234510.
- [3] Goto, T.; Ikehata, A.; Morisawa, Y.; Higashi, N.; Ozaki, Y. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 8097–8104.
- [4] Argyris, D.; Ho, T.; Cole, D. R.; Striolo, A. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 2038–2046.
- [5] Goto, T.; Ikehata, A.; Morisawa, Y.; Ozaki, Y. *J. Phys. Chem. Lett.* **2015**, *6*, 1022–1026.
- [6] Seki, M.; Kobayashi, K.; Nakahara, J. *J. Phys. Soc. Jpn.* **1981**, *50*, 2643–2648.
- [7] Cabral do Couto, P.; Chipman, D. M. *J. Chem. Phys.* **2012**, *137*, 184301.
- [8] Wang, C.; Wen, B.; Tu, Y.; Wan, R.; Fang, H. *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 11679–11684.
- [9] Lützenkirchen, J.; Zimmermann, R.; Preocanin, T.; Filby, A.; Kupcik, T.; Küttner, D.; Abdelmonem, A.; Schild, D.; Rabung, T.; Plaschke, M.; Brandenstein, F.; Werner, C.; Geckeis, H. *Adv. Colloid Interface Sci.* **2010**, *157*, 61–74.

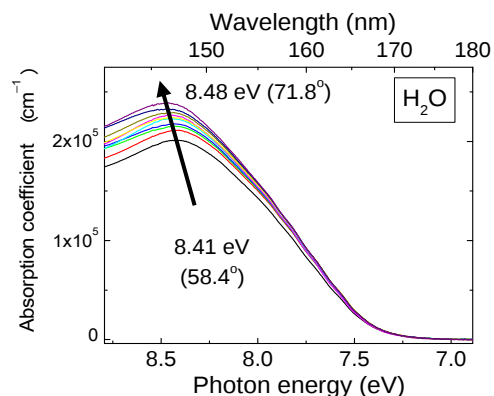


Figure 3. Far-ultraviolet absorption spectra of liquid water with various incident angles.

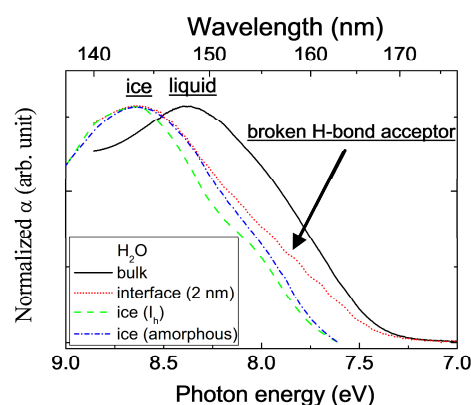


Figure 4. Normalized $\tilde{A} \leftarrow \tilde{X}$ bands of bulk and interfacial water in the liquid state determined by the present experiment and those of hexagonal and amorphous ice states [6].

超微細酸素気泡の溶存形態に対する塩効果 (筑波大学数理物質系) ○西村 賢宣、新井 達郎

Salt effect on solvation behaviors of oxygen nanobubbles
(University of Tsukuba) ○Yoshinobu Nishimura, Tatsuo Arai

【序】 水を入れたカラムの底で微細気泡を発生させると、気泡の上昇に伴って融合を生じ、最終的に大気に放出される。この気泡の融合は特定の無機イオンの存在によって阻害されることが報告されており[1]、臨界融合濃度(CCC)を定義することによって定量的な議論されている。気泡の融合に働く相互作用は分散力に基づいているとされ、理論的に解釈するために Lifshitz-Hamaker 定数について検討されてきているが十分な説明は未だになされていない[2]。そこで演者らは残存している溶存酸素濃度の経時変化に着目して実験を行い、酸素超微細気泡発生装置停止後、溶存酸素濃度は大きく分けて3つの段階(P1, P2, P3)を示すことを見いだした [3]。このとき、P1 と P2 に関しては、0.5 M NaCl_{aq} と 0.4 M KCl_{aq} では違いは観測されなかったが、P3 においては顕著な差が確認され、溶存酸素濃度の減少に関する寿命が NaCl_{aq} のほうが KCl_{aq} のほぼ2倍となる結果が得られた (Fig. 1)。今回、無機塩として $\text{MgCl}_{2\text{aq}}$ を使って実験し、 NaCl_{aq} と KCl_{aq} とは全く異なる溶存酸素の経時変化を見いだしたので、報告する。

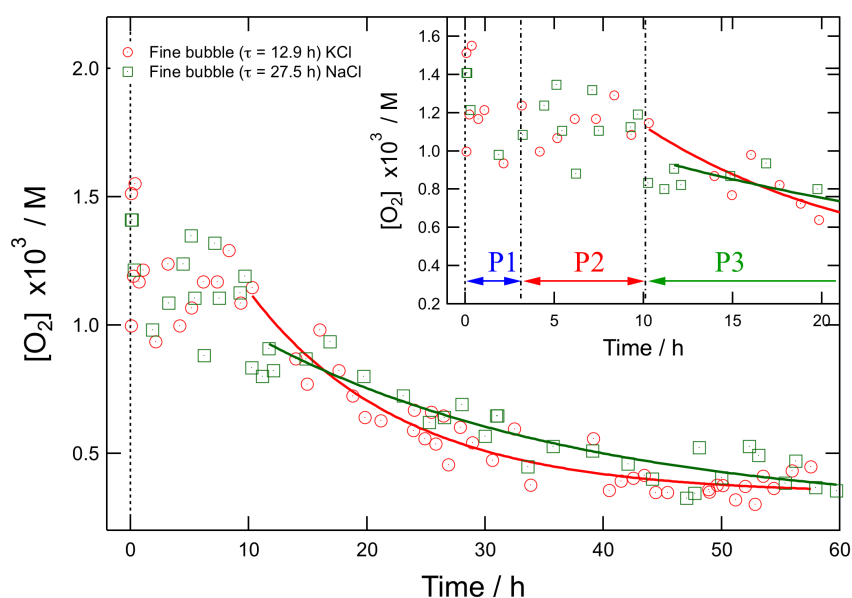


Fig. 1. NaCl and KCl effect on changes in $[\text{O}_2]$ as a function of elapsed time.

【実験】 超微細気泡発生装置(MA5S, アスプ製)を用いて酸素の気泡を発生させ、 EY^{2-} を含む水溶液中に導入した。この試料の入ったセルは大気中に開放しており、過渡吸収測定装置を使って EY^{2-} の励起三重項状態(${}^3\text{EY}^{2-*}$)の寿命を観測し、酸素の水中における拡散律速速度定数から溶存酸素濃度を決定した。

【結果】 Fig. 1に示すように、0.5 M NaCl_{aq} と0.4 M KCl_{aq} では溶存酸素濃度減少過程は3つの区分に明確に分類することができたが、 $\text{MgCl}_{2\text{aq}}$ ではそのような経時変化を認めることはできず、周期的な濃度変化が観測された(Fig. 2)。その減少過程は指数関数によって解析することができ、0.05 M および 0.5 M ではそれぞれ、30 時間および 144 時間の寿命を与えた。また、周期についてもシミュレーションをしたところ、これは濃度にはほとんど依存せず 0.015hr^{-1} となったが、振幅には濃度依存性があり、低濃度の時のほうが大きな振幅となった。

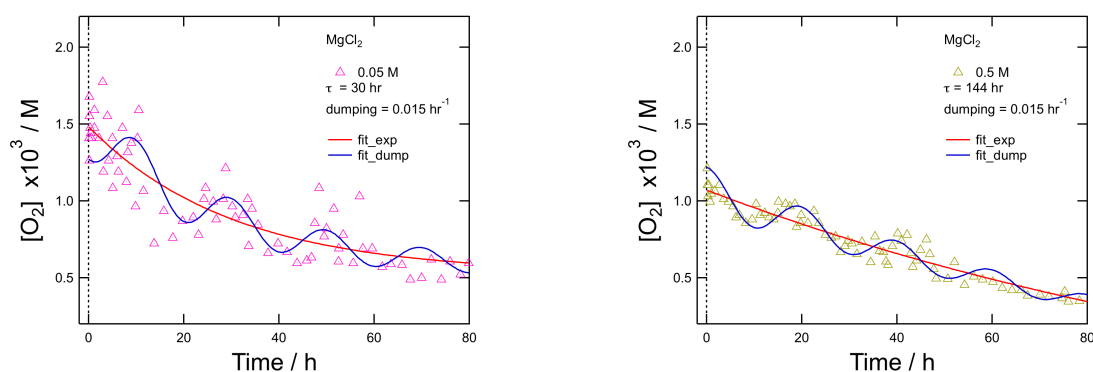


Fig. 2. MgCl_2 effect on changes in $[\text{O}_2]$ as a function of elapsed time.

【考察】 $\text{MgCl}_{2\text{aq}}$ が NaCl_{aq} と KCl_{aq} と異なる点として、超微細気泡発生装置を停止した直後の濃度変化に大きな差が見られることである。 NaCl_{aq} と KCl_{aq} では30分以内に大きく濃度が減少するが、 $\text{MgCl}_{2\text{aq}}$ にはそのような変化は観測されず、細かな周期的な変化が見られた。これは溶存酸素が大気中へ放出される時に、無機塩との相互作用が大きな役割を果たすことを意味しており、酸素の超微細気泡の表面は負に帯電しているという報告を考慮すると[4]、2価の陽イオンとなる $\text{MgCl}_{2\text{aq}}$ では酸素超微細気泡との相互作用が大きくなり、大気への放出速度を抑制しているとも考えられ、高濃度のほうがより抑制していることから支持される。一方、周期については濃度依存性が見られなかったことから、超微細気泡の形態変化に関係していることを示唆している。

[1] V. S. J. Craig, B. W. Ninham and R. M. Pashley, *Nature*, **364** (1993) 317-319.

[2] M. Firouzi and A.V. Nguyen, *Minerals Eng.*, **58** (2014) 108-112.

[3] <http://dx.doi.org/10.5857/RCP.2013.2.3.72>.

[4] M. Takahashi, *J. Phys. Chem. B.*, **190** (2005) 21858-21864.

水の気液界面における疎水性分子の溶解度

(京都大院・理*, 岡山大院・理**) ○阿部紀遥*, 墨智成**, 甲賀研一郎**

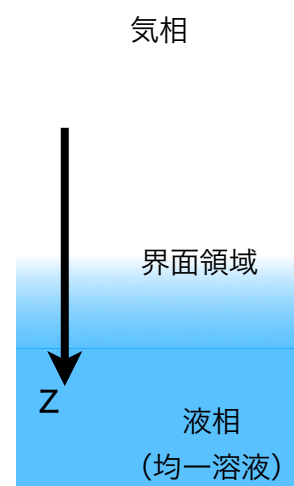
Solubility of hydrophobic molecules in the liquid-vapor interface of water

(Kyoto Univ.*, Okayama Univ.***) ○Kiharu Abe*, Tomonari Sumi**, and Kenichiro Koga**

【序論】炭化水素や希ガスなど非極性分子の水への溶解度は非常に小さく、温度が上がるとさらに減少する（疎水性溶媒和）。これら2つの傾向は溶媒和に伴う配置エントロピーの減少を意味し、溶質分子の存在により水が何らかの秩序化を起こすとして注目を集めた。溶質分子周囲の水分子がクラスレート状の構造をつくるという説明もあるが、その妥当性については現在も議論が続く。また水中の2つの疎水性分子の間には、溶媒である水分子を介した実効引力が働くことが知られている（疎水性相互作用）。これは水中でタンパク質が構造を維持するのに欠かせない効果である。

上の議論では溶質が均一な水中にあることが前提である。しかし現実の多くの系では溶質分子を取り巻く環境は非常に不均一性が高く、均一系での描像は必ずしも当てはまらない。ここでは右図のような水の平坦な気液界面を考える。界面領域では水の局所密度は界面に垂直な軸 (z) に沿って変化し、液相側の奥深い領域は均一溶液に対応する。実験では分光学的手法により界面領域の分子を選択的に検出できる。和周波発生法などの非線形分光法は気液界面付近の水分子が z 軸に対し特定の配向をとりやすいことを示した[1]。X線光電子分光法は界面領域での成分組成や濃度の空間分布を同定する手段として注目される[2]。

界面での疎水性溶媒和の議論は十分とは言えない。そもそも溶解度の温度依存性が解明されていないためである。本研究では分子シミュレーションを用い、水の気液界面でのメタンの局所溶解度を位置 z と温度の関数として計算した。注目すべきは、均一溶液での溶解度の温度依存性が不均一な界面領域でも保たれるのかどうかである。今回の計算では水の界面構造が溶解度の位置依存性と密接に関係することも明らかとなった。



【理論・計算手法】均一溶液での溶解度は溶液中の溶質密度を気相での密度 ρ_A^{gas} で割ったもの（オストワルド吸収係数）で評価される。これにならい、界面系での局所溶解度を $\Sigma(z) = \rho_A(z)/\rho_A^{\text{gas}}$ で定義する。ここで $\rho_A(z)$ は位置 z での溶質の局所数密度である。定義より $\Sigma(z)$ は気相では1、液相ではオストワルド吸収係数と一致する。無限希釈の気液共存系での自由度は1なので、 $\Sigma(z)$ は温度 T だけで定まる。 $\Sigma(z)$ は次のように計算した。まず水分子だけで温度体積一定の分子動力学（MD）シミュレーションを行い、気液共存の配置集団を生成する。得られた各配置の任意の点にメタン分子一個を挿入し、それに伴うポテンシャルエネルギー変化 U を計算する。 z 一定で挿入すれば、 $\exp(-U/kT)$ の平均がその z での Σ を与える（テスト粒子理論）。MDシミュレーションからは溶媒の密度プロファイル $\rho_B(z)$ も得た。水分子間の相互作用はTIP4P/2005ポテンシャル、水-メタン間の相互作用はLennard-Jonesポテンシャルとした。

【結果と考察】図1に水の局所数密度 ρ_B の位置依存性を示す。横軸は界面に垂直な z 軸で、ギブズ分割面を $z=0$ 、気相側を $z<0$ 、液相側を $z>0$ としている。 ρ_B は $z<-1$ nm および $z>1.5$ nm では一定値をとり、それぞれ気相および液相での溶媒密度に対応する。溶媒密度が大きく変化するのは $z=-0.5$ nm から 0.5 nm の間で、温度が低いほど変化は急激になる。243 K から 313 K の液相側で見られる $\rho_B(z)$ の

振動（図1の拡大図）は水の表面が層状構造を持つことを示唆する。243 Kは過冷却温度だが、シミュレーションの間液相領域は凝固していないことを確認した。 $\rho_B(z)$ の振動は温度が上がると弱まり、353 K以上では明白な振動は見られなかった。

つづいてメタンの局所溶解度 $\Sigma(z)$ を自然対数で示す（図2）。気相側（ $z < 0$ ）では $\Sigma > 1$ 、つまりメタンの局所密度はバルク気相での密度よりも高い。特に $\Sigma(z)$ の極大はメタンの界面吸着を表す。これらは均一メタン水溶液での溶解度が非常に小さいのと対照的である。ところがギブズ界面からわずか0.5 nm液相側へ進む間に、溶解度は20倍以上減少する。 $z > 1$ nmでの Σ はほぼ一定で、同じ温度・溶媒密度のバルク溶液での計算結果と一致した。低い温度では $\Sigma(z)$ の極小も確認された。 $\Sigma(z)$ の極小が現れる温度では $\rho_B(z)$ の振動も見られ、どちらも温度が下がるほどより顕著になる。したがって溶解度の極小位置の存在は水の層状構造に起因すると考えられる。

界面領域での溶解度の温度依存性を評価するため、一定の位置 z での Σ の温度依存性を調べた。均一溶液と結果が一致する領域（ $z > 1$ nm）ではもちろん、 $z = -0.5$ nmから $z = 1$ nmの界面領域においても、 Σ が温度とともに減少することが確認された。このように疎水性溶媒和に特徴的な溶解度の傾向は、不均一な界面領域でも維持されることが明らかとなった。

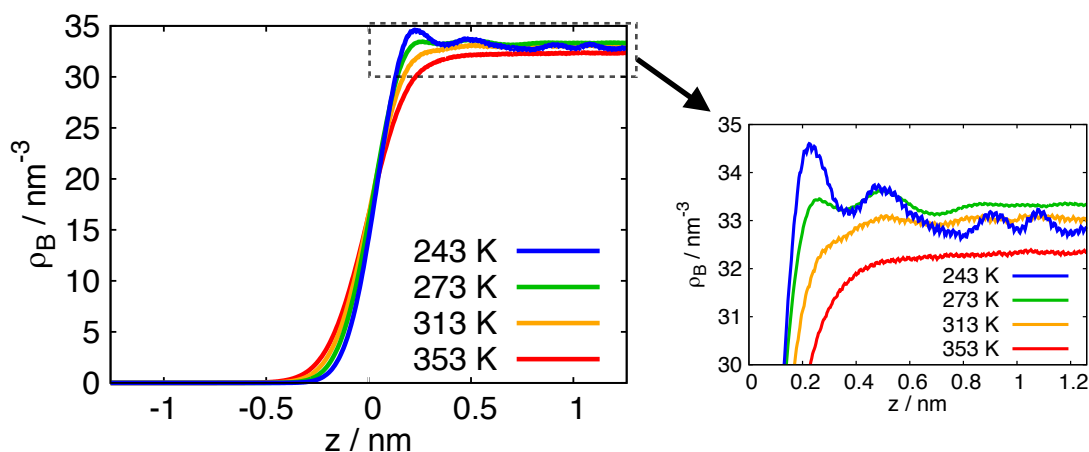


図1：溶媒（水）の密度プロファイル（ $\rho_B(z)$ ）。 z は界面に垂直な座標軸で $z = 0$ をギブズ分割面、 $z < 0$ を気相側、 $z > 0$ を液相側としている。 $\rho_B(z)$ は $[z - 0.05\sigma, z + 0.05\sigma]$ での水分子の平均数密度として計算した（ただし $\sigma = 0.31589$ nmはTIP4P/2005水モデルのLennard-Jones直径）。右側は点線部分の拡大図。

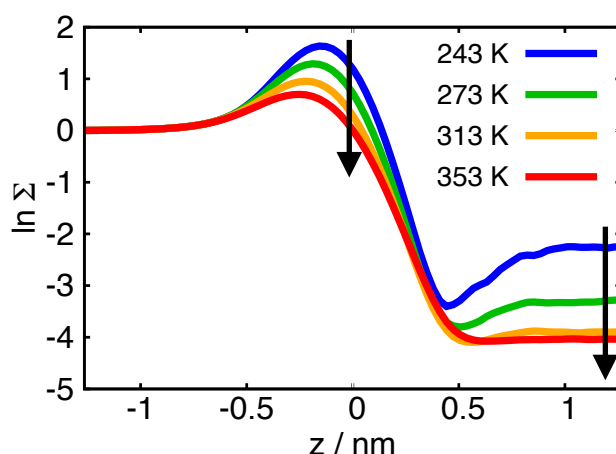


図2：メタンの局所溶解度（ $\Sigma(z)$ ）の自然対数。矢印は、 z 一定で Σ が温度とともに減少する様子を示す。

【参考文献】

- [1] C-S. Tian and Y. R. Shen, *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 2790 (2009).
- [2] S. Ghosal, J. C. Hemminger, H. Bluhm, B. S. Mun, E. L. D. Hebenstreit, G. Ketteler, D. F. Ogletree, F. G. Requejo, and M. Salmeron, *Science*, **307**, 563 (2005).

光分解反応に連動した自己駆動油滴ダイナミクス

(神奈川大理*, 豊田理研**) ○鈴木健太郎*, 中山直之*, 菅原正**,

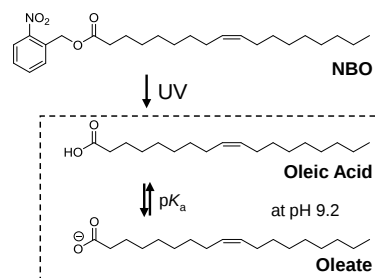
Self-driven Motion of Oil-droplet Accompanied by Photo-chemical Reaction

(Kanagawa Univ.*, Toyota Phys. Chem. Res.**)

Kentaro Suzuki*, Nakayama Naoyuki*, Tadashi Sugawara*,**

【序】自らの内部で起こる化学反応を利用した分子集合体の示す「動き」は、生命現象に普遍的に見られるだけでなく、新しい物性現象としても近年注目を集めている。我々は、表面を界面活性剤で覆われた、o/w エマルション中の油滴が、その表面や内部での化学反応を利用して自ら動きを作り出す現象について研究を行ってきた[1]。一般に、自走性油滴の駆動力は、油滴表面の表面張力の勾配に基づくマランゴニ効果に起因する。もし、この表面張力の勾配の原因となる化学反応を、外的刺激で制御することができれば、従来にない刺激応答型の自走性油滴の構築が期待される。

そこで本研究では、化学反応を引き起こす外的刺激としての紫外線に応答する油滴駆動系の構築を目指し、オレイン酸のケージド化合物である、オレイン酸 2-ニトロベンジル(NBO)を合成した。疎水性分子 NBO は、紫外線による光分解反応によって、オレイン酸を与え、さらに、オレイン酸は塩基性水中では酸解離平衡により界面活性のあるオレートへと変化する。従って、塩基性水中で形成された NBO を主成分とする油滴に、紫外線照射することでその表面張力を任意に変化させ、さらにそれに連動した「動き」を引き出せるものと期待される。



【実験】高純度オレイン酸(99%以上)より合成した NBO に、界面活性剤としてのオレイン酸を 2%(v/v)加えた油状物 1 μL を、pH 測定用標準ホウ酸ナトリウム緩衝液(pH 9.2) 1 mL に加え、ボルテックスミキサーで数十秒間振盪することで、直径 100 μL 程度の油滴を含む分散液(o/w エマルション)を得た。この分散液を封入したガラスプレパラートを光学顕微鏡ステージに置き、サンプル側方より紫外線 (中心波長 365nm, 照度 30 - 100 mW/cm^2)を照射し、その前後の挙動について直接顕微鏡観察した。

【結果】プレパラートに封入された油滴分散液中の NBO の光分解反応の効率を、UV スペクトルのピーク($\lambda = 255 \text{ nm}$)の減衰から求めた(Fig. 1)。照度 30-100 mW/cm^2 の紫外線を用いた場合、少なくとも照射直後から数分の間は、照射時間に比例した光分解反応が進行することが確認された。また、その際の反応速度は、照度依存性を示し、2 %/min (30 mW/cm^2)、4 %/min (50 mW/cm^2)、10 %/min (100 mW/cm^2)と見積もられた。

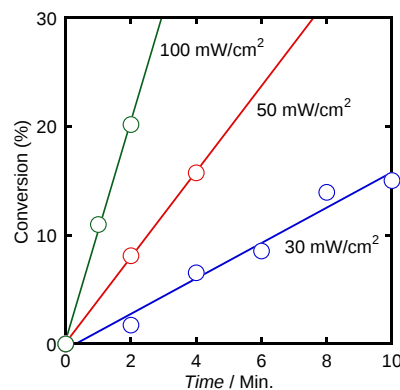


Fig. 1 UV スペクトルより求めた NBO 光分解率の時間依存性

油滴に紫外線を照射した際の変化を顕微鏡観察した(Fig. 2 挿入図)。直径 100 μm の油滴に紫外線(30 mW/cm^2)を照射したところ、照射開始直後から約 100 秒までの間は、油滴内部や周辺の水相に緩やかな流れが確認されるものの、油滴の位置はほとんど変化しなかった(Fig. 2)。照射時間が 100 秒を超えると、油滴は明確な直線運動を開始した。なおこの遅延時間は、試料ごとに異なる。直線運動は、少なくとも十分間以上持続可能であるが、紫外線照射をやめると速やかに静止した。照射後静止した油滴に紫外線を再照射すると、再び運動を開始する。その際、再照射までの時間を十分長く置いた場合は、一回目と同様遅延のある運動が確認されたが、30 秒以内に再照射した場合は遅延なく運動が再開された。運動の開始と再開は、複数回繰り返すことができた。また、油滴の進行方向は、常に紫外線源に近づく方向に限られた。従って、紫外線照射中、あるいは照射後に、光源の位置を変化させることで、油滴の運動方向を任意に変えることができる。これらの性質を利用することで、油滴にさまざまな軌跡を描かせるられる(Fig. 3)。

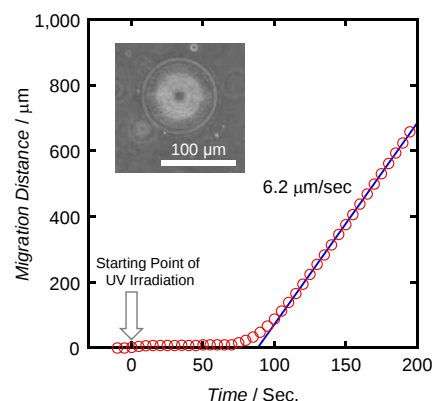


Fig. 2 紫外線照射により移動する油滴の移動距離の時間変化

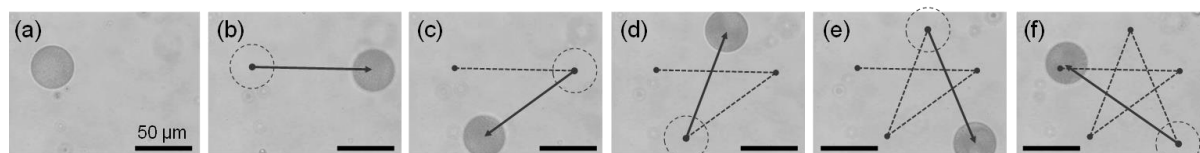


Fig. 3 紫外線光源位置のハンドマニピュレーションによる油滴運動の制御の例

【考察】、紫外線照射中、NBO 油滴が指向性の高い「正の走光性」を示す理由は、球形の油滴に照射された紫外線が、光源に近い側のほど効率的に光分解反応を起こすためであると考えられる(Fig. 4)。これにより、光源に近い側ほど光分解反応に伴うオレイン酸の生成は多くなり、表面張力がより低下

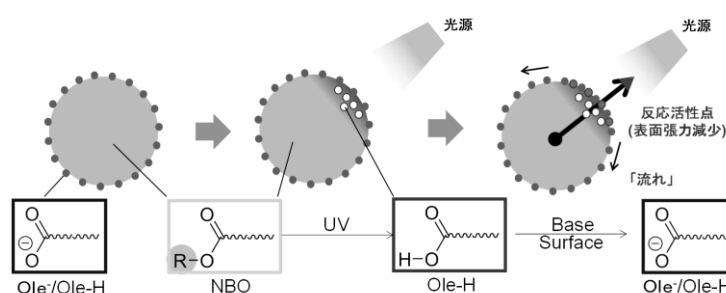


Fig. 4 正の走光性のある油滴の運動の推定機構

する。この機構により出現する表面張力の勾配は、照射面を上流とする水の流れを生み出し(マランゴニ効果)、油滴自体を光源側に押し出すため、正の走光性のある運動が誘起される。一方で、紫外線照射後運動開始までの遅延時間が存在することは、これだけでは説明できない。詳細な機構は明確ではないが、紫外線照射終了後に油滴の移動が停止しても、油滴の内部流はしばらく継続するため、それが持続している間はマランゴニ流が再開しやすいことが理由として考えられる。

参考文献

- 1) M.M. Hanczyc, T. Toyota, T. Sugawara *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **129**, 9386-9391 (2007); T. Toyota, T. Sugawara *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 5012-5013 (2009); K. Suzuki, T. Toyota, K. Takakura, T. Sugawara, *Chem. Lett.* **38**, 1010-1015 (2009) [Highlight Review].

大気中および生体中で起こる界面ラジカル反応機構の解明

(京大・白眉¹, 京大・生存研²) 江波進一^{1,2}

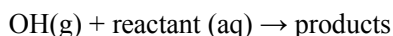
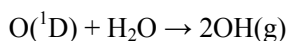
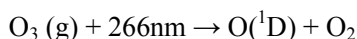
Interfacial radical reactions in the atmosphere and living system

(The Hakubi Center, Kyoto Univ.¹, RISH, Kyoto Univ.²) Shinichi Enami^{1,2}

[序] 大気エアロゾルは気相のヒドロキシルラジカル(OH ラジカル)との反応によって常に変質している。この不均一な反応が起こる「場」は空気—大気エアロゾルの気液境界相である。気液境界相はその他の媒体とは本質的に異質な媒体である。例えば、気液境界相では特定のイオンが濃縮されて存在し、そこでの反応速度は液中と比較して 10^3 倍以上促進される例も報告されている¹。大気エアロゾルの表面積をグローバルで換算すると地表の総面積の 100 倍以上にもなり、その膨大かつ未知の反応場への理解は重要である。

一方、人間が PM2.5 やオゾンなどの大気汚染物質を吸い込むと肺の表面に OH ラジカルが発生することが知られている²。我々の肺は厚さ約 100nm の肺上皮被覆液(ELF)で守られている。ELF にはグルタチオンなどの抗酸化物質のほか、界面活性タンパク質(SP)が含まれている。これらの化合物が大気汚染物質の吸引により発生する OH ラジカルとどのように反応し、その機能が失活しているかはよくわかっていない。本研究では新規質量分析法に光分解用レーザーを組み合わせた界面光ラジカル反応のその場計測手法を用いて、大気エアロゾル表面、および肺の表面で起こる OH ラジカルによる不均一反応の研究を行った。

[実験] 水のマイクロジェットを作り、オゾンと水蒸気を含む混合ガスを放射する。同時にパルスレーザー光を照射することによって OH ラジカルをその場で発生させ、空気/マイクロジェットの気液界面でラジカル反応を起こす。



空気/マイクロジェットの気液界面でラジカル反応が起きた後、マイクロジェットはすぐにネブライザーガスによって分解し、マイクロメートル以下のサイズの微小液滴となり、最終的に気相にイオンを放出する(図 1)。その過程でマイクロジェットの

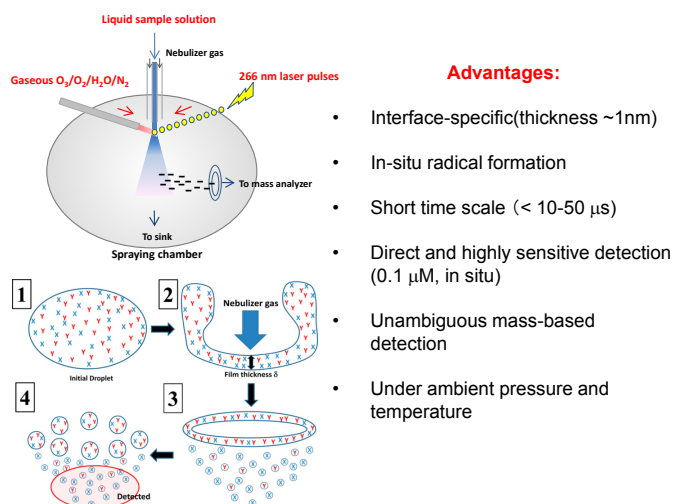


図 1 Schematic diagram of present experimental setup, the mechanism of ion detection from a droplet, and the advantages of the technique.

気液界面に存在する反応物・生成物のイオンが質量分析法で検出される³。本手法を用いて、大気エアロゾルの主成分であるジカルボン酸（液）と OH ラジカル（気）、また ELF 中に含まれるペプチド（液）と OH ラジカル（気）の不均一反応の研究を行った。

[結果と考察] ジカルボン酸 $\text{HOOC-R}_n\text{-COOH}$ ($n = 0-6$) と気相の OH ラジカルとの不均一反応研究を行った結果、OH ラジカルは水の最表面に付着し、 $\text{HOOC-R}_n\text{-COOH}$ と気液界面において反応し、ペロキシラジカル($\text{ROO}\cdot$)中間体を生成することが明らかになった (図 2)⁴。

$\text{ROO}\cdot$ は非常に速い ($k > 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) 自己反応によってアルコールとカルボニル、過酸化物、そして炭素鎖が一つ短くなった新たなジカルボン酸を生成することを見出した。またシュウ酸($n = 0$)やマロン酸($n = 1$)などの分子量の小さいジカルボン酸は親水性であることから気体の OH ラジカルによる酸化を受けにくいことがわかった。この新しく得られた知見によって、分子量の小さいジカルボン酸が大気エアロゾルに蓄積されていく現象が説明できるようになった。

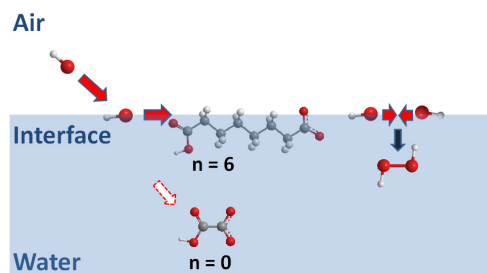


図 2 Mechanism of the reaction of $\text{HOOC-R}_n\text{-COOH}$ with OH at the air-water interface.

また ELF 中に含まれる各種ペプチド(還元型グルタチオン、酸化型グルタチオン、界面活性タンパク質 SP-B₁₋₂₅)と気相の OH ラジカルとの不均一反応研究を行った結果、気液界面に生成するスルフェン酸中間体を直接検出することに成功した。気液界面では H 原子の引き抜き反応よりも OH 付加反応が優勢であることを示唆している。スルフェン酸中間体はジスルフィド結合を結ぶため、大気汚染物質を吸引したときに ELF に生成する OH ラジカルによってペプチド本来の機能が失われている可能性がある。

[参考文献]

- (1) Enami, S.; Sakamoto, Y.; Colussi, A. J. Fenton chemistry at aqueous interfaces. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2014**, *111*, 623-628.
- (2) Charrier, J. G.; Anastasio, C. Impacts of antioxidants on hydroxyl radical production from individual and mixed transition metals in a surrogate lung fluid. *Atmos. Environ.* **2011**, *45*, 7555-7562.
- (3) Enami, S.; Hoffmann, M. R.; Colussi, A. J. In Situ Mass Spectrometric Detection of Interfacial Intermediates in the Oxidation of RCOOH(aq) by Gas-Phase OH-Radicals *J. Phys. Chem. A* **2014**, *118*, 4130-4137.
- (4) Enami, S.; Hoffmann, M. R.; Colussi, A. J. Stepwise Oxidation of Aqueous Dicarboxylic Acids by Gas-Phase OH Radicals. *J. Phys. Chem. Lett.* **2015**, 527-534.