

3B02

近接場非線形 CD イメージングによる金ナノロッドにおける局所光学活性の観測
(分子研¹, 総研大²) ○西山 嘉男¹, 成島 哲也^{1,2}, 岡本 裕巳^{1,2}

Local optical activity of gold nanorods by near-field nonlinear CD imaging
(Institute for Molecular Science¹, The Graduate Univ. for Advanced Studies²)

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

[序] 貴金属ナノ構造はプラズモン励起が関与することによって、近傍のナノスケールの空間に光を閉じ込め、局所的に増強した光電場を発生させる。一方、近年ではこの局所的な光電場が円二色性 (CD) のようなキラル光学的な性質からも注目を集めている。プラズモン励起によって強くねじれた光電場が局所的に発生しうることが理論的に指摘されているだけでなく[1]、プラズモン共鳴を利用することで分子のキラル光学測定においても検出感度が向上したという実験的報告もなされている[2]。

そのようなプラズモンのキラル光学的な特性を理解し、さらに活用する上では、金属ナノ構造における局所的な光学活性を特徴づけることは重要であり、その基盤となるナノ計測手法の確立も不可欠である。これまで、我々の研究グループでは近接場光学顕微鏡 (SNOM) と CD 測定を組み合わせたナノ CD イメージング測定を実現し、金ナノ構造における局所的な光学活性の特徴を明らかにしてきた[3,4]。一方、非線形光学信号を検出する近接場イメージング測定 (=近接場二光子励起イメージング測定) はプラズモン共鳴の空間構造を可視化する上で強力な手法となっており[5]、新たなナノ CD イメージング測定法への展開が可能である。本研究では、金の二光子誘起発光 (TPI-PL) の検出による近接場非線形 CD イメージング測定を金ナノロッドに適用し、ロッドの縦プラズモン共鳴を励起した際の局所的な光学活性を観測した結果を報告する。

[実験] 本研究で用いた近接場非線形 CD イメージング測定では、開口照射型の SNOM において左もしくは右円偏光の近接場光パルスを交互に照射することで試料を局所的に励起し、その後に生じる TPI-PL (500–650 nm) を検出する。そのために、励起光源として波長可変チタンサファイアレーザー (波長 680–1080 nm, スペクトル幅<5 nm) の狭帯域フェムト秒パルスを用い、SNOM 直前に置かれた半波長板および 1/4 波長板により照射パルスの偏光を制御した。また、実験試料として長さの異なる 2 つの金ナノロッド a, b を電子線描画法により作成した。サイズはロッド a : 長さ 120 nm, 幅 60 nm, 厚さ 20 nm, ロッド b : 長さ 240 nm, 幅 70 nm, 厚さ 20 nm であった。

[結果・考察] 長さの短い金ナノロッド a は波長 820 nm 近傍に双極子プラズモン共鳴を示し、その空間構造はロッドの長軸方向に沿った直線偏光パルスで共鳴励起した際の二光子励起像で確認される (図 1(a))。励起パルスの偏光特性を変化させた二光子励起像を得

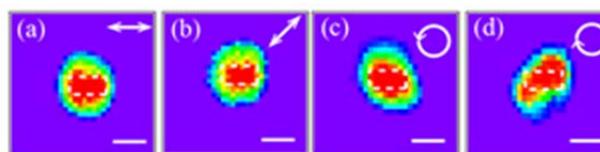


図 1 金ナノロッド a における近接場二光子励起像。励起波長は 820nm。偏光はそれぞれ(a) ロッドの長軸に沿った直線偏光、(b) 45° 偏光、(c) 左円偏光、(d) 右円偏光。点線はロッドの概形。スケールバーは 100 nm。

たところ、直線偏光時には偏光方向を回転させてもその空間的な特徴が変化しなかった。一方、円偏光照射時にはロッドの軸に対しパターンが傾き、左右円偏光でその傾きは逆であった。(図 1(b-d))。また、ロッド b において二次のプラズモン共鳴を励起したときの二光子励起像においても、同様に円偏光時にはパターンの傾きが観測された (図 2)。試料上の各点における左右円偏光照射時の TPI-PL 強度の差から非対称性因子 g を以下で定義される式(1)で得ることによって、近接場非線形 CD 像を得た (I_{LCP} および I_{RCP} はそれぞれ左円偏光、右円偏光パルス照射時の TPI-PL 強度)。

$$g = 2 \frac{I_{LCP} - I_{RCP}}{I_{LCP} + I_{RCP}} \quad (1)$$

その結果、得られた非線形 CD 像はロッド a, b において二光子励起像における発光強度の極大点近傍で、極大点を中心としたほぼ点対称な分布を示した (図 3)。電磁気学シミュレーションに基づいて評価した金ナノロッド近傍の局所的な光電場のキラル特性は同様の空間分布を示しており、観測された CD 像が長方形の縦プラズモンモードのキラルな特性に由来することを示している。

以上の結果より、本研究で実施した近接場非線形 CD イメージングが金属ナノ構造の局所的な光学活性を特徴づける上で有効な手法となることが実証された。

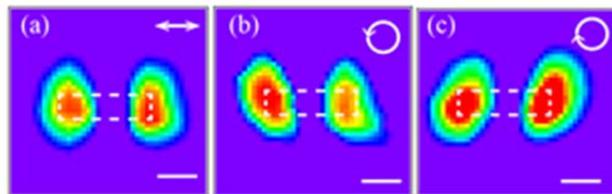


図 2 金ナノロッド b における近接場二光子励起像。励起波長は 840nm。偏光はそれぞれ(a) ロッドの長軸に沿った直線偏光、(b) 左円偏光、(c) 右円偏光。点線はロッドの概形。スケールバーは 100 nm。

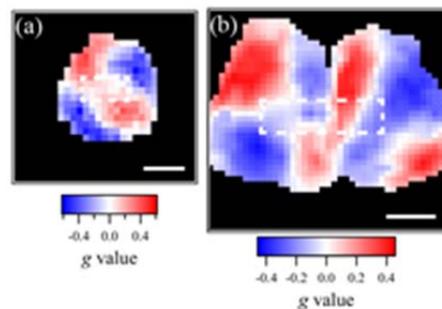


図 3 (a) 金ナノロッド a および (b) 金ナノロッド b における近接場非線形 CD 像。点線はロッドの概形。スケールバーは 100 nm。

- [1] M. Schäferling, D. Dregely, M. Hentschel, H. Giessen, *Phys. Rev. X*, **2**, 031010 (2012).
- [2] E. Hendry et al. *Nat. Nanotechnol.*, **5**, 783 (2010).
- [3] T. Narushima, H. Okamoto, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **15**, 13805 (2013).
- [4] S. Hashiyada, T. Narushima, H. Okamoto, *J. Phys. Chem. C*, **118**, 22229–22233, (2014)
- [5] H. Okamoto, K. Imura, *J. Phys. Chem. Lett.*, **4**, 2230-2241 (2013).

3B03

近接場イメージング手法の拡張と金属ナノ構造の 励起空間モードの可視化

(早大院理工) ○井村考平, 溝端秀聡, 今枝佳祐

Development of advanced near-field optical spectroscopy and their applications to visualizations of plasmon modes excited in gold nanostructures

(Waseda Univ. ○ Kohei Imura, Hidetoshi Mizobata, Keisuke Imaeda

【序】近接場光学顕微鏡は、ナノメートルの空間分解能を実現する顕微鏡である。我々は、これまでに近接場光学顕微鏡をベースに透過測定、二光子発光測定、時間分解測定などの分光手法を開発し、さまざまなナノ構造体の近接場分光イメージングを行ってきた。例えば、金ナノロッドを対象とした研究では、ロッド長軸に沿って周期的に振動するプラズモンの空間構造が可視化されること、またプラズモン空間構造に波長依存性がありそれが分光特性と相関していることを明らかにした。金属ナノ構造体の光学特性を理解するためには、構造体に励起される空間構造の可視化が本質的に重要である。しかし従来の近接場光学顕微鏡は、不透明基板上的試料の分光測定や非発光性試料の非線形イメージングが困難であるため、分光イメージング手法としてさらなる拡張が不可欠である。本研究では、色素分子の蛍光を用いて非発光性試料に誘起される光増強場を可視化する（蛍光色素援用二光子励起イメージング）手法を考案し、これを用いて金属ナノ構造の励起空間モードの可視化を実現した。また、近接場光学顕微鏡と反射分光法とを組み合わせることで不透明基板上的試料の近接場分光イメージング法を開発し金属ナノ構造の光学特性を究明した。

【実験】図1に開口型近接場光学顕微鏡の模式図を示す。近接場測定では、基板に分散された試料を近接場プローブ開口部より光照射する。透過モードでは、基板下に設置した対物レンズで透過光を集光し分光検出する。一方反射モードでは、試料で反射した光を近接場プローブの開口部より集光し分光検出する。透過および反射分光測定では、光源としてキセノンランプを用いる。非線形分光測定では、光源としてパルスレーザーを用いる。非発光性金属ナノ構造体の非線形イメージングを行うため、蛍光色素をナノ構造体にスピコートした試料を作製しナノ構造近傍の光増強場により色素分子の多光子蛍光を誘起し検出する。

【結果と考察】開発した手法の評価を金および銀ナノプレートを用いて行った。以下では、色素援用二光子励起近接場イメージングと近接場反射イメージングの成果についてそれぞれ述べる。

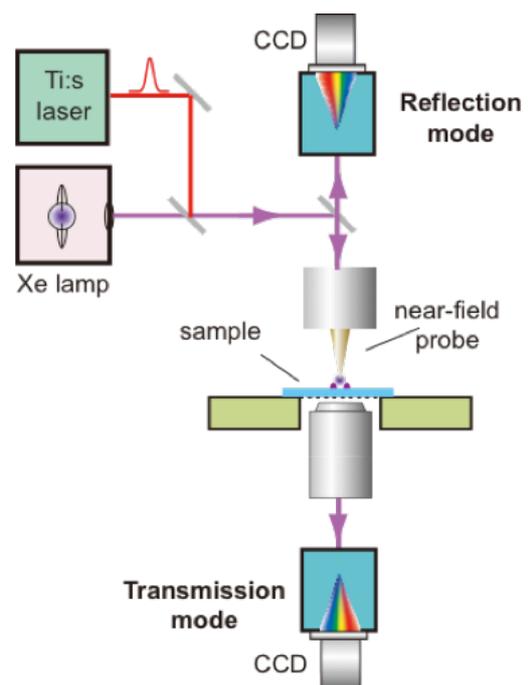


図1. 近接場光学顕微鏡の模式図.

(色素援用イメージング) 図 2a に、金ナノプレートの走査型電子顕微鏡像を示す。プレートの大きさは、円で近似すると直径約 700 nm である。金ナノロッドでは、近赤外光の二光子吸収により発光が励起される。二光子発光はナノ構造近傍の光増強場で効率的に励起されることから、光電場の可視化に有効である。直径が 200 nm 以下のナノプレートでは近赤外域に双極子モードの共鳴があり、近赤外光パルスにより二光子発光が励起される。しかし、直径が 200 nm 以上のプレートでは共鳴が 1 μm より長波長となり、発光の励起が困難となる。図 2b のナノプレートの二光子励起像では、発光が観測されない。図 2c に、ローダミンを二光子励起して可視化した金ナノプレートの二光子励起像を示す。図中の明部は、分子の蛍光が効率よく励起される部分を示す。二光子蛍光は光増強部位で強く励起されるため、図中の明部では光電場が増強している。図からプレートの頂点において光電場が増強されることが分かる。可視化された空間構造は、電磁場計算により得られた光電場像と定性的に一致する。このことは、色素援用イメージングが非発光性試料の光電場の可視化に有効であることを示す。

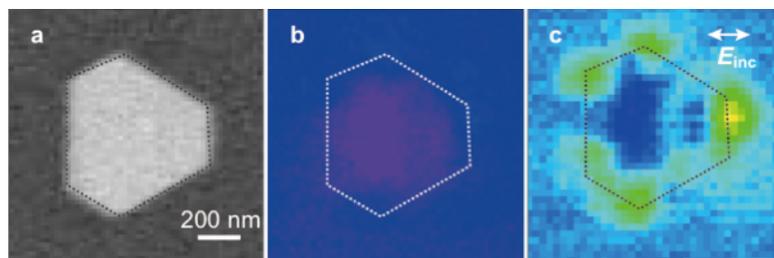


図 2. 金ナノプレートの (a) 走査型電子顕微鏡像, (b) 二光子発光励起像, (c) 蛍光色素援用二光子励起像.

(反射イメージング) 銀ナノプレートを用いて測定した近接場透過像を図 3ab に示す。透過像の暗部は、透過光の減少部分を示す。プレート上で観測した透過スペクトルは波長 600 nm と 900 nm に共鳴を示す。波長 600 nm で観測される透過像 (図 3a) はプレートの形状を反映した空間特性を示す。一方、波長 900 nm で観測される像 (図 3b) は周期的な振動構造を示す。共鳴波長での透過イメージは素励起の空間モードを反映することから、図 3ab のイメージはプラズモンの空間モードに帰属される。図 3cd に同一ナノプレートの反射像を示す。像の明部は、反射光強度の増大部を示す。透過像と反射像を比較すると、イメージのコントラストが互いに反転していること、また可視化される空間特性が二つの像でほぼ一致することが分かる。以上の結果は、近接場の反射分光測定により、金属ナノ構造の励起空間モードの可視化が可能であることを示す。透過光と反射光は、試料に吸収がない場合に相補的である。しかし、吸収がある場合には相補性が成立しない。金属ナノ構造の空間モードや光学特性を深く理解するためには、透過および反射を用いた近接場イメージングが不可欠である。今後、分光データの詳細な解析から、金属ナノ構造体の分光特性を究明する予定である。

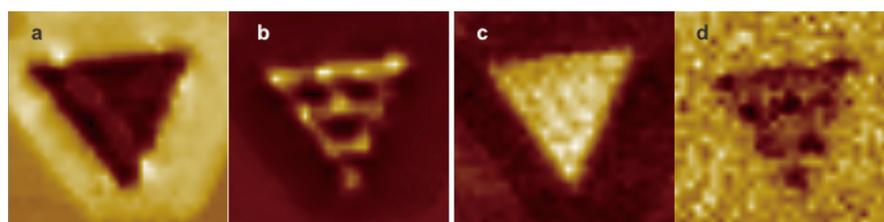


図 3. 銀ナノプレートの (a,b) 近接場透過像と (c,d) 近接場反射像。観測波長: (a,c) 600 nm, (b,d) 900 nm. イメージ: 1.2 μm \times 1.2 μm .

光異性化反応と2波長励起による励起状態の超解像局在化

(阪大院基礎工¹、立教大理²)○伊都 将司¹、池上 雄大¹、宮坂 博¹、
宇野 何岸²、高木 祐太²、森本 正和²、入江 正浩²

Super-resolved localization of excited state achieved by using
photo-isomerization and two-color photoexcitation

(Graduate School of Engineering Science, Osaka Univ.¹; Faculty of Science, Rikkyo Univ.²)

Syoji Ito¹, Takahiro Ikegami¹, Hiroshi Miyasaka¹,

Kakishi Uno², Yuta Takahi², Masakazu Morimoto², Masahiro Irie²

【序】

光の回折限界（可視光で 200 nm 程度）を超えたナノメートルスケールの微小空間に分子系の光励起状態を生成、消滅させることができれば、光によるナノ構造の観察・分光分析、局所光化学反応を利用したナノ加工など様々な興味深い応用への道が拓ける。これまで、回折限界を超えた微小領域に光励起状態を生成する手法として、微小開口や金属チップ先端に局在化した近接場光を用いる手法や集光フェムト秒パルスによる局所多光子反応を利用する方法、ガウス型のレーザー光を集光することで生成した励起状態分布の周辺部を誘導放出によって基底状態に失活させ、ガウス分布中心部の励起状態のみを選択的に残すことで局在化を達成するアプローチ（STED）などが提案されている。一方、本研究では、分子内光異性化反応を示す分子系に着目し、二つの異性体のうち片方の異性体の励起状態を局所的に生成させ、超解像局在化を達成する方法を提案する。

【実験とシミュレーション】

光異性化反応を示す分子系として、光反応に関して知見が得られており、且つ光照射に対する耐性の高いジアリールエテン誘導体を対象とした。ジアリールエテン誘導体は紫外光で開環体から閉環体へ異性化し、可視光照射によってその逆反応が進行する。

可視光照射によって生成された閉環体の励起状態からは、開環体への逆異性化反応と閉環体励起状態から閉環体基底状態への失活過程が競争的に起こる。可視光強度の高い照射条件下では、単位時間あたりに生成される閉環体励起状態の割合は高くなる。しかし同時に、開環体への異性化も競争的に進行するため、照射開始からしばらくすると大部分が開環体となる。このとき、可視光と紫外光を同時に照射した場合、閉環反応収率が高い条件下では、開環体は紫外光に

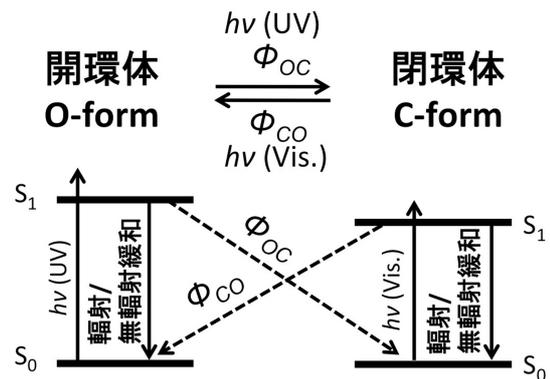


Fig. 1. A model of photoisomerization for the numerical simulation.

よって迅速に閉環体へと戻されるため、単位時間あたりに生成される閉環体の励起状態の割合は高く保たれる。このことは、紫外光と可視光の同時照射によって、閉環体の励起状態が選択的に生成可能であることを示す。従ってまた、可視光と紫外光の空間的重なりを制御することで、回折限界を超えた微小サイズに励起状態を局在化可能であることを示唆する。閉環体の励起状態生成の選択性は、可視光と紫外光の強度と空間分布、閉環反応と開環反応の量子収率に依存する。このことを定量的に見積もるため、両異性化反応の収率、光強度を種々変化させシミュレーションを行った。

一方、実験的に閉環体励起状態の局在化を実証するため、閉環体で強い蛍光を示すジアリールエテン誘導体を用い、蛍光観察により実験的評価を行った。蛍光性ジアリールエテン誘導体を含む PMMA 薄膜を試料とし、励起光源には UV (波長 325 nm) 及び可視 (波長 532 nm) の連続発振レーザーを用い、以下の実験 (1)、(2) を行った。実験 (1) : 二つのレーザー光の集光スポットサイズを 700 nm 程度に調整し、UV 及び可視光の集光スポットが空間的に重なる面積を種々変化させ、各条件における蛍光スポットのサイズ、形状を CCD カメラにより評価した。実験 (2) : 倍率 100 倍、NA 1.3 の対物レンズで両レーザー光を回折限界まで集光し、それらの空間的重なりを種々変化させることで、超解像蛍光スポット形成に挑戦した。超解像スポットの評価のために、光照射領域にせいぜい 1 個の蛍光性ジアリールエテンが存在する試料を準備し、単一分子からの蛍光を走査型共焦点顕微鏡で検出することで蛍光スポットのサイズと形状に関する情報を取得した。

【結果と考察】

実験 (1) で得られた、UV と可視光の集光スポットの相対的空間配置と CCD カメラで検出された蛍光スポット形状との対応の例を図 2 に示す。UV および可視光の空間的重なりの減少と共に、発光領域のサイズも減少している。同様の傾向は、計算機シミュレーションによっても再現された。これらの結果は、提案するコンセプトに基づいて閉環体の励起状態を局在化可能であることを示す。

また実験 (2) では、発光スポットの半値全幅として 70 ~ 100 nm 程度が達成され、提案するコンセプトに基づいて超解像蛍光スポットも形成可能であることが示された。

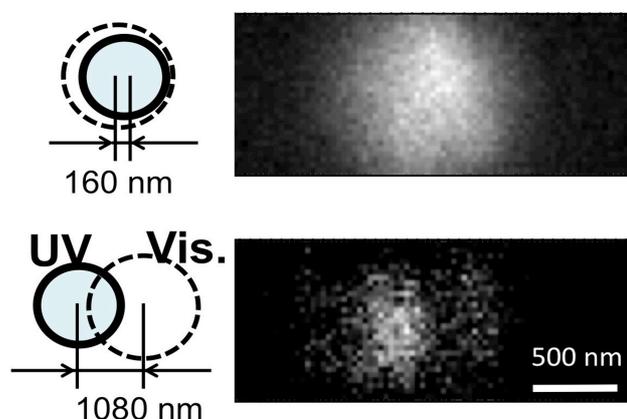


Fig. 2. Fluorescence images of diarylethene derivatives in a PMMA film as a function of the relative distance between the UV and Vis. laser spots.

参考文献

- [1] M. Irie, Chem. Rev. 2000, 100, 1685-1716.
- [2] K. Uno, et al., J. Am. Chem. Soc. 2011, 133, 13558-13564.
- [3] M. Irie, T. Fukaminato, K. Matsuda, S. Kobatake, Chem. Rev. 2014, 114, 12174.

SERS 活性銀ナノ微粒子からの多色発光明滅現象

(関学大院・理工¹、産総研・健康工学²)

○北濱 康孝¹、長広 拓志¹、田中 嘉人¹、伊藤 民武²、尾崎 幸洋¹

Blinking multicolored emission from SERS-active silver nanoparticles

(Kwansei Gakuin Univ.¹, AIST²)

○Yasutaka Kitahama¹, Takuji Nagahiro¹, Yoshito Tanaka¹, Tamitake Itoh², Yukihiro Ozaki¹

【序】銀ナノコロイド微粒子は、単一分子レベルでも測定可能な表面増強ラマン散乱 (SERS) の基板となるが、それ単体でも様々な色の発光が観測されて SERS の背景発光の起源とも考えられている上に、明滅現象まで観測されることが報告されている[1-3]。今回、銀ナノコロイド微粒子をポリ L リジンで固定、凝集させて励起光を照射したところ、明滅現象が観測されるとともに、背景発光と SERS を波長的に分離して測定できた。それらの明暗保持時間の確率分布を冪乗則で解析した。その結果、暗状態保持時間の確率分布が冪乗則からずれ始める時間に違いが観測された。これは背景発光と SERS の発光源の銀表面上における運動速度が異なることを意味している。

【実験】ポリ L リジン水溶液をスライドガラスへ滴下し、スピコートした。そのスライドガラスにクエン酸還元法で調製した銀ナノコロイド分散液を滴下し、再びスピコートした。そこへ蒸留水を滴下し同じ大きさのスライドガラスを被せ、ダイオードレーザー (532 nm) を照射して、顕微鏡下で単一銀ナノ粒子凝集体からのスペクトルを測定した。また、ダイクロイックフィルターとバンドパスフィルターを用いて異なる波長ごとに分けて明滅現象の動画を撮影した。そして背景発光と SERS の輝度の経時変化へと変換した。

背景発光および SERS 輝度の経時変化について、輝度がある閾値以上になった明状態を on-time、未満の暗状態を off-time と定義した。それらの保持時間ごとに確率分布 $P(t)$ を算出した。得られた確率分布を両対数グラフにプロットし、以下のような冪乗則で解析した。

$$P_{\text{on}}(t) = At^{\alpha_{\text{on}}} \quad (1)$$

$$P_{\text{off}}(t) = At^{\alpha_{\text{off}}} \exp(-t/\tau_{\text{off}}) \quad (2)$$

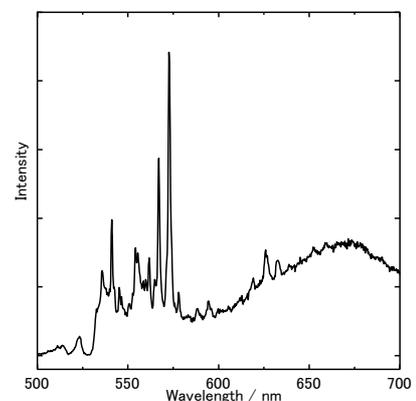


図1 試料からの発光スペクトル

【結果と考察】

色素などが吸着した SERS 活性銀ナノ凝集体はある特定の色を示すことが多いが、今回の銀ナノ凝集体は様々な色を示した上に明滅していた。その銀ナノ凝集体から測定したスペクトルが図 1 である。シャープな SERS ピークが短波長側に、ブロードな背景発光が長波長側の 670 nm 付近に観測されていることが分かる。銀原子クラスターは、波長 450~580 nm の励起光で波長 600~670 nm の蛍光を発することが報告されている[4]。このことから背景発光は、銀ナノコロイド微粒子の酸化膜が光還元されて生成した[2]、蛍光性銀原子クラスターによるものと考えられる。この銀原子クラスターからの蛍光が、各々の銀ナノ凝集体のプラズモン共鳴により変調されて、様々な色を示すと思われる。実際、このような背景発光の寿命は極めて短いことが報告されており[2]、これもプラズモンとの相互作用による影響であろう。

赤色光透過ダイクロミックフィルターあるいはバンドパスフィルターを用いることで、それぞれ背景発光あるいは SERS に分けて動画を撮影することができた。フィルターを使い分けて得られた経時変化を冪乗則で解析した値をヒストグラムにして検討した。冪指数 α_{on} , α_{off} については、それらの最頻値や平均値の背景発光と SERS による違いは小さかった。

従来、銀原子クラスターからの蛍光明滅現象の暗状態は、明状態と同じく、冪乗則で再現できていた[2,3]。しかし、今回は指数関数付き冪乗則で再現された。背景発光および SERS において、冪乗則からずれ始める時間 τ_{off} を図 2 に示す。背景発光の方が冪乗則からずれ始めるのは早く、 τ_{off} が短いと言える。

この冪乗則からのずれは、暗状態から明状態へ移る際にエネルギー障壁を速く乗り越えることによって生じる。SERS の場合、多重極プラズモン共鳴で誘起された増強電磁場による周期的な光学トラップポテンシャルを分子が乗り越えるのが遅いと τ_{off} は長くなる。一方、今回の背景発光の起源である蛍光性銀原子クラスターは、カチオン性のポリ L リジンの分子鎖よりも、クエン酸アニオンで覆われた銀表面上を速く動けるはずなので、 τ_{off} が短くなったと思われる。

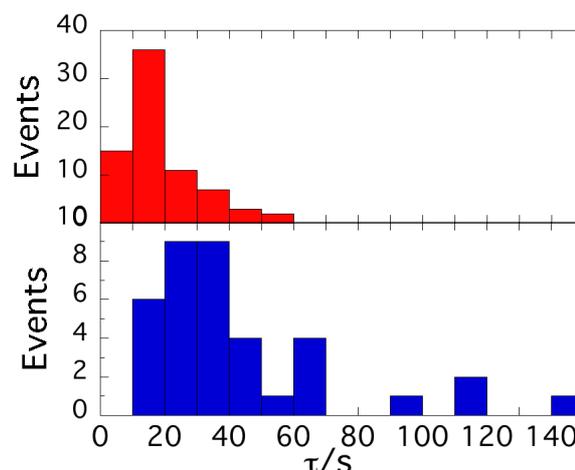


図2 背景発光(上)と SERS(下)での τ_{off} のヒストグラム

- 1 L. A. Peyser, A. E. Vinson, A. P. Bartko, R. M. Dickson, *Science*, **291**, 103 (2001).
- 2 X. Wu, E. K. L. Yeow, *Nanotechnology*, **19**, 035706 (2008).
- 3 D. A. Clayton, D. M. Benoit, Y. Zhu, S. Pan, *ACS Nano*, **4**, 2363 (2010).
- 4 T. U. B. Rao, T. Pradeep, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **49**, 3925 (2010).

3B06

CdSe-Au ハイブリッドナノ構造体における電子移動素過程と
量子閉じ込めの次元性

(関西学院大院・理工) ○奥畑智貴、片山哲郎、玉井尚登

The Effect of Quantum Confinement Dimensionality on Elementary
Electron Transfer Processes in CdSe-Au Hybrid Nanostructures

(Department of Chemistry, Kwansai Gakuin University)

○Tomoki Okuhata, Tetsuro Katayama, Naoto Tamai

【序】近年、コロイド合成法を用いて半導体ナノ粒子における量子閉じ込め効果の次元性を精密に制御できるようになってきた。この量子閉じ込め効果の次元性を制御することで、半導体ナノ粒子の電子状態やキャリア緩和過程を変化させることができる。一方、半導体ナノ粒子に金属ナノ粒子を直接接合した半導体-金属ハイブリッドナノ構造体(HNs)は、効率的な電荷分離により光エネルギー変換や光触媒の分野で注目されている[1,2]。また、半導体ナノ粒子は離散的な電子状態を持っていることから、高励起状態からバンド端状態へのキャリア緩和がバルクよりも遅いため、半導体-金属 HNs では高い電子状態からの電子移動(ホット電子移動)が期待される[2]。しかし、半導体-金属 HNs におけるホット電子移動に対する量子閉じ込めの次元性の効果は明らかになっていない。本研究では、量子閉じ込め効果の次元性が異なる CdSe-Au HNs におけるホット電子移動過程を状態選択励起下でフェムト秒ポンプ-プローブ分光を用いて解析したので報告する。

【実験】測定試料には CdSe ナノロッド(NRs)、および CdSe ナノプレート(NPLs)に Au ナノ粒子を接合した HNs を用いた。また、フェムト秒 Ti:Sapphire レーザーの第二高調波を励起光として用い、フェムト秒過渡吸収測定を行った。さらに、CdSe-Au HNs の各電子状態を選択励起するために、Ti:Sapphire レーザーの基本波を光パラメトリック増幅器に導入し、任意の波長に変換したものを励起光として用いた。

【結果と考察】2次元量子閉じ込め系である CdSe NRs に Au ナノ粒子(粒径 = 1.5 ~ 2.2 nm)を接合した CdSe NR-Au HNs[2]、および1次元量子閉じ込め系である CdSe NPL に Au ナノ粒子(粒径 = 1.1 nm)を接合した CdSe NPL-Au HNs の透過型電子顕微鏡(TEM)像を

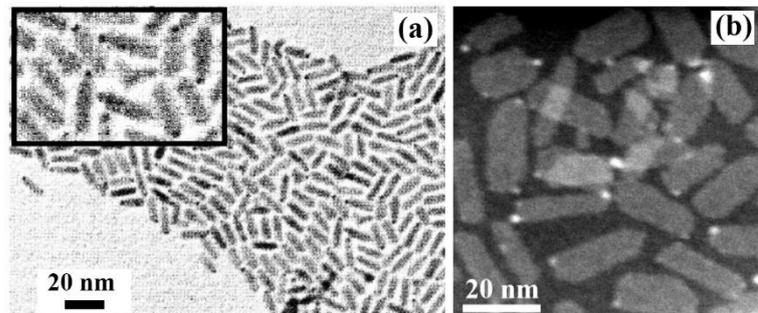


図 1 : (a)CdSe NR-Au HNs[2]、および(b)CdSe NPL-Au HNs の TEM 像

図 1 に示す。CdSe NRs と CdSe NR-Au HNs で吸収スペクトル形状に大きな変化は無く、

598 nm にバンド端吸収が観測された。発光スペクトルでは 605 nm にピークを持つバンド端発光が観測され、CdSe NR-Au HNs においては Au ナノ粒子の粒径が大きいほどバンド端発光の顕著な消光が観測された。CdSe NPLs と CdSe NPL-Au HNs の場合も同様に、吸収ピークには大きな変化は無く、バンド端発光の顕著な消光が観測された。この顕著な消光は CdSe から Au ナノ粒子への電荷移動に起因すると考えられる。

励起波長 400 nm における CdSe NRs と CdSe NR-Au HNs の過渡吸収スペクトルには、定常光の吸収ピークに対応する波長にブリーチピークが観測された。各サンプルにおけるバンド端ブリーチダイナミクスは、Au ナノ粒子の粒径が大きいほど早い緩和を示した。この早い緩和は CdSe NRs から Au ナノ粒子への電子移動に対応していると考えられる。さらに、励起波長 400 nm において CdSe NR-Au HNs では、Au ナノ粒子の粒径が大きいほどバンド端ブリーチの早い立ち上がり成分と収率の低下が観測された(図 2)。光パラメトリック増幅器を用いてバンド端状態を選択的に励起(波長 598 nm)すると、各サンプルでバンド端ブリーチの立ち上がりと収率に有意な差は観測されなかった。これらの結果は CdSe NRs の高励起状態から Au ナノ粒子へのホット電子移動の存在を強く示唆しており、その時定数は Au ナノ粒子の粒径が最も大きい HNs でサブピコ秒スケールであった。

一方、CdSe NPLs と CdSe NPL-Au HNs の過渡吸収スペクトルにも定常光の吸収ピークに対応する波長にブリーチが観測された。しかし、励起波長 400 nm での CdSe NPL-Au HNs のバンド端ブリーチにおける立ち上がり成分と収率は CdSe NPLs とほぼ同じであった(図 3)。このことから、CdSe NPL-Au HNs ではホット電子移動が起こっていないことが明らかになった。これは CdSe NPLs では量子閉じ込め効果の次元性の減少に伴い、バンド内に連続的な電子状態が生じ、これを介してホット電子がバンド端まですばやく緩和することが原因であると考えられる。

3次元量子閉じ込め系である CdSe 量子ドット(QDs)を用いた CdSe QD-Au HNs でもホット電子移動を解析し、量子閉じ込め効果の次元性が及ぼす効果についても報告する予定である。

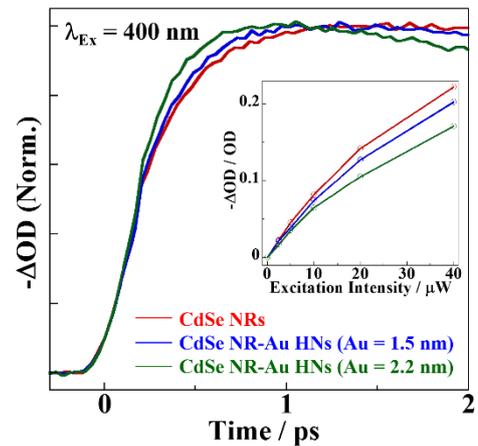


図 2: 励起波長 400 nm での CdSe NRs と CdSe NR-Au HNs のバンド端ブリーチの立ち上がりダイナミクスとブリーチ収率(挿入図)

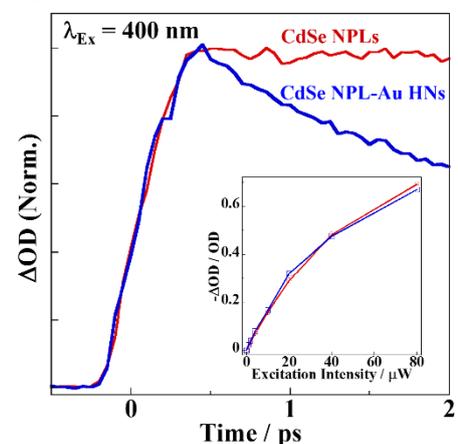


図 3: CdSe NPLs と CdSe NPL-Au HNs のバンド端ブリーチの立ち上がりダイナミクスとブリーチ収率(挿入図)

参考文献

- [1] J. U. Bang et. al., *J. Phys. Chem. Lett.*, **2012**, *3*, 3781.
- [2] G. Sagarzazu et. al., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2013**, *15*, 2141.

3B-07

ペロブスカイト型量子ドットのSub-20fs分光法による 励起子ダイナミクス

(関学大・理工) ○片山哲郎、末永晴信、奥畑智貴、玉井尚登

Excited state dynamics of colloidal perovskite quantum dots by means of Sub-20 fs time-resolved spectroscopy

(Kwansei Gakuin University) ○Katayama Tetsuro, Suenaga Harunobu,
Tomoki Okuhata, Tamai Naoto

【序】TiO₂を電子電導層に用いた色素増感太陽電池のなかで、(CH₃NH₃)PbI₃を光吸収層に用いた有機-無機ハイブリッド系は、20%に至るまで飛躍的に光電変換効率が向上し、注目されている系である。この系の高い光電変換効率は、10⁵ M⁻¹cm⁻¹程度の高い分子吸光係数およびセルの薄化による内部抵抗の低下、長い励起子拡散長に起因した高い電荷分離反応効率によると報告されてきた。近年、顕微鏡下の過渡吸収測定により、ペロブスカイト型の電池においてその励起子ダイナミクスが不均一なペロブスカイト結晶構造によって大きく変わることが報告されているが[1]、これら結晶構造と励起子ダイナミクスは未だ明らかでない点が多い。一方、量子ドット系ではその結晶構造、サイズによって大きく吸収、発光の違いが現れるため、これら異なる結晶構造毎の粒子を分離し、それぞれの励起子ダイナミクスの研究することは、結晶構造と励起子ダイナミクスを研究するためには理想的な系と言える。本研究では過渡吸収測定法を用いてペロブスカイト量子ドット系の励起状態ダイナミクスについて報告する。

【実験】CH₃NH₃PbI₃ ナノ粒子の試料合成には再沈法を用いた[2]。CH₃NH₃PbI(0.16 mmol)、PbI₂(0.2 mmol)、n-octylamine (20 μL)、オレイン酸 0.5 mL をDFM (5 mL)溶媒に加え作製した前駆体の溶液を、マイクロシリンジを用いて10 mLの貧溶媒(トルエン)に加えた。その後、10分間7000 rpmで遠心分離を行った。

ナノ粒子の観察には透過型電子顕微鏡 (FEI-tecnaï 20, 加速電圧 200 kV)を用いた。

過渡吸収スペクトル測定では再生増幅されたTi:Sapphireレーザー (Solstice, Spectra Physics)を用いた。励起光はNOPA (TOPAS - White, Light Conversion)

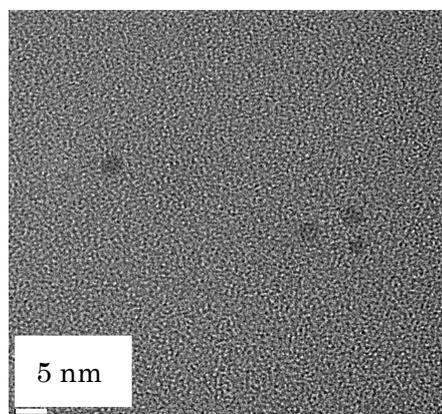


図 1 ペロブスカイトナノ微粒子 (CH₃NH₃PbI₃)の透過型電顕(TEM)による観察結果

を用いて 510 nm に波長変換し、プリズム対を用いて群速度分散の補正を行った。観測光は NOPA (TOPAS - White, Light Conversion) を用いて 1000 nm に変換したのち光学遅延台を通し、CaF₂ 板に集光し発生させた白色光を用いた。検出器にはマルチチャンネル分光器(PMA20, Hamamatsu Photonics) を用い、データ収集、光学遅延台の制御には Labview (National Instruments) 上の自作プログラムを使用した。

【結果と考察】図 1 に作成したナノ粒子の透過型電子顕微鏡による観察像を示す。サイズに不均一さはあるものの 2-10 nm 程度のサイズのナノ粒子が観測された。

図 2 に再沈法を用いて作成した、遠心分離前のペロブスカイト粒子(CH₃NH₃PbI₃)の過渡吸収スペクトルの時間変化を示す。

励起直後に 600-700 nm 付近にブロードな負の信号が観測された。その後、負の信号はスペクトル幅の先鋭化と共に

極大波長が 740 nm 付近までレッドシフトする挙動を示した。この負の信号は誘導放出に対応すると考えられる。誘導放出の発光極大波長の変化は励起子の緩和過程を示していると考えられ、スペクトルの先鋭化は粒子サイズの不均一性に起因していると考えられる。

図 3 に観測波長 650 nm における過渡吸光度の時間変化を示す。二次の指数関数で解析した結果、負の信号は 100 fs 程度で立ち上がり、6 ps 程度の時定数で減衰を示した。1 ps 以内で大きなスペクトルの形状変化を伴うことを考慮すると、初期の 100 fs の減衰はバンド端への緩和過程を示唆している。一方で大きなスペクトル形状を伴わない 6 ps 程度の減衰は励起子の再結合過程を示している。

発表ではこれらの励起子ダイナミクスの粒径依存性、および励起波長依存性ととも議論する予定である。

[1] T. Katayama et al, *Chem. Lett.*, **2014**, *43*, 1656

[2] F. Zhang et al, *ACS Nano.*, **2015**, *9*, 2533

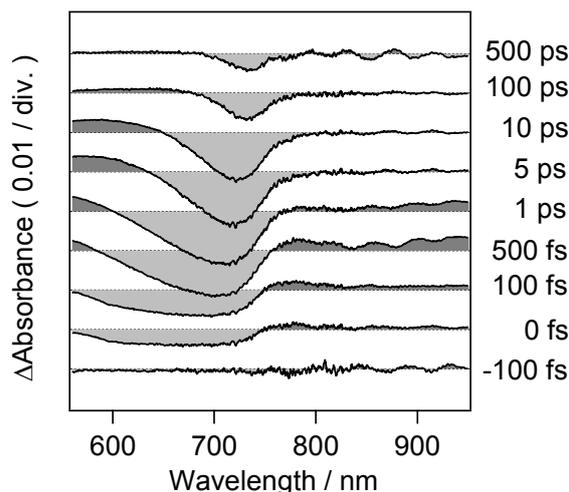


図 2 ペロブスカイト粒子(CH₃NH₃PbI₃)の過渡吸収スペクトルの時間変化(Ex. 510 nm)

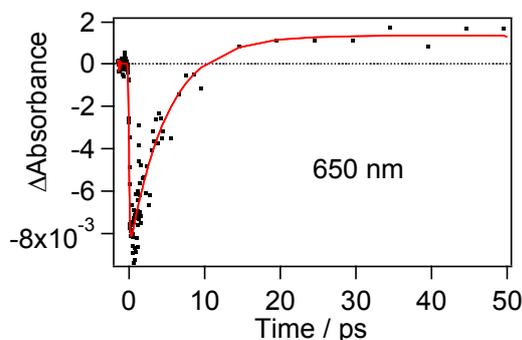


図 3 ペロブスカイト粒子(CH₃NH₃PbI₃)の観測波長 650 nm 過渡吸光度の時間変化(Ex. 510 nm)

液体ガリウムナノ粒子を前駆体とした
単結晶酸化ガリウムナノ粒子の構造および発光特性
(北大院総化・北大院理) ○須藤慎也、小門憲太、佐田和己

Structure and luminescence property of single crystalline gallium oxide
nanoparticles prepared from liquid gallium nanoparticles

(Grad. Sch. Chem. Sci. and Eng., Hokkaido Univ., Fac. Sci., Hokkaido Univ.)

○Shinya Sudo, Kenta Kokado, Kazuki Sada

【緒言】 単斜晶系酸化ガリウム ($\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$) はワイドバンドギャップ半導体として広く知られており、その導電性・触媒活性・発光特性から、近年、ダウンサイズ化に関する研究が盛んに行われている。これまでにワイヤやベルト状、シート状構造等が報告されているが、球状粒子に関する報告例は少ないのが現状である。 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 球状粒子の作製例として高純度の熔融ガリウムを 1350°C 、5 時間加熱後、室温まで冷却することで単結晶の $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 球状粒子が析出することが報告されている^[1]。しかし、得られた $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 球状粒子の粒径は 200 nm 程度と大きく、単結晶 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 球状粒子のナノサイズ化や量子サイズ効果に関する報告例は未だにない。他方、我々はこれまでに室温付近に融点を有する金属ガリウムが、水とオイルが形成するエマルションと同様の挙動を示すと考え、液体ガリウム/溶媒/界面活性剤の三成分系に超音波照射することで、分散相が液体ガリウム、連続相が溶媒から成るガリウムナノ粒子 (GaNPs) 分散溶液の調製に成功した^[2]。本研究では、GaNPs 粉末を焼成することで GaNPs を前駆体とした $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 球状ナノ粒子 (GONPs) の作製を着想した (Fig. 1)。サイズがナノオーダーで制御された GaNPs を前駆体として用いることで、 Ga_2O_3 のナノ粒子化と粒径、形状制御を同時に達成し、その光学特性について明らかできると考えられる。

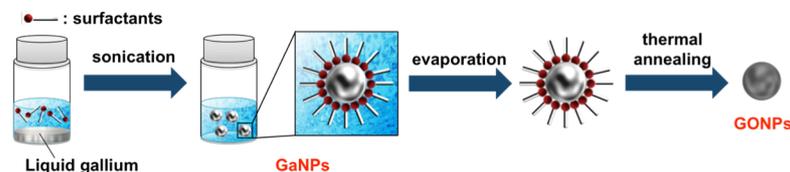


Fig. 1 Schematic illustration of prepare method for GONPs from GaNPs.

【実験】

• GaNPs の作製

ガリウム (100 mg, 1.4 mmol) にドデシルアミンのクロロホルム溶液 (0.5 M, 2.4 mL) を添加したサンプルを用意し、 80°C の恒温槽で 15 分間静置した。ガリウムが液体となっていることを確認し、バス型超音波照射機を用いて 0°C の氷浴中で 10 分間超音波を照射することで黒色懸濁液を得た。未分散のガリウムを除去した後、溶媒を減圧留去した。クロロホルムに再分散させ、遠心分離後、上澄みを除去した。沈殿物をクロロホルムに分散させ、再度遠心分離することで過剰量の保護剤を除去した。沈殿物を減圧乾燥することで黒色粉末 (GaNPs) を得た。

• GONPs の作製

得られた GaNPs 粉末 (2 mg) をアルミナるつぼに加え、電気炉を用いて $500\text{-}900^\circ\text{C}$ で 1 時間焼成した。焼成後、室温まで下がってからサンプル (GONPs) を回収した。

【結果・考察】

《結晶性・形状・粒径の評価》

・ XRD 測定

焼成後のサンプルを目視にて観察したところ、500-600°Cで焼成した場合には灰色粉末が、700-900°Cで焼成した場合には白色粉末が得られた。得られた粉末の XRD 測定の結果、GaNPs ではアモルファスであった一方で、焼成した全てのサンプルでは結晶構造由来のピークが観測され、いずれも β -Ga₂O₃ の回折パターンと良い一致を示した (Fig. 2a)。

・ TEM 観察

500-700°Cで焼成したサンプルではナノオーダーの球状粒子が多数観察された一方で、800-900°Cで焼成したサンプルでは形状が歪な粒子が多数得られた (Fig. 2b)。高倍率での観察を行ったところ、700-900°Cで焼成した粒子からは β -Ga₂O₃ 由来の格子縞が観察された一方で、500-600°Cで焼成した粒子では β -Ga₂O₃ 由来の格子縞が観察された粒子の他にアモルファス部分が混在した粒子も観察された。これより前駆体として用いた GaNPs 全てを酸化させるには 700°C以上の焼成温度が必要であることが示唆された。また 700°Cでの焼成前後における粒径ヒストグラム作製したところ、GaNPs では平均粒径が 13.2 ± 4.9 nm であったのに対し、GONPs では平均粒径が 15.9 ± 4.2 nm とほとんど変化がなく、GONPs は GaNPs の粒径を反映していることが示唆された。

・ 制限視野電子線回折 (SAED)

十分な酸化の進行が確認された 700、900°Cで焼成したサンプルの粒子 1 個に対して SAED による結晶性の評価を行った。その結果、700°Cで焼成したサンプルでは単結晶で得られる典型的な二次元点配列パターンが得られた一方で、900°Cで焼成したサンプルでは二次元点配列とその配列パターンに一致しないスポットがいくつか観察された。これより 700°Cで焼成した場合には単結晶 GONPs が、900°Cで焼成した場合には多結晶 GONPs が形成したことが明らかとなった。

《物性の評価》

・ 吸収、励起、発光スペクトル測定

700°Cで焼成することで得られた GONPs に対して発光特性の評価を行った。吸収スペクトル測定より 248 nm に吸収ピークが観測されたため、248 nm の励起波長において発光スペクトル測定を行った結果、451 nm に発光ピークが観測された (Fig. 2c)。

・ 拡散反射スペクトル測定

GONPs 粉末の拡散反射スペクトル測定の結果をもとに Tauc プロットを作製し、バンドギャップ (E_g) を算出した。その結果、 E_g は 4.84 eV と見積もられ、バルクと比較してわずかなバンドギャップシフトを示した (Fig. 2d)。

以上の結果より GaNPs 粉末を 700°C、1 時間焼成することで単結晶 GONPs の作製に成功した。さらに得られた GONPs が青緑色発光およびバンドギャップシフトを示すことを明らかとした。

【引用文献】

- [1] Zhang, T.; Xue, Y.; Zou, J.; Tang, C. *J. Lumin.* **2013**, *140*, 30.
- [2] Sudo, S.; Nagata, S.; Kokado, K.; Sada, K. *Chem. Lett.* **2014**, *43*, 1207.

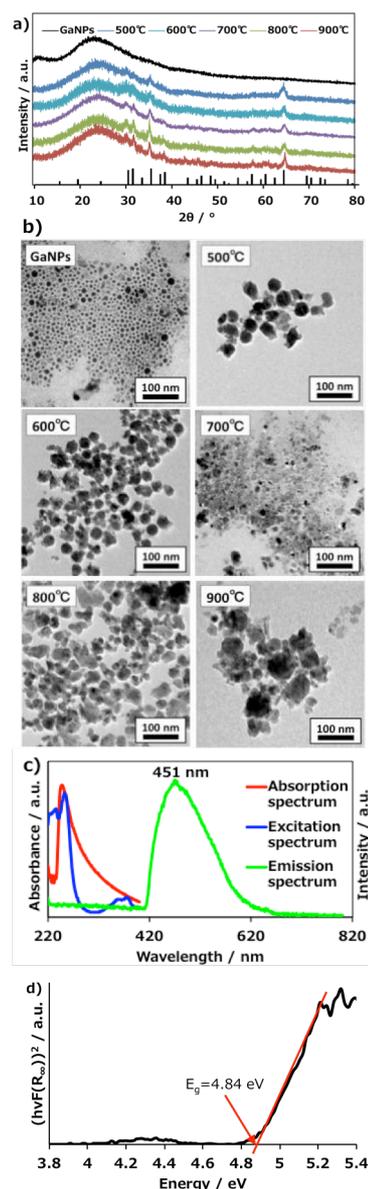


Fig. 2 a) XRD patterns, b) TEM images of GaNPs and nanoparticles obtained from GaNPs by thermal annealing at various temperatures. c) Absorption, excitation, and emission spectra of GONPs prepared at 700°C. d) Tauc plot prepared by diffuse reflectance spectrum of single crystalline GONPs.

金属ナノ粒子の物性発現機構に関する理論解析

(九大稲盛セ・JST-CREST)

○石元孝佳・古山通久

【序論】

燃料電池電極触媒や排出ガス浄化触媒、水素吸蔵材料などの幅広い分野で利用されている金属ナノ粒子の高機能化、高性能化を目指し様々な研究が盛んに行われている。近年ナノ粒子化によってバルクとは異なる新たな物性や化学的性質が見出されている。中でも京都大学の小林らはバルク状態では相分離を示す Pd と Pt から Pd/Pt コアシェル型ナノ粒子を作成し、水素の吸蔵・放出(水素プロセス)を繰り返すことで安定な PdPt 固溶体の合成に成功した[1]。またこの PdPt 固溶体ナノ粒子は Pd 単体ナノ粒子よりも大きな水素吸蔵特性を示した。このような金属ナノ粒子で発現する物理・化学的性質には構造のみならず電子状態が大きな影響を及ぼしていると考えられる。しかしながら従来の表面モデルや小規模クラスターモデルではナノ粒子の電子状態を模しているとは言い難く、金属ナノ粒子を露に考慮した計算アプローチが必要である。そこで本研究では、金属ナノ粒子特有の物理・化学的性質を解明するために、2 nm を超える PdPt 金属ナノ粒子に対する大規模第一原理計算を実行し、構造変化や電子状態、安定性について解析した。

【方法】

本研究では、金属ナノ粒子として粒径約 2.8 nm に相当する Pd と Pt、711 原子からなるモデル構造を取り上げた。具体的には Pd₇₁₁、Pt₇₁₁ の単体モデルに加え、Pd₂₀₁Pt₅₁₀、Pd₄₀₅Pt₃₀₆、Pt₂₀₁Pd₅₁₀、Pt₄₀₅Pd₃₀₆ の 4 種類の組成からなるコアシェル型、固溶体型構造を作成した。すべての計算には密度汎関数計算プログラムである VASP (Vienna Ab-initio Simulation Program)を使用し、金属ナノ粒子モデルの構造最適化計算を行った。交換相関汎関数には GGA-PBE を使用し、カットオフエネルギーは 400 eV とした。

【結果】

はじめに、711 原子からなる金属ナノ粒子の構造最適化計算の結果を示す。図 1 には例として Pd₄₀₅Pt₃₀₆ からなるコアシェル型と固溶体型の最近接原子間距離の分布を Pd₇₁₁、Pt₇₁₁ の単体モデルとともに示す。すべての金属ナノ粒子モデルで原子間距離が 0.2~0.3 Å 程度の幅を持っており金属ナノ粒子が不均一な構造を有することがわかった。Pd₇₁₁ と Pt₇₁₁ の場合、平均原子間距離は 2.775、2.786 Å となりバルク(2.795、2.812 Å)の状態よりも短い構造をとっていることがわかった。ナノ粒子化により原子間距離が収縮するという結果は Lamber らの Pd ナノ粒子に対する電子線回折の実験[2]とよい対応関係を示していた。Pd₄₀₅Pt₃₀₆ の場合、固溶体型は 2.78 Å を中心に正規分布のような形状を示しているが、コアシェル型では 2.78 Å

付近に加え 2.65、2.9 Å などいくつか特徴的なピークが見られた。原子間距離の平均値は固溶体型とコアシェル型で 2.778、2.768 Å だった。固溶体型は Pd と Pt の間に位置しているのに対し、コアシェル型は Pd 単体よりも原子間距離が短くなっていた。この理由については Pd と Pt 間での電荷移動等の影響が考えられる。

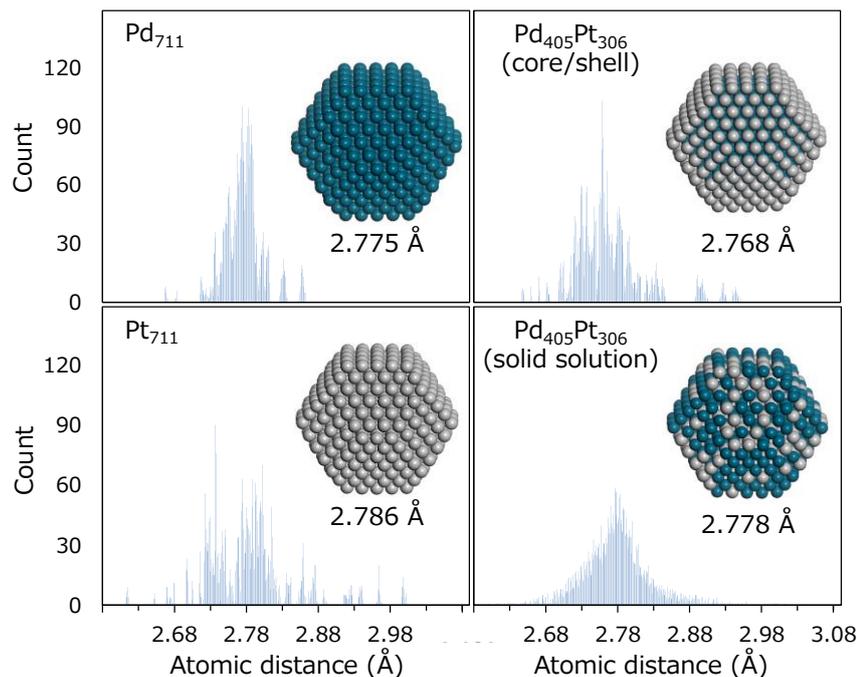


図 1 Pd₇₁₁(左上)、Pt₇₁₁(左下)、Pd₄₀₅Pt₃₀₆(コアシェル(右上)と固溶体(右下))ナノ粒子における最近接原子間距離の分布

次に Pd₄₀₅Pt₃₀₆ の状態密度(DOS)について解析した。図 2 にはナノ粒子全体の DOS に加え Pd、Pt それぞれの DOS を示す。まずコアシェル型と固溶体型では DOS の形状が大きく異なっており、ナノ粒子中の原子配置が電子状態に大きく影響を及ぼすことがわかった。Pd の DOS に着目すると、コアシェル中の Pd では Pd に特徴的な 3 つの大きな状態が存在するが、固溶体型ではコアシェル型では見

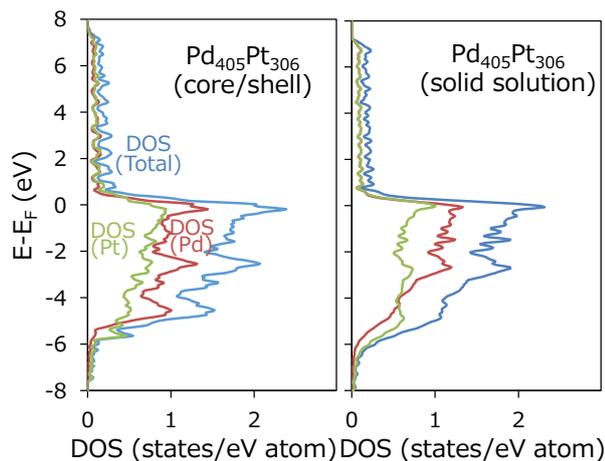


図 2 Pd₄₀₅Pt₃₀₆ のコアシェル(左)と固溶体(右)型構造の全状態密度と Pd、Pt の状態密度

られる-2.5、-5 eV 付近のピークが減少する一方で、Fermi 近傍の状態数が増加していた。PdPt ナノ粒子の他の組成や安定性に関する詳細な解析結果については当日報告する。

【謝辞】

九州大学稲盛フロンティア研究センターの研究活動は京セラ(株)の支援により行われた。また本研究は九州大学情報基盤開発研究センターの「平成 27 年度先端的計算科学プロジェクト」の支援により行われた。関係各位に感謝する。

【参考文献】

- [1] H. Kobayashi, M. Yamauchi, H. Kitagawa, Y. Kubota, K. Kato, and M. Tanaka, *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, 5576 (2010).
- [2] R. Lamber, S. Wetjen, and N. I. Jaeger, *Phys. Rev. B*, **51**, 10968 (1995).

多核原子内包フラーレン

— 紫外光電子スペクトルと構造・電子状態 (XII) —

(岡山大・理、愛媛大院・理工、名大院・理) ○宮崎隆文、高住 岳、八木 創、篠原久典、日野照純

Endohedral fullerenes -Ultraviolet photoelectron spectra, structure and electronic structure (XII)-
(Okayama Univ., Ehime Univ. and Nagoya Univ.) ○T. Miyazaki, G. Takasumi, H. Yagi, H. Shinohara
and S. Hino

我々は単原子または複数原子を挿入した内包フラーレンの光電子スペクトルを測定して、それらの電子状態解析からケージ構造や電荷移動量などを明らかにしてきた[1]。また、密度汎関数を使った分子軌道計算によって得られたシュミレーションスペクトル (SS) が紫外光電子スペクトル (UPS) を良く再現できるようになり、より詳細な内包構造や電子構造を議論できるようになった。本研究では、 C_{82} ケージ内に2個の原子を内包した $M_2@C_{82}-C_{3v}$ ($M= Y, Lu, Er, Tm$)の紫外光電子スペクトルを示すと共に、量子化学計算ソフトGaussian09を用いた電子状態計算を行い、実測のUPSと比較・検討することによって内包原子のケージ内の配置や酸化状態について検討した。

$M_2@C_{82}$ ($M= Y, Lu, Er, Tm$)の構造はCEP-31G基底系を用いてHartree-Fock レベルで構造最適化を行った。得られた最適構造を使ってB3LYPに基づく密度汎関数 (DFT) 計算からKohn-Sham軌道エネルギーを求め、Gaussian関数でピーク幅をもたせてシュミレーションスペクトル (SS) を作成した。

図1には $Y_2@C_{82}-C_{3v}$ のUPSと構造最適化によって比較的生成エネルギーの小さい3つの異性体構造から得られたSSを示す。これらの中でisomer 3の異性体構造が最も安定であり、そのSSがUPSをよく再現している。即ち、 $Y_2@C_{82}-C_{3v}$ はisomer 3の構造であると考えられる。一方、 $Lu_2@C_{82}-C_{3v}$ の構造最適化によって得られた異性体の中で比較的生成エネルギーの小さい最も安定な構造はisomer 2であった。しかし、isomer 2から作成したSSはUPSを十分に再現することができなかった。以前、 $Sc_2C_2@C_{82}-C_{2v}$ の最適構造から生成エネルギーが比較的小さな異性体構造から作成した複数のSSを線形結合することによりUPSを再現できるという報告をした[2]。そこで、 $Lu_2@C_{82}-C_{3v}$ の構造異性体の存在比がボルツマン分布に従うものと仮定して、それらの存在割合を求めたところ、isomer 1 (0%)、isomer 2 (55.6%)、isomer 3 (44.4%)となった。この割合に基づいてSSを線形結合した合成SSがUPSを良く再現できたことから $Lu_2@C_{82}-C_{3v}$ はisomer 2およびisomer 3の共存体であると考えられる。

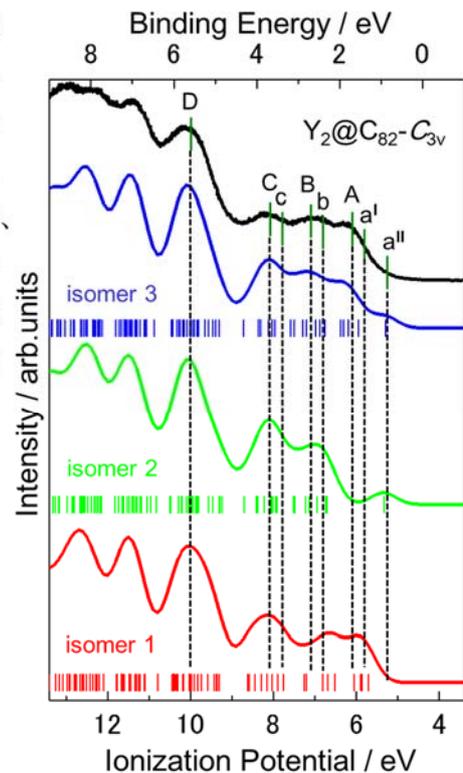


図 1. $Y_2@C_{82}-C_{3v}$ の UPS と SS

図2には $C_{82}-C_{3v}$ 、 $Y_2@C_{82}-C_{3v}$ (isomer 3) および $Lu_2@C_{82}-C_{3v}$ (isomer 2 と 3) のエネルギーダイアグラムを示す。DFT計算によって得られた分子軌道の形状が互いに類似しているもの同士を点線で結んで示している。 $C_{82}-C_{3v}$ と $Y_2@C_{82}-C_{3v}$ との対比ではLUMO($C_{82}-C_{3v}$)とHOMO-2($Y_2@C_{82}-C_{3v}$) および LUMO+1($C_{82}-C_{3v}$) とHOMO-1($Y_2@C_{82}-C_{3v}$) が酷似している。それぞれの軌道上の占有電子数から Y_2 から C_{82} ケージへは4電子移動していると推定された。一方、

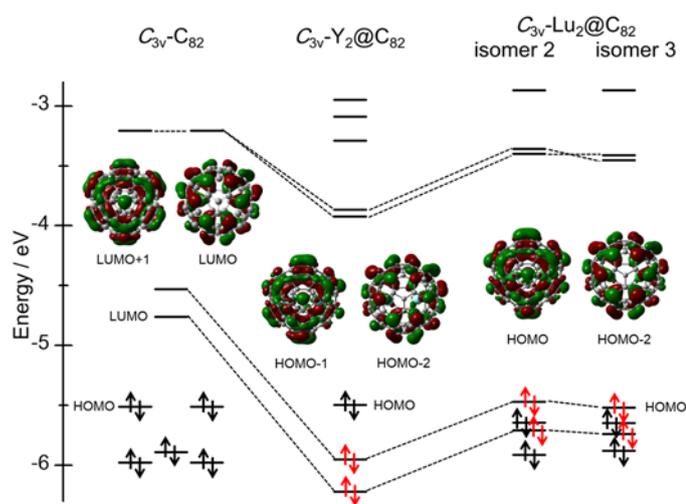


図2. $C_{82}-C_{3v}$ 、 $Y_2@C_{82}-C_{3v}$ 、 $Lu_2@C_{82}-C_{3v}$ のエネルギーダイアグラム

$C_{82}-C_{3v}$ と $Lu_2@C_{82}-C_{3v}$ においても同様に、LUMO ($C_{82}-C_{3v}$) と HOMO-2 ($Lu_2@C_{82}-C_{3v}$)および LUMO+1 ($C_{82}-C_{3v}$)とHOMO ($Lu_2@C_{82}-C_{3v}$)の分子軌道が酷似している。占有軌道上の電子数から Lu_2 も $C_{82}-C_{3v}$ ケージへの4電子移動を示唆している。しかし、 $Lu_2@C_{82}$ のXPS Lu4dのケミカルシフト量から内包されたLuの酸化数は+3価であったことから計算結果と合致しない。内包Lu-Lu間の結合性軌道はLu6sとLu5dの混成軌道(HOMO-2)によるもの、内包されたLu間の距離がLu-Lu単結合距離である3.23 Åよりも長い3.44 Åであったことから、Luの外殻電子は通常よりも離れた空間に分布しており、Luは+3価に近い酸化状態であると考えられる。これらのことから内包されたLu 1原子あたり C_{82} ケージへは2電子を渡し、残る1電子でLu-Lu間共有性結合を形成していると推定できる。 $Lu_2@C_{82}-C_{3v}$ と同様に、 $Y_2@C_{82}-C_{3v}$ ではY原子から2電子がケージに移り、残る1電子でY-Y間共有性結合を形成していると考えられる。また、 $Er_2@C_{82}-C_{3v}$ と $Tm_2@C_{82}-C_{3v}$ の構造最適化を行った結果、 $Lu_2@C_{82}-C_{3v}$ の場合と同様な3つの構造異性体が得られた。ErとTmはともに4f軌道が満たされていないため、多重度を考慮してSingle Point計算を行った結果、 $Er_2@C_{82}-C_{3v}$ はisomer 3が7重項状態を、 $Tm_2@C_{82}-C_{3v}$ は isomer 2は5重項状態であることが示唆された。ErおよびTmからケージへの電荷移動量を見積もった結果、4電子が C_{82} ケージへ移動しており、内包されたEr-Er間およびTm-Tm間にも共有性結合が形成していることが推定された。

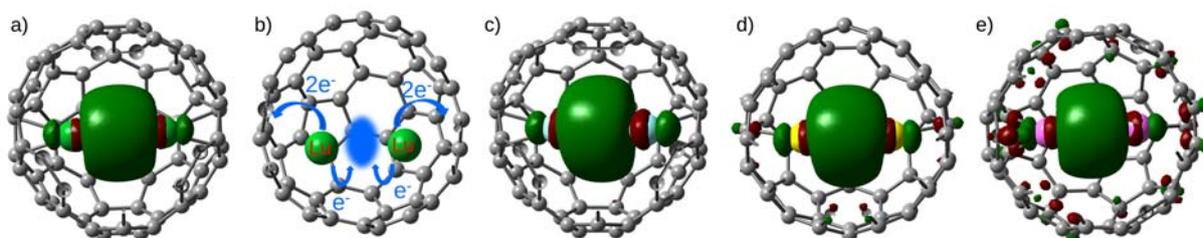


図3. a) $Lu_2@C_{82}-C_{3v}$ の分子軌道, b) $Lu_2@C_{82}-C_{3v}$ の電荷移動, c) $Y_2@C_{82}-C_{3v}$ の分子軌道, d) $Er_2@C_{82}-C_{3v}$ の分子軌道, e) $Tm_2@C_{82}-C_{3v}$ の分子軌道

[1] 宮崎 他, 分子科学討論会2014, 3C10; T. Miyazaki et al., Chem. Phys., 431-432 (2014) 47; T. Miyazaki et al., Chem. Phys., 447 (2015) 71, [2] 清野 他, 分子科学討論会2013, 2P122.